



**UNICAMP**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

VITOR MACHADO VIANA CRUZ

ESTUDO DO COMPORTAMENTO QUÍMICO E FÍSICO DO  
LICOR NEGRO DE EUCALIPTO NO PROCESSO DE  
EXTRAÇÃO DA LIGNINA

CAMPINAS

2019

VITOR MACHADO VIANA CRUZ

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO QUÍMICO E FÍSICO DO  
LICOR NEGRO DE EUCALIPTO NO PROCESSO DE  
EXTRAÇÃO DA LIGNINA**

Dissertação de Mestrado apresentada  
à Faculdade de Engenharia Química  
da Unicamp como parte dos requisitos  
necessários para a obtenção do título  
de Mestre em Engenharia Química

**Orientador**

Prof. Dr. José Vicente Hallak Dangelo - FEQ | UNICAMP

**Coorientador**

Dr. Vinicius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira - PID | SUZANO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL  
DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DEFENDIDA PELO  
ALUNO VITOR MACHADO VIANA CRUZ E ORIENTADO  
PELO PROF. DR. JOSÉ VICENTE HALLAK DANGELO

CAMPINAS

2019

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

C889e Cruz, Vitor Machado Viana, 1994-  
Estudo do comportamento químico e físico do licor negro de eucalipto no processo de extração da lignina / Vitor Machado Viana Cruz. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: José Vicente Hallak d'Angelo.  
Coorientador: Vinicius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Lignina. 2. Licor negro. 3. Papel. 4. Celulose. 5. Viscosidade. I. D'Angelo, José Vicente Hallak, 1967-. II. Oliveira, Vinicius Bohrer Lobosco Gonzaga de. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** A study on the chemical and physical behavior of eucalyptus black liquor in a lignin extraction process

**Palavras-chave em inglês:**

Lignin

Black liquor

Paper

Pulp

Viscosity

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

José Vicente Hallak d'Angelo [Orientador]

Adriano Pinto Mariano

Marcelo Cardoso

**Data de defesa:** 30-07-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-3330-3150>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/0049996359988528>

Dissertação de Mestrado defendida por Vitor Machado Viana Cruz e aprovada em 30 de julho de 2019 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

---

**Prof. Dr. José Vicente Hallak Dangelo (Orientador) - FEQ\Unicamp**

---

**Prof. Dr. Adriano Pinto Mariano - FEQ\Unicamp**

---

**Prof. Dr. Marcelo Cardoso - DEQ\UFMG**

A Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA (Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese) e na Secretaria de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP.

## Resumo

A polpação *Kraft* é o processo mais utilizado para extrair celulose para produção de papel, sendo crucial para suprir a demanda crescente por papel. A polpação gera (um subproduto chamado licor negro) um resíduo chamado licor negro. O licor é uma mistura de uma fração orgânica (lignina, polissacarídeos, entre outros) e uma fração inorgânica (principalmente íon contendo sódio e enxofre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). O licor negro é regenerado na unidade de recuperação, e posteriormente da origem a um novo licor de cozimento. Geralmente a caldeira de recuperação é o maior gargalo deste processo, limitando a produção de celulose com base em sua capacidade de tratar licor negro. Uma alternativa para esse excesso é usar o licor em um processo para recuperar a lignina por meio de precipitação ácida, reduzindo a carga da caldeira, e aumentando a produção de celulose sem alterar a configuração do ciclo da recuperação química. A precipitação ácida da lignina foi estudada extensivamente, e ainda, uma grande parte dos estudos centraram-se em licores negros originados de coníferas e não angiospermas de clima tropical (por exemplo, *Eucalyptus grandis*) altamente difundida no Brasil. Como a madeira desempenha um papel vital na composição e nas propriedades físicas e químicas do fluido, estudos usando licores de coníferas não se aplicam a licores de madeira tropical. Considerando a importância da composição do licor ao estudar a recuperação da lignina, este estudo concentra-se em determinar a influência dos principais componentes do licor sobre suas propriedades físicas, visando um modelo preditivo para inferir a viscosidade do licor residual (filtrado) após a precipitação ácida da lignina, usando  $\text{CO}_2$ , a partir de outras propriedades de fácil medição, como massa específica, e sólidos totais. Analisou-se as seguintes propriedades de licor: massa específica (25 °C - 80 °C), teor de sólidos totais, pH, viscosidade (25 °C - 80 °C), e o impacto dos principais componentes dos licores. As amostras de processo foram coletadas em oito pontos diferentes do processo (lignina *Kraft*, licor negro diluído original; licor negro acidulado com pH 10,5, 10, 9,5, 9 e 8,5; e o primeiro filtrado da lignina *Kraft* em pH 8,5). Um método alternativo para medir a lignina Klason foi proposto e os resultados comparados com o do método padrão. Além de analisar os espectros de FTIR, e também inferir os principais grupos funcionais e possíveis contaminações a partir deles, determinou-se também o coeficiente de extinção da lignina. Os resultados mostraram que o conteúdo inorgânico influencia mais a densidade do que os sólidos totais e a viscosidade, um resultado significativo, especialmente quando se lida com o aumento da concentração de carbonato devido ao uso de  $\text{CO}_2$ . Diferentemente dos inorgânicos, a lignina, pode afetar mais os sólidos totais e a viscosidade. Os componentes inorgânicos e orgânicos afetam as propriedades físicas de forma diferente. Com base na caracterização física e química, e seu impacto na viscosidade, foi proposta uma correlação. A correlação produziu um modelo que explica o comportamento de viscosidade em diversos teores de lignina (140 – 408 g/kg de sólidos secos), faixa de temperaturas (25 °C – 80 °C), sólidos totais (26 %–32 %) e tensão de cisalhamento entre  $0 \text{ s}^{-1}$  –  $2000 \text{ s}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** lignina, licor negro, papel, celulose, viscosidade.

## Abstract

Kraft pulping is the most widespread process used to extract pulp for paper production, being a crucial piece fulfilling the escalating demand for paper. The pulping process generates a wastestream called black liquor. Black liquor is a mixture of an organic fraction (lignin) and an inorganic fraction (primarily  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Black liquor is recovered into a new cooking liquor in a recovery boiler. Currently, the recovery boiler is the major bottleneck of this process, limiting pulp production based on its capacity to treat black liquor. An alternative to process the excess of black liquor is to use part of this liquor in a process to recover lignin by means of an acid precipitation process, reducing boiler load while increasing pulp production without upgrading the chemical recovery cycle equipment. Lignin recovery by acid precipitation has been studied extensively, and yet, a large part of the studies have focused on black liquors originated from softwoods and not tropical-hardwoods (e.g., *Eucalyptus grandis*). Once the type of wood plays a vital role in the composition and consequently in the physical and chemical properties of black liquor, studies using softwoods liquors do not apply to tropical-hardwood liquors. Considering the importance of the liquor composition when studying the recovery of lignin, this study is focused not only in determining the influence of the main components of the liquor over its physical properties but also aims a predictive model to infer the viscosity of the residual liquor after lignin acid precipitation, using  $\text{CO}_2$ , from readily measuring properties as density, total solids, and pH. The experiments were carried out by analyzing the following liquor properties: density (25 °C, 50 °C and 80 °C), total solids content, pH, viscosity (25 °C, 50 °C and 80 °C), and measure the concentration and impact of the main components of the liquors. The process streams were collected in eight different locations (kraft lignin, original diluted black liquor; acidulated black liquor with pH 10.5, 10, 9.5, 9 and 8.5; and the first filtrate of kraft lignin at pH 8.5). An alternative method to determine Klason lignin was proposed and the results compared with the standard Klason method. Besides analyzing the FTIR spectra, and also drawing insights from it, the extinction coefficient for lignin was determined. The results have shown that the inorganic content influenced more the density than the total solids and viscosity, a significant result, especially when dealing with the rise in carbonate concentration due to the use of  $\text{CO}_2$ . Unlike the inorganics, lignin affected the total solids and viscosity to more than two orders of magnitude. It was observed that inorganic and organic components affect physical properties differently. Based on the physical and chemical characterization, and their impact on viscosity, a correlation was proposed. The correlation yielded a model that explained the viscosity behavior in various lignin contents (140 – 408 g/kg dry solids), temperatures range (25 °C – 80 °C), solid contents (26 % – 32 %) and shear stress between  $0 \text{ s}^{-1}$  –  $2000 \text{ s}^{-1}$ .

**Keywords:** lignin, black liquor, paper, pulp, viscosity.

*You get to choose your family!*

-Rupaul Charles

## Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por toda a graça alcançada durante essa linda jornada.

Agradeço também a todas as pessoas que abriram caminho e galgaram oportunidades para que no alto do meu privilégio eu pudesse usufruir pelas minhas conquistas.

Aos meus pais Margarida e Gilson faltam palavras para expressar o apoio incondicional às minhas escolhas durante toda a vida e especialmente nesse trabalho. Amo vocês além de tudo.

A toda minha família por serem seres incríveis, e principalmente as minhas tias que trouxeram luz durante toda essa caminhada. Não poderia deixar de enfatizar o papel da minha avó Maria no apoio emocional e de força durante toda a minha vida, o que não foi diferente no desenvolvimento desse trabalho. Perdas fazem parte da jornada, mas o legado deixado nunca será esquecido. Dedico esse trabalho ao meu avô Urias (vovô Filhinho) [*in memoriam*] e avó Olira [*in memoriam*], amo vocês.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Vicente, eu sou extremamente grato pela sinceridade e apoio desde o primeiro contato. A confiança construída ao longo desses dois anos foi fundamental para o meu crescimento profissional e pessoal. Ao meu coorientador Dr. Vinicius, pela confiança em compartilhar o ambiente industrial e em passar o conhecimento de forma sincera e didática.

Agradeço as amigas construídas na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp - FEQ ao longo desses dois anos, principalmente a Ana Cláudia pela irmandade sem cobrança e apoio incondicional nos melhores e piores momentos. Ao Vini e tia Dani por terem sido minha família em Americana durante minhas idas para trabalhar na cidade. Devo não só agradecer, mas também celebrar a amizade e parceria da minha amiga Mellyssa, responsável pelo suporte emocional e apoio na revisão do trabalho.

Aos funcionários da FEQ que ajudaram na criação de um ambiente saudável, em especial a Mara pelo carinho e parceria mais do que fundamental.

Ao Prof. Dr. Edvaldo Sabadini, do Instituto de Química da Unicamp - IQ, por ter gentilmente cedido o seu laboratório para a realização das medições da viscosidade. Ao Prof. Dr. José Roberto Guimarães, da faculdade de Engenharia Civil, pela disponibilização do equipamento para medição do carbonato de sódio.

Pelo apoio na pesquisa e fomento financeiro, agradeço a Suzano por ter dado o suporte que possibilitou a execução dessa pesquisa pioneira no país, valorizando a pesquisa como um todo, e principalmente o cenário nacional.

## Lista de Figuras

1.1	Os maiores produtores de celulose no mundo (adaptado de IBÁ, 2017). . . . .	19
2.1	Diagrama do processo de polpação <i>Kraft</i> (adaptado de PIOTTO 2003). . . . .	26
2.2	Ciclo de recuperação química (adaptado de ASSUMPÇÃO, 1988). . . . .	29
3.1	Integração das plantas químicas (adaptado de KIHLMAN, 2014). . . . .	34
3.2	Diagrama de blocos do processo LignoBoost (adaptado de KIHLMAN, 2014). . .	35
3.3	Diagrama de blocos do processo LignoForce (adaptado de KIHLMAN, 2014). . .	36
3.4	Diagrama de blocos do processo SRLP (adaptado de KIHLMAN, 2014). . . . .	37
4.1	Precusores primários das ligninas: (a) álcool p-cumarílico, (b) álcool coniferílico e (c) álcool sinapílico (adaptado de SIXTA, 2006). . . . .	42
4.2	Estrutura da lignina do <i>Eucalyptus globulus</i> (adaptado de EVTUGUIN e NETO, 2007). . . . .	43
4.3	Representação das amostras de lignina <i>Kraft</i> recebidas. . . . .	47
4.4	Espectros de FTIR: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3. . . . .	53
4.5	Espectro UV <sub>220–500</sub> da lignina <i>Kraft</i> alcalina para várias concentrações: (a) Lote #1, (b) Lote #2 e (c) Lote #3. . . . .	57
4.6	Concentrações de lignina <i>Kraft</i> alcalina pela absorbância da mesma em UV <sub>280</sub> : (a) Lote #1, (b) Lote #2 e (c) Lote #3. . . . .	58
5.1	Comportamento do licor negro (adaptado de CARDOSO <i>et al.</i> , 2009). . . . .	65
5.2	Estrutura do licor negro (adaptado de CARDOSO <i>et al.</i> , 2009). . . . .	67
5.3	Análise da reologia: (a) Comportamento reológico e (b) Curva de Fluxo. . . . .	68
5.4	Amostras analisadas. . . . .	70
5.5	Processo de amostragem dos licores intermediários. . . . .	71
5.6	Variação da massa específica em função do pH (a), (b) e (c), e da concentração de lignina (d), (e) e (f) para os Lote 1, Lote 2 e Lote 3. . . . .	77
5.7	Variação da massa específica em função do pH (a), (b) e (c), e da concentração de lignina (d), (e) e (f) para os Lote 1, Lote 2 e Lote 3. . . . .	79
5.8	Variação da massa específica com a temperatura em função do pH (a), (b) e (c), e da concentração de lignina (d), (e) e (f) para os Lote 1, Lote 2 e Lote 3. . . . .	81

5.9	Variação dos sólidos totais em função do pH (a), (b) e (c), e da concentração de lignina (d), (e) e (f) para os Lote 1, Lote 2 e Lote 3. . . . .	83
5.10	Comparação da variação dos sólidos totais entre as amostras sem e com a lignina precipitada em função do pH de coleta: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3. . . .	84
5.11	Comparação da variação dos sólidos totais entre as amostras sem e com a lignina precipitada em função concentração de lignina: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3.	85
5.12	Comportamento reológico do Licor Negro Diluído (LND) em diferentes temperaturas : (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3. . . . .	87
5.13	Comportamento reológico do filtrado (F) em diferentes temperaturas: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3. . . . .	88
5.14	Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 25 °C ( $10s^{-1}$ - $2000s^{-1}$ ): (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3. . . . .	89
5.15	Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 25 °C ( $10s^{-1}$ - $250s^{-1}$ ): (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3. . . . .	90
5.16	Variação da viscosidade dinâmica das amostras do processo com os sólidos totais: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3. . . . .	92
5.17	Variação da viscosidade dinâmica das amostras do processo com a concentração de lignina: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3. . . . .	93
5.18	Variação da viscosidade dinâmica em relação com temperatura: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3. . . . .	94
5.19	Variação da viscosidade dinâmica dos licores sintéticos: (a) Licor Sintético 1, (b) Licor Sintético 2. . . . .	96
5.20	Viscosidade dinâmica das soluções puras de sais de sódio: (a) $Na_2SO_4$ e (b) $Na_2CO_3$ . . . . .	97
5.21	Comparação da viscosidade dinâmica do licores sintéticos sem adição de sais (L1-L2) com os licores com adição de sais (LS3 - LS6): (a) LS3 e LS4, (b) LS5 e LS6. . . . .	98
6.1	Fluxograma da abordagem metodológica. . . . .	109
6.2	Ajuste das variáveis: (a) Considerando ST e T, (b) Considerando ST, T e CL. . . . .	110
6.3	Resíduos do modelo estatístico gerado. . . . .	112
6.4	Resíduos individuais do modelo estatístico gerado de cada lote: (a) Lote #1, (b) Lote #2 e (c) Lote #3. . . . .	112
A.1	Pesagem e secagem da lignina na determinação do teor de umidade. . . . .	117
A.2	Resfriamento em dessecador e determinação da massa de lignina seca. . . . .	117
A.3	Etapa de calcinação, resfriamento em dessecador e determinação de cinzas. . . . .	118
A.4	Pesagem da amostra para determinação da lignina Klason. . . . .	120
A.5	Etapa de pré-hidrolise com ácido sulfúrico 72 % por 1 h. . . . .	121
A.6	Hidrólise em autoclave por 1 h em temperatura final. . . . .	121
A.7	Preparação do aparato de determinação de lignina solúvel e insolúvel. . . . .	121
A.8	Separação da lignina insolúvel e solúvel por filtração a vácuo. . . . .	122

A.9	Determinação gravimétrica da lignina insolúvel da amostra. . . . .	122
A.10	Determinação da lignina solúvel por espectrofotometria UV. . . . .	123
A.11	HPLC Shimadzu utilizado na análise dos carboidratos. . . . .	125
A.12	Calibração com os padrões de carboidratos. . . . .	126
A.13	Preparação das amostras para injeção no equipamento. . . . .	126
A.14	Injeção da amostra no HPLC. . . . .	126
A.15	Tela do resultado da análise cromatográfica dos carboidratos. . . . .	127
A.16	Adição de ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) e água deionizada. . . . .	129
A.17	Hidrólise ácida com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> diluído em etapa única. . . . .	130
A.18	Equipamento utilizado na obtenção dos espectros de FTIR. . . . .	131
A.19	Determinação do espectro da lignina. . . . .	131
A.20	Limpeza do equipamento após cada análise. . . . .	132
A.21	Espectro obtido por meio da análise de FTIR. . . . .	132
A.22	Espectrofotômetro de varredura SPECTROstar Nano da BMG Labtech. . . . .	133
A.23	Preparação da solução matriz de hidróxido de sódio (NaOH). . . . .	134
A.24	Preparação das solução "mãe" de lignina. . . . .	135
A.25	Diluições para o preparo das soluções padrão de lignina. . . . .	135
A.26	Aferição do equipamento com a medição da solução branco. . . . .	136
A.27	Medição da absorbância das soluções diluídas de lignina. . . . .	136
A.28	Resultado obtido pelo software do equipamento. . . . .	137
A.29	Análise da determinação gráfica do coeficiente de absorvidade. . . . .	138
B.1	Calibração do pHmetro com soluções buffer padrão. . . . .	140
B.2	Medição do pH das amostras de licor. . . . .	140
B.3	Determinação da concentração de lignina nas amostras de processo. . . . .	141
B.4	Preparação da amostra e aparato. . . . .	143
B.5	Preparo da solução padrão de álcali. . . . .	144
B.6	TOC Shimadzu utilizado na análise. . . . .	145
B.7	Calibração do equipamento. . . . .	146
B.8	Preparo das soluções padrão de carbonato. . . . .	146
B.9	Medição das amostras de processo. . . . .	147
B.10	Finalização da análise. . . . .	147
B.11	Equipamento para determinação dos íons. . . . .	148
B.12	Equipamento para determinação dos íons. . . . .	149
B.13	Calibração do cromatógrafo iônico . . . . .	150
B.14	Calibração II do cromatógrafo iônico. . . . .	151
B.15	Medição das amostras de processo. . . . .	151
B.16	Medição das amostras de processo. . . . .	151
B.17	Equipamento para determinação dos íons. . . . .	152
B.18	Calibração do picnômetro com água em temperatura ambiente. . . . .	153
B.19	Aferição e pesagem da amostra em temperatura ambiente. . . . .	153
B.20	Calibração do picnômetro com água em temperatura ambiente. . . . .	154

B.21	Calibração, aferição e pesagem da amostra em outras temperaturas. . . . .	154
B.22	Identificação e pesagem da placa de Petri vazia. . . . .	155
B.23	Aferição, transferência e pesagem da amostra úmida. . . . .	156
B.24	Esquema de secagem das amostras na estufa à 105 °C. . . . .	156
B.25	Amostras no dessecador durante o resfriamento e posterior pesagem. . . . .	156
B.26	Reômetro Haake Mars III utilizado nos ensaios. . . . .	158
B.27	Etapas preliminares de preparação do equipamento. . . . .	159
B.28	Calibração do pistão de rotação sem o rotor. . . . .	159
B.29	Calibração do pistão de rotação com o rotor. . . . .	160
B.30	Preparação e encaixe do copo de medição. . . . .	160
B.31	Funcionamento do rotor e parâmetros da análise reológica. . . . .	161
B.32	Parâmetros utilizados para a obtenção das curvas de fluxo. . . . .	161
B.33	Procedimentos de preparação de amostras e exaustão. . . . .	162
B.34	Inicialização e captação de dados do equipamento. . . . .	162
B.35	Procedimentos finais após o término da análise. . . . .	163

\*

## Lista de Tabelas

2.1	Variação do tamanho da fibra por classificação. . . . .	24
2.2	Composição típica de madeiras coníferas e folhosas. . . . .	24
4.1	Participação dos diferentes precursores na lignina de diferentes espécies. . . . .	44
4.2	Análises e métodos utilizadas para o desenvolvimento da metodologia. . . . .	48
4.3	Teor de lignina e cinzas das amostras de acordo com método Klason padrão . . .	49
4.4	Teor de Carboidratos das amostras de acordo com o método Klason padrão . . .	50
4.5	Composição química das amostras de acordo com método Klason alternativo . .	51
4.6	Teor de Carboidratos das amostras de acordo com o método Klason alternativo .	51
4.7	Comparação entres os métodos Klason padrão e o Klason alternativo . . . . .	52
4.8	Classificação das bandas encontradas nos espectros de FTIR para os três lotes analisados. . . . .	54
4.9	Coefficientes de extinção para as ligninas dos três lotes analisados. . . . .	58
4.10	Comparação entre coeficientes de extinção obtidos com os da literatura para diferentes espécies. . . . .	59
5.1	Análises e métodos utilizadas para o desenvolvimento da metodologia. . . . .	71
5.2	Variação do pH das correntes do processo com a temperatura. . . . .	72
5.3	Principais componentes orgânicos nas amostras do processo (licores). . . . .	73
5.4	Eficiência de precipitação de cada lote analisado. . . . .	74
5.5	Principais componentes inorgânicos nas amostras do processo. . . . .	75
5.6	Principais componentes inorgânicos nas amostras do processo. . . . .	75
5.7	Dados da massa específica das correntes do processo a 25 °C. . . . .	76
5.8	Variação da massa específica das correntes do processo com a temperatura. . . .	80
5.9	Dados dos sólidos totais das correntes do processo. . . . .	82
5.10	Especificações e descrição dos licores sintéticos. . . . .	95
6.1	Valores para a viscosidade padrão da água. . . . .	110
6.2	Materiais e equipamentos utilizados na análise de Sulfato e outros íons. . . . .	111
6.3	Faixa do modelo experimental. . . . .	113
6.4	COMparação de valore preditos e experimentais para viscosidade. . . . .	113

A.1	Materiais e equipamentos utilizados na análise Klason Padrão. . . . .	116
A.2	Materiais e equipamentos utilizados na análise Klason Padrão. . . . .	120
A.3	Materiais e equipamentos utilizados na análise Klason Padrão. . . . .	125
A.4	Materiais e equipamentos utilizados na análise Klason Alternativo . . . . .	129
A.5	Materiais e equipamentos utilizados na análise FTIR. . . . .	130
A.6	Materiais e equipamentos utilizados na análise Klason Padrão . . . . .	133
A.7	Estimativa de volumes para diluição da solução padrão. . . . .	135
B.1	Materiais e equipamentos utilizados na análise de pH. . . . .	139
B.2	Materiais e equipamentos utilizados na análise da concentração de Lignina - $UV_{280}$ .141	
B.3	Materiais e equipamentos utilizados na análise de álcali residual. . . . .	143
B.4	Materiais e equipamentos utilizados na análise de Carbonato de Sódio. . . . .	145
B.5	Estimativa de volumes para diluição da solução padrão. . . . .	147
B.6	Materiais e equipamentos utilizados na análise de Sulfato e outros íons. . . . .	149
B.7	Materiais e equipamentos utilizados na análise Klason Padrão . . . . .	152
B.8	Massa específica da água para as temperaturas de trabalho. . . . .	155
B.9	Materiais e equipamentos utilizados na análise da viscosidade. . . . .	157

\*

## Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>10</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>14</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>19</b>
1.1 Objetivos . . . . .	20
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>22</b>
<b>2 Processo de Polpação <i>Kraft</i></b>	<b>23</b>
2.1 Madeira: Origem e Constituintes . . . . .	23
2.2 Extração de Celulose . . . . .	24
2.3 Ciclo de Recuperação Química . . . . .	26
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>31</b>
<b>3 Extração da Lignina do Licor Negro</b>	<b>33</b>
3.1 Indústria <i>Kraft</i> : Biorrefinarias . . . . .	33
3.2 Processos de extração de Lignina: Precipitação Ácida . . . . .	34
3.2.1 LignoBoost . . . . .	34
3.2.2 LignoForce . . . . .	35
3.2.3 SLRP . . . . .	36
3.2.4 Extração de Lignina: Perspectiva Nacional . . . . .	38
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>39</b>
<b>4 Lignina <i>Kraft</i>: Teoria e Métodos de Caracterização</b>	<b>41</b>
4.1 Lignina: Propriedades, Caracterização e Aplicações . . . . .	41
4.1.1 Aplicações . . . . .	44
4.1.2 Teor de Lignina: Método Klason e $UV_{Vis}$ . . . . .	45
4.2 Materiais e Métodos . . . . .	47
4.3 Resultados e Discussão . . . . .	48
4.3.1 Método Padrão: Teor de Lignina, Carboidratos e Cinzas . . . . .	49

4.3.2	Teor de Lignina: Métodos Klason Alternativo . . . . .	50
4.3.3	Teor de Lignina: Comparação dos Métodos Klason . . . . .	52
4.3.4	FTIR: Grupos Funcionais e Classificação . . . . .	52
4.3.5	Coeficiente de Extinção: Teor de Lignina em Solução . . . . .	56
4.4	Conclusão . . . . .	59
4.5	Trabalhos Futuros . . . . .	60
<b>Referências Bibliográficas</b>		<b>61</b>
<b>5</b>	<b>Propriedades Físicas e Químicas do Licor Negro:</b>	
	<b>Impacto da Extração de Lignina</b>	<b>64</b>
5.1	Licor Negro como Matéria-Prima: Estudo das Propriedades . . . . .	65
5.1.1	Viscosidade do Licor Negro . . . . .	67
5.2	Correntes do Processo: Propriedades Físicas e Químicas . . . . .	68
5.3	Materiais e Métodos . . . . .	69
5.4	Resultados e Discussões . . . . .	72
5.4.1	pH . . . . .	72
5.4.2	Composição Química dos Licores . . . . .	73
5.4.2.1	Composição Orgânica . . . . .	73
5.4.2.2	Composição Inorgânica . . . . .	74
5.4.3	Massa Específica . . . . .	76
5.4.3.1	Influência da Temperatura . . . . .	80
5.4.4	Sólidos Totais . . . . .	82
5.4.5	Viscosidade . . . . .	86
5.4.5.1	Variação em Relação a Taxa de Cisalhamento . . . . .	86
5.4.5.2	Variação em Relação ao Sólidos Totais . . . . .	91
5.4.5.3	Variação em Relação a Temperatura . . . . .	94
5.4.5.4	Influência da Composição . . . . .	95
5.5	Conclusão . . . . .	99
5.6	Trabalhos Futuros . . . . .	99
<b>Referências Bibliográficas</b>		<b>101</b>
<b>6</b>	<b>Correlação para a Viscosidade</b>	<b>104</b>
6.1	Correlação da Viscosidade do Licor Negro: Modelos Preditivos . . . . .	105
6.2	Materiais e Métodos . . . . .	108
6.2.1	Definição das Propriedades de Correlação . . . . .	109
6.2.2	Análise Estatística: Construção do Modelo . . . . .	110
6.3	Resultados e Discussões . . . . .	111
6.3.1	Modelo Proposto . . . . .	111
6.3.2	Aplicação do Modelo . . . . .	113
6.4	Conclusão . . . . .	113
6.5	Trabalhos Futuros . . . . .	114

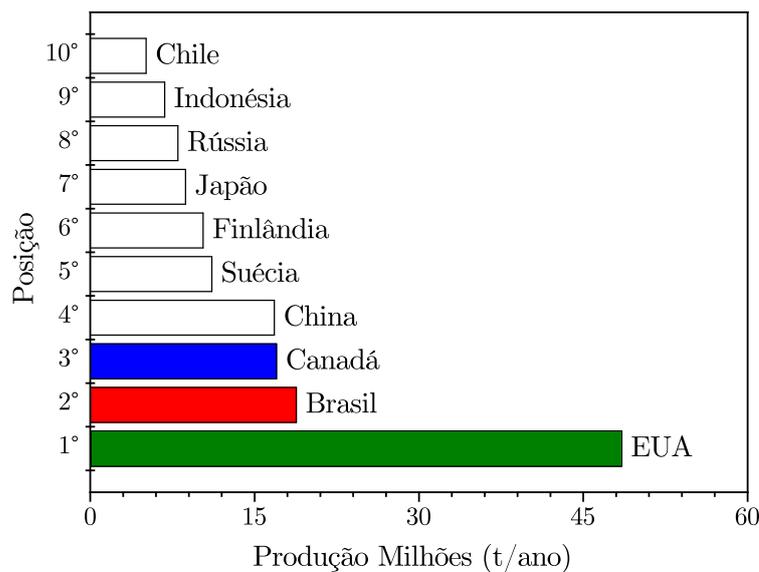
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>115</b>
<b>A Métodos e Procedimentos: Capítulo 4</b>	<b>116</b>
A.1 Teor de Umidade e de Cinzas . . . . .	116
A.2 Determinação do Teor de Lignina e Carboidratos . . . . .	119
A.2.1 Método Klason: Teor de Lignina e Carboidratos . . . . .	119
A.2.2 Método Klason Proposto (Alternativo) . . . . .	128
A.3 Determinação do Espectro FTIR . . . . .	130
A.4 Determinação do Coeficiente de Extinção . . . . .	132
<b>B Métodos e Procedimentos: Capítulo 5</b>	<b>139</b>
B.1 pH . . . . .	139
B.2 Composição Orgânica . . . . .	140
B.2.1 Concentração de Lignina: $UV_{vis}280nm$ . . . . .	140
B.2.2 Concentração de Carboidratos . . . . .	142
B.3 Composição Inorgânica . . . . .	142
B.3.1 Álcali Residual . . . . .	142
B.3.2 Concentração de Carbonato . . . . .	144
B.3.3 Concentração dos Íons Sulfato, Sódio, Potássio e Cloreto . . . . .	148
B.4 Massa Específica . . . . .	152
B.5 Sólidos Totais . . . . .	155
B.6 Viscosidade . . . . .	157

# Capítulo 1

## Introdução

A inovação aliada à produtividade sempre foi o forte da indústria de celulose e papel, principalmente na melhoria de processos e no aumento da eficiência de extração da polpa para posterior produção de papel. Em um contexto histórico, a indústria de celulose no Brasil surgiu nos anos 40, estimulada e custeada pela indústria de papel. Antes de 1940, quase toda a celulose era importada, principalmente pelo fato da atividade florestal no país e a indústria de papel serem desvinculadas. Em 1960, 70% da celulose consumida já era produzida pelo país. Nos anos subsequentes, houve produções excedentes, dando início às exportações (SPEROTTO, 2012).

O Brasil, além de abastecer o mercado doméstico, exporta produtos principalmente para países da América Latina, União Europeia e América do Norte. Em 2017, o INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES-IBÁ (2017) divulgou dados do setor de celulose e papel referente à 2016, em que o Brasil ocupou a 2ª posição em volume de celulose produzido em processos de polpação química, como pode ser observado na Figura 1.1:



**Figura 1.1:** Os maiores produtores de celulose no mundo (adaptado de IBÁ, 2017).

Em 2015, considerando o ano base, a receita bruta do setor de celulose, totalizou R\$ 69 bilhões, o que representa 6% do Produto Interno Bruto Industrial (PIBI). No mesmo ano, a

produção de celulose no Brasil foi de 17,37 milhões de toneladas/ano, representando um crescimento de 5,5% em relação a 2014. Em 2016, a produção foi de 18,591 milhões de toneladas/ano, o que representou um crescimento anual de 7%. Esse crescente aumento de produção de polpa cria várias demandas no setor, como o desenvolvimento de novas tecnologias e o entendimento do seu processo e cadeia produtiva.

Predominantemente químico, e sendo o processo de polpação mais difundido no Brasil e no mundo, a polpação *Kraft* consome uma grande quantidade de compostos inorgânicos. Os principais são compostos de base sódica, como o hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), utilizados no licor de cozimento para digerir a matéria-prima e extrair a celulose. O processo também é conhecido pela sua capacidade de recuperação, tanto dos compostos inorgânicos, quanto da matéria orgânica residual, no chamado ciclo de recuperação química. Após a recuperação da polpa, o licor de cozimento ainda contém a matéria orgânica residual e os compostos de sódio, sendo industrialmente chamado de licor negro (SIXTA, 2006).

O ciclo visa evaporar e queimar o licor negro, gerando vapor em uma caldeira a partir da queima da matéria orgânica residual da madeira, predominantemente lignina, e retornando os compostos inorgânicos para o processo. Entretanto, as grandes indústrias de celulose de polpação *Kraft* têm gerado mais licor negro do que pode ser processado nos evaporadores e queimado na caldeira. Dentre as alternativas que surgiram para processar o excedente, a recuperação da lignina contida no licor negro para a obtenção de novos produtos tem se mostrado mais promissora.

Alguns estudos dos processos de recuperação de lignina (BJÖRK *et al.*, 2015; WALLMO *et al.*, 2009; TOMANI *et al.*, 2011), envolvem principalmente o produto extraído do licor negro de coníferas e suas propriedades, visando o seu beneficiamento e aplicações para comercialização. Outros trabalhos (DURRUTY *et al.*, 2017; DURRUTY, 2014; ZHU, 2013, 2015) têm o objetivo de analisar a eficiência da filtração e o rendimento da recuperação. Entretanto, a grande maioria dos estudos foca em licores negros de espécies de clima frio (coníferas), cenário esse que não se aplica ao Brasil, onde o clima tropical favorece o cultivo do eucalipto. Considerando o impacto da madeira nas propriedades do licor e da lignina extraída, existe uma lacuna na literatura sobre as propriedades físicas e químicas do licor negro de eucalipto no contexto do processo de recuperação da lignina e das correntes que derivam do mesmo. Principalmente trabalhos que focam no desenvolvimento de uma metodologia de análise da viscosidade e densidade do licor, e como a mesma varia em função da composição e parâmetros operacionais.

Essencialmente, o trabalho desenvolve uma literatura de base sobre as correntes do processo de precipitação e como ocorre a integração das plantas de extração da lignina com processo *Kraft*.

## 1.1 Objetivos

O trabalho em desenvolvimento tem como objetivo principal medir e correlacionar propriedades físico-químicas de correntes do processo de recuperação da lignina a partir do licor negro de eucalipto, obtendo dados que possibilitem o entendimento do impacto dessas propriedades no processo e o desenvolvimento de um modelo preditivo para a viscosidade a partir das demais

propriedades. Serão avaliadas as seguintes correntes do processo:

além disso, foram determinadas também a viscosidade de amostras sintéticas de licor negro (licores modelo), para avaliar a influência do sulfato de sódio e carbonato de sódio sobre a propriedade medida. Para a concretização do objetivo geral da proposta, deve-se levar em conta os objetivos específicos, os quais foram divididos em capítulos, nos quais cada objetivo é atingido de forma individual para sequência a uma narrativa das propostas apresentadas. Os objetivos específicos e a divisão dos capítulos são apresentados a seguir:

- **Capítulo 2:** Apresentar uma fundamentação teórica sobre o processo *Kraft* em um contexto operacional e de mercado, evidenciando a sua importância no cenário nacional e mundial. Esta fundamentação do processo *Kraft* de polpação é essencial, uma vez que o licor negro, um subproduto desse processo é a matéria-prima utilizada para a recuperação da lignina.
- **Capítulo 3:** Colocar em perspectiva como ocorre a integração dos processos de extração de lignina nas fábricas de polpação *Kraft*, bem como apresentar os processos de recuperação de lignina existentes no mercado e uma perspectiva nacional em relação ao tema.
- **Capítulo 4:** Apresentar uma revisão bibliográfica de estudos sobre as principais características da lignina, fazendo um comparativo com a lignina *Kraft* de eucalipto. Propor um método simplificado para a determinação da lignina Klason, bem como apresentar a metodologia da determinação do coeficiente de absorvidade da lignina e outras caracterizações secundárias.
- **Capítulo 5:** Determinar os dados das seguintes propriedades física-químicas para as correntes do processo de extração da lignina em estudo: massa específica (25 °C - 80 °C), teor de sólidos totais, pH (25 °C - 80 °C), viscosidade (25 °C - 80 °C), tensão superficial, elevação do ponto de ebulição, extrativos, teor de carboidratos, teor de sulfato de sódio, teor de carbonato de sódio, álcali residual e principais íons metálicos.
- **Capítulo 6:** Correlacionar os dados da viscosidade utilizando modelos estatísticos com ajuste de parâmetros, de modo que a viscosidade, propriedade de maior dificuldade de medição e maior custo de análise, possa ser inferida a partir das variáveis mais facilmente medidas e/ou de menor custo. Assim, o modelo obtido pode ser utilizado para cálculos de projeto e melhorias operacionais do processo de extração da lignina; validar os modelos obtidos utilizando um novo conjunto de amostras, no qual serão comparados os valores reais dos resultados das análises com os preditos pelas equações.

Partindo da necessidade de se investigar e construir um panorama sobre os fundamentos necessários para atingir o objetivo principal do presente estudo, o próximo capítulo aborda a importância do processo *Kraft*, da madeira como matéria-prima, bem como todas as etapas para a recuperação do licor negro no ciclo de recuperação química.

## Referências Bibliográficas

- BJÖRK, M., RINNE, J., NIKUNEN, K., et al., 2015, “Successful start-up of lignin extraction at Stora Enso Sunila mill”, *6th Nordic Wood Biorefinery Conference*, pp. 185–192.
- DURRUTY, J., 2014, “Studies on LignoBoost lignin and the influence of ionic strength”, .
- DURRUTY, J., SEWRING, T., SCHNEIDER, H., et al., 2017, “Filtration properties of kraft lignin: The influence of xylan and precipitation conditions. - OPEN ACCESS”, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, v. 32, n. 04, pp. 508–526. ISSN: 0283-2631. doi: 10.3183/NPPRJ-2017-32-04-p508-526. Disponível em: <<http://www.npprj.se/html/xml/toc10246.html>>.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES-IBÁ, 2017, “Relatório 2017”, p. 80.
- SIXTA, H., 2006, *Kraft pulping kinetics*. ISBN: 9783527309993.
- SPEROTTO, F. Q., 2012, “A expansão do setor de celulose de mercado no Brasil : condicionantes e perspectivas Características e panorama atual do setor”, pp. 85–100.
- TOMANI, P. E. R., AXEGÅRD, P., BERGLIN, N., et al., 2011, “Integration of Lignin Removal Into a Kraft Pulp Mill and Use of Lignin As a Biofuel”, *Cellulose Chem. Technol.*, v. 2, n. 5, pp. 533–540. ISSN: 05769787.
- WALLMO, H., WIMBY, M., LARSSON, A., 2009, “Increase production in your recovery boiler with LignoBoost - Extract valuable lignin for biorefinery production and replacement of fossil fuels”, *TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference 2009 - Innovations in Energy, Fiber and Compliance*, v. 4, pp. 2568–2593. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77951982825&partnerID=40&md5=0d9791807a60ef5e01346adfee566f8b>>.
- ZHU, W., 2013, “Equilibrium of Lignin Precipitation The Effects of pH, Temperature, Ion Strength and Wood Origins Equilibrium of Lignin Precipitation”, *Telephone +*, v. 46, n. 0, pp. 31–772.
- ZHU, W., 2015, *Precipitation of Kraft Lignin Yield and Equilibrium*. ISBN: 9789175971889.

# Capítulo 2

## Processo de Polpação *Kraft*

Um dos principais atrativos do processo de polpação *Kraft* está a sua capacidade de recuperação dos compostos inorgânicos utilizados no processo, além de ser, dentre os processos de extração, o que menos degrada a fibra de celulose extraída da madeira, conferindo mais resistência e oportunidades de aplicação para a polpa extraída. Por ser predominantemente um processo químico, o mesmo consome uma grande quantidade de produtos inorgânicos. Os principais compostos inorgânicos utilizados são compostos de base sódica, como o hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), utilizados no licor de cozimento para digerir a madeira e extrair a celulose (SIXTA, 2006).

Apesar da celulose ser encontrada em outros materiais, como algodão, bambu e rejeitos de indústria têxtil, a madeira ainda é a principal fonte de celulose disponível e utilizada no processo *Kraft*. Entretanto há variáveis que devem ser consideradas quando se trata de madeira, pois a espécie e origem, bem como condições de cultivo, clima e tempo de corte, exercem uma influência desde o balanço químico até a qualidade da polpa extraída no processo (SIXTA, 2006; ASSUMPÇÃO, 1988).

No presente capítulo são apresentadas de forma bem objetiva todas as etapas do processo de polpação *Kraft*, desde o preparo da principal matéria-prima (madeira) até o produto final, a celulose.

### 2.1 Madeira: Origem e Constituintes

As espécies de madeira utilizadas na polpação *Kraft* se encaixam em duas categorias, a do tipo *hardwood* (folhosas ou angiospermas) e *softwood* (coníferas). Inicialmente, a maior quantidade de polpa e celulose produzidas era de coníferas, principalmente por ser favorável a climas frios, como dos Estados Unidos e norte da Europa, onde se desenvolveram os primeiros processos de polpação em escala industrial. Entretanto, houve um gradual aumento no consumo de folhosas, evidentemente devido a fatores econômicos, sendo taxa de crescimento da planta e custo de cultivo menores se comparados com as coníferas (PEPE, 2011; SIXTA, 2006).

A América do Sul possui a maior reserva de folhosas do mundo, pois o clima quente e tropical favorece seu cultivo. No Brasil, a espécie de folhosa mais utilizada para a polpação é o eucalipto, que se mostra líder não só no setor nacional, mas se destaca em nível mundial

com baixo custo de cultivo em relação ao crescimento e volume gerado de madeira em relação a outros países. A título de comparação, o volume gerado por países desenvolvidos como os Estados Unidos (que utilizam majoritariamente coníferas) é 90% menor, variando entre 2 m<sup>3</sup> e 4 m<sup>3</sup> hectare/ano, fazendo com que países da América do Sul possuam o maior estoque de madeira do tipo folhosa(SIXTA, 2006).

Segundo PEPE (2011), apesar das vantagens de crescimento, ciclo produtivo e quantidade de celulose disponível nas folhosas, há desvantagens na qualidade da polpa extraída das principais espécies que compõem essa macro categoria biológica em relação às coníferas. Na Tabela 2.1 é apresentada a classificação em relação ao tamanho da fibra:

**Tabela 2.1:** Variação do tamanho da fibra por classificação.

Classificação	Tamanho da Fibra
Coníferas	2-5 mm (fibra longa)
Folhosas	1-2 mm (fibra curta)

**Fonte:** Adaptado de PEPE (2011).

Ainda que muito difundida, as madeiras de fibra curta são objeto de pesquisa de poucos trabalhos quando comparados com o grande número de estudos realizados com madeiras de fibra longa. O tamanho das fibras da madeira impacta na aplicação da polpa de celulose e no papel a ser produzido a partir da mesma. A origem da planta é outro fator de impacto, principalmente na quantidade e qualidade dos constituintes da mesma. Na Tabela 2.2 é apresentada a composição em porcentagem mássica para as coníferas e folhosas.

**Tabela 2.2:** Composição típica de madeiras coníferas e folhosas.

Constituintes	Coníferas	Folhosas
Lignina	2-9 %	21 %
Hemicelulose	28 %	34 %
Celulose	43 %	45 %

**Fonte:** Adaptado de FREDERICK (1997).

É possível perceber que há uma variação do teor de cada componente, sendo a lignina a que apresenta a maior variação. Além da celulose, que é encaminhada para a fabricação de papel, os outros macro componentes presentes na madeira, como a lignina e a hemicelulose, exercem papéis bem definidos e fundamentais no processo de extração da polpa, principalmente no ciclo de recuperação química.

## 2.2 Extração de Celulose

Segundo D'ALMEIDA *et al.* (2013), o processo *Kraft* se difere dos processos alcalinos convencionais pelo fato do licor de cozimento, responsável por separar as fibras de celulose da lignina,

utilizar originalmente uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) para acelerar o processo de deslignificação da madeira. Outros compostos inorgânicos de sódio como, carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), tiosulfato de sódio (NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) e sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), também podem ser encontrados com frequência no licor de cozimento (recuperado), porém não afetam as reações de interesse.

O licor de cozimento é produzido em laboratório pela diluição do NaOH e Na<sub>2</sub>S em solução aquosa. Todavia, em um cenário industrial, o licor é obtido por meio da recuperação dos compostos inorgânicos no ciclo de recuperação química. Sendo ambientalmente e economicamente favoráveis, a natureza cíclica das etapas de regeneração do licor de cozimento é característica do processo *Kraft* (SIXTA, 2006).

A madeira é descascada e as toras obtidas são alimentadas em um picador que as reduz a cavacos, os quais são enviados para um digestor, no qual o licor de cozimento, denominado licor branco é alimentado junto com os cavacos. Os digestores operam em uma faixa de pressão de 7 - 10 bar e a uma faixa de temperatura que varia de 170 °C a 180 °C. O processo de digestão da madeira pode ser por batelada (2 a 5 horas por batelada) ou contínuos (D'ALMEIDA *et al.*, 2013).

Após o cozimento, a polpa de celulose é obtida juntamente com uma solução líquida, que é um produto secundário chamado licor negro. O subproduto obtido, contém lignina extraída durante a digestão da madeira, mais a porção residual dos compostos inorgânicos que não foram consumidos no processo de cozimento. Levando esse nome devido à sua coloração escura, o licor negro é removido da polpa após uma lavagem em contracorrente. A polpa é encaminhada para a etapa de branqueamento e o licor negro segue para o ciclo de recuperação química (SIXTA, 2006; D'ALMEIDA *et al.*, 2013).

D'ALMEIDA *et al.* (2013) descrevem que o processo de branqueamento da polpa lavada envolve uma etapa de espessamento e filtração em grades e calhas para sedimentar lascas de madeira não cozidas. A polpa livre de sedimentos, é espessada e branqueada em diferentes estágios com dióxido de cloro ou peróxido de hidrogênio agindo como fontes oxidantes, seguido de neutralização e aumento de alvura com hipoclorito de cálcio. Apesar de existirem plantas químicas que são livres de compostos químicos a base cloro no processo, o uso dos compostos inorgânicos a base desse elemento químico ainda são uma realidade em grande maioria das fábricas de polpação *Kraft*.

Após atingida a alvura almejada, a polpa celulósica passa por outra sequência de lavagem e enfim segue para a etapa de secagem e enfiamento. Se a empresa possuir uma planta de fabricação de papel integrada, a polpa lavada é encaminhada diretamente para a produção do mesmo.

Na Figura 2.1 estão ilustradas as etapas do processo de polpação em forma de um diagrama de blocos de processo proposto por PIOTTO (2003):

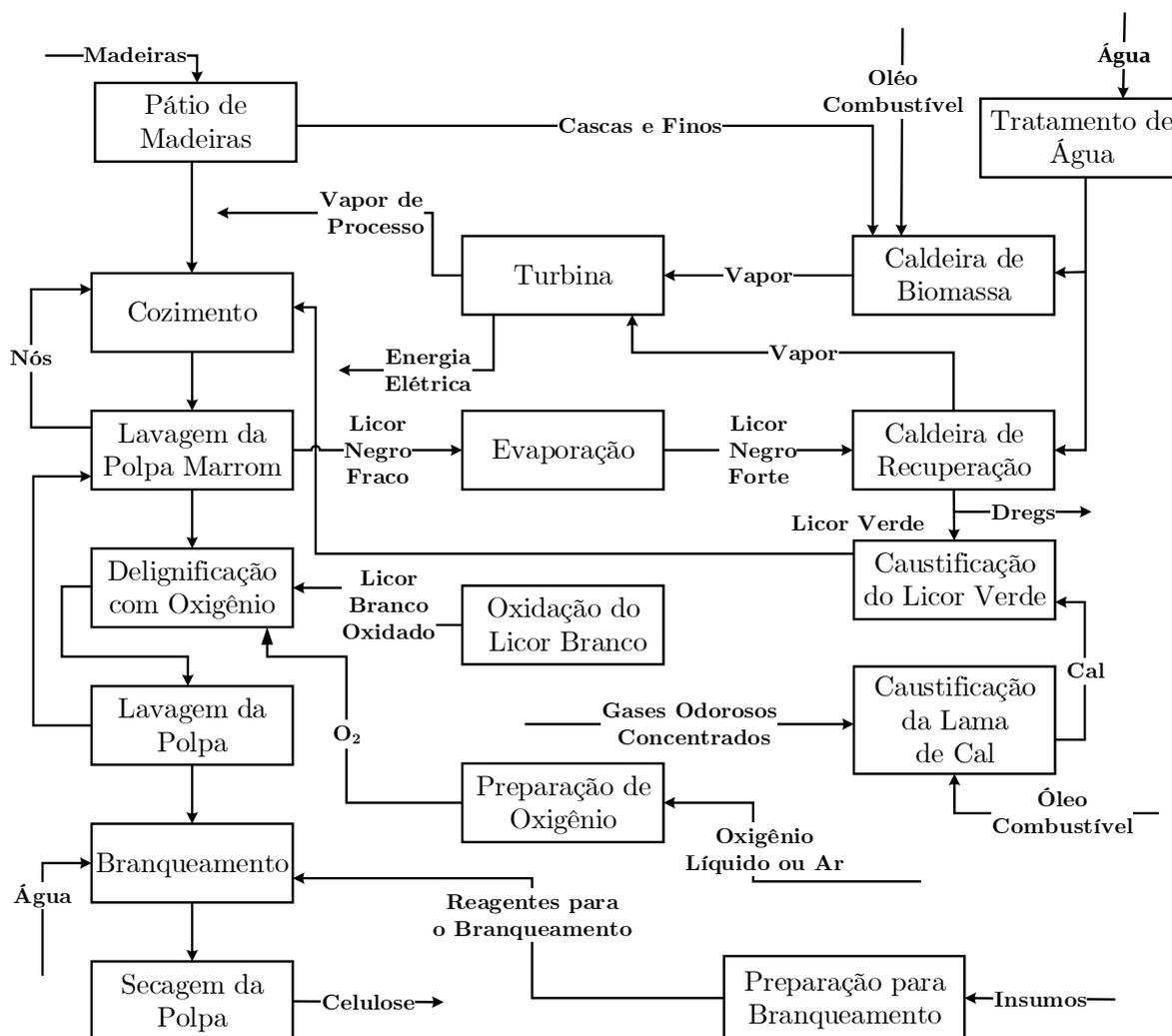


Figura 2.1: Diagrama do processo de polpação *Kraft* (adaptado de PIOTTO 2003).

Sendo o processo que se mostra mais eficiente na extração da polpa celulósica, o processo *Kraft* também se mostra rentável e vantajoso no âmbito econômico e ambiental, reaproveitando os compostos que estão presentes no licor negro no ciclo de recuperação química.

### 2.3 Ciclo de Recuperação Química

O licor negro que é o subproduto da digestão da madeira e segue para o chamado ciclo de recuperação química é de grande importância não só para o balanço químico do processo, mas também para o balanço energético, econômico e de sustentabilidade da fábrica.

Desta forma, para se ter um ciclo de recuperação eficiente dentro do processo *Kraft*, o mesmo deve ser capaz de suprir as seguintes demandas segundo D'ALMEIDA *et al.* (2013):

- I- Ser capaz, a partir do licor negro, de produzir licor de cozimento com perdas mínimas e composição adequada à sua reutilização;
- II- Produzir vapor para diversas operações, como cozimento, branqueamento, secagem e principalmente para a geração de energia elétrica;

### III- Eliminar parte dos efluentes poluidores.

O processo de recuperação do licor negro começa com a lavagem da polpa. O licor é diluído à medida que é retirado com a água de lavagem, tornando-se um licor negro fraco, com uma concentração de 14 - 17 % de sólidos, dos quais um terço de compostos inorgânicos e dois terços de orgânicos extraídos da madeira. O licor negro fraco deve então passar por um processo de evaporação e ser concentrado acima de 60 % em massa de sólidos, de forma a se tornar um licor negro forte e seguir para a queima na caldeira de recuperação (ASSUMPÇÃO, 1988; BONIFACE, 1992).

A concentração desse licor fraco ocorre nos chamados evaporadores de múltiplo efeito. Uma bateria moderna de evaporadores consiste em seis efeitos, onde o licor com baixa concentração de sólidos é alimentado na parte inferior do sexto efeito do evaporador e ascende até o topo, sendo classificado como evaporador de filme ascendente (do inglês *rising film*). Em contracorrente, é alimentado vapor d'água na parte superior do casco por onde flui a corrente de licor a ser concentrado. O processo ocorre de forma sequencial para cada efeito até a concentração desejada do mesmo no primeiro efeito. A evaporação assegura o uso do calor latente da água evaporada em um estágio ao próximo efeito, e desta forma suprir a demanda de energia, resultando em uma alta eficiência energética (EMPIE, 2009; VENKATESH e NGUYEN, 1992).

O licor negro forte, resultante do processo de evaporação, apresenta, além da cor negra, uma alta viscosidade, diferentemente da solução líquida no início do processo. A massa viscosa resultante é deficiente em alguns compostos inorgânicos originais do licor de cozimento, os quais precisam ser repostos. A principal reposição, a de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), é feita para suprir as perdas de sódio e enxofre, ocorrendo antes da entrada do licor concentrado para a queima na caldeira de recuperação; considerada a etapa mais vital do ciclo e recuperação (ASSUMPÇÃO, 1988).

No processo de queima das substâncias orgânicas no licor concentrado são produzidos dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e calor, como apresentado na Reação 2.3.1 Segundo GRACE (1997) a caldeira de recuperação utiliza o calor dos sólidos do licor negro integralmente para produção de vapor de alta pressão para suprir as demandas energéticas da fábrica.



Dentre as principais funções da caldeira de recuperação, a produção de sulfeto de sódio a partir da redução do sulfato de sódio presente no licor negro concentrado é uma das mais importantes para o balanço químico. Existem duas possíveis reações de redução do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a primeira (menos endotérmica) na qual o produto da reação é dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), e a segunda (mais endotérmica) sendo o monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), como se pode verificar nas Reações 2.3.2 e 2.3.3 (GRACE, 1997):

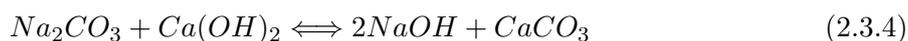




Os compostos inorgânicos ( $Na_2S$  e  $Na_2CO_3$ ), fruto das reações supracitadas, dão origem a uma massa de fundido que se deposita no fundo da caldeira. Esse fundido é industrialmente denominado pelo termo em inglês *smelt* (SIXTA, 2006).

O *smelt* é enviado ao tanque de dissolução, onde é formada uma solução denominada licor verde, que além das substâncias químicas presentes no fundido dissolvido, contém sulfeto de ferro na forma coloidal, sendo este o responsável por conferi-lhe a cor característica (ASSUMPCÃO, 1988; SHREVE e BRINK, 1997).

O licor verde formado deve ser filtrado e clarificado, para eliminar impurezas insolúveis, e posteriormente é submetido à reação de caustificação, em que se reage hidróxido de cálcio (cal hidratada) com o carbonato de sódio, formando hidróxido de sódio e carbonato de cálcio, conforme reação reversível apresentada na Reação 2.3.4 (D'ALMEIDA *et al.*, 2013; SIXTA, 2006).



O carbonato de cálcio decanta em forma de lama de  $CaCO_3$  e é posteriormente enviada a sedimentadores e filtros para a separação do sobrenadante. Posteriormente a lama segue para a queima em fornos rotatórios (fornos de cal), regenerando o óxido de cálcio e liberando dióxido de carbono, como pode ser visto na Reação 2.3.5 (D'ALMEIDA *et al.*, 2013):

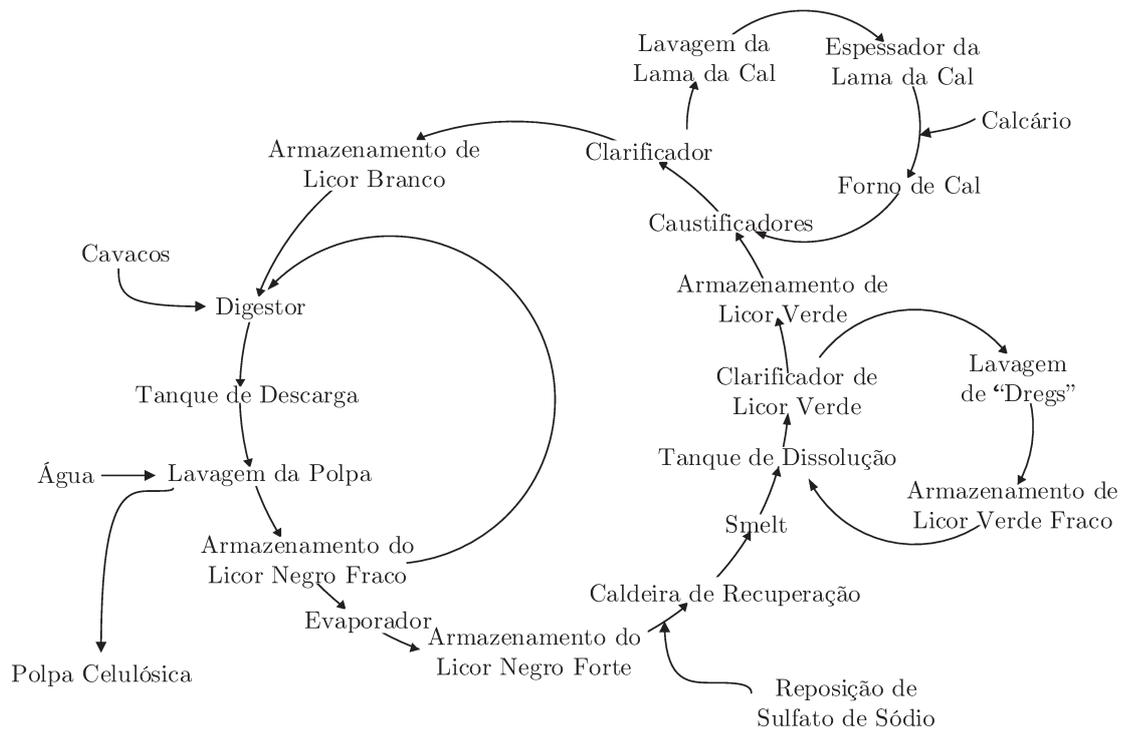


O óxido de cálcio formado reage com água, formando o hidróxido de cálcio, que é reutilizado na etapa de caustificação do licor verde, de acordo com reação presente na Reação 2.3.6 (D'ALMEIDA *et al.*, 2013):



O produto de interesse final do ciclo é o licor branco regenerado que será novamente inserido no ciclo de cozimento da madeira. A regeneração do licor ocorre por meio da recuperação dos seus principais componentes ( $NaOH$  e  $Na_2SO_4$ ), no qual o hidróxido de sódio  $NaOH$  é obtido pela Reação 2.3.4 e o sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ) é produto da redução do sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) na caldeira de recuperação (Reações 2.3.2 e 2.3.3).

Na Figura 2.2 demonstra-se a natureza cíclica do processo de recuperação descrito e da importância do licor negro e as transformações sofrida pelo mesmo tem no processo (ASSUMPCÃO, 1988).



**Figura 2.2:** Ciclo de recuperação química (adaptado de ASSUMPÇÃO, 1988).

Apesar do processo de recuperação demonstrar alta eficiência na recuperação dos compostos inorgânicos envolvidos no processo, a sua eficácia só é atingida caso os balanços das operações unitárias envolvidas no processo considerem a natureza do elemento chave do ciclo, o licor negro. É possível concluir, que o ciclo de recuperação, foca em duas finalidades:

- I- Produção/Recuperação do licor de cozimento;
- II- Produção de vapor/energia a partir da queima do licor negro, em que, a parte inorgânica do licor negro é beneficiada, e a porção orgânica é destinada a queima.

Como já discutido no ciclo de recuperação do licor, o calor de liberado com a combustão da lignina é convertido em energia para a fábrica. Entretanto, há uma crescente onda de interesse em produtos derivados da lignina, que se estendem a fármacos, compósitos e biocombustíveis. É estimado que uma fábrica de celulose de polpação *Kraft* moderna gere mais lignina do que o necessário para o fechamento do processo operando de forma cíclica, ainda que haja variação, estima-se que o excesso seja na ordem de 20 % - 30 %. Considerando que mundialmente são produzidos entre 50 Mt - 60 Mt de lignina em processos *Kraft* todo ano, um mínimo de 10 Mt - 18 Mt poderia estar disponível anualmente para ser beneficiado sem afetar o balanço químico do processo (DURRUTY, 2014; OEHMAN *et al.*, 2009; FREDERICK, 1997).

De acordo com TOMANI *et al.* (2011) é possível extrair lignina além do excesso presente no processo, uma vez que a remoção da lignina da corrente de licor negro pode potencialmente aumentar a produção de polpa se a caldeira de recuperação for o limitante na produção. Isso se deve ao fato de que uma maior remoção de lignina da corrente do licor negro diminui a demanda

de carga térmica na caldeira de recuperação, antes um fator limitante do processo de produção da polpa, como já mencionado. Dessa forma, há um aumento não só na capacidade da caldeira de recuperar os compostos inorgânicos utilizados no cozimento da madeira, mas também na quantidade de polpa a ser produzida.

Partindo da necessidade de se entender melhor como a lignina presente no licor negro pode ser extraída para posterior beneficiamento, no próximo capítulo serão abordados inicialmente os processos existentes no mercado e a sua integração com o processo de polpação *Kraft*.

## Referências Bibliográficas

- ASSUMPÇÃO, R. M. V.; PINHO, M. R. R. C. R. P. P., 1988, *Polpação Química*, v. 1, *Cap. 6*, p. 169-320. second ed. São Paulo, In: D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) *Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*.
- BONIFACE, A., 1992, "Introduction and principals of chemical recovery." In: Green, R., Hough, G. (Eds.), *Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes*, TAPPI Press, cap. 2, pp. 5-12, Atlanta.
- D'ALMEIDA, M., KOGA, M. E. T., FERREIRA, D. C., et al., 2013, *Celulose e papel*. Publicação IPT. SENAI, Departamento Regional de São Paulo, Escola Theobaldo De Nigris. ISBN: 9788509000400. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=a4nkPgAACAAJ>>.
- DURRUTY, J., 2014, *On the local filtration properties during cake filtration: Studies on Ligno-Boost lignin and the influence of ionic strength*. ISBN: 9789175976563.
- EMPIE, H., 2009, *Fundamentals of the Kraft Recovery Process*. Technical Association of the Pulp & Paper Industry. ISBN: 9781595101860. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=JYSOQwAACAAJ>>.
- FREDERICK, W. J., 1997, "Black liquor properties". In: Adams, T. N. e. (Ed.), *Kraft recovery boilers*, Tappi Press, cap. 3, pp. 61-98, Atlanta, GA, USA.
- GRACE, T. M., 1997, "Black liquor evaporation". In: Adams, T. N. e. (Ed.), *Kraft recovery boilers*, Tappi Press, cap. 11, p. 397, Atlanta, GA, USA.
- OEHMAN, F., THELIANDER, H., TOMANI, P., et al., 2009, "A method for separating lignin from black liquor, a lignin product, and use of a lignin product for the production of fuels or materials." *PCT Int. Appl.*, , n. WO2009104995A1, pp. 25pp.
- PEPE, L., 2011, "Fontes de fibras para papel", *O Papel*, v. 12, pp. 12-17.
- PIOTTO, Z. C., 2003, "Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel - Estudo de Caso", p. 379.

---

SHREVE, R., BRINK, J., 1997, *Indústrias De Processos Químicos*. GUANABARA. ISBN: 9788527714198. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=iHZRPgAACAAJ>>.

SIXTA, H., 2006, *Kraft pulping kinetics*. ISBN: 9783527309993.

TOMANI, P. E. R., AXEGÅRD, P., BERGLIN, N., et al., 2011, “Integration of Lignin Removal Into a Kraft Pulp Mill and Use of Lignin As a Biofuel”, *Cellulose Chem. Technol.*, v. 2, n. 5, pp. 533–540. ISSN: 05769787.

VENKATESH, V., NGUYEN, X. N., 1992, “Evaporation and Concentration of Black Liquor”. In: Green, R., Hough, G. (Eds.), *Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes*, TAPPI Press, cap. 2, pp. 5–12, Atlanta.

# Capítulo 3

## Extração da Lignina do Licor Negro

No Capítulo 2 foi amplamente discutido que as atuais fábricas de polpação *Kraft* de celulose além de serem autossuficientes em suprir a própria demanda de energia, algumas conseguem gerar excedentes que podem ser vendidos para outros setores. A extração da lignina integrada ao processo surge não só como uma solução ao gargalo gerado pela caldeira, gerando uma limitação no aumento de extração da polpa, mas também pode vir a aumentar o faturamento da fábrica com o beneficiamento comercialização da lignina recuperada (DURRUTY, 2014; TOMANI *et al.*, 2011).

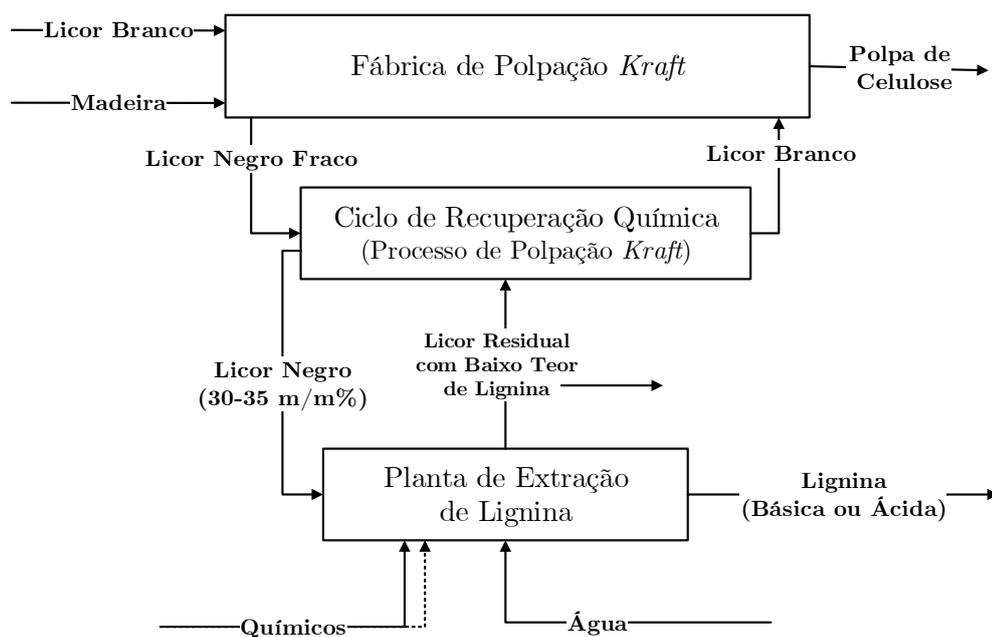
Nas seções desse capítulo são discutidos a integração do processo de extração da lignina ao da polpação *Kraft*, bem como os processos de extração mais difundidos no mercado. O processo de extração objeto de estudo da pesquisa é discutido mais detalhadamente.

### 3.1 Indústria *Kraft*: Biorrefinarias

A implementação de qualquer processo novo de forma integrada à um processo já existente, e em funcionamento, causa perturbações que devem ser estudadas antes da sua efetiva implementação. Partindo desta premissa, TOMANI *et al.* (2011) afirmaram que a integração do processo de extração da lignina na indústria *Kraft* afeta não só o balanço energético, mas o balanço de massa e de água, que são fundamentais no processo.

Dos estudos existentes na literatura sobre a extração da lignina do licor negro antes da etapa de queima na caldeira, a grande maioria dos autores (DURRUTY, 2014; KIHLMAN, 2014; ZHU e THELIANDER, 2015) ressalta que a integração do processo deve ocorrer no ciclo de extração química do processo de polpação. Essa condição é justificada pelo fato de que o licor ideal, para a maioria dos processos de remoção de lignina, deve apresentar uma porcentagem de sólidos totais entre 30 % e 40 %. Essa condição de sólidos totais é geralmente obtida entre o 3° e o 2° efeito dos evapores, ou seja, no ciclo de evaporação.

A integração entre os processos pode ser melhor observada no fluxograma apresentado na Figura 3.1:



**Figura 3.1:** Integração das plantas químicas (adaptado de KIHLMAN, 2014).

Apesar de existirem diversas técnicas de separar a lignina do licor negro (precipitação ácida, eletrólise e ultrafiltração) que datam da década de 40, a mais difundida, e objeto de discussão desse capítulo, é a precipitação ácida.

## 3.2 Processos de extração de Lignina: Precipitação Ácida

O fato de a precipitação ácida ser a técnica mais empregada no mercado, abre espaço para que diversas tecnologias sejam desenvolvidas utilizando a mesma premissa e ainda assim sejam diferentes entre si. Conseqüentemente, cada uma apresenta suas particularidades no processamento do licor negro para recuperar a lignina. Nessa seção, são descritos os três principais processos presentes atualmente no mercado e a extração de lignina em uma perspectiva nacional, além de abordar a extração ácida da lignina integrada à planta de polpação *Kraft*.

### 3.2.1 LignoBoost

Dos processos existentes, o LignoBoost é o que se destaca por estar há mais tempo no mercado e ter sido amplamente estudado, possuindo assim diversos trabalhos publicados na literatura. Desenvolvido pela empresa Innventia em parceria com a Universidade de Tecnologia Chalmers, ambas localizadas na Suécia, o processo de fato só foi comercializado e implantado quando a empresa Valmet adquiriu os direitos de patente em 2008. Hoje, existem duas plantas, em escala industrial onde o processo está em funcionamento, a Domtar Pulp Mill instalada em 2013 nos Estados Unidos e a Stora Enso Sunila Mill na Finlândia que entrou em funcionamento em 2015.

No processo do LignoBoost, integrado com a polpação *Kraft*, o licor negro é retirado da corrente do evaporador quando o mesmo atinge a concentração de 40 % de sólidos secos totais.

O licor então é resfriado a uma faixa entre 55 °C - 70 °C, tem seu pH reduzido à 10 por meio da adição de CO<sub>2</sub>, e posteriormente segue para o tanque de precipitação e maturação. Após o processo, cerca de 70 % da lignina são precipitados e seguem para a primeira filtração em um filtro prensa (TOMANI *et al.*, 2011).

Como parte da lignina total (cerca de 30 %) ainda se encontra em solução, o filtrado é considerado um licor negro com baixo teor de lignina (em inglês *lignin-lean black liquor*), podendo retornar para a planta de evaporação. A reincorporação no processo é fundamental, pois o filtrado contém grande quantidade dos compostos inorgânicos essenciais para o balanço do processo (KOUISNI *et al.*, 2014).

A lignina que compõe a torta da filtração é redispersada na presença de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) até o pH 2 - 3. O carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e o hidrosulfeto de sódio (NaHS) são convertidos a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e dessa forma, reduzem o consumo de CO<sub>2</sub> ao serem reinseridos no processo na etapa de acidificação do licor negro original (LITTORIN *et al.*, 2010).

Com um baixo tempo de residência no reator ácido após o espessamento, a solução passa por uma segunda filtração em filtro prensa. Segundo os estudos de GELLERSTEDT *et al.* (2012) a filtração deve ser efetuada utilizando água e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na lavagem para assegurar o pH de 2 - 3 durante a operação unitária. A Figura 3.2 apresenta a descrição das etapas e correntes do processo LignoBoost:

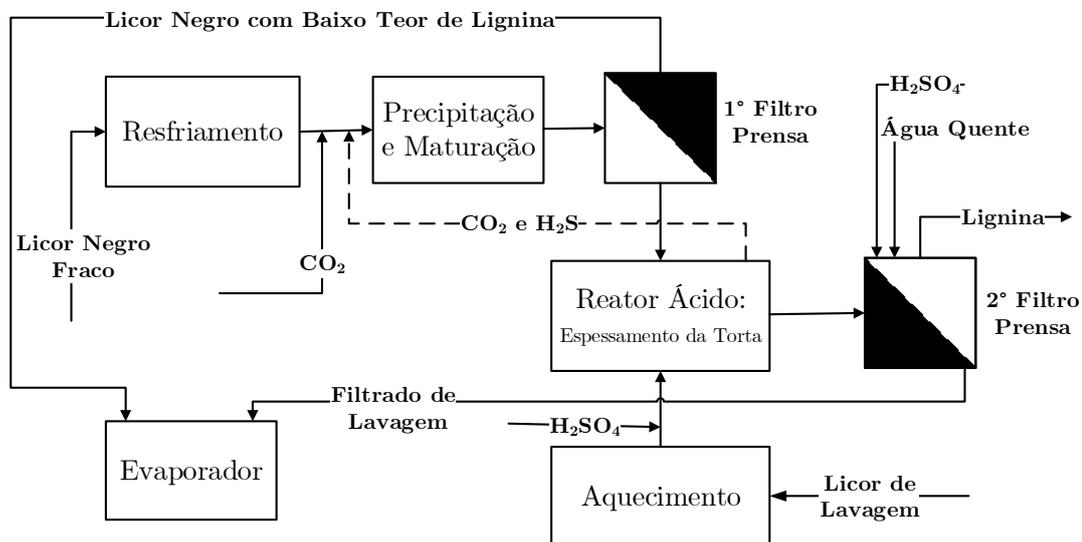


Figura 3.2: Diagrama de blocos do processo LignoBoost (adaptado de KIHLMAN, 2014).

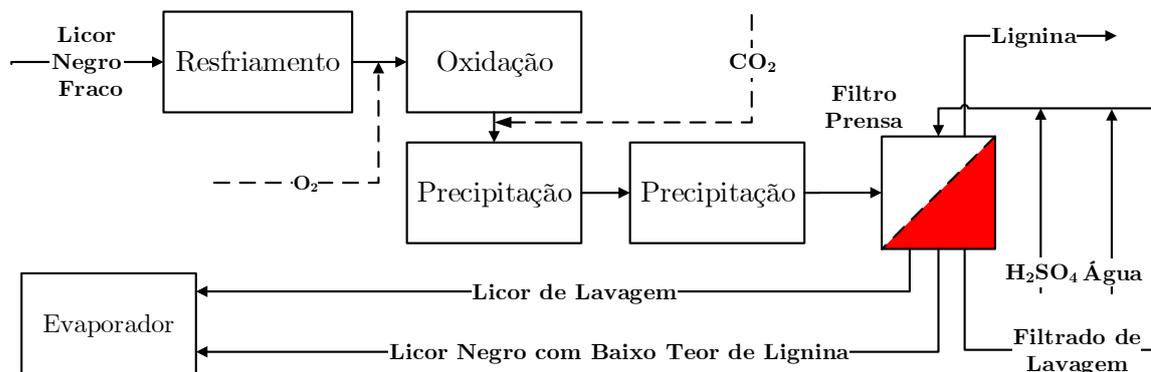
### 3.2.2 LignoForce

Apesar de ter sido desenvolvido pela empresa canadense FPInnovations em uma planta piloto de uma fábrica de polpação *Kraft*, na cidade de Thunder Bay na província de Ontario no Canadá, o primeiro processo em escala industrial foi implementado em 2014, após a comercialização pela NORAM, na West Fraser Mill localizada na província de Alberta no Canadá (KIHLMAN, 2014).

O LignoForce utiliza a oxidação do licor negro com oxigênio ( $O_2$ ), antes da precipitação ácida, como diferencial para diminuir um estágio de filtração no processo. A oxidação do licor negro ajuda no processo de filtração pois diminui o pH da mistura ao oxidar os compostos alcalinos presentes no licor. Em baixo álcali residual (hidróxido de sódio) a lignina apresenta uma conformação menos esférica, o que favorece a filtração. O odor também é favorecido pela oxidação do licor, pois os compostos não condensáveis com base de enxofre e carboidratos são convertidos, formando compostos não voláteis como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido metanosulfônico ( $CH_4O_3S$ ), dimetil sulfona ( $C_2H_6O_2S$ ), e ácidos sacarinos (KOUISNI *et al.*, 2014).

Com a diminuição da alcalinidade residual, o pH também é reduzido. Assim, no processo de precipitação da lignina, será necessária uma menor quantidade de  $CO_2$  para a acidificar o licor negro de entrada até o pH na faixa de 9,5 a 10,0 e a uma faixa de temperatura entre 70 °C - 75 °C. Após a coagulação, a mistura precipitada segue para a filtração, que ocorre em um filtro prensa seguindo o mesmo procedimento da segunda filtração do LignoBoost, no qual o  $H_2SO_4$  e água são utilizados como licor de lavagem para garantir o pH ácido durante toda a filtração.

O filtrado de lavagem, que não retorna como licor de lavagem no processo, é encaminhado junto com a fração do licor negro com baixo teor de lignina eliminado no processo. A Figura 3.3 apresenta uma visão esquemática do processo LignoForce em um digrama de processos.



**Figura 3.3:** Diagrama de blocos do processo LignoForce (adaptado de KIHLMAN, 2014).

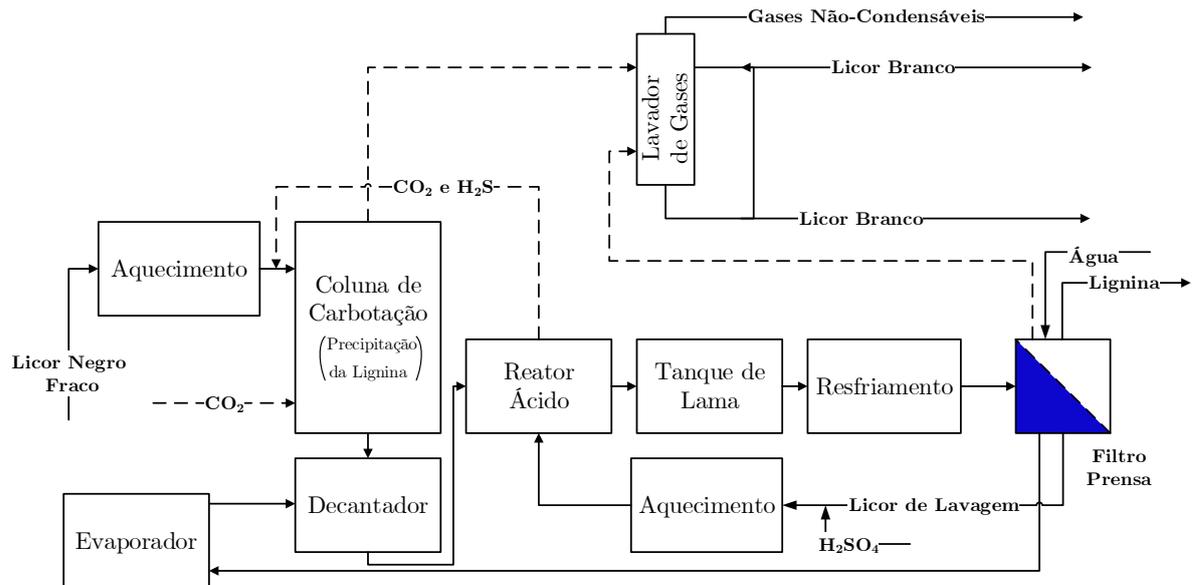
### 3.2.3 SLRP

O processo SLRP de extração de lignina tem seu nome derivado do inglês *Sequential Liquid-Lignin Recovery and Purification-SLRP* que se traduz em português para “Recuperação e Purificação Sequencial de Lignina Líquida-RPSLL”. Dos processos descritos até o momento, além de ser o mais complexo é o único que ainda não foi implementado em escala industrial. Entretanto, este processo está em operação contínua em uma planta piloto na Universidade de Clemson nos Estados Unidos (KIHLMAN, 2014).

O licor negro é encaminhado do evaporador com 40 % de sólidos, mesma concentração de sólidos totais utilizadas nos outros processos, para ser alimentado no topo da coluna de carbonatação. Com o objetivo de reduzir o pH até a faixa 9,0 - 10,0 é injetado dióxido de

carbono ( $\text{CO}_2$ ) em contracorrente ao licor negro. O processo na coluna de carbonatação ocorre a alta pressão ( $\sim 4$  bar) e temperatura. Essa primeira etapa é a que mais se distancia dos outros processos de extração, uma vez que ao utilizar alta pressão e temperatura, a lignina é precipitada formando uma fase densa de lignina líquida (KIHLMAN, 2014).

Na Figura 3.4 é apresentado um digrama de blocos que ilustra a primeira etapa de precipitação da lignina até a separação da fase mais densa do sobrenadante (licor negro com baixo teor de lignina) por decantação, antes de ser enviada para o reator ácido.



**Figura 3.4:** Diagrama de blocos do processo SRLP (adaptado de KIHLMAN, 2014).

O licor negro com baixo teor de lignina segue para o evaporador (em uma temperatura de até  $10\text{ }^\circ\text{C}$  maior do que nos outros processos), de forma a ser queimado na caldeira, reincorporado à extração química do processo *Kraft* e compondo o balanço dos compostos inorgânicos que irão dar origem a um novo licor de cozimento, completando o ciclo. Já a fase densa de lignina é acidificada até o pH 2 - 3 adicionando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) no reator até a liquefação da mesma.

Assim como ocorre no processo do LignoBoost, os gases gerados nessa etapa ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ) pela acidificação do carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e o hidrosulfeto de sódio ( $\text{NaHS}$ ) retornam ao processo, diminuindo a demanda por  $\text{CO}_2$  (LAKE e BLACKBURN, 2014).

A mistura é espessada em um tanque de lama e resfriada até  $70\text{ }^\circ\text{C}$  antes de ser enviada para a filtração em um filtro prensa. A filtração ocorre em só um estágio, processo análogo ao do LignoForce, entretanto, somente água é utilizada na lavagem da torta. O filtrado pode ser encaminhado para o processo de evaporação, e assim como o licor negro com baixo teor de lignina, retornar para o ciclo de extração química na sequência.

### 3.2.4 Extração de Lignina: Perspectiva Nacional

Apesar de ser um mercado expoente em pesquisa e inovação no Brasil e no mundo, a indústria de Celulose e Papel ainda pesquisa e explora pouco a lignina como material de valor agregado. Apesar dos processos citados serem pesquisados há anos na América do Norte e Europa, não são encontrados trabalhos publicados na literatura sobre processos nacionais de extração de lignina do licor negro. Sobretudo, a extração de lignina do licor negro de eucalipto de clima tropical, uma vez que, segundo D'ALMEIDA *et al.* (2013) essa espécie de folhosas é amplamente difundida como principal matéria-prima nas plantas de extração de celulose no país.

A extração de lignina no Brasil é historicamente associada a indústria sucroalcooleira, pois a mesma possui aproximadamente quatro décadas de experiência na produção de etanol de primeira geração, facilitando a integração de novos processos, como a extração de lignina no pré-tratamento do bagaço. Essa fato se torna um dos motivos de a curto e médio prazo os processos de extração de lignina não serem economicamente interessantes para as indústrias de celulose e papel (MARTIN, 2011).

Todavia, em 2011, a Suzano Papel e Celulose começou a desenvolver um processo de extração da lignina com tecnologia nacional. Com a aposta da empresa e o investimento contínuo em inovação, entre os anos de 2015 e 2018 foi implementada uma planta piloto do processo na Suzano - Unidade de Limeira no interior de São Paulo. Com o desenvolvimento da tecnologia e tendo alcançado até 700 kg de lignina/dia, viabilizou-se a construção de uma planta em escala industrial cuja partida foi realizada no primeiro semestre de 2019, tendo a capacidade de extrair cerca de 20 mil toneladas/ano (SANTI, 2016).

Seguindo a tendência da extração de lignina do processo de polpação *Kraft*, a Kla (2019) anunciou a compra e implementação de uma planta do LignoBoost na sua unidade de Monte Alegre no interior do Paraná, essa será a primeira planta do LignoBoost na América do Sul. Viabilizada pela Valmet, espera-se que a planta industrial comece a ser operada no final de 2019. Pela aquisição ser recente, não há qualquer publicação acerca das dificuldades operacionais e diferenças na operação com o licor negro de eucalipto, uma vez que o LignoBoost é historicamente associado ao licor negro de coníferas como matéria-prima.

O principal desafio que essas empresas e o cenário nacional ainda enfrenta é a construção de uma curva de aprendizado aplicada à realidade do processo no Brasil. Isso se deve ao fato de a lignina *Kraft* (recuperada no país) ser derivada do licor negro de eucalipto de clima tropical (folhosas/angiospermas), e assim não possuir uma literatura nacional ou internacional bem desenvolvida para tal matéria-prima. Os trabalhos desenvolvidos sobre a precipitação ácida do licor negro fazem referências somente à lignina recuperada do licor negro de coníferas ou folhosas de clima frio, tipo *spruce* ou *birch*. Dessa forma, os dados obtidos não podem ser diretamente relacionados com aqueles provenientes de uma madeira de espécie e clima diferentes.

O trabalho é uma parceria da Faculdade de Engenharia Química-Unicamp com a Suzano. Além das amostras de lignina e dos licores negro em estudo, a empresa cedeu o espaço físico para o desenvolvimento da pesquisa. No próximo capítulo são abordadas as principais características da lignina *Kraft* alcalina extraída do processo, dando-se enfoque nos métodos essenciais para uma caracterização inicial para atestar as condições do produto obtido.

## Referências Bibliográficas

2019. “Klabin adquire tecnologia para extração de lignina em Parque de Plantas Piloto”. Disponível em: <<https://www.klabin.com.br/press-release/klabin-adquire-tecnologia-para-extracao-de-lignina-em-parque-de-plantas-piloto/>>.
- D’ALMEIDA, M., KOGA, M. E. T., FERREIRA, D. C., et al., 2013, *Celulose e papel*. Publicação IPT. SENAI, Departamento Regional de São Paulo, Escola Theobaldo De Nigris. ISBN: 9788509000400. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=a4nkPgAACAAJ>>.
- DURRUTY, J., 2014, *On the local filtration properties during cake filtration: Studies on Ligno-Boost lignin and the influence of ionic strength*. ISBN: 9789175976563.
- GELLERSTEDT, G., TOMANI, P., AXEGÅRD, P., et al., 2012. “CHAPTER 8. Lignin Recovery and Lignin-Based Products”. .
- KIHLMAN, J., 2014, “Acid Precipitation Lignin Removal Processes Integrated into a Kraft Mill”, , n. June 2014, pp. 402–410.
- KOUISNI, L., HOLT-HINDLE, P., MAKI, K., et al., 2014. “The LignoForce System???: A new process for the production of high-quality lignin from black liquor”. ISSN: 03164004.
- LAKE, M. A., BLACKBURN, J. C., 2014, “SLRP TM – An innovative lignin-recovery technology”, *Cellulose Chemical Technology*.
- LITTORIN, A., WALLMO, H., NORBERG, H., et al., 2010. “Method for precipitating lignin from black liquor by utilizing waste gases”. .
- MARTIN, C., 2011, “Biorrefinaria industrial”, *O Papel*, v. 72, n. 3, pp. 26–32. ISSN: 00311057.
- SANTI, T., 2016, *Brasil avança em tecnologia e projetos de biorrefinarias*. N. 7, ANO LXXVII. São Paulo, Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. ISBN: XX-XXX-XXXX-X. Disponível em: <[http://www.revistaopapel.org.br/edicoes\\_impresas/114.pdf](http://www.revistaopapel.org.br/edicoes_impresas/114.pdf)>. Bibliografia: p. 41–48.

TOMANI, P. E. R., AXEGÅRD, P., BERGLIN, N., et al., 2011, “Integration of Lignin Removal Into a Kraft Pulp Mill and Use of Lignin As a Biofuel”, *Cellulose Chem. Technol.*, v. 2, n. 5, pp. 533–540. ISSN: 05769787.

ZHU, W., THELIANDER, H., 2015, “Precipitation of lignin from softwood black liquor: An investigation of the equilibrium and molecular properties of lignin”, *BioResources*, v. 10, n. 1, pp. 1696–1714. ISSN: 19302126. doi: 10.1063/1.4861115.

# Capítulo 4

## Lignina *Kraft*: Teoria e Métodos de Caracterização

É notória a importância que os processos de extração de lignina do licor negro vêm tomando ao longo dos anos, visto que a caldeira de recuperação tem se tornado um gargalo no processo de polpação *Kraft*. No Capítulo 3 foram apresentados os principais processos de extração de lignina em funcionamento no exterior (*LignoBoost*, *LignoForce* e *SRLP*), isso porque no Brasil o processo de extração de lignina se tornou uma realidade há poucos anos em uma fábrica da Suzano Papel e Celulose em Limeira/SP.

Essa inovação tecnológica gera demandas analíticas para a garantia da qualidade do produto obtido e a supervisão do processo, principalmente na determinação da pureza da lignina e da concentração da mesma em solução para o cálculo do balanço de massa da lignina e consequente determinação da eficiência do processo.

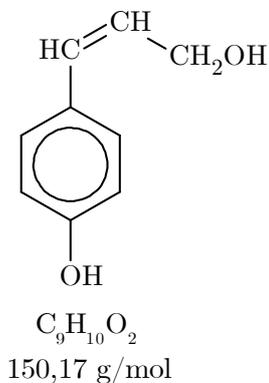
O presente capítulo tem como objetivo apresentar a caracterização das amostras de lignina *Kraft* de três lotes cedidas pela Suzano, apresentando um método alternativo de determinação do teor de lignina, discutindo a importância do uso da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na caracterização dos grupos funcionais presentes na lignina extraída e determinando o coeficiente de extinção para ser utilizado na determinação do teor de lignina em solução.

Para tal, uma fundamentação sobre a lignina e suas propriedades são apresentadas, além de uma revisão bibliográfica sobre os métodos existentes na determinação e caracterização do polímero. A apresentação desse panorama do estado da arte nas próximas seções se faz necessário para um melhor entendimento das análises utilizadas na caracterização das amostras.

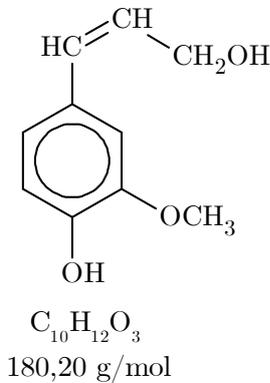
### 4.1 Lignina: Propriedades, Caracterização e Aplicações

A lignina, depois da celulose, é o componente de maior abundância presente na madeira, entretanto, a sua concentração fica condicionada à espécie de planta em estudo. A lignina age como uma cola estrutural responsável pela estruturação da planta, o que influencia diretamente a sua formação. A lignina possui uma natureza polifenólica altamente complexa e amorfa, sendo uma macromolécula biossintetizada a partir de unidades fenilpropânicas por meio de uma polimerização desidrogenativa dos alcoóis p-cumarílico - [H] (unidade p-hidroxifenila), coniferílico - [C] (unidade guaiacila) e sinapílico - [S] (unidade siringila) (SIXTA, 2006; LIN e DENCE, 1992).

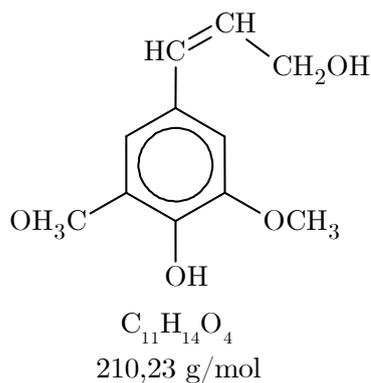
Os precursores [H] (unidade p- hidroxifenila), [C] (unidade guaiacila) e [S] (unidade siringila) supracitadas são ilustrados nas Figuras 4.1a, 4.1b e 4.1c, respectivamente:



(a)



(b)

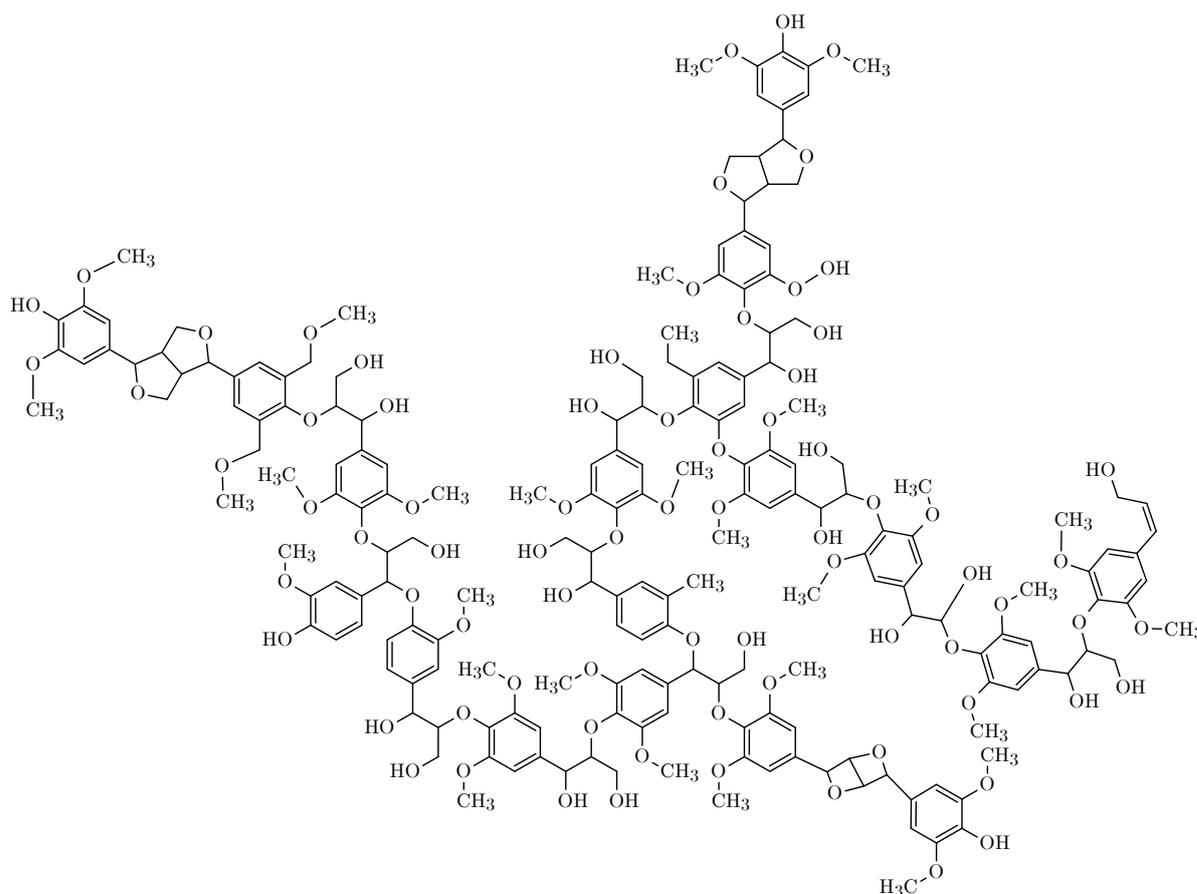


(c)

**Figura 4.1:** Precursores primários das ligninas: (a) álcool p-cumarílico, (b) álcool coniferílico e (c) álcool sinapílico (adaptado de SIXTA, 2006).

Segundo LIN e DENCE (1992) devido à estrutura mais complexa da lignina, quando comparada à celulose e polissacarídeo é devida à diversidade das unidades precursoras presentes e ao elevado número de combinações que podem ser feitas entre as mesmas, formando assim diferentes conformações da macromolécula.

Diversas literaturas apresentam modelos da lignina, principalmente de coníferas, com poucos trabalhos apresentando de forma efetiva um modelo para o eucalipto. Com a construção desses modelos partindo de análises espectroscópicas e de grupos funcionais EVTUGUIN e NETO (2007) apresentaram um modelo estrutural para a lignina proveniente do *Eucalyptus globulus*, como mostrado na Figura 4.2:



**Figura 4.2:** Estrutura da lignina do *Eucalyptus globulus* (adaptado de EVTUGUIN e NETO, 2007).

Segundo FENGEL e WEGENER (1984) apesar de haver uma conformação randômica entre a conformação das unidades [H] p-hidroxifenila, [G] guaiacila e [S] siringila, a predominância de um precursor em detrimento dos demais pode servir como uma caráter classificatório para uma planta ou outra.

De acordo com GELLERSTEDT e HENRIKSSON (2008), as ligninas de coníferas (do inglês *softwood*) são frutos predominantemente da polimerização das unidades G, sendo chamados de lignina guaiacila [G]. LIN e DENCE (1992) ainda apontam que mais de 95 % das unidades na estrutura da lignina das coníferas são de guaiacila [G], com o restante sendo unidades [H] p-hidroxifenila. Em contraste, as ligninas das folhosas ou angiospermas (do inglês *hardwood*), grupo do qual o eucalipto pertence, são uma razão dos precursores S/G (siringila [S] \ guaiacila [G]). Essa razão tem origem da polimerização dos alcoóis coniferílico e sinapílico.

Em menor quantidade essas ligninas apresentam unidades p-hidroxifenila [H], advindos do álcool p-cumarílico. Na Tabela 4.1, os autores também apresentam uma composição média da fração dos precursores nas espécies supracitadas:

**Tabela 4.1:** Participação dos diferentes precursores na lignina de diferentes espécies.

Espécie	Álcool p-Cuparílico	Álcool Coniferílico	Álcool Sinapílico
	(%)		
Coníferas (Softwood)	$\leq 5$	$\geq 95$	0
Folhosas (Hardwood)	0 - 8	25 - 50	45 - 75

**Fonte:** Adaptado de GELLERSTEDT e HENRIKSSON (2008).

Além dos monômeros utilizados na classificação das plantas pelos seus respectivos precursores, há outras características em nível molecular mais complexas que são muito utilizadas para a caracterização e posterior classificação das ligninas. Os diferentes grupos funcionais presentes no polímero amorfo influenciam fortemente suas propriedades. As folhosas por exemplo, apresentam uma alta presença do grupo metoxila em relação às coníferas. Além da composição da estrutura da lignina depender da espécie de planta de origem, o processo de extração utilizado também afeta fortemente a sua composição.

A quantificação dos precursores concomitantemente com os principais grupos funcionais de interesse demanda análises de Ressonância Magnética (RMN), como as de carbono, fósforo ou hidrogênio, que além complexas, são caras. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) consegue oferecer resultados robustos, confiáveis e de fácil interpretação. De acordo com FAIX (1992) como as unidades precursoras (H, G e S) exercem grande influência na conformação da lignina, o mesmo é verdade para o espectro de FTIR da macromolécula, podendo ser utilizado como ferramenta de caracterização e posterior classificação ou confirmação da origem da lignina em estudo. Apesar das características discutidas nessa seção, a lignina quando não purificada, pode apresentar grandes interferentes, principalmente sais de sódio e água, caso sejam provenientes do processo de polpação *Kraft*. Para tal é necessário não só a quantificação do teor de lignina nas amostras sólidas e em solução, mas sim o quanto do material extraído é realmente lignina.

### 4.1.1 Aplicações

Dentro do ciclo de recuperação química dos licores, a lignina está inserida em um contexto de protagonista frente aos químicos inorgânicos, já que o principal objetivo da caldeira é produzir vapor para a fábrica. Assim, a recuperação da fração inorgânica, por meio da queima do licor negro, se torna um benefício secundário, porém importante, desse processo.

No cenário em que a extração da lignina se torna uma realidade nas fábricas de celulose, a lignina assume novamente o protagonismo de um novo processo, mas com uma abordagem bastante diferente do seu destino na caldeira. Dessa forma, o polímero deixa de ser usado como combustível nas caldeiras e passa a ser encarado como mais um *commodity* advinda do processo de polpação *Kraft*.

Com uma gama de novas possibilidades de aplicações da lignina, a caracterização é fundamental para determinar as prospecções dessas aplicações. Apesar de ser estudada há tempos, o volume de lignina extraído não era economicamente atrativo, o que muda com a concretização de processos integrados com a polpação *Kraft*. Em um artigo de revisão sobre as aplicações da lignina, NORGREN e EDLUND (2014) citam as mais difundidas no mercado como sendo:

- **Concreto:** a lignina é um excelente dispersante para concreto e cimentos, aumentando a resistência mecânica e química (corrosão por chuva ácida.);
- **Antioxidante:** com a grande quantidade de radicais livres, a lignina possui naturalmente uma excelente propriedade antioxidante, podendo ser utilizado em fármacos e na indústria de cosméticos. A ação antioxidante ainda confere proteção térmica à borrachas, polipropileno, estireno, poliuretano, etc;
- **Fibra de Carbono:** pode ser utilizada como material precursor na formação da fibra de carbono;
- **Resinas:** utilizada na fabricação de resinas para conferir uma superfície tipo sintética para madeiras;
- **Combustível:** utilizada como combustível sólido. Muitas vezes dentro da própria fábrica de polpação *Kraft*, uma vez que pode não ser um interesse da fábrica produzir uma *commodity* a partir do material.

Apesar dessas serem aplicações reais, as fábricas de celulose e papel que utilizam algum dos processos discutidos no Capítulo 3 não possuem a lignina como um produto que faça parte do seu catálogo principal de produtos, o que torna sua pesquisa um nicho específico e restrito.

#### 4.1.2 Teor de Lignina: Método Klason e $UV_{Vis}$

A lignina é de fato um composto inerente no processo de polpação *Kraft*, e por se tratar de um polímero inserido em uma esfera industrial, gera demandas, levando o desenvolvimento de tecnologias aplicadas ao material para fora dos laboratórios e universidades. Entretanto, apesar do presente trabalho focar na lignina extraída do licor negro no contexto das fábricas de celulose e papel, foi muito longe das mesmas que as pesquisas sobre lignina se iniciaram.

Os métodos mais utilizados, para determinar o teor de lignina em amostras, são adaptados de metodologias padrão para a análise de biomassa e madeira altamente estudados pela botânica e indústrias sucroalcooleiras, sendo baseados, em sua grande maioria, na determinação por hidrólise ácida. O precursor do método que leva o seu nome, KLASON (1893) criou um protocolo para a determinação da lignina insolúvel e solúvel utilizando uma hidrólise ácida acelerada em autoclave com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), o qual foi incorporado pelas normas da *Technical American Paper and Pulp Association* (TAPPI): TAPPI T222 OM-02 - *Lignina insolúvel em madeira e polpa*, e TAPPI T250 UM- *Lignina solúvel em madeira e polpa*. O método TAPPI T250 UM é uma extensão do TAPPI T222 OM-02, dessa forma eles são usualmente executados

de forma concomitante, o primeiro ainda apresenta o método para determinação dos carboidratos presente na amostra.

Há trabalhos antigos, mas usualmente tradicionais, que utilizam o método, como FENGEL e WEGENER (1984) que determinaram o teor de lignina em amostras de diferentes espécies de pinheiro do hemisfério norte. Em um cenário mais atual, MARABEZI (2014) estudou a deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar, empregando o método Klason na caracterização da sua amostra. Dentro da indústria de celulose e papel há uma gama de trabalhos que utilizaram o método na determinação do teor do polímero em amostras de madeira, a fim de calcular a eficiência de deslignificação da madeira no processo de polpação (GEBREMESKEL e ALDAEUS, 2013).

A maioria dos trabalhos na literatura que analisaram a lignina *Kraft*, utilizaram amostras de lignina obtidas de coníferas (MOOSAVIFAR, 2010; TOMANI, 2010; DURRUTY, 2014), sendo que apenas uma pequena parcela analisou a lignina obtida por algum dos processos industriais estudados no Capítulo 3, e mesmo assim nenhum trabalho avaliou a lignina *Kraft* de eucalipto. No Brasil LOPES (2018) utilizou o método Klason em amostras de lignina *Kraft* advindas do licor negro de *Eucalyptus grandis*, entretanto o processo de extração da lignina utilizou um procedimento de eletrodeposição em escala laboratorial.

O método Klason é um padrão de análises, adotado pela TAPPI, e focado em determinar a lignina total e carboidratos em amostras de madeira, justificando assim os processos prolongados de digestão (hidrólise ácida) da amostra. Dessa forma, utilizar os mesmos procedimentos de análise para uma amostra já degradada pelo processo, como a lignina extraída, seria um gasto desnecessário de tempo e reagentes, pois a mesma já se encontra em uma forma mais pura. Não havendo assim a necessidade de serem hidrolisadas na mesma extensão de outros materiais.

Assim, em um novo contexto das fábricas de celulose e papel, com processos de extrair a lignina do licor negro integradas ao ciclo de recuperação, se torna muito atraente a possibilidade de uma metodologia simplificada para determinar a pureza e a concentração da lignina nas amostras dentro da planta, principalmente pela geolocalização entre o processo e os laboratórios.

O único artigo encontrado que apresenta uma análise completa e propõe métodos alternativos de determinação da lignina total foi escrito por ALDAEUS *et al.* (2011a). Atualmente o *Innventia* foi incorporado ao *RISE*, formando uma única companhia que fomenta pesquisas em parceria com diversas empresas. No trabalho, os autores propuseram dois métodos Klason alternativos, no qual o primeiro (**método A**) omite a etapa de pré-hidrólise e reduz o tempo de autoclavagem de 1 hora para 1 min na temperatura final. No segundo (**método B**) é proposta a eliminação da etapa de hidrólise a quente, apenas digerindo a amostra com o ácido e filtrando a quente. Os outros procedimentos são mantidos de acordo com o método Klason padrão. A conclusão do artigo é que apesar de ambos os métodos serem eficientes, o indicado seria o **método A**, pois a hidrólise ácida foi mais eficiente na confiabilidade dos dados.

A biomassa das indústrias sucroalcooleira e rejeitos de palha de milho são comumente utilizadas como fonte de lignina, dessa forma, vários métodos alternativos são propostos na literatura. KLINE *et al.* (2010) estudaram a determinação do teor total de lignina por  $UV_{vis}$  utilizando líquidos iônicos (ex. 1-n-butyl-3-methyl imidazolium chloride) para evitar possíveis interferências

de impurezas. Outros autores como ALÉN e HARTUS (1988); ZHU *et al.* (2015); HATFIELD e FUKUSHIMA (2005) estudaram extensivamente as variáveis e os métodos de quantificação de lignina em biomassas, mas não foi proposta nenhuma alternativa ao método de análise aplicado à realidade das fábricas de celulose, e principalmente aos processos de extração da lignina.

Dos poucos trabalhos aplicados à caracterização das correntes do processo da recuperação da lignina do licor negro, a grande maioria ainda é focada no licor negro proveniente de coníferas, o que não só gera uma lacuna na literatura em relação aos dados de folhosas, como também evidencia a relevância do trabalho. Assim, são apresentados a seguir os materiais e métodos utilizados na caracterização inicial da lignina, na determinação do método padrão de análise Klason, do método alternativo proposto na determinação do teor de lignina e carboidratos, para as amostras de lignina *Kraft*. O método alternativo propõe a omissão da etapa de pré-hidrólise e subsequente hidrólise na autoclave, utilizado no procedimento padrão.

## 4.2 Materiais e Métodos

Partindo do ponto de vista industrial, a parte mais importante de uma planta química, além do processo em si, é de fato o produto obtido a partir da mesma. Diferentemente das amostras de licor negro de eucalipto (angiosperma de clima tropical) consideradas no presente trabalho, as amostras de lignina foram obtidas diretamente do processo de extração de lignina que está localizado na unidade da Suzano em Limeira/SP.

Após a extração do produto é importante a verificação de alguns parâmetros básicos de qualidade da lignina extraída, incluindo principalmente a pureza da lignina extraída e a análise por interpretação do espectro obtido por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análises que são amplamente utilizadas para compostos análogos a lignina. Essas informações são de suma importância para possíveis identificações de problemas nas especificações da lignina, possibilitando assim a realização de ajustes no processo caso haja uma contaminação de inorgânicos ou outros compostos químicos no polímero extraído. As amostras de interesse então foram coletadas por um operador na planta piloto em três diferentes dias, em recipientes com dupla vedação e mantidos em ambiente refrigerado até as análises, como mostrado nas Figuras 4.3a e 4.3b:



**Figura 4.3:** Representação das amostras de lignina *Kraft* recebidas.

Assim, é proposta uma caracterização inicial da lignina *Kraft*, uma vez que além de ser

extraída de um planta industrial, a lignina em estudo é derivada do eucalipto, sendo pouco estudada na literatura. As amostras foram coletadas de três diferentes lotes do processo de extração, sendo identificadas como Lote #1, Lote #2 e Lote #3. As amostras do três lotes foram inicialmente caracterizadas fisicamente e quimicamente. Mediram-se os teores de umidade e cinzas, o teor de lignina insolúvel e solúvel utilizando o método Klason padrão e um método alternativo proposto. Posteriormente, foram medidos os espectros de FTIR e suas respectivas bandas determinadas. Por fim foi apresentado um método para o cálculo do coeficiente de extinção da lignina para determinação da lignina em solução. Os procedimentos de análise dos métodos utilizados, bem como os materiais e equipamentos, são apresentados com descrição detalhada no Apêndice A. Os métodos empregados e suas respectivas seções no Apêndice A são apresentados na Tabela 4.2:

**Tabela 4.2:** Análises e métodos utilizadas para o desenvolvimento da metodologia.

Análise	Método	Seção/Subseção
Teor de Cinzas	(TAPPI T211 OM-02)	Apêndice A.1
Teor de Lignina e Carboidratos	Lignina Solúvel (TAPPI T250 UM)	Apêndice A.2.1
	Lignina Insolúvel (TAPPI T222 OM-02)	
Klason Alternativo	Carboidratos (SCAN-CM 71:09)	Apêndice A.2.2
	Teor de Lignina (Método Alternativo Proposto)	
FTIR: Infravermelho de Espectro por Transformada de Fourier	(Manual do Espectrofotômetro Alpha II/Bruker)	Apêndice A.3
Coeficiente de Extinção	(ALÉN e HARTUS (1988))	Apêndice A.4

A descrição completa e ilustrada dos procedimentos executados de cada método utilizado na medição das das propriedades físicas e químicas, bem como as equações para os cálculos, são descritos em detalhes nas seções e subseções do Apêndice A indicadas na tabela acima.

### 4.3 Resultados e Discussão

Seguindo os procedimentos descritos na seção de Materiais e Métodos (seção 4.2) os resultados obtidos para as análises das amostras de lignina *Kraft* são apresentados em três etapas:

- Caracterização inicial das amostras utilizando a determinação e comparação do teor de lignina obtido pelos métodos Klason padrão e alternativo;
- Interpretação e análise dos espectros de FTIR das amostras;
- Cálculo do coeficiente de extinção da lignina para determinação da concentração da lignina em solução.

### 4.3.1 Método Padrão: Teor de Lignina, Carboidratos e Cinzas

Após a apresentação da metodologia empregada na caracterização das ligninas, extraídas nos três lotes em estudo, os resultados obtidos para o teor de lignina solúvel, insolúvel e cinzas são apresentados na Tabela 4.3:

**Tabela 4.3:** Teor de lignina e cinzas das amostras de acordo com método Klason padrão

Amostra	Lote	Lig <sub>Ins</sub> <sup>(a)</sup>	Lig <sub>Sol</sub> <sup>(b)</sup>	Lig <sub>Total</sub> <sup>(c)</sup>	Cinzas
		(g/kg ss) <sup>(d)</sup>			
Lignina	#1	670	120	790	100
	#2	609	182	791	105
	#3	653	147	800	97

<sup>(a)</sup> Lig<sub>Ins</sub>: lignina insolúvel na amostra.

<sup>(b)</sup> Lig<sub>Sol</sub>: lignina solúvel na amostra.

<sup>(c)</sup> Lig<sub>Total</sub>: lignina total na amostra.

<sup>(d)</sup> g/kg ss: gramas por quilograma de sólidos secos.

Dos três lotes analisados, o lote #1 foi o que apresentou o maior teor de lignina insolúvel. Em contraste, o lote 1 apresentou a menor concentração de lignina solúvel, o que é gravimetricamente explicado pelo alto rendimento de lignina insolúvel durante a hidrólise ácida. As amostras de lignina *Kraft* não passaram por nenhum processo de lavagem ou purificação após o estágio da primeira filtração, assim a soma dos teores de lignina insolúvel e solúvel não refletem uma alta pureza. O alto teor de cinzas também é um indicativo de que um maior teor de compostos inorgânicos estão presentes na lignina, e que pela natureza do química do licor negro de origem, há grandes chances de serem sais à base de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Um outro fator imperativo na análise do teor de lignina é a razão entre a lignina insolúvel e solúvel, pois quando comparado com outras espécies o eucalipto tende a apresentar uma menor razão, como pode ser visto pelos resultados obtidos. O mesmo comportamento, quando comparado com a análise Klason de coníferas, foi observado nas análises de MOOSAVIFAR (2010); ZHU (2015).

Segundo SIXTA (2006) esse fato é explicado pelo aumento do teor de lignina solúvel ser proporcional ao teor de siringila, unidade mais abundante nas lignina de eucalipto. O teor de carboidratos total em cada amostra é a média ponderada, levando em conta o fator anidro de cada monossacarídeo, da concentração dos mesmos. Os resultados dos carboidratos são apresentados na Tabela 4.4:

**Tabela 4.4:** Teor de Carboidratos das amostras de acordo com o método Klason padrão

Amostra	Lote	Arabinose	Galactose	Xilose	Manose
		(g/kg ss) <sup>(a)</sup>			
Lignina	#1	0,72±0,04	n.i.	6,54±1,09	n.i.
	#2	0,86±0,10	n.i.	8,44±2,29	n.i.
	#3	0,72±0,13	n.i.	6,13±0,61	n.i.

<sup>(a)</sup> g/kg ss: gramas por quilograma de sólidos secos.

O carboidrato de maior concentração nos três lotes foi a xilose, seguido pela arabinose, uma vez que não foram encontrados traços de galactose e manose. Apesar de serem individualmente determinados, os monossacarídeos são utilizados no cálculo para estimar a concentração de hemicelulose nas amostras de acordo com as equações A.2.7 para a xilose e A.2.7 para a (galacto)glucomanose (GGM). A xilose é calculada utilizando as concentrações de arabinose e xilose, enquanto a GGM utiliza as concentrações de galactose e manose. A concentração de GGM não foi determinada, já que seus precursores não foram encontrados na amostra, entretanto a predominância da xilana é característica da fonte vegetal da lignina analisada, o eucalipto. A concentração de xilana então foi de 7,27 g/kg de ss, 9,30 g/kg de ss e 6,85 g/kg de ss para os lotes #1, #2 e #3, respectivamente.

Segundo ZHU (2015) a xilana é a principal hemicelulose presente no eucalipto (folhosas), e o (galacto)glucomanose a principal presente em coníferas. A mesma tendência foi observada por outros autores (ALDAEUS *et al.*, 2011b; MOOSAVIFAR, 2010; CARDOSO *et al.*, 2009). É importante notar, que a concentração total dos carboidratos nas amostras é bem baixa, segundo CARDOSO *et al.* (2009) isso ocorre pois além da quebra molecular sofrida pelos carboidratos durante o cozimento, grande parte da sua concentração fica em solução no licor negro. A fim de comparar os resultados discutidos acima, na próxima seção são apresentados e discutidos os resultados do método Klason alternativo com o padrão, a fim de validar a eficácia do mesmo em relação ao original.

### 4.3.2 Teor de Lignina: Métodos Klason Alternativo

Com a execução do método alternativo foi possível obter os valores dos teores de lignina solúvel, insolúvel e carboidratos para as amostras em uma única etapa de análise. Não são apresentados os resultados para cinzas, uma vez que as análises são feitas de forma independente do método de determinação da lignina padrão e o alternativo proposto, assim os resultados apresentados na Tabela 4.3 ainda são válidos para caracterização das amostras em geral. Os resultados obtidos utilizando o método alternativo são apresentados na Tabela 4.5:

**Tabela 4.5:** Composição química das amostras de acordo com método Klason alternativo

Amostra	Lote	Lig <sub>Ins</sub> <sup>(a)</sup>	Lig <sub>Sol</sub> <sup>(b)</sup>	Lig <sub>Total</sub> <sup>(c)</sup>
		(g/kg ss) <sup>(d)</sup>		
Lignina	#1	640	149	789
	#2	631	163	794
	#3	688	125	814

<sup>(a)</sup> Lig<sub>Ins</sub>: lignina insolúvel na amostra.

<sup>(b)</sup> Lig<sub>Sol</sub>: lignina solúvel na amostra.

<sup>(c)</sup> Lig<sub>Total</sub>: lignina total na amostra.

<sup>(d)</sup> g/kg ss: gramas por quilograma de sólidos secos.

O método alternativo apresentou resultados similares aos do Klason padrão, inclusive com a lignina de maior pureza ainda ser a do Lote #3. Todavia, a concentração de lignina solúvel, obtida pelo método alternativo, foi maior em relação à insolúvel, sendo explicado pelo processo de hidrólise ácida não ter sido tão extenso quanto no método original. ALDAEUS *et al.* (2011a) relataram que a omissão da etapa de pré-hidrólise causa um aumento na concentração de lignina solúvel, pois devido ao aumento da solubilidade na hidrólise em etapa única, pela menor concentração de ácido, uma maior parte da lignina é extraída para a fase solúvel. O mesmo comportamento de subestimativa das concentrações foi observado para as análises dos carboidratos, para o qual os resultados se encontram na Tabela 4.6:

**Tabela 4.6:** Teor de Carboidratos das amostras de acordo com o método Klason alternativo

Amostra	Lote	Arabinose	Galactose	Xilose	Manose
		(g/kg ss) <sup>(a)</sup>			
Lignina	#1	0,85±0,39	n.i.	3,41±0,83	n.i.
	#2	0,84±0,001	n.i.	3,67±0,08	n.i.
	#3	0,72±0,02	n.i.	3,89±0,58	n.i.

<sup>(a)</sup> g/kg ss: gramas por quilograma de sólidos secos.

Considerando os mesmos conceitos e cálculos (Equações A.2.7 e A.2.7) para a hemicelulose discutidos na determinação do Klason padrão, não foram novamente encontrados traços de galactose e manose, sendo a xilose o composto predominante. Dentre os constituintes da xilana, a arabinose apresentou a menor concentração para os três lotes, enquanto a xilose foi a maior. Apesar da dominância da xilose, a sua concentração em relação ao método original ficou bem abaixo, em torno de 50% menor. Novamente, esse comportamento foi observado por ALDAEUS *et al.* (2011a), no qual o teor de carboidratos não foi recomendado como uma análise conjunta à determinação Klason no caso da simplificação do método.

### 4.3.3 Teor de Lignina: Comparação dos Métodos Klason

A fim de comparar a eficácia dos resultados obtidos pelo método alternativo frente ao original para o teor total de lignina e carboidratos presentes nas amostras, é apresentado na Tabela 4.7 um comparativo e o erro associado às determinações:

**Tabela 4.7:** Comparação entres os métodos Klason padrão e o Klason alternativo

Amostra	Lote	Klason Padrão		Klason Alternativo			
		Lig <sub>Total</sub> <sup>(a)</sup>	Total CH	Lig <sub>Total</sub> <sup>(a)</sup>	E <sup>(b)</sup>	Total CH	E <sup>(b)</sup>
		(g/kg ss) <sup>(c)</sup>		(g/kg ss) <sup>(c)</sup>	(%)	(g/kg ss)	(%) <sup>(c)</sup>
Lignina	#1	790	7,3	789	-0,04	4,26	-18
	#2	791	9,3	794	0,39	4,51	-32
	#3	800	6,9	814	1,70	4,61	-18

<sup>(a)</sup> Lig<sub>(Total)</sub>: teor de lignina total como a soma entre a o teor de lignina solúvel e lignina insolúvel.

<sup>(b)</sup> E: erro em relação ao Klason padrão, calculado como  $[(\text{Lig}_{\text{Total}} \text{ KS} - \text{Lig}_{\text{Total}} \text{ KP}) / \text{Lig}_{\text{Total}} \text{ KP}] \times 100$ .

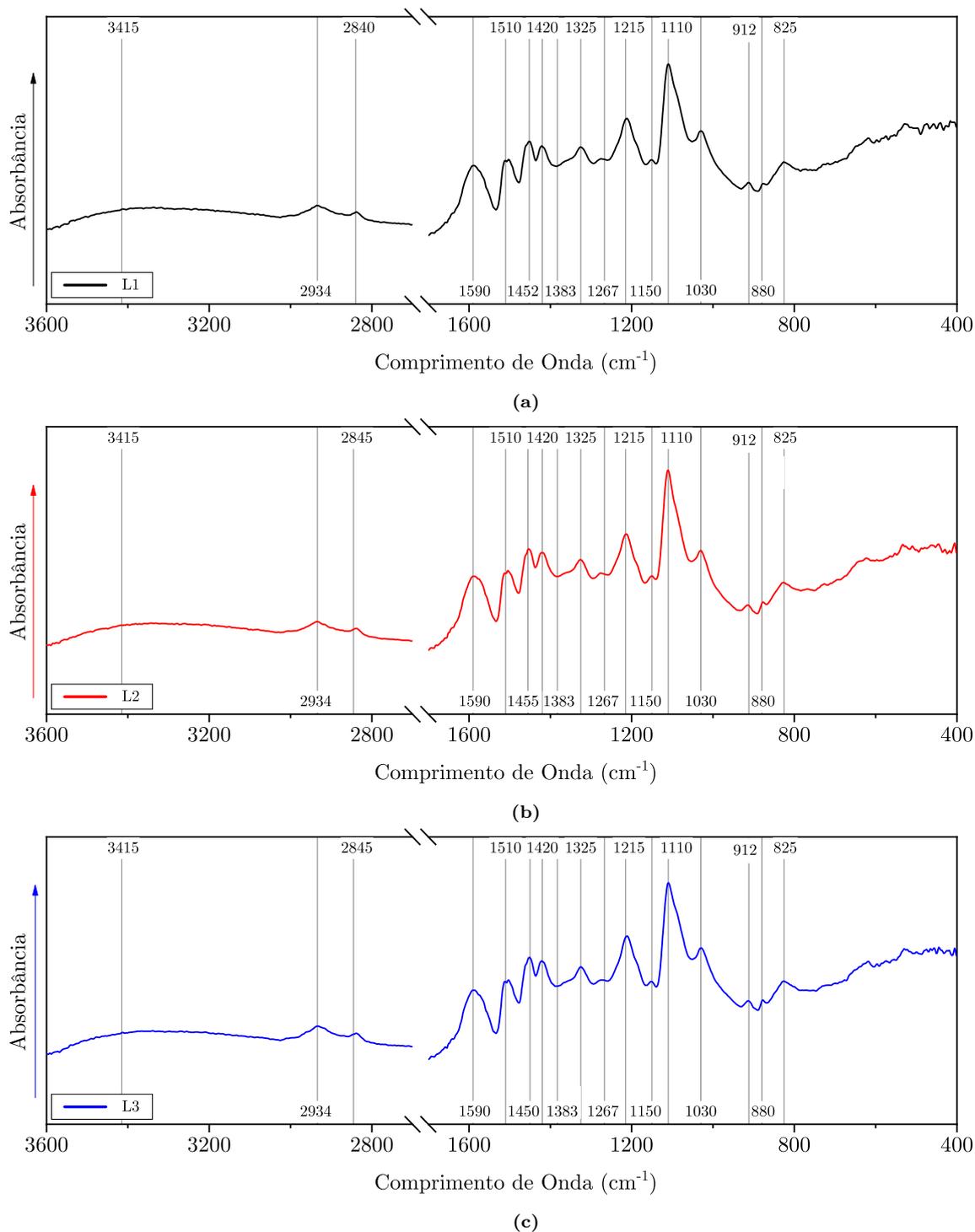
<sup>(c)</sup> g/kg ss: gramas por quilograma de sólidos secos para uma base de cálculo para o balanço de massa de 1000 g.

A partir dos resultados apresentados é possível afirmar que não há uma diferença expressiva entre o método padrão e o proposto pelo presente trabalho para a lignina. Entretanto, o teor de carboidrato (Total CH) apresentou um erro significativo, o que pode ser uma influência da quebra pouco efetiva desses açúcares, uma vez que a amostra não passou pelo processo de pré-hidrolise ácida (ácido sulfúrico 72 %) e nem pela autoclavagem. O maior erro na determinação do teor de lignina foi o da amostra da lignina do lote #3 (1,7 %), já para o carboidrato a amostra de lignina do lote #2 apresentou o maior erro em comparação com os valores obtidos pelo método padrão, subestimando o valor dos carboidratos em -32 %.

Os resultados das análises gravimétricas oferecem informações importantes no campo macroscópico, sendo auxiliar no controle do processo de rendimento do produto obtido, entretanto uma análise de nível molecular também se faz necessária para a determinação de características moleculares associadas a lignina e sua subsequente classificação.

### 4.3.4 FTIR: Grupos Funcionais e Classificação

O espectros obtidos das análises de FTIR das amostras de lignina para os três lotes, e os respectivos picos mais acentuados, estão presentes nas Figuras 4.4a, 4.4b e 4.4c:



**Figura 4.4:** Espectros de FTIR: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3.

É possível perceber, por meio de uma análise das imagens apresentadas, que o espectro resultante para os três lote de lignina em estudo não diferem entre si. Com os principais picos evidenciados nas imagens, os grupos funcionais foram designados em correspondência à intensidade dos picos nos respectivos comprimentos de onda. As bandas de referência para a identificação dos grupos funcionais da lignina foram definidas de acordo com a literatura de FAIX (1992); TIAN *et al.* (2015). A classificação dos picos para os espectros dos três lotes são apresentados na Tabela 4.8:

**Tabela 4.8:** Classificação das bandas encontradas nos espectros de FTIR para os três lotes analisados.

$\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda Espectral	Lote		
		#1	#2	#3
3415	Estiramento axial da -OH em grupos aromáticos e alifáticos	3415	3415	3415
2934	Estiramento axial da ligação C-H em grupos metil (-CH <sub>3</sub> -) e metileno (-CH <sub>2</sub> -)	2934	2934	2934
2845		2845	2845	2845
1702	Estiramento não conjugado carbonílicos/carboxílicos (C=O)	n.i. <sup>(a)</sup>	n.i. <sup>(a)</sup>	n.i. <sup>(a)</sup>
1602	Vibração do aa <sup>(b)</sup> em grupos de fenilpropano	1590	1590	1590
1515	Vibração do aa <sup>(b)</sup> dos grupos de fenilpropano e das C-C	1510	1510	1510
1462	Vibração da C-C em aa <sup>(b)</sup>	1452	1455	1450
1420	Vibração da C-H de grupos metílicos, deformada no plano em aa <sup>(b)</sup>	1420	1420	1420
1383	Estiramento das ligações C-H e O-H em grupos alifáticos	1383	1383	1383
1325	Estiramento da C-O na vibração dos anéis siringílicos	1325	1325	1325
1267	Estiramento da vibração da C-O em anéis guaiacílicos	1267	1267	1267
1221	Estiramento das ligações C-O na vibração dos grupos da hidroxila fenólica e éter fenólico	1215	1215	1215
1150	Deformação C-H do aa <sup>(b)</sup> no plano na unidade guaiacila	1150	1150	1150
1115	Deformação C-H do aa <sup>(b)</sup> no plano na unidade siringila	1110	1110	1110
1034	Deformação C-H do aa <sup>(b)</sup> no plano; Deformação da C-O em álcoois primários; estiramento C=O (não conjugados)	1030	1030	1030
912	Deformação C-H fora do plano, vibração do anel pirano	912	912	912
822	Deformação da C-H fora do plano	822	822	822
620	ligações com base em enxofre -SO <sub>4</sub>	620	620	620
520	ligações com base em carbonato -CO <sub>3</sub>	520	520	520

<sup>(a)</sup> n.i.: pico característico não identificado.

<sup>(b)</sup> aa: anel aromático.

Dentre as bandas associadas aos principais picos descritos na Tabela 4.8, serão discutidas as mais importante para a caracterização e classificação da lignina em estudo.

O primeiro pico em  $3415\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento axial da ligação OH em grupos aromáticos e alifáticos, sendo comumente associados com a molécula de água FANG *et al.* (2015). A grande extensão desse pico, formando um comportamento *plateau*, está diretamente ligada com a baixa umidade da amostra e a técnica utilizada. O equipamento não utiliza uma matriz à base de água para dissolução da amostra, assim alguns picos que são acentuados com a presença da mesma, como a região  $3412 - 3460\text{ cm}^{-1}$ , são menos intensos.

Os picos entre  $3000 - 2842\text{ cm}^{-1}$  são característicos do estiramento axial da ligação C-H em grupos metil e metileno e estão presentes no espectro das amostras ( $2934\text{ cm}^{-1}$  e  $2845\text{ cm}^{-1}$ ). Os mesmos picos foram encontrados por BOERIU *et al.* (2004); FANG *et al.* (2015), no qual os autores estudaram o eucalipto (e outras folhosas) e diferentes espécies de coníferas, respectivamente. O fato dos picos terem sido encontrados em diferentes espécies evidencia os mesmos como característicos da lignina independente da fonte vegetal de origem (FAIX, 1992).

Um pico característico da lignina, isolada por outros processos químicos menos invasivos que a polpação *Kraft*, ocorre na região  $1738 - 1709\text{ cm}^{-1}$  associado ao estiramento não conjugado carbonílicos/carboxílicos (C=O) originados de carboidratos e ácidos carboxílicos (FAIX, 1992; BOERIU *et al.*, 2004; POPESCU *et al.*, 2007; TIAN *et al.*, 2015; KLINE *et al.*, 2010). Entretanto, esse pico não é evidenciado nos espectros presentes nas Figuras 4.4a, 4.4b e 4.4c. Na determinação do teor de carboidratos (subseção 4.3.1) foi discutido o baixo teor apresentado pelas amostras, esse fato somado à quebra dos mesmos durante a polpação *Kraft* explica a ausência do pico na região.

Os três espectros apresentaram picos característicos à lignina entre os comprimentos de onda  $1602 - 1383\text{ cm}^{-1}$ , com os grupos funcionais das respectivas bandas sendo descritos na Tabela 4.8. Diferentemente das ligninas de coníferas, a lignina de folhosas (angiospermas) possuem uma alta concentração de unidades [S] siringíla, formando uma razão [S] siringíla/[G] guaiacíla (S/G), ou seja, ligninas de folhosas devem apresentar picos característicos da unidade precursora [S] siringíla (FAIX, 1992; POPESCU *et al.*, 2007).

Segundo FAIX (1992); TIAN *et al.* (2015); POPESCU *et al.* (2007) os picos característicos a essas unidades precursoras ([S] siringíla) estão presentes nas regiões  $1325 - 1330\text{ cm}^{-1}$  (Estiramento da ligação C-O na vibração dos anéis siringílicos) e  $1128 - 1110\text{ cm}^{-1}$  (Deformação C-H do anel aromático no plano na unidade siringíla). As ligninas em estudo apresentaram dois picos nas regiões características, sendo um menos pronunciado em  $1325\text{ cm}^{-1}$  e um bem intenso em  $1110\text{ cm}^{-1}$ . Como o licor negro utilizado no processo de extração foi originado de eucalipto, já era esperado o aparecimento dos respectivos picos, entretanto, caso fosse uma amostra desconhecida a análise poderia ser utilizada como um parâmetro classificatório.

Os picos correspondentes às unidades [G] guaiacíla estão presentes nas regiões de  $1266 - 1270\text{ cm}^{-1}$  (Estiramento da vibração da ligação C-O em anéis guaiacílicos) e  $1140 - 1150\text{ cm}^{-1}$  (Deformação C-H do anel aromático no plano na unidade guaiacíla) (FAIX, 1992; TIAN *et al.*, 2015; POPESCU *et al.*, 2007). Em contraste a intensa presença das unidades [S] siringíla, os picos correspondentes às unidades [G] guaiacíla nas amostras são ambos evidentemente menos

intensos, aparecendo exatamente nos comprimentos de onda  $1267\text{ cm}^{-1}$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$  para os três lotes.

Mais para o final dos espectros há alguns pequenos picos entre as regiões  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $520\text{ cm}^{-1}$ , essa região é característica de alguns sais inorgânicos. Como as amostras apresentaram uma concentração de cinzas um pouco alta, há um indicativo de presença de sais do processo. Em uma pesquisa mais aprofundada entre os principais sais de sódio presentes no processo, sendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , foi identificado que o sulfato apresenta um pico em  $620\text{ cm}^{-1}$ , o mesmo comportamento foi observado por ZHOU e LU (2014) ao analisar a lignina *Kraft*.

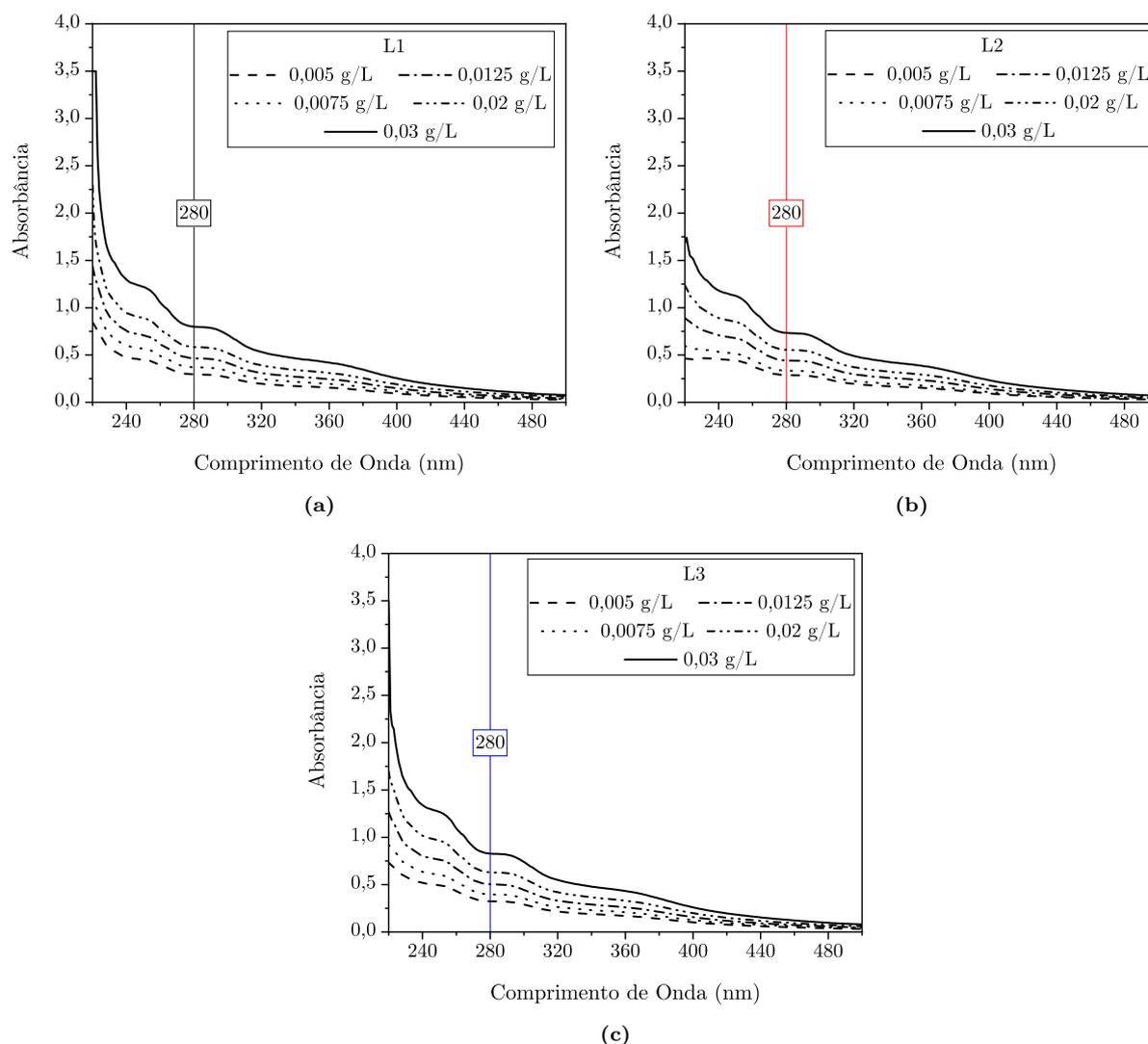
Outro trabalho em que o sulfato se fez presente no espectro da lignina foi publicado por TAN *et al.* (2009). Já o carbonato é responsável pelo pico menor em  $520\text{ cm}^{-1}$ , o pico foi associado a esse composto utilizando a base de dados de VAHUR *et al.* (2016), na qual estão disponíveis diferentes padrões de compostos.

Com a discussão da análise de dos espectros obtidos por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), fica evidente a importância do uso da mesma como um parâmetro de caracterização preliminar ou classificatória da lignina obtida. Todavia, a lignina nem sempre está disponível na sua forma sólida para ser caracterizada pela sua pureza, no caso do teor de lignina Klason ou pelos grupos funcionais pela análise do FTIR.

### 4.3.5 Coeficiente de Extinção: Teor de Lignina em Solução

Devido à alta mudança na sua conformação, dependendo da concentração das unidades precursoras e da fonte vegetal, determinou-se o coeficiente de absorvidade para as ligninas extraídas dos três lotes considerados nesse estudo. Como a determinação do teor de lignina das correntes do licor negro se faz necessário nas próximas etapas do trabalho (Capítulo 5 e 6) esses resultados são imprescindíveis. O coeficiente foi determinado para os três lotes de lignina analisados.

Previamente à determinação do coeficiente, foi necessário determinar qual a região apresenta maior relação linear entre as concentrações analisadas. Como as ligninas utilizadas no preparo das soluções de diferentes concentrações, seguindo a metodologia descrita na subseção 4.3.5, foram corrigidas utilizando os teores de lignina (pureza) obtidas nas análises Klason padrão apresentada na subseção 4.3.1. As soluções foram medidas para um faixa de  $220\text{ nm} - 500\text{ nm}$ , e os gráficos correspondentes para os Lotes #1, #2 e #3 são apresentados nas Figuras 4.5a, 4.5b e 4.5c, respectivamente:

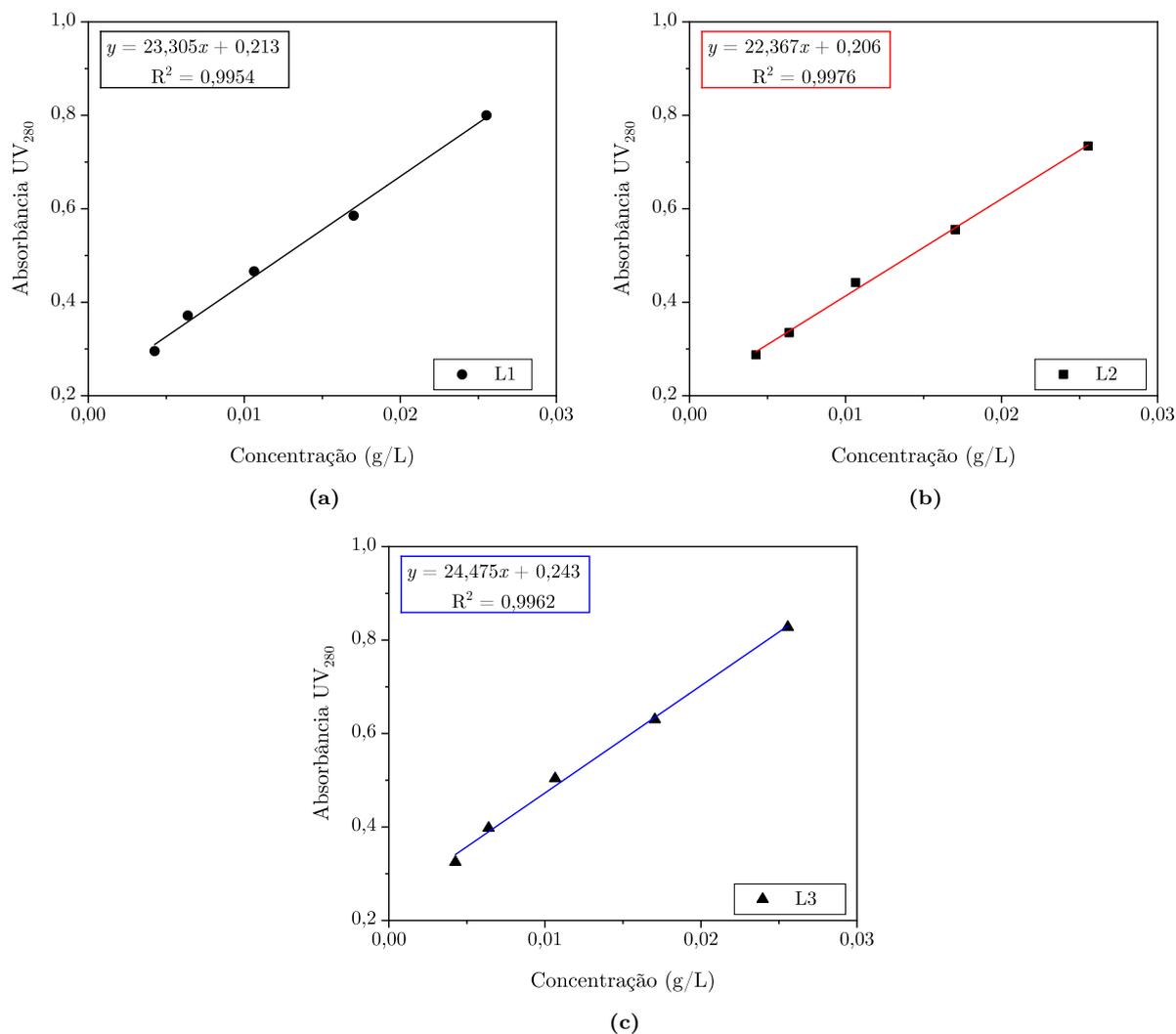


**Figura 4.5:** Espectro UV<sub>220–500</sub> da lignina *Kraft* alcalina para várias concentrações: (a) Lote #1, (b) Lote #2 e (c) Lote #3.

Um patamar é evidente no comprimento de onda de 280 nm, representando assim uma relação fortemente linear entre a absorbância e a concentração da solução de lignina. Esse comprimento de onda é associado com grupos fenólicos (anéis aromáticos) não conjugados da lignina (WANG e CHEN, 2013).

O valor da absorbância de soluções de lignina no comprimento de onda 280 nm não é fortemente afetado pelo solvente utilizado como matriz (NaOH 0,01 mol/L) e nem mesmo pelos carboidratos presentes nas amostras. Isso faz com que a determinação do teor de lignina utilizando o comprimento de onda em 280 nm seja tradicionalmente utilizado em diversos trabalhos na literatura (MAEKAWA *et al.*, 2017; ALÉN e HARTUS, 1988; ZHU *et al.*, 2015) e muitas vezes, independentemente do solvente utilizado como matriz.

Dessa forma, os valores de absorbância das soluções, de concentrações conhecidas, obtidos em 280 nm foram utilizados nas curvas de calibração. Os gráficos e a regressão linear dos pontos de interesse estão presentes nas Figuras 4.6a, 4.6b e 4.6c.



**Figura 4.6:** Concentrações de lignina *Kraft* alcalina pela absorvância da mesma em UV<sub>280</sub>: (a) Lote #1, (b) Lote #2 e (c) Lote #3.

A relação linear entre a absorvância e a concentração de lignina de 0,005 g/L – 0,025 g/L em uma solução de NaOH 0,01 mol/L é significativamente alta. O coeficiente de absorvância foi calculado pela A.4.4, e as equações resultantes da regressão, bem como os R<sup>2</sup>, estão representados graficamente. Os coeficientes de extinção e os R<sup>2</sup> também são sumarizados na Tabela 4.9:

**Tabela 4.9:** Coeficientes de extinção para as ligninas dos três lotes analisados.

Amostra	Lote	$\epsilon$	R <sup>2</sup>
		(L · g <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> )	
Lignina	#1	23,305	0,9954
	#2	22,367	0,9976
	#3	24,475	0,9962

Os resultados apresentados para os coeficientes são empregados na determinação do teor da lignina em solução. Com a variabilidade na composição da macromolécula, o coeficiente deve

ser determinado para cada lote específico de lignina, o que torna quase impraticável a análise. Assim, essas determinações são comumente usadas como um parâmetro de calibração, sendo o valor uma média da determinação periódica do coeficiente para a lignina da fonte vegetal utilizada na fábrica de polpação.

Na literatura alguns valores são reportados para o coeficiente de extinção da lignina de diferentes fontes vegetais. A fim de estabelecer um comparativo entre os valores obtidos nos experimentos e os encontrados em outros trabalhos, é apresentado na Tabela 4.10 um comparativo:

**Tabela 4.10:** Comparação entre coeficientes de extinção obtidos com os da literatura para diferentes espécies.

$\varepsilon_{Ref}$ <sup>(a)</sup>	Referência	Fonte Vegetal	Lote							
			#1		#2		#3			
			$\varepsilon_1$ <sup>(a)</sup>	$\Delta(\%)$ <sup>(b)</sup>	$\varepsilon_2$ <sup>(a)</sup>	$\Delta(\%)$ <sup>(b)</sup>	$\varepsilon_3$ <sup>(a)</sup>	$\Delta(\%)$ <sup>(b)</sup>		
22,55	(DA CRUZ FILHO, 2016)	Eucalyptus urograndis		-3%		1%				-9%
20,09	(ZHOU <i>et al.</i> , 2011)	Eucalyptus globulus	23,30	-16%	22,37	-11%	24,48			-22%
26,03	(GAMBARATO, 2014)	Palha de cana-de-áçucar		10%		14%				6%
19,37	(TIAN <i>et al.</i> , 2015)	Palha Straw		-20%		-15%				-26%

<sup>(a)</sup>  $\varepsilon$ : Coeficiente de extinção em  $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

<sup>(b)</sup>  $\Delta$ : erro em relação ao coeficiente de referência, calculado como  $[(\varepsilon_{Ref} - \varepsilon_i) / \varepsilon_{Ref}] \times 100$ .

Os valores de referência são usados como dados comparativos, uma vez que além das fontes vegetais serem diferentes, os procedimentos de obtenção e análise também diferem. Entretanto, quando comparado com o trabalho de DA CRUZ FILHO (2016), que além de utilizar uma espécie de eucalipto também empregou a mesma metodologia de determinação do coeficiente, o desvio dos valores encontrados são bem baixos para todos os lotes, sendo mais pronunciado para o lote #3(-9 %).

## 4.4 Conclusão

Os resultados evidenciam que a omissão de algumas etapas do método padrão não interferem significativamente no resultado final, uma vez que o método Klason padrão é destinado à análise de amostras de madeira ou outros materiais no qual a lignina ainda não esteja em sua forma mais pura ou dispersa em solução, justificando assim todas as etapas de pré-hidrólise e hidrólise sob alta pressão e temperatura proposta no método padrão.

O método Klason alternativo para a determinação do teor total de lignina foi eficaz quando comparado com o método Klason padrão. A determinação sem a pré-hidrólise (ácido sulfúrico 72 %), mas com hidrólise ácida (ácido sulfúrico 3 %) acelerada em banho maria por 30 minutos dispensa o uso da autoclave, sendo rápido, acessível e preciso. Não é recomendado a análise de carboidrato (hemicelulose) subsequente a medida da lignina solúvel, quando utilizar o mé-

todo alternativo, uma vez que o mesmo subestima quase que a pela metade o valor total da hemicelulose.

A análise dos espectros de FTIR retornaram picos para o precursor [S] - unidade siringíla, nas amostras, se mostrou bem robusto e evidente, deixando claro a alta presença dessas unidades na amostra. Assim, confirmou-se que a madeira de origem, do licor negro utilizado no processo de extração em estudo, é uma folhosa (angiosperma) de clima tropical, como o eucalipto. Os espectros se mostraram uma forma rápida de não só identificar os principais grupos funcionais da lignina, mas serve como uma pré caracterização para identificar possíveis impurezas ou anomalias. As ligninas em estudo se mostraram bem consistentes, apesar de se originarem de diferentes bateladas do mesmo processo, demonstrando mais um vez a consistência operacional da planta.

Os coeficientes de extinção para determinar a concentração de lignina em solução foram calculados. Além de se confirmar o comprimento de onda em 280 nm é o ideal para estimar a concentração do polímero, a alta relação linear entre a absorbância na região e a concentração de lignina foi satisfeita. No próximo capítulo, os coeficientes foram utilizados para estimar a concentração de lignina no meio.

## 4.5 Trabalhos Futuros

A lacuna na literatura acerca de dados sobre a lignina *Kraft* de folhosas de clima tropical (eucalipto) é expressiva, o que abre caminho para diversas inovações produções científicas acerca do tema. Além das conclusões obtidas na seção anterior, ainda há espaço para o desenvolvimento de um estudo mais aprofundado, principalmente, em nível molecular da lignina. Os possíveis temas que podem ser abordados em trabalhos futuros são apresentados:

- Determinação da massa molar da lignina em diferentes estágios da precipitação, assim determinando não só o perfil da massa molar da lignina, mas criar um modelo para classificar os tipos de lignina pelo peso molar por meio da polidispersividade das massas molar obtidas nas amostras;
- Performar análises de termogravimetria (TGA) para observar as propriedades de queima da lignina. Um estudo mais aprofundado da temperatura ideal de secagem da lignina e o impacto disso na sua morfologia deve ser investigado em nível molecular;
- buscar um método alternativo para simplificar a determinação da razão siringil/guaiacil nas amostras de lignina.

## Referências Bibliográficas

- ALDAEUS, F., SCHWEINEBARTH, H., JACOBS, A., et al., 2011a, “Simplified determination of total lignin content in kraft lignin samples and black liquors”, *J-for*, v. 65, pp. 601–604. doi: 10.1515/HF.2011.102.
- ALDAEUS, F., SCHWEINEBARTH, H., TÖRNGREN, P., et al., 2011b, “Simplified determination of total lignin content in kraft lignin samples and black liquors”, *Holzforschung*, v. 65, n. 4, pp. 601–604. ISSN: 00183830. doi: 10.1515/HF.2011.102.
- ALÉN, R., HARTUS, T., 1988, “UV Spectrophotometric Determination of Lignin from Alkaline Pulping Liquors”, *International Journal for Physics, Chemistry and Technology of Cellulose and Lignin*, v. 22, n. January 1988, pp. 613–618.
- BOERIU, C. G., BRAVO, D., GOSSELINK, R. J. A., et al., 2004, “Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy”, *Industrial Crops and Products*, v. 20, n. 2, pp. 205–218. ISSN: 09266690. doi: 10.1016/j.indcrop.2004.04.022.
- CARDOSO, M., DOMINGOS, É., OLIVEIRA, D., et al., 2009, “Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills”, v. 88, pp. 756–763. doi: 10.1016/j.fuel.2008.10.016.
- DA CRUZ FILHO, I. J., 2016, *Separação dos principais componentes do cavaco de eucalipto, hidrólise enzimática da celulose e caracterização das frações obtidas*. Tese de Doutorado, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO CENTRO.
- DURRUTY, J., 2014, *On the local filtration properties during cake filtration: Studies on Ligno-Boost lignin and the influence of ionic strength*. ISBN: 9789175976563.
- EVTUGUIN, D. V., NETO, C. P., 2007, “Recent Advances in Eucalyptus Wood Chemistry”, *Porto Seguro*, v. January.
- FAIX, O., 1992, “Characterization in Solid State”. In: Lin, S. Y., Dence, C. W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, cap. 1, pp. 81–120, NY, USA.
- FANG, W., ALEKHINA, M., ERSHOVA, O., et al., 2015, “Purification and characterization of kraft lignin”, *Holzforschung*, v. 69, n. 8. ISSN: 0018-3830. doi: 10.1515/hf-2014-0200.

- FENGEL, D., WEGENER, G., 1984, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, v. 613.
- GAMBARATO, B. C., 2014, “Isolamento e caracterização de ligninas de palha de”, .
- GEBREMESKEL, G. G., ALDAEUS, F., 2013, “Determination of lignin content in kraft black liquors by capillary zone electrophoresis ( CZE )”, v. 67, n. 8, pp. 887–890. doi: 10.1515/hf-2012-0210.
- GELLERSTEDT, G., HENRIKSSON, G., 2008, “Lignins: Major Sources, Structure and Properties.” In: Belgacem, M. N., Gandini, A. (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, cap. 9, pp. 201–225, Oxford, UK.
- HATFIELD, R., FUKUSHIMA, R. S., 2005, “Can Lignin Be Accurately Measured ?” *Crop Science*, pp. 832–839. doi: 10.2135/cropsci2004.0238.
- KLASON, P., 1893, “Contribution to the literature of the composition of the wood of spruce and the chemical processes in the case of cellulose Darur”, *Technical Journal, Department of Chemistry and Metallurgy*, v. 23, n. 2, pp. 17–22. cited By 6.
- KLINE, L. M., HAYES, D. G., WOMAC, A. R., et al., 2010, “Simplified Determination of Lignin Content in Hard and Soft Woods Via Uv-Spectrophotometric Analysis”, *Biosystems Engineering*, v. 5, pp. 1366–1383.
- LIN, S. Y., DENCE, C. W., 1992, “Introduction”. In: Lin, S. Y., Dence, C. W. (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, cap. 1, pp. 1–17, NY,USA.
- LOPES, M. S., 2018, *Obtenção e Caracterização de Ligninas e nanopartículas de lignina Klason e Kraft*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná.
- MAEKAWA, E., ICHIZAWA, T., KOSHIJIMA, T., 2017, “An Evaluation of the Acid-Soluble Lignin Determination in Analyses of Lignin by the Sulfuric Acid Method”, v. 3813, n. April. doi: 10.1080/02773818908050315.
- MARABEZI, K., 2014, “São Carlos 2014”, .
- MOOSAVIFAR, A., 2010, *Lignin Extraction from Black Liquor: Properties of the Liquors and Sulphur Content in the Lignin*. Thesis for the degree of doctor of philosophy, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.
- NORGREN, M., EDLUND, H., 2014, “Lignin: Recent advances and emerging applications”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v. 19, n. 5, pp. 409–416. ISSN: 18790399. doi: 10.1016/j.cocis.2014.08.004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2014.08.004>>.
- POPESCU, C. M., POPESCU, M. C., SINGUREL, G., et al., 2007, “Spectral characterization of eucalyptus wood”, *Applied Spectroscopy*, v. 61, n. 11, pp. 1168–1177. ISSN: 00037028. doi: 10.1366/000370207782597076.

- SCAN-CM 71:09, 2009, “Pulps – Carbohydrate content”, pp. 1–5.
- SIXTA, H., 2006, *Kraft pulping kinetics*. ISBN: 9783527309993.
- TAN, S. S., MACFARLANE, D. R., UPFAL, J., et al., 2009, “Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid”, *Green Chemistry*, v. 11, n. 3, pp. 339–345. ISSN: 14639262. doi: 10.1039/b815310h.
- TAPPI T211 OM-02, 2002, “Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C.” pp. 1–4.
- TAPPI T222 OM-02, 2002, “Insoluble Lignin”, pp. 1–4.
- TAPPI T250 UM, 2002, “Soluble Lignin in Wood and Pulp”, pp. 1–4.
- TIAN, Z., ZONG, L., NIU, R., et al., 2015, “Recovery and characterization of lignin from alkaline straw pulping black liquor: As feedstock for bio-oil research”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 25. ISSN: 10974628. doi: 10.1002/APP.42057.
- TOMANI, P., 2010, *Lignin extraction from black liquor*. ISBN: 9789173851596.
- VAHUR, S., TEEARU, A., PEETS, P., et al., 2016, “ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm<sup>-1</sup>”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 408, n. 13 (May), pp. 3373–3379. ISSN: 1618-2650. doi: 10.1007/s00216-016-9411-5. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00216-016-9411-5>>.
- WANG, G., CHEN, H., 2013, *Recent Advances in Eucalyptus Wood Chemistry*, v. 105.
- ZHOU, G., TAYLOR, G., POLLE, A., 2011, “FTIR-ATR-based prediction and modelling of lignin and energy contents reveals independent intra-specific variation of these traits in bioenergy poplars”, *Plant Methods*, v. 7, n. 1, pp. 1–10. ISSN: 17464811. doi: 10.1186/1746-4811-7-9.
- ZHOU, X.-F., LU, X.-J., 2014, “Structural Characterization of Kraft Lignin for Its Green Utilization”, *Wood Research*, v. 59, n. 4, pp. 583–592. ISSN: 13364561.
- ZHU, W., 2015, *Precipitation of Kraft Lignin Yield and Equilibrium*. ISBN: 9789175971889.
- ZHU, W., WESTMAN, G., THELIANDER, H., 2015, “The molecular properties and carbohydrate content of lignins precipitated from black liquor”, v. 69, n. 2, pp. 143–152. doi: 10.1515/hf-2014-0062.

---

# Capítulo 5

## Propriedades Físicas e Químicas do Licor Negro: Impacto da Extração de Lignina

A fundamentação teórica dos Capítulos 2 e 3 não só apresentaram a importância do ciclo de recuperação química na indústria de papel e celulose, mas também como os processos de extração da lignina do licor negro vem trazendo um novo horizonte de oportunidades sem que haja um impacto negativo no ciclo de recuperação química dos licores. Somado a apresentação da caracterização da lignina no Capítulo 4, produto final do processo, deve-se também estudar as outras correntes do processo de extração de lignina.

A composição do licor negro, matéria-prima desse processo, está diretamente ligada ao seu comportamento físico-químico EMPIE (2009). Diversos outros autores como CARDOSO *et al.* (2009); ANDREUCETTI (2010b); FREDERICK (1997) ainda apontam que o comportamento físico e químico do licor não só comandam as operações unitárias no ciclo de recuperação química do processo *Kraft*, mas é o principal causador de problemas operacionais. Apesar de estar inserido em um contexto de processo diferente daquele do ciclo de recuperação, o estudo do comportamento do licor negro, em função da sua composição e processamento, assume um papel de igual importância a partir de um ponto de vista operacional.

A análise e estudo da influência da composição química do licor negro em suas propriedades físicas são essenciais para o projeto e operação dos processos de extração da lignina desenvolvidos, principalmente quando uma fração de lignina é removida do licor. Dessa forma, é fundamental um maior conhecimento do licor negro de alimentação e das correntes líquidas do processo que se derivam do mesmo. O entendimento do processo é de suma importância para a proposição de melhorias e desempenho, tornando o processo mais competitivo e eficiente.

A literatura sobre a caracterização das correntes do processo de extração da lignina é escassa, e os principais trabalhos focam na aplicação do produto final (lignina) e na eficiência de extração da lignina. Os trabalhos que buscam contribuir com a caracterização e estudo das propriedades das correntes do processo de extração (MOOSAVIFAR, 2010; TOMANI *et al.*, 2011; BJÖRK *et al.*, 2015), focam em analisar sistemas que utilizem licor negro da polpação *Kraft* de coníferas e consideram apenas as correntes de entrada (licor negro diluído) e saída (licor negro residual).

Inicialmente, apresenta-se na revisão bibliográfica os assuntos relevantes ao tema em estudo, abordando as propriedades do licor negro e a análise física e química das correntes do processo.

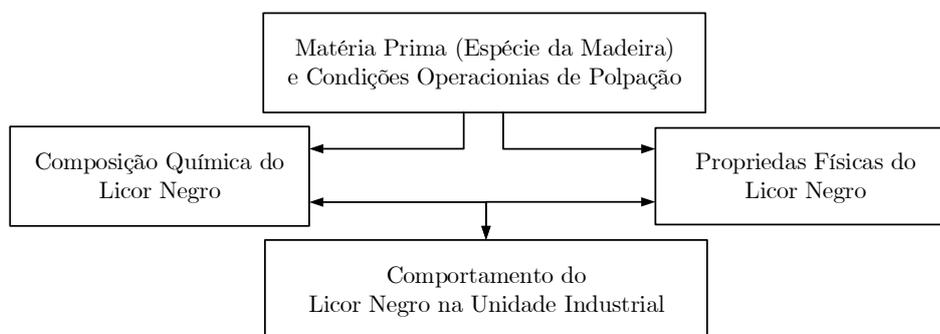
Em seguida é apresentado uma metodologia ilustrada das análises químicas e físicas, bem como os resultados obtidos, relacionando o comportamento do fluido no processo estudado e sua importância para a literatura e a indústria de celulose e papel.

## 5.1 Licor Negro como Matéria-Prima: Estudo das Propriedades

A garantia de qualidade do produto obtido em processos químicos depende da procedência e do entendimento das propriedades da matéria-prima que dará origem ao mesmo. A afirmativa também é válida para o processo de extração de lignina, que apesar de usar um insumo de outro processo, não exclui a necessidade do entendimento de suas principais propriedades e como elas se comportam.

Segundo EMPIE (2009), as propriedades físicas do licor negro são afetadas pela sua composição, a qual depende das condições de polpação e do tipo de madeira, gerando assim uma interdependência entre o processamento, a composição e o comportamento do licor na unidade de extração.

CARDOSO *et al.* (2009) afirmam que a madeira influencia na composição do licor negro e conseqüentemente as suas propriedades físicas e químicas, sendo fundamental um estudo focado nas espécies mais difundidas no cenário nacional. De acordo com D'ALMEIDA *et al.* (2013) o eucalipto (folhosa) é a principal matéria-prima utilizada no país. Na Figura 5.1 é ilustrado como a composição química do licor negro é afetada pela origem da madeira e conseqüentemente influencia as propriedades físicas do licor e seu subseqüente comportamento na unidade industrial:



**Figura 5.1:** Comportamento do licor negro (adaptado de CARDOSO *et al.*, 2009).

Observando o diagrama, as propriedades físicas do composto são afetadas pela composição, gerando assim uma interdependência entre o processamento, a composição e o comportamento do fluido na unidade de extração.

Na literatura há muitos trabalhos, sobre as propriedades e características do licor negro ao longo do seu processamento no ciclo de extração. ASSUMPÇÃO (1988) discutem de forma geral como as propriedades físicas e químicas do licor variam com a composição do mesmo e como o conhecimento do seu comportamento é fundamental em etapas como a evaporação, na qual viscosidade, elevação do ponto de ebulição, massa específica, poder calorífico, tensão superficial, condutividade térmica, concentração de compostos de sódio, álcali residual são fundamentais

para o perfeito funcionamento, evitando incrustações e problemas operacionais. O livro ainda apresenta correlações entre as propriedades, entretanto, os dados apresentados são exclusivamente de espécies de clima frio, o que não se aplica ao cenário nacional.

De forma análoga à ASSUMPÇÃO (1988), D'ALMEIDA *et al.* (2013) também apresenta um panorama geral do processo de extração de celulose, entretanto, o mesmo apresenta uma série de dados aplicados ao cenário brasileiro. Dentre os dados apresentados os mais relevantes são em relação a como o processo *Kraft* se adaptou a polpação de eucalipto e a recuperação do licor negro originado dessa espécie de folhosa. Há também dados da composição do licor negro, e como a mesma difere não só apresenta uma composição química diferente de outros licores, mas como a mesma afeta suas propriedades físicas.

No ciclo de recuperação química é de extrema importância os dados físicos e químicos do licor negro, e como o mesmo se comporta frente a perturbações do sistema. TIKKA (2008) discute as propriedades físicas do licor negro e como as mesmas se correlacionam com a composição, temperatura e concentração de sólidos. Diferente de ASSUMPÇÃO (1988) o autor apresenta uma ampla análise da composição do licor negro para diferentes tipos de madeira, no qual afirma que a composição está atrelada a duas fontes principais: o licor branco (compostos inorgânicos) e a madeira (compostos orgânicos).

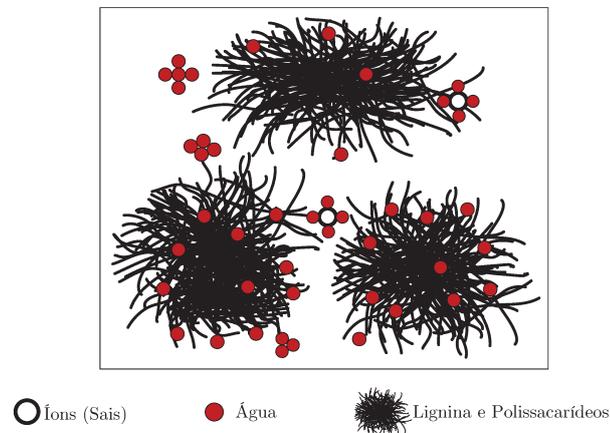
Com a possibilidade de comparação clara entre as espécies, fica evidente que, apesar de nominalmente os compostos inorgânicos presentes no licor serem em maioria compostos de sódio, hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e cloreto de sódio (NaCl), e os orgânicos constituídos majoritariamente de lignina e polissacarídeos, a espécie da madeira tem influência drástica na concentração de cada componente.

Apesar dos dados de comparativos para a composição, os capítulos seguintes consideram cenários usualmente encontrados na América do Norte, deixando de lado a discussão para diferentes espécies, incluindo o eucalipto, e focando em espécies nativas. Dentro de panorama global, o Brasil pouco produz literatura na área de extração química do processo *Kraft*, dessa forma, é evidente a literatura estrangeira foque nas propriedades do licor negro das espécies de interesse dos mesmos. Vários trabalhos que estudaram as propriedades dos licores com a mesma abordagem dos já citados, como EMPIE (2009); VENKATESH e NGUYEN (1992); ZAMAN e FRICKE (1996), mas que além das técnicas empregadas, pouco se aproveita dos dados apresentados.

Entretanto, no Brasil, ainda que menor, há frentes de pesquisa sobre o licor negro formado após a polpação de cavacos do eucalipto. CARDOSO (1998) é a principal fonte de dados para se entender o licor negro do eucalipto. O trabalho, apesar de antigo, é único existente no país que apresenta um amplo estudo do cenário nacional. A alta extensão da amostragem, em diferentes estados do Brasil, fomenta as discussões, se estendendo desde as propriedades físicas e químicas até como as mesmas se correlacionam e são influenciadas.

Em um de seus trabalhos recentes, CARDOSO *et al.* (2009) revisita o estudo da variação das propriedades do licor negro com a composição e temperatura para diferentes fábricas de celulose no Brasil. Para o presente trabalho, é de fundamental importância da apresentação

desse panorama na comparação de dados futuros. Na Figura 5.2 estrutura proposta do licor negro de eucalipto:



**Figura 5.2:** Estrutura do licor negro (adaptado de CARDOSO *et al.*, 2009).

Em outra frente, ANDREUCETTI (2010a) caracterizou e correlacionou as propriedades químicas e físicas do licor negro na etapa de evaporação, onde há problemas de incrustações. O trabalho apresentou a análise da viscosidade, sólidos totais, massa específica e concentração de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), forma oxidada do sulfeto de sódio utilizado no licor de cozimento. O trabalho é importante para o estudo, pois considera licores com porcentagem de sólidos totais similares ao usados na extração da lignina (40%-50%).

### 5.1.1 Viscosidade do Licor Negro

Deve-se ter uma atenção maior à viscosidade do licor negro, pois a mesma é uma propriedade fundamental na etapa de evaporação no ciclo de recuperação química, principalmente na eficiência da transferência de calor na evaporação do fluido. A medida que os sólidos totais aumenta, e a razão orgânica se torna cada vez maior, principalmente com a precipitação de alguns dos sais inorgânicos, o licor começa a apresentar um desvio do comportamento reológico padrão, denominado comportamento Newtoniano (FREDERICK, 1997; CARDOSO *et al.*, 2009).

A definição de viscosidade, ou seja, a resistência ao escoamento, está diretamente ligada a sua definição matemática. Essa relação é exemplificada pela Equação 5.1.1:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (5.1.1)$$

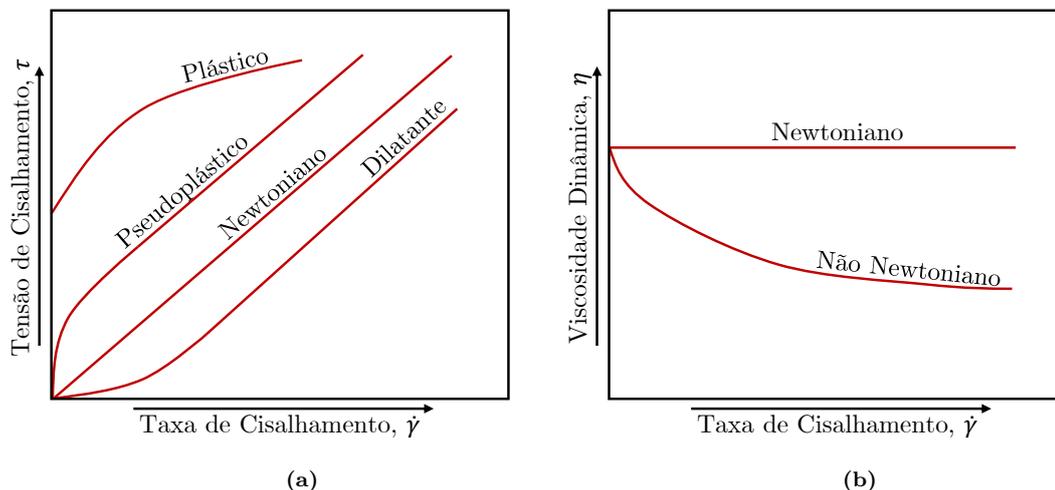
no qual,  $\tau$  é a tensão de cisalhamento em  $\text{N}/\text{m}^2$  e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento em  $\text{s}^{-1}$ .

O comportamento da viscosidade de um fluido ou seu comportamento reológico segue uma lógica classificatória baseada na relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento proporcional, assim de ambas forem linearmente proporcionais o fluido é denominado Newtoniano. O fluido com comportamento Newtoniano é aquele no qual a viscosidade não varia com a intensidade da taxa de cisalhamento e nem com o tempo de cisalhamento. Além do comportamento newtoniano, outras denominações são dadas aos fluidos que fogem desse comportamento.

ZAMAN e FRICKE (1994) descrevem os comportamentos não Newtonianos mais usuais como:

- **Plásticos:** O fluido apresenta uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, a partir do momento em que se atinge uma tensão de cisalhamento inicial.
- **Pseudoplásticos:** São substâncias que, em repouso, apresentam suas moléculas em um estado desordenado, e quando submetidas a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada.
- **Dilatantes:** São substâncias que apresentam um aumento de viscosidade aparente com a tensão de cisalhamento.

Para classificar o fluido é necessário avaliar as chamadas curvas e fluxo e comportamento reológico, como ilustradas nas Figuras 5.3a e 5.3b:



**Figura 5.3:** Análise da reologia: (a) Comportamento reológico e (b) Curva de Fluxo.

## 5.2 Correntes do Processo: Propriedades Físicas e Químicas

A revisão bibliográfica do licor negro e suas propriedades traz uma contribuição imperativa para os métodos de análise e como as propriedades podem ser correlacionadas. Entretanto, a corrente de alimentação do processo não é a única que apresenta características fundamentais no projeto e nas possíveis melhorias operacionais.

Ao observar os fluxogramas dos processos de extração de lignina existentes, fica claro que há saídas ao longo dos mesmos. A principal fonte de efluente no processo é na etapa de filtração, onde o filtrado é chamado licor negro residual com baixa concentração de lignina (do inglês *lignin-lean black liquor*). Por conter os químicos inorgânicos importantes para o ciclo de extração dos licores e parte da lignina que não foi precipitada, alguns processos retornam esse filtrado para os evaporadores, seguindo o fluxo do ciclo de extração do processo *Kraft*.

Tanto as propriedades físicas e químicas quanto a composição do filtrado dependem do processo de extração. Todavia, os principais trabalhos existentes na literatura (BJÖRK *et al.*, 2015;

TOMANI *et al.*, 2011; DURRUTY *et al.*, 2017; DURRUTY, 2014a; ZHU, 2013, 2015) focam na lignina extraída, no rendimento de extração e na eficiência de filtração. Dentre os trabalhos citados que pesquisam o processo de extração, o de ZHU e THELIANDER (2015) variaram a alcalinidade e a concentração de sulfato de sódio em licores negro de coníferas para avaliar o rendimento e a qualidade da lignina extraída considerando um aparato em nível experimental. O trabalho também determinou a concentração de sólidos totais e alcalinidade residual no licor antes do mesmo sofrer perturbações, avaliando o impacto das mesmas.

DURRUTY (2014a), além de considerar o licor real, propôs a utilização de licores sintéticos, pois como a composição é totalmente controlável e pode ser variada de acordo com a necessidade de se analisar a influência de componentes isolados, é possível correlacionar os mesmos com as propriedades desejadas. Apesar do foco ser filtração, o estudo apresenta uma metodologia consistente sobre a construção dos licores sintéticos. A lignina utilizada para o licor sintético é de coníferas, dessa forma não há dados relacionados a folhosas, fonte da lignina em estudo. Em outro trabalho Durruty DURRUTY (2014b), foca como a força iônica, variada com a adição de sulfato de sódio nas amostras, influencia em diferentes propriedades físicas do licor antes da extração. Porém, novamente nada é mencionado a respeito das correntes do filtrado.

Considerando todos os tópicos relevantes apresentados na revisão bibliográfica, fica clara a importância de se investigar e entender o comportamento das correntes de processo de uma planta de extração de lignina integrada ao processo de polpação *Kraft* do eucalipto. Até o presente momento os estudos do processo de extração, tanto para folhosas quanto para coníferas, só focaram nas propriedades da corrente de entrada e no filtrado.

Diante da necessidade de obter dados dessas correntes, o projeto inova em analisar não somente o licor negro de alimentação do processo, mas o comportamento físico e químico do filtrado, que tem a possibilidade de retornar ao processo de evaporação no ciclo de recuperação química dos licores. Na próxima seção será apresentada a metodologia empregada no estudo de forma detalhada, englobando as amostras, procedimento de análise e equações envolvidas no processamento dos dados.

### 5.3 Materiais e Métodos

Independente da natureza do processo de extração, a perda de uma fração da lignina em solução causa um grande impacto nas propriedades químicas e físicas. Seja pela formação de novos produtos químicos ou na variação da viscosidade, massa específica e sólidos totais. Uma das principais propriedades físicas quando se trata de transporte e processamento de fluidos é a viscosidade do fluido de operação, assim é importante ter conhecimento do estado reológico do mesmo e sua variação ao longo do processo.

Operações unitárias como bombeamento, dependem da caracterização do fluido para que o projeto seja adequado as suas propriedades físicas. Um processo de filtração depende do comportamento físico e químico para o cálculo da água de lavagem e pressão de operação, garantindo assim a eficiência de filtração e evitando problemas operacionais.

Como o trabalho utiliza como matéria-prima um licor negro do eucalipto (folhosa de clima tropical), há uma lacuna na literatura em estudar as características físicas e químicas do licor

quando uma fração de lignina é removida. Isso se deve ao fato de a maioria dos trabalhos publicados terem utilizados como matéria-prima o licor negro de coníferas. O detalhamento do processo de extração de lignina não é o foco do estudo, e sim como a remoção da lignina do licor negro impacta suas principais propriedades.

Partindo dessa premissa, foram cedidos pela Suzano três lotes de amostras de licor negro de eucalipto diluído (LND), dos quais cada amostra de LND foi acidificada em diferentes pHs utilizando  $\text{CO}_2$ . As amostras dos licores negro acidulados (LNA) de cada lote foram coletadas. Após a acidificação no último pH (final), cada amostra foi filtrada e o filtrado (F) recolhido.

Assim, as seguintes amostras foram levadas em consideração: licor negro diluído (LND), licor negro acidulado (LNA) nos pHs de acidificação das amostras em [10,5], [10], [9,5], [9], [8,5] e do filtrado (F), obtido a partir do primeiro filtrado após a acidificação em pH 8,5. As correntes supracitadas são exemplificadas na Figura 5.4:



**Figura 5.4:** Amostras analisadas.

O licor negro diluído (LND) é a amostra inicial do processo, antes da precipitação ácida, e o filtrado (F) a amostra final, quando toda a lignina precipitada foi separada do mesmo. Essas correntes são importantes para o processo, pois o licor negro é a fonte da lignina a ser extraída e o licor negro residual, filtrado da primeira filtração, tem potencial de ser reintegrado ao processo de recuperação química dos licores.

As amostras de licor negro diluído foram coletadas por um operador na planta de evaporação nos dias 20, 22 e 24 de agosto de 2018, em recipientes com dupla vedação e mantidos em ambiente refrigerado até as análises. As amostras do licor negro acidulado, ou seja, as amostras intermediárias do processo perdem a lignina em solução e a mesma começa a precipitar gradualmente. Dessa forma, nas análises de massa específica e sólidos totais foram considerados dois cenários para as amostras. O cenário 1, avaliou a influência da perda da lignina e o cenário 2 levou em consideração a lignina precipitada em solução. O cenário 2 foi utilizado como comparativo, uma vez que o uso do  $\text{CO}_2$  na precipitação pode também afetar quimicamente a fração inorgânica do licor. Todavia, o objetivo principal é avaliar a influência da perda da lignina nas propriedades.

Os dois cenários das amostras avaliadas na determinação da massa específica e sólidos totais no presente trabalho são ilustrados em um esquema presente na Figura 5.5.



**Figura 5.5:** Processo de amostragem dos licores intermediários.

Utilizando as amostras coletadas, a caracterização física e química abrangeu a determinação da concentração de lignina, carboidratos, álcali residual ( $\text{OH}^-$ ), concentração de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), concentração de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), outros principais íons ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ), massa específica (25 °C - 80 °C), do concentração de sólidos totais, pH (25 °C - 80 °C), viscosidade (25 °C - 80 °C). As análises físicas e químicas propostas, bem como os métodos padrões utilizados para as técnicas são apresentados na Tabela 5.1:

**Tabela 5.1:** Análises e métodos utilizadas para o desenvolvimento da metodologia.

Análise	Métodos	Seção/Subseção
pH	(Manual pHmetro BEL-W3B)	Apêndice B.1
Composição Orgânica	Concentração de Lignina - $\text{UV}_{vis}280\text{nm}$ (ALÉN e HARTUS (1988))	Apêndice B.2.1
	Concentração de Carboidratos (SCAN-CM 71:09 Teor de Carboidratos.)	Apêndice B.2.2
Composição Inorgânica	Álcali Residual ( $\text{OH}^-$ ) (SCAN-N 38:10- Concentração de Hidroxila.)	Apêndice B.3.1
	Concentração de Carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (SCAN-N 32 - Concentração de Carbonato)	Apêndice B.3.2
	Concentração $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{SO}_3^{2-}$ (Manual Thermo Scientific ICS-5000.)	Apêndice B.3.3
Massa Específica	COSTA et al. (1999))	Apêndice B.4
Sólidos Totais	(TAPPI T650 cm-99)	Apêndice B.5
Viscosidade	(Manual Hakee Mars III - Thermo Scientific.)	Apêndice B.6

A descrição completa e ilustrada dos procedimentos executados de cada método utilizado na medição das propriedades físicas e químicas, bem como as equações para os cálculos, são descritos em detalhes nas seções e subseções do Apêndice B indicadas na tabela acima. Todas as análises foram efetuadas em duplicata não consecutiva. São apresentados na próxima seção os resultados e discussões da caracterização física e química do licor negro de eucalipto, de três diferentes lotes (identificados como L1, L2 e L3), após perder diferentes frações de lignina.

## 5.4 Resultados e Discussões

Com a metodologia experimental desenvolvida pelo trabalho e descrita de forma detalhada no item 5.3 foi possível obter uma caracterização completa do comportamento das principais propriedades físicas e químicas das amostras licores de eucalipto ao longo do processo de extração de lignina. As 21 amostras (sete por lote) analisadas representam os três estágios do processo de extração, no qual as etapas de entrada (início), precipitação (meio) e saída (final) são representados pelas amostras do licor negro diluído (LND), licor negro acidulado (LNA) e filtrado (F) respectivamente.

O processo de precipitação ácida com utilizado  $\text{CO}_2$  ocorreu ao longo do tempo até que o pH almejado fosse alcançado. Assim, havendo uma variação do tempo de acidificação, baseado em uma necessidade de processo, optou-se por apresentar os resultados das amostras classificando-as com o pH de coleta da amostra na planta. Dessa forma, foi possível discutir a determinação do concentração dos principais constituintes e sua influência no comportamento das principais propriedades físicas, com o enfoque na massa específica, sólidos totais, e principalmente a viscosidade. Os dados obtidos são apresentados e discutidos nas próximas subseções.

### 5.4.1 pH

O pH é uma função direta da temperatura, dessa forma é fundamental entender que o pH em temperatura ambiente diverge do pH em uma temperatura mais alta. Como descrito na B.1 as amostras de licores dos três lotes analisados foram medidas para as temperaturas 25 °C, 50 °C e 80 °C. O pH utilizado na identificação das amostras de licor negro acidulado (LNA) foi o pH de coleta da amostra na planta, o que não necessariamente reflete o pH da amostra na temperatura ambiente, sendo utilizado como referência na análise do processo. Os resultados obtidos do comportamento do pH das amostras com a temperatura são apresentados na Tabela 5.2:

**Tabela 5.2:** Variação do pH das correntes do processo com a temperatura.

Lote	Propriedade	LND	LNA					F
			10,5	10	9,5	9	8,5	
1	pH <sub>25°C</sub>	13,6	10,5	9,8	9,5	8,9	8,5	8,3
	pH <sub>50°C</sub>	12,9	10,1	9,6	9,1	8,5	8,5	7,8
	pH <sub>80°C</sub>	11,5	9,8	8,9	8,5	8,8	8,48	8,8
2	pH <sub>25°C</sub>	13,8	11,5	10,2	9,8	8,9	8,5	8,3
	pH <sub>50°C</sub>	12,7	10,7	9,8	9,1	8,9	7,5	8,3
	pH <sub>80°C</sub>	12,1	10,5	10,1	9,2	8,9	8,7	8,6
3	pH <sub>25°C</sub>	13,1	11,2	10,5	9,9	9,5	8,9	8,4
	pH <sub>50°C</sub>	12,3	10,5	9,8	9,5	8,9	8,5	8,3
	pH <sub>80°C</sub>	11,9	10,1	9,6	9,1	8,5	10,5	8,6

A dependência do pH com temperatura fica evidente com os dados apresentados na tabela

acima. É importante reforçar a relação entre os valores nominais do pH medidos no laboratório e o valor de pH utilizado para designar o nome das amostras de licor negro diluído (LNA) na tabela. Como estabelecido, as amostras foram nominalmente designadas com o pH de coleta, o que reforça a diferença do pH em temperatura ambiente e até mesmo com o pH em temperatura mais alta, apesar de 80 °C não ser necessariamente a temperatura do processo de precipitação da lignina, sendo utilizada somente como uma faixa de referência que abrange as temperaturas do processo objeto do estudo.

## 5.4.2 Composição Química dos Licores

Os resultados da composição química dos licores são apresentados em duas partes: (I) composição orgânica, no qual será discutido a concentração de lignina e hemicelulose nas amostras, e (II) concentração inorgânica, em que será apresentado a determinação da concentração de carbonato de sódio, sulfato de sódio, álcali e principais íons inorgânicos.

### 5.4.2.1 Composição Orgânica

A concentração de lignina e hemicelulose nos licores negro diluído (LND) e dos licores negro residual (F) para os três lotes foram medidas pelo método Klason padrão. A metodologia utilizada foi apresentada no Apêndice A, apresentando também um comparativo com um método alternativo e o método UV<sub>280</sub>. Entretanto, a concentração de lignina em solução nas amostras do licor negro acidulado foram medidas apenas pelo método UV<sub>280</sub>, e a concentração de hemicelulose foi calculada nas amostras utilizando um balanço entre a concentração inicial (amostras de LND) e final (amostras de F).

A escolha pela determinação UV<sub>280</sub> foi baseada na limitação de custo e tempo para a execução da análise Klason, e por buscar aproximar a determinação da concentração de lignina de um método que pode ser implementado online na planta de extração de lignina. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.3:

**Tabela 5.3:** Principais componentes orgânicos nas amostras do processo (licores).

Lote	Propriedade (g/kg ss)	LND	LNA					F
			10,5	10	9,5	9	8,5	
1	$C_{Lig}$	374,92	364,57	323,67	232,15	203,38	147,40	144,56
	$C_H$	10,97	12,12	13,28	14,44	15,59	16,75	17,90
2	$C_{Lig}$	407,69	390,88	317,17	239,80	175,64	152,78	149,26
	$C_H$	13,85	14,78	15,70	16,62	17,55	18,47	19,40
3	$C_{Lig}$	390,45	380,30	348,6	232,59	177,68	140,36	144,98
	$C_H$	16,01	16,479	16,95	17,41	17,88	18,345	18,81

É possível perceber que a concentração de lignina em solução nas amostras do licor negro residual (filtrado) diminuem consideravelmente em relação ao licor negro de entrada para os três

lotes, demonstrando assim a natureza do impacto do pH na concentração de lignina no meio. Apesar do erro na concentração de lignina determinada pelo método UV<sub>280</sub>, a estimativa é mais do que efetiva na determinação do decréscimo no valor nominal do concentração de lignina em solução. A diferença percentual entre a concentração de lignina em solução na amostra de licor negro diluído (inicial) e licor negro residual (final) indica não só a porcentagem de lignina extraída do licor, mas também a eficiência de precipitação por meio da adição do CO<sub>2</sub> no licor negro diluído. Os dados da eficiência de precipitação obtidas, para cada lote de licor negro diluído, estão presentes na Tabela 5.4:

**Tabela 5.4:** Eficiência de precipitação de cada lote analisado.

Lote	Amostra	Concentração de Lignina (g/kg de ss)	Eficiência de Precipitação (%)
1	LND	374,9	61,4%
	F	144,6	
2	LND	407,7	63,4%
	F	149,3	
3	LND	390,5	62,9%
	F	145,0	

A eficiência de precipitação para os três lotes foi bem reprodutível quando se leva em conta que a acidificação por CO<sub>2</sub> não ocorreu em um planta industrial. Além disso, as acidificações foram realizadas em dias diferentes. Apesar da eficiência de ser bem próxima entre os lotes, evidencia-se que a mesma foi maior nos lotes em que o licor negro diluído apresentou uma maior concentração de lignina. O Lote 2 apresentou a maior eficiência, seguido do lote 3 e 1. Um fato que chama a atenção, é que segundo TOMANI *et al.* (2011) a eficiência dos processos de precipitação ácida com CO<sub>2</sub>, dificilmente ultrapassam 75 % de recuperação do produto. Assim, as eficiências obtidas estão de acordo com a literatura e bem próximos do limite 75 %.

#### 5.4.2.2 Composição Inorgânica

A composição inorgânica dos licores negro foi determinada utilizando diferentes técnicas descritas em detalhes nas subseções B.3.1, B.3.3 e B.3.2. O fato do licor negro ser um fluido complexo faz com que a determinação de alguns componentes sofram interferências de outros, dificultando assim a sua medição, por isso diferentes técnicas foram empregadas na determinação dos mesmos.

A concentração dos componentes inorgânicos, em sua forma iônica correspondente, para os três lotes analisados no trabalho são apresentados na Tabela 5.5 (cátions) e Tabela 5.6 (ânions):

**Tabela 5.5:** Principais componentes inorgânicos nas amostras do processo.

Lote	Componentes (g/kg ss)	LND	LNA					F
			10,5	10	9,5	9	8,5	
1	<b>Na<sup>+</sup></b>	222,80	230,38	230,32	280,89	246,15	256,59	219,29
	<b>K<sup>+</sup></b>	20,36	21,04	22,90	25,83	25,37	24,23	23,15
2	<b>Na<sup>+</sup></b>	205,22	198,93	221,68	218,06	229,23	228,32	238,62
	<b>K<sup>+</sup></b>	22,43	21,55	20,30	19,38	20,71	19,60	22,21
3	<b>Na<sup>+</sup></b>	188,29	198,82	211,60	239,49	240,90	237,45	236,43
	<b>K<sup>+</sup></b>	19,23	19,34	19,63	21,21	22,47	23,32	24,43

**Tabela 5.6:** Principais componentes inorgânicos nas amostras do processo.

Lote	Componentes (g/kg ss)	LND	LNA					F
			10,5	10	9,5	9	8,5	
1	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	22,52	22,24	23,17	25,03	25,32	24,93	24,58
	<b>Cl<sup>-</sup></b>	23,76	23,10	23,67	25,13	26,21	26,58	26,98
	<b>OH<sup>-</sup></b>	22,56	8,24	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
	<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	71,84	92,07	138,00	164,10	173,62	174,93	165,90
2	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	20,52	21,70	22,60	24,00	23,91	22,55	22,28
	<b>Cl<sup>-</sup></b>	23,16	23,77	24,04	24,80	25,66	25,16	25,89
	<b>OH<sup>-</sup></b>	21,68	7,69	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
	<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	70,61	94,06	112,16	136,73	185,56	214,79	239,18
3	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	18,78	19,94	21,34	24,26	24,43	24,11	24,03
	<b>Cl<sup>-</sup></b>	21,63	22,15	22,89	25,19	26,38	27,06	28,06
	<b>OH<sup>-</sup></b>	22,86	7,24	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
	<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	71,54	91,23	103,16	156,37	206,75	225,26	218,26

Fica evidente que o teor de inorgânicos, em gramas por quilogramas de sólidos secos (g/kg de ss), aumenta a medida que o processo de extração de lignina do licor ocorre. Isso se deve, em parte, por uma questão de balanço mássico, uma vez que há uma perda da lignina nos sólidos e em outra pela acidificação com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

A medida que a acidificação ocorre, e a lignina deixa de estar em solução, havendo uma quebra das ligações da lignina com os sais inorgânicos, principalmente o sódio (Na<sup>+</sup>), que há um leve aumento ao longo do processo. Esse desprendimento causa não só o aumento da concentração desse composto (Na<sup>+</sup>), como pode ser visto nos três lotes na tabela supracitada (Tabela 5.5), mas também do carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) em solução quando comparado o licor negro diluído (LND) com o filtrado (F). O potássio (K<sup>+</sup>) é um parâmetro importante durante a queima do licor (TRAN, 1997), apesar de ser coadjuvante no processo de extração de lignina e ter se mantido estável.

O aumento de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> no meio é causado pelo CO<sub>2</sub>, que além de precursor no processo de

extração de lignina, também contribui na transferência de massa entre o  $\text{CO}_2$  e a fase líquida. O aumento de carbonato no licor negro residual em relação ao licor de entrada, também foi notado por MOOSAVIFAR (2010) no estudo de amostras do LignoBoost utilizando licores de coníferas. O aumento de carbonato também foi mencionado por TOMANI *et al.* (2011), como sendo um parâmetro importante a se considerar caso o licor negro residual fosse retornado ao processo de extração. A concentração de  $\text{OH}^-$  nos licores é muito interessante quando comparado ao comportamento do pH ao longo do processo de extração da lignina, uma vez que com o aumento de  $\text{CO}_3^{2-}$  e a diminuição do pH do meio a não só diminui a concentração de hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), mas a extingue a níveis não detectáveis a partir das amostras coletadas com pH 10,5.

A concentração do íon sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  também teve um leve aumento ao longo do processo, muito pela diminuição da concentração de lignina no meio e parcialmente pela possível oxidação do restante de sulfeto em sulfato. O fato de a concentração de sulfato aumentar e não diminuir entre o licor de entrada e o licor negro residual significa que a sua forma correspondente em sal (sulfato de sódio) não ficou impregnado na lignina extraída. O teor de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) de manteve quase que em um estado contante ao longo do processo, isso se deve a não participação da sua forma de sal, cloreto de sódio, não participar de possíveis reações envolvidas no meio.

### 5.4.3 Massa Específica

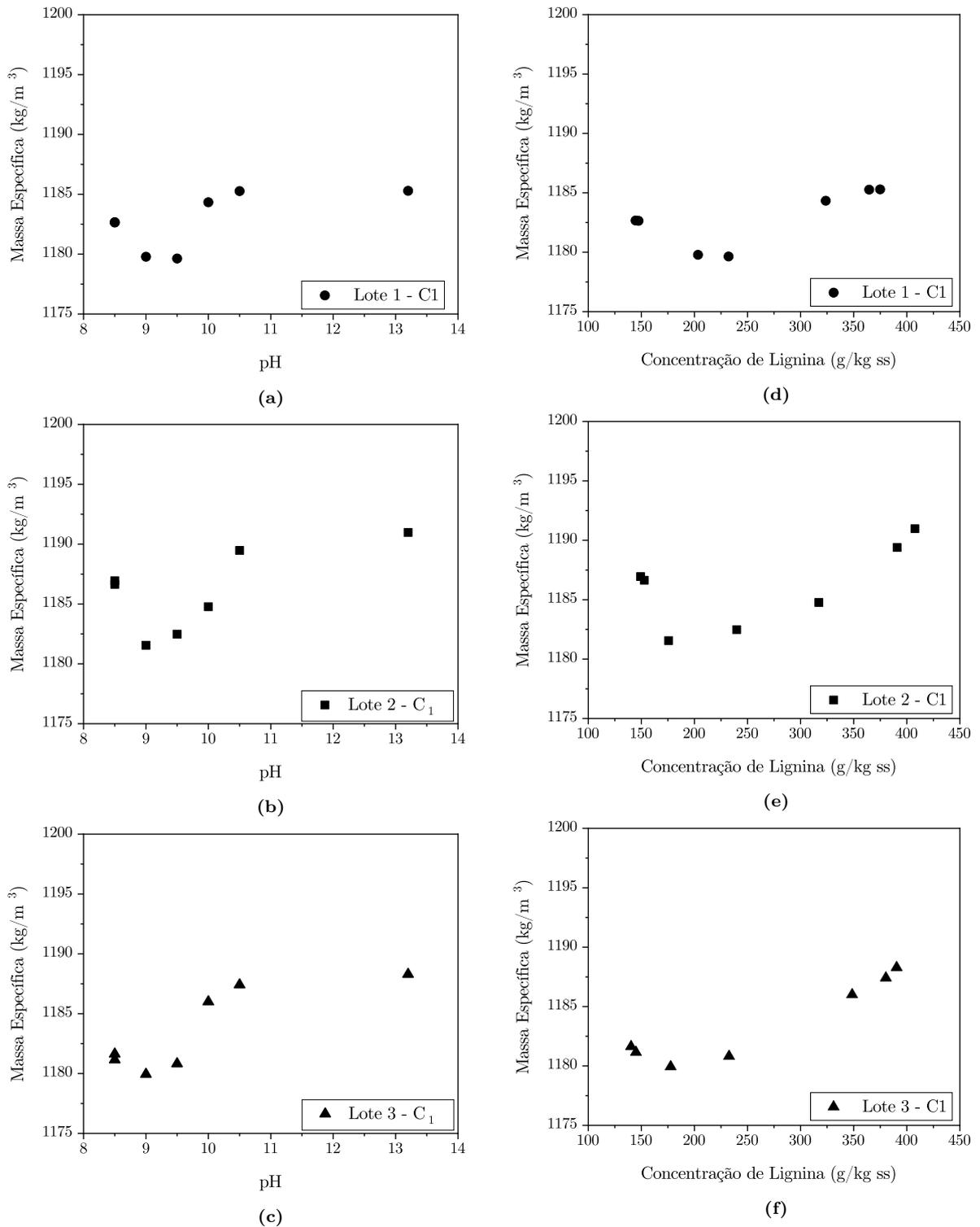
A determinação da massa específica das amostras é de suma importância no cálculo do perfil de escoamento de um fluido e no cálculo de parâmetros adimensionais (Reynolds, Peclet, and Schmit) necessários em cálculos de diagnóstico e design de projetos, comumente envolvendo quedas de pressão e transferência de calor e massa. Essa importância fica evidenciada no processo de extração de lignina, do licor negro, pelas transformações sofridas pelo fluido nas operações unitárias ao longo do processo. Os dados da massa específica em função do pH de coleta da amostra, obtidos a 25 °C, são apresentados na Tabela 5.7:

**Tabela 5.7:** Dados da massa específica das correntes do processo a 25 °C.

Lote	Propriedade ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	LND	LNA					F
			10,5	10	9,5	9	8,5	
1	$\rho_{25^\circ\text{C}}$	1185,29	1185,27	1184,33	1179,64	1179,78	1182,64	1182,67
2	$\rho_{25^\circ\text{C}}$	1190,98	1189,48	1184,77	1182,48	1181,55	1186,64	1186,95
3	$\rho_{25^\circ\text{C}}$	1188,29	1187,41	1186,00	1180,82	1179,94	1181,63	1181,15

Na análise dos dados obtidos, foi observado que há uma diminuição menos acentuada da massa específica a partir do pH 9,5, havendo um aumento da propriedade nas amostras seguintes. Esse comportamento foi comum para os três lotes de amostras, mesmo havendo uma diminuição considerável na concentração de lignina em solução (5.4.2.1). Utilizando as amostras de licor negro acidulado no pH 9 (LNA - 9) e 8,5 (LNA - 8,5) do lote 2 como exemplo, houve um aumento da massa específica de 1182,6  $\text{kg}/\text{m}^3$  para 1186,6  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

Para uma melhor análise do comportamento da propriedade, são apresentados na Figura 5.6, os gráficos para a variação da massa específica das amostras em função do pH (Figuras 5.6a, 5.6b, 5.6c) e a concentração de lignina em solução (Figuras 5.6d, 5.6e, 5.6f) para o Lote 1, Lote 2 e Lote 3, respectivamente.



**Figura 5.6:** Variação da massa específica em função do pH (a), (b) e (c), e da concentração de lignina (d), (e) e (f) para os Lote 1, Lote 2 e Lote 3.

O comportamento da massa específica segue uma tendência comum em todos gráficos apresentados. O padrão formado pelo comportamento da propriedade se assemelha a uma onda, pois há um decréscimo inicialmente, e no final um aumento repentino. Não foram encontrados estudos na literatura que apresentem análises substanciais do comportamento da propriedade no processo de precipitação ácida da lignina, e nem que discutissem o padrão de comportamento obtido.

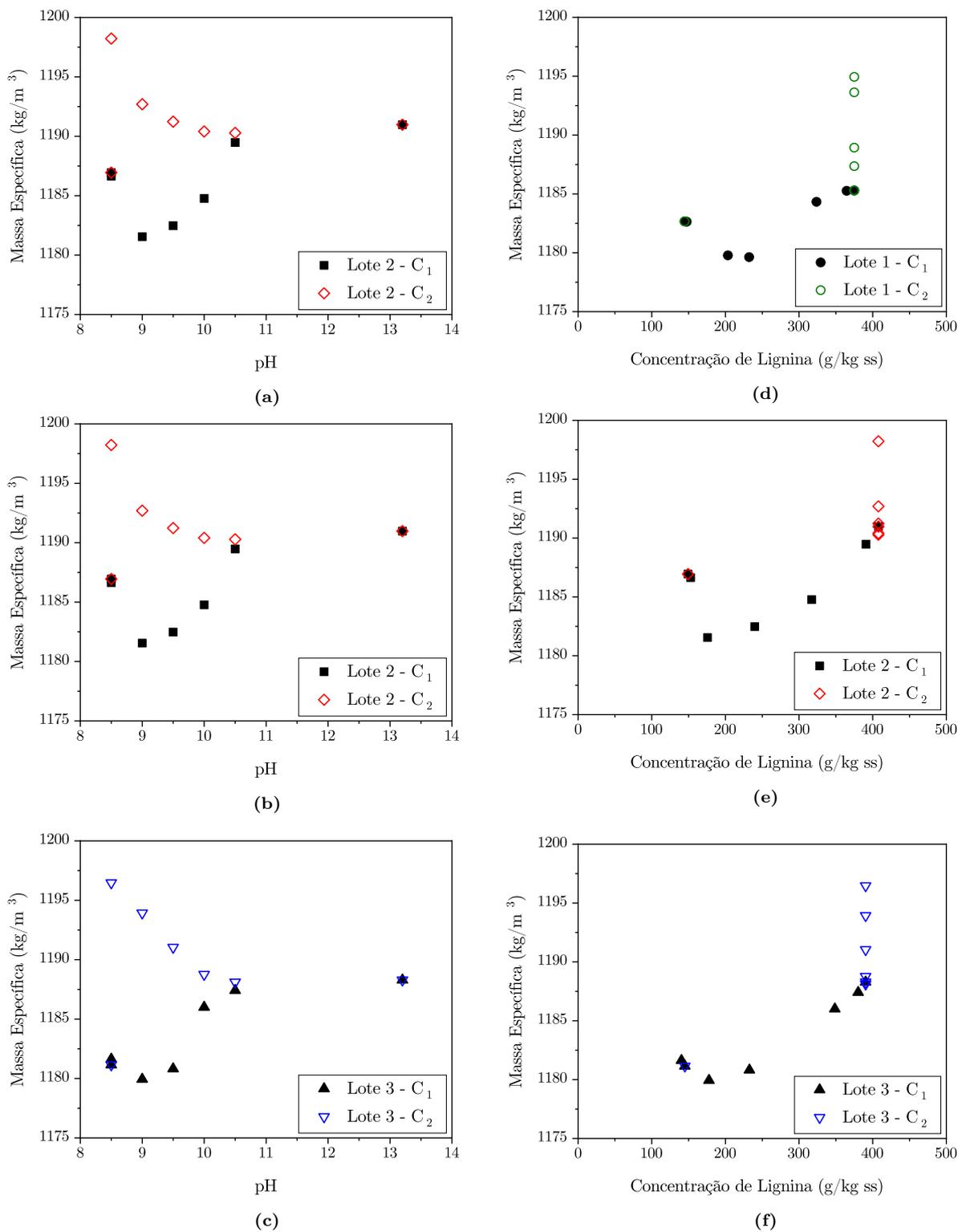
Entretanto, diversos livros sobre o ciclo de extração química do processo *Kraft* FREDERICK (1997); EMPIE (2009); VENKATESH e NGUYEN (1992), focados na caracterização e propriedades do licor negro, afirmam que a massa específica do licor negro, independente da espécie da árvore utilizada como matéria prima, é mais impactada pelos seus componentes inorgânicos do que os orgânicos. FREDERICK (1997) ainda define que a massa específica inerente da lignina e carboidratos é mais próxima da água, e em contraste a dos componentes inorgânicos é aproximadamente duas vezes a da água.

Por essa razão, o aumento de carbonato (sal de sódio), um dos principais componentes inorgânicos no licor, vem a ser o responsável exercem o maior efeito na massa específica. Esse comportamento pode estar atrelado ao expressivo aumento da concentração de carbonato devido ao uso do  $\text{CO}_2$  para promover a precipitação ácida, como discutido na seção 5.4.2.2. Esse aumento da fração inorgânica, simultâneo a perda de lignina em solução, é o principal fator responsável pelo decréscimo não linear da massa específica ao longo do processo.

Para observar melhor esse impacto do aumento de carbonato na massa específica, mediu-se também a propriedade das amostras considerando a lignina precipitada na mistura. Essas amostras foram chamadas de cenário 2 e as amostras com apenas a lignina em solução (sobrenadante) de cenário 1, como ilustrado no início dessa seção na Figura 5.5.

A fim de comparar dos dois cenário medidos, os resultados das massas específicas são apresentados em função do pH de coleta da amostra e em função da concentração de lignina. Essa comparação se faz necessária, pois no cenário 1 a concentração de lignina é variável e no cenário 2 ela é constante, acentuando assim qualquer padrão no aumento da massa específica. Ao contrário da concentração de lignina, o pH varia em ambos os cenários, assim é esperado uma variação da propriedade em mesma direção e diferentes sentidos.

A comparação entre os dois cenários, para dos três lotes de amostras (Lote 1, Lote 2 e Lote 3), é apresentado na Figura 5.7 em relação ao pH de coleta das amostras (Figuras 5.7a, 5.7b e 5.7c) e a concentração de lignina (Figuras 5.7d, 5.7e e 5.7f) presente no licor:



**Figura 5.7:** Variação da massa específica em função do pH (a), (b) e (c), e da concentração de lignina (d), (e) e (f) para os Lote 1, Lote 2 e Lote 3.

Fica evidente que há um comportamento fortemente linear entre o aumento da fração inorgânica e o aumento da massa específica. Essa afirmação não só reforça o fato de os compostos inorgânicos exercerem um maior impacto nessa propriedade, mas também comprova que a não linearidade no decréscimo da massa específica ao longo do processo é causado pelo método de

precipitação ácida utilizado.

### 5.4.3.1 Influência da Temperatura

Um outro parâmetro importante que afeta a massa específica do licor negro é a temperatura. A influência da temperatura na propriedade das amostras, considerando o sobrenadante (cenário 1), são apresentados na Tabela 5.8:

**Tabela 5.8:** Variação da massa específica das correntes do processo com a temperatura.

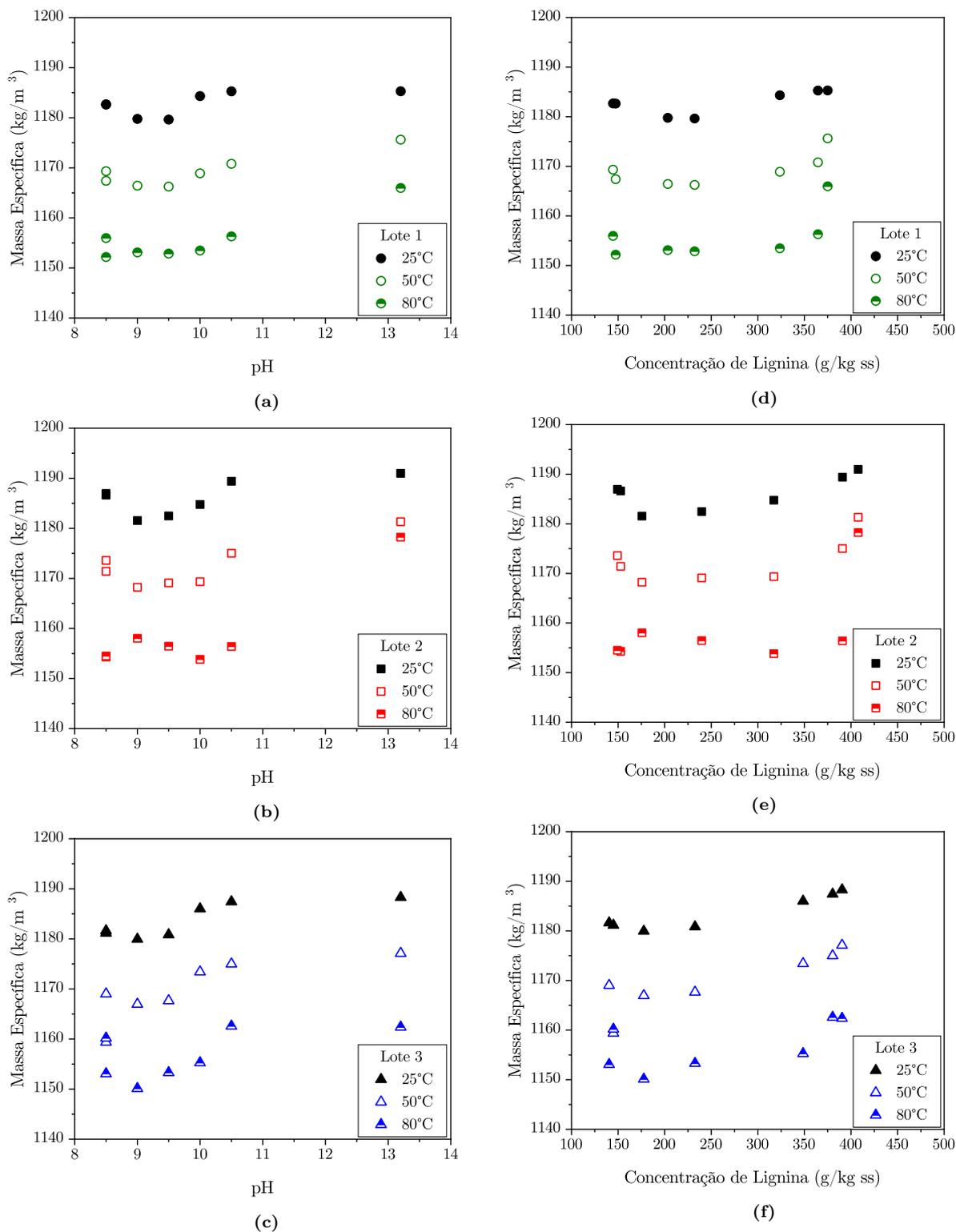
Lote	Propriedade (kg/m <sup>3</sup> )	LND	LNA					LNR
			10,5	10	9,5	9	8,5	
1	$\rho_{25^{\circ}C}$	1190,98	1189,48	1184,77	1182,48	1181,55	1186,64	1186,95
	$\rho_{50^{\circ}C}$	1181,32	1175,01	1169,35	1169,09	1168,22	1171,41	1173,60
	$\rho_{80^{\circ}C}$	1178,25	1156,41	1153,83	1156,45	1158,03	1154,28	1154,51
2	$\rho_{25^{\circ}C}$	1185,29	1185,27	1184,33	1179,64	1179,78	1182,64	1182,67
	$\rho_{50^{\circ}C}$	1175,63	1170,80	1168,91	1166,25	1166,45	1167,41	1169,33
	$\rho_{80^{\circ}C}$	1165,98	1156,32	1153,49	1152,87	1153,11	1152,19	1155,98
3	$\rho_{25^{\circ}C}$	1188,29	1187,41	1186,00	1180,82	1179,94	1181,63	1181,15
	$\rho_{50^{\circ}C}$	1177,10	1174,99	1173,40	1167,65	1166,95	1169,01	1159,37
	$\rho_{80^{\circ}C}$	1162,39	1162,59	1155,26	1153,30	1150,13	1153,07	1160,19

De acordo com (ZAMAN e FRICKE, 1995) em uma temperatura constante, a propriedade é uma função linear com os sólidos totais, e como a mesma é influenciada pela fração inorgânica, essa afirmação ainda é verdadeira apesar da perda de massa.

Diferentemente da influência do carbonato na massa específica, a variação com a temperatura considera a propriedade com a perda de massa de lignina que está dissolvida, almejando principalmente apresentar como o aumento da solubilidade causado pela temperatura afeta as moléculas de lignina, e conseqüentemente a massa específica. Uma propriedade associada diretamente com a massa específica são os sólidos totais, e sua determinação é fundamental para o controle de operações unitárias como a evaporação.

A fim de ilustrar a variação da massa específica presentes na Tabela 5.8, os resultados também são apresentados em função da concentração de lignina presente em solução, uma vez que só é considerando o cenário 1 na variação da temperatura.

A variação da massa específica com a temperatura, para dos três lotes de amostras (Lote 1, Lote 2 e Lote 3), é apresentado na Figura 5.8 em relação ao pH de coleta das amostras (Figuras 5.8a, 5.8b e 5.8c) e a concentração de lignina (Figuras 5.8d, 5.8e e 5.8f) presente no licor:



**Figura 5.8:** Variação da massa específica com a temperatura em função do pH (a), (b) e (c), e da concentração de lignina (d), (e) e (f) para os Lote 1, Lote 2 e Lote 3.

A variação da massa específica dos licores com o aumento da temperatura, segue um padrão de decréscimo esperado e reportado por autores como CARDOSO (1998); FREDERICK (1997); EMPIE (2009). Essa variação segue

Diferente da análise apresentado pelos autores, a variação da propriedade considera licores

negro com diferentes concentrações de lignina e pHs, mas o padrão de variação é o mesmo. Ou seja, com o aumento da temperatura há uma diminuição da massa específica. A variação da massa específica para os três lotes é bem similar em função do pH e da concentração da lignina.

#### 5.4.4 Sólidos Totais

Medir sólidos totais do licor negro, dentro do ciclo de recuperação química dos licores, é de fundamental importância para determinar limite de solubilidade dos sais de sódio, troca térmica e o estado físico de ideal para ser queimado na caldeira. Já no processo de extração de lignina, os sólidos totais iniciais são fundamentais para eficiência de precipitação do processo. Além de ser um parâmetro importante para o licor de entrada, é ideal acompanhar a variação dos sólidos totais na planta de extração, a medida que o licor perde massa de lignina em solução, e qual o impacto do polímero na propriedade (DURRUTY *et al.*, 2017; ZHU, 2013).

Diferentemente da massa específica, os sólidos totais são mais um função de balanço de massa do que de influência direta de um ou outro componente. Dessa forma, com a perda de lignina ao longo do processo, há uma diminuição notável nos sólidos totais, entretanto a ordem de grandeza desse decréscimo não chega a 20% em relação ao valor inicial.

As amostras são classificadas com o pH de coleta da mesma, o que não necessariamente reflete o pH em temperatura ambiente. Tabela 5.9 encontram-se os resultados das médias dos sólidos totais dos três lotes de amostras.

**Tabela 5.9:** Dados dos sólidos totais das correntes do processo.

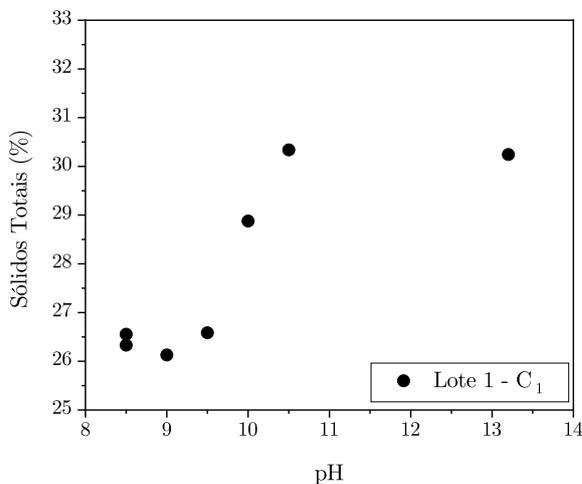
Lote	Propriedade (% mássica)	LND	LNA					F
			10,5	10	9,5	9	8,5	
1	ST	30,24	30,34	28,88	26,58	26,13	26,33	26,56
2	ST	31,72	30,81	30,44	29,43	28,51	29,00	28,21
3	ST	30,78	30,39	29,74	27,41	26,73	26,53	26,10

Na análise dos dados, foi possível perceber que o impacto da perda de lignina nos sólidos totais ocorre de forma gradativa e decrescente, não havendo um comportamento de aumento no valor da propriedade com o aumento do carbonato, como ocorre com a massa específica. O lote 2 apresentou um desvio desse comportamento entre as amostras de licor negro acidulado 8,5 e 9,0, no qual os sólidos totais apresentou um ganho em relação a amostra anterior.

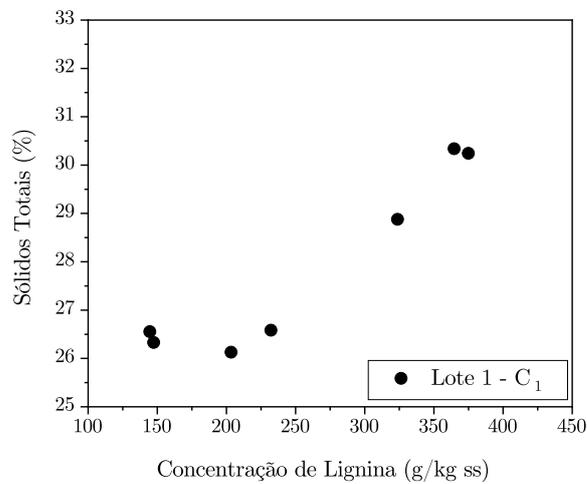
Isso pode ser um indicativo do aumento da concentração de carbonato no lote 2 ter sido maior do que nos outros lotes, reforçando assim, a dependência da formação de carbonato em função da concentração inicial de lignina, que no licor negro diluído do lote 2 é maior do que os demais.

Para os três lotes de amostras (Lote 1, Lote 2 e Lote 3), é apresentado na Figura 5.9 a

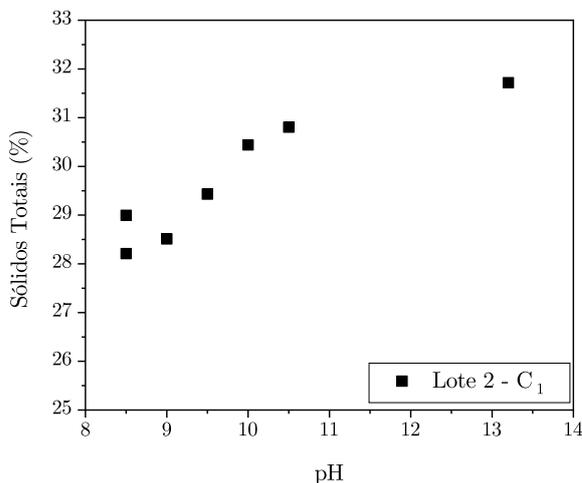
variação dos sólidos totais em relação ao pH de coleta das amostras (Figuras 5.9a, 5.9b e 5.9c) e a concentração de lignina (Figuras 5.9d, 5.9e e 5.9f) presente no licor:



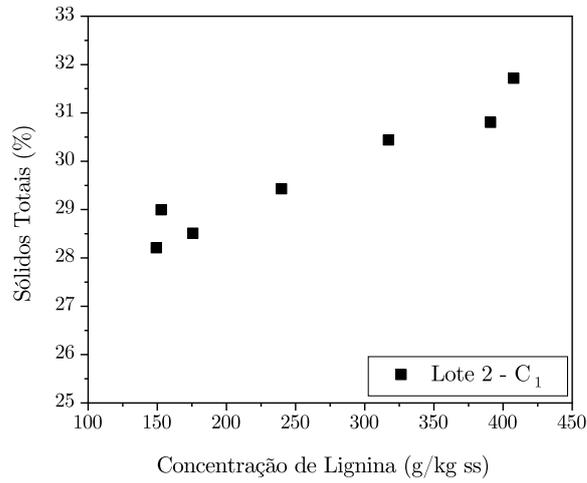
(a)



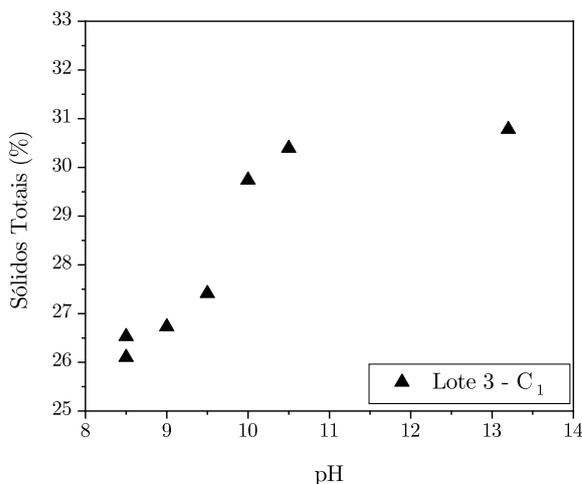
(d)



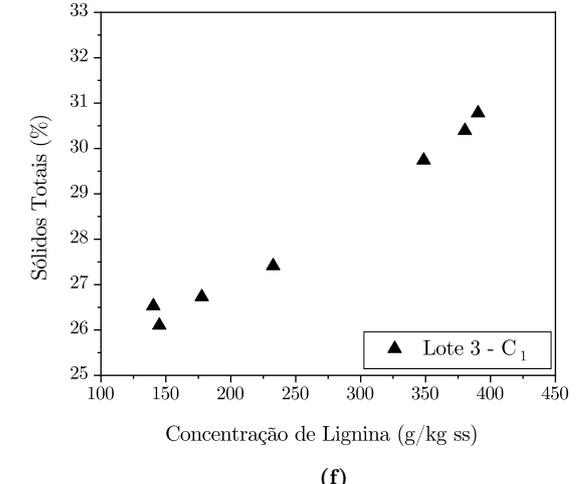
(b)



(e)



(c)

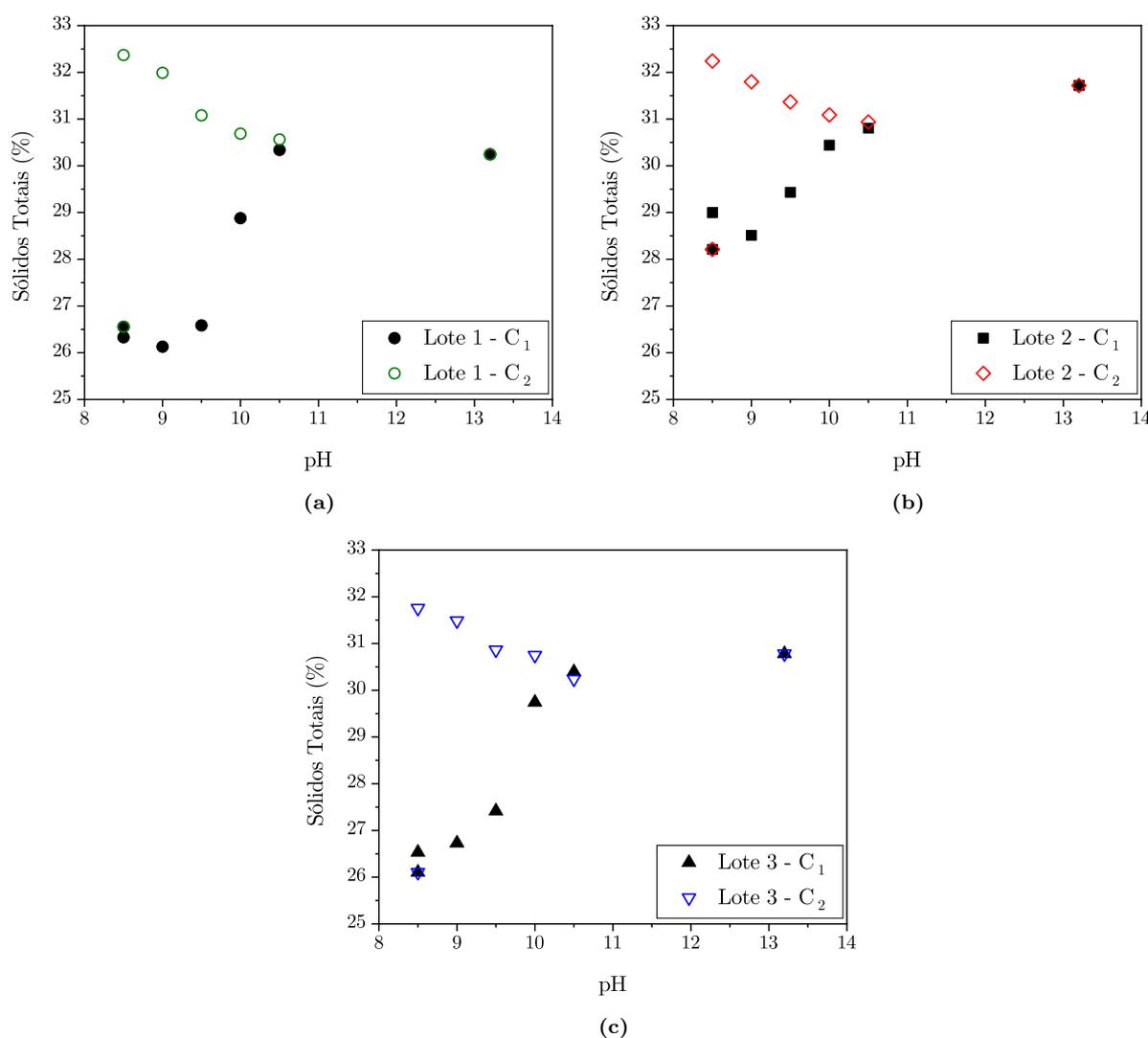


(f)

**Figura 5.9:** Variação dos sólidos totais em função do pH (a), (b) e (c), e da concentração de lignina (d), (e) e (f) para os Lote 1, Lote 2 e Lote 3.

A tendência nos três gráficos refletem não só os dados apresentados na tabela, mas também confirmam a tendência decrescente dos sólidos totais. Esse fato é explicado pelo impacto da perda de massa de lignina, mesmo possuindo um peso molecular menor que os sais inorgânicos, foi maior devido a ordem de grandeza da remoção, como foi apresentado na Tabela 5.4. De acordo com FREDERICK (1997) o material orgânico dissolvido no licor negro corresponde a 60% do total de sólidos secos.

Como comparativo em relação ao impacto do carbonato na massa específica, foi repetida a mesma análise considerando a lignina precipitada. Para tal, mediu-se os sólidos totais, em duplicata, das amostras de licor negro acidulado considerando a lignina precipitada (cenário 2), como ilustrado na Figura 5.5. No cenário 1, foi medida a propriedade apenas do sobrenadante como apresentado nas Figuras 5.9a, 5.9b e 5.9c. O resultado comparando o comportamento dos dois cenários, para dos três lotes de amostras e em função do pH de coleta, é apresentado nas Figuras 5.10a, 5.10b e 5.10c:

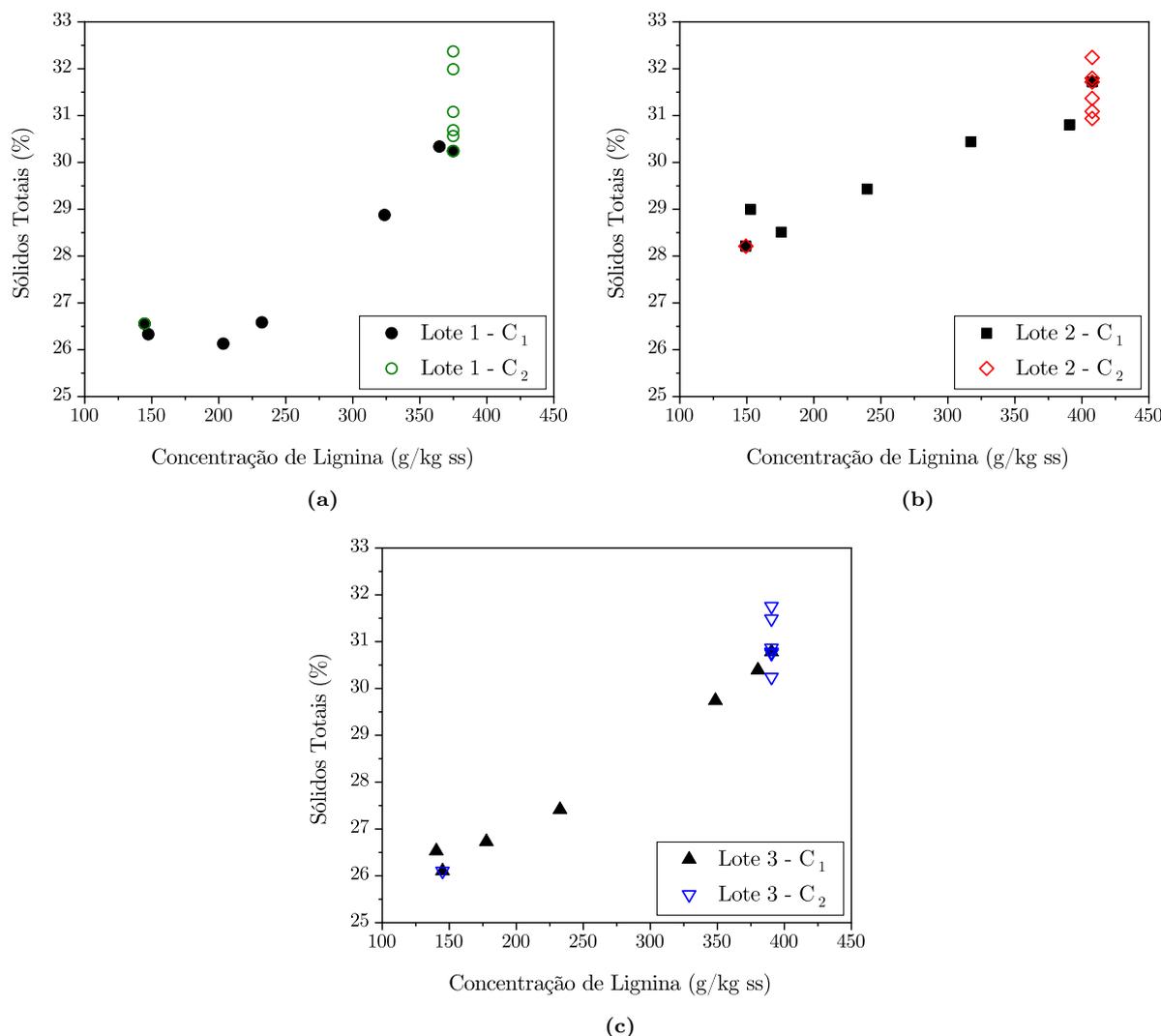


**Figura 5.10:** Comparação da variação dos sólidos totais entre as amostras sem e com a lignina precipitada em função do pH de coleta: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3.

O comportamento crescente e fortemente linear entre o aumento dos sólidos totais e da fração

inorgânica é evidenciado pela direção oposta dos pontos nos gráficos. Ao considerar a massa de lignina precipitada, é possível relacionar o aumento da carga inorgânica proporcionalmente a propriedade.

Os mesmos dados utilizados nos gráficos acima, foram analisados em função da concentração de lignina. Como no cenário 2 não há a variação da massa de lignina em solução é possível observar com uma maior clareza o leve aumento dos sólidos totais em função do aumento de carbonato no meio. O resultado comparando o comportamento dos dois cenários, para dos três lotes de amostras e em função da concentração de lignina em solução, é apresentado nas Figuras 5.11a, 5.11b e 5.11c:



**Figura 5.11:** Comparação da variação dos sólidos totais entre as amostras sem e com a lignina precipitada em função concentração de lignina: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3.

De fato, ao se conservar a massa de lignina inicial nas amostras aciduladas fica evidente que o aumento do carbonato tem pouco impacto na propriedade, corroborando com as análises já efetuadas sobre a variação dos sólidos totais durante a extração do polímero.

### 5.4.5 Viscosidade

A determinação da viscosidade seguiu os procedimentos apresentados na subseção B.6 da seção do Apêndice B, entretanto é precipitado avaliar um valor absoluto de viscosidade. Isso porque pela natureza da sua composição, uma razão entre compostos orgânicos e inorgânicos, a viscosidade do licor negro é sempre função de algum parâmetro físico ou químicos, sendo a sua composição um dos mais importantes.

Em uma realidade do processo de evaporação do licor negro, no ciclo de recuperação química, é mais importante avaliar o comportamento do licor negro em taxas de cisalhamento mais baixas e em uma variação de sólidos totais muito maiores, pois o cisalhamento do fluido nos evaporadores é mínima. Algumas pesquisas desenvolvidas por FREDERICK (1997); HILL *et al.*; ZAMAN e FRICKE (1994, 1996); CARDOSO *et al.* (2009) classificam que a taxa de cisalhamento sofrida pelo fluido é próxima de zero, definindo o valor da viscosidade nesse estado como sendo *zero shear rate viscosity* (do inglês viscosidade na taxa de cisalhamento zero). Entretanto, no processo de extração, após a remoção de uma fração da lignina, o licor negro residual necessita ser transportado por bombeamento até seu destino final, seja ele retornando como fluido de diluição ou para o ciclo de recuperação química.

O presente trabalho estudou o licor negro como matéria prima do processo de extração da lignina, dessa forma, a avaliação dos parâmetros relevantes para o estudo das propriedades que influenciam a viscosidade desse fluido foi revista e revisitada, como a extensão da taxa de cisalhamento, a faixa de sólidos totais e a faixa de temperatura. Dessa forma, os resultados da viscosidade das amostras são apresentados em relação aos seguintes parâmetros: Taxa de cisalhamento, temperatura, aos sólidos totais, perda de lignina e uma avaliação da influência dos principais componentes (Lignina, sulfato de sódio e carbonato de sódio).

Das 7 amostras de cada um dos 3 lotes analisados, totalizando 21 amostras, serão apresentados os resultados para a amostra inicial (licor negro diluído-LND) e final (filtrado-F) do processo na variação da taxa de cisalhamento, uma vez que a avaliação da tendência de transformação do fluido ao longo de um processo é o foco do estudo. Para a avaliação da temperatura, foi adicionado um ponto central, sendo a amostra de pH 9,5, enquanto para os sólidos totais os principais componentes é apresentado o resultado para todas as amostras analisadas. O resultados e discussões do comportamento da viscosidade do licor negro ao longo do processo de extração de lignina são apresentados.

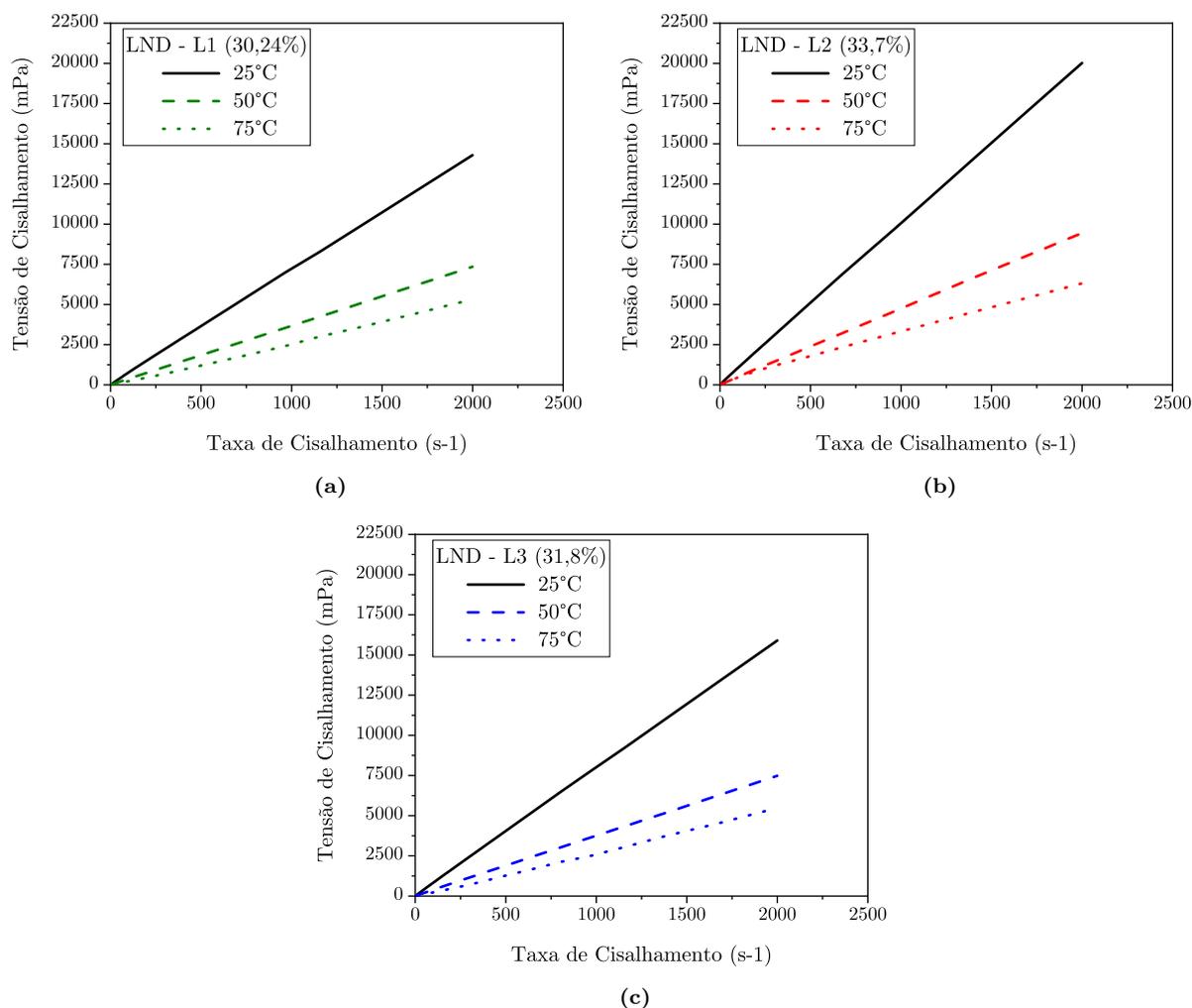
#### 5.4.5.1 Variação em Relação a Taxa de Cisalhamento

A variação da viscosidade em relação a taxa de cisalhamento foi avaliada por meio de duas análises, sendo:

- I- Comportamento Reológico
- II- Curvas de Fluxo

#### Comportamento Reológico

Apesar da curva de fluxo garantir uma análise da variação da viscosidade pela taxa de cisalhamento, a definição do comportamento reológico de um fluido só é possível com a análise gráfica da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento. Como discutido nos materiais e métodos, na subseção B.6, o comportamento de um fluido pode ser dividido em diferentes classificações. Essa classificação é obtida por meio da análise do comportamento reológico. Os resultados para a análise do comportamento do fluido, utilizando a relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, para as amostras de licor negro diluído (LND) dos três lotes analisados são apresentadas nas Figuras 5.12a, 5.12b e 5.12c:



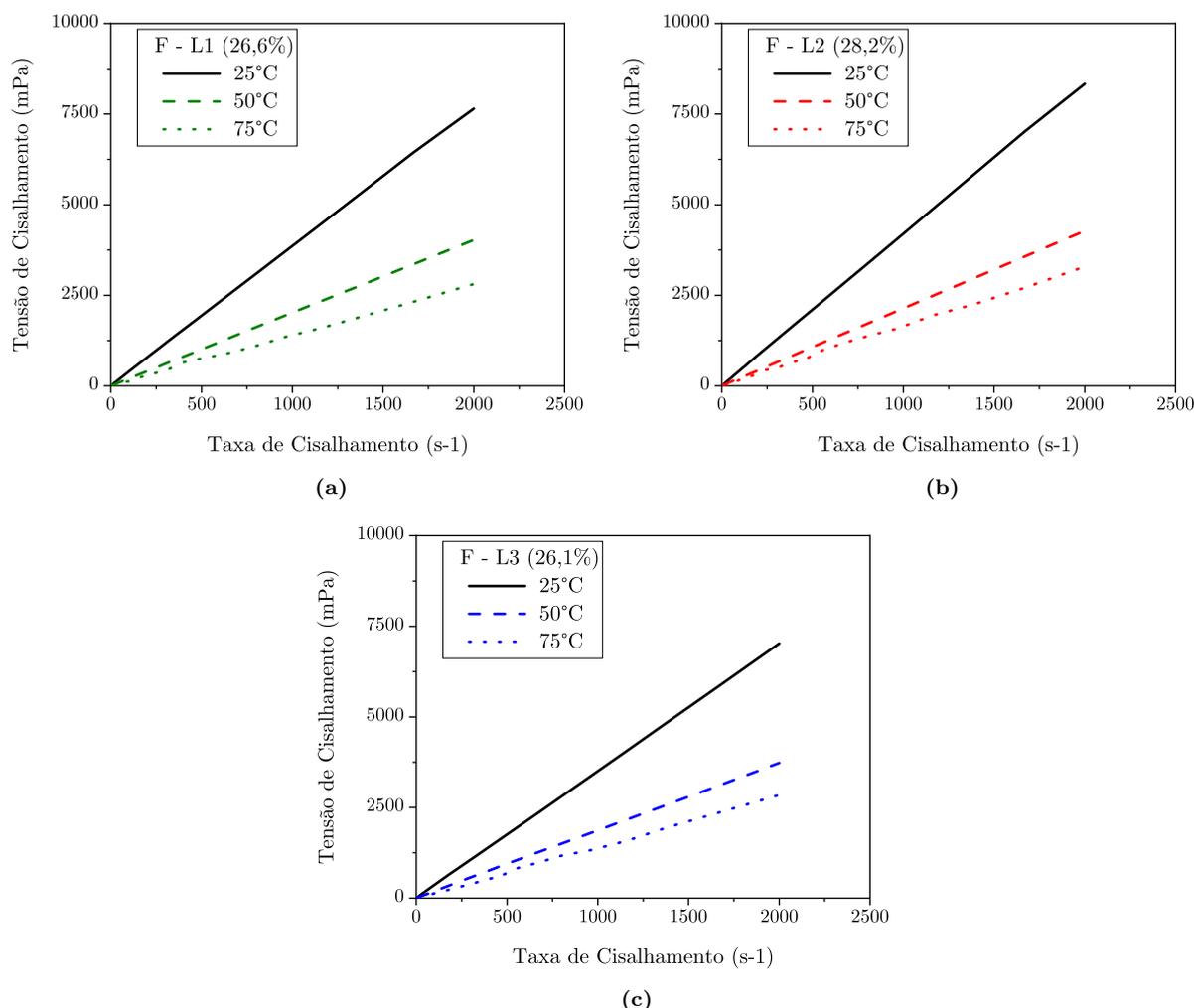
**Figura 5.12:** Comportamento reológico do Licor Negro Diluído (LND) em diferentes temperaturas : (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3.

O comportamento reológico dos licores negro diluído (LND) é majoritariamente Newtoniano para os três lotes analisados nas temperaturas de 25 °C, 50 °C e 80 °C e taxa de cisalhamento entre 10s<sup>-1</sup> e 2000s<sup>-1</sup>. Apesar da lignina ser a principal responsável pelo desvio do comportamento Newtoniano, os resultados obtidos são suportados pelo fato de os licores negro analisados estarem em uma faixa de sólidos totais menores que 50 %. De acordo com CARDOSO *et al.* (2009); EMPIE (2009) licores negro do ciclo de recuperação com uma porcentagem de sólidos menor ou igual a 50 % não desviam do comportamento newtoniano.

Quando o comportamento é avaliado para temperaturas maiores (50 °C e 80 °C), fica evidente

a menor inclinação da reta, reforçando a influência da temperatura nessa propriedade, pois como a viscosidade é uma razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (5.1.1), um menor valor nominal da resposta implica em uma menor inclinação.

As amostras de licor negro sendo o início do processo, também foi avaliado as amostras do final do processo, o licor negro residual. Partindo da mesma avaliação do comportamento reológico utilizado para o licor negro, os resultados obtidos para o licor negro residual estão explicitados nas Figuras 5.13a, 5.13b e 5.13c:



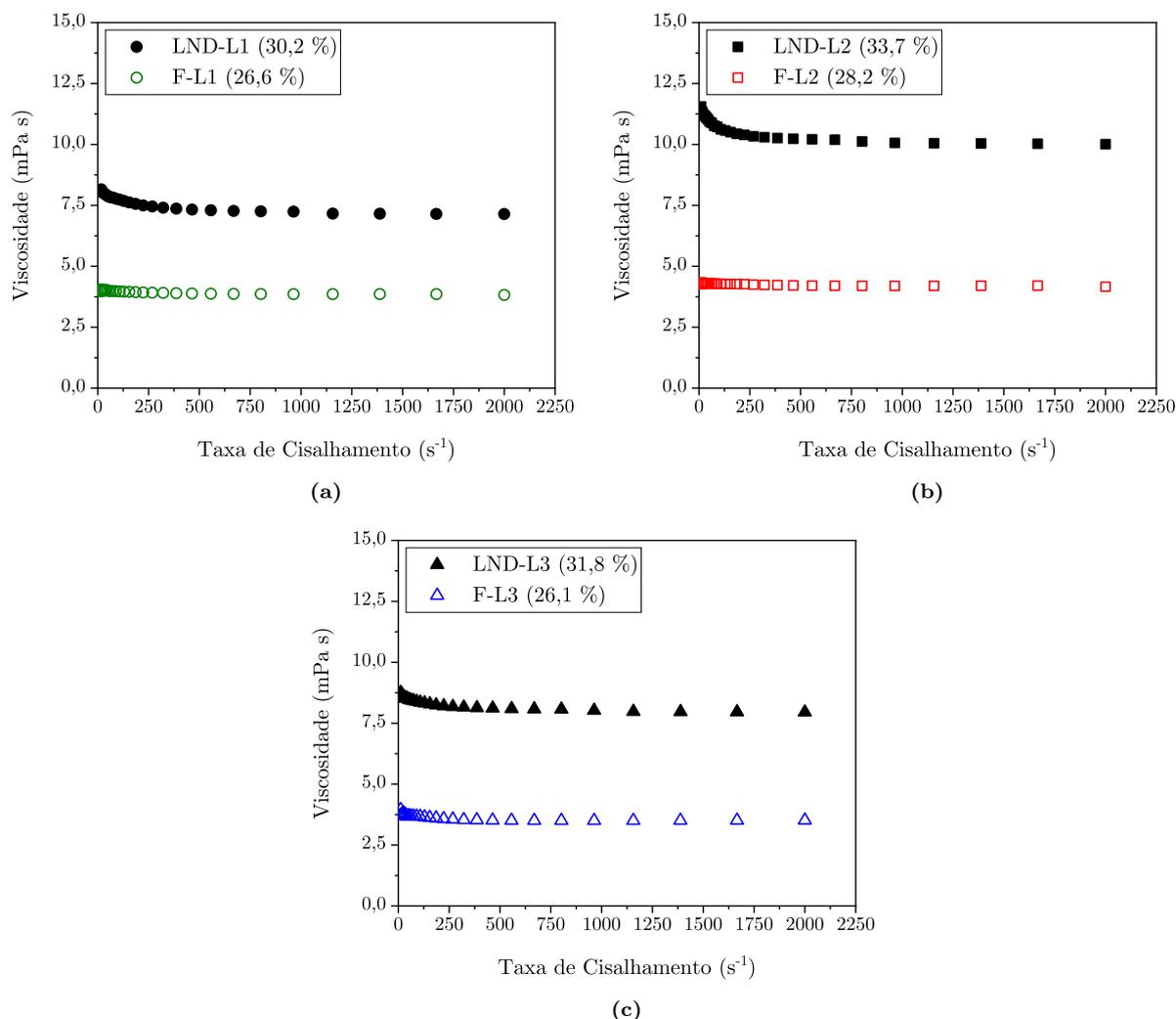
**Figura 5.13:** Comportamento reológico do filtrado (F) em diferentes temperaturas: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3.

O filtrado sendo uma corrente de saída de um processo de extração, o mesmo perdeu grande parte da lignina, como discutido no item 5.4.2.1. Assim é esperado não só uma diminuição na inclinação da reta, mas um comportamento Newtoniano cada vez mais pronunciado. Outro fator importante que contribui para o comportamento padrão das amostras de licor negro residual é o fato de a lignina de maior peso molecular ter sido extraída, e a lignina de menor peso molecular, em solução, causar um menor impacto na propriedade MOOSAVIFAR (2010); ZAMAN e FRICKE (1994).

Uma vez avaliado o comportamento reológico, é necessário discutir as curvas de fluxo a fim de obter uma análise da viscosidade ao longo da variação da taxa de cisalhamento.

## Curvas de Fluxo

A variação da viscosidade dinâmica em relação a taxa é avaliada utilizando a análise gráfica da relação entre a viscosidade a taxa de cisalhamento nas curvas de fluxo. A viscosidade dinâmica das amostras dos três lotes medidas em uma faixa de taxa de cisalhamento entre  $10\text{s}^{-1}$  e  $2000\text{s}^{-1}$  e  $25^\circ\text{C}$  são apresentados nos gráficos da Figura 5.14a, 5.14b e 5.14c:



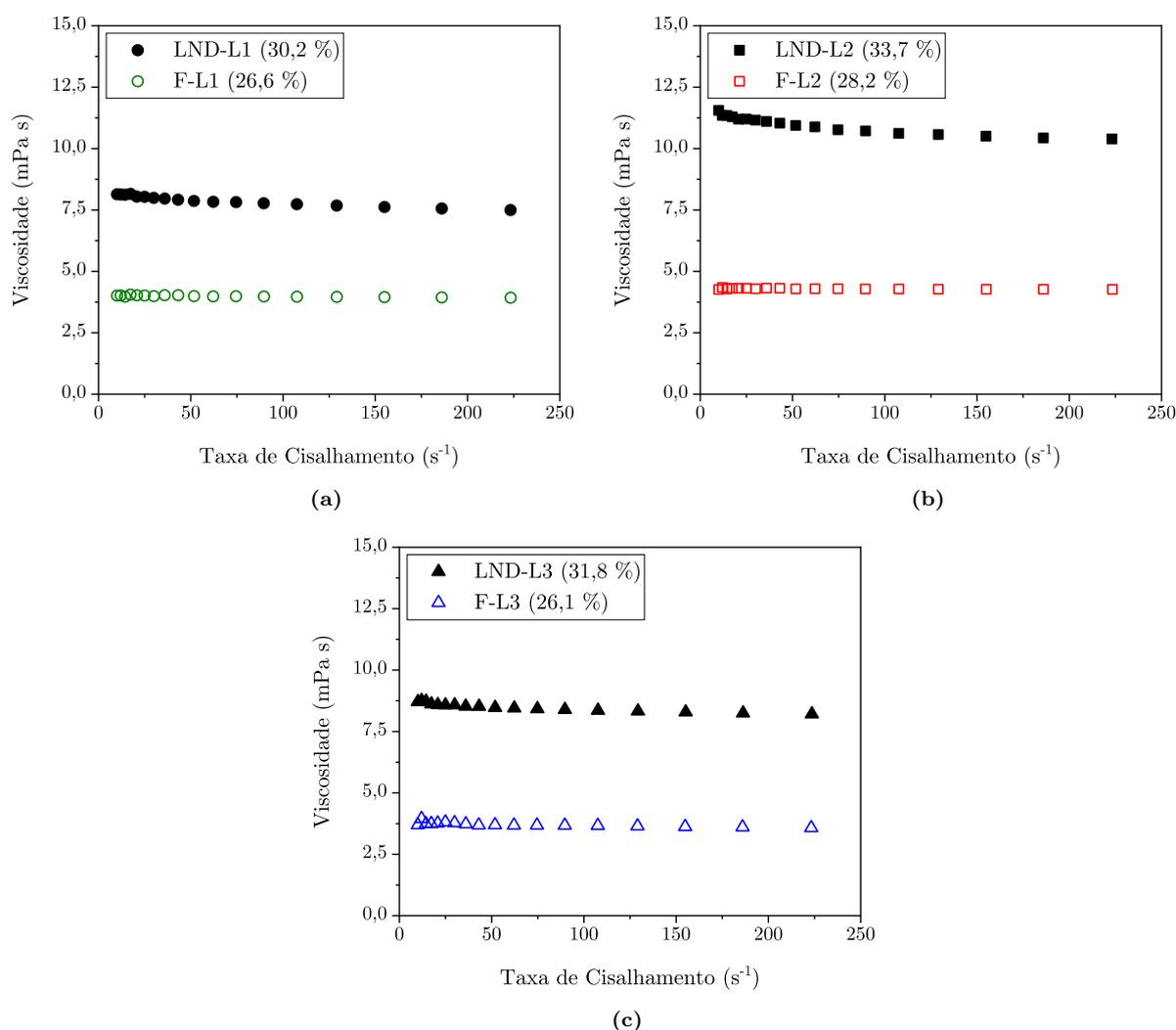
**Figura 5.14:** Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento a  $25^\circ\text{C}$  ( $10\text{s}^{-1}$  -  $2000\text{s}^{-1}$ ): (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3.

É observado nas amostras de licor negro diluído (LND), para os três lotes, que há uma leve dependência entre o valor da viscosidade e a taxa de cisalhamento aplicada na medição. A diminuição da viscosidade ocorre principalmente nas amostras do lote # 2 (Figura 5.14b), isso se deve ao fato da amostra apresentar a maior concentração de lignina e um percentual de sólidos maior. Em maiores temperaturas, a variação da viscosidade converge ainda mais para um comportamento Newtoniano.

Os dados demonstram que apesar de haver uma variação no valor da viscosidade do LND ela não é significativa, sendo esse resultado um importante fator para o dimensionamento de sistemas de bombeamento do fluido para a planta de extração, evidenciando ainda mais a ne-

cessidade de se conhecer o comportamento do fluido em maiores taxas de cisalhamento. Em contraste com as amostras de licor negro diluído, a matéria prima, o licor negro residual não apresentou uma tendência de influência no valor da viscosidade dinâmica mesmo em altas taxas de cisalhamento do fluido. Assim, a lignina não apenas é uma das principais causadoras do desvio do comportamento Newtoniano, mas também de a lignina de maior peso molecular (lignina extraída) tem um maior impacto na propriedade. Os resultados estão de acordo com a literatura estabelecida por ZAMAN e FRICKE (1994); CARDOSO *et al.* (2009); MOOSAVIFAR (2010).

Houve uma estabilização do valor a partir de  $250 \text{ s}^{-1}$ , assim é crucial analisar a variação nos pontos que antecedem essa taxa. A viscosidade dinâmica das amostras dos três lotes em uma faixa de taxa de cisalhamento entre  $10 \text{ s}^{-1}$  e  $250 \text{ s}^{-1}$  são apresentados nos gráficos da Figura 5.15a, 5.15b e 5.15c:



**Figura 5.15:** Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $10 \text{ s}^{-1}$  -  $250 \text{ s}^{-1}$ ): (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3.

Em uma escala reduzida ( $10 \text{ s}^{-1}$ -  $250 \text{ s}^{-1}$ ) é possível confirmar que a redução no valor da viscosidade é realmente baixo. Essa variação inicial ocorre principalmente devido ao baixo cisalhamento do fluido e devido ao caráter polimérico do licor negro, mesmo que em baixas porcentagens de sólidos. Devido a variação não significativa entre os valores de baixa e alta taxa

de cisalhamento, decidiu-se por utilizar uma média dos 30 valores de viscosidade coletados na faixa de ( $10^s$ -  $2000^s$ ) para fins de comparação do comportamento da propriedade em função de outros parâmetros.

MOOSAVIFAR (2010) utilizou o valor da viscosidade da taxa de cisalhamento em  $150s^{-1}$ , para comparar a viscosidade das amostras, devido à garantia do fluxo laminar na referente taxa de cisalhamento. Todavia, o autor utilizou licores com uma porcentagem de sólidos mais alta, apresentando uma diminuição acentuada do valor inicial da viscosidade, tendência não observada no presente trabalho. Para tal, justifica-se o uso da média dos valores da viscosidade pois há fluxo laminar em todo o decorrer da análise, como foi observado nas Figuras 5.15a, 5.15b e 5.15c).

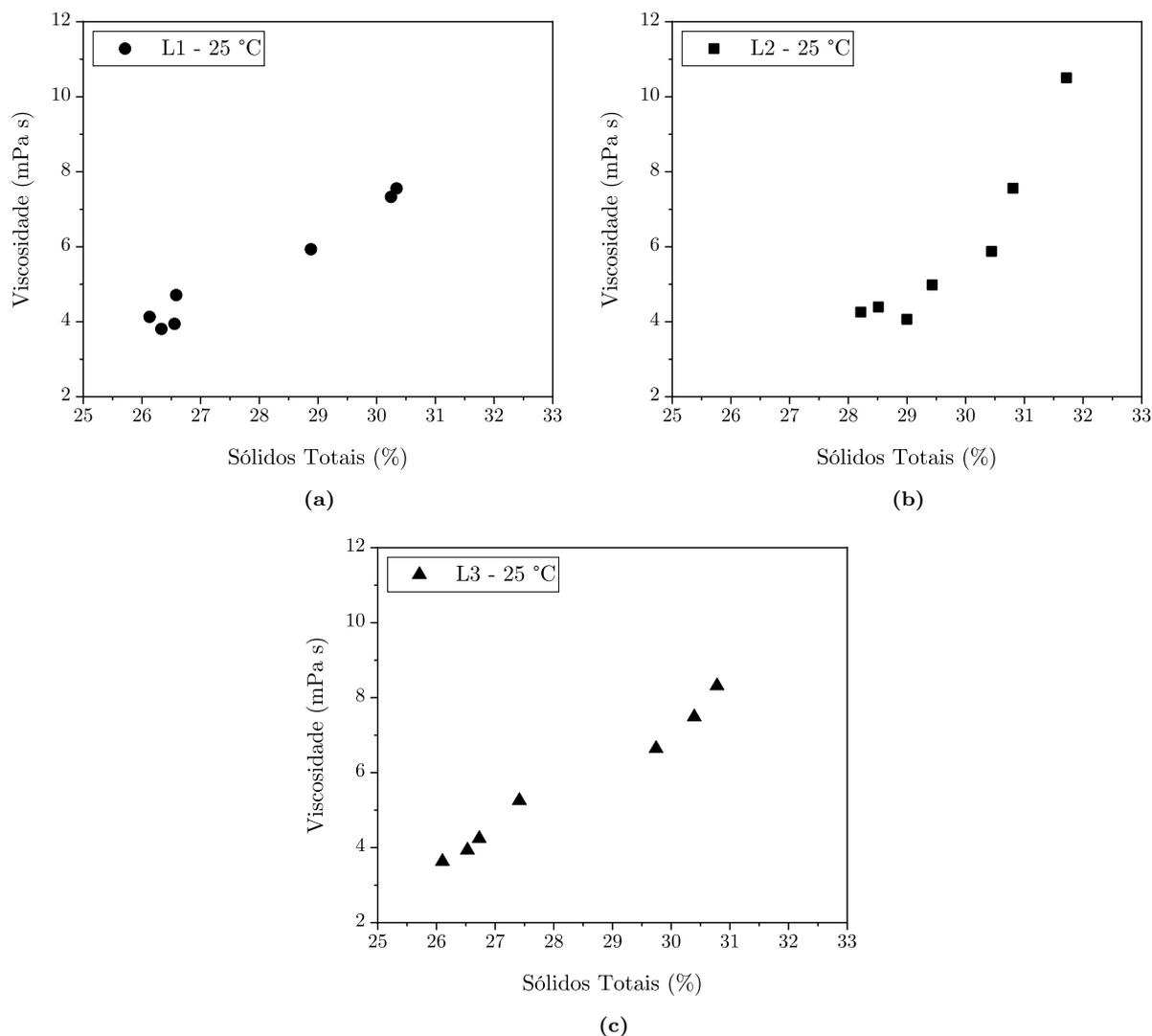
Assim foi utilizado o valor médio obtido ao longo do cisalhamento de cada amostra medida como valor comparativo em uma análise mais aprofundada da influência dos sólidos totais, temperatura e composição na viscosidade do fluido ao longo do processo de extração.

### 5.4.5.2 Variação em Relação ao Sólidos Totais

Muitos trabalhos renomados sobre o ciclo de recuperação química do licor negro, como FREDERICK (1997); EMPIE (2009); VENKATESH e NGUYEN (1992) avaliam que a viscosidade é dependente dos sólidos totais, inclusive preparam modelos que tentam descrever o comportamento da viscosidade. Entretanto, os próprios trabalhos concluem que apesar da variação exponencial da viscosidade com os sólidos totais ser bem correlacionada, os modelos possuem um alto grau de variação, pois a natureza da composição e da madeira de origem afetam a viscosidade.

Dessa forma, deve-se discutir a variação da viscosidade com os sólidos totais, e até modelos preditivos para a viscosidade, aplicados ao processamento de cada fábrica de polpação de forma individual. Como cada fábrica de polpação *Kraft* opera de forma única e utiliza madeiras de diferentes espécies, é justificado essa análise individual. Apesar de a composição dos licores mudar ao longo do processo de extração, deve-se levar em conta a influência dos sólidos totais na propriedade, independente da sua composição.

Assim, foram avaliadas as viscosidades das amostras em relação aos sólidos totais medidos para cada amostra de cada um dos três lotes avaliados. Os valores dos sólidos totais apresentados na subseção 5.4.4 foram utilizados. Os resultados obtidos para os lotes 1, 2 e 3 estão ilustrados nas Figuras 5.16a, 5.16b e 5.16c:



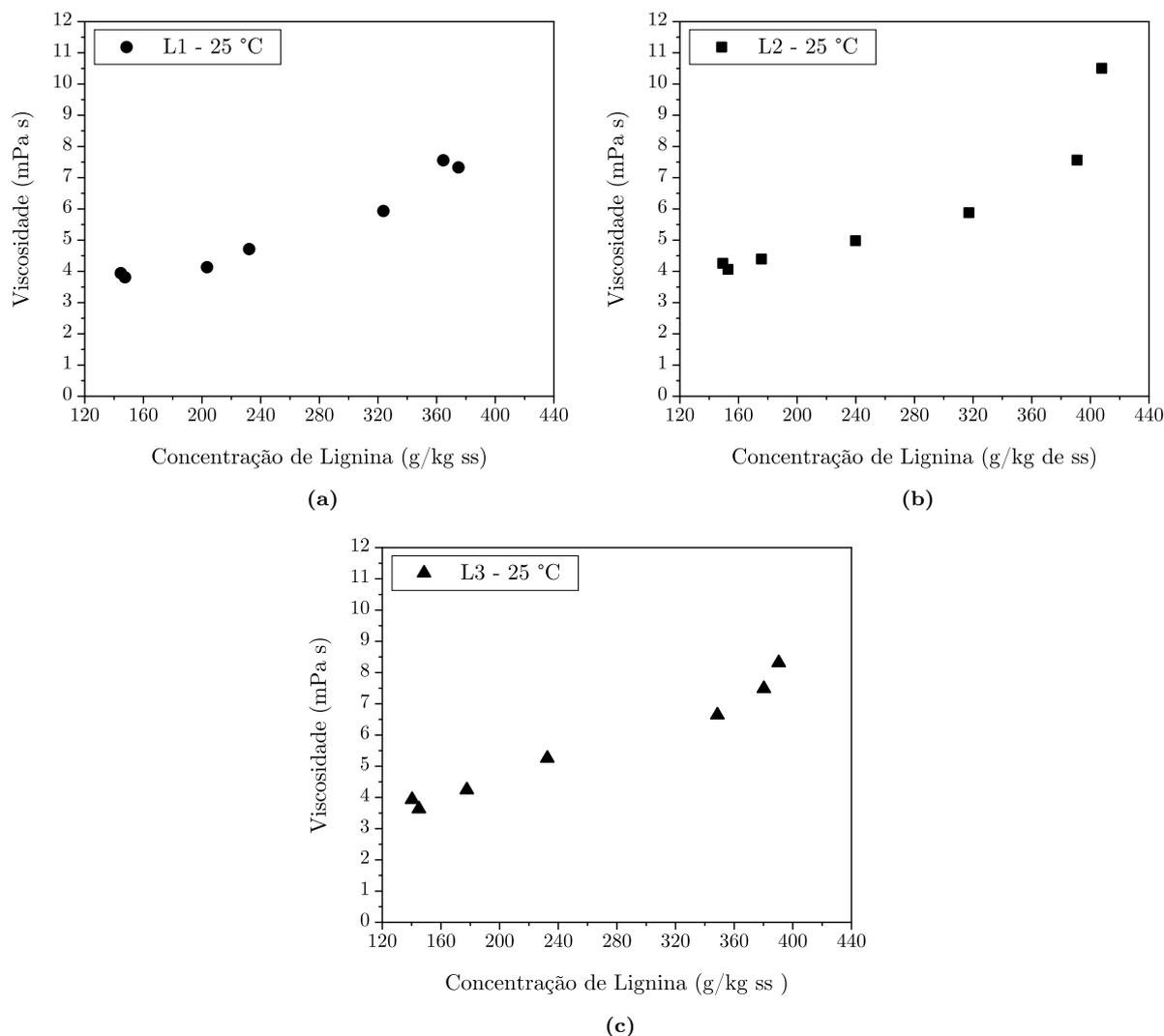
**Figura 5.16:** Variação da viscosidade dinâmica das amostras do processo com os sólidos totais: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3.

TIKKA (2008) afirma que a viscosidade do licor decresce com a diminuição dos sólidos totais e aumenta exponencialmente com o aumento dos mesmo. Esse comportamento fica evidenciado ao analisar o resultado para os três lotes. Apesar do três lotes terem apresentados resultados com a mesma tendência de queda da viscosidade, os resultados obtidos para o lote 3 na Figura 5.16c deixam bem evidente como o decréscimo dos sólidos totais afeta a viscosidade, com o decréscimo ocorrendo de forma bem proporcional a diminuição dos sólidos presente em solução. No mesmo gráfico foi possível observar que há um *gap* entre os sólidos totais 28% - 30%, esse comportamento ocorreu pois nesse intervalo houve uma perda de lignina em solução mais expressiva, como discutido na subseção 5.4.4. O mesmo comportamento foi observado com mais evidência no gráfico do lote 1 na Figura 5.16a, e menos expressivo no gráfico do Lote 2 na Figura 5.18a.

Uma problemática que surgiu quando analisou-se a viscosidade em relação ao comportamento dos sólidos totais, nas amostras do processo de extração de lignina, foi o fato de a perda de lignina, somado ao aumento da fração inorgânica no meio, desviar muito das razões orgânico/inorgânico do licor negro no ciclo de recuperação química. Dificultando assim uma comparação dos resultados obtidos. Entretanto os resultados obtidos refletem não só o fato de

a diminuição dos sólidos totais se correlacionar com a viscosidade, mas de a perda de lignina ser o principal causador dessa diminuição.

Partindo desse impacto da perda de lignina nos sólidos totais e conseqüentemente na viscosidade a análise da sua variação em função da propriedade é fundamental. Essa relação para os três lotes é mostrada nos gráficos ilustrados nas Figuras 5.17a, 5.17b e 5.17c):



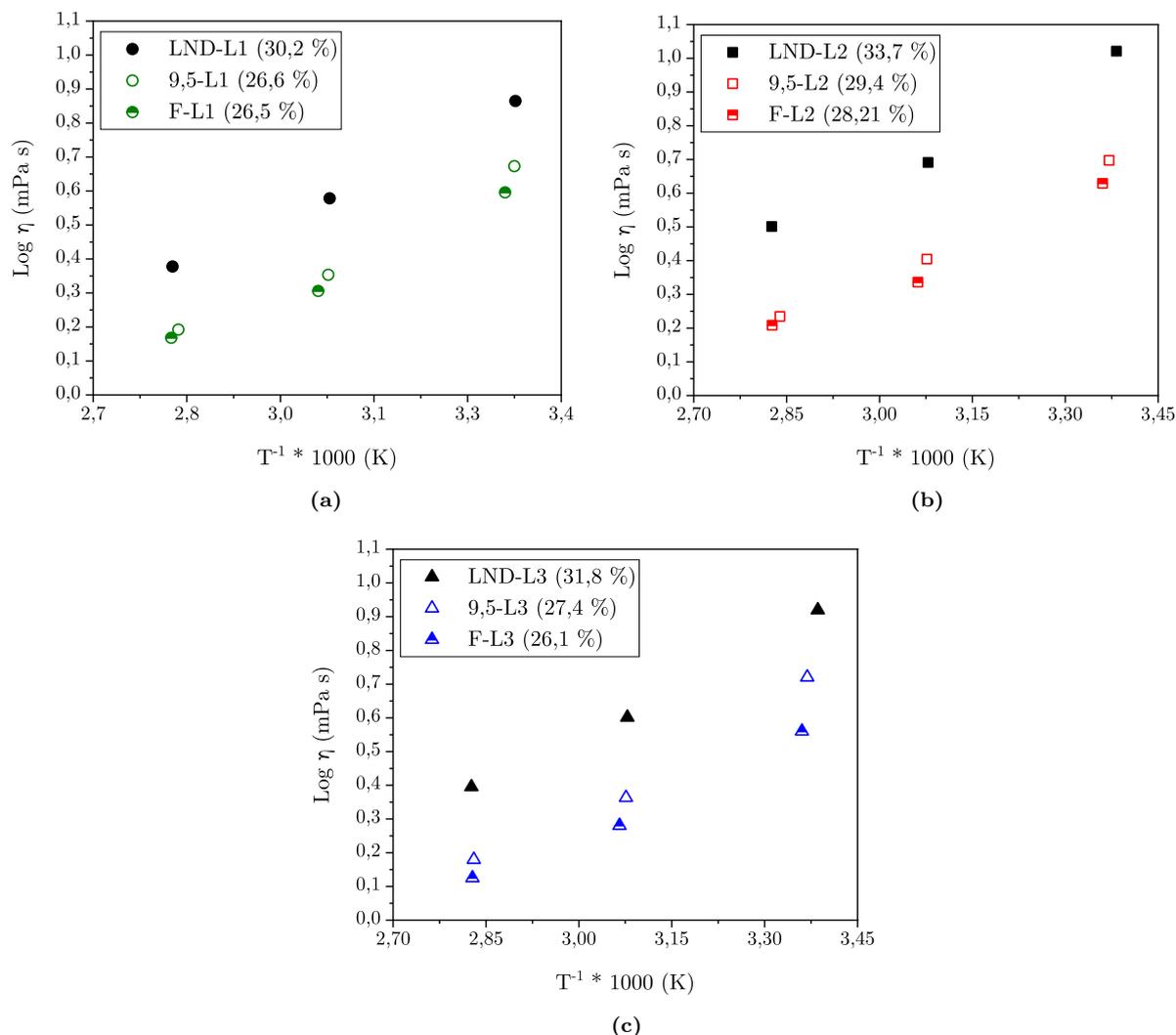
**Figura 5.17:** Variação da viscosidade dinâmica das amostras do processo com a concentração de lignina: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3.

Fica evidente a dependência da viscosidade em função da concentração de lignina no meio. Há uma lacuna nos gráficos, comum na análise dos três lotes, causado pela quebra do equilíbrio do meio que favorece a perda de lignina, ou seja, a maior precipitação em pH mais baixo.

Além da diminuição dos sólidos impactar diretamente a viscosidade do licor, durante o processo o licor é aquecido até uma temperatura presente na faixa de 25 °C - 80 °C, assim também foi avaliada a influência da propriedade intensiva na viscosidade.

### 5.4.5.3 Variação em Relação a Temperatura

Segundo ZAMAN e FRICKE (1994) o log da viscosidade é inversamente proporcional a temperatura. A fim de verificar se afirmativa é válida para os valores medidos da viscosidade, essa interdependência entre a temperatura e o log da viscosidade ( $\log_{\mu}$ ) é evidenciada pelos gráficos dos três lotes ilustrados nas Figuras 5.18a, 5.18b e 5.18c:



**Figura 5.18:** Variação da viscosidade dinâmica em relação com temperatura: (a) Lote 1, (b) Lote 2 e (c) Lote 3.

Apesar de todas as amostras terem sido medidas em relação a variação da temperatura, apenas os resultados das amostras dos licores negro diluído (LND), licor negro acidulado pH 9,5 (LNA 9,5) e filtrado (F) são apresentados para uma melhor análise dos dados. É possível perceber pela escala dos gráficos, que quanto menor a temperatura, ou seja, maior o valor do eixo da abscissa maior será o valor da viscosidade da amostra, pela escala logarítmica. A temperatura foi capaz de reduzir a viscosidade da amostra em até 2 vezes do valor original.

Esses dados demonstram a forte influência da temperatura, devendo ser considerada como um parâmetro fundamental em cálculos de projeto e na construção de modelos preditivos. O mesmo comportamento foi observado por MOOSAVIFAR (2010), no qual a viscosidade do licor

negro teve uma alta dependência da temperatura, apesar dos dados apresentados terem sido para coníferas. CARDOSO *et al.* (2009) mediu a viscosidade de diferentes licores negro de eucalipto em diferentes fábricas no Brasil, e o comportamento da propriedade com a temperatura foi o mesmo.

Outros autores (TIKKA (2008); VENKATESH e NGUYEN (1992); FREDERICK (1997); ZAMAN e FRICKE (1994)) que propuseram correlações para a viscosidade, utilizaram a temperatura juntamente com o sólidos totais como um parâmetro para prever o comportamento reológico no fluido em diferentes condições físicas.

Apesar da forte influência dos sólidos totais e da temperatura, a composição desses sólidos é uma fator tão importante quanto a temperatura. Na seção seguinte uma análise da variação com a lignina, sendo o principal componente.

#### 5.4.5.4 Influência da Composição

A influência dos sólidos totais na viscosidade foi estudada na discussão dos resultados no item 5.4.5.2, entretanto, apesar de brevemente já ter discutido a maior influência da perda de lignina na diminuição dos sólido totais é necessário estabelecer qual a influência da composição desses sólidos na viscosidade.

A fim de isolar a influência da composição na viscosidade, foram preparados 6 licores sintéticos utilizando a lignina extraída de cada lote. Foram utilizados reagentes de grade analítica (P.A.) para os licores que tiveram a adição de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e carbonato sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). A descrição dos licores sintéticos avaliados são apresentados na Tabela 5.10:

**Tabela 5.10:** Especificações e descrição dos licores sintéticos.

Amostra	Composição	Especificações
Licor 1	145 g/L de Lignina	%ST: 12,6% pH: 12,5
Licor 2	45 g/L de Lignina	%ST: 6,6% pH 8,7
Licor 3	145 g/L de Lignina + 25 g/L de $\text{Na}_2\text{SO}_4$	%ST: 15,8% pH: 13,5
Licor 4	145 g/L de Lignina + 70 g/L de $\text{Na}_2\text{CO}_3$	%ST: 19,8% pH: 12,3
Licor 5	45 g/L de Lignina + 25 g/L de $\text{Na}_2\text{SO}_4$	%ST: 9,5% pH 8,7
Licor 6	45 g/L de Lignina + 70 g/L de $\text{Na}_2\text{CO}_3$	%ST: 13,6% pH 9,7

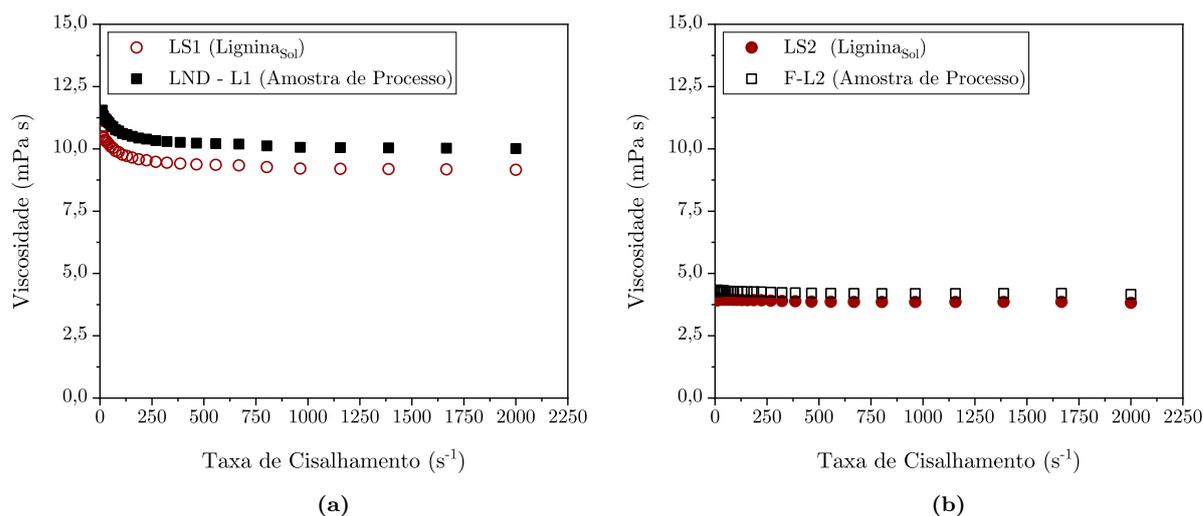
O licores 1 e 2 visam emular a concentração média encontrada nos licores negro diluído e licores negro residual, respectivamente. Nos licores 3 - 6 foram feitas as adições de sais para comparar o efeito de sua adição perante aos licores 1 e 2 que contém apenas lignina.

Além dos licores sintéticos, foi avaliado a influência dos sais de sódio em solução aquosa para diferentes faixas de concentração. Sendo de 2,5 g/L - 20 g/L para  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e de 2,5 g/L - 70 g/L para o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Como as análises foram feitas antes da determinação da concentração de sulfato de sódio e carbonato de sódio nas amostras, as faixas foram escolhidas de acordo com os resultados apresentados por MOOSAVIFAR (2010) na determinação dos íons inorgânicos em suas amostras. A faixa de concentração de sulfato de sódio medida nas amostras de processo, dos três lotes, está dentro da estabelecida na análise da viscosidade das soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , uma vez que a concentração das amostras foi de 8,35 g/L (24 g/kg ss). Entretanto a concentração

final de carbonato nas amostras foi superior a faixa analisada, tendo sido o limite superior das soluções puras de carbonato de 70 g/L e a amostra de maior concentração de carbonato foi de 80 g/L (concentração convertida de g/kg de ss para g/L).

## Lignina

A medição dos licores sintético 1 (L1) e 2 (L2), que contém apenas lignina, seguiram o procedimento da determinação da viscosidade descritos na seção de materiais e métodos na subseção B.6. As medições foram feitas para duas temperaturas, sendo o limite inferior e superior da faixa avaliada, ou seja 25 °C e 80 °C. Como tanto o licor negro diluído quanto o licor negro residual do lote 1 apresentam uma concentração de lignina mais próxima dos licores L1 e L2, os resultados dos mesmos foram utilizados como comparativo. Optou-se pela curva de fluxo para estabelecer a comparação, uma vez que além de observar o valor da viscosidade, é possível analisar o comportamento dos fluidos. A comparação entre os resultados são apresentados nos gráficos das Figuras 5.19a e 5.19b:



**Figura 5.19:** Variação da viscosidade dinâmica dos licores sintéticos: (a) Licor Sintético 1, (b) Licor Sintético 2.

Na comparação entre o licor sintético 1 (L1) e o licor negro diluído do lote 1 (LND-L1) fica evidente que a lignina é realmente o componente que mais influencia a viscosidade, uma vez que tanto os valores da viscosidade e o comportamento reológico seguem a mesma ordem de grandeza e tendência. Essa afirmação está de acordo com ZAMAN e FRICKE (1994), os quais afirmam que não só a lignina comanda o comportamento reológico do licor negro, como a sua ordem de grandeza, sendo a lignina de maior peso molecular, a responsável pelo desvio do perfil de viscosidade do fluido.

Outros autores como MOOSAVIFAR (2010); CARDOSO *et al.* (2009); ANDREUCETTI *et al.* (2011) não só trazem resultados que suportam os resultados obtidos, como utilizam os autores como comparativo aos seus respectivos dados. Apesar de ser clara a dominação da lignina tanto no desvio do comportamento da viscosidade quanto na ordem da grandeza da

propriedade, é necessário avaliar se os componentes inorgânicos exercem alguma influência tão expressiva quanto a da fração inorgânica.

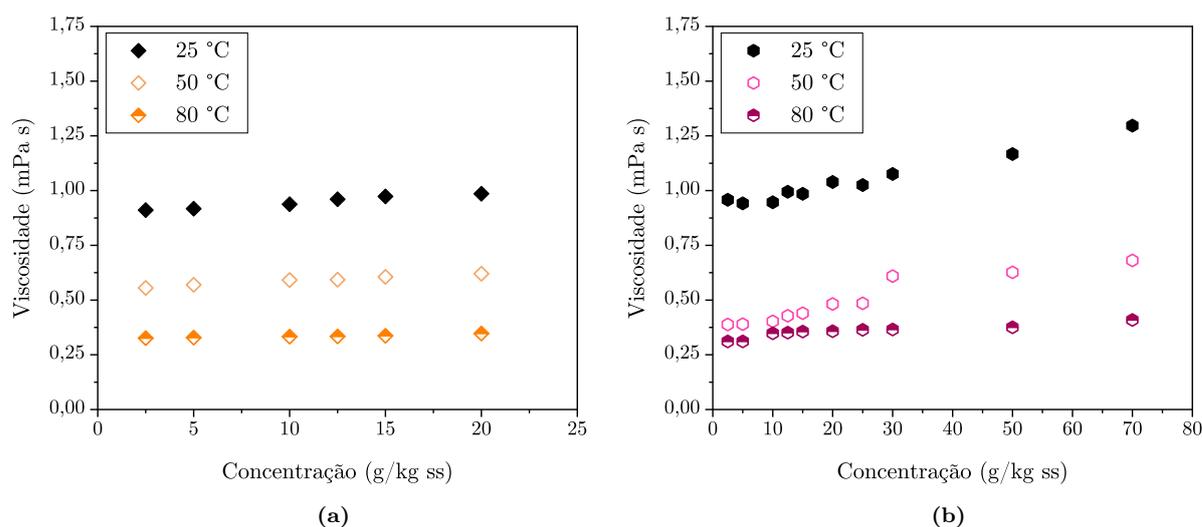
### Carbonato e Sulfato de Sódio

A fração inorgânica, apesar de sua recuperação ser benéfica a polpação *Kraft*, é uma das principais causadoras de problemas operacionais na evaporação do licor. De acordo com ANDREUCETTI *et al.* (2011) os sais de sódio presentes no licor negro, o carbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), obedecem a um limite de solubilidade, e em determinados limites de sólidos totais (acima de  $\geq 60\%$ ), os mesmos começam a precipitar como um sal duplo chamado de burqueíta ( $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Para determinar se essa fração inorgânica afeta a viscosidade do licor negro, uma discussão dos dados foi feita em duas etapas:

- I- Análise do impacto do sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e do carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) na viscosidade de soluções puras;
- II- Análise do impacto do sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) na viscosidade dos licores sintético 3, 4, 5 e 6.

Novamente, a metodologia de análise da viscosidade seguiu os procedimentos descritos nos de materiais e métodos do Apêndice B (seção B.6). Os resultados para as medições do sulfato de sódio e carbonato de sódio para as temperaturas de 25 °C, 50 °C e 80 °C são ilustradas nas Figuras 5.20a e 5.20b:

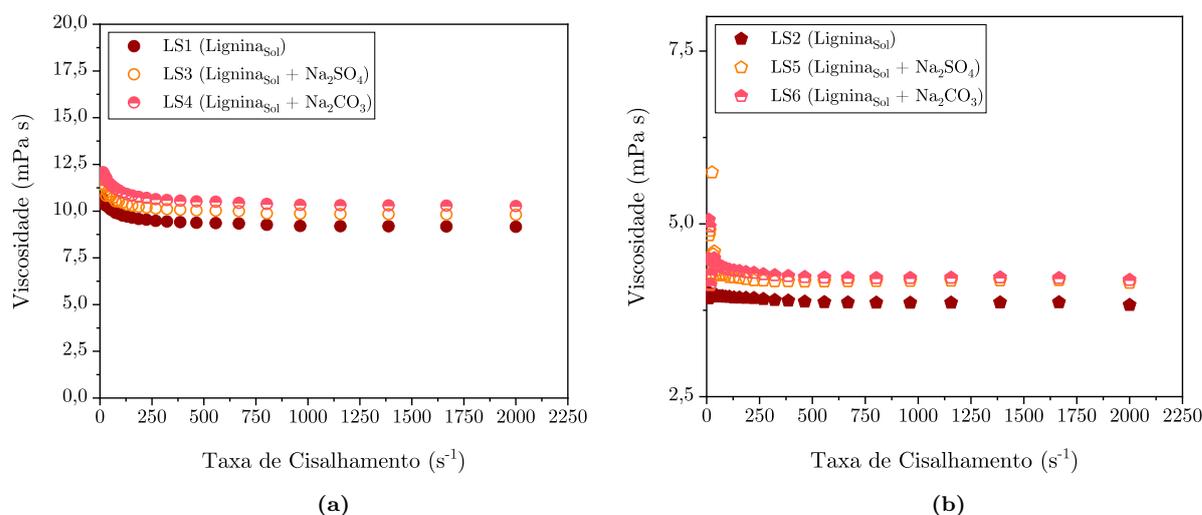


**Figura 5.20:** Viscosidade dinâmica das soluções puras de sais de sódio: (a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e (b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Além do evidente impacto da temperatura na propriedade, o que mais chama a atenção é a ordem de grandeza da viscosidade para ambos as soluções. Enquanto a solução de sulfato de sódio apresentou viscosidade máxima de 0,98 mPa s na concentração de 20 g/L do sal, a solução de carbonato teve o seu valor máximo de 1,3 mPa s na concentração de 70 g/L. IAPWS (2008)

define que a viscosidade da água a 25 °C é 0,89 mPa s, assim é evidenciado que o impacto da concentração dos sais em soluções puras foi bem baixo.

Seria possível afirmar então que os sais avaliados exercem pouca influência na viscosidade do licor negro, entretanto pode haver alguma interação entre os sais de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e a lignina em solução. A fim de confirmar a baixa influência dos mesmos no licor negro, foi comparado os resultados das medições dos licores sintéticos 3 e 4, licor com adição de sulfato de sódio, com os dados obtidos para os licores sintéticos 1 e 2, que contém apenas lignina. A mesma comparação foi feita para os licores sintético 4 e 6, com adição de carbonato de sódio, como ilustrado nas Figuras 5.21a e 5.21b:



**Figura 5.21:** Comparação da viscosidade dinâmica do licores sintéticos sem adição de sais (L1-L2) com os licores com adição de sais (LS3 - LS6): (a) LS3 e LS4, (b) LS5 e LS6.

As curvas de fluxo quase que se sobrepõem em relação uma a outra, sendo possível afirmar que mesmo em uma solução complexa como o licor negro, os sais de sódio não exercem um papel significativo no aumento ou diminuição da ordem de grandeza da propriedade. Esse resultado é de extrema importância no estudo mais aprofundado do licor negro nos evaporadores, uma vez que após uma parte do sal precipitar, a sua influência na viscosidade se torna ainda menor. Outro ponto importante, são os modelos de viscosidade propostos nas literaturas base do ciclo de recuperação química, nas quais os autores sempre propõem a variação da viscosidade em relação a temperatura e os sólidos totais, entretanto a composição dos sólidos totais também é importante ser levada em conta, uma vez que a lignina é o componente que mais influencia a o comportamento reológico do fluido. Com esses resultados, abre-se o caminho para um questionamento mais embasado para encontrar um denominador comum, a concentração de lignina, para a proposição de um modelo que possa abranger um universo além de uma única fábrica de polpação *Kraft*. A diminuição da viscosidade com a perda de lignina, indica que o licor negro residual se torna uma aliado importante na redução da viscosidade do licor negro no ciclo de recuperação, entretanto um estudo mais aprofundado do impacto de retornar esse fluido, ao ciclo dos licores, é necessário.

## 5.5 Conclusão

É fundamental perceber que a caracterização química dos licores leva uma interdependência das propriedades físicas, e vice e versa, assim tendo sido tão importante a determinação de ambas. Uma vez que, discutir a relação e o impacto da composição nos sólidos totais, massa específicas e viscosidade é fundamental.

A composição dos licores é drasticamente afetada pelo procedimento de extração de lignina, causando não só a perda de massa de lignina, mas também um aumento de carbonato, e sulfato e sódio, sendo o carbonato o que apresenta um aumento mais significativo.

A massa específica demonstrou sofrer o maior impacto com o aumento de carbonato apesar da perda de lignina, ao mesmo tempo, por questões de balanço, os sólidos totais foi mais afetado pela perda de lignina.

A viscosidade segue o mesmo padrão dos sólidos totais em função da composição, no qual a perda de lignina impacta drasticamente a propriedade, enquanto a porção inorgânica afeta minimamente.

A temperatura afeta muito a viscosidade também, devendo ser considerada caso o licor tenha que passar por um processo térmico. Como a lignina causa grande parte do comportamento não Newtoniano nos licores, a sua perda faz com que a taxa de cisalhamento não seja um fator que afete, mesmo que minimamente em baixas taxas, o seu comportamento reológico.

A lignina é altamente dependente do pH, sendo mais estável em pHs mais altos e menos estáveis em pHs mais baixos, entretanto o pH é um fator importante para viscosidade na estabilidade da lignina em solução no ciclo de evaporação. Como a massa de lignina medida em cada amostra está em solução, isso indica que o pH da amostra é suficiente para manter aquela massa em solução.

O impacto de se conhecer essas propriedades no processo é crucial para a operação e para o destino do licor negro residual do processo. O conhecimento da viscosidade, e o entendimento do papel da lignina nessa propriedade, possibilita a proposição de melhorias operacionais, abrindo diferentes frentes para o reaproveitamento do mesmo.

A conclusões apresentadas fazem parte de um universo muito maior de possibilidades no estudo das propriedades físicas e químicas do licor negro após perder uma fração de lignina no processo de extração. Há um longo caminho a ser seguido em trabalhos futuros, mas o pontapé inicial reforçou a importância de se retomar os estudos desse efluente aplicado a realidade do cenário nacional, principalmente pela chegada das plantas de extração de lignina no Brasil.

## 5.6 Trabalhos Futuros

Baseado nas conclusões levantadas pelo presente capítulo, deve-se refletir sobre quais as questões necessitam de um novo olhar, ou até mesmo questões que surgem nas análises de dados. Assim, são apresentadas as proposições de trabalhos futuros para a caracterização do licor negro de eucalipto no processo de extração de lignina:

- Estudar o impacto do aumento de carbonato na elevação do ponto de ebulição do licor negro residual e estudar a possibilidade e possíveis condições de retorno do fluido para o

ciclo de recuperação dos licores;

- Estudar o comportamento reológico do licor negro residual em sólidos totais mais elevados e comparar os resultados com o licor negro na mesma faixa de sólidos;
- Medir e estudar o poder calorífico do licor negro residual do processo de extração.

## Referências Bibliográficas

- ALÉN, R., HARTUS, T., 1988, “UV Spectrophotometric Determination of Lignin from Alkaline Pulping Liquors”, *International Journal for Physics, Chemistry and Technology of Cellulose and Lignin*, v. 22, n. January 1988, pp. 613–618.
- ANDREUC CETTI, M. T., 2010a, “Caracterização do licor negro de Eucalipto na etapa de evaporação e correlação das suas propriedades”, pp. 1 – 125.
- ANDREUC CETTI, M. T., 2010b, “Caracterização do licor negro de Eucalipto na etapa de evaporação e correlação das suas propriedades”, pp. 1 – 125.
- ANDREUC CETTI, M. T., LEITE, B. S., D’ANGELO, J. V. H., 2011, *Eucalyptus black liquor - Density, viscosity, solids and sodium sulfate contents revisited*. Tese de Doutorado.
- ASSUMPCÃO, R. M. V.; PINHO, M. R. R. C. R. P. P., 1988, *Polpação Química*, v. 1, Cap. 6, p. 169-320. second ed. São Paulo, In: D’ALMEIDA, M. L. O. (Coord.) *Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica*.
- BJÖRK, M., RINNE, J., NIKUNEN, K., et al., 2015, “Successful start-up of lignin extraction at Stora Enso Sunila mill”, *6th Nordic Wood Biorefinery Conference*, pp. 185–192.
- CARDOSO, M., 1998, *Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo "kraft", avaliando alternativas de processamento*. Tese de Doutorado, UNICAMP.
- CARDOSO, M., DOMINGOS, É., OLIVEIRA, D., et al., 2009, “Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills”, v. 88, pp. 756–763. doi: 10.1016/j.fuel.2008.10.016.
- D’ALMEIDA, M., KOGA, M. E. T., FERREIRA, D. C., et al., 2013, *Celulose e papel*. Publicação IPT. SENAI, Departamento Regional de São Paulo, Escola Theobaldo De Nigris. ISBN: 9788509000400. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=a4nkPgAACAAJ>>.
- DURRUTY, J., 2014a, “Studies on LignoBoost lignin and the influence of ionic strength”, .

- DURRUTY, J., 2014b, *On the local filtration properties during cake filtration: Studies on LignoBoost lignin and the influence of ionic strength*. ISBN: 9789175976563.
- DURRUTY, J., SEWRING, T., SCHNEIDER, H., et al., 2017, “Filtration properties of kraft lignin: The influence of xylan and precipitation conditions. - OPEN ACCESS”, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, v. 32, n. 04, pp. 508–526. ISSN: 0283-2631. doi: 10.3183/NPPRJ-2017-32-04-p508-526. Disponível em: <<http://www.npprj.se/html/xml/toc10246.html>>.
- EMPIE, H., 2009, *Fundamentals of the Kraft Recovery Process*. Technical Association of the Pulp & Paper Industry. ISBN: 9781595101860. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=JYSOQwAACAAJ>>.
- FREDERICK, W. J., 1997, “Black liquor properties”. In: Adams, T. N. e. (Ed.), *Kraft recovery boilers*, Tappi Press, cap. 3, pp. 61–98, Atlanta, GA, USA.
- HILL, M. K., VIOLETTE, D. A., WOERNER, L., “Separation Science and Technology Lowering Kraft Black Liquor Viscosity by Ultrafiltration”, , n. January 2015, pp. 37–41. doi: 10.1080/01496398808075663.
- IAPWS, 2008, “Release on the IAPWS formulation 2008 for the viscosity of ordinary water substance”, *International Association for the Properties of Water and Steam*, , n. R12-08, pp. 1–9. doi: <http://www.iapws.org/>.
- MOOSAVIFAR, A., 2010, *Lignin Extraction from Black Liquor: Properties of the Liquors and Sulphur Content in the Lignin*. Thesis for the degree of doctor of philosophy, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.
- SCAN-CM 71:09, 2009, “Pulps – Carbohydrate content”, pp. 1–5.
- SCAN-N 32, 1998, “Carbonate content of white, green and black liquors and burnt lime sludge”, pp. 1–6.
- SCAN-N 38:10, 2010, “Acid-soluble metals”, .
- TIKKA, P., 2008, *Papermaking Science and Technology: Chemical Pulping. Part 2: Recovery of Chemicals and Energy. 6*. Paperi ja Puu Oy. ISBN: 9789525216004. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=z0tkcgAACAAJ>>.
- TOMANI, P. E. R., AXEGÅRD, P., BERGLIN, N., et al., 2011, “Integration of Lignin Removal Into a Kraft Pulp Mill and Use of Lignin As a Biofuel”, *Cellulose Chem. Technol.*, v. 2, n. 5, pp. 533–540. ISSN: 05769787.
- VENKATESH, V., NGUYEN, X. N., 1992, “Evaporation and Concentration of Black Liquor”. In: Green, R., Hough, G. (Eds.), *Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes*, TAPPI Press, cap. 2, pp. 5–12, Atlanta.

- WALLMO, H., WIMBY, M., LARSSON, A., 2009, "Increase production in your recovery boiler with LignoBoost - Extract valuable lignin for biorefinery production and replacement of fossil fuels", *TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference 2009 - Innovations in Energy, Fiber and Compliance*, v. 4, pp. 2568–2593. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77951982825&partnerID=40&md5=0d9791807a60ef5e01346adfee566f8b>>.
- ZAMAN, A. A., FRICKE, A. L., 1996, "Effect of pulping conditions and black liquor composition on newtonian viscosity of high solids kraft black liquors", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 2, pp. 590–597. ISSN: 08885885. doi: 10.1021/ie950202h.
- ZAMAN, A., FRICKE, A., 1995, "Effects of pulping conditions and black liquor on viscosity of softwood kraft black liquors: predictive models", *Tappi journal*, v. 78, n. 10, pp. 107–119. ISSN: 07341415. Disponível em: <<http://agris.fao.org/agris-search/search/display.do?f=1996/US/US96055.xml;US9565828>>.
- ZAMAN, A. A., FRICKE, A. L., 1994, "Newtonian Viscosity of High Solids Kraft Black Liquors : Effects of Temperature and Solids Concentrations", pp. 428–435.
- ZHU, W., 2013, "Equilibrium of Lignin Precipitation The Effects of pH, Temperature, Ion Strength and Wood Origins Equilibrium of Lignin Precipitation", *Telephone +*, v. 46, n. 0, pp. 31–772.
- ZHU, W., 2015, *Precipitation of Kraft Lignin Yield and Equilibrium*. ISBN: 9789175971889.
- ZHU, W., THELIANDER, H., 2015, "Precipitation of lignin from softwood black liquor: An investigation of the equilibrium and molecular properties of lignin", *BioResources*, v. 10, n. 1, pp. 1696–1714. ISSN: 19302126. doi: 10.1063/1.4861115.

# Capítulo 6

## Correlação para a Viscosidade

O conhecimento da variação das propriedades físicas em função da concentração de sólidos, temperaturas e outros parâmetros é de fundamental importância na operação das unidades de evaporação do ciclo de recuperação. A viscosidade, em especial, afeta a capacidade de bombeamento e transferência de calor em uma unidade e o perfil de jateamento do fluido na caldeira. Como estudado na seção 5.4.5 do Capítulo 5 a viscosidade dos fluidos é uma função direta da sua composição e outras propriedades físicas, e não possui um valor único, e sim uma variação em função de diferentes parâmetros.

Dessa forma, a natureza do seu comportamento reológico está diretamente ligado a como seus constituintes se comportam em nível molecular. Um bom exemplo é fato de a viscosidade não ser unicamente uma função dos sólidos totais e temperatura, mas também ser fortemente influenciado pela perda lignina, como discutido no capítulo anterior. Esse achado se torna ainda mais relevante pelo fato de além de estudar o impacto do processo de extração nas propriedades do licor, o estudo foca em estabelecer como o filtrado é afetado por essa transformação.

Uma das principais motivações do trabalho foi o desenvolvimento de literatura base para o estudo no licor negro de eucalipto inserido no processo de extração de lignina. Esse premissa se relaciona diretamente com o fato de a espécie de árvore, utilizada como matéria prima na polpação, influenciar não somente os componentes presentes no fluido de trabalho, mas suas ordens de grandeza e estruturas moleculares.

Com parte da lignina removida, e conseqüentemente alterando a composição do licor, houve uma diminuição considerável no valor da viscosidade. Dessa forma, é crucial investigar não só como a viscosidade varia com os parâmetros, e sim, qual o real impacto dessa variação na ordem de grandeza da propriedade em diferentes condições de temperatura, sólidos totais e composição. É proposta a avaliação da viscosidade em função dos parâmetros avaliados no Capítulo 5 e descritos na Equação 6.0.1:

$$\eta = (\rho, \%ST, \dot{\gamma}, \text{pH}, T, C_{\text{Lignina}}, C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}, C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) \quad (6.0.1)$$

no qual,  $\rho$  é a massa específica do licor ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $\%ST$  representa a porcentagem de sólidos totais

(% m/m),  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento ( $10^{-1}$  -  $2000 \text{ s}^{-1}$ ), pH é o potencial hidrogênico iônico, T representa a temperatura em (K),  $C_{\text{Lignina}}$ ,  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$  e  $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  representam as concentrações de lignina, sulfato de sódio e carbonato de sódio em gramas por kg de sólidos secos (g/kg ss), respectivamente.

Correlacionando a viscosidade com os principais parâmetros analisados é possível inferir a propriedade reológica a partir de outra de mais fácil medição e acesso, sendo possível otimizar a operação tanto na planta de extração de lignina, quanto na avaliação do comportamento do filtrado (licor com baixo teor de lignina) que tem o potencial de retornar ao ciclo de recuperação. Com a possibilidade de extrair um produto de valor agregado ao mesmo tempo em que se reduz a viscosidade do licor negro é um ganho grande do ponto de vista operacional e financeiro.

Dessa forma, esse capítulo tem como objetivo modelar os dados da viscosidade dos licor obtidos no capítulo anterior. Para tal é apresentado uma revisão bibliográfica dos modelos preditivos utilizados para viscosidade, bem como os principais parâmetros considerados nos modelos.

## 6.1 Correlação da Viscosidade do Licor Negro: Modelos Preditivos

A viscosidade de líquidos pode ser estimada usando várias correlações empíricas que podem ser achadas em vários livros. A teoria molecular da viscosidade de gases e líquidas é a base para várias correlações. De acordo com a literatura (abaixo) o logaritmo da viscosidade do líquido é geralmente inversamente proporcional a temperatura da solução.

Isso também pode ser visto na teoria absoluta da taxa de reação que descreve a dependência da viscosidade com a temperatura de líquidos não complexos, utilizando a Equação 6.1.1:

$$\log_{10}\eta = A + \frac{E}{RT} \quad (6.1.1)$$

no qual,  $A$  é uma constante e  $E$  é a energia de ativação por fluxo. EYRING e GLASSTONE desenvolveu a teoria absoluta da taxa de reação, estimando a viscosidade dos líquidos utilizando as propriedades físicas de acordo com a Equação 6.1.2:

$$\eta = \frac{Nh}{V} \exp\left(\frac{\Delta F}{T}\right) \quad (6.1.2)$$

no qual  $N$  é o número do avogrado,  $h$  a constante de Plank,  $V$  é o volume de um mol de líquido e  $\Delta F$  é a energia de ativação livre padrão por mol.

Já a dependência da viscosidade com a temperatura foi descrita usando duas abordagens:

- I- Associado com a teoria do volume livre;
- II- Com a teoria absoluta da taxa de reação

A segunda (II) da origem a Equação 6.1.1 para a viscosidade dos líquidos, assumindo que o volume molar e a entropia são independentes da temperatura.

A Equação 6.1.1 geralmente é efetiva em descrever a dependência da viscosidade com a temperatura para líquidos simples e com propriedades termodinâmicas não complexas, mas falha em descrever líquidos poliméricos e com propriedades termodinâmicas complexas. Por outro lado, a abordagem utilizando o volume livre tem sido considerada para soluções poliméricas em várias pesquisas. Essa teoria foi baseada no estudo da viscosidade de n-alcenos de acordo com a Equação 6.1.3:

$$\log_{10}\eta_{LN} = A + \left( \frac{BV_0}{V_f} \right) \quad (6.1.3)$$

no qual,  $A$  e  $B$  são constantes,  $V_o$  é o volume específico ocupado pelas moléculas da substancia,  $V_f$  o volume livre específico ( $V - V_o$ ) e  $V$  o volume específico do líquido. A constante  $A$  nas Equações 6.1.1 e 6.1.3 depende da temperatura do líquido.

$$\log_{10}\eta_{LN} = \frac{A}{T^x} + B \quad (6.1.4)$$

em que,  $x$  é o expoente par ao sistema em estudo.

Um dos mais tradicionais livros sobre o ciclo de recuperação química, o *Kraft Recovery Boiler*, apresenta em seu capítulo 3 um estudo geral sobre as propriedades físicas e químicas do licor negro. No estudo da viscosidade, o autor do capítulo FREDERICK (1997) propõem uma correlação para prever a viscosidade por meio do modelo descrito pela Equação 6.1.5:

$$\log_{10} \frac{\eta_{LN}}{\eta_A} = \left( \frac{A}{0,679 - 0,656A} \right), A = \frac{ST^*}{T} \quad (6.1.5)$$

no qual,  $T^*$  é uma temperatura arbitraria de referência (373 K),  $\eta_{LN}$  é a viscosidade do licor negro (Pa s), e  $\eta_A$  a viscosidade da água na temperatura que se deseja obter o valor da viscosidade do licor (Pa s). Essa equação é um modelo empírico baseado no ajuste de dados utilizando uma amostragem grande de diferentes licores de variadas fontes, assim a propriedade estimada pelo modelo pode variar por um fator de cinco vezes o valor da viscosidade. O seu uso deve ser feito quando nenhuma outra referência está disponível (FREDERICK, 1997).

Outro modelo é proposto por EMPIE (2009) no seu livro *Fundamentals of the Kraft Recovery Process*, no qual o mesmo propõem uma relação de variáveis relativas para aproximar todos os dados medidos de um fator comum. O modelo apresentado pelo autor é descrito pela Equação 6.1.6:

$$\log \frac{\nu_{LN}}{\nu_A} = \alpha \left( \frac{ST^*}{T} \right) + \left( \frac{ST^*}{T} \right)^2 \quad (6.1.6)$$

sendo,  $\alpha$  e  $\beta$  parâmetros para serem estimados,  $S$  os sólidos totais,  $T$  a temperatura (K) e  $T^*$  a temperatura de referência (K) escolhida. É usualmente adotado um valor de referência como sendo a temperatura máxima utilizada na obtenção dos dados para o modelo.

ZAMAN e FRICKE (1995) investigaram amplamente a viscosidade do licor negro de coníferas e angiospermas do hemisfério norte, propondo assim uma série de relações que correlacionasse a viscosidade a variação das propriedades físicas. O estudo deu origem a uma correlação quadrática exemplificada na Equação 6.1.7:

$$\frac{\eta_{LN}}{\eta_A} = \exp \left[ K \cdot \frac{S}{T} + B \cdot \left( \frac{S}{T} \right)^2 \right] \quad (6.1.7)$$

em que,  $S$  é o teor de sólidos totais,  $T$  é a temperatura (K),  $\eta_{LN}$  é a viscosidade do licor negro,  $\eta_A$  é a viscosidade da água na temperatura que se deseja obter o valor da viscosidade do licor (Pa s) e  $B$  e  $K$  são constantes.

Mais recente, um modelo de ajuste proposto por TIU *et al.* (1993), como citado por COSTA *et al.* (2011), foi utilizado para prever a viscosidade do licor negro de eucalipto, nativo de Portugal, dentro da faixa do comportamento não Newtoniano. O modelo é exemplificado pela Equação 6.1.8:

$$\eta = \frac{\eta_\infty}{\left( \frac{1 - (\eta_\infty/\eta_o^{0,5})}{1 + (\gamma/\gamma_c)^{p/2}} \right)^2} \quad (6.1.8)$$

em que,  $\eta_\infty$  é a viscosidade na faixa linear em Pa.s,  $\eta_o$  a viscosidade na taxa de cisalhamento zero em Pa s,  $\gamma_c$  ( $s^{-1}$ ) a taxa de cisalhamento no ponto ( $s^{-1}$ ),  $\gamma$  a extensão da taxa de cisalhamento e  $p$  um contante de ajuste. Entretanto, o modelo proposto utiliza amostras do processo do ciclo de recuperação química dos licores, e não considera a composição dos licores como uma variável, utilizando apenas os sólidos totais e uma faixa de temperatura até 65 °C.

Em uma abordagem mais recente, um modelo que descreve o comportamento da viscosidade de licores negro desenvolvido por WENBERG (1985), conforme citado por MOOSAVIFAR

(2010), foi utilizado no ajuste de dados de isocidade de licores negro que perderam uma fração da massa de lignina durante o processo de extração de lignina *LignoBoost*. O modelo é descrito na Equação 6.1.9:

$$\frac{\eta_{LN}}{\eta_0} = \exp \left[ \left( K \cdot \frac{S}{1-S} \right) \frac{10^{10}}{T^4} - B \right] \quad (6.1.9)$$

sendo,  $S$  é o teor de sólidos totais,  $T$  é a temperatura (K),  $\eta_{LN}$  é a viscosidade do licor negro,  $\eta_0$  é definido como 1 mPa s e  $B$  e  $K$  são constantes. Adicionalmente, foi proposto, a partir do modelo da Equação 6.1.9, a Equação 6.1.10:

$$\frac{\eta_{LN}}{\eta_0} = \exp \left[ \frac{S}{1-S} \left( K_1 + K_2 \frac{S}{1-S} \cdot C_H \cdot C_L \right) \frac{10^{10}}{T^4} - B \right] \quad (6.1.10)$$

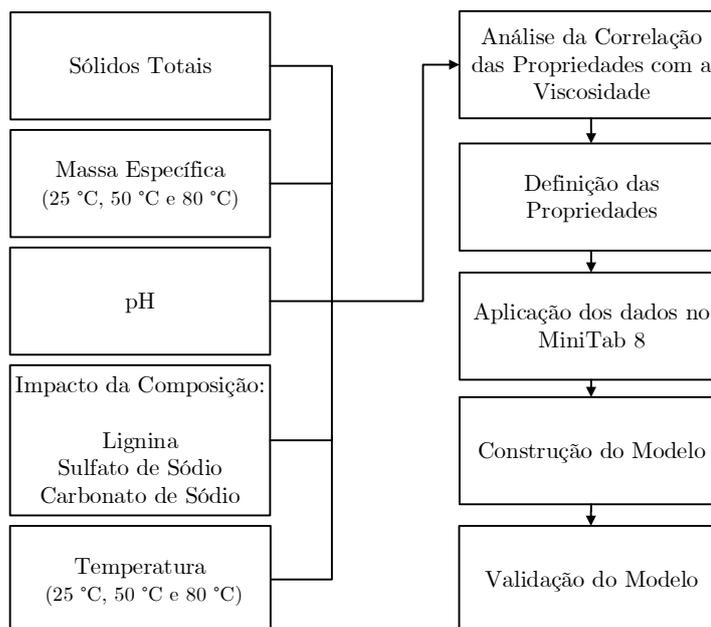
A Equação foi investigada utilizando a concentração de lignina como agregado ao termo dos sólidos totais presente na Equação 6.1.9. MOOSAVIFAR (2010) mostrou que a Equação 6.1.10 foi mais efetiva no ajuste de dados a partir do modelo de WENBERG (1985).

Por meio dos modelos apresentados na literatura, ficou claro que muito pouco se desenvolveu acerca da viscosidade do licor negro após perder parte da lignina em sua composição. Os trabalhos que estudam a influência da lignina na viscosidade além de estudarem licores de coníferas, os mesmos não utilizaram amostras de processo e nem propuseram um modelo que considera a lignina como o principal componente contribuinte para a mudança da viscosidade do licor. MOOSAVIFAR (2010) foi o único trabalho encontrado que propões uma correlação para o licor negro com baixo teor de lignina, porém o mesmo não apresenta uma justificativa dos motivos de não se utilizar os principais componentes inorgânicos do licor. Na seção de Materiais e Métodos são apresentadas as abordagens estatísticas e modelagem dos dados para a construção do modelo.

## 6.2 Materiais e Métodos

A maioria dos modelos que tendem a explicar o comportamento reológico do licor negro, utilizam principalmente os sólidos totais e a temperatura como parâmetro preditivos. Entretanto, o capítulo anterior deixou claro que a composição desses sólidos afeta a viscosidade de diferentes formas, assim de-ve se ter cautela ao utilizar apenas o parâmetro como preditor da propriedade nos modelos.

A metodologia seguida pelo presente trabalho para avaliar não só as propriedades mais relevantes, e que afetam, no comportamento reológico do fluido é exemplificada na Figura 6.1:



**Figura 6.1:** Fluxograma da abordagem metodológica.

Baseando-se nos resultados obtidos no Capítulo 5, foram discutidas as propriedades mais relevantes.

### 6.2.1 Definição das Propriedades de Correlação

A viscosidade não só é uma função dos sólidos totais, mas uma função ainda mais direta da sua composição. Ficou evidente na análise do Capítulo 5 que os componentes inorgânicos não afetam a propriedade, assim a parcela dos sólidos totais que indica essa alta correlação com a viscosidade é atribuída à lignina presente no mesmo. Essa interdependência, afeta tanto o valor nominal da propriedade quanto o seu comportamento reológico ao ser submetido a um cisalhamento. A variação da temperatura como sendo um função do  $\log \eta_{LN}$ . Buscando investigar o papel da lignina no ajuste dos dados foram utilizadas propriedades relativas para a viscosidade, afim de normalizar os dados. Dessa forma, calculou-se o logaritmo da razão da viscosidade do licor negro pela a da água, Equação 6.2.1:

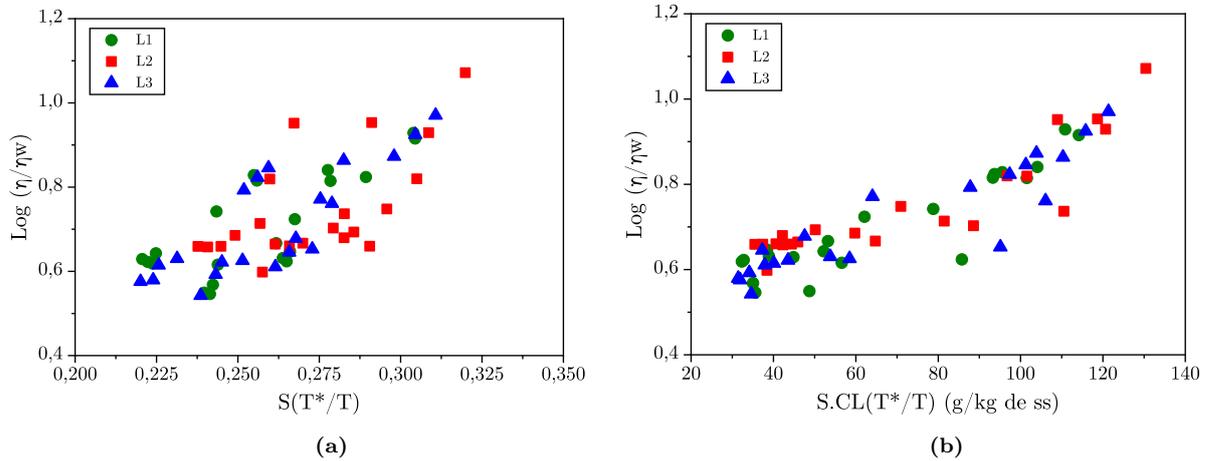
$$\log \frac{\eta_{LN}}{\eta_A} \quad (6.2.1)$$

em,  $\eta_{LN}$  a viscosidade da lignina em mPa s,  $\eta_A$  a viscosidade da água na temperatura correspondente. OS valores para  $\eta_A$  foram usados seguindo os valores padrão estabelecidos por IAPWS (2008) presentes na Tabela 6.1

Os valores da viscosidade normalizada foram relacionados com duas configurações das propriedades, considerando apenas a temperatura e os sólidos totais e outro adicionando a concentração de lignina. Os resultados estão ilustrados nas Figuras 6.2a e 6.2b:

**Tabela 6.1:** Valores para a viscosidade padrão da água.

$\eta_{H_2O}(25\text{ }^\circ\text{C})$	$\eta_{H_2O}(50\text{ }^\circ\text{C})$	$\eta_{H_2O}(80\text{ }^\circ\text{C})$
(mPa s)		
0,89	0,55	0,35

**Figura 6.2:** Ajuste das variáveis: (a) Considerando ST e T, (b) Considerando ST, T e CL.

Após adicionar o termo da concentração de lignina aos sólidos totais e temperatura, há uma melhor tendência de agrupamento dos dados. Assim, optou-se por utilizar a temperatura, a concentração de lignina e os sólidos totais como variáveis para a construção do modelo estatístico.

## 6.2.2 Análise Estatística: Construção do Modelo

Utilizado como um parâmetro estatístico para definir a relevância do modelo em explicar os dados obtidos, os resíduos foram calculados utilizando a Equação 6.2.2:

$$\text{Residual} = \frac{1}{N} \cdot \sum \left( 1 - \frac{\eta_{\text{Calculado}}}{\eta_{\text{Experimental}}} \right)^2 \quad (6.2.2)$$

no qual,  $N$  é o número de dados experimentais,  $\eta_{\text{Calculado}}$  a viscosidade calculada em mPa s,  $\eta_{\text{Experimental}}$  a viscosidade experimental em mPa s. Já o desvio dos dados obtidos pelo modelo, foram calculados de acordo com a Equação 6.2.3:

$$\text{Desvio} = \sum \left( \frac{(\eta_{\text{Calculado}} - \eta_{\text{Experimental}})^2}{N - n} \right)^{1/2} \quad (6.2.3)$$

em que,  $N$  é o número de dados experimentais,  $n$  o número de parâmetros,  $\eta_{\text{Calculado}}$  a viscosidade calculada em mPa s,  $\eta_{\text{Experimental}}$  a viscosidade experimental em mPa s.

## 6.3 Resultados e Discussões

Após a execução da metodologia, avaliou-se o modelo proposto em relação aos parâmetros estilísticos que atestam a relevância do mesmo em relação aos limites de predição impostos pelas propriedades. Além disso é apresentado a aplicação do modelo na predição da viscosidade de três amostras de advindas de outro lote de licor negro de eucalipto cedido pela Suzano, e retiradas em um dia diferente dos lotes utilizados na construção do modelo.

### 6.3.1 Modelo Proposto

Utilizando so parâmetros estabelecidos como entradas no programa Minitab®, foi obtido um modelo com 7 constantes utilizando os três parâmetros, sólidos totais, concentração de lignina e temperatura. O modelo proposto é descrito na Equação 6.3.1:

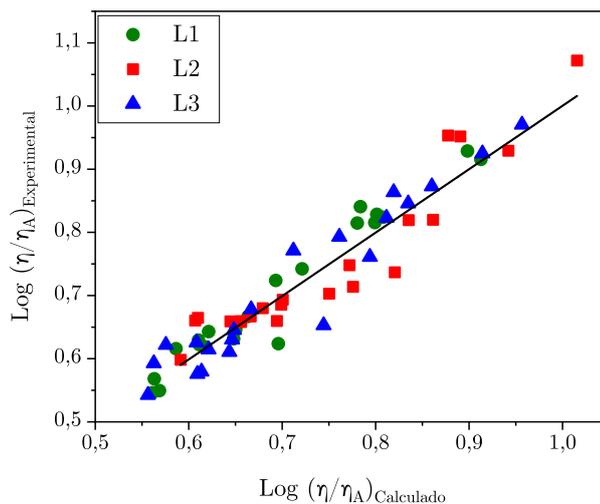
$$\log \frac{\eta_{LN}}{\eta_A} = K_1 + (K_2 \cdot T) + (K_3 \cdot C_L) + (K_4 \cdot ST) + (K_5 \cdot T^2) + (K_6 \cdot T \cdot C_L) + K_7 \cdot (C_L \cdot ST) \quad (6.3.1)$$

sendo,  $\eta_{LN}$  a viscosidade da lignina em mPa s,  $\eta_{LN}$  a viscosidade da água na temperatura correspondente.  $K_i$  as constantes e  $i$  o número correspondente.  $C_L$  é a concentração da lignina em g/kg de sólidos secos (g/kg ss), ST os sólidos totais e a temperatura T em Kelvin (K). O valor das constantes bem como o  $R^2$ , desvio ( $\alpha$ ) e residual são descritos na Tabela 6.2:

**Tabela 6.2:** Materiais e equipamentos utilizados na análise de Sulfato e outros íons.

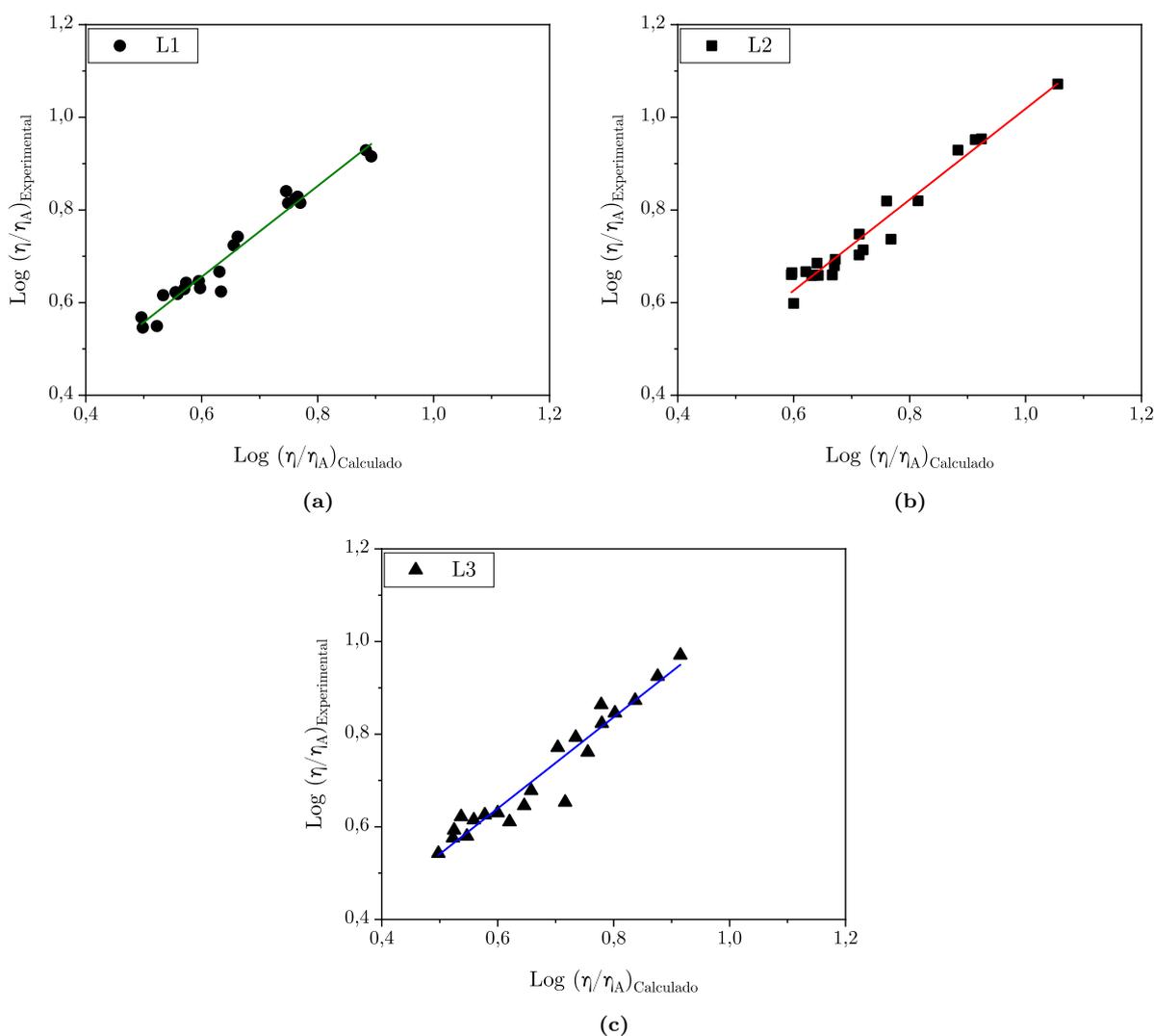
Parâmetros	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	R2	Desvio	Residual
Modelo 1	10,2	-0,0579	-0,0022	-0,99	9E-05	-5E-06	0,01554	0,9219	0,0379	0,0028

Apesar do alto número de constantes necessárias no modelo, a alta correlação entre os dados obtidos fica evidente ao se analisar o baixo desvio e residual, evidenciam a capacidade do modelo a ser utilizado na predição da viscosidade. O  $R^2$  acima de 0,9 para um modelo experimental é bem significativo. Para uma melhor visualização gráfica de como os resíduos se comportam, na Figura 6.3 são apresentados os dados dos resíduos pela relação entre as variáveis medidas experimentalmente, e as calculadas, uma linha de tendencia foi fornecida para uma melhor visualização:



**Figura 6.3:** Resíduos do modelo estatístico gerado.

Os resíduos obtidos para os três lotes, individualmente, foram extraídos dos gráficos acima e são apresentados nas Figuras 6.4a, 6.4b e 6.4c:



**Figura 6.4:** Resíduos individuais do modelo estatístico gerado de cada lote: (a) Lote #1, (b) Lote #2 e (c) Lote #3.

Aplicou-se o modelo a um novo conjunto de amostras da mesma planta de extração de lignina que originou os lotes #1, #2 e #3.

O modelo então pode ser aplicado a amostras de licor negro que perderam uma fração de lignina em solução para as faixas estabelecidas na Tabela 6.3:

**Tabela 6.3:** Faixa do modelo experimental.

Parâmetros	T (K)	Concentração de Lignina	%ST
Valor Máximo	353,97	407,69	31,7%
Valor Mínimo	295,35	140,36	26,1%

### 6.3.2 Aplicação do Modelo

Após a obtenção do modelo o mesmo foi aplicado na análise de três amostras derivadas de um lote #4 de licor negro cedido pela Suzano. As amostras do lote #4 foram retiradas em uma dia aleatório do mês de maio. Após a medição da viscosidade na mesma faixa de temperatura estabelecida na seção 5.4.5 do Capítulo 5. Utilizando os parâmetros dessas amostras, comparou-se os resultados do modelo com o experimental. Os dados estão presentes na Tabela 6.4:

**Tabela 6.4:** COmparação de valore preditos e experimentais para viscosidade.

Amostra	T (K)	%ST	Concentração de Lignina (g/kg ss)	$\eta_{Exp}$	$\eta_{Cal}$	Erro (%)
Licor Negro Diluído	298,65			0,92	0,91	0,4%
	325,65	30,8%	365,80	0,65	0,59	9,8%
	352,65			0,61	0,66	-7,3%
LNA 9,5	297,55			0,78	0,74	5,1%
	323,65	28,8%	225,80	0,62	0,59	5,5%
	352,05			0,63	0,65	-3,5%
Filtrado	298,35			0,73	0,66	9,8%
	324,65	27,2%	148,50	0,69	0,59	14,5%
	352,95			0,58	0,66	-14,1%

Os resultados apresentados demonstram mais uma vez que o modelo consegue explicar os dados da viscosidade. Dos dados obtidos, o que mais chamou a atenção foi que o erro aumenta com a temperatura. Isso se deve em grande parte, a dificuldade de se medir a viscosidade em temperaturas maiores, gerando assim erros experimentais.

## 6.4 Conclusão

Após a definição dos parâmetros que mais influenciam essa propriedade, foi proposto um novo modelo preditivo para a viscosidade do licor negro em processos de extração de lignina. O

modelo apresentou uma excelente correlação, ou seja, é capaz de descrever o comportamento da propriedade dentro da faixa estudada.

Como optou-se pelo estudo de propriedades reais de processo, o controle sobre a composição e propriedades era de natureza inerente da amostra, assim os limites para os quais o modelo é capaz de prever o comportamento da viscosidade, ficou condicionado a essas características. Entretanto, como o processo industrial opera com uma faixa similar de sólidos totais e concentração inicial de lignina, o modelo se ajusta ao processo, sendo capaz de fornecer as informações reológicas necessárias para o licor negro após o processo de acidificação com o  $\text{CO}_2$ .

## 6.5 Trabalhos Futuros

- Utilizar um amostral maior, assim o modelo será capaz de explicar uma faixa maior de parâmetros;
- Desenvolver um modelo que considere a faixa não Newtoniana dos licores, e assim conseguir prever o seu comportamento;
- Desenvolver um modelo que considere as massas molares da lignina, e como elas afetam a viscosidade.

## Referências Bibliográficas

- COSTA, H. F., EGAS, A. P. V., FERREIRA, A. G. M., et al., 2011, “Rheology of Eucalyptus Globulus Kraft Black Liquor Abstract :”, v. 21, n. 4, pp. 1–8. doi: 10.3933/ ApplRheol-21-42533.
- EMPIE, H., 2009, *Fundamentals of the Kraft Recovery Process*. Technical Association of the Pulp & Paper Industry. ISBN: 9781595101860. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=JYS0QwAACAAJ>>.
- EYRING, H., L. K. J., GLASSTONE, S., “The theory of rate processes”, .
- FREDERICK, W. J., 1997, “Black liquor properties”. In: Adams, T. N. e. (Ed.), *Kraft recovery boilers*, Tappi Press, cap. 3, pp. 61–98, Atlanta, GA, USA.
- IAPWS, 2008, “Release on the IAPWS formulation 2008 for the viscosity of ordinary water substance”, *International Association for the Properties of Water and Steam*, , n. R12-08, pp. 1–9. doi: <http://www.iapws.org/>.
- MOOSAVIFAR, A., 2010, *Lignin Extraction from Black Liquor: Properties of the Liquors and Sulphur Content in the Lignin*. Thesis for the degree of doctor of philosophy, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.
- TIU, C., NGUYEN, K., GUZMAN, M., 1993. “Non-newtonian behaviour of Kraft black liquors”. .
- WENNBERG, O., 1985. “Boiling point elevation and viscosity of black liquor at high solids contents and high temperatures”. .
- ZAMAN, A., FRICKE, A., 1995, “Effects of pulping conditions and black liquor on viscosity of softwood kraft black liquors: predictive models”, *Tappi journal*, v. 78, n. 10, pp. 107–119. ISSN: 07341415. Disponível em: <<http://agris.fao.org/agris-search/search/display.do?f=1996/US/US96055.xml;US9565828>>.

# Apêndice A

## Métodos e Procedimentos: Capítulo 4

### A.1 Teor de Umidade e de Cinzas

Um importante indicador de qualidade na análise da lignina é o teor de cinzas, ou seja, o teor de impurezas presente no composto. Por se tratar de um composto orgânico de cadeia carbônica, idealmente a lignina pura não deveria produzir resíduos além de gás carbônico e água em uma queima completa.

Optou-se por adaptar a análise do teor de cinzas com o teor de umidade da amostra, para tal, utilizou-se uma combinação dos métodos TAPPI T211 OM-02 - *Cinzas em Madeira, Polpa e Papel: Combustão 525 °C* e TAPPI T650 OM-09 - *Sólidos Totais no Licor Negro* para a determinação do teor de umidade e cinzas respectivamente. Assim, independente da massa seca final, não há o risco de haver interferências no teor de cinzas. Para execução dos métodos foram utilizados os materiais e equipamentos descritos na Tabela A.1:

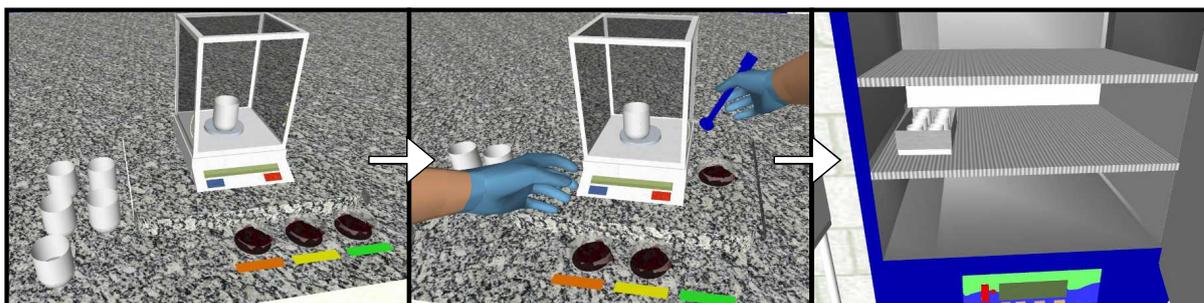
**Tabela A.1:** Materiais e equipamentos utilizados na análise Klason Padrão.

Equipamentos	Especificações
Balança analítica	Marca: BioPrecisa Modelo:FA-2104N e:0,001 g d:0,0001 g
Dessecador	SCHOTT 250 mm
Estufa de secagem a vácuo	TECNAL TE-395
Forno Mufla	Marca: Biovera Modelo: CARBOLITE-GERO CWF
Cadinho de Porcelana	Forma Média-Pyrex

Os equipamentos e materiais listados são imprescindíveis para a correta determinação dos parâmetros. A seguir o procedimento e os cálculos empregados na abordagem metodológica proposta são descritos em detalhes.

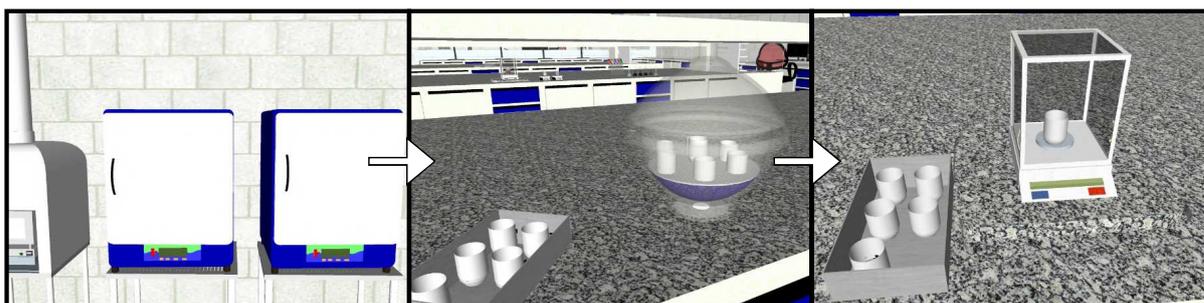
#### Procedimento

Como ilustrado na Figura A.1, pesaram-se 300 mg de lignina em um cadinho de porcelana de forma média previamente tarado. Após a pesagem, as amostras foram levadas para a estufa a 105 °C por um período de 2 horas para serem secas.



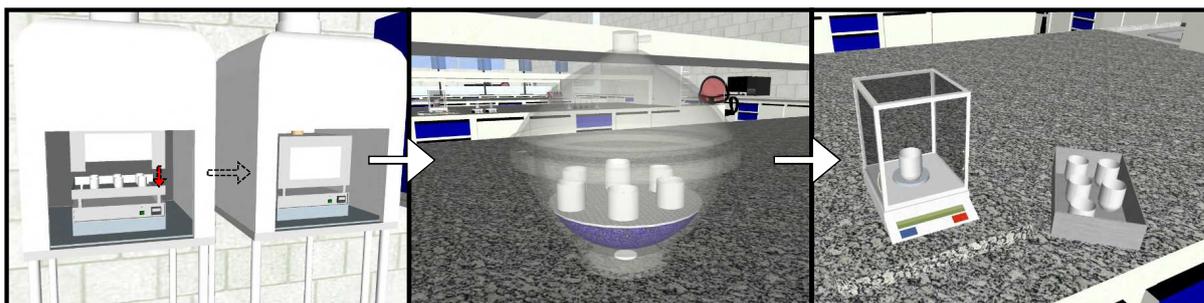
**Figura A.1:** Pesagem e secagem da lignina na determinação do teor de umidade.

Uma vez concluída a secagem, os cadinhos com as amostras secas foram acondicionados em um dessecador e posteriormente foram pesados para a determinação simultânea do teor de umidade (Figura A.2). Para tal, levaram-se em consideração as massas do cadinho vazio tarado, do cadinho com a amostra úmida e o cadinho com a amostra seca. Repetiu-se o procedimento até a amostra apresentar uma umidade  $\leq 5\%$ . A etapa de secagem prévia da amostra é importante, mesmo que não se deseje determinar a umidade, uma vez que, se presente, a água pode produzir outros compostos que tendem a aumentar a massa final da amostra.



**Figura A.2:** Resfriamento em dessecador e determinação da massa de lignina seca.

A determinação do teor de cinzas da amostra ocorreu pela calcinação da amostra em um forno mufla a  $545\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura A.3) por um período de 5 horas. Um cuidado tomado quando utilizou-se a mufla foi fazer um mapa das amostras dentro do forno, uma vez que as marcações com pincel permanente desaparecem com a alta temperatura. Dessa forma, a identificação da amostra após a análise foi simplificada. Após a finalização do período de queima da amostra, esperou-se o resfriamento do equipamento até os  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  antes da abertura do mesmo. As amostras foram retiradas do forno mufla e acondicionadas em um dessecador até o equilíbrio com a temperatura ambiente. O processo de resfriamento e acondicionamento da amostra demorou em torno de 3 horas. Os cadinhos resfriados, com a amostra calcinada, foram pesados novamente e tiveram suas massas anotadas.



**Figura A.3:** Etapa de calcinação, resfriamento em dessecador e determinação de cinzas.

O procedimento foi efetuado em duplicata. Na primeira etapa foi determinado o teor de umidade e em uma segunda etapa calculou-se a porcentagem de cinzas. O teor de umidade foi calculado utilizando a Equação A.1.1:

$$\%U = \left[ 1 - \left( \frac{mC_{AS} - mC_0}{mC_{AU} - mC_0} \right) \right] \times 100 \quad (\text{A.1.1})$$

no qual a %U é a teor de umidade da amostra,  $mC_{AU}$  é a massa do cadinho com a amostra úmida (g),  $mC_{AS}$  a massa do cadinho com a amostra seca (g) e  $mC_0$  é a massa do cadinho. Em uma simplificação, a Equação A.1.1 pode ser reinterpretada por meio da Equação A.1.2:

$$\%U = \left[ 1 - \left( \frac{\text{massa da amostra seca}}{\text{massa da amostra úmida}} \right) \right] \times 100 \quad (\text{A.1.2})$$

Com a determinação do teor de umidade, o teor de cinzas foi calculado utilizando a Equação A.1.3:

$$\%C = \frac{mC_{AC} - mC_0}{mC_{AS} - mC_0} \times 100 \quad (\text{A.1.3})$$

no qual a %C é a porcentagem de cinzas na amostra de lignina,  $mC_{AU}$  é a massa do cadinho com a amostra seca (g),  $mC_{AS}$  é a massa do cadinho com a amostra calcinada (g) e  $mC_0$  é a massa do cadinho vazio. Em uma simplificação, a Equação A.1.3 pode ser reescrita na forma da A.1.4:

$$\%C = \frac{\text{massa da amostra calcinada}}{\text{massa da amostra seca}} \times 100 \quad (\text{A.1.4})$$

A próxima etapa compreendeu a determinação dos teores de lignina insolúvel, solúvel e carboidratos nas amostras utilizando o método Klason padrão descrito no próximo item.

## A.2 Determinação do Teor de Lignina e Carboidratos

Utilizaram-se os seguintes métodos padrões na execução da metodologia: TAPPI T222 OM-02 - *Lignina Insolúvel*, TAPPI T250 UM - *Lignina Solúvel*, SCAN-CM 71:09 - *Carboidratos em Amostras da Indústria de Celulose e Papel*. A metodologia para determinação do teor de lignina e carboidratos está dividida em duas etapas, sendo a primeira a apresentação dos procedimentos para determinação do teor de lignina insolúvel, solúvel e carboidratos seguindo o método Klason padrão e em segundo é apresentada uma metodologia alternativa ao Klason padrão.

### A.2.1 Método Klason: Teor de Lignina e Carboidratos

A determinação concomitante do teor de lignina insolúvel, solúvel e carboidratos é apresentado em duas etapas

- I- Lignina insolúvel e solúvel;
- II- Carboidratos (Hemicelulose).

#### Parte I: Teor de Lignina

Na parte I é apresentado as etapas envolvidas na determinação do teor de lignina insolúvel e solúvel, além dos cálculos necessários utilizando dados obtidos experimentalmente.

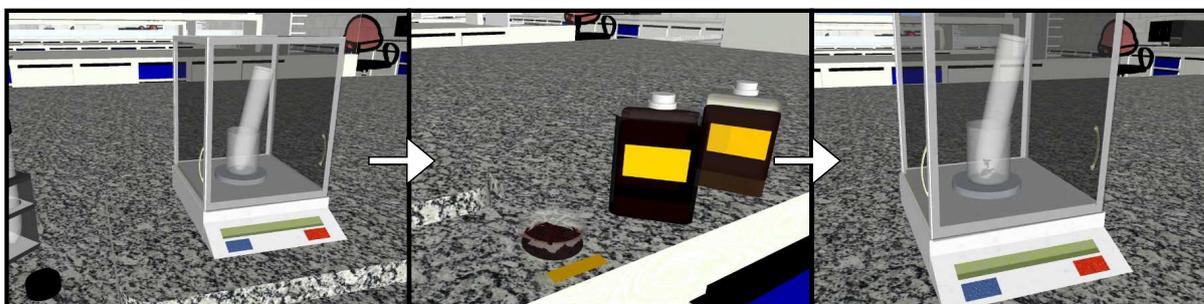
#### Procedimento

Na Tabela A.2 estão relacionados todos os equipamentos, materiais e reagentes necessários para a execução da análise.

**Tabela A.2:** Materiais e equipamentos utilizados na análise Klason Padrão.

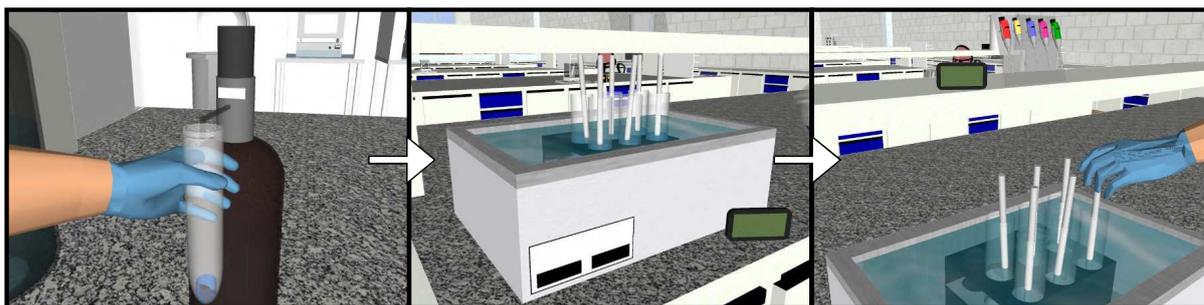
Equipamentos	Especificações
Autoclave Microprocessada Quimis	Quimis Q190M23
Almofariz e Pistilo	-
Balança analítica	Marca: BioPrecisa Modelo:FA-2104N e:0,001 g d:0,0001 g
Banho Maria	Marca: Tecnal Modelo: Modelo 1147
Cubeta de Quartzo	1 cm x 1 cm x 5 cm
Dessecador	SCHOTT 250 mm
Dispensador de amostra	0,5 mL-5 mL e 0,5 mL-100 mL
Estufa de secagem a vácuo	TECNAL TE-395
Estante para tubos resistente a pressão	Capacidade: 9 Tubos
Espectrofotômetro	Modelo XX - 190 nm - 1400 nm
Filtro de Quartzo	45 $\mu$ - 20 $\varnothing$ mm Whatmann
Kitassato	500 mL
Peneira	Mesh #120
Bomba a Vácuo	Marca: Heiceland Modelo: 2SVP-1815
Tubo resistente à pressão com tampa rosqueável ou Béquer	Tubo: 170 mL Pyrex 9825-38 Béquer: Pyrex 250 mL
Reagentes	Especificações
Ácido Sulfúrico-72 %	Marca: Merk
Água Deionizada	-

As amostras sólidas foram secas em estufa a 105 °C por no mínimo 2 horas. Posteriormente, foram masseradas com o auxílio de um almofariz e pistilo e peneiradas em uma peneira *mesh* # 120. Utilizando uma balança analítica, pesaram-se 300 mg da amostra em um tubo de ensaio, rosqueável e resistente à pressão, com o auxílio de um béquer de 150 mL. O procedimento pode ser visto na Figura A.4:

**Figura A.4:** Pesagem da amostra para determinação da lignina Klason.

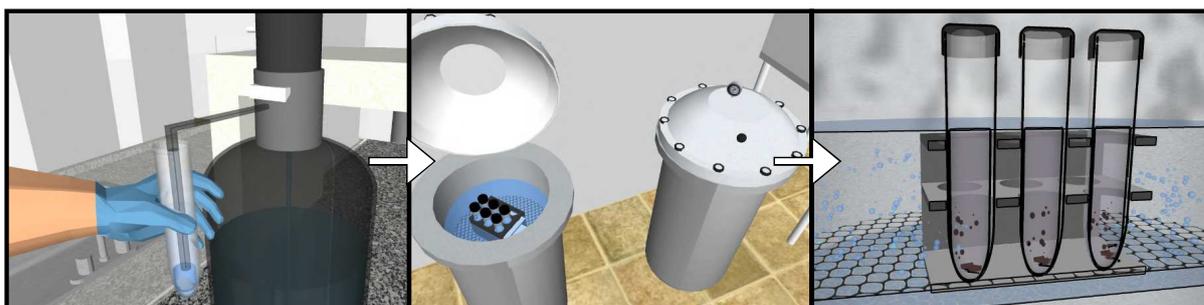
Com o auxílio de uma dispensador, de volume definido, foram adicionados 3 mL de ácido sulfúrico 72 % à amostra antes da mesma ser acondicionada em banho maria a 30 °C  $\pm$  3 °C por 1 h. A amostra foi agitada, utilizando um bastão de polietileno a cada 10 minutos (Figura A.5).

Essa etapa é chamada de pré-hidrólise.



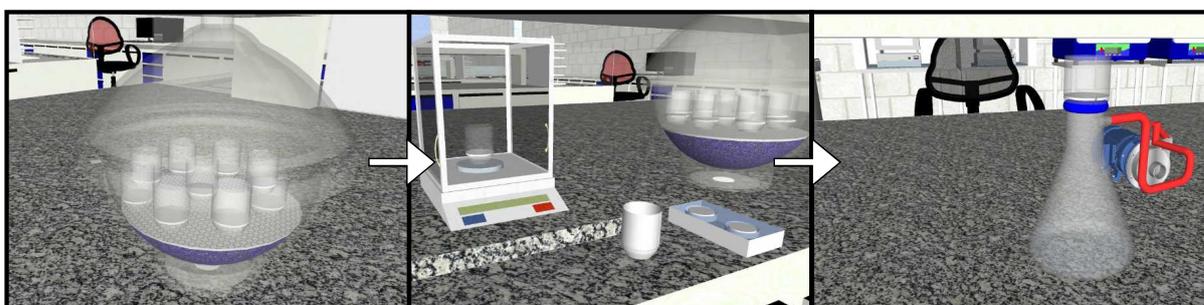
**Figura A.5:** Etapa de pré-hidrólise com ácido sulfúrico 72 % por 1 h.

Após a pré-hidrólise, foram adicionadas 84 mL de água deionizada utilizando um dispensador de volume definido. A adição de água reduziu a concentração do ácido para 3 %. Os tubos foram vedados e alocados na autoclave pelo período de 1 hora após o equipamento atingir a temperatura de 121 °C (demora em torno de 1 hora). A etapa ilustrada na Figura A.6 é denominada hidrólise acelerada.



**Figura A.6:** Hidrólise em autoclave por 1 h em temperatura final.

Enquanto as amostras eram submetidas a hidrólise acelerada, foi preparado o aparato de filtração a vácuo que separa a lignina insolúvel precipitada (retido) e a solúvel (filtrado). Os cadinhos de *gooch* com filtro de fibra de vidro, previamente tarados em estufa a 525 °C por duas horas, foram pesados com um filtro de fibra de quartzo e sua massa anotada. É importante acondicionar o cadinho de *gooch* em um dessecador até a pesagem do mesmo.



**Figura A.7:** Preparação do aparato de determinação de lignina solúvel e insolúvel.

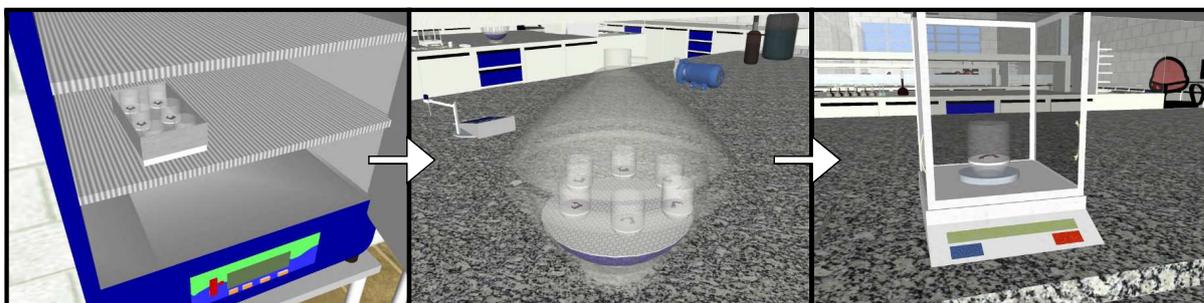
Com o fim da hidrólise na autoclave, retiraram-se os tubos do equipamento e aguardou-se o resfriamento até a temperatura de 60 °C. O hidrolisado resfriado foi filtrado a vácuo no aparato

previamente montado (Figura A.7). O filtrado foi coletado, em um tubo falcon de polietileno de 50 mL, e reservado para a análise da lignina solúvel após a determinação da lignina insolúvel. Como ilustrado na Figura A.8, com o filtrado coletado, foi necessário lavar a amostra com água morna, garantindo que toda a amostra de lignina insolúvel permanecesse no cadinho. Quando o pH do filtrado de lavagem atingir o pH 6 - 8 a mesma deve ser interrompida. Geralmente são utilizados entre 150 mL - 200 mL de água morna..



**Figura A.8:** Separação da lignina insolúvel e solúvel por filtração a vácuo.

O cadinho com a amostra insolúvel foi seco por 2 horas a 105 °C na estufa. Posteriormente, o cadinho foi transferido para uma dessecador, sendo acondicionado no mesmo até o equilíbrio com a temperatura ambiente (Figura A.9). O processo dura em torno de  $\pm 30$  minutos. O cadinho, em temperatura ambiente, foi pesado e sua massa anotada.



**Figura A.9:** Determinação gravimétrica da lignina insolúvel da amostra.

O tempo de secagem e estabilização da amostra de lignina insolúvel foi utilizado para determinação da lignina solúvel, assim otimizando o tempo de análise. Após o resfriamento do hidrolisado à temperatura ambiente (primeiro filtrado) foi feita uma diluição da alíquota obtida em uma matriz preparada adicionando-se 3 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 72 % em um balão de 1 L e completando-se o volume com água deionizada.

Após a diluição foram feitas as leituras de absorvância para os comprimentos de onda 215 nm e 280 nm utilizando uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm, como visto na Figura A.10. A solução matriz de diluição foi utilizada como o *branco*. Para cada medição do hidrolisado foi descontada a absorvância da leitura do *branco*, ou seja, da influência do ácido sulfúrico no valor da absorvância.



**Figura A.10:** Determinação da lignina solúvel por espectrofotometria UV.

Deseja-se obter uma leitura de absorvância entre 0,2 e 1 para cada comprimento de onda, assim, uma nova diluição deve ser feita caso os valores estejam fora dessa faixa. Após a finalização dos procedimentos experimentais calculou-se o teor de lignina total na amostra utilizando o procedimento de cálculo e análise de dados descrito a seguir.

### *Lignina Insolúvel*

O teor de lignina insolúvel na amostra foi determinado, como a fração mássica em relação a massa da amostra seca original, utilizando a Equação A.2.1:

$$LI = \left( \frac{mC_{AS} - mC_0}{m_{AS_0}} \right) \times 1000 \quad (\text{A.2.1})$$

na qual  $LI$  é teor de lignina insolúvel na amostra, em base seca, expresso em g/kg de sólidos secos,  $mC_0$  (g) é a massa do cadinho vazio e seco (g),  $mC_{AS}$  é a massa do cadinho com lignina insolúvel seca (g), e  $m_{AS_0}$  é a massa inicial da amostra seca (g).

### *Lignina Solúvel*

Iniciantemente calculou-se o fator de diluição da amostra pela Equação A.2.2

$$F_D = \frac{V_A + V_S}{V_A} \quad (\text{A.2.2})$$

sendo  $F_D$  o fator de diluição,  $V_A$  o volume da alíquota diluída (mL) e  $V_S$  volume do solvente utilizado como matriz (mL). Dessa forma todo resultado obtido será um produto da magnitude da diluição realizada. Como a lignina solúvel se encontra em solução, não há uma relação direta para o cálculo do teor em porcentagem mássica. Dessa forma, calculou-se a concentração de lignina solúvel de acordo com a Equação A.2.3:

$$C_{LS} = \left( \frac{4,53 \cdot Abs_{215} - Abs_{280}}{300 \cdot O} \right) \times Fd \quad (\text{A.2.3})$$

em que  $C_{LS}$  é a concentração de lignina solúvel (g/L),  $O$  é o comprimento da cubeta (cm), 300 é o coeficiente de absorvidade em  $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$ , a  $Abs_{215}$  e a  $Abs_{280}$  são as absorvâncias nos comprimentos de onda 215 nm e 280 nm, respectivamente. 4,53 é uma constante de ajuste experimental. A determinação do teor de lignina é uma relação mássica entre a massa da amostra inicial e o teor de lignina na mesma, assim por meio da Equação A.2.4 foi calculado a fração mássica de lignina solúvel correspondente a massa inicial da amostra:

$$LS = \left( \frac{C_{LS} \cdot V_H}{m_{AS_0}} \right) \times 1000 \quad (A.2.4)$$

no qual,  $LS$  é o teor de lignina solúvel em g/kg de sólidos secos,  $V_H$  é o volume do hidrolisado (mL), adotando-se o valor de 87 mL para  $V_H$ . No item a seguir, foi efetuado o cálculo para o teor de lignina total nas amostras.

### ***Lignina Total***

O teor de lignina presente na amostra é o somatório das frações insolúveis e solúveis de lignina no meio, sendo determinado por meio da Equação A.2.5:

$$LT = LI + LS \quad (A.2.5)$$

sendo  $LT$  (g/kg de sólidos secos(ss)) a soma do teor de lignina insolúvel e solúvel na amostra, os cálculos foram efetuados para todas as amostras analisadas em duplicata.

## **Parte II: Teor de Carboidratos**

O filtrado utilizado na determinação da lignina solúvel é novamente empregado na análise do teor dos seguintes carboidratos: xilose, arabinose, glicose, ácido fórmico e ácido acético, sendo o procedimento para tal determinação descrito no próximo item.

### **Procedimento**

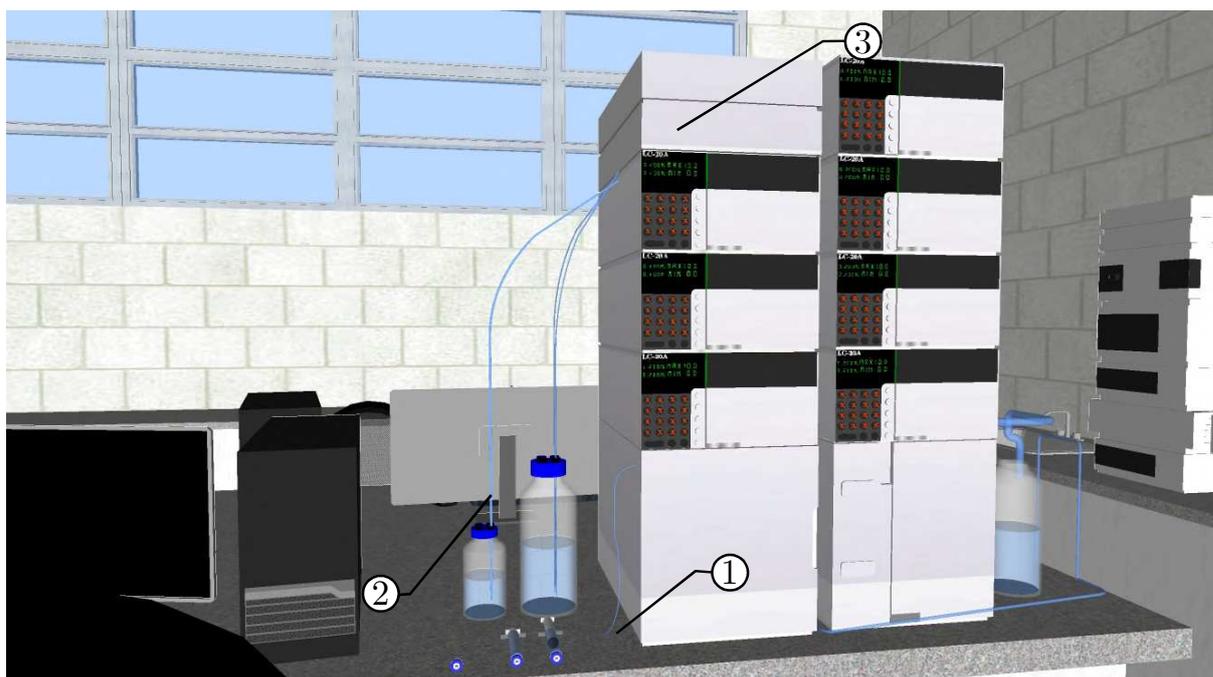
Na Tabela A.2 estão relacionados todos os materiais e reagentes necessários para a execução da análise.

**Tabela A.3:** Materiais e equipamentos utilizados na análise Klason Padrão.

Equipamentos	Especificações
HPLC	Marca: Shimadzu
Balão Volumétrico	Modelo: 50 mL
Reagentes	Especificações
Padrão de Calibração	Carboidratos: Xilose, Arabinose, Glicose e Ácidos Acético e Fórmico. Marca; Shimadzu
Água Deionizada	-

### Equipamento

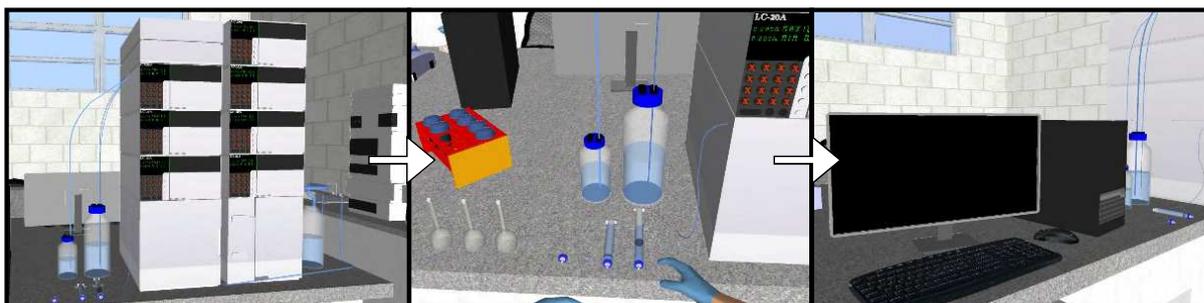
O equipamento utilizado para efetuar as medições foi um HPLC - *High performance liquid chromatography*. O equipamento está localizado no laboratório de análises da lignina da Suzano Papel e Celulose - Unidade Limeira. Um esquema do equipamento, no qual estão representados os seus principais componentes está ilustrado na Figura A.11.

**Figura A.11:** HPLC Shimadzu utilizado na análise dos carboidratos.

Os procedimentos empregados na determinação do teor dos carboidratos utilizando o equipamento supracitado são descritos no próximo item.

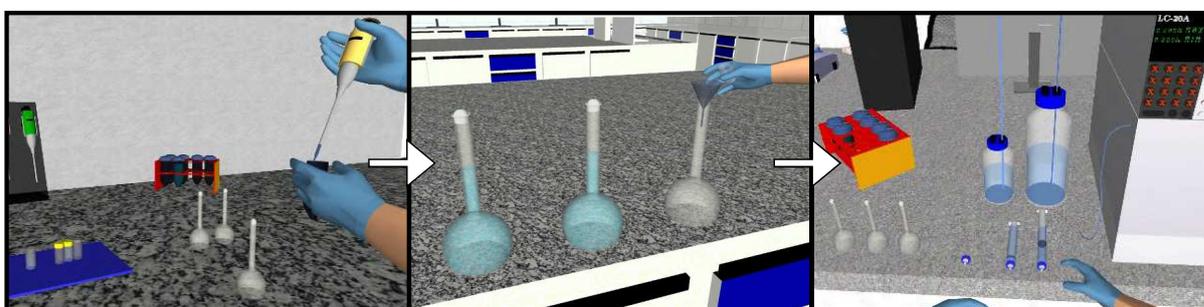
### Procedimento

Inicialmente deve-se calibrar o equipamento com os padrões de cada carboidrato (Figura A.12). Para essa análise calibrou-se o equipamento. O trabalho considerou apenas os quatro monossacarídeos (xilose, manose, arabinose, glucose) principais!



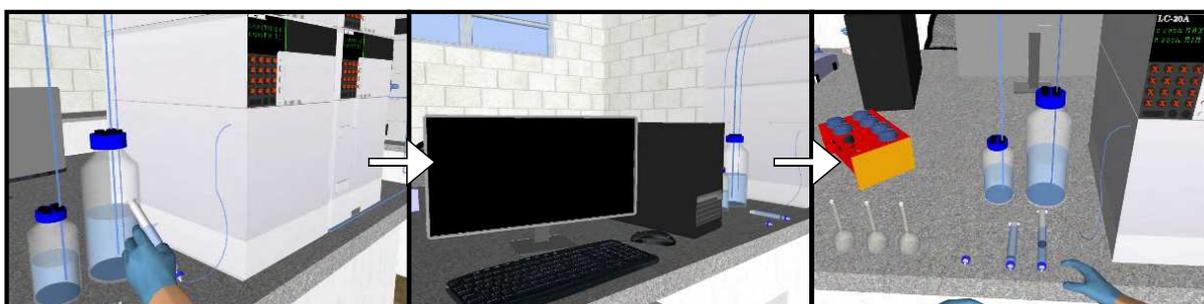
**Figura A.12:** Calibração com os padrões de carboidratos.

Como visto na Figura A.13, as amostras são os mesmos filtrados obtidos na análise da lignina solúvel. Apesar de se conhecer a concentração de lignina solúvel, não é possível prever a concentração dos carboidratos. Como o limite de detecção das curvas de calibração foram na ordem de 1PPM, a amostra foi diluída tal que fosse satisfeito o limite de detecção.



**Figura A.13:** Preparação das amostras para injeção no equipamento.

A injeção da amostra no HPLC ocorre de forma manual por meio de uma seringa (Figura A.14). Para garantir que nenhum sólido irá danificar o equipamento, a injeção ocorre com um filtro de seringa de  $2\ \mu\text{m}$  na extremidade do utensílio. Uma vez verificada a diluição ideal das amostras, deve-se começar a análise com todas as amostras de interesse.



**Figura A.14:** Injeção da amostra no HPLC.

Na Figura A.15 está ilustrada a tela de como os resultados são obtidos. As áreas dos picos formados são utilizadas nos cálculos para a determinação dos respectivos teores.

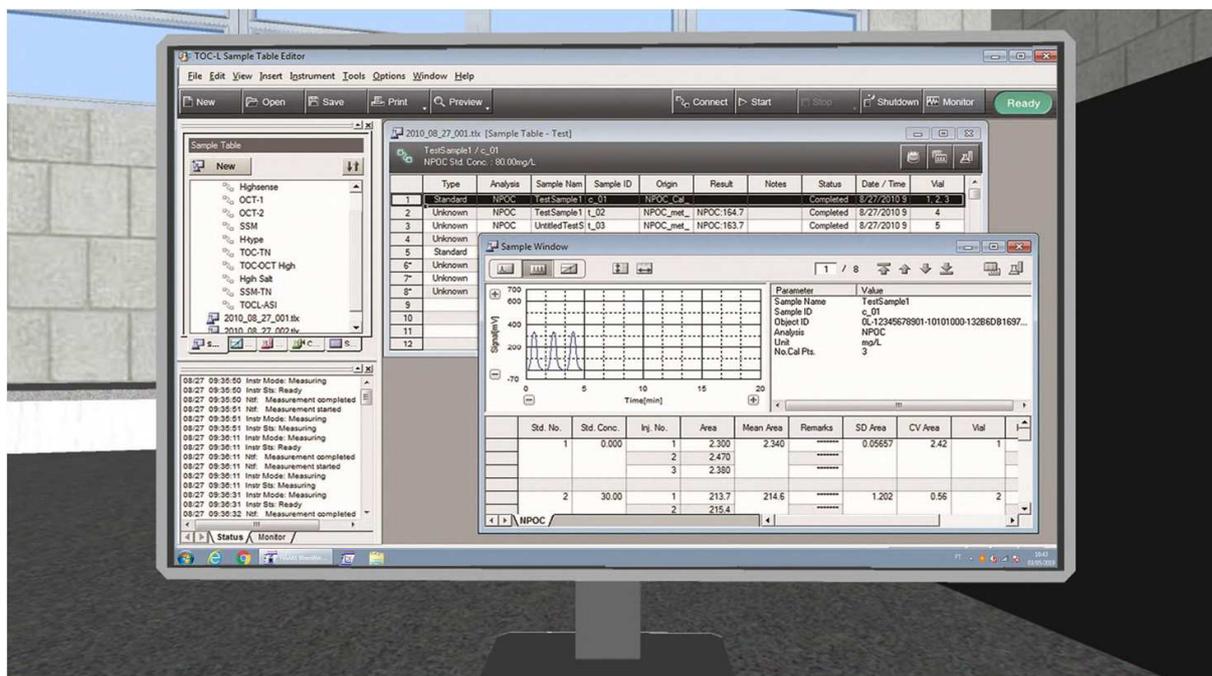


Figura A.15: Tela do resultado da análise cromatográfica dos carboidratos.

Utilizando os dados obtidos no cromatograma, e por meio da metodologia SCAN-CM 71:09-*Carboidratos em Amostras da Industria de Celulose e Papel*, foi possível calcular o teor de cada um dos carboidratos por meio da Equação A.2.6:

$$CM_i = \frac{A_i \cdot F_i \cdot F_D}{m_{AS_0} \cdot K_i} \quad (A.2.6)$$

no qual,  $CM_i$  é o teor do carboidrato em g/kg de sólidos secos da espécie  $i$ ,  $A_i$  é a área do carboidrato  $i$  no cromatograma (unidade de área), o  $K_i$  a constante de calibração do carboidrato  $i$  (unidade de área/grama), e  $F_i$  fator anidro do carboidrato  $i$ . O fator anidro para os carboidratos são: 0,88 para a arabinose e xilose, 0,99 da galactose.

O teor de carboidrato total é o somatório das espécies  $i$ . Os ácidos carboxílicos não foram considerados como carboidratos. O teor das duas principais hemiceluloses, xilana e (galacto)glucomanano (GGM) também pode ser determinados utilizando a concentração dos monossacarídeos utilizando as Equações A.2.7 A.2.8 :

$$C_{xilana} = C_{arabinose} + C_{xilose} \quad (A.2.7)$$

$$C_{GGM} = C_{galactose} + (1,27 \cdot C_{manose}) \quad (A.2.8)$$

no qual  $C_{arabinose}$ ,  $C_{xilose}$ ,  $C_{galactose}$  e  $C_{manose}$  são as concentrações dos respectivos monossacarídeos e  $C_{xilana}$  e  $C_{GGM}$  são as concentrações das hemiceluloses, todos em gramas por quilogramas de sólidos secos (g/kg ss). 1,27 é a contante ponderada para cada monomero que participa do somatório de  $C_{GGM}$ . O teor de hemicelulose total é o somatório das duas espécies. Como mencionado, os ácidos carboxílicos não foram inclusos no somatório do total de carboidrato e nem de hemicelulose, como exemplificado na Equação A.2.9

$$\text{Total CH} = C_{GGM} + C_{xilana} \quad (\text{A.2.9})$$

sendo, Total CH o total de hemicelulose na amostra em g/kg ss. Apesar de o método Klason padrão apresentado ser amplamente utilizado, o mesmo utiliza equipamentos pouco acessíveis para determinar o teor total da lignina. Como o método é aplicado a biomassas, nas quais, a lignina ainda se encontra na sua forma nativa, o mesmo utiliza autoclave durante um tempo longo para hidrolisar a amostra. Como a lignina analisada já se encontra na sua forma extraída algumas etapas podem ser redundantes quando aplicadas às amostras das plantas de extração de lignina, integradas as fábricas de celulose e papel, assim o item a seguir propõe um método alternativa ao método Klason padrão, uma vez verificado o potencial de simplificação da metodologia.

### A.2.2 Método Klason Proposto (Alternativo)

Na metodologia do método Klason padrão, há etapas que envolvem equipamentos muitas vezes caros e de uso pouco frequente dentro da indústria, tornando-se pouco úteis levando-se em consideração o alto investimento. Muitos processos se beneficiariam caso pudessem ter um controle de qualidade no chão de fábrica possibilitando executar essas análises de forma simplificada.

Com o desafio de se criar uma metodologia que possa substituir as já propostas, que utilizam a autoclave, é proposto um método Klason alternativo que elimina a etapa de pré-hidrólise, utiliza um aquecimento em banho maria com tempo reduzido e filtração a quente imediata ao término do tempo de hidrólise. A Tabela A.4 apresenta os materiais e reagentes necessários para a execução do procedimento.

**Tabela A.4:** Materiais e equipamentos utilizados na análise Klason Alternativo

Equipamentos	Especificações
Almofariz e Pistilo	-
Balança analítica	Marca: BioPrecisa Modelo:FA-2104N e:0,001 g d:0,0001 g
Banho Maria	Marca: Tecnal Modelo: Modelo 1147
Cubeta de Quartzo	1 cm x 1 cm1 cm x 1 cm x 5 cm
Dessecador	SCHOTT 250 mm
Dispensador de amostra	0,5 mL-5 mL e 0,5 mL-100 mL
Estufa de secagem a vácuo	TECNAL TE-395
Estante para tubos resistente a pressão	Capacidade: 9 Tubos
Espectrofotômetro	Modelo XX - 190 nm - 1400 nm
Filtro de Quartzo	45 $\mu$ - 20 $\varnothing$ mm Whatmann
Kitassato	500 mL
Peneira	Mesh #120
Bomba a Vácuo	Marca: Heiceland Modelo: 2SVP-1815
Tubo resistente à pressão com tampa rosqueável ou Béquer	Tubo: 170 mL Pyrex 9825-38 Béquer: Pyrex 250 mL
Reagentes	Especificações
Ácido Sulfúrico-72 %	Marca: Merk
Água Deionizada	-

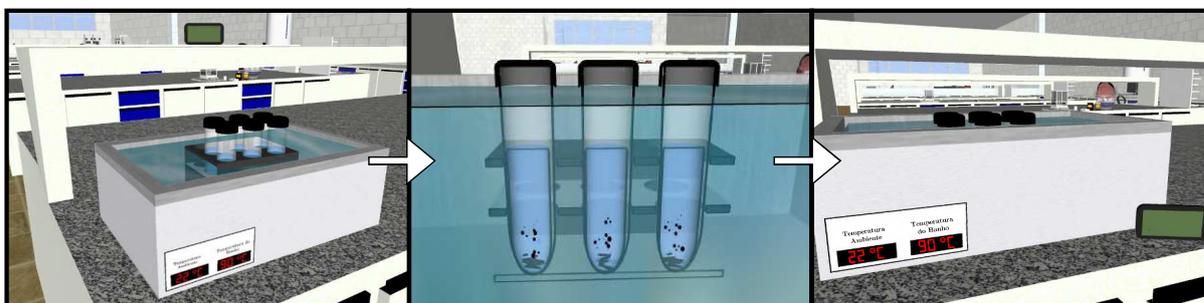
## Procedimento

Pesaram-se as amostras de lignina, licor negro e lignina *Kraft* seguindo os mesmos procedimentos de amostragem adotados no método Klason padrão (subseção A.2.1). Diferentemente do método padrão, não há uma etapa de pré-hidrólise, como mostrado na Figura A.16. Assim, foram adicionados as 3 mL de ácido sulfúrico 72 % e 84 mL de água deionizada em uma única etapa. É importante ressaltar que os dispensadores automáticos podem ser substituídos por pipetas volumétricas convencionais.

**Figura A.16:** Adição de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e água deionizada.

Após a adição dos reagentes, levaram-se os tubos, vedados, para o banho termostático a 90

°C por 30 minutos (Figura A.17). O processo de hidrólise do método alternativo é exatamente o mesmo da autoclave, entretanto a substituição por um equipamento mais acessível, facilitou a execução da análise, principalmente no tempo e custo. Esse procedimento reduziu em torno de 3 horas a análise e o investimento e gasto com a autoclave.



**Figura A.17:** Hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  diluído em etapa única.

O método proposto essencialmente buscou eliminar o uso da autoclave para a hidrólise ácida, entretanto, as etapas subsequentes se mantiveram as mesmas descritas no método Klason padrão, incluindo a determinação dos carboidratos. Essas etapas são apresentadas no item A.2.1 nas etapas ilustradas entre as Figuras A.7 - A.10.

### A.3 Determinação do Espectro FTIR

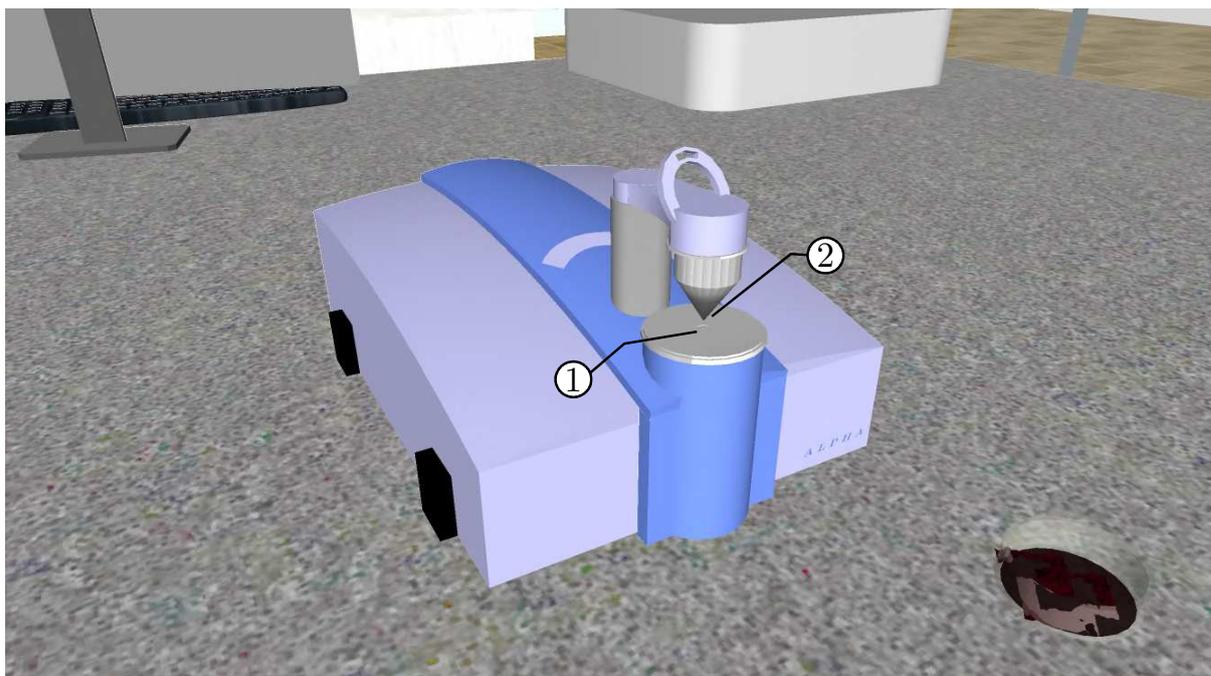
Não há um método padrão para a determinação dos espectros das amostras de lignina, dessa forma o procedimento ficou seguindo o manual do equipamento. Os equipamentos e materiais utilizados na execução da análise são apresentados na Tabela A.5:

**Tabela A.5:** Materiais e equipamentos utilizados na análise FTIR.

Equipamentos	Especificações
Balança analítica	Marca: BioPrecisa Modelo:FA-2104N e:0,001 g d:0,0001 g
Dessecador	SCHOTT 250 mm
Estufa de secagem a vácuo	TECNAL TE-395
Forno Mufla	Marca: Biovera Modelo: CARBOLITE-GERO CWF
Cadinho de Porcelana	Forma Média-Pyrex

#### Equipamento

Diferentemente dos equipamentos antigos, utilizados em análise de FTIR, o Espectrofotômetro Alpha II da Marca Bruker utilizado na análise não necessitou de um preparo prévio da amostra com um solvente e nem o uso das tradicionais pastilhas de Brometo de Potássio (KBr). O equipamento está localizado no laboratório de análises da lignina da Suzano Papel e Celulose - Unidade Limeira. O laboratório foi colaborador do projeto ao disponibilizar o equipamento ilustrados na Figura A.18:



**Figura A.18:** Equipamento utilizado na obtenção dos espectros de FTIR.

Os principais componentes do equipamento são: ① compartimento de análise para a amostra, ② sensor ATR, responsável pela transmissão do espectro para o software.

### Procedimento

O único procedimento prévio à análise foi garantir um teor de umidade  $\leq 5\%$ . Após o preparo da amostra, o software do equipamento foi executado e com a ajuda de uma espátula uma pequena porção da lignina foi alocada no compartimento de análise abaixo do sensor ATR do equipamento. Como ilustrado na Figura A.19, após garantir que toda a área do compartimento estava coberta com a amostra a alça do sensor foi pressionada em contato com a lignina analisada. O equipamento analisou a amostra em uma banda espectral entre  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  com 32 *scans* em um resolução espectral de  $1\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura A.19:** Determinação do espectro da lignina.

Após o término da análise o software gerou um relatório com os dados de transmitância para cada comprimento de onda. A alça do sensor foi retornada à posição original e o compartimento de análise foi limpo com uma solução de acetona e seco com papel toalha. O procedimento é exemplificado na Figura A.20:

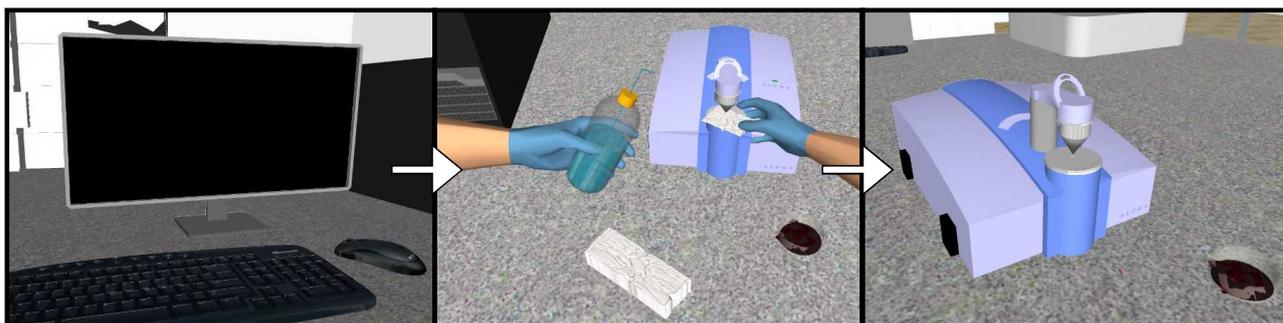


Figura A.20: Limpeza do equipamento após cada análise.

Os resultados foram exportados para uma planilha eletrônica para futura análise. Com os dados dos espectros obtidos, é necessário fazer uma análise gráfica dos resultados, para tal devem se construir os gráficos de absorbância ou transmitância em função do comprimento onda para a avaliação qualitativa dos grupos funcionais.

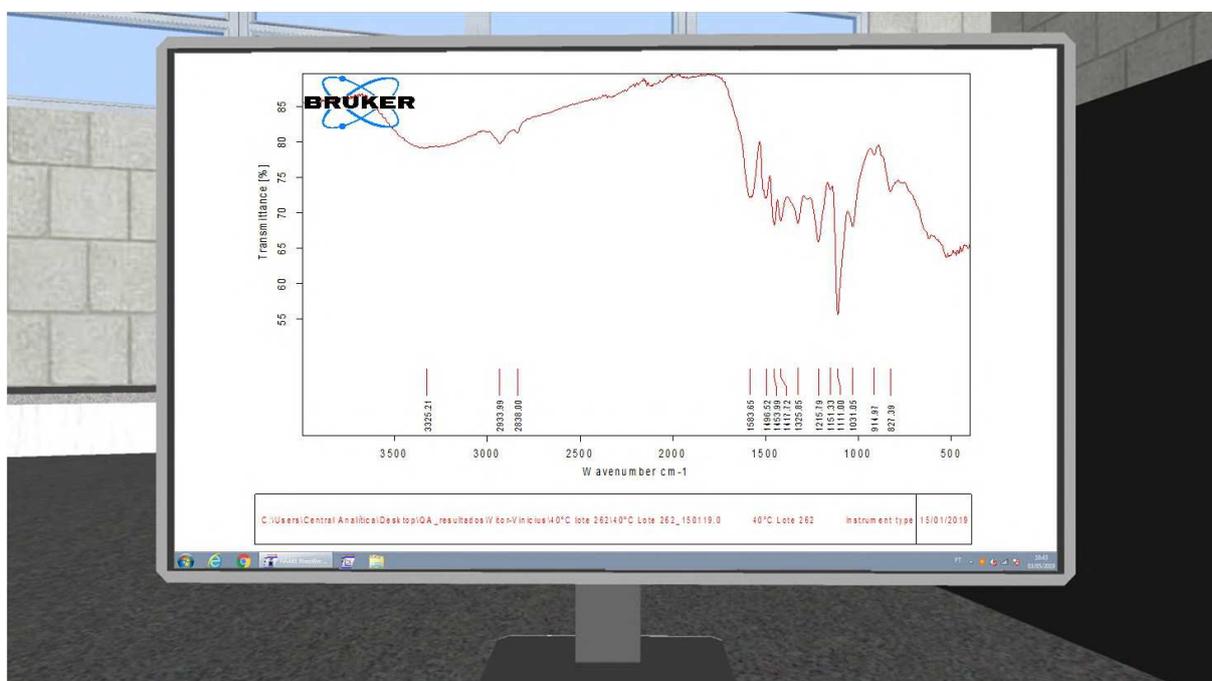


Figura A.21: Espectro obtido por meio da análise de FTIR.

Agora, utilizando o espectro na região do UV visível o procedimento para a determinação do coeficiente de extinção é descrito no item subsequente.

#### A.4 Determinação do Coeficiente de Extinção

A determinação da concentração por UV de um composto em solução envolve a lei de Beer-Lambert. Entretanto, para o cálculo é necessário determinar o coeficiente de extinção. Na Tabela A.6 são descritos os materiais e reagentes utilizados:

**Tabela A.6:** Materiais e equipamentos utilizados na análise Klason Padrão

Equipamentos	Especificações
Almofariz e Pistilo	-
Balança analítica	Marca: BioPrecisa Modelo:FA-2104N e:0,001 g d:0,0001 g
Cubeta de Quartzo	1 cm x 1 cm
Dessecador	SCHOTT 250 mm
Estufa de secagem a vácuo	TECNAL TE-395
Espectrofotômetro	Modelo: SpectroStar 220 nm - 1400 nm Marca: BMG Labtech
Pipetas Automática	0,1 $\mu$ L - 100 $\mu$ L e 100 0,1 $\mu$ L - 1000 0,1 $\mu$ L
Balões Volumétrico	2 L e 50 mL
Reagentes	Especificações
Hidróxido de Sódio (NaOH)	P.A.
Água Deionizada	-

O procedimento para o preparo das soluções padrão e a determinação do coeficiente de absorvidade da lignina são descritos.

### Equipamento

Nas análises foi utilizado o SpectroStar, um espectrofotômetro de varredura da marca BMG LabTech. O equipamento utilizado foi cedido pela Suzano Papel e Celulose - Unidade Limeira, colaboradora do projeto, e está localizado no laboratório de análises da lignina na Suzano Papel e Celulose - Unidade Limeira. O espectrofotômetro de varredura está ilustrado na Figura A.22:



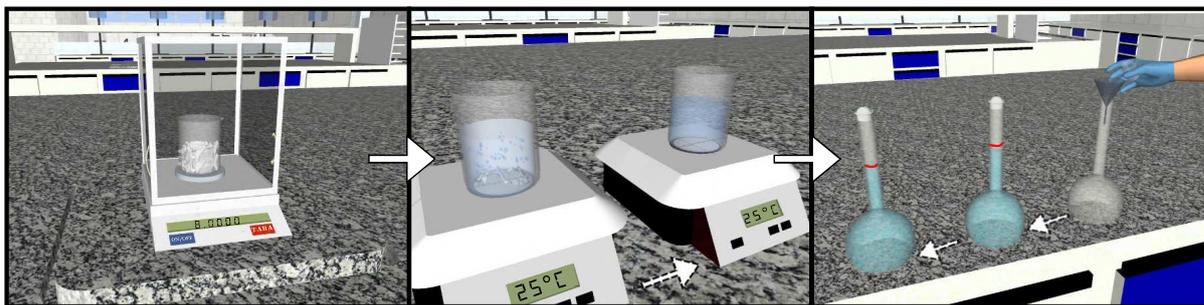
**Figura A.22:** Espectrofotômetro de varredura SPECTROstar Nano da BMG Labtech.

O Equipamento conta com: ① compartimento para uma cubeta com caminho ótico de 1 cm, ② opção exclusiva para eliminação da interferência do branco (*blank*) com três medições automáticas por cubeta. Como o mesmo é um espectrofotômetro de varredura, a amostra é medida para uma faixa entre 220 - 1000  $\text{cm}^{-1}$  ao pressionar ③ a opção *measure*. O procedimento, por cubeta leva em torno de 5 segundos entre as leituras.

### Procedimento

O solvente utilizado para dissolução da lignina foi uma solução de 1 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH). A escolha pela solução de NaOH foi baseada na facilidade ao acesso do reagente, e principalmente pela alta solubilidade das amostras nessa matriz. No preparo de 2 L de solução pesaram-se 80 g de hidróxido de sódio micro perolado em um béquer de 250 mL previamente tarado. A dissolução inicial do reagente foi feita com um agitador magnético utilizando água deionizada morna.

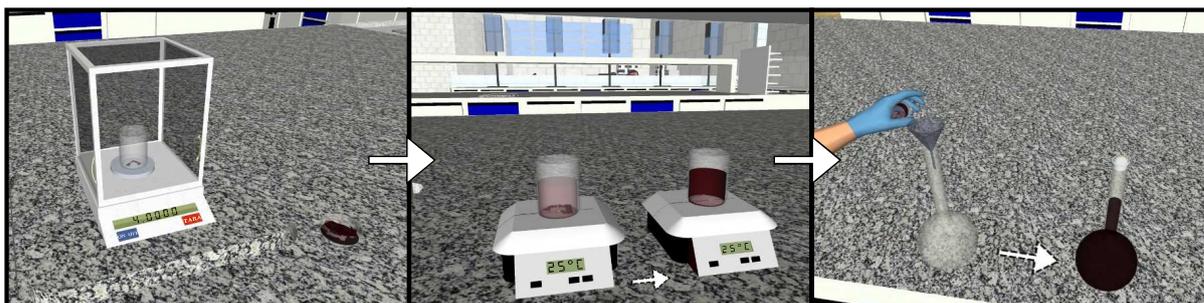
É importante notar que o uso da água morna causa a formação de bolhas ao entrar em contato com o hidróxido de sódio, sendo utilizada principalmente para evitar que haja traços de  $\text{CO}_2$  na água deionizada, o que pode afetar a alcalinidade da solução. A Figura A.23 exemplifica o procedimento:



**Figura A.23:** Preparação da solução matriz de hidróxido de sódio (NaOH).

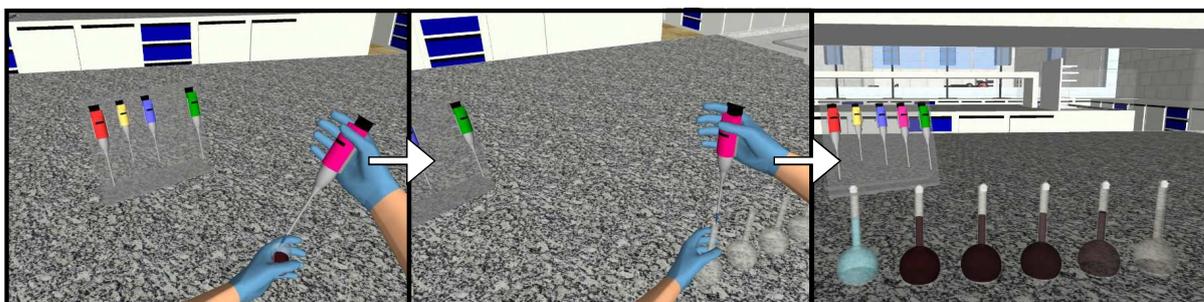
Após a dissolução completa, verteu-se o reagente para o balão volumétrico utilizando um funil. Tanto o funil quanto o béquer foram lavados três vezes após o procedimento, e a água de lavagem vertida a vidraria volumétrica. Um cuidado tomado é no momento de aferir o balão, uma vez que por ter apresentado um caráter exotérmico, a solução liberou muito calor, assim houve uma dilatação da vidraria, podendo ocorrer erros no volume e conseqüentemente na concentração final. Para tal, esperou-se o completo equilíbrio da solução com o ambiente antes de aferir o volume no menisco.

O segundo passo foi preparar uma solução concentrada de lignina que foi utilizada como solução de origem (solução *mãe*) para o preparo das demais concentrações padrões por meio de diluição da solução *mãe* concentrada. Como pode ser visto na Figura A.24, para o preparo de 1 L de solução de 2 g/L de lignina, foi pesado em um béquer de 100 mL, previamente tarado, 2 g de lignina em base seca com menos de 2 % de umidade. O solvente (NaOH 1 mol/L) preparado foi utilizado como meio para a dissolução da lignina em uma chapa com agitador magnético. A solução ficou em agitação por 2 horas antes de ser aferida em um balão volumétrico de 1 L.



**Figura A.24:** Preparação das solução "mãe" de lignina.

A Figura A.25 ilustra a retirada de duas alíquotas aleatórias de 50 mL da solução padrão de lignina (2 g/L), e acondicionadas em dois tubos *Falcon* de 50 mL. O restante da solução foi descartado seguindo as normas padrões de descarte. Utilizaram-se as alíquotas para o preparo das soluções de concentração menor por meio de diluição, uma vez que pesar uma massa tão pequena se tornaria inviável.



**Figura A.25:** Diluições para o preparo das soluções padrão de lignina.

Não é estabelecido as concentrações das soluções para o processo de determinação do coeficiente de extinção, desde que as mesmas estejam dentro do limite de absorvância entre 0,2 - 0,8.

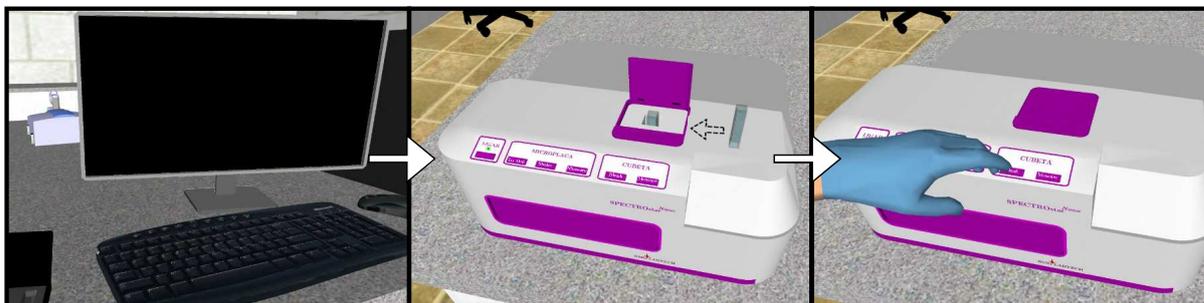
Os volumes das alíquotas utilizados na diluição, bem como a concentração final obtida para cada solução padrão estão descritos na Tabela A.7.

**Tabela A.7:** Estimativa de volumes para diluição da solução padrão.

Volume ( $\mu\text{L}$ )	Concentração de Lignina (g/L)
125,0	0,0050
187,5	0,0075
312,5	0,0125
500,0	0,0200
750,0	0,0300

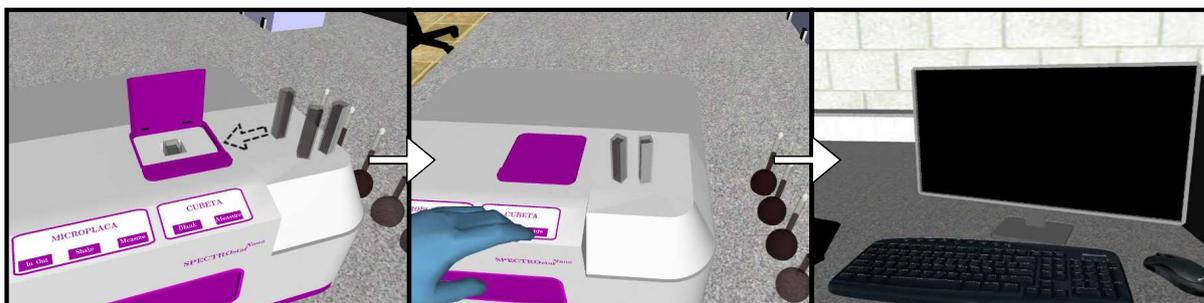
Após o preparo, a absorvância de todas as soluções foram medidas em triplicata utilizando o espectrofotômetro de varredura *SPECTROstar Nano* da marca *BMG LABTECH*. Como exemplificado na Figura A.26, previamente a medida das amostras, o equipamento foi ajustado com o branco, ou seja, descontar a absorvância causada pela solução de NaOH 1 mol/L utilizada como

matriz. Para tal, a cubeta de quartzo, com caminho óptico de 1 cm, foi aferida com a solução e inserida no compartimento no equipamento. Para a realização da leitura foi pressionado a opção *Blank* uma vez para cada uma das três cubetas contendo o branco.



**Figura A.26:** Aferição do equipamento com a medição da solução branco.

Para a medição das amostras das soluções padrão de lignina três cubetas de quartzo, com caminho óptico de 1 cm, foram aferidas com três alíquotas aleatórias para cada amostra analisada. Cada cubeta foi individualmente inserida no compartimento do equipamento para a determinação da absorbância no intervalo de 220 nm - 1400 nm, como ilustrado na Figura A.27. Cada leitura foi realizada pressionando a opção *Measure* uma vez para cada uma das três cubetas de cada concentração padrão. O software do equipamento foi responsável pela exportação dos dados para uma planilha eletrônica e posterior análise dos mesmos.



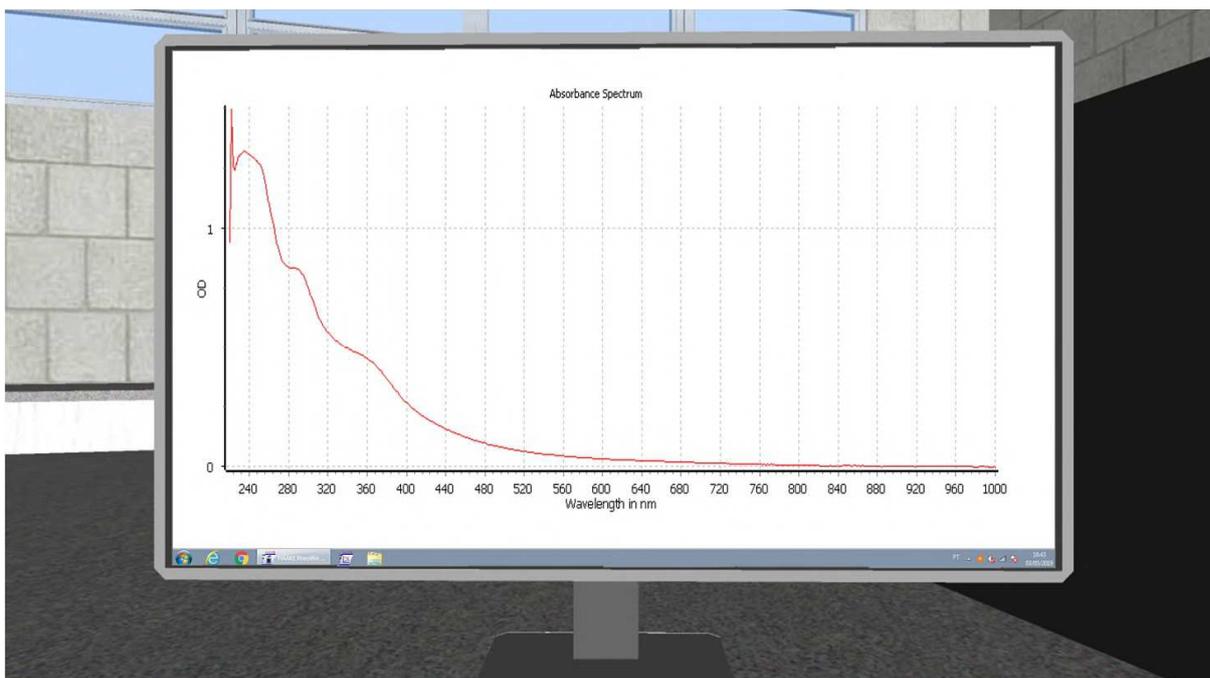
**Figura A.27:** Medição da absorbância das soluções diluídas de lignina.

A determinação do coeficiente de absorvidade é feita utilizando lei de Beer-Lambert, no qual a concentração de um substância em solução é a razão entre a absorbância e o produto do coeficiente de absorvidade pelo caminho óptico. Essa relação da lei com a concentração de uma substância é exemplificada pela Equação A.4.1:

$$C = \frac{A}{C_A \cdot L} \quad (\text{A.4.1})$$

no qual  $C$  é a concentração do composto em solução (g/L),  $A$  é o valor adimensional da absorbância,  $C_A$  é o coeficiente de absorvidade ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) e  $L$  o caminho óptico em (cm).

Para substâncias nas quais não há mudanças nas suas estruturas, como a maioria dos compostos inorgânicos, o valor de  $C_a$  tende a não variar significativamente. Entretanto, a lignina sendo um composto amorfo, apresenta um coeficiente de extinção altamente variável, dependendo do método de extração da lignina e principalmente da sua fonte vegetal de origem, ou seja, o coeficiente de absorvidade da lignina deve ser determinado para cada caso de forma individual. Segundo a lei de Beer-Lambert, o aumento da concentração de uma substância reflete proporcionalmente no valor da sua absorbância no comprimento de onda característico. Um exemplo dos dados obtidos em cada análise está presente na Figura A.28:



**Figura A.28:** Resultado obtido pelo software do equipamento.

Assim, utilizando os dados obtidos para várias concentrações de lignina essa relação linear pode ser exemplificada pelo rearranjo da Equação A.4.1 em função do coeficiente de extinção, dando origem a Equação A.4.2:

$$C_A = \frac{A_i}{C_i \cdot L} \quad (\text{A.4.2})$$

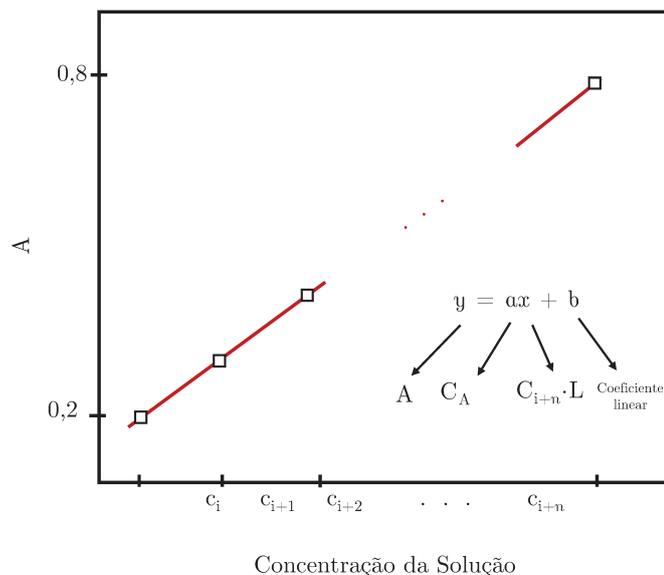
no qual,  $C_i$  representa as concentrações das soluções padrão de lignina para cada concentração  $i$  e  $A_i$  a absorbância da concentração  $i$  em questão.

Por ser uma função linear direta do valor da concentração de lignina e sua absorbância, a fórmula de Beer-Lambert então foi ajustada linearmente por meio da Equação A.4.3:

$$y = ax + b \quad (\text{A.4.3})$$

$$A_{i+n} = C_A \cdot c_{i+n} + b \cdot L \quad (\text{A.4.4})$$

Para exemplificar a relação linear existente e como a Equação A.4.4 se relaciona com a mesma, na Figura A.29 é exemplificada a relação gráfica entre as variáveis, demonstrando como foi executado o tratamento dos dados obtidos



**Figura A.29:** Análise da determinação gráfica do coeficiente de absorvidade.

O coeficiente angular da reta, ajustada aos dados, é o valor do coeficiente de extinção da amostra em análise. Com todas as medições seguindo os métodos descritos na presente seção, a próxima apresenta os resultados obtidos e a discussão das mesmas.

# Apêndice B

## Métodos e Procedimentos: Capítulo 5

### B.1 pH

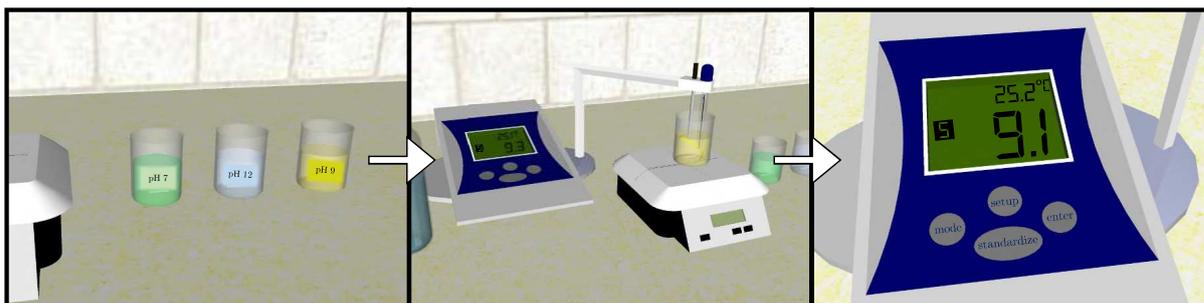
A medição do pH das amostras do processo não obedecem a um procedimento padrão internacional, dessa forma, a determinação do pH seguiu o procedimento padrão do pHmetro utilizado (Marca do Phmetro).

**Tabela B.1:** Materiais e equipamentos utilizados na análise de pH.

<b>Equipamentos</b>	<b>Especificações</b>
pHmetro	Marca: Denver Instrument Modelo: UltraBASIC UB-10
Béquer	Pyrex - 50 e 100 mL
Agitador magnético	Polietileno - 2 cm x 1 cm
Chapa aquecedora com agitação	Marca: Fisatom Modelo: 752A
<b>Reagentes</b>	<b>Especificações</b>
Soluções Buffer	Marca: Hannah Instruments pH 7, pH 9, pH 12
Água Deionizada	-

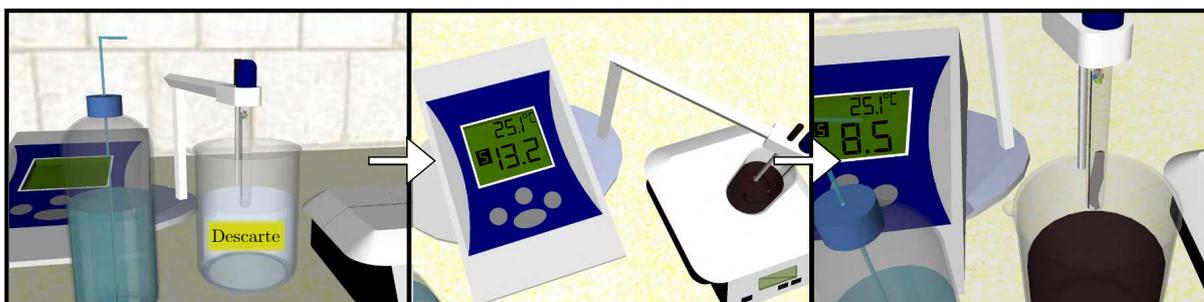
### Procedimento

Como a faixa de pH pode variar de 0 - 14 dependendo do tipo de substância a ser medida é fundamental que haja uma calibração do equipamento para a faixa a ser medida. Como as amostras do processo apresentam características básicas, calibrou-se o pHmetro com três soluções padrões de pH, sendo a primeira de pH 7, a segunda de pH 9 e a terceira de pH 12. Com o eletrodo lavado com água deionizada, e seco sem que houvesse fricção entre o papel e o eletrodo, o mesmo foi inserido na solução padrão em constante agitação e calibrado para cada um dos três pHs.



**Figura B.1:** Calibração do pHmetro com soluções buffer padrão.

Como pode ser visto na Figura B.2, após a calibração e a higienização do eletrodo seguindo os padrões, o eletrodo foi colocado em contato com a amostra em um béquer de 100 mL com agitação constante a 25 °C. A medição do pH foi feita após o equipamento apresentar a letra "S" em seu visor, indicando uma estabilização da leitura. O mesmo procedimento foi seguido para a medição das demais amostras, com a medição tendo sido efetuada em triplicata.



**Figura B.2:** Medição do pH das amostras de licor.

Para a medição do pH a 50 °C e 80 °C foram seguidos os mesmos procedimento para a temperatura de 25 °C, entretanto as amostras foram aquecidas à temperaturas superiores.

## B.2 Composição Orgânica

A composição orgânica das amostras de licores se divide na determinação da concentração de lignina e carboidratos presentes em solução.

### B.2.1 Concentração de Lignina: $UV_{vis}$ 280nm

Após a obtenção dos coeficientes de extinção apresentados na subseção 4.3.5 da seção de resultados e discussão (4.3) do Capítulo 4, determinou-se a concentração de lignina nas amostras reais de processo em estudo. Na Tabela B.2 estão relacionados todos os materiais e reagentes necessários para a execução da análise.

**Tabela B.2:** Materiais e equipamentos utilizados na análise da concentração de Lignina - UV<sub>280</sub>.

Equipamentos	Especificações
Balança analítica	Marca: BioPrecisa Modelo:FA-2104N e:0,001 g d:0,0001 g
Cubeta de Quartzo	1 cm x 1 cm
Dessecador	Marca: SCHOTT Modelo: 250 mm
Espectrofotômetro	Marca: Shimadzu Modelo: UVmini-1240
Pipetas Automática	0,1 µL - 100 µL e 100 0,1 µL - 1000 0,1 µL
Balões Volumétrico	2 L e 50 mL
Reagentes	Especificações
Hidróxido de Sódio (NaOH)	P.A.
Água Deionizada	-

Como era desejado traçar o perfil não só da concentração de lignina na amostra, mas também a eficiência de precipitação do processo, foram medidos a concentração apenas do sobrenadante. O procedimento seguido no preparo da amostra, e que está em acordo com o cenário 1 ilustrado na Figura 5.5 presente no início dessa seção, é apresentado.

### Procedimento

Para tal, diluiu-se um volume conhecido da amostra em balão volumétrico de 50 mL, na mesma matriz utilizada na etapa de calibração (NaOH 1 mol/L), até a leitura de absorbância, em 280 nm, estar entre 0,2 - 0,8. Diferentemente da etapa da calibração a absorbância das amostras e processo foi medida em um espectrofotômetro UVmini-1240 da marca Shimadzu, no qual o procedimento de operação do equipamento foi o mesmo utilizado e detalhado no item A.2.1.

**Figura B.3:** Determinação da concentração de lignina nas amostras de processo.

Com o valor da absorbância da matriz descontada da leitura, utilizando um *branco*, os valores de absorbância das amostras foram anotados para posterior cálculo da concentração de lignina no meio. Como foi estabelecido na seção A.4 do Capítulo A, o coeficiente de extinção é utilizado para determinar a concentração de lignina em uma solução. Como apresentado, o coeficiente de

extinção para os lotes #1, #2 e #3 foram calculados, sendo  $23,305 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $22,367 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  e  $24,475 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Utilizando a absorvância obtidas para as amostras e os coeficientes de extinção, foi possível por meio da Equação A.4.1, citada no capítulo anterior, calcular a concentração de lignina na amostra. Como a leitura da absorvância medida deve ficar dentro do limite de calibração (0,2 - 0,8), foi necessário fazer a diluições nas amostras. O fator de diluição adotado foi o utilizado no item A.2.1. A concentração de lignina obtida em g/L foi convertida para gramas por quilogramas de sólidos secos por meio da Equação B.2.1:

$$C_L = \left( \frac{C_l}{\rho_A \cdot \%ST} \right) \quad (\text{B.2.1})$$

em que,  $C_L$  é a concentração de lignina em gramas por quilogramas de sólidos secos (g/kg ss),  $C_l$  é a concentração de lignina em solução em gramas por litro (g/L),  $\rho_A$  densidade da amostra a 25 °C em kg/L, e %ST a porcentagem de sólidos.

## B.2.2 Concentração de Carboidratos

Os equipamentos, materiais e metodologia de medição e determinação dos carboidratos nos licores seguiu os procedimentos realizados para a análise da lignina e são descritos na subseção A.2.1 presente no Capítulo A. As concentrações dos carboidratos também foram convertidas para gramas por quilogramas de sólidos secos (g/kg ss).

## B.3 Composição Inorgânica

A composição inorgânica das amostras de licores se divide nos seguintes componentes:

- I- Álcali residual ( $\text{OH}^-$ );
- II- Carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ );
- III- Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )

Os ânions foram estimados como sendo a concentração do seu sal de sódio correspondente em gramas por quilogramas de sólidos secos (g/kg de ss).

### B.3.1 Álcali Residual

A determinação do álcali residual visa a determinação do íon  $\text{OH}^-$  como NaOH na amostra, para tal seguiu-se a metodologia padrão SCAN-N 38:10 - Álcali residual (concentração do íon  $\text{OH}^-$ ). A técnica limita a análise licores negro até 40 %, assim para licores com sólidos totais superiores deve-se diluir com água Milli-Q (livre de  $\text{CO}_2$ ) até um teor de sólidos totais em torno de 20 %. O método baseia-se numa titulação potenciométrica com ácido clorídrico e destina-se a

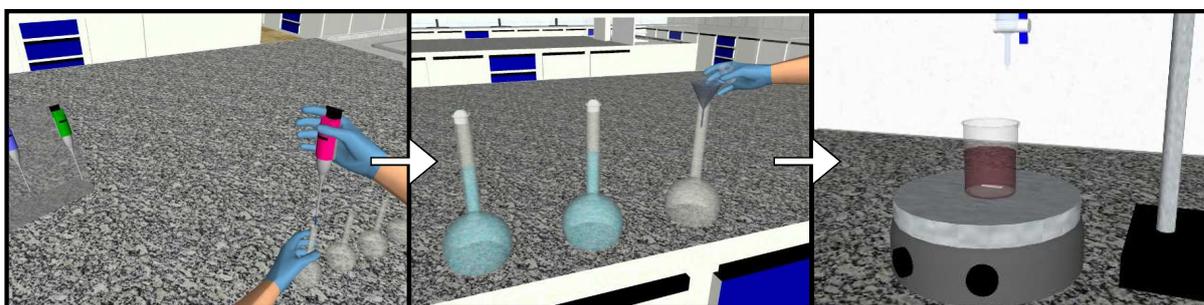
licor negro amostras com um pH inicial de pelo menos 11,0. O limite inferior de determinação é de 0,1 g/l. Os equipamentos e materiais utilizados na metodologia estão presentes na Tabela B.3:

**Tabela B.3:** Materiais e equipamentos utilizados na análise de álcali residual.

Equipamentos e Vidrarias	Especificações
Bureta	50 mL
pHmetro	Marca:Denver Instrument Modelo:UltraBASIC UB-10
Balança analítica	Marca: BioPrecisa Modelo:FA-2104N e:0,001 g d:0,0001 g
Balão Volumétrico	250 mL Pyrex
Materiais e Reagentes	Especificações
Água Destilada	-
Ácido Clorídrico	P.A.
Hidróxido de Sódio	P.A.
Carbonato de Sódio	P.A.

## Procedimento

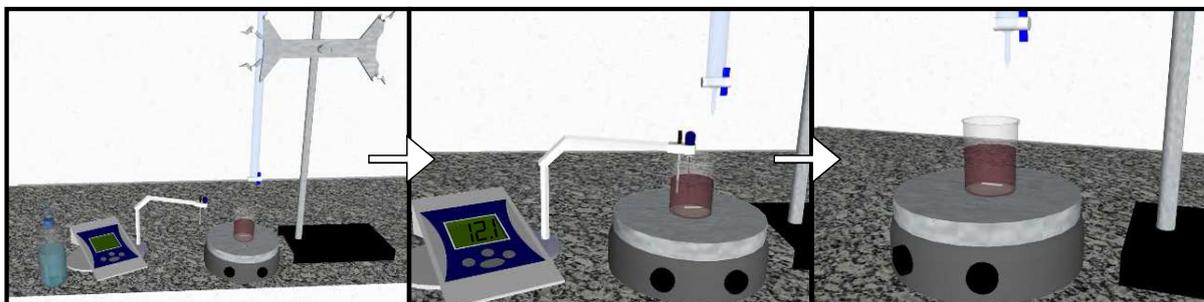
Há três condições de análise para a determinação da concentração dos íons. Primeiro, se o pH estiver abaixo de 11,0 não há álcali residual nas amostras. Segundo, o pH inicial da amostra de licor negro for acima de 11,0 mas abaixo de 12,5, deve-se adicionar 5 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L a amostra (o prepara de uma solução de NaOH é descrito no Apêndice A, A.4), ou até o pH estiver acima de 12,5. Terceiro, se a amostra estiver com o pH acima de 12,5, deve-se adicionar 10 mL de licor negro em 80 mL de água Milli-Q e uma alíquota de 10 mL de uma solução 1 mol/L de carbonato de sódio. Para as amostras analisadas, utilizara-se apenas a segunda e terceira condição, dependendo do pH da amostra.



**Figura B.4:** Preparação da amostra e aparato.

Após posicionar o eletrodo na amostra em agitação, deu-se início a titulação. O teor de álcali residual foi medido pela titulação da amostra com ácido clorídrico 1 mol/L. Titulou-se o licor negro com o ácido até o primeiro ponto de inflexão, acima do pH 11 e abaixo do pH 11,5. O álcali residual foi calculado por meio do volume de ácido consumido somado aos químicos adicionados para a estabilização da amostra. O resultado foi corrigido utilizando o fator de

correção da solução do ácido. A curva dos pontos de inflexão deve obedecer o formato de um "S", como não foi utilizado um titulador automático, leia o valor no dispositivo após a adição de cada incremento de ácido.



**Figura B.5:** Preparo da solução padrão de álcali.

Após a execução dos procedimentos experimentais, a porcentagem de sólidos totais presente na amostra analisada foi calculada utilizando a Equação B.3.1:

$$A = \left( \frac{0,95 \cdot (aC_1 - bC_2)}{V} - 0,012 \right) \cdot 40 \quad (\text{B.3.1})$$

no qual,  $A$  é a concentração de  $\text{OH}^-$  como hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) em  $\text{g/L}$ ,  $a$  o volume de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) no primeiro ponto de inflexão ( $\text{mL}$ ),  $b$  volume de  $\text{NaOH}$  ( $\text{mL}$ ),  $C_1$  a concentração de  $\text{HCl}$  ( $\text{mol/L}$ ),  $C_2$  concentração de  $\text{NaOH}$  ( $\text{mol/L}$ ),  $V$  o volume da amostra ( $\text{mL}$ ) e 40 a massa molecular do  $\text{NaOH}$  ( $\text{g/mol}$ ).

### B.3.2 Concentração de Carbonato

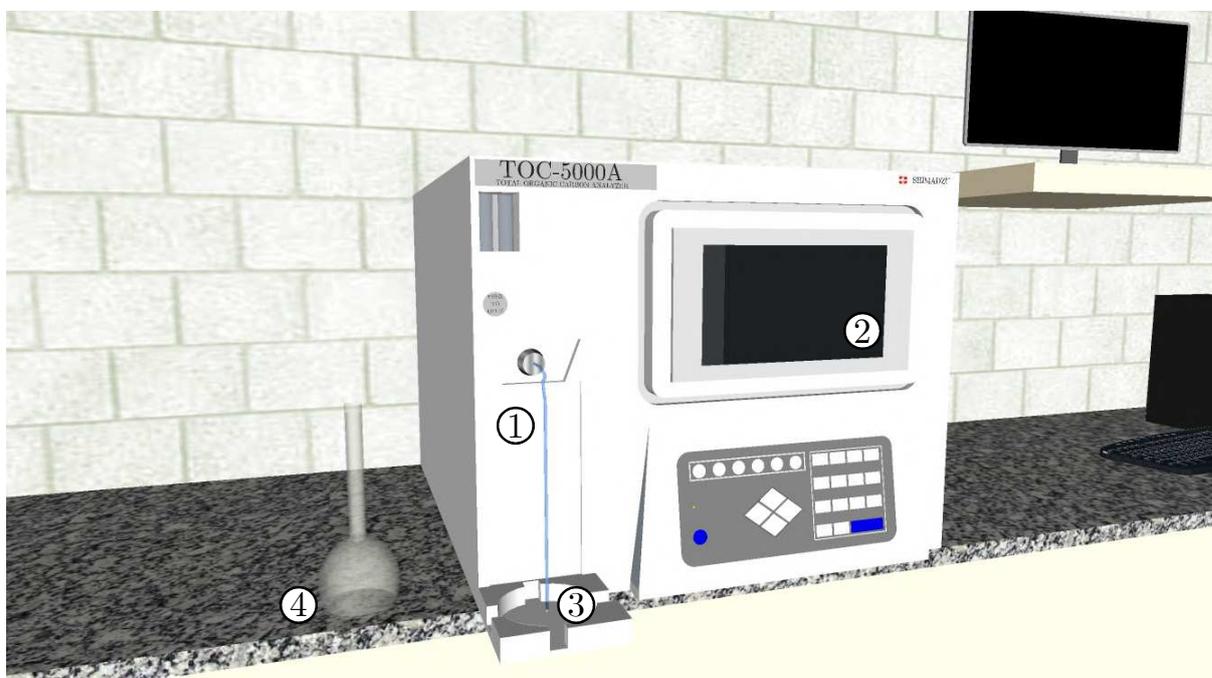
A análise de carbonato de sódio seguiu o método SCAN-N 32 - Determinação do concentração de carbonato, no qual é utilizado o método de análise de carbono inorgânico total para estimar a concentração do sal. Os equipamentos, vidrarias e materiais utilizados na análise estão presentes na Tabela B.4:

**Tabela B.4:** Materiais e equipamentos utilizados na análise de Carbonato de Sódio.

Equipamentos e Vidrarias	Especificações
Balança analítica	Marca: BioPrecisa Modelo:FA-2104N e:0,001 g d:0,0001 g
Medidor de Carbono Total e Inorgânico	TOC Shimadzu-500
Dessecador	SCHOTT 250 mm
Filtro de Água - Milli-Q	Marca do equipamento
Estufa de secagem	TECNAL TE-395
Balão Volumétrico	250 mL Pyrex
Materiais e Reagentes	Especificações
Água Milli-Q	-
Carbonato de Sódio	-
Bicarbonato de Sódio	-

### Equipamento

O equipamento utilizado para efetuar as medições foi o TOC Shimadzu-500A. O equipamento utilizado está localizado no laboratório de saneamento - LABSAN da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas. O laboratório foi colaborador do projeto ao disponibilizar o equipamento e o espaço físico para a realização das análises. Um esquema do equipamento, no qual estão representados os seus principais componentes estão na Figura B.6.

**Figura B.6:** TOC Shimadzu utilizado na análise.

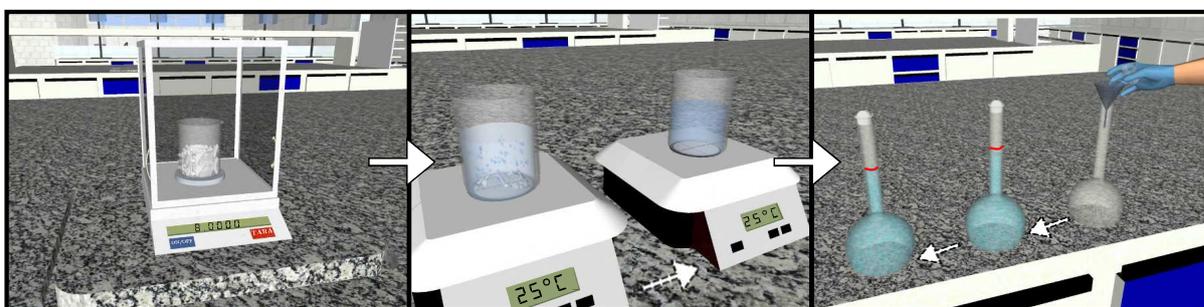
Os principais componentes do equipamento são descritos: ① agulha de injeção da amostra no equipamento, ② câmara de combustão, ③ suporte de alimentação. Os procedimentos

utilizados no equipamento para a medição da concentração do íon são apresentados no próximo item.

## Procedimento

### *Parte I: Calibração*

Para a calibração do equipamento, preparou-se uma solução binária concentrada de carbonato de sódio ( $\text{NaCO}_3$ ) e bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) que foi utilizada como padrão. Para tal, pesou-se  $2,205 \pm 0,002\text{g}$  de  $\text{NaCO}_3$  (previamente seco em estufa por 1h a  $285^\circ\text{C}$ ) e  $1,750 \pm 0,002\text{g}$  de  $\text{NaHCO}_3$  anidro, posteriormente dissolveu-se ambos os sais em água milli-Q, livre de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), e aferiu-se a mistura em um balão volumétrico de 1 L. O procedimento pode ser visualizado na Figura B.7:



**Figura B.7:** Calibração do equipamento.

Após o preparo da solução padrão, preparou-se três soluções diluídas (Figura B.8) a partir da mesma. Sendo as soluções de 10 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L. Preparou-se também um branco apenas com água milli-Q, no qual há 0 mg/L de íon carbonato. Calibrou-se o equipamento com essas soluções dentro de uma hora após o preparo.



**Figura B.8:** Preparo das soluções padrão de carbonato.

Os volumes utilizados no preparo das soluções, utilizando um balão volumétrico de 100 mL, são apresentados na Tabela B.5:

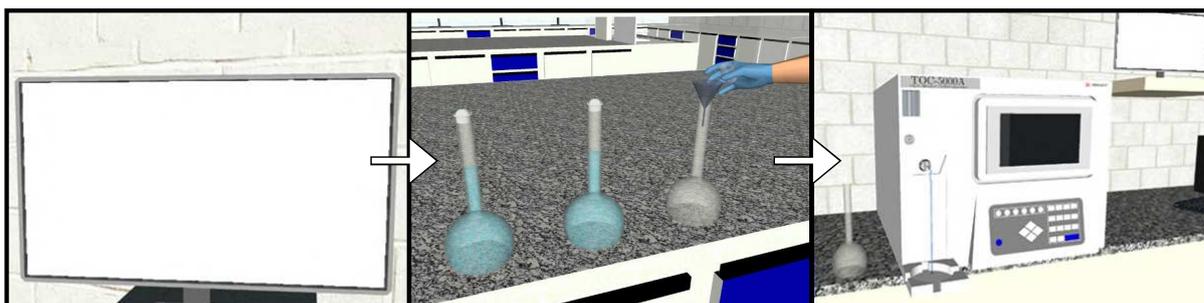
**Tabela B.5:** Estimativa de volumes para diluição da solução padrão.

Volume (mL)	Concentração (mg/L)
0	0
2	10
10	50
20	100

Uma vez calibrado, o equipamento utilizou a utilizando a curva de calibração criada, obedecendo o limite de medição de 0 mg/L - 100 mg/L.

### *Parte II: Determinação do Carbonato*

A amostra foi diluída para uma balão volumétrico de 250 mL. A alíquota diluída depende da concentração do íon carbonato no meio, dessa forma, utilizou-se a amostra do filtrado como base para a diluição das outras amostras, uma vez que, em concentração seria a amostra com a maior concentração do íon. O procedimento realizado segue as etapas apresentadas na Figura B.9:

**Figura B.9:** Medição das amostras de processo.

Definiu-se a curva de calibração desejada no *software* do equipamento e iniciou-se as análises. Como ilustrado na Figura B.10, o capilar foi seco com papel toalha e posteriormente inserido dentro do balão volumétrico. Inicialmente o equipamento realiza uma autolavagem e posteriormente é iniciada a leitura. O equipamento realizou três medidas de cada amostra.

**Figura B.10:** Finalização da análise.

O procedimento foi novamente realizado em duplicata, com uma nova alíquota diluída, para cada amostra analisada. Com os resultados exportados, realizou-se os cálculos necessários.

O *software* do equipamento determinou em triplicata os valores de concentração dos íons de carbonato na amostra em miligramas por litro (mg/L).

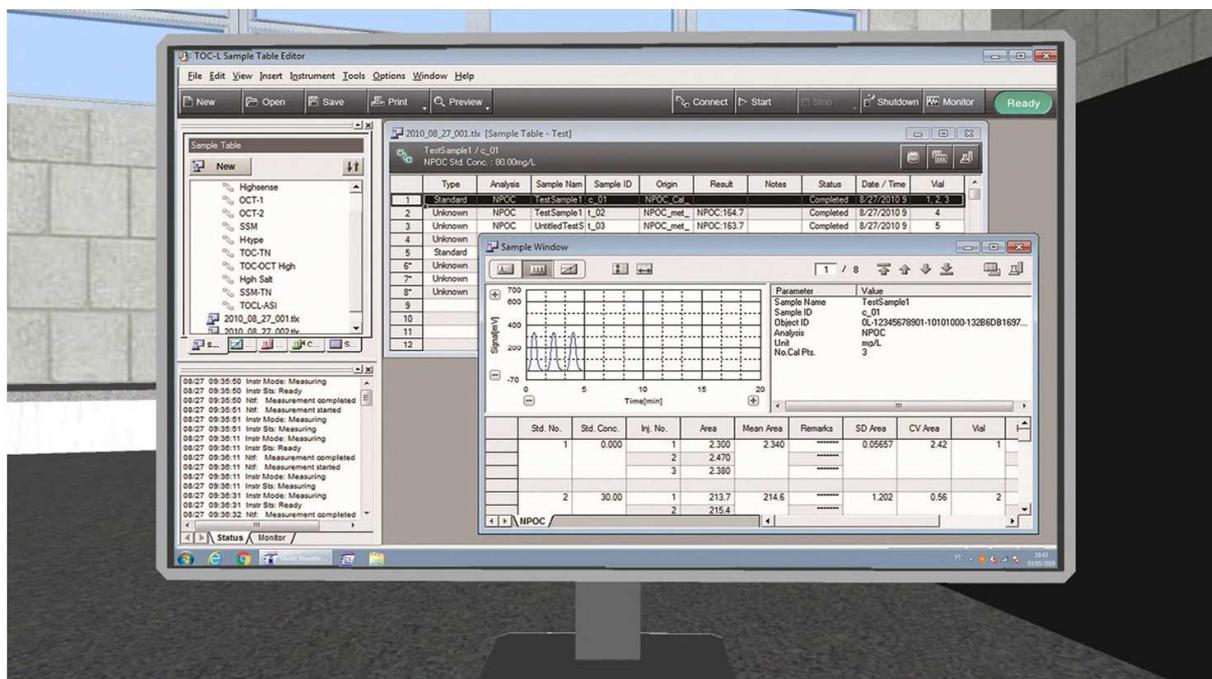


Figura B.11: Equipamento para determinação dos íons.

para converter em grama por litro (g/L) a concentração real dos íons de carbonato na amostra foi feito utilizando a Equação B.3.2:

$$C_C = \frac{C_c \cdot LNR_d \cdot 5}{1000} \quad (\text{B.3.2})$$

sendo, o  $C_c$  a concentração dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$  como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (g/L),  $LNR_d$  o fator de diluição, 5 o fator de conversão de carbono para carbonato e 1000 a conversão de mg/g.

### B.3.3 Concentração dos Íons Sulfato, Sódio, Potássio e Cloreto

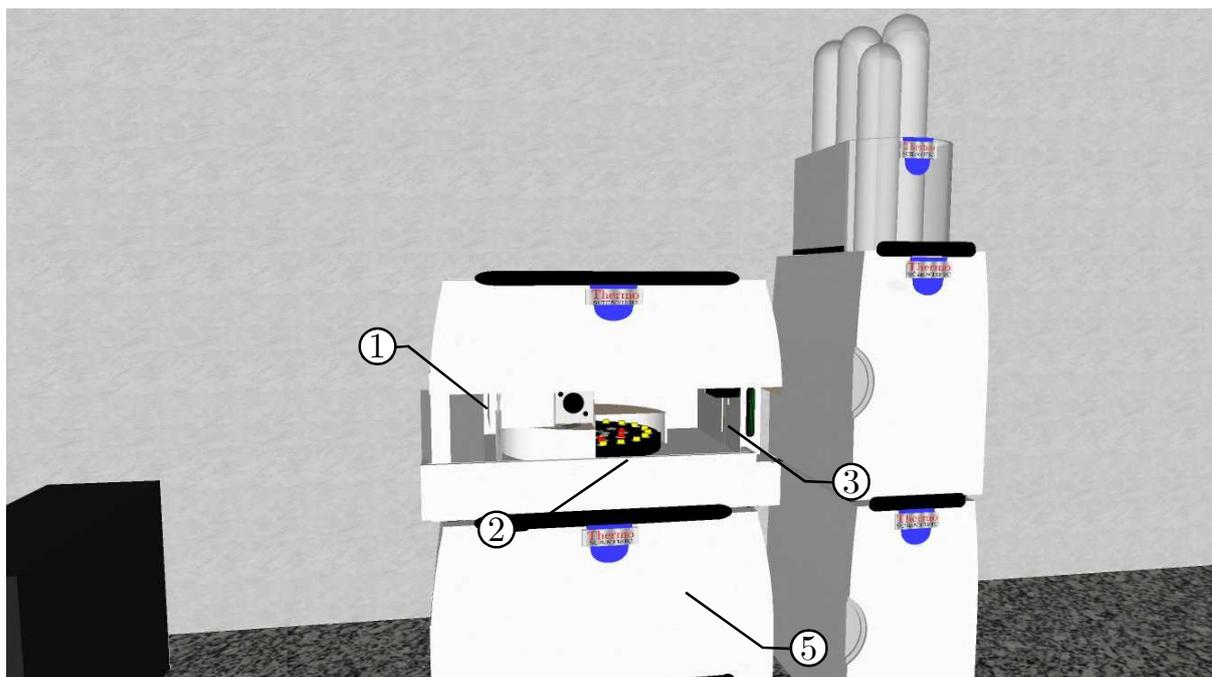
A maioria dos sais inorgânicos presentes no licor negro são determinados pela sua forma iônica correspondente. A análise álcali residual determinou a concentração de hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) por meio de titulação. A determinação do íon carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) utilizou o método de carbono inorgânico na estimativa da sua concentração. Entretanto, ambas as análises determinaram apenas uma espécie de íons cada. A técnica de cromatografia iônica é possível determinar a concentração dos íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ) e cloro ( $\text{Cl}^-$ ) em uma única análise. A análise foi realizada no Laboratório de Os equipamentos e vidrarias utilizadas na execução da análise são apresentados na Tabela B.6:

**Tabela B.6:** Materiais e equipamentos utilizados na análise de Sulfato e outros íons.

Equipamentos e Vidrarias	Especificações
Cromatógrafo Iônico (CI)	Marca: Thermo Scientific Modelo: ICS-5000
Módulos	ICS-5000 DP (Bomba), AS-AP (Injetor) ICS-5000 EG (Módulo Gerador de Eluentes) ICS-5000 DC (Módulo do forno da coluna)
<i>software</i>	Chromeleon 6.80
Colunas cromatográficas	Marca: Thermo Scientific Modelo: Dionex IonPAC AS19 e CS12A, dimensões: 2 x 250mm
Balão Volumétrico	5 mL Pyrex
Micropipeta	1 - 10 $\mu$ L
Materiais e Reagentes	Especificações
Água Milli-Q	Marca: MilliPore Modelo: Direct Q 3 UV
Solução Padrão Multicátions	1000 mg/L (Amônio, Cálcio, Lítio, Magnésio, Potássio e Sódio)
Solução Padrão Multiânions	1000 mg/L (Cloreto, Fluoreto, Fosfato, Nitrato e Sulfato)

Os equipamento utilizado para a determinação do sulfato e outros íons relevantes são descritos na próxima seção.

## Equipamento



**Figura B.12:** Equipamento para determinação dos íons.

Os principais componentes do equipamento são descritos: ① é o reservatório de eluentes, no caso água Milli-Q ultrapura, ② é o compartimento de amostras, o ③ a agulha de injeção automática da amostra, ④ o compartimento de injeção, e diluição e por fim ⑤ o compartimento das colunas cromatográficas.

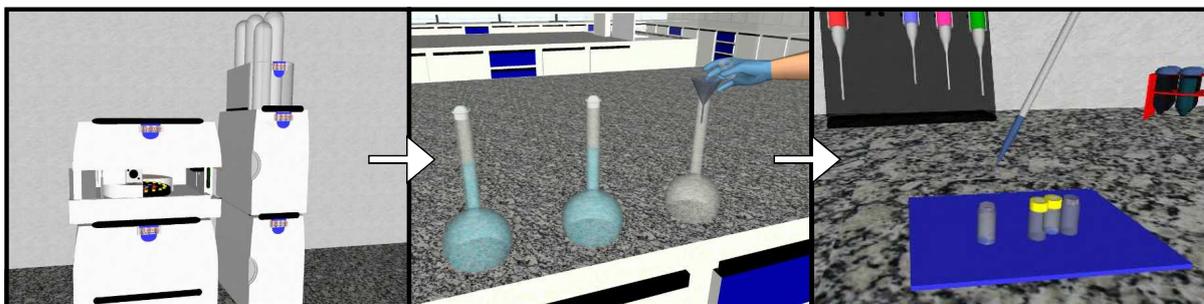
Os procedimentos empregados na determinação do sulfato e outros íons relevantes são apresentados de forma detalhada no próximo item.

## Procedimento

Os procedimentos são divididos e descritos em duas partes, a primeira é a calibração do equipamento e a segunda é a medição da concentração do íon.

### *Parte I: Calibração*

A etapa de calibração compreendeu o preparo das soluções padrão dos íons utilizando a solução original de 1000 mg/L de multicátion e multiânion. Por meio de três subseqüentes diluições foram preparadas três soluções de multicátions e três de multiânions. Como pode ser visto na Figura B.13, com o auxílio de uma micropipeta foram transferidos 100  $\mu\text{L}$  da solução padrão de cátions e ânions e 900  $\mu\text{L}$  de água Milli-Q para um vial de polipropileno de 2 mL, dando origem a solução 1. A solução 2 foi preparada em um novo vial a partir da diluição de uma alíquota de 100  $\mu\text{L}$  da solução 1 em 900  $\mu\text{L}$  de água Milli-Q. Por fim a solução 3 foi preparada diluindo 100  $\mu\text{L}$  da solução 2 em 900  $\mu\text{L}$  de 900  $\mu\text{L}$  de água Milli-Q em um terceiro vial de mesmas especificações.



**Figura B.13:** Calibração do cromatógrafo iônico

Após o preparo das soluções, os vials são alocados nos compartimentos específicos e suas respectivas posições e identificações são submetidas ao *software*, como pode ser visto na Figura B.14. Como a injeção é feita pelo próprio equipamento e o controle realizado pelo *software* Chromeleon 6.80, as curvas de calibração são construídas de forma automática.

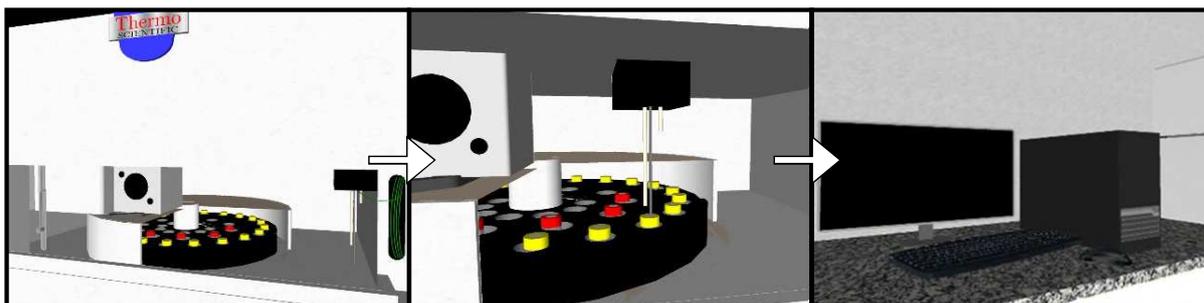


Figura B.14: Calibração II do cromatógrafo iônico.

### Parte II: Determinação dos Íons

Com auxílio de micropipeta, foram transferidos  $50 \mu\text{L}$  da amostra para um balão de 5mL e completou-se o volume com água Milli-Q (Figura B.15). Filtrou-se, utilizando um filtro de seringa de  $2 \mu\text{m}$ , 2mL da solução em um vial de polipropileno de 2 mL, essa solução é chamada de A1. O vial, contendo a solução A1, foi colocado no compartimento de análise e sua posição e fator de diluição foram inseridos no *software*.

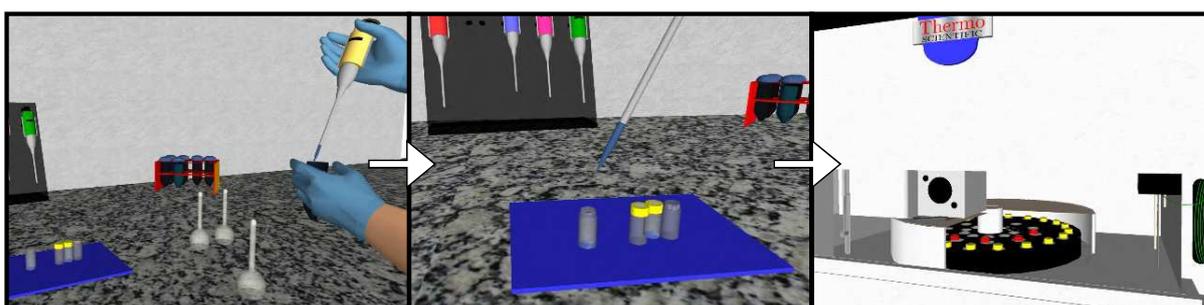


Figura B.15: Medição das amostras de processo.

Por meio do *software*, programou-se a diluição das amostras, coletando  $5 \mu\text{L}$  da solução A1 e  $495 \mu\text{L}$  da solução de lavagem do injetor (Água Milli-Q). Após realizada a diluição as amostras foram automaticamente injetadas. O processo pode ser visto na Figura B.16:

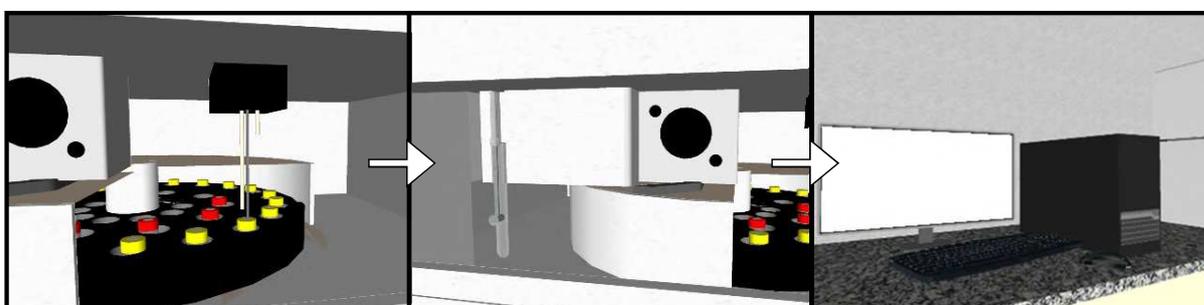
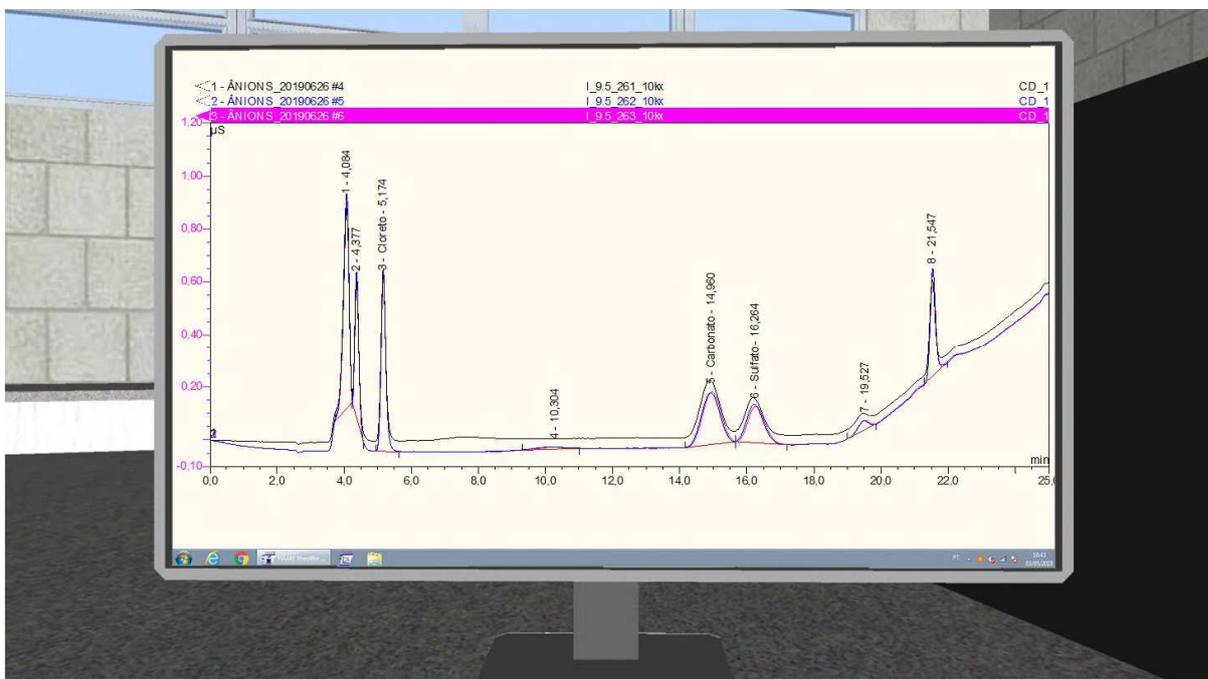


Figura B.16: Medição das amostras de processo.

Após a medição da amostra, determinou-se por meio dos picos correspondentes de cada íon, como mostrado an Figura B.17, a concentração dos mesmos em solução. O cálculo da concentração foi automaticamente realizado pelo equipamento, baseando-se na diluição inicial

da solução A1. O *software* do equipamento mediu em triplicata os valores de concentração dos íons em partes por milhão (ppm).



**Figura B.17:** Equipamento para determinação dos íons.

O cálculo para converter a concentração de partes por milhão (ppm) para gramas por quilogramas de sólidos secos (g/L) utilizou-se a Equação B.3.3:

$$C_{ion}(g/L) = \frac{C_{ion}(ppm)}{1000} \quad (B.3.3)$$

sendo, o  $C_{ion}$  (g/L) a concentração dos íons em gramas por litro, o  $C_{ion}$  (ppm) a concentração dos íons em partes por milhão, e 1000 o fator de conversão.

## B.4 Massa Específica

A massa específica foi determinada segundo análise gravimétrica, ou mais especificamente, o método da picnometria. Os equipamentos utilizados na execução da análise da picnometria para as temperaturas 25 °C, 50 °C e 80 °C são descritos na Tabela B.7:

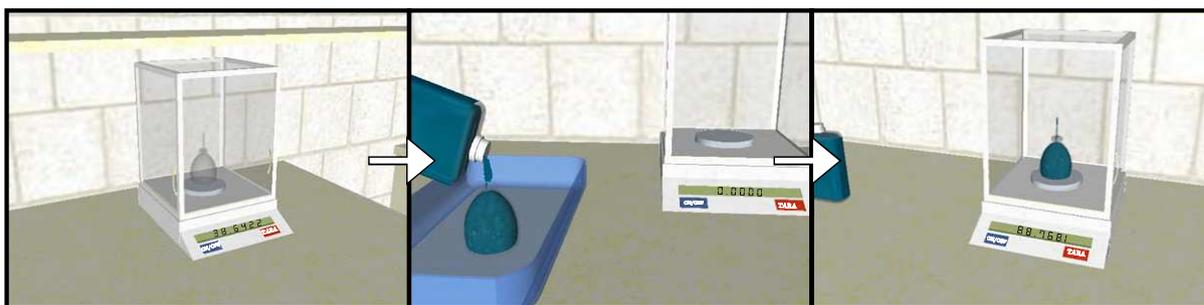
**Tabela B.7:** Materiais e equipamentos utilizados na análise Klason Padrão

Equipamentos	Especificações
Balança analítica	ML 204 (4 casas decimais)
Picnômetro	Pyrex 50 mL
Banho Maria	Marca: Nova Ética Modelo: 590-2D
Bandeja	Nalgon 3 L

Os procedimentos para a determinação da massa específica são descritos a seguir.

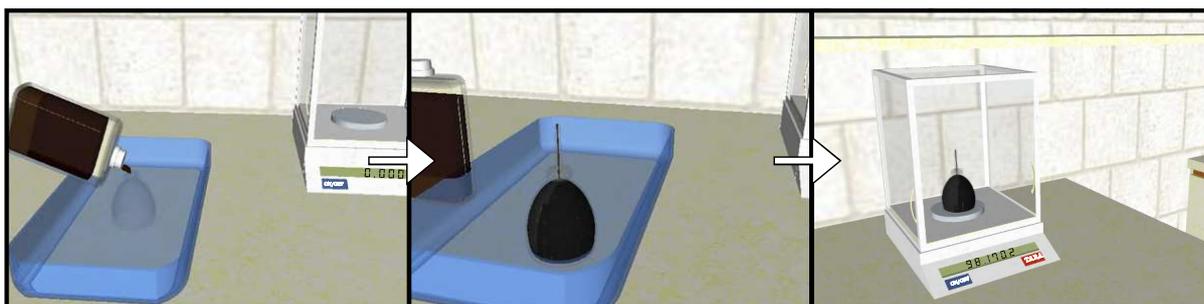
### Procedimento

Para a calibração da vidraria, o picnômetro vazio, seco e com tampa foi pesado em balança analítica com no mínimo quatro casa decimais. Após a obtenção da massa, pesou-se novamente a vidraria com água destilada na temperatura em que se deseja obter a massa específica da amostra em estudo. Com um termômetro, mediu-se a temperatura da água após a medição para garantir um desvio mínimo da temperatura de  $\pm 0,2$  °C. O procedimento descrito é ilustrado pela Figura B.18.



**Figura B.18:** Calibração do picnômetro com água em temperatura ambiente.

Posteriormente, o mesmo picnômetro calibrado e seco, foi aferido com a amostra na temperatura desejada (a mesma utilizada na calibração da vidraria) antes de ter sido pesado. A diferença da massa do picnômetro vazio e aferido com a amostra forneceu a massa real de amostra presente no volume ocupado na vidraria. A determinação da temperatura da amostra seguiu o mesmo procedimento adotado na etapa anterior.

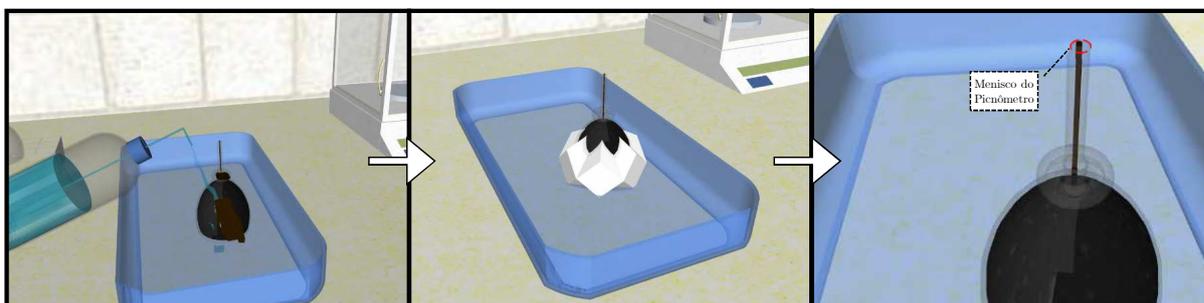


**Figura B.19:** Aferição e pesagem da amostra em temperatura ambiente.

Um cuidado tomado quando foi medida a massa específica das amostras foi com o resíduo que ficou na área externa da vidraria após a tampa ser colocada no mesmo. Durante a calibração, apenas a secagem com flanela foi suficiente para secar o picnômetro, mas para as amostras de licor negro é indicado utilizar uma lavagem com água destilada na área externa e posterior secagem com papel toalha descartável.

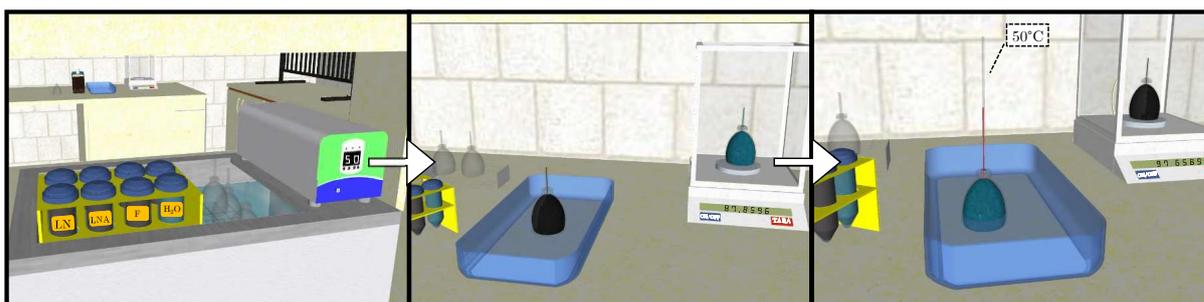
Na Figura B.20, além de ter sido exemplificado os procedimentos acima, também foi ilustrado a necessidade e a importância de ter garantido que o nível da coluna na tampa do picnômetro estivesse corretamente no menisco. Todas as análises em que o menisco ficou abaixo do limite

foram desconsideradas, pois caso o contrário nem todo volume da vidraria estava sendo ocupado pela amostra, desencadeando um erro experimental.



**Figura B.20:** Calibração do picnômetro com água em temperatura ambiente.

Para a obtenção da massa específica em temperaturas mais altas, a amostra e vidraria foram aquecidas em banho termostático na temperatura almejada até que ambas estivessem em equilíbrio. Após a etapa de aquecimento, repetiu-se os procedimentos acima. A temperatura real da amostra foi medida novamente após a análise.



**Figura B.21:** Calibração, aferição e pesagem da amostra em outras temperaturas.

O procedimento foi executado em duplicata para cada amostra analisada, inclusive na calibração do picnômetro. Em posse dos dados obtidos experimentalmente, foi possível calcular o valor da massa específica da amostra de acordo com a descrição dos cálculos.

Para a calibração do picnômetro e a obtenção do volume real da vidraria, utiliza-se a Equação B.4.1:

$$V_{RP} = \frac{mP_{H_2O} - mP_0}{\rho_{H_2O^*}} \quad (B.4.1)$$

em que  $V_{RP}$  é o volume real do picnômetro ( $m^3$ ),  $mP_{H_2O}$  a massa do picnômetro com água (kg),  $mP_0$  é a massa do picnômetro vazio e  $\rho_{H_2O^*}$  é a massa específica da água na temperatura de medição da amostra.

Considerando o volume real calculado na Equação B.4.1, a massa específica é então obtida pela Equação B.4.2:

$$\rho_{Amostra} = \frac{mP_{Amostra} - mP_0}{V_{RP}} \quad (B.4.2)$$

no qual  $mP_{\text{Amostra}}$  a massa do picnômetro com a amostra (kg) é a massa específica da amostra analisada, sendo calculado em quilograma por metro cúbico ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).

Para o estudo a massa específica será obtida para as temperaturas de 25 °C, 50 °C e 80 °C. Para essas temperaturas os valores de referência para  $\rho_{\text{H}_2\text{O}^*}$  são descritos na Tabela B.8:

**Tabela B.8:** Massa específica da água para as temperaturas de trabalho.

Temperatura (°C)	$\rho_{\text{H}_2\text{O}^*}$ ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
25	997,04
50	988,03
80	971,78

**Fonte:** Adaptado de FREDERICK (1997).

## B.5 Sólidos Totais

O procedimento que se adotará para determinação dos sólidos totais segue a metodologia padrão da norma TAPPI T650 OM-99 - Teor de Sólidos no Licor Negro. As etapas da análise por diferença de massa úmida e seca, que compõe a determinação da propriedade física, são apresentadas:

### Procedimento

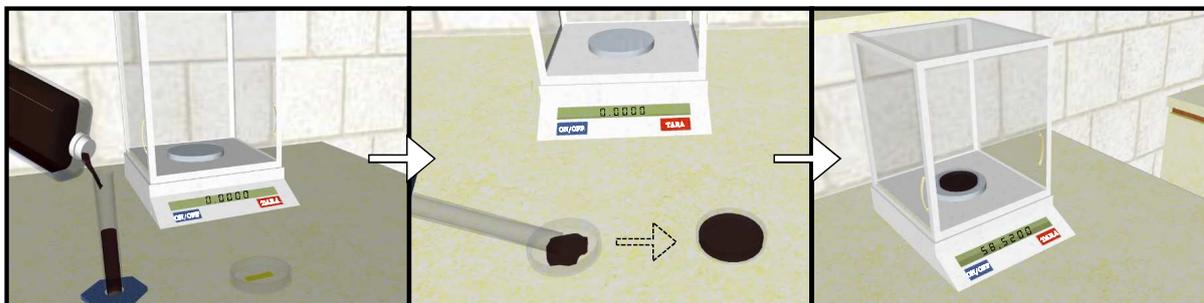
Inicialmente deve-se pesar em balança analítica, de no mínimo quatro casa decimais, uma placa de Petri, já identificada com o nome da amostra (Figura B.22), e anotar a massa da vidraria. É importante identificar a vidraria antes da pesagem inicial, uma vez que o peso da forma de identificação utilizada (ex: caneta para vidro, etiqueta, etc.) pode interferir no valor final dos sólidos totais.



**Figura B.22:** Identificação e pesagem da placa de Petri vazia.

Posteriormente, pesar 10 mL de amostra, utilizando uma proveta para a aferição e subseqüente transferência para a placa de Petri previamente pesada na balança tarada (Figura B.23). As amostras de licor apresentam uma grande dificuldade de manuseio e amostragem, uma vez que o material tende a oxidar rapidamente na presença de ar, além de sujar muito fácil os instrumentos ou espaço físico onde é feito o seu manuseio.

Dessa forma, é indicado pesar um volume aproximado de amostra, ao invés de gradualmente pesar uma massa fixa da amostra, facilitando assim o manuseio e evitando maiores contaminações com o ambiente devido ao tempo de exposição externa da amostra.



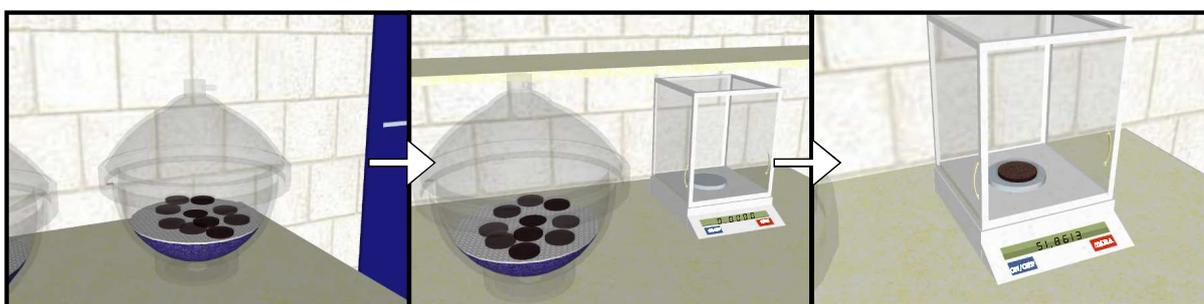
**Figura B.23:** Aferição, transferência e pesagem da amostra úmida.

Levar a placa de Petri com a amostra úmida para a estufa à 105 °C por 24 horas (Figura B.24). Após o período, deixar esfriar a temperatura ambiente no dessecador para garantir um ambiente sem umidade.



**Figura B.24:** Esquema de secagem das amostras na estufa à 105 °C.

Após entrar em equilíbrio com a temperatura ambiente (o processo de resfriamento demora entre 30 minutos e 1 hora) a placa de Petri com a amostra seca deve ser retirada do dessecador (Figura B.25) e pesada.



**Figura B.25:** Amostras no dessecador durante o resfriamento e posterior pesagem.

Levar a vidraria com a amostra para estufa por mais 12 horas, deixar esfriar e pesar novamente. Repetir o procedimento até a obtenção de uma massa constante do conjunto de vidraria com a amostra. O procedimento foi efetuado em duplicata para garantir valores de sólidos totais o mais próximo do real, assim favorecendo a estatística na determinação do parâmetro. Em posse dos dados, foram efetuados os cálculos seguindo procedimentos descritos no item a seguir.

Após a execução dos procedimentos experimentais, a porcentagem de sólidos totais presente na amostra analisada foi calculada utilizando a Equação B.5.1:

$$\%ST = \frac{mPP_{AS} - mPP_0}{mPP_{AU} - mPP_0} \times 100 \quad (B.5.1)$$

no qual a %ST é a porcentagem de sólidos da amostra,  $mPP_{AU}$  é a massa da placa de Petri com a amostra úmida (g),  $mPP_{AS}$  a massa da placa de Petri com a amostra seca (g) e  $mPP_0$  é a massa da placa de Petri vazia (g).

A Equação B.5.1 pode ser traduzida em caráter nominal e simplificado, por meio da Equação B.5.2:

$$\%ST = \frac{\text{massa da amostra seca}}{\text{massa da amostra úmida}} \times 100 \quad (B.5.2)$$

Os sólidos totais da amostra são então definidos pela razão entre a massa da amostra seca e úmida.

## B.6 Viscosidade

As amostras de licor negro diluídos, licor negro acidulado e licor negro residual foram analisadas. Os equipamentos utilizados na análise são descritos na Tabela B.9:

**Tabela B.9:** Materiais e equipamentos utilizados na análise da viscosidade.

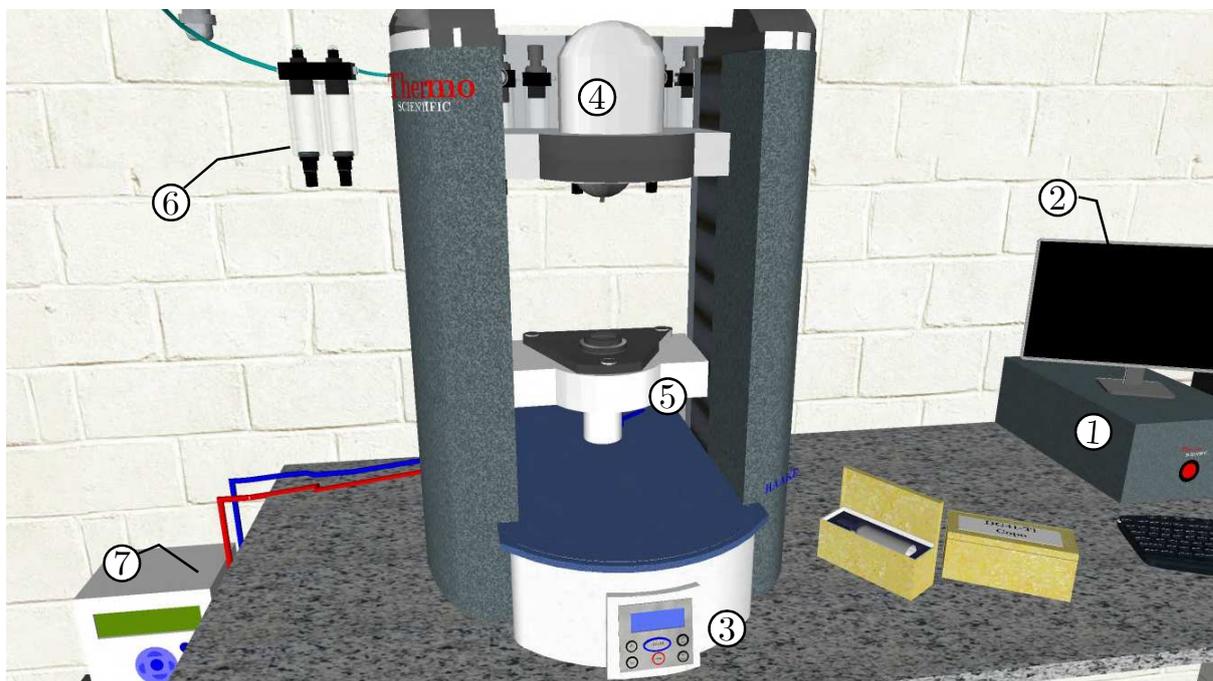
Equipamentos	Especificações
Reômetro	Marca: Thermo Scientific Modelo: HAAKE MARS III
Rotor e Copo	Double Cap - DG41 Ti
Chapa Aquecedora	Marca: IKA Modelo: C-MAG HS 7 Package
Banho termostático	Marca: Thermo Scientific Modelo: AP700 ( $\leq 300$ °C)

Apesar de ser uma propriedade importante na indústria *Kraft*, não há um método padrão para sua medição. Como o fluido tem a tendência ao desvio do comportamento Newtoniano, optou-se por utilizar um reômetro para efetuar as medições. Esse equipamento é capaz de gerar as curvas de fluxo e comportamento reológico para a classificação do licor negro, ao mesmo tempo que determina a viscosidade do fluido.

### Equipamento

O equipamento utilizado para efetuar as medições foi o HAAKE MARS III da Thermo Scientific. O reômetro está localizado no laboratório de reologia do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. O laboratório foi parceiro do projeto ao disponibilizar

o equipamento e espaço físico para a realização das análises. Um esquema do reômetro, e a descrição dos seus principais componentes estão na Figura B.26.



**Figura B.26:** Reômetro Haake Mars III utilizado nos ensaios.

Os principais componentes para o correto funcionamento do equipamento são descritos: (1) é o *hardware* responsável pelo processamento do equipamento, o (2) é o *software RheoWin Job Manager*®, de controle remoto do reômetro, instalado em um computador com sistema operacional *Windows 7 - 2013*®. O (3) é o painel físico, e manual, de controle e acompanhamento dos principais dados e comandos do equipamento. (4) é o sistema de torção utilizado para criar o troque que será refletido em taxa de cisalhamento na amostra. O (5) é o compartimento de análise termostático para os copos das geometrias. Os itens (3), (4) e (5) juntos compõem a estrutura principal do Reômetro Haake Mars III. Os itens (6) e (7) auxiliam na performance das análises, sendo o primeiro a linha de ar comprimido para correção da fricção e atrito do pistão e o segundo o banho termostático para controle da temperatura de análise no compartimento.

### Procedimento

Previamente ao início das análises de reologia da amostra, o equipamento deve passar por algumas etapas para assegurar a confiança dos resultados obtidos, como mostrado na Figura B.27. Antes de ligar qualquer parte eletrônica do equipamento deve-se ligar a linha de ar comprimido acoplada ao mesmo. O ar comprimido irá garantir que qualquer atrito associado taxa de cisalhamento seja desconsiderado.

Em seguida deve-se ligar a unidade computacional associada ao reômetro juntamente com o computador pessoal, no qual está instalado os *softwares* de controle e tratamento de dados do equipamento. Por último, deve-se ligar o banho termostático na temperatura de análise desejada, essa última etapa tem como finalidade garantir que a amostra e o equipamento estejam em equilíbrio térmico.



Figura B.27: Etapas preliminares de preparação do equipamento.

Após a inicialização é necessário fazer três calibrações no reômetro, uma da inércia de rotação do pistão sem o rotor (*spindle*), outra com o rotor acoplado e a última com a geometria e copo de medição. As duas primeiras calibrações são necessária ao início de toda bateria de análises, devendo ser feita uma vez ao início do uso, ou caso desligue o reômetro. Já a última calibração é realizada antes do início de toda análise.

Para a primeira calibração, deve-se na aba *RheoWin Device Manager*, do *software* nativo *RheoWin Job Manager*®, escolher a opção *Equipment*, seguido da opção *Inertia*. Na tela seguinte, é necessário clicar na opção *Start* para o início da calibração, e posteriormente em *Accept* para confirmar o novo valor de calibração do torque. Esse processo de forma ilustrada está representado na Figura B.28



Figura B.28: Calibração do pistão de rotação sem o rotor.

A segunda calibração é feita na mesma aba da anterior (*RheoWin Device Manager*), entretanto a opção a ser escolhida é *Measuring Geometry*, que irá calibrar o equipamento considerando o torque com o rotor acoplado. Toda geometria é composta pelo rotor (utilizado na calibração) e pelo copo de análise. Antes de escolher a opção no *software*, é necessário determinar qual a geometria será utilizada.

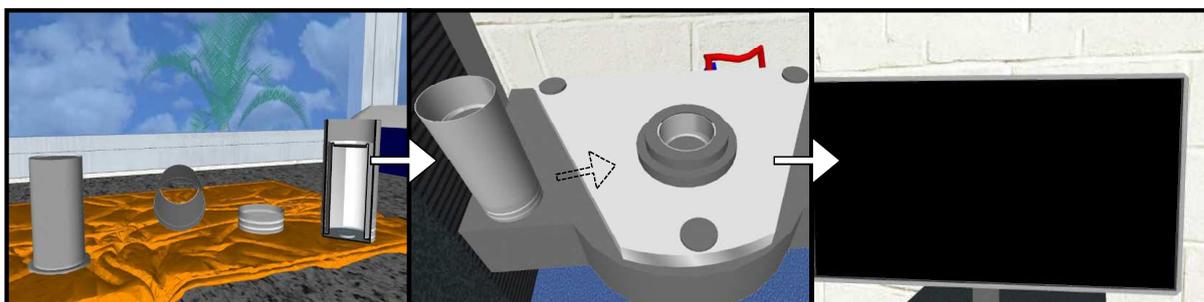
No caso do presente trabalho foi utilizado a DG41 Ti, pois a geometria mede a faixa de viscosidade da amostra em estudo (1 - 1000 mPa s). O rotor da geometria DG41 Ti apresenta um raio interno de 18,35 mm e um raio externo de 20,99 mm. Não foi necessário o uso de outra geometria, mas caso o acessório precisasse ser alterado, para medir uma faixa mais viscosa, os procedimentos de calibração se manteriam o mesmo, como esquematizado na Figura B.29:



**Figura B.29:** Calibração do pistão de rotação com o rotor.

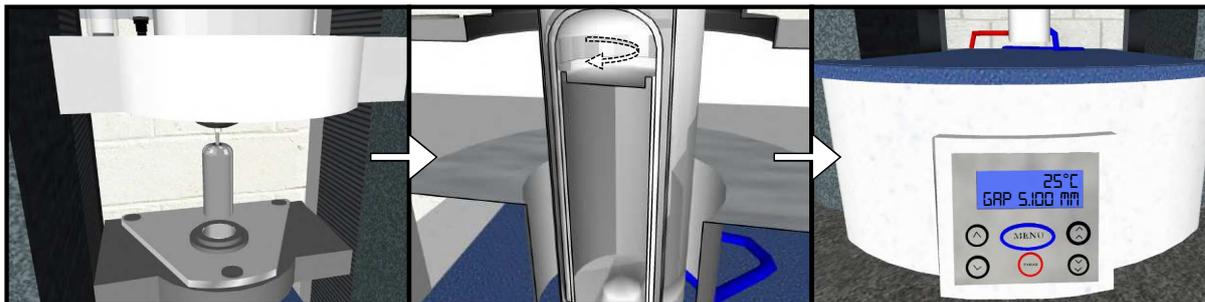
A geometria DG41 Ti é denominada *Double Gap*, isso se deve ao encaixe do rotor no espaço formado entre os dois cilindros concêntricos do copo de medição no qual a amostra ficará confinada (Figura B.30). Os dois cilindros de parte móvel apresentam um raio interno e externo de 17,75 mm e 21,10 mm respectivamente. Após o encaixe do acessório, o mesmo deve ser acoplado no compartimento de análise.

O compartimento de análise é aquecido ou resfriado pelo banho termostático, assim a amostra estará na mesma temperatura definida no banho após a estabilidade térmica. É necessário ter informações sobre o copo de medida, uma vez que a terceira e última calibração, considera o espaço (*gap*) radial e vertical da unidade, sendo fundamental a escolha correta da geometria a ser utilizada no *software*.



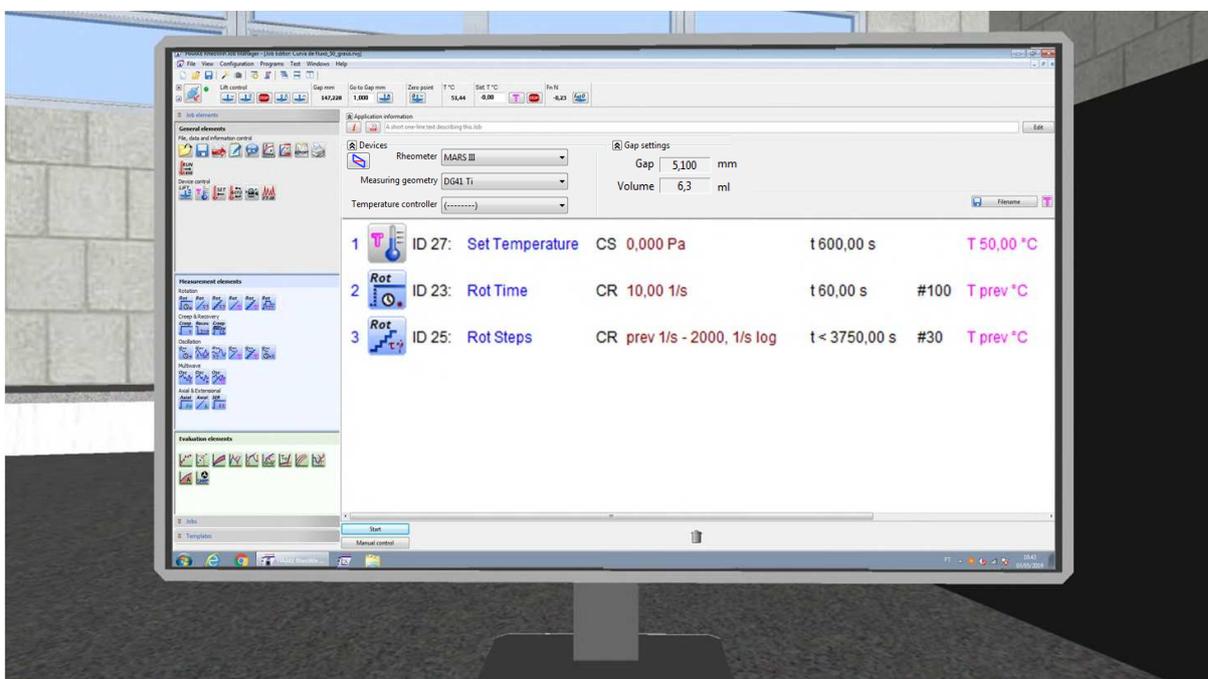
**Figura B.30:** Preparação e encaixe do copo de medição.

A terceira calibração, também chamada de *Zero Point*, deve ser feita previamente a todas as análises sem que nenhuma amostra esteja presente no copo de medição. Após a escolha da opção *Zero Point* o rotor irá descer em direção ao copo de análise (no compartimento de análise) de forma automatizada. Como pode ser visto na Figura B.31 o acessório vai rotacionar livremente no copo de medida com um espaço vertical (*gap*) de 5,100 mm. Essa calibração é efetuada para o equipamento zerar qualquer interferência na rotação que não seja reflexo amostra analisada.



**Figura B.31:** Funcionamento do rotor e parâmetros da análise reológica.

Com o equipamento pronto para começar as medições é necessário a criação, dentro do ambiente *Job Creator* do *software*, um arquivo de trabalho *Job File*. Esse arquivo será o responsável por armazenar todas as configurações que o equipamento irá utilizar para analisar a amostra. Na Figura B.32 está descrito todos os parâmetro utilizados para as curvas fluxo das análises.



**Figura B.32:** Parâmetros utilizados para a obtenção das curvas de fluxo.

Com a definição dos parâmetro de trabalho, é necessário entender a preparação da amostra antes de ser efetuada as medições no equipamento. Como há uma demanda de tempo para que o copo de medição e a amostra atinjam o equilíbrio com a temperatura do banho, é ideal que a amostra seja previamente aquecida em um banho maria. No caso do estudo, foi utilizado uma chapa aquecedora, e um béquer de 600 mL com água. As amostras foram armazenadas em um tubo falcon de 50 mL, e uma vez que o volume de amostra necessário para a análise é de apenas 6,3 mL (para a geometria DG41 Ti), há amostra necessária para efetuar até 7 análises. O volume medido usando uma proveta de plástico, devendo ser transferido para o copo de medição pela parede lateral.

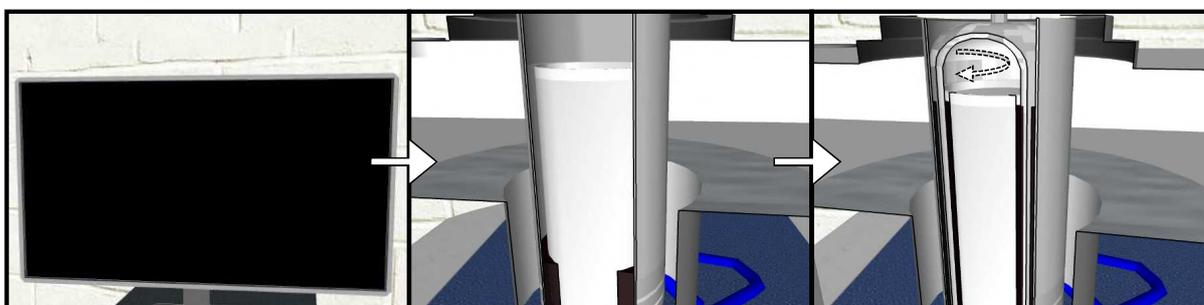
É necessário tomar cuidado nessa etapa para que a amostra fique confinada no espaço entre os cilindros, e não no topo do cilindro central. O último passo, antes de se iniciar a leitura do

equipamento, é posicionar o exaustor móvel em frente ao copo de medição. O uso do exaustor é fundamental para evitar que odores ou gases tóxicos se alastrem, causando contaminação dos ocupantes e do ambiente. A Figura B.33 ilustra passo a passo o processo descrito.



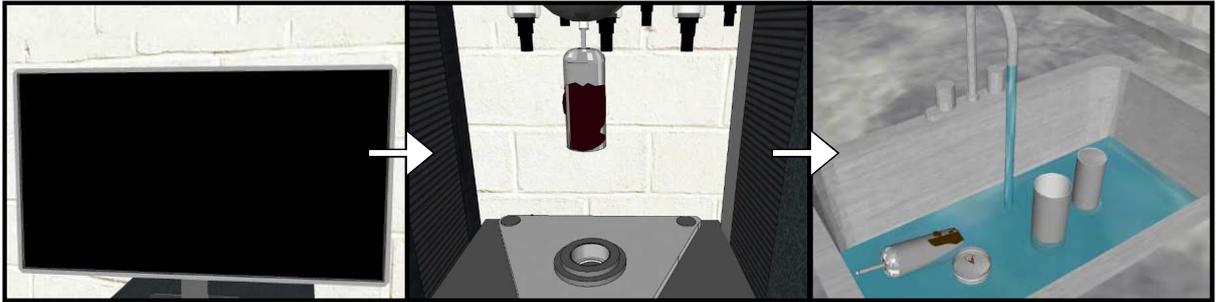
**Figura B.33:** Procedimentos de preparação de amostras e exaustão.

Com o final de todas as etapas de preparação, a análise é iniciada na opção *Start* do *software*. As análises serão efetuadas em três temperaturas, 25 °C, 50 °C e 80 °C, assim foi definido no trabalho criado que o tempo de estabilidade térmica da amostra será de 5 min para 25 °C e de 10 minutos para 50 °C e 80 °C. Dessa forma, a análise só se dará início, de forma automática, após o tempo estipulado em cada temperatura. Com o início da análise, o rotor dará início ao cisalhamento da amostra. A curva de fluxo programada analisará o comportamento da viscosidade para 30 taxas de cisalhamento, variando de  $10\text{s}^{-1}$  até  $2000\text{s}^{-1}$ . A Figura B.34 exemplifica o processo de análise completo com a amostra.



**Figura B.34:** Inicialização e captação de dados do equipamento.

Após o final da análise, o arquivo com os dados deve ser salvo. Em um *software* adicional, o *RheoWin Data Manager*® o arquivo nativo deverá ser exportado em formato *.xlsx* na aba *Files* opção *Export*. Após a finalização, deve-se utilizando a *Lift Up* alçar o rotor (B.35). Posteriormente, retirar a geometria por completo do equipamento e efetuar a higienização e limpeza utilizando sabão neutro e água nas amostras solúveis em água. Para outras amostras não solúveis em água é necessário consultar solvente ideal.



**Figura B.35:** Procedimentos finais após o término da análise.

Toda a análise deve ser efetuada no mínimo em duplicata não consecutiva da mesma amostra. A amostra analisada será descartada ao fim de cada curva de fluxo e uma nova alíquota, do mesmo recipiente de armazenamento, será retirada e efetuado os mesmos passos a partir das etapas apresentadas na B.31.