

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**CRISTHIAN DE LEMOS GABIATTI**

**USO DA LIGNINA RECUPERADA COMO COAGULANTE NO TRATAMENTO DE  
EFLUENTE**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

**CRISTHIAN DE LEMOS GABIATTI**

**USO DA LIGNINA RECUPERADA COMO COAGULANTE NO TRATAMENTO DE  
EFLUENTE**

**Use of lignin recovered as a coagulant in effluent treatment**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Orientador: Prof<sup>(a)</sup>. Dr<sup>(a)</sup>. Ticiane Sauer Pokrywiecki  
Coorientador(a) Prof<sup>(a)</sup>. Dr<sup>(a)</sup>. Elisângela Düsmann.

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**



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

**CRISTHIAN DE LEMOS GABIATTI**

**USO DA LIGNINA RECUPERADA COMO COAGULANTE  
NO TRATAMENTO DE EFLUENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 12/dezembro/2022

---

Ticiane Sauer Pokrywiecki  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão

---

Marcelo Bortoli  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão

---

Anna Gabriela Drummond Xavier Teles  
Mestrado em andamento  
PPGEA: Análise e Tecnologia Ambiental - Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus  
Francisco Beltrão

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de citar uma frase de Albert Einstein: “Eu nunca penso no futuro. Ele não tarda a chegar”, e quando percebi, estava terminado meu trabalho de conclusão do curso em engenharia química, um curso único que sempre fui apaixonado. Como me dediquei desde sempre a absorver tudo de melhor nesse curso, para chegar até onde cheguei.

Certamente tenho a agradecer aos meus pais, família, professores e amigos que me apoiaram até chegar a essa conquista do tão sonhado diploma da graduação, em especial a minha amiga Marília que me acompanhou desde o início e que sou eternamente grato, e aos meus amigos Ronaldo, Midyan e Gabriel por estarem do meu lado em grande parte dessa conquista.

Agradeço em especial a minha orientadora Ticiane Sauer Pokrywiecki e minha Coorientadora Elisângela Düsmann que me acompanharam em todo esse processo. Agradeço também aos professores Douglas Junior Nicolin e Fernanda Batista por fazerem me fascinar por esse ramo da engenharia. E por fim, agradeço também ao laboratório Multiusuário Apucarana da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, no campus de Apucarana, por realizarem uma análise importante para esse projeto.

“Renda-se, como eu me rendi. Mergulhe no que  
você não conhece como eu mergulhei. Não se  
preocupe em entender, viver ultrapassa qualquer  
entendimento.”  
(Clarisse Lispector, 1943).

## RESUMO

As técnicas de tratamento de água residual vêm sendo aprimoradas buscando viabilidade, eficiência e sustentabilidade. Decorrendo dessa concepção, é oportuna a utilização e recuperação de um biopolímero orgânico coagulante do resíduo de uma indústria de papel e celulose, e de que a utilização desse recuperado apresente capacidade de coagulação no processo de tratamento de efluentes. É possível a introdução do coagulante orgânico com o intuito da diminuição do coagulante inorgânico a base de metal, pois a utilização do sulfato de alumínio acarreta em um resíduo que é depositado no organismo humano, que corrobora com a doença de Alzheimer. Este é um trabalho que possuiu o objetivo de recuperar a lignina do licor negro, avaliar os resultados obtidos da recuperação da lignina, de comparar a ecotoxicidade pós tratamento da lignina e do sulfato de alumínio, sendo agentes coagulantes e para definir a melhor dosagem para o coagulante orgânico estudado. Os experimentos foram realizados no aparelho Jar-Test, utilizando os tempos de agitação e sedimentação estabelecidos na literatura para esse processo, sendo que amostra de efluente bruto foi tratado com as dosagens de 8, 12 e 16 mL de coagulante, e com o pH definido para cada coagulante. Os resultados para a recuperação da lignina foram de 2,8 g para cada 5 mL de amostra de licor negro, com ensaio de termoanálise por gravimetria (TGA) para comprovação de que o material recuperado dispunha de lignina. A efetividade da lignina recuperada no ensaio de Jar-Test apresentou resultados importantes, com redução de turbidez, cor verdadeira, demanda química de oxigênio e demanda bioquímica de oxigênio, atingindo percentualmente 96,9, 98,6, 96,9 e 99,7, respectivamente. Junto a essa redução, a lignina não apresentou característica tóxica ao organismo vivo estudado, a *Artemia salina L.*, sendo que o sulfato de alumínio demonstrou ser tóxico para o mesmo bioindicador.

Palavras-chave: lignina; recuperação; tratamento de efluentes; ecotoxicidade.

## ABSTRACT

Residual water treatment techniques have been improved in search of viability, efficiency and sustainability. Based on this conception, it is opportune to use and recover an organic coagulant biopolymer from the residue of a paper and cellulose industry, and that the use of this recovered material presented coagulation capacity in the effluent treatment process. It is possible to introduce the organic coagulant in order to reduce the inorganic coagulant based on metal, since the use of aluminum sulfate results in a residue that is deposited in the human body, which corroborates with Alzheimer's disease. This is a work that had the objective of recovering lignin from black liquor, evaluating the results obtained from lignin recovery, comparing the post-treatment ecotoxicity of lignin and aluminum sulfate, being coagulating agents, and to define the best dosage for the observed organic coagulant. The experiments were carried out in the Jar-Test device, using the inspiration and sedimentation times found in the literature for this process, and the raw effluent sample was treated with dosages of 8, 12 and 16 mL of coagulant, and with the defined pH for each coagulant. The results for the recovery of lignin were 2.8 g for each 5 mL of black liquor sample, with thermoanalysis test by gravimetry (TGA) to prove that the recovered material had lignin. The evolution of the lignin recovered in the Jar-Test test showed important results, with a reduction in turbidity, true color, chemical oxygen demand and biochemical oxygen demand, reaching percentages of 96,9, 98,6, 96,9 and 99,7, respectively. Along with this reduction, lignin did not present a toxic characteristic to the living organism studied, *Artemia salina* L., and aluminum sulfate proved to be toxic to the same bioindicator.

Keywords: lignin; recovery; effluent treatment; ecotoxicity.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Unidades precursoras de lignina.....	17
FIGURA 2 – Dissolução da licor negro em água destilada .....	26
FIGURA 3 – Decantado da separação lignina e licor negro .....	27
FIGURA 4 – Coágulos densos que se formaram após a acidificação.....	30
GRÁFICO 1 – Curva de tga da lignina extraída do licor kraft .....	31
GRÁFICO 2 – Resultados tga lignina recuperada.....	31
GRÁFICO 3 – Curva tga após 180°C.....	32
GRÁFICO 4 - Curvas tga de componentes da madeira sob fluxo de argônio .....	33
TABELA 1 – Resultados características físico-químicas do ensaio do efluente bruto da cidade de francisco beltrão.....	34
FIGURA 5 – Efluente bruto (EF) disposto nos jarros do jar-test.....	34
FIGURA 6 – Ensaio jar-test com o efluente bruto (EF) .....	35
TABELA 2 – Percentual de remoção dos parâmetros do efluente tratado com o coagulante a base de lignina.....	36
TABELA 3 – Número médio e desvio padrão dos microcrustáceos <i>Artemia salina</i> L. mortos/imóveis dos controles salino e doce e das amostras .....	37
GRÁFICO 5 – Taxa de mortalidade dos grupos pelo ensaio de imobilidade/mortalidade com <i>A. salina</i> .....	38
GRÁFICO 6 – Taxa de mortalidade dos grupos pelo ensaio de imobilidade/mortalidade com <i>A. salina</i> .....	39

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Abs	Absorbância
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
FTU	Formazin unidades de turbidez
OD	Oxigênio dissolvido
ODinicial	Oxigênio dissolvido inicial
ODfinal	Oxigênio dissolvido final
TGA	Termoanálise por gravimetria

## SUMÁRIO

<b>1.INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
1.1 Objetivo geral .....	12
1.2 Objetivos específicos.....	12
<b>2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>13</b>
2.1 Indústria de papel e celulose .....	13
2.2 A produção de papel .....	14
2.3 Lignina como coagulante .....	15
2.4 Licor negro e a lignina .....	16
2.5 Recuperação da lignina a partir do licor negro .....	18
2.5.1 Termoanálise por gravimetria (TGA) .....	19
2.6 Sulfato de Alumínio.....	20
2.7 Tratamento de águas residuárias .....	20
2.7.1 Processo de coagulação/floculação no tratamento de águas residuárias .....	21
2.8 Avaliação da toxicidade através de bioindicadores.....	23
<b>3.METODOLOGIA/ MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>25</b>
3.1 Recuperação da lignina .....	25
3.2.1 Termoanálise por gravimetria (TGA) .....	27
3.3 Caracterização físico-química do efluente.....	27
3.4 Preparo das soluções coagulantes .....	28
3.5 Sistema de tratamento .....	28
3.6 Teste de toxicidade com o bioindicador <i>Artemia salina L.</i> .....	29
<b>4.RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>30</b>
4.1 Recuperação da lignina .....	30
4.2 Resultados do efluente bruto da cidade de Francisco Beltrão .....	33
4.6 Análise toxicológica de mortalidade da <i>Artemia S.</i> .....	36
<b>5.CONCLUSÕES</b> .....	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>41</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas com o avanço da tecnologia no setor de papel e celulose as indústrias se tornaram cada vez maiores e, por sua vez, a necessidade de recuperação de produtos e tratamento de resíduos seguiu o mesmo avanço. Sendo assim, a recuperação da lignina é baseada principalmente na sua presença no resíduo proveniente da digestão da madeira, onde verifica-se um possível interesse econômico e científico nesta substância (JORGE, 2018).

A lignina é um polímero natural abundante, pode ser um excelente candidato para produção de coagulantes/ floculantes (FARIAS, 2017). Apesar de sua estrutura complexa e baixa solubilidade em pH neutro, a existência de grupos funcionais variados em sua estrutura, como carboxila e hidroxila, o torna adequado para a produção de floculantes baratos, não tóxicos e biodegradáveis para águas residuais (BANU *et al.*, 2019).

Dentre os processos físicos e químicos, foram desenvolvidas técnicas para remover componentes indesejados de águas residuais, como membranas, adsorção, coagulação e ozonização. Entre as de maior interesse, devido à sua efetividade na remoção de matérias orgânicas suspensas e dissolvidas, estão a coagulação e a adsorção (SAXENA E BRIGHU, 2020; MARZBALI *et al.*, 2017).

Como descrito por Lee *et al.* (2014) a coagulação é obtida pela neutralização de cargas de materiais suspensos em um meio aquoso. Os coagulantes inorgânicos, frequentemente mais utilizados, contêm sais inorgânicos e metais multivalentes, como alúmen, cloreto de polialumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio. No entanto, suas aplicações têm sido limitadas devido a poluição secundária proveniente de vestígios de metais em recursos hídricos após o tratamento (LEE *et al.*, 2014). Como alternativa, os coagulantes à base de lignina foram indicados como ótimas alternativas aos coagulantes à base de metais (ZHANG E FATEHI, 2019).

Desta maneira, com a crescente demanda por polímeros verdes ou coagulantes de base biológica, como tanino (ROUSSY *et al.*, 2005), mucilagem (MISHRA E BAJPAI, 2006), fibras verdes (PADILHA *et al.*, 2020), bagaço de cana e

palha (HALYSH *et al.*, 2019), e lignina (DAI *et al.*, 2020) foram estudados extensivamente como alternativas para os coagulantes inorgânicos à base de metais.

Usualmente no tratamento de água de abastecimento, os coagulantes a base de alumínio, como o policloreto de alumínio (PAC) e sulfato de alumínio, são usados em grande quantidade, devido à sua comprovada eficiência e o seu baixo custo (LEMOS, 2020). Porém, foi observado que o aumento do metal alumínio acumulado no cérebro pode ser um fator de risco para o desenvolvimento da Doença de Alzheimer, e seu depósito pode ser causado pelo resíduo em águas tratadas (RONDEAU *et al.*, 2000; CRUZ, *et al.*, 2020).

Também se têm observado uma correlação entre a estrutura da lignina e suas características físico-químicas, suas propriedades em solução aquosa, bem como seu desempenho final como floculantes para remoção de partículas em suspensão em um determinado efluente, assim proponha-se a sua utilização nos sistemas tradicionais de tratamento de efluentes (FARIAS, 2017).

Portanto, uma compreensão fundamental das interações entre os biopolímeros e as partículas nas suspensões, o seu desempenho ajudará a investigar o efeito das condições de coagulação/floculação na estabilização de suspensões coloidais e sua possível aplicabilidade em sistemas reais de tratamento. Nesse sentido, esse é um estudo da aplicação da lignina no tratamento de águas residuárias, como alternativa aos coagulantes/ floculantes sintéticos e inorgânicos utilizados na etapa de coagulação/floculação. Buscando uma possível solução para um resíduo gerado no tratamento de efluentes, quando tratado com sulfato de alumínio, diminuindo os impactos causados ao meio ambiente, uma vez que o uso dessa lignina diminuiria a demanda por agentes químicos inorgânicos.

Vale ressaltar que o processo de extração da lignina do licor negro, um subproduto da indústria de papel e celulose, se extrai um material de valor agregado, pode ser considerado como um avanço para a indústria e também para o processo de tratamento de efluentes que será capaz de agregar valor a esse produto.

## 1.1 Objetivo geral

Avaliar o uso da lignina recuperada de licor negro de uma indústria de papel e celulose, como agente coagulante, comparando sua eficiência com um coagulante comercial amplamente utilizado.

## 1.2 Objetivos específicos

- Obter a lignina do licor negro oriundo do processo de digestão do cavaco para extração de celulose;
- Caracterizar a lignina através de parâmetros físico-químicos;
- Caracterizar um efluente bruto através de parâmetros físico-químicos como pH, turbidez, cor, demanda química de oxigênio e demanda bioquímica de oxigênio e parâmetros microbiológicos, antes e após cada tratamento de coagulação/ floculação;
- Obter as dosagens ótimas de lignina no processo de coagulação/ floculação;
- Comparar a eficiência de remoção dos poluentes na água residuária por meio de ensaios de Jar-Test, utilizando a lignina e o sulfato de alumínio;
- Analisar e comparar a toxicidade do efluente bruto e tratado utilizando como bioindicador a *Artemia salina L.*

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Indústria de papel e celulose

Segundo *The Global Paper Market* (2021) a produção mundial de papel e celulose está girando em torno de 490 milhões de toneladas, sendo dominado por empresas da América do Norte, Europa do Norte e Ásia Oriental, considerando que a indústria é uma parcela grande e crescente da economia mundial. América Latina e a Oceania também possuem importantes indústrias de celulose e papel.

Os principais produtores de papel e celulose mundiais, em ordem, são a China, Estados Unidos, Japão e Alemanha. Na China as vendas e exportações em 11 anos cresceram e duplicaram para produzir 107.100 milhões de toneladas de papel em 2015. Os Estados Unidos em segunda posição produziram 72.397 milhões de toneladas de papel, e é o maior consumidor. Os japoneses consideram suas fabricantes de papel tradicionais como tesouros nacionais (maior qualidade) e estão no terceiro lugar dos maiores produtores, e por fim, a Alemanha participa em quarto lugar como a principal exportadora de papel do mundo com as demandas crescentes de embalagens, mantendo o setor de fabricação de papel do país forte (CELULOSE ONLINE, 2021).

Segundo levantamento da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP), a produção mundial de papel e papelão atingirá a capacidade de produção de 427 milhões de toneladas desse material até o final de 2024 (ABTCP, 2021). E a lignina kraft aumentou, nos últimos 7 anos, de 17,5 mil toneladas/ano para 160 mil toneladas/ano com os avanços tecnológicos no setor de recuperação (ABTCP, 2022).

O Brasil foi responsável por 10.357 milhões de toneladas métricas de papel no ano de 2019 atingindo recordes mundiais, como por exemplo a fábrica SUZANO™ em Mato Grosso do Sul, conhecida por ser a maior fábrica de linha única do mundo, utilizando uma plantação de reflorestamento de eucalipto para matéria-prima e com produção de papel kraft. Em Três Lagoas, a ELDORADO BRASIL CELULOSE™, possui um recorde mundial de produção diária de polpa de celulose (CELULOSE ONLINE, 2021).

A fração do estado do Paraná, no ano de 2019, no setor de papel e celulose pode ser entendida pelos dados, que demonstram um papel representativo no mercado brasileiro, com produção de 2.267 mil toneladas de papel e 2.481 mil toneladas de celulose, sendo 21,5% e 12,6% da produção nacional (SINPACEL, 2021).

## **2.2 A produção de papel**

No início do processo de fabricação do papel, as toras com casca chegam na indústria e são conduzidas aos cortadores picadores, onde ocorre o picote da madeira em forma de cavacos menores (SILVEIRA, 2010).

Os cavacos são estocados e transportados por esteiras aos digestores, onde o processo de cozimento da madeira se inicia. Os cavacos de madeira passam por um processo de cozimento em uma solução alcalina com o vapor d'água em um digestor, a fim de retirar a lignina presente entre a fibra e a madeira. Após, é feita uma lavagem, para retirar os resíduos solúveis, onde se encontra o resíduo lignina, também chamado de licor negro (SILVEIRA, 2010).

Depois da lavagem é feita retirada da celulose do digestor para então ser depurada (peneirada), para remover também as impurezas sólidas e no branqueamento, para modificar a cor da celulose. Após o branqueamento, a celulose é enviada para a secagem, formando a folha contínua e os fardos para a comercialização (SILVEIRA, 2010).

O método mais utilizado mundialmente de fabricação de pasta de papel é chamado de processo Kraft, onde a digestão é o principal processo fabril. Ocorre em meio alcalino e é feito a partir do cozimento dos cavacos de madeira com uma solução chamada de licor branco, contendo compostos químicos ativos, sendo o hidróxido de sódio (NaOH) e sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), a altas temperaturas (entre 150 a 170°C) e sob pressão, que irão separar as fibras de celulose da lignina (FENG *et al.*, 2020).

Uma consideração é que a polpação e o branqueamento são as áreas consideráveis da indústria de papel, em relação às características do efluente. No processo de polpação é gerado um efluente com alta demanda de oxigênio, cor, turbidez, sólidos suspensos e baixas concentrações de oxigênio dissolvido. Dentre os

agentes clareadores mais utilizados são o peróxido de hidrogênio e o cloro e seus compostos (hipoclorito e dióxido de cloro) (EK, 2009).

### **2.3 Lignina como coagulante**

Segundo Farias (2017) a lignina possui caráter floculante e pode ser utilizada no processo de floculação do tratamento de efluente das indústrias de papel. Dentre as simulações em laboratório, foi suficiente para demonstrar a ação da lignina. E Cemin (2019) com resultados satisfatórios em relação a remoção de corantes do efluente, conclui que a lignina possui característica de coagulante/ floculante no tratamento de águas.

Pela análise de turbidez, as ligninas utilizadas possuíam alta carga para facilitar as ligações iônicas entre a caulinita (efluente) e o floculante (lignina). Notou-se pequenas variações em relação a mudança de pH, porém foi possível dizer que, quanto mais alcalino é o meio, mais eficiente a lignina se comportava. Isso possivelmente pela presença de hidroxilas (cargas  $\text{OH}^-$ ) e influenciando também nas ligações entre as cargas positivas da lignina e o meio de caulinita com cargas negativas (FARIAS, 2017).

A floculação utilizando lignina ocorre devido à sua elevada carga iônica, que facilita a interação com as cargas negativas provenientes do corante aniônico utilizado e das cargas superficiais do efluente (FARIAS, 2017).

A amostra de lignina de carga iônica (+1,36mEq/g) removeu uma porcentagem de aproximadamente 62% de corante do efluente quando comparada à de cargas inferiores, e no pH 9 obteve o menor valor de turbidez, aproximadamente ao valor de 0,24 NTU. O autor cita também que a eficiência desse processo pode ser relacionada pela turbidez (FARIAS, 2017).

Assim, pode-se citar que a lignina surge como uma alternativa no processo de floculação do tratamento de efluentes, pois os gastos gerados com floculantes sintéticos seriam possivelmente diminuídos e o excesso de lignina residual do processo seria reaproveitada (FARIAS, 2017).

Também observado por Cemin (2019) as ligninas provenientes dos resíduos da indústria de madeira, apresentam como uma alternativa viável no tratamento de águas, contribuindo com o meio ambiente para a minimização dos impactos decorrentes do seu descarte inadequado.

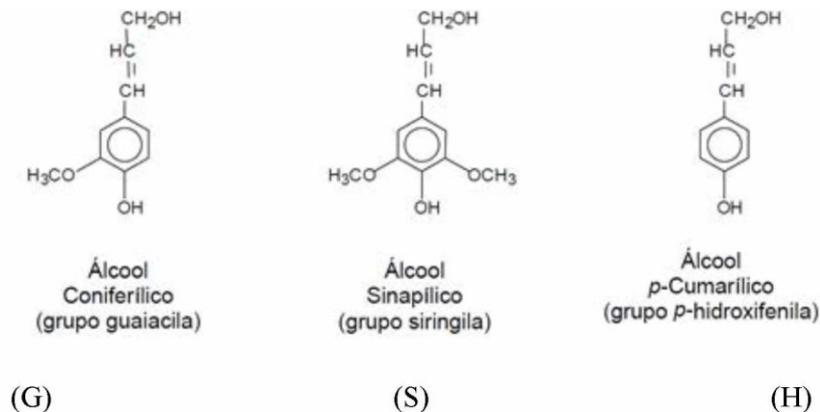
## 2.4 Licor negro e a lignina

A lignina é a segunda substância mais abundante na natureza, está presente em diversas plantas e desempenha um importante papel no transporte de água, metabólitos e nutrientes, sendo responsável pela resistência mecânica das plantas, além de proteger os tecidos contra o ataque de micro-organismos. Também é um dos principais subprodutos da indústria de celulose (MEIRELES, 2011).

Segundo Morais (1993) uma característica fundamental da lignina é ser um biopolímero complexo e difícil de ser estabelecido, não apenas por sua formação embasada em unidades de fenilpropanóides, mas também por sofrer modificações da estrutura da parede celular quando ocorre o seu isolamento. De acordo com o isolamento, podem resultar diferentes tipos de lignina, dentre os mais conhecidos estão a Kraft, a sulfonada e a Klason. A primeira resulta de um processo Kraft de polpação, já a segunda, da sulfonação e a última por extração Klason.

As ligninas são formadas por grupos alifáticos e aromáticos complexos e apresentam uma estrutura polimérica. É um material altamente ramificado, hidrofóbico e pode ser classificado como um polifenol. Sua estrutura provém da polimerização de precursores como: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool *p*-cumarílico (Figura 1). Esses álcoois possuem várias comutações nos grupos do anel aromático e são os respectivos precursores primários das unidades conhecidas como guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidróxifenila (H) (MEIRELES, 2011).

Figura 1 – Unidades precursoras de lignina



Fonte: Meireles (2011)

A lignina participa da rigidez da parede celular e funciona como um fator permanente de ligação entre as células, fortalecendo e acarretando uma estrutura resistente à compressão, ao impacto e à dobra. Pode ser encontrada em várias plantas como *Eucalyptus* (SANTOS *et al.*, 2016) e a cana-de-açúcar (MESCHÉDE *et al.*, 2012), porém sua composição não é a mesma em todas elas e, geralmente, pode ser classificada segundo a quantidade dos seus precursores: ligninas de madeiras moles (gimnospermas), são formadas fundamentalmente de unidades G; ligninas de madeiras duras (angiospermas), são formadas principalmente de unidades G e S; enquanto ligninas de gramíneas são formadas de unidades G-S-H (NASCIMENTO, 2010).

A lignina produzida nas indústrias de papel e celulose tem sido utilizada como agentes dispersantes em tintas, agroquímicos, aditivos para tintas e vernizes, suplemento para melhora e adequação de solos e, nos últimos anos, como agente aglomerante ou de floculação no tratamento de efluentes (BANU *et al.*, 2019).

Nas análises do tratamento de coagulação/ floculação feitas em efluentes sintéticos a base de corantes, a lignina nesta etapa demonstrou ser capaz de reter as impurezas presentes nesse efluente, agrupando-as pela ação coagulante, para poderem ser removidas pelo processo de decantação (FARIAS, 2017).

O potencial zeta mede a carga da partícula coloidal (função da distância na qual a carga é efetiva). Quanto maior o potencial zeta, maiores serão as forças de repulsão entre os coloides e mais estáveis serão as suspensões coloidais. Como o

potencial zeta é alto, a capacidade de eletroneutralização é forte, então os coagulantes/ floculantes podem interagir bem com o corante (FENG, 2020).

## **2.5 Recuperação da lignina a partir do licor negro**

Um dos principais subprodutos da indústria de papel e celulose, que contém aproximadamente 50% de lignina, é o licor negro. É disposto em tanques de tratamento de efluente e, devido a presença de lignina, outros ácidos, resinas e polissacarídeos, o licor negro possui importante demanda química e biológica de oxigênio, DQO e DBO<sub>5</sub> respectivamente. O descarte desse resíduo líquido sem tratamento prévio na natureza pode acarretar sérios problemas ambientais e causar danos à saúde (EK, 2009). Por esses motivos vem crescendo nos últimos anos uma preocupação com esse efluente.

Na atualidade, o processo Kraft de cozimento da madeira tem sido usado com maior frequência para melhorar a rentabilidade das plantas através da recuperação de químicos. Neste processo é gerado o licor negro e por se tratar de um subproduto, está sendo utilizado para recuperação da lignina. Mesmo sendo a extração do licor algo recente, suas aplicações estão sendo muito discutidas, principalmente, sobre as oportunidades de uso (JORGE, 2018).

As ligninas industriais são obtidas diariamente como um coproduto de processo de produção de papel e celulose e alguns derivados químicos. Sua classificação pode ser como catiônica, aniônica ou neutra, a depender da sua carga iônica empregada. Para utilização como floculante a carga iônica utilizada é, normalmente, a catiônica (FARIAS, 2017).

Se tratando da lignina, ela foi majoritariamente usada por muitos anos como combustível para a geração de energia na indústria da celulose, porém com as pesquisas atuais a sua utilização está presente em outros meios, como adesivos e aditivos poliméricos (NERY *et al.*, 2013).

Dentre os métodos descritos na literatura para o isolamento da lignina, podem ser classificados como hidrolisados ou solubilização da celulose e hemicelulose por reagentes químicos, tornando a lignina insolúvel e aquelas baseadas na dissolução

ou remoção da lignina, para depois ocorrer o tratamento da solução resultante para obter a lignina recuperada (NERY *et al.*,2013).

Neste trabalho a lignina é recuperada seguindo a metodologia descrita por Nery *et al.* (2013). Se tratando de uma metodologia com 75 a 85% de rendimento de massa de lignina, onde a separação da lignina presente no licor negro se dá por precipitação, através de centrifugação.

O método proposto por Nery *et al.* (2013) consiste nas etapas de filtração, acidificação, separação, purificação e secagem. Onde:

I) é necessário realizar a filtração a vácuo do licor negro diluindo em água, na proporção de 1:100, para facilitar a remoção de materiais grosseiros e fibrosos que possam estar presentes no líquido;

II) após a filtração, o líquido filtrado deve ser acidificado para o pH próximo de 2, ou até atingir o pH mais próximo, com ácido sulfúrico 1 N;

III) o líquido acidificado irá coagular, e para facilitar a separação é feita a centrifugação, durante 15 minutos a 3000 rpm;

IV) com o material de fundo, de coloração amarronzada e densa, é necessário realizar a purificação da lignina que está presente neste, onde se trata de um processo de lavagem com solução de hidróxido de sódio 1 N e água deionizada, bem como o ajuste do pH da amostra para próximo de 7;

V) com o material lavado, deve-se ser efetuado a secagem em estufa a vácuo, por 1 hora com temperatura de 40°C.

Contando que, para validação da presença da lignina no material coletado, como indicado pelo autor Nery *et al.* (2013), deve-se realizar testes termoanalíticos de análise, como sugestão, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

### 2.5.1 Termoanálise por gravimetria (TGA)

A metodologia de TGA consiste em analisar a variação de massa de uma amostra em uma determinada atmosfera controlada em continuidade da função do

tempo ou temperatura. As alterações são plotadas em um gráfico de percentual de massa ou de massa em função do tempo, chamado de decomposição térmica ou termograma (PUPPIM, 2015). Sendo assim, a TGA foi utilizada para determinar a presença de lignina, no composto recuperado.

## 2.6 Sulfato de Alumínio

Um dos coagulantes inorgânicos mais usados no Brasil no tratamento de água de abastecimento público é o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), por ter uma alta eficiência de remoção de resíduos em suspensão e considerando também o seu baixo custo de compra (LEMOS *et al.*, 2020).

A sua reação ocorre em meio alcalino, e um resíduo dessa reação é o alumínio, que se estiver em altas concentrações pode ocasionar problemas de saúde como a doença degenerativa de Alzheimer, assim quando utilizado o sulfato de alumínio, deve-se ter cautela quanto a sua dosagem (OKUDA, 2014; LEMOS *et al.*, 2020).

Quando ocorre a reação do sulfato, os sais de alumínio, aumentam a basicidade da água de tratamento, ocasionando, após o seu uso, gastos com a correção do pH para diminuição desse fator. Outro ponto a ser considerado que além de sais formados, pode ocorrer a formação de outros compostos, dependendo do pH do meio, como polímeros e hidróxidos de alumínio, que consomem alcalinidade natural da água (DI BERNARDO, 2005).

## 2.7 Tratamento de águas residuárias

As etapas do tratamento podem ser divididas em: pré-tratamento, tratamento primário, secundário, terciário e adensamento do lodo, como exemplifica os itens seguintes (NUNES, 2012).

I) Pré-tratamento: é removido dos efluentes os sólidos grosseiros e feito ajuste do pH, para que se torne apropriado para os tratamentos posteriores;

II) Tratamento primário: nessa etapa os sólidos suspensos remanescentes são removidos quase que em sua totalidade em um decantador primário no qual agentes floculantes e coagulantes são inseridos no processo e conduzidos aos clarificadores,

onde ocorrem a floculação e sedimentação. O lodo gerado na decantação primária é recolhido e enviado ao processo de adensamento;

III) Tratamento secundário: é reduzido os valores de DQO e DBO<sub>5</sub> dos efluentes por meio de alguns processos, entre eles, os lodos ativados. Após a homogeneização em uma lagoa, os efluentes são levados a um reator com aeração, onde se processa a atividade biológica sobre a matéria orgânica existente e o lodo gerado passa por sedimentação. O material decantado é continuamente recirculado ao reator, sendo o excesso de lodo extraído e enviado ao adensamento;

IV) Tratamento terciário: essa etapa é responsável pela otimização de outros parâmetros, usando outros processos com adsorção, processos oxidativos avançados (POAs), troca iônica para tratar os poluentes que por ventura persistiram. Este é realizado no decantador terciário e o lodo resultante do tratamento terciário é também extraído para o adensamento. Por fim, o efluente tratado é lançado no canal fluvial.

V) Adensamento do lodo: os lodos gerados nos tratamentos primário, secundário e terciário são misturados e passam por um processo de adensamento com a utilização de filtros prensas e, posteriormente tendo a destinação correta. O lodo final pode ser vendido para indústrias terceiras e para ser transformado e comercializado, como substrato para o solo (SILVEIRA, 2010).

#### 2.7.1 Processo de coagulação/floculação no tratamento de águas residuárias

O processo de coagulação/ floculação é utilizado no tratamento de águas residuárias, com objetivo de aglomerar as impurezas que se encontram em suspensões finas ou algumas vezes dissolvidas, em partículas maiores que possam ser removidas por outros processos (filtração ou decantação) (NUNES, 2012).

As partículas coloidais se aproximam por se manterem em constante movimento, devido ao movimento browniano que atua sobre elas, forças de atração (forças de Van der Waals) e forças de repulsão (devido à força eletrostática ou da dupla camada elétrica), entre as partículas (LEE *et al.*, 2014). Na sequência ocorre conseqüente a formação de flocos. A superfície das partículas coloidais tende a adquirir carga eletrostática devido à ionização dos grupos superficiais e a adsorção de íons da solução circundante. Assim, as partículas dispersas nos efluentes não são

sedimentáveis e configuram-se resistentes à agregação devido as forças de repulsão (NUNES, 2012).

A coagulação corresponde à desestabilização das partículas coloidais, por meio da adição de produtos químicos, que reduzem as forças de repulsão. Os coagulantes são adicionados sob agitação intensa para que ocorra a dispersão mais rápida das espécies hidrolisadas. A floculação resulta das colisões bem-sucedidas que ocorrem quando as partículas desestabilizadas são movidas pelas forças de cisalhamento, gerando a aglomeração de partículas coaguladas e de matéria suspensa na massa líquida, resultando em conjuntos maiores e mais densos, denominados flocos (NUNES, 2012).

A linha que diferencia a coagulação da floculação é muitas vezes tênue. A maioria dos coagulantes e floculantes podem realizar ambas as funções ao mesmo tempo. Sua função principal é a neutralização da carga, mas muitas vezes, ao adsorverem mais de um coloide, formam pontes entre eles e ajudam na floculação, formando coágulos maiores (LEE *et al.*, 2014).

A eficiência do processo de coagulação e floculação pode ser atribuída aos diferentes mecanismos de interação entre partículas e coagulantes/ floculantes, resultando na formação de flocos, que quase sempre envolve a utilização simultânea de mais do que um destes (FENG *et al.*, 2020): compressão da dupla camada, neutralização de carga, formação de pontes, aprisionamento coloidal e mecanismo de *dual-flocculation* ou *dual system*.

O “Jar-Test” ainda é o método mais utilizado e o mais útil para avaliar o processo de coagulação/ floculação e seus efeitos nas fases subsequentes do tratamento: decantação (ou flotação) e filtração. Dentre as diversas informações que podem ser obtidas no ensaio do “Jar-Test” estão: dosagem ótima de coagulante, concentração ótima, intensidade e tempo de floculação. Essas informações são importantes para o projeto de uma nova estação de tratamento, para a otimização ou ampliação de uma já existente e também para ensaio de novas substâncias químicas usadas em coagulação/ floculação (LEMOS, 2020).

O processo de coagulação consiste em introduzir na água um produto capaz de neutralizar a carga dos coloides, geralmente elementos eletronegativos da

formação de precipitados. Este produto é conhecido como coagulante que neste projeto pretende-se quantificar a melhor dosagem e tempo de floculação, junto com as análises de qualidade do tratamento (LEMOS, 2020).

## **2.8 Avaliação da toxicidade através de bioindicadores**

Toxicidade é um termo que se usa para se conhecer os efeitos que os produtos químicos, lançados no meio ambiente, podem ter sobre os organismos vivos. Na atualidade, uma gama de substâncias químicas foi produzida de forma intencional ou como subproduto de atividades produtivas. Apesar que na maioria dessas substâncias serem artificiais, algumas são de ocorrência natural e tiveram sua concentração aumentada no meio ambiente (ECOTOXOLOGIA, 2021).

Dentre a classe dos organismos vivos há alguns que são mais sensíveis a mudanças do meio e são chamados de bioindicadores, pois possuem seu grau de tolerância reduzido e específico quando exposto a um ambiente modificado, apresentando uma resposta perceptível diante de pequenas variações na qualidade do ambiente (ECOTOXOLOGIA, 2021).

Os testes de toxicidade são complemento para as análises físico-químicas tradicionais, pois os testes de toxicidade avaliam o efeito dessas substâncias sobre sistemas biológicos e as análises identificam e quantificam as concentrações de substâncias tóxicas (SILVA *et al.*, 2015).

A interação dos organismos vivos com um habitat modificado, nas análises, pode ter a resposta como aguda (exposição a curto prazo) ou crônica (exposição a longo prazo). Com o grande crescimento da poluição dos recursos hídricos, monitoramentos devem ser realizados a fim de prevenção e correção de riscos ambientais e o uso dos bioindicadores como testes de toxicidade apresentam importante ferramenta para avaliação (SILVA *et al.*, 2015).

Do exposto na Resolução CONAMA nº 357/05, complementada e alterada pela CONAMA nº 430/2011, e na Resolução nº 70/2009 da CEMA, que dispõem sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes que devem satisfazer ao disposto na legislação, onde o pH deve estar entre 5 a 9, concentração de nitrogênio amoniacal

(N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) abaixo de 20 mgL<sup>-1</sup> e concentração de DQO abaixo de 200 mgO<sub>2</sub>L<sup>-1</sup> (CORREA. 2019).

### **3. METODOLOGIA/ MATERIAIS E MÉTODOS**

As análises bem como os ensaios foram realizados no Laboratório de Águas e Efluentes, Biologia e Operações Unitárias, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Francisco Beltrão.

O licor negro utilizado para recuperação foi proveniente de uma empresa de papel e celulose e os reagentes necessários para análises foram cedidos pela universidade.

O estudo foi realizado com o efluente bruto (EF), que foi coletado na entrada da estação de tratamento de esgoto da Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar) do município de Francisco Beltrão no estado do Paraná.

#### **3.1 Recuperação da lignina**

O licor negro utilizado neste trabalho foi doado por indústria de papel e celulose, localizada no município de Vargem Bonita, estado de Santa Catarina.

Para obter a lignina a partir do licor negro foi utilizada a metodologia adaptada de Nery *et al.* (2013). Inicia-se com a dissolução do licor negro em água destilada para retirada de alguns sólidos dispersos no líquido, provindos das etapas da fabricação do papel, a proporção utilizada normalmente é de 20 mL para cada 2 L de água destilada (1:100), a coloração do líquido dissolvido é amarronzada escura (Figura 2), o pH dessa mistura fica em torno de 8, confirmando que o licor é alcalino.

Figura 2 – Dissolução da licor negro em água destilada



Fonte: Autoria própria (2022)

O processo de diluição facilita na etapa de filtração, retirando eventuais resíduos sólidos provindos do processo de fabricação, mesmo não sendo visualizado materiais sólidos grosseiros, a cada etapa de filtração de 2 L o filtro era trocado pois havia saturação do filtro.

Seguindo com a filtração a vácuo da mistura, o líquido filtrado deve ser corrigido o pH para próximo de 2, a coloração amarronzada escura se torna um pouco mais clara com a adição de cerca de 11,5 mL de ácido sulfúrico 1 N, logo é observado que há formação de coágulos, indicando o ponto de coagulação da lignina, que está em meio ácido agora.

Cerca de 15 min após surgirem os coágulos há a formação de um decantado, onde está presente o material de interesse, a lignina. O sobrenadante apresenta coloração turva, indicando presença de materiais que ficaram suspensos no líquido.

O decantado é levado para centrifugação em tubos tipo Falcon por 5 min a 3000 rpm. Após haver a separação do material de fundo (Figura 3), este é lavado com água deionizada com poucas gotas de hidróxido de sódio 1 N para corrigir o pH da lignina para próximo de 7, novamente é centrifugado, repetindo por mais duas vezes o processo de lavagem.

Figura 3 – Decantado da separação lignina e licor negro



Fonte: A autoria própria (2022)

É retirado o decantado do tubo tipo Falcon e colocado em placas de Petri para serem levados a estufa á 40°C por 2 h, para secagem e redução da umidade para obtenção da lignina

### 3.2.1 Termoanálise por gravimetria (TGA)

Uma amostra da lignina recuperada foi enviada para o Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, do *campus* de Apucarana, onde com o equipamento analisador termogravimétrico (tga-50, shimadzu) foi possível se obter o comportamento gráfico de massa residual por temperatura.

### 3.3 Caracterização físico-química do efluente

A amostra de efluente bruto e tratado pela coagulação/ floculação foi caracterizado, analisando-se os seguintes parâmetros: pH, turbidez, cor verdadeira, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio após incubação por 5 dias à 20°C (DBO<sub>5</sub>). Todas as análises físico-químicas foram realizadas seguindo a metodologia descrita no “*Standard Methods*” (APHA, 2005; APHA, 2017).

### **3.4 Preparo das soluções coagulantes**

Inicialmente foi preparado uma solução padrão para cada coagulante, sendo que para a solução 1 foi pesado 50 mg do recuperado de lignina e dissolvido em 50 mL de água deionizada, devendo ser agitada durante 10 h para completa dissolução (FARIAS, 2017), considerando o mesmo procedimento para a solução 2 de sulfato de alumínio, porém com um tempo de agitação de 20 min.

### **3.5 Sistema de tratamento**

A amostra foi submetida a um ensaio no equipamento Jar-Test, onde acrescentou-se 500 mL da amostra em cada um dos seis jarros, sendo adicionado nos três primeiros jarros as dosagens da solução 1 de 8, 12 e 16mL, sendo semelhante as concentrações nos outros três seguintes jarros com a solução 2. Analisando suas características físico-químicas antes e após o tratamento com as diferentes dosagens de coagulante para a amostra.

O teste de coagulação/floculação foi conduzido em escala de laboratório em um aparelho denominado de Jar-Test (modelo MILAN® microcontrolado JT-203), composto por 6 jarros com um volume útil de 1litro.

Na sequência as amostras foram deixadas sob agitação rápida durante 30 segundos a 100 rpm, para dispersão da solução coagulante, em seguida realiza-se a correção do pH da amostra, pois segundo Nery e colaboradores (2013) para uma melhor condição de coagulação/floculação da amostra contendo a solução de lignina, é desejável que deva ficar com o pH próximo de 2 e de acordo com Lemos e colaboradores (2020) para solução coagulante de sulfato de alumínio o pH deve estar próximo de 9.

Para o ajuste de pH, foi adicionado soluções de HCl 1 M e NaOH 1 M que são responsáveis por tornarem o meio ácido ou básico, respectivamente. Os valores foram verificados com o auxílio do pHmetro.

Na sequência acontece a agitação lenta, baixando a velocidade para 25 rpm por 10 minutos para a formação e aglomeração dos coágulos, formando os flocos maiores com o objetivo de facilitar a decantação.

Após a etapa de coagulação e floculação os agitadores são desligados para que ocorresse a decantação por no mínimo 20 minutos. Após o período de decantação, foi retirado lentamente uma amostra para realizar as análises físico-químicas do sobrenadante.

### **3.6 Teste de toxicidade com o bioindicador *Artemia salina* L.**

O teste de imobilidade/ mortalidade com *A. salina* é disponibilizado pelo método proposto por Guerra (2001), com modificações fundamentado na ABNT NBR 13373 (2010). Inicialmente cistos de *A. salina* são incubados por 48h em solução de sal marinho sintético (30 g/L), aerados, com luminosidade e temperatura de 25°C, para induzir sua eclosão.

Após 48h há a eclosão dos cistos, onde 10 náuplios do microcrustáceo são transferidos para poços de placas de cultivo com 24 poços cada, contendo 2 mL, as amostras de EB e tratado são diluídas nas concentrações de 100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,2% e 3,1%, para cada placa, para completar a porcentagem nos poços é adicionado solução de sal marinho 30%. O controle negativo doce (CO<sup>-D</sup>) é realizado com a solução salina 30% como amostra e água mineral, com as mesmas concentrações. E controle negativo salino (CO<sup>-S</sup>) realizado com 2mL de solução salina.

Após 24 horas de incubação, a 25 °C, realiza-se a contagem do número de náuplios mortos, considerados como tal aqueles que permaneceram imóveis durante 20 segundos de observação.

Com os valores médio e desvios-padrões de mortalidade é realizado os ensaios estatísticos através do Teste de Kruskal-Wallis ( $\alpha = 0,05$ ;  $n = 4$ ), efetuados com os valores de mortalidade de cada repetição, sendo utilizados os testes de variância ANOVA, usando o programa *Action Stat*.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Recuperação da lignina

Foram utilizados aproximadamente 800 mL de licor negro no total do experimento, para um rendimento da lignina recuperada do licor negro de em média de 2,3 g para cada 5 mL de licor, totalizando 368 g de lignina recuperada para os ensaios e também para a análise de TGA.

No momento da recuperação, quando ocorre a acidificação da amostra diluída e filtrada em pH próximo de 2, o licor coagula e precipita rapidamente, formando um fundo denso (Figura 4), atribuindo característica de um bom coagulante (FARIAS, 2017).

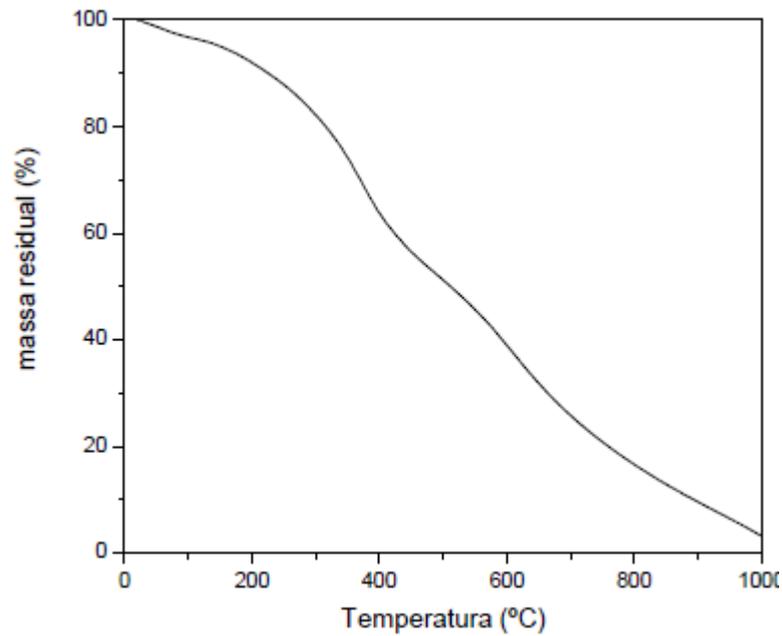
Figura 4 – Coágulos densos que se formaram após a acidificação



Fonte: Autoria própria (2022)

O resultado obtido da análise realizada pelo Laboratório Multiusuário Apucarana da Universidade Tecnológica Federal do Paraná foi condensado em um gráfico (Gráfico 2), este gráfico foi comparado com o disponibilizado pelo autor Nery *et al.* (2012), Gráfico 1, sendo um gráfico para méritos de comparação.

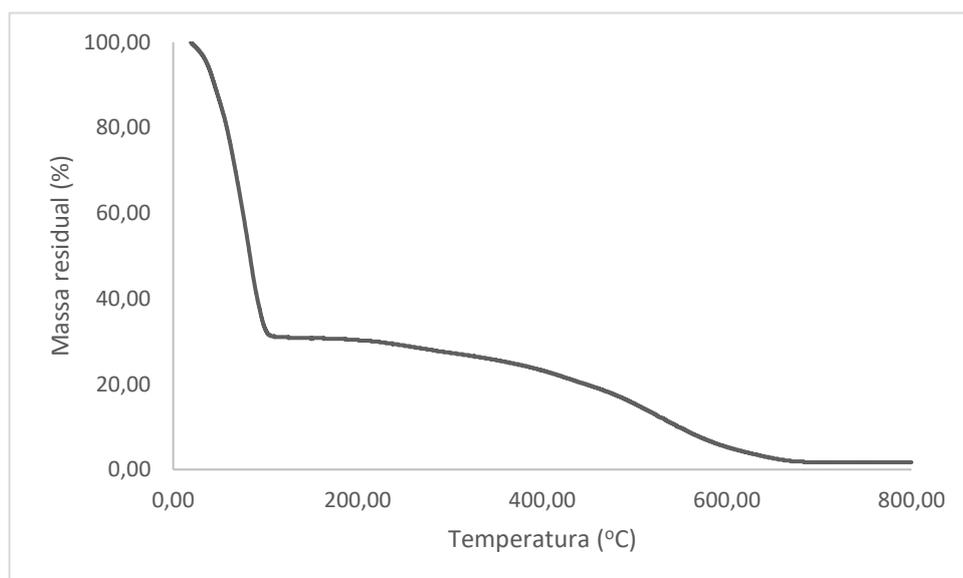
Gráfico 1 – Curva de TGA da lignina extraída do licor Kraft



Fonte: Adaptado de Nery *et al.* (2012).

O gráfico plotado com os dados obtidos pelo laboratório, com a amostra de lignina recuperada enviada para análise de TGA.

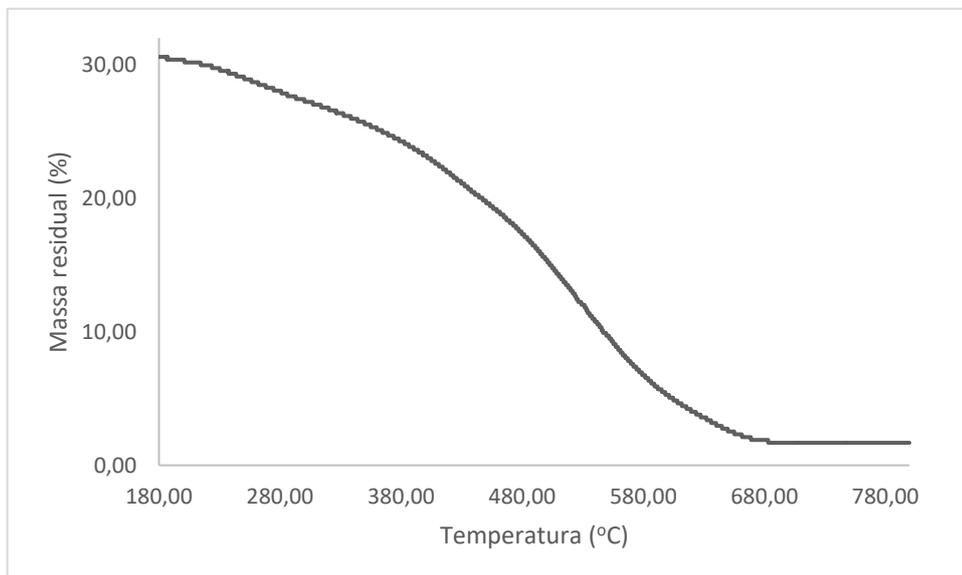
Gráfico 2 – Resultados TGA lignina recuperada



Fonte: Autoria própria (2022)

Comparando os dois gráficos as semelhanças da curva, linearidade e decaimento, pode-se concluir que poderia se tratar de materiais semelhantes após uma temperatura de 180°C, quando os padrões da curva seguem o mesmo decaimento, como pode ser observado pelo Gráfico 3. Esse valor entre o início da análise até a temperatura comentada de 180°C, se trataria pela presença de umidade restante na amostra, problema também comentado pelos autores Nery (2012) e Carrier (2011), logo assim, concluindo que a substância recuperada se trataria da lignina.

Gráfico 3 – Curva TGA após 180°C



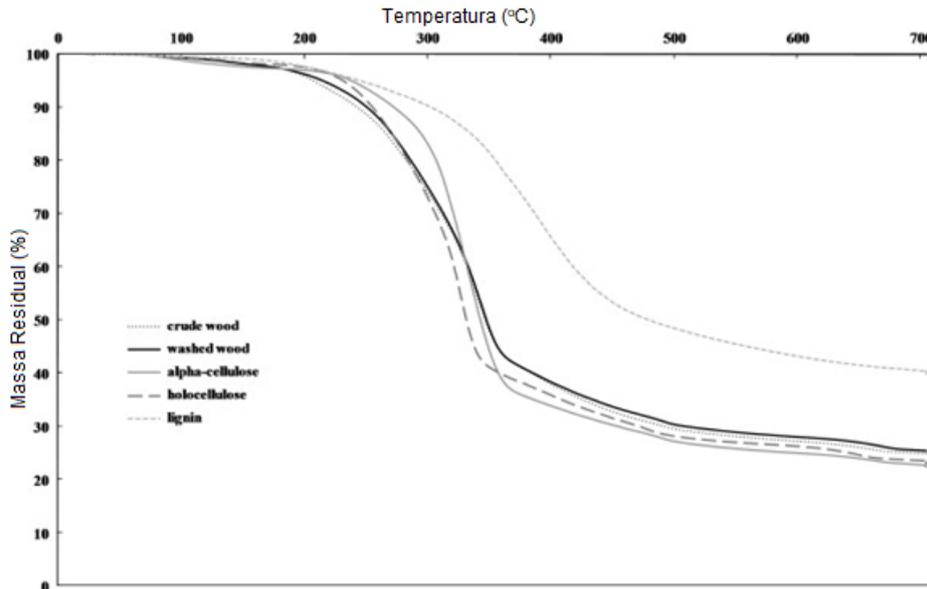
Fonte: Autoria própria (2022)

Pode-se atribuir também esse valor de umidade no início da curva pela adaptação do método proposto pelo autor, pois ele sugere que a secagem deve ser efetuada em estufa a vácuo com temperatura de 40°C por 1 h, porém no laboratório utilizado da Universidade não está presente esse equipamento, apenas o modelo convencional sem a adaptação do vácuo.

As curvas TGA obtidas por Carrier (2011), com diferentes amostras e lignina, em atmosfera inerte são plotadas no gráfico 4, demonstrando que o processo de perda máxima de peso ocorre na faixa de 300 a 350 °C, e observado que acima de 370 °C, ocorre uma mudança abrupta na inclinação do TGA, levando a uma perda de peso mais lenta na faixa de temperatura de 370 a 500 °C. Cita também que a avaliação da

perda de massa das amostras entre 120 °C é por fim da evaporação da umidade, e em 550 °C, indica que mais de 70% em peso da matéria volátil foi liberada neste intervalo.

Gráfico 4 - Curvas TGA de componentes da madeira sob fluxo de argônio



Fonte: CARRIER (2011).

#### 4.2 Resultados do efluente bruto da cidade de Francisco Beltrão

Para caracterização físico-química do efluente bruto (EF) e tratado, pelo método Jar-Test e dos dois coagulantes em estudo, os resultados das análises foram resumidos e podem ser visualizados na Tabela 1.

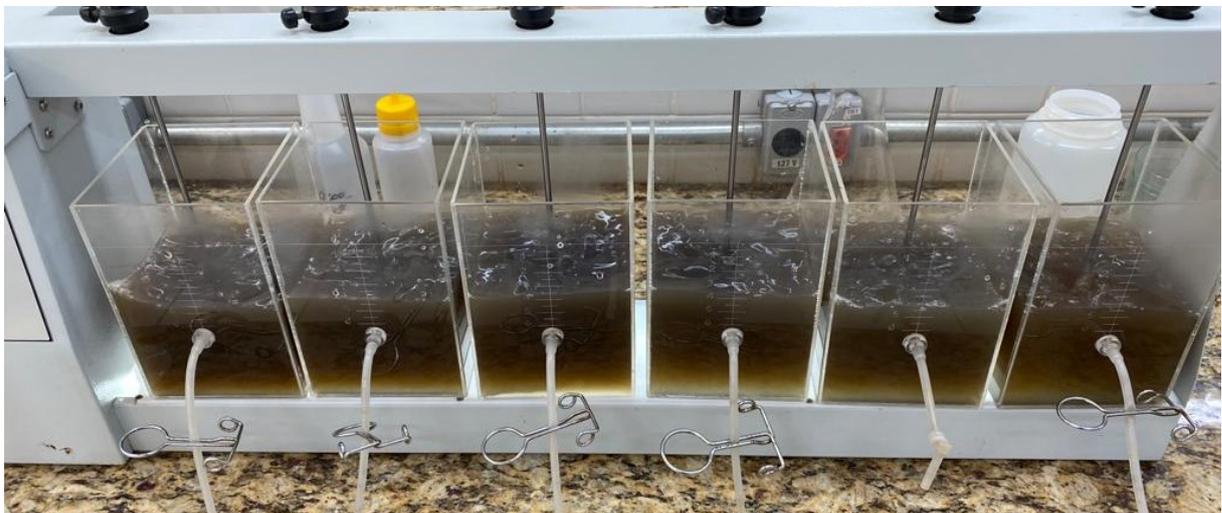
Tabela 1 – Resultados características físico-químicas do ensaio do efluente bruto da cidade de Francisco Beltrão

Amostras	pH	Turbidez (FTU)	Cor verdadeira (un P <sub>I</sub> C <sub>o</sub> )	DQO (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	DBO (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )
EF	6,3	2292,25	5950	1046,24	653.03
EF1	1,9	93,44	113	26,40	0,88
EF2	2,0	80,69	96	30,35	1,16
EF3	2,0	70,99	82	32,59	1,95
S1	9,1	45,22	53	8,60	0.0
S2	9,0	42,72	48	6,66	0.0
S3	8.8	35,52	41	5,13	0.0

**EF – efluente da cidade de Francisco Beltrão; EF1 – tratado com 8ml de coagulante de lignina; EF2 – tratado com 12ml de coagulante de lignina; EF3 – tratado com 16ml de coagulante de lignina; S1 – tratado com 8ml de coagulante sulfato de alumínio; S2 – tratado com 12ml de coagulante sulfato de alumínio; S3 – tratado com 16ml de coagulante sulfato de alumínio.**

No ensaio utilizando o efluente bruto (EF) coletado na ETE da cidade de Francisco Beltrão (Figura 5), com turbidez de 2292,25 FTU, tratando-se de um efluente de interesse para esse trabalho pelas suas características para realizar os ensaios de coagulação, pois apenas este ensaio seria suficiente para remover a maior parte dos materiais dispersos no efluente (LEMOS, 2020), todavia quando houve a formação do precipitado, pode-se observar que há visivelmente uma queda de turbidez do efluente.

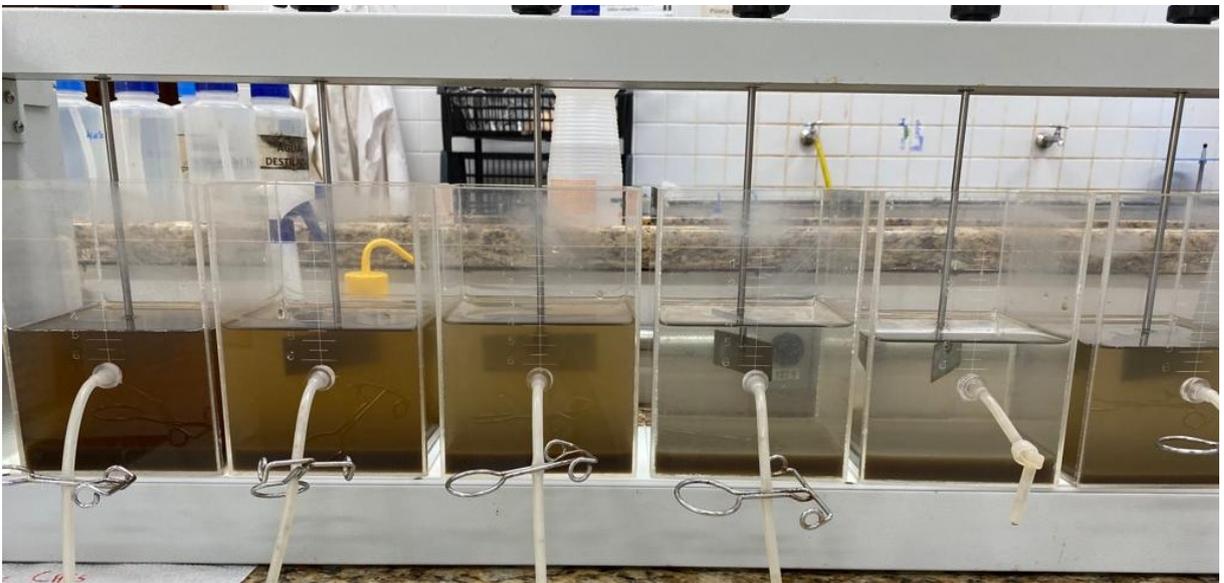
Figura 5 – Efluente bruto (EF) disposto nos jarros do Jart-Test



Fonte: Autoria própria (2022)

Observando na Figura 6 do ensaio com o efluente bruto (EF) a solução de lignina, também apresentou a característica de liberar resíduos de cor no tratamento de coagulação. Todavia para o efluente, a lignina resultou em uma remoção de 96,9% da turbidez e 98,6% cor verdadeira (Tabela 2), comparando com a mucilagem (espessante vegetal) apresentada por Mishra e Bajpai (2006), a remoção obtida foi de no máximo 60% para o efluente sintético utilizado. A dose ótima de mucilagem foi de 10 mg/L e 15 mg/L para os efluentes utilizados.

Figura 6 – Ensaio Jar-Test com o efluente bruto (EF)



Fonte: Autoria própria (2022)

Como descrito pelo autor Ek *et al.* (2009), a lignina recuperada advém do licor negro, que possui valores característicos de DQO e DBO<sub>5</sub>, os quais poderiam influenciar no tratamento de efluentes, atribuindo uma maior demanda de oxigênio. Contudo, ao final dos ensaios e das análises, observou-se que não houve presença destes valores no resultado final.

Na Tabela 2 pode-se observar os valores percentuais de remoção das características iniciais do efluente bruto (EF), e observado que com o aumento da substância coagulante os valores de remoção aumentam, como mencionado.

Tabela 2 – Percentual de remoção dos parâmetros do efluente tratado com o coagulante a base de lignina

Amostras	Turbidez (%)	Cor verdadeira (%)	DQO (%)	DBO (%)
EF	–	–	–	–
EF1	95,92	98,10	97,48	99,87
EF2	96,48	98,39	97,10	99,82
EF3	96,90	98,62	96,89	99,70
S1	98,03	99,11	99,18	100,00
S2	98,14	99,19	99,36	100,00
S3	98,45	99,31	99,51	100,00

Fonte: Aatoria própria (2022)

Se tratando de um efluente com parâmetros consideráveis de turbidez, cor verdadeira, DQO e DBO<sub>5</sub>, com essas características seria interessante como descrito por Feng *et al.* (2020), a utilização do conjunto coagulante orgânico em combinação com o inorgânico, como a lignina junto ao sulfato de alumínio, obtendo uma melhor remoção dos materiais presentes em suspensão ou dissolvidos nas águas residuárias, para se obter melhores resultados, diminuindo o consumo dos coagulantes inorgânicos.

Mesmo se tratando dos coagulantes inorgânicos apresentarem elevada eficiência de remoção de poluentes da água, a lignina recuperada demonstrou resultados da viabilidade de sua utilização como alternativa para os processos de coagulação para um efluente.

#### 4.6 Análise toxicológica de mortalidade da *Artemia S.*

Para as análises de ecotoxicidade, foi analisado o material antes e após o tratamento com as diferentes concentrações descritas pelo método Teste de Kruskal-Wallis, podendo ser observado pela Tabela 3.

Tabela 3 – Número médio e desvio padrão dos microcrustáceos *Artemia salina* L. mortos/imóveis dos controles salino e doce e das amostras

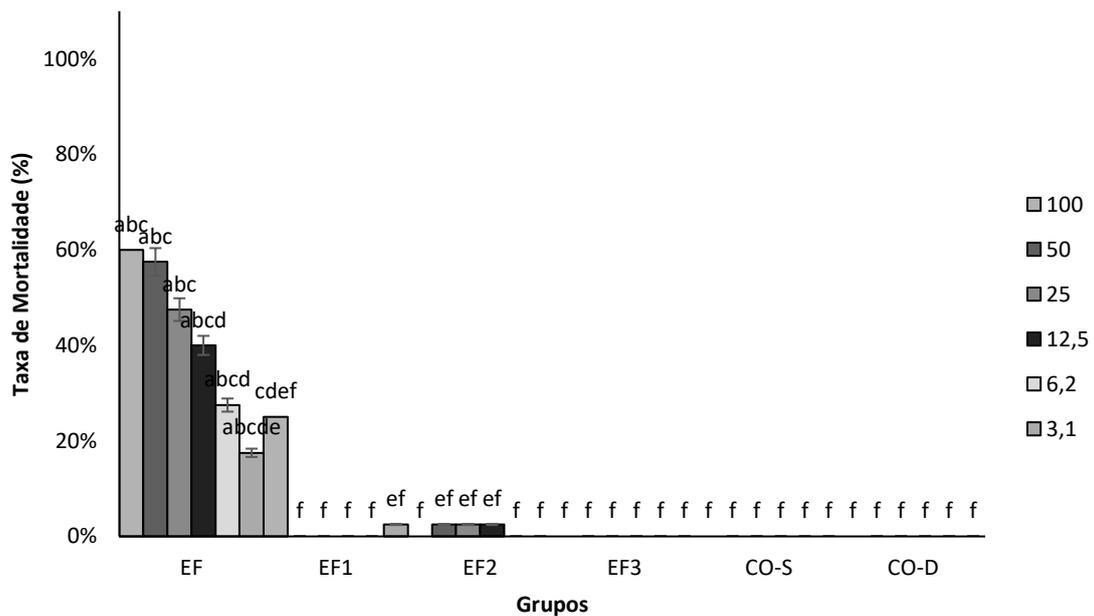
Grupos	Concentrações	Média ± DP
<b>Controle Negativo Salino (CO<sup>-S</sup>)</b>	100%	0,0 ± 0,0f
	100%	0,0 ± 0,0f
<b>Controle Negativo Doce (CO<sup>-D</sup>)</b>	50%	0,0 ± 0,0f
	25%	0,0 ± 0,0f
	12,5%	0,0 ± 0,0f
	6,2%	0,0 ± 0,0f
	3,1%	0,0 ± 0,0f
	3,1%	0,0 ± 0,0f
<b>EF</b>	100%	6,0 ± 0,35abc
	50%	5,75 ± 0,37abc
	25%	4,75 ± 1,25abc
	12,5%	4,0 ± 0,5abcd
	6,2%	2,75 ± 0,87abcd
	3,1%	1,75 ± 0,87abcde
<b>EF1</b>	100%	0,25 ± 0,37cdef
	50%	0,0 ± 0,0f
	25%	0,0 ± 0,0f
	12,5%	0,0 ± 0,0f
	6,2%	0,0 ± 0,0f
	3,1%	0,25 ± 0,37ef
<b>EF2</b>	100%	0,0 ± 0,0f
	50%	0,25 ± 0,37ef
	25%	0,25 ± 0,37ef
	12,5%	0,25 ± 0,37ef
	6,2%	0,0 ± 0,0f
	3,1%	0,0 ± 0,0f
<b>EF3</b>	100%	0,0 ± 0,0f
	50%	0,0 ± 0,0f
	25%	0,0 ± 0,0f
	12,5%	0,0 ± 0,0f
	6,2%	0,0 ± 0,0f
	3,1%	0,0 ± 0,0f
<b>S1</b>	100%	10,0 ± 0,0a
	50%	10,0 ± 0,0a
	25%	10,0 ± 0,0a
	12,5%	0,8 ± 0,75def
	6,2%	2,0 ± 0,1abcd
	3,1%	0,0 ± 0,0f
<b>S2</b>	100%	10,0 ± 0,0a
	50%	10,0 ± 0,0a
	25%	10,0 ± 0,0a
	12,5%	1,0 ± 0,5bcdef
	6,2%	1,0 ± 0,5bcdef
	3,1%	0,0 ± 0,0f
<b>S3</b>	100%	8,8 ± 1,30ab
	50%	4,8 ± 1,25abc
	25%	2,8 ± 0,75abcd
	12,5%	1,0 ± 0,5bcdef
	6,2%	0,25 ± 0,37ef
	3,1%	0,25 ± 0,37ef

Pelo teste de Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ) as médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si  
 Fonte: Autoria própria (2022)

Os ensaios realizados com o organismo vivo determinaram, como resposta do potencial tóxico, que o sulfato de alumínio possui característica de ser prejudicial ao organismo, porém a lignina como coagulante não apresentou o mesmo aspecto (Gráfico 5 e 6).

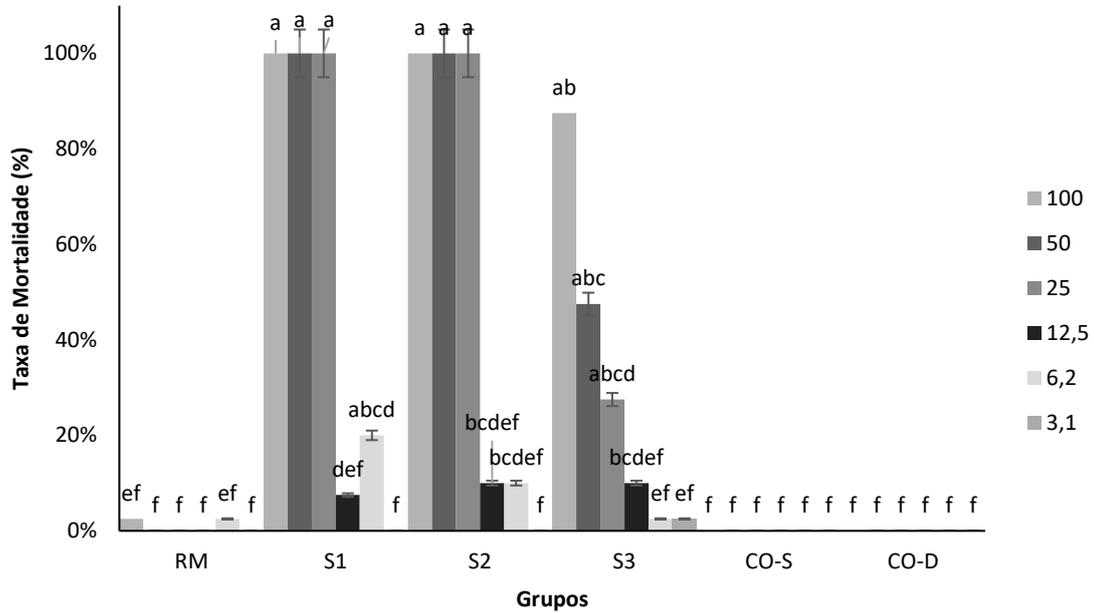
Com o tratamento dos efluentes e diminuição dos parâmetros físico-químicos ressaltou que há uma melhora na qualidade do efluente, onde os valores da Tabela 3 e Gráficos 5 e 6 exibem a diminuição da mortalidade/ imobilidade da *Artemia salina L.* com o aumento da concentração do coagulante a base de lignina (EF1, EF2 e EF3), todavia o mesmo não foi expresso pelo coagulante a base de sulfato de alumínio (S1, S2 e S3).

Gráfico 5 – Taxa de mortalidade dos grupos pelo ensaio de imobilidade/mortalidade com *A. salina*



Pelo teste de Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ) as médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si  
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 6 – Taxa de mortalidade dos grupos pelo ensaio de imobilidade/mortalidade com *A. salina*



Pelo teste de Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ) as médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si  
 Fonte: Autoria própria (2022)

Quando ocorre o tratamento de águas com o sulfato de alumínio tende-se a ter resquícios de sais de metais, esses sais alteram o pH do meio e também corroboram para a toxicidade diante ao microcrustáceo em estudo, efeito observado da mesma forma pelo autor Eccel (2016).

## 5. CONCLUSÕES

A lignina recuperada apresentou uma recuperação de 2,8 g para cada 5 mL de licor negro utilizado, e sua caracterização através da análise de TGA proporcionou a evidência que a substância recuperada é composta de lignina.

As características físico-químicas do efluente foram analisadas antes e após cada tratamento, onde o efluente bruto, da cidade de Francisco Beltrão apresentou valores relevantes para o tratamento por coagulação, com redução satisfatória dos parâmetros nos ensaios realizados.

Uma característica para ser mencionada é que a coagulação/ floculação com o uso da lignina recuperada apresenta uma formação adequada de lodo no fundo dos jarros, denso e com poucos sólidos dispersos em seu meio, assim diminuindo os sólidos suspensos do efluente final tratado.

Pelos valores observados, a dosagem de solução coagulante de lignina recuperada de 16 mL apresentou os melhores resultados de remoção de turbidez, cor verdadeira, DQO e DBO<sub>5</sub>, mesmo o sulfato de alumínio, na mesma concentração, apresentou valores percentuais de remoção similares de turbidez, cor verdadeira, DQO e DBO<sub>5</sub>.

O sulfato de alumínio e a lignina recuperada tiveram eficiências semelhantes nos parâmetros físico-químicos, porém os ensaios realizados para fins toxicológicos com o microcrustáceo *Artemia salina L.* exibiram significância nos resultados, salientando que a lignina recuperada não foi capaz de apresentar toxicidade para o organismo vivo no tratamento do efluente, entretanto ocorreu que as análises para o sulfato de alumínio demonstraram toxicidade ao microcrustáceo.

Diante disto, conclui-se que a lignina se apresenta como uma alternativa tecnológica no âmbito de tratamento de águas residuárias e no aproveitamento de um subproduto da indústria de papel e celulose.

## REFERÊNCIAS

- ABTCP, GUIA – Fornecedores&fabricantes celulose e papel 2020/2021. Disponível em  
<[http://www.guiacomprascelulosepapel.org.br/publicador/edicoes\\_impresas.php?ano=2020](http://www.guiacomprascelulosepapel.org.br/publicador/edicoes_impresas.php?ano=2020)>. Acesso em: nov/2021.
- ABTCP, GUIA – Congresso ABTCP 2020. Disponível em  
<[http://www.revistaopapel.org.br/edicoes\\_impresas/173.pdf](http://www.revistaopapel.org.br/edicoes_impresas/173.pdf)>. Acesso em:  
nov/2022.
- APHA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington DC: APHA, 2005.
- APHA. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 23. ed. Washington DC: APHA, 2017.
- BANU, J.R.; KAVITHA, S.; KANNAH, R.Y.; DEVI, T.P.; GUNASEKARAN, M.; KIM, S.H.; KUMAR, G. A review on biopolymer production via lignin valorization. **Bioresour Technol.** p. 290, ed. 121. 2019.
- BRASIL, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) **NBR ISO 17512-1**. Qualidade do Solo – Ensaio de fuga para avaliar a qualidade de solos e efeitos de substâncias químicas no comportamento. Ensaio com minhocas (*Eisenia fetidae Eisenia andrei*). 2011.
- CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J.; HAM-PICHAVANT, F.; CANSELL, F.; AYMONIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 298-307, 2011.
- CELULOSE ONLINE. 2017. Disponível em: <<https://www.celuloseonline.com.br/top-10-maiores-paises-produtores-de-papel-do-mundo/>>. Acesso em: Nov/ 2021
- CEMIN, A. **Extração, caracterização e utilização de lignina de *Eucalyptus grandis* na remoção do corante azul de metileno**. Tese de doutorado – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Caxias do Sul, 2019.
- CRUZ, G. *et al.* O nível de concentração de alumínio na água como fator de risco para o desenvolvimento da doença de Alzheimer. **Brazilian Journal of Health Review**, v. 3, n. 5, p. 15324-15339, 2020.

DAI, K.; PENG, X.; YANG, P.; LI, M.; TANG, C.; ZHUANG, W.; YING, H.; WU, J. Highly selective and efficient lignin-magnesium for removing cationic dyes from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. p. 104-283. 2020.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2005.

ECCEL, P. **Avaliação ecotoxicológica do residual de alumínio na água proveniente de uma estação de tratamento utilizando *Artemia salina* (Leach, 1819) como organismo-teste**. 2016. 19 f. Monografia (Bacharelado em Ciências Biológicas) – Instituto de Ciências da Saúde, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2016.

ECOTOXICOLOGIA, Departamento de ecologia. Disponível em: <[http://ecologia.ib.usp.br/portal/index.php?option=com\\_content&view=article&id=143&Itemid=419](http://ecologia.ib.usp.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=143&Itemid=419)>. Acesso em: nov/ 2021.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Pulping chemistry and technology**. Walter de Gruyter, v. 2, 2009.

FARIAS, F. V. **Lignina proveniente da produção de papel e celulose aplicada como floculante no tratamento de efluentes**. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro – SP, 2017.

FENG, Q.; GAO, B.; YUE, Q.; GUO, K. Flocculation performance of papermaking sludge-based flocculants in different dye wastewater treatment: Comparison with commercial lignin and coagulants. **Chemosphere**, v. 262, p. 128416, 2020.

GE, YUANYUAN; LI, ZHILI. Application of lignin and its derivatives in adsorption of heavy metal ions in water: a review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 5, p. 7181-7192, 2018.

THE GLOBAL PAPER MARKET: CURRENT REVIEW. **PG PAPER**. Disponível em: <<https://www.pgpaper.com/wp-content/uploads/2018/07/Final-The-Global-Paper-Industry-Today-2018.pdf>>. Acesso em: nov/2021.

GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**. v. 44, n. 8, p. 1737-1747, 2001.

HALYSH, V.; SEVASTYANOVA, O.; DE CARVALHO, D. M.; RIAZANOVA, A. V.; LINDSTRÖM, M. E.; GOMELYA, M. Effect of oxidative treatment on composition and

properties of sorbents prepared from sugarcane residues. **Industrial Crops & Products**. p. 139, ed. 111566, 2019.

JORGE, I. E. **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**. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Energias Renováveis) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**. v.92, ed. 6, p. 489–508, 2014.

LEMOES, K. S.; FILHO, S. Q. A.; CAVALLINI, G. S. Avaliação comparativa entre os coagulantes sulfato de alumínio ferroso e policloreto de alumínio para tratamento de água: estudo de viabilidade econômica. **DESAFIOS-Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 7, n. 1, p. 109-119, 2020.

MARZBALI, M. H.; MIR, A. A.; PAZOKI, M.; POURJAMSHIDIAN, R.; TABESHNIA, M. Removal of direct yellow 12 from aqueous solution by adsorption onto spirulina algae as a high-efficiency adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.5, ed. 2, p. 1946–1956, 2017.

MEIRELES, C. S. **Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia - MG, 2011.

MESCHEDE, D. K.; VELINI, E. D.; CARBONARI, C. A.; MORAES, C. P. **Teores de lignina e celulose em plantas de cana-de-açúcar em função da aplicação de maturadores**. Departamento de Produção Vegetal, Faculdade de Ciências Agrônomicas - FCA/UNESP, Botucatu-SP, 2012.

MISHRA, A.; BAJPAI, M. The flocculation performance of Tamarindus mucilage in relação à remoção de cuba e corantes diretos. **Bioresource Technology**. v. 97, ed. 8, p. 1055–1059, 2006.

MORAIS, S. A. L.; VELOSO, D. P.; NASCIMENTO, E. A. **Isolamento e análise estrutural de ligninas**. Química Nova, 1993.

NASCIMENTO, B. **Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia - MG, 2010.

NERY, Tatiana B.R.; LEITE, Janaína N.; JOSÉ, Nadia M. **Processo de extração e caracterização térmica da lignina kraft**. In: 12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol). Florianópolis, Santa Catarina, 2013

NUNES, J. A. Tratamento físico químico de águas residuárias industriais. **Gráfica Editora J. Andrade**. Aracaju, 6 ed, 2012.

OKUDA, Tetsuji *et al.* Removal of coagulant aluminum from water treatment residuals by acid. **Water research**, v. 60, p. 75-81, 2014

PADILHA, A. C. E.; NOGUEIRA, C. C.; SOUZA, S. D. F; OLIVEIRA, J. A; SANTOS, E. S. Organosolv lignin/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles applied as a  $\beta$ -glucosidase immobilization support and adsorbent for textile dye removal. **Industrial Crops & Products**. ed. 146, p. 112-167, 2020.

PUPPIM, Atila. **Detecção de gasolina adulterada pela técnica de TGA-FTIR**. 2015. 65 f., il. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Energia)—Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

RONDEAU, V.; COMMENGES, D.; JACQMIN-GADDA, H.; DARTIGUES, J. F. Relation between Aluminum Concentrations in Drinking Water and Alzheimer's Disease: An 8-year Follow-up Study. **American Journal of Epidemiology**. v. 152, p. 59-66, 2000.

ROUSSY, J.; CHASTELLAN, P.; VAN VOOREN, M.; GUIBAL, E. Treatment of ink-containing wastewater by coagulation/ flocculation using biopolymers. **Water SA**. v. 31, ed. 3, p. 369–376, 2005.

SANTOS. R. C. CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; CASTRO, R. V. O.; VIDAURRE, G. B.; TRUGILHO, P. F.; CASTRO, A. F. N. M. **Influência das propriedades químicas e da relação siringila/guaiacila da madeira de eucalipto na produção de carvão vegetal**. v. 26, ed. 2, 2016.

SAXENA, K.; BRIGHU, U. Comparison of floc properties of coagulation systems: Effect of particle concentration, scale and mode of flocculation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. ed 8, p. 104-311, 2020.

SILVA, D. C. V. R.; POMPEO, M.; PAIVA, T. C. B. **A Ecotoxicologia no contexto atual no Brasil**. In Ecologia de reservatórios e interface. Instituto de Biociências, São Paulo. p. 460, 2015.

SILVEIRA, G. E. **Sistema de Tratamento de Efluentes Industriais**. Universidade Federal Rio Grande do Sul. Trabalho de Conclusão de Graduação 2010.

SINPACEL. Dados do Setor. 2019. Disponível em  
<<https://www.sinpacel.org.br/dados-do-setor>>. Acesso em: nov/ 2021.

ZHANG, Y.; FATEHI, P. Periodate oxidation of carbohydrate-enriched hydrolysis lignin and its application as coagulant for aluminum oxide suspension. **Industrial Crops and Products**. ed. 130, p. 81–95. 2019. doi:10.1016/j.indcrop.2018.12.052.