

Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Influência da sulfidez sobre a qualidade da lignina kraft recuperada

Ana Claudia Gama Batista

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências, Programa Recursos Florestais. Opção
em: Tecnologia de Produtos Florestais

Piracicaba
2020

Ana Claudia Gama Batista
Engenheira Florestal

Influência da sulfidez sobre a qualidade da lignina kraft recuperada
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **FRANCIDES GOMES DA SILVA JUNIOR**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências, Programa Recursos Florestais. Opção
em: Tecnologia de Produtos Florestais

Piracicaba
2020

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP**

Batista, Ana Claudia Gama

Influência da sulfidez sobre a qualidade da lignina kraft recuperada / Ana Cludia Gama Batista. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2020.

61 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

1. Sulfidez 2. Licor negro 3. Recuepração ácida4. Lignina kraft. I. Título

DEDICATÓRIA

Dedico à memória do meu irmão Eduardo e da minha vó Raimunda.

AGRADECIMENTOS

À Deus e a minha Mãe Santíssima por me guiarem ao longo de minha vida, eu não seria nada sem o amor de vocês.

Aos meus pais, Clauderino e Dalvina, por todos os ensinamentos, aos bons momentos que compartilhamos e claro ao suporte financeiro.

Aos familiares que me incentivaram.

Aos professores que fizeram parte da minha educação e que muito me ensinaram. Em especial ao professor Francides Gomes da Silva Júnior pela orientação, pela confiança e por todo ensinamento ao longo dessa jornada.

Aos meus amigos de longa data e as amigas recentes que me ajudaram a perceber que podemos celebrar as alegrias em meio as dificuldades.

Ao amor que eu conquistei e que muito me apoia.

Aos laços de amizade formados no LQCE, gostaria de agradecer aos estagiários, em especial Matheus, Cauê e Isabela que muito me ajudaram na realização do projeto em meio de muitas risadas, também gostaria de agradecer pela amizade de Regina, Camila, Eduardo e Marina, os quais compartilhei bons momentos, esclareci algumas dúvidas e derramei algumas lágrimas.

Ao José Martins, que me acolheu desde minha chegada e que muito me ensinou sobre a compreensão da vida.

À Maria Teresa, pelo apoio nas análises no laboratório da Suzano, também gostaria de agradecer a Anna Gabriela que me auxiliou ao longo das análises e toda a equipe do laboratório.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, ao Departamento de Ciências Florestais e a todos os funcionários pelo suporte necessário.

À coordenação do Programa de Pós-graduação em Recursos Florestais, em especial a Giovana pelas boas conversas e conselhos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível superior – Brasil (CAPES) - Código de financiamento 001.

À todos que de alguma forma contribuíram para minha caminhada até aqui, pois sozinhos não somos nada.

EPÍGRAFE

*Tente uma, duas, três vezes,
se possível tente a quarta, a quinta e quantas vezes for necessário.
Só não desista na primeira tentativa,
a persistência é amiga da conquista.
Se você quer chegar aonde a maioria não chega,
faça o que a maioria não faz.*

- Bill Gates

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	10
1.INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA.....	13
2.2. PROCESSOS ALCALINOS DE POLPAÇÃO	16
2.3. INFLUÊNCIA DA SULFIDEZ NOS PROCESSOS ALCALINOS DE POLPAÇÃO	17
2.4. CICLO DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA DO PROCESSO DE POLPAÇÃO KRAFT	18
2.5. LIGNINA COMO SUBPRODUTO	20
3.MATERIAL E MÉTODOS	23
3.1. MATERIAL.....	23
3.2. COZIMENTOS.....	23
3.3. ANÁLISE DA POLPA.....	23
3.4. ANÁLISES DO LICOR NEGRO	24
3.5. RECUPERAÇÃO DA LIGNINA KRAFT.....	25
3.6. CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT	26
3.7. ANÁLISES DOS DADOS.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. COZIMENTOS.....	29
4.2. ANÁLISE DO LICOR	31
4.3. LIGNINA KRAFT.....	33
4.4. CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT	35
5. CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS.....	49
APÊNDICES	56

RESUMO

Influência da sulfidez sobre a qualidade da lignina kraft recuperada

A lignina kraft destaca-se como alternativa para obtenção de um produto natural como elevado potencial de utilização em diversos segmentos industriais. Compreender como a sulfidez do licor branco influencia a qualidade de lignina kraft é o objetivo deste trabalho, por ser o enxofre um dos fatores limitantes para o seu uso industrial. A lignina kraft foi obtida a partir dos licores negros gerados em laboratório em simulações do processo kraft de polpação com madeira eucalipto com níveis de sulfidez variando de 0 a 40% em intervalos de 5%. A lignina kraft foi recuperada pelo método de precipitação ácida do licor negro com CO₂ e HCl. Os licores negros foram analisados considerando-se: teores de sólidos totais, orgânicos e inorgânicos e lignina dissolvida no licor. As ligninas kraft recuperadas foram caracterizadas pelas análises: teor de cinzas, rendimento, lignina total (solúvel e insolúvel), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e análise elementar (C, H, N, S, Na e K). A sulfidez é uma variável que exerce grande influência nos processos de polpação. Em sulfidez acima de 20%, há uma maior geração de teor de sólidos totais e acima de 25%, maior geração de sólidos orgânicos. O contrário foi observado para geração de sólidos inorgânicos que apresentou uma redução com sulfidez acima de 15%. A sulfidez influencia significativamente a polpação, porém exerce pouco influência na estrutura da lignina kraft recuperada. Independentemente da sulfidez aplicada no licor branco, não foram observados modificações estruturais nas ligninas que interferissem nas suas propriedades físicas, bem como nas suas propriedades térmicas e nas propriedades químicas diretamente. A composição elementar da lignina kraft recuperada é um dos fatores que exerce maior influência na sua aplicação industrial. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que existe uma correlação direta entre o teor de enxofre na lignina kraft recuperada e a sulfidez do processo kraft de polpação.

Palavras-chave: Sulfidez, Licor negro, Recuperação ácida, Lignina kraft.

ABSTRACT

Influence of sulfidity on quality of kraft lignin recovered

Kraft lignin stands out as an alternative for a natural polymer with high industrial potential. Understanding how white liquor sulfidity impacts the quality of kraft lignin is the main objective of this study, as sulfur content is one limiting factor for its industrial use. Kraft lignin was obtained from black liquors generated in the pulping processes at different levels of sulfidity, 0 to 40%, with a variation of 5%. Kraft lignin was obtained by the method of acid precipitation of black liquor with CO₂ and HCl. The kraft lignin recovered was characterized by ash content, yield, total lignin (soluble and insoluble), infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), high performance liquid chromatography (HPLC), and elementary analysis (C, H, N, S, Na, and K). Sulfidity greatly influences pulping processes. The highest yields of brown pulp were observed in sulfidity above 20%, as well as lignin dissolved in black liquor. In sulfidity above 20%, there is greater generation of total solids content and, above 25%, greater generation of organic solids. Regardless of sulfidity applied to white liquor, structural changes that could affect recovered kraft lignins physical properties as well as its thermal and chemical properties directly were not observed. The elemental composition of kraft lignin is a factor that greatly influences its industrial application. The results show that sulfur content on recovered kraft lignin is directly correlated to the pulping process sulfidity.

Key words: Sulfidity, Black liquor, Acid recovery, Kraft lignin

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Álcoois precursores da lignina: trans-coniferílico (1); trans-sinapílico (2); trans-para-cumário (3).....	14
Figura 2. Modelo proposto para lignina de coníferas.....	15
Figura 3. Modelo proposto para lignina de folhosas, Nimz.....	15
Figura 4. Reação de conversão do carbonato de sódio em hidróxido de sódio	19
Figura 5. Espectro do infravermelho das ligninas obtidas em diferentes níveis de sulfidez.....	39
Figura 6. Curva termogravimétrica da lignina kraft	41
Figura 7. Teor de enxofre das ligninas kraft em relação a sulfidez do licor branco	43
Figura 8. Lignina kraft	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Componentes químicos das madeiras de folhosas e coníferas	13
Tabela 2. Características das ligninas industriais	22
Tabela 3. Parâmetros determinados nos licores negros coletados	24
Tabela 4. Parâmetros determinados na lignina kraft	26
Tabela 5. Média dos resultados obtidos nos cozimentos e resumo da análise de variância (ANOVA)	0
Tabela 6. Média dos resultados obtidos na lignina kraft e resumo da análise de variância	34
Tabela 7. Teor de lignina (total, solúvel e insolúvel) nas amostras de lignina kraft recuperada – média aritmética.	34
Tabela 8. Principais atribuições dos picos no infravermelho de lignina	37
Tabela 9. Composição química das frações de lignina kraft	42
Tabela 10. Análise elementar da lignina kraft em diferentes níveis de sulfidez	45
Tabela 11. Condições de cozimentos	56
Tabela 12. Análise de avariância do número kappa	58
Tabela 13. Análise de variância do álcali ativo, base NaOH, %	58
Tabela 14. Análise de variância do álcali efetivo, base NaOH, %	58
Tabela 15. Análise de variância da temperatura, °C	58
Tabela 16. Análise de variância do fator H	58
Tabela 17. Análise de variância do rendimento bruto, %	58
Tabela 18. Análise de variância do pH final	59
Tabela 19. Análise de variância de álcali efetivo residual, g.L ⁻¹ , base NaOH	59
Tabela 20. Análise de variância do teor de sólidos totais	59
Tabela 21. Análise de variância do teor de sólidos inorgânicos	59
Tabela 22. Análise de variância do teor de sólidos orgânicos	59
Tabela 23. Análise de variância da lignina dissolvida no licor negro, g.L ⁻¹	59
Tabela 24. Análise de variância do teor de cinzas, %	60
Tabela 25. Análise de variância do rendimento da lignina kraft, %	60
Tabela 26. Análise de variância do teor de lignina insolúvel, %	60
Tabela 27. Análise de variância do teor de lignina solúvel, %	60
Tabela 28. Análise de variância do teor de lignina total, %	60
Tabela 29. Análise de variância do teor de carbono	60
Tabela 30. Análise de variância do teor de hidrogênio	61
Tabela 31. Análise de variância do teor de nitrogênio	61
Tabela 32. Análise de variância do teor de sódio	61
Tabela 33. Análise de variância do teor de enxofre	61

1. INTRODUÇÃO

Nos processos alcalinos de produção de polpa celulósica, parte da lignina da madeira é dissolvida e compõe o licor negro. O licor negro kraft passa por uma série de operações unitárias que permitem a recuperação dos reagentes químicos e geração de energia através da queima de sua fração orgânica. O licor negro tem em sua composição água, sais de sódio e enxofre, extrativos e componentes químicos da madeira dissolvidos durante o processo de polpação. A composição química do licor negro depende da matéria-prima utilizada, da carga alcalina aplicada, do rendimento, da intensidade de deslignificação da polpa entre outros fatores.

Ao final do processo de polpação o licor negro extraído apresenta baixa concentração de sólidos, entre 15 e 17% em média. Em média, a fração sólida do licor negro é constituída por 66% de matéria orgânica e 34% de matéria inorgânica, em base seca, sendo que a lignina representa aproximadamente 40 a 45% da fração orgânica. A fração inorgânica do licor negro é composta por sais de sódio e enxofre provenientes do licor branco de cozimento. Com a introdução do conceito de biorrefinaria aplicado ao setor de celulose e papel, há um potencial de valoração da lignina kraft para geração de bioprodutos, além do seu consolidado uso para produção de energia. Porém, existem alguns fatores limitantes para o uso da lignina kraft no desenvolvimento de bioprodutos, como a presença do sódio e do enxofre em sua composição, uma vez que esses contribuem para o teor de cinzas e eventualmente podem interferir em algumas reações químicas que tenham a lignina recuperada como matéria-prima.

Para o uso eficiente da lignina kraft como matéria-prima, faz-se necessário baixo teor de elementos inorgânicos, contudo, ainda não é possível obter lignina kraft com alto grau de pureza. Uma potencial alternativa para obtenção da lignina kraft com baixo nível de enxofre e sódio é reduzir o teor de sulfeto de sódio (Na_2S) presente no licor branco de cozimento que por sua vez é representado pela sulfidez.

A sulfidez do licor branco é uma variável do processo de polpação kraft que indica a porcentagem do Na_2S no álcali ativo, influenciando diretamente a eficiência o processo de polpação. Contudo, não estão disponíveis informações a respeito da influência da sulfidez do processo de polpação kraft sobre as propriedades da respectiva lignina kraft recuperada.

Existem diversas aplicações potenciais para a lignina kraft; no entanto sua utilização em escala industrial requer estudos mais aprofundados devido a sua complexidade estrutural associada ao grau de contaminação oriundos dos processos de polpação. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da sulfidez do licor branco na qualidade da lignina kraft de eucalipto recuperada, especialmente no que se refere aos teores de sódio e enxofre.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Composição química da madeira

A madeira é um material heterogêneo que possui diferentes tipos de células especializadas que desempenham funções específicas. Variações nas composições, químicas, físicas e anatômicas da madeira são grandes entre as espécies. Porém, variações podem ocorrer dentro de uma mesma espécie em função da idade, fatores genéticos ou ambientais (TRUGILHO et al., 1996).

Entre os principais constituintes macromoleculares da parede celular estão a celulose, a hemicelulose e a lignina, presentes em todas as madeiras. As madeiras apresentam diferenças quantitativas no que se refere aos seus componentes químicos conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Componentes químicos das madeiras de folhosas e coníferas

Constituintes	Madeira de folhosa, %	Madeira de conífera, %
Celulose	40 - 50	45 - 50
Hemicelulose	25 - 30	30 - 35
Lignina	18 - 25	25 - 35

Fonte: ALÉN, 2000; D'ALMEIDA et al., 2013

A celulose é principal componente químico da madeira (aproximadamente 40-50%) sendo o polímero natural mais abundante na natureza. Quanto a composição elementar, a celulose apresenta 44,4% de carbono, 6,2% de hidrogênio e 49,4 de oxigênio sendo sua fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o grau de polimerização (D'ALMEIDA et al., 2013).

As fibras de celulose são formadas a partir das microfibrilas que formam as fibrilas, originando as fibras celulósicas, que, devido às ligações de hidrogênio, são altamente resistentes à tração e insolúveis na maioria dos solventes orgânicos (SJÖSTRÖM, 1993).

As pontes de hidrogênios podem ser formadas adjacentes à mesma molécula de celulose formando as ligações intermoleculares responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias, e também ocorrem ligações adjacentes à celulose formando ligações intercelulares, responsáveis pela formação das estruturas supramoleculares (BRITO e BARRICHELO, 1985).

As hemiceluloses são polissacarídeos formados por pelo menos dois açúcares diferentes (D' ALMEIDA, 1988). As hemiceluloses são os principais polissacarídeos não celulósicos presentes na madeira. As hemiceluloses possuem baixo grau de polimerização e,

consequentemente, baixo peso molecular; elas não formam arranjos fibrosos e são solúveis em solução alcalina diluída (BRITO e BARRICHELO, 1985).

A madeira é composta de 20 – 30% de hemiceluloses. Esses teores se diferem nas madeiras de coníferas e folhosas, sendo também possível observar diferenças nos galhos, caules, cascas e raízes (SJÖSTRÖM, 1993).

A lignina é um dos principais componentes das plantas lenhosas (angiospermas e gimnospermas). O teor de lignina na madeira varia de 15 a 36% em média, sendo o terceiro constituinte principal da parede celular vegetal. A lignina também ocorre nos tecidos associados ao caule, como as folhas e as raízes (SARKANEN e LUDWING, 1971).

Como constituinte da parede celular, a lignina não age apenas como material incrustante de natureza secundária; ela desenvolve funções importantes nas plantas, tais como diminuição da permeação da água através da parede celular, condução de líquidos e nutrientes através do xilema, atuação no caráter de rigidez da parede celular, nas ligações entre as células, gerando uma estrutura composta e extremamente resistente ao impacto, à compressão e à flexão. Os tecidos lignificados são bastante resistentes aos ataques de microrganismos além de dificultar a ação de enzimas destrutivas na parede celular (SARKANEN e LUDWING, 1971; FENGEL e WEGNER, 1984).

A lignina é um polímero derivado de unidades fenilpropanóides, que são unidades repetidas de forma irregular originadas da polimerização desidrogenativa de três álcoois primários: trans-coniferílico, trans-sinapílico e trans-para-cumárico (Figura 1) (SALIBA et al., 2001).

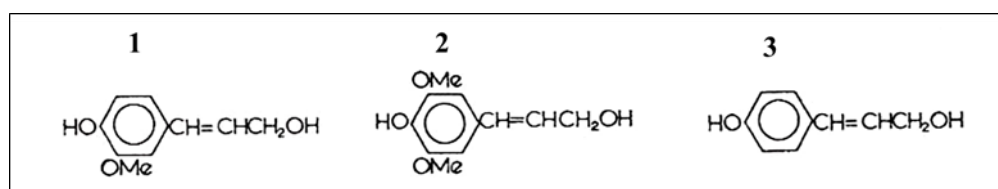


Figura 1. Álcoois precursores da lignina: trans-coniferílico (1); trans-sinapílico (2); trans-para-cumárico (3)

Fonte: SARKANEN e LUDWING, 1971

A lignina é classificada segundo a presença de unidades de metoxílicas ligadas à sua estrutura molecular (anéis aromáticos). A lignina das angiospermas é composta principalmente por unidades de siringila (S) e guaiacila (G) e na de gimnospermas, predominam unidades guaiacilas (SARKANEN e LUDWING, 1971).

Baseado nos estudos da biossíntese de diversos grupos funcionais e nos tipos de ligações presentes na lignina, foi possível sugerir modelos para sua fórmula estrutural. Em 1968, Freudenberg sugeriu um modelo estrutural para lignina de madeira de conífera, porém, em 1977,

Adler apresentou um modelo estrutural mais detalhado da lignina para as madeiras de coníferas (Figura 2). No modelo proposto por Adler, estão apresentadas as 16 unidades fenilpropanóides que compõem a macromolécula da lignina (SJÖSTRÖM, 1993).

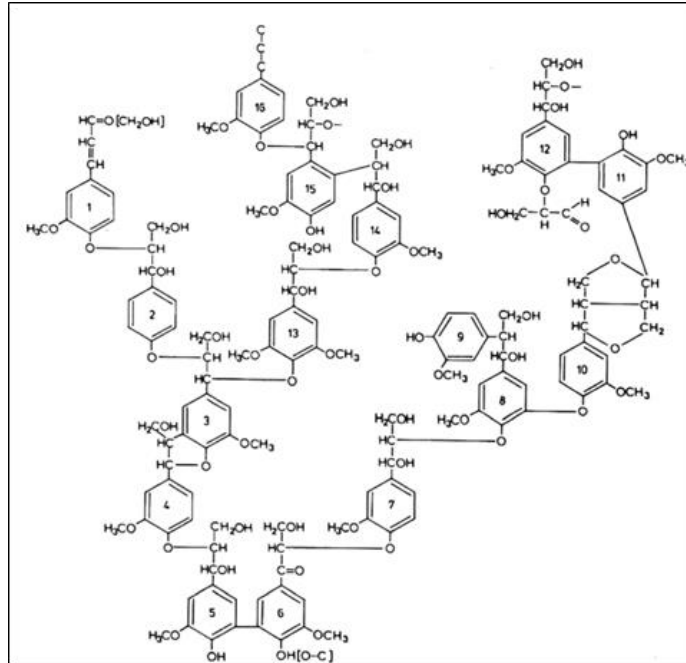


Figura 2. Modelo proposto para lignina de coníferas

Fonte: Adler, 1977

Devido às diversas combinações das unidades monoméricas na lignina, Nimz propôs um modelo estrutural para a lignina de madeira de folhosa (Figura 3).

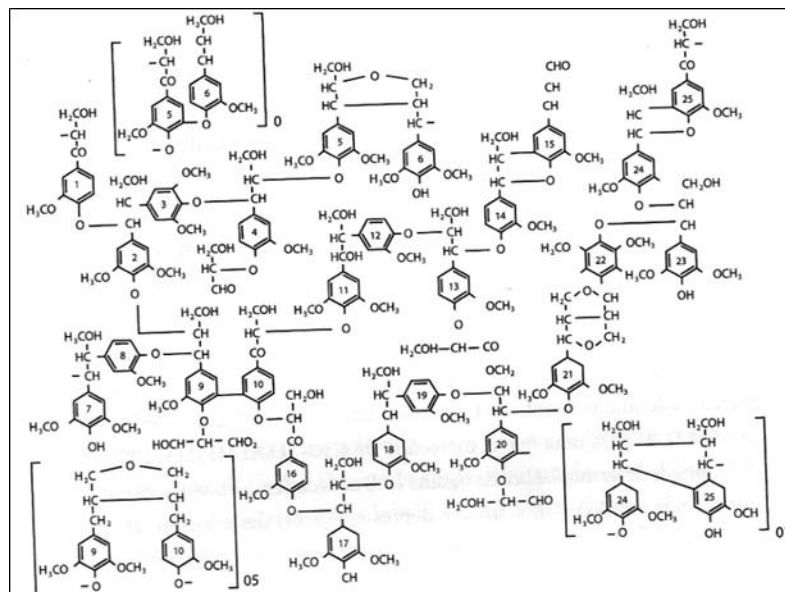


Figura 3. Modelo proposto para lignina de folhosas, Nimz

Fonte: CASEY, 1980

Os principais grupos funcionais presentes na lignina são grupos metoxílicos (OCH_3), o grupo funcional característico da lignina, representando aproximadamente 16% nas coníferas e 22% nas folhosas. Os grupos hidroxílicos (OH) são de origens variadas, podendo ser fenólicos ou alifáticos primários, secundários ou terciários. Na lignina, também estão presentes os grupos carbonilas ($-\text{CO}-$), carboxilas ($-\text{COOH}$), éteres (R-O-R), que podem ser aromáticos ou alifáticos, e ésteres (R-COO-R) além de ligações duplas (D'ALMEIDA et al., 2013; SALIBA et al., 2001).

Na parede celular, a lignina está intimamente associada às hemiceluloses por meio de interação física e das ligações covalentes. A maioria das ligninas contém quantidades variáveis de alguns ácidos carboxílicos aromáticos, formados por elementos secundários e vão atuar juntos aos precursores primários na formação da lignina (ALÉN, 2000; D'ALMEIDA et al., 2013).

A propriedade termoplástica da lignina está associada ao seu ponto de transição vítrea. Por ser um polímero amorfo, a lignina possui o ponto de transição vítrea que varia de acordo como o método de isolamento utilizado. Lignina com massa molecular média de 85.000 possui o ponto de transição vítrea a partir da temperatura de 176 °C e para lignina com massa molecular de 4.300, o ponto de transição vítrea inicia a partir de 127 °C (D'ALMEIDA et al., 1988).

Os extrativos são compostos de natureza diversa e representam a menor fração dos componentes orgânicos presentes na madeira, são também solúveis em água e em solventes orgânicos. Os extrativos são considerados constituintes não estruturais da madeira e variam de acordo com as espécies (SJÖSTRÖM, 1993).

Os compostos inorgânicos estão presentes na madeira em menor quantidade, em teores médios de aproximadamente 5%. O teor de componentes inorgânicos na madeira varia de acordo com ambiente onde a árvore se encontra ou foi inserida: local, clima e solo (BRITO e BARRICHELO, 1985).

Os componentes inorgânicos são formados principalmente por sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos (cálcio, potássio e magnésio), outros elementos também são encontrados, mas em quantidades menores (KOCH, 2006).

2.2. Processos alcalinos de polpação

Os processos de polpação química são aqueles em que os cavacos de madeira ou outros materiais ligno-celulósicos são processados em solução química com objetivo de individualizar as fibras removendo a lignina e outras substâncias (CASEY, 1984; SEGURA, 2015). Os principais processos de polpação química são o soda e o kraft. As polpas produzidas pelo processo de polpação soda são menos resistentes quando comparadas às polpas kraft (FRAGA et al, 2002).

Em 1879, o químico alemão Dahl, criou o processo de polpação kraft, que é atualmente o processo mais utilizado nas indústrias de produção de polpa celulósica (VASCONCELOS,2005; SEGURA, 2015).

Com o objetivo de encontrar um substituto para o carbonato de sódio (Na_2CO_3) no ciclo de recuperação química no processo soda, foi introduzido o sulfato de sódio (Na_2SO_4), que por sua vez é reduzido a sulfeto de sódio (Na_2S) pela ação da fornalha da caldeira de recuperação e introduzido ao sistema de polpação. Dahl observou que o sulfeto de sódio introduzido ao licor de cozimento acelerava as reações de deslignificação e produzia polpas mais resistentes. Na época, a maioria das fábricas que operavam com processo soda passaram a substituí-lo pelo novo processo de polpação denominado kraft ou sulfato (RYDHOLM, 1965; SMOOK,1994; SEGURA,2015).

Os principais reagentes químicos utilizados no licor de cozimento kraft são o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na_2S). Tanto o hidróxido de sódio quanto o sulfeto de sódio são eletrólitos que, se dissociam em solução aquosa formando íons de H^+ , OH^- , HS^- e S^{2-} . Embora existam outras substâncias no licor de cozimento, apenas os íons OH^- , HS^- e S^{2-} são ativos nas reações de polpação (GOMIDE, 1979).

As reações do processo kraft são determinadas pelas relações entre a velocidade e a eficiência dos sistemas químicos e físicos envolvidos, e também pela composição química da madeira e do licor de cozimento (SILVA JÚNIOR, 1997). Os aspectos dessas reações incluem a seletividade e a habilidade de remoção da lignina sem que haja ataque à fração dos carboidratos na madeira (RYDHOLM, 1965).

Entender a cinética da polpação kraft é importante para o próprio desenvolvimento do processo com o propósito de modificar e otimizar o processo existente ou até mesmo desenvolver novos processos (SILVA JÚNIOR, 1997). Na polpação kraft, quanto maior a carga alcalina, maior será o nível de deslignificação e, portanto, menor será o número kappa das polpas obtidas (ALMEIDA, 2003; SEGURA, 2015).

Durante a polpação kraft, apenas a lignina reage com o sulfeto de sódio e essa reação forma as tioligninas, estruturas solúveis no licor de cozimento. A maior parte dos reagentes químicos empregados é consumida durante a reação de neutralização dos ácidos orgânicos formados durante as reações de degradação dos carboidratos (GOMIDES, 1979; SEGURA, 2015).

2.3. Influência da sulfidez nos processos alcalinos de polpação

A sulfidez é uma característica atribuída a polpação kraft, devido à presença do sulfeto de sódio (Na_2S) no licor de cozimento. A sulfidez é a relação do sulfeto de sódio na composição total do licor branco (LOMBARDI e LUIZ, 2017). A relação está definida na Equação 1:

$$\text{Sulfidez (\%)} = \text{Na}_2\text{S} / \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} \text{ (Equação 1)}$$

A presença do sulfeto de sódio no licor de cozimento acelera o processo de deslignificação das fibras, possibilitando menor tempo de exposição dos cavacos ao álcali em comparação ao processo soda, resultando em polpas mais resistentes (SMOOK, 1994; GOMES, 2019). Na polpação kraft, o sulfeto de sódio é obtido a partir da recuperação de reagentes químicos na caldeira de recuperação, onde o sulfato de sódio é transformado em sulfeto de sódio. O sulfato de sódio é incorporado ao licor negro para repor as propriedades alcalinas do processo (RYDHOLM, 1965).

O elevado teor de sulfidez não garante bons resultados se a carga alcalina não for suficiente. Para as madeiras de folhosas, resultados positivos são observados quando a sulfidez fica em torno de 20%, e para madeira de coníferas é recomendado sulfidez entre 25 e 30% (TOUCINI, 2013). Contudo, o teor sulfidez acima de 25% aumenta o odor dos gases gerados durante a polpação, provenientes dos compostos de enxofre. (TOUCINI, 2013).

Ao longo dos anos, várias tecnologias estão sendo inseridas nas indústrias de celulose, porém, os resultados ainda são pouco eficazes para redução da emissão dos compostos reduzidos de enxofre, e uma alternativa é a redução da sulfidez no licor de cozimento (SILVA et al., 2002; GOMES, 2019). Alguns estudos apontam que, dependendo das características operacionais de cada fábrica, é possível reduzir a emissão de gases reduzidos de enxofre pela redução da sulfidez do licor de cozimento com a adição de pequenas quantidades de antraquinona (BLAIN, 1993; JERÔNIMO et al., 2000).

2.4. Ciclo de recuperação química do processo de polpação kraft

O licor negro é uma solução aquosa complexa composta por componentes orgânicos removidos da madeira durante a polpação, e por componentes inorgânicos provenientes do licor branco de cozimento (GULLICHSEN E FOGELHOLM, 1990; MARINS, 2012). Ele é composto por lignina, reagentes químicos residuais e grandes quantidades de extrativos orgânicos da madeira, além de outros compostos formados durante o processo de deslignificação das fibras (SINGHE e ANAYA, 2007; MARINS, 2012).

Segundo CARDOSO et al. (2009), durante a polpação celulósica, a lignina é fragmentada e os carboidratos são dissolvidos e convertidos em ácidos de baixa massa molar, que irão compor o licor negro.

A concentração da massa molar da lignina e dos polissacarídeos no licor negro afeta fortemente o seu comportamento reológico como por exemplo a capacidade de escoamento da

solução (CARDOSO et al, 2009). Entender as propriedades físico-químicas do licor negro é de grande importância para melhorar a eficiência dos ciclos de recuperação. Ademais, essas propriedades determinam o seu comportamento nas unidades de recuperação e no processo de geração de energia (TORNIAINEN, 2007; MARINS, 2012).

Ao longo da polpação kraft, há perdas dos reagentes químicos utilizados no processo, além de um alto consumo de energia. O processo de recuperação química é uma medida usada nas fábricas para diminuir os custos de produção da celulose.

A recuperação química é uma das principais vantagens do processo kraft, pois ela permite recuperar os reagentes químicos utilizados no processo, além de gerar energia (HOUGH, 1985; SEGURA, 2015).

O licor negro extraído da polpa durante o processo de lavagem, com concentração de 14 a 17% de sólidos, é enviado para a evaporação, onde o excesso de água é evaporado, deixando o licor com uma concentração de sólidos em torno de 60% (HOUGH, 1985; CAMPOS e FOELKEL, 2017).

O licor negro concentrado é enviado para a caldeira de recuperação, onde o licor negro é o combustível utilizado. Na caldeira de recuperação, os materiais orgânicos são oxidados por combustão para geração de vapor e, conseqüentemente, geração de energia. O produto da queima é o *smelt*, composto fundamentalmente por carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S) (MENESES, 2005; SEGURA, 2015).

Na caustificação, o *smelt* é convertido em licor de cozimento. Nessa etapa, o *smelt* é dissolvido em água e forma o licor verde que posteriormente reage com hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Essa reação converte o carbonato de sódio no licor verde em hidróxido de sódio (SEGURA, 2015). Esse fenômeno está apresentado na Figura 4.



Figura 4. Reação de conversão do carbonato de sódio em hidróxido de sódio

O resultado da reação gera o licor branco e a lama de cal (CaCO_3), que é decantada e removida do sistema; o sobrenadante é filtrado, dando origem ao licor branco que será utilizado no processo de polpação. A lama de cal é lavada em clarificadores antes de ser queimada no forno de cal, sendo nessa etapa, convertida em cal (GRACE, 1995).

Outra vantagem do processo de recuperação química é a queima do licor negro na caldeira de recuperação. O licor negro é utilizado como combustível e é rico de compostos orgânicos residuais da polpa, aproximadamente 50% do peso seco da madeira que foi convertida em polpa

celulósica (CAMPOS e FOELKEL, 2017). Um dos principais fatores de competitividade do processo kraft é a recuperação química que permite a unidade industrial obter custos competitivos e minimizar os riscos de poluição ambiental.

A recuperação kraft é um processo que está em contínuo desenvolvimento na busca de novas tecnologias para melhorar a sua eficiência e alavancar ainda mais o setor de produção de polpa celulósica e papel abrindo oportunidade para novos negócios, como as biorrefinarias para produção de novos produtos a partir da biomassa florestal, como a lignina, gás de síntese, hemiceluloses entre outros (CAMPOS e FOELKEL, 2017).

2.5. Lignina como subproduto

Nos últimos anos, as indústrias aumentaram o interesse no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis que possibilitem a obtenção de produtos com baixo impacto ambiental. Com incentivo da indústria da química “verde”, novos processos químicos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de viabilizar a utilização dos recursos naturais sem a sua total exaustão; dentre essas pesquisas, o uso da lignina kraft tem chamado a atenção, principalmente pela sua composição estrutural (WARNER et al., 2004; GOUVÊA et al., 2017).

A lignina é uma macromolécula fenólica, com estrutura complexa, heterogênea, tridimensional e com alto teor de carbono e está presente em todos os vegetais; ademais, a lignina é a segunda macromolécula mais abundante na natureza.

As indústrias de celulose e papel geram enorme quantidade de lignina como subproduto no processo de polpação, contudo, apenas 2% da lignina produzida é utilizada. Um dos motivos para seu baixo consumo é atribuído ao fato da lignina produzida nas fábricas de celulose estar contida no licor negro e seu uso é destinado fundamentalmente para queima nas caldeiras para geração de energia (SOUTO et al., 2015).

O conceito de biorrefinaria está intimamente associado ao uso dos derivados de biomassa, tais como material lignocelulósico para o aproveitamento energético, combustível para transporte e matriz para desenvolvimento de novas substâncias químicas. Como as novas tendências tecnológicas convergem para fonte de energias renováveis, as biorrefinarias tem ganhado destaque no cenário global (SOUTO et al., 2015).

O processo de polpação empregado nas fábricas de celulose determina o tipo da lignina industrial obtida. Até o presente momento, há pelo menos três tipos de lignina obtida pelos processos de polpação: lignina sulfito, lignina kraft e a lignina soda (LORA, 2008).

A lignina sulfito é obtida a partir da polpação sulfito. O reagente comumente utilizado neste processo de polpação é o bissulfito de sódio (NaHSO_3), porém, esse processo não é seletivo

para remoção da lignina das fibras. O licor obtido ao final do processo contém carboidratos e hemicelulose dissolvidos, com isso a lignina recuperada a partir desse licor tem grau de pureza baixo (STRASSBERGER et al., 2014).

A lignina kraft é obtida a partir da polpação kraft. O método utilizado para recuperação da lignina dissolvida no licor negro é a precipitação ácida, no qual o pH do licor negro é reduzido até redução do grau de ionização das moléculas de lignina, favorecendo sua auto agregação e obtendo assim a lignina precipitada. A lignina obtida da polpação kraft apresenta uma qualidade melhor em relação à lignina da polpação sulfito, à medida que o teor de carboidratos presentes na lignina kraft é relativamente baixo (CHÁVEZ-SIFONTES e DOMINE, 2013). A lignina kraft apresenta teor de enxofre de 1,5 a 3%, que correspondente ao enxofre presente nos componentes inorgânicos (GOUVÊA et al., 2017).

O peso molecular da lignina kraft é aproximadamente 2.500 a 39.000 u.m.a (unidade de massa atômica). Essa lignina é composta por grupos hidroxílicos, dos quais 60% são de natureza fenólica, e não possui grupos aldeídos. O ponto de transição vítrea da lignina kraft é em torno de 140°C (CHÁVEZ-SIFONTES e DOMINE, 2013).

A lignina soda possui baixo peso molecular, baixos níveis de contaminantes e é insolúvel em água. Essa lignina assemelha-se muito com a lignina kraft devido ao seu caráter de hidrofobicidade. Entre as ligninas industriais, a lignina soda é a única livre de enxofre, ou seja, a que mais se aproxima da lignina natural. Na tabela 2, estão apresentadas as características principais das ligninas industriais (IBRAHIM et al., 2007).

Tabela 2. Características das ligninas industriais

Parâmetros	Lignina sulfito	Lignina kraft	Lignina soda
Cinzas, %	4,0 – 8,0	0,5 – 3,0	0,7 – 2,3
Umidade, %	5,8	3,0 – 6,0	2,5 – 5,0
Carboidratos, %	-	1,0 – 2,3	1,5 – 3,0
Solubilidade em ácido, %	-	1,0 – 4,9	1,0 – 11,0
Nitrogênio, %	0,02	0,05	0,2 – 1,0
Enxofre, %	3,5 – 8,0	1,0 – 3,0	0,0
Massa molecular	1.000 – 50.000 (até 150.000)	1.500 - 5.000 (até 25.000)	1.000 – 3.000 (até 150.000)
Método de separação	Ultrafiltração	Precipitação* e ultrafiltração	Precipitação* e ultrafiltração

Onde: * - redução do pH

Fonte: Adaptada de CHÁVEZ-SIFONTES e DOMINE, 2013.

O potencial uso da lignina recuperada em novos materiais tem sido reportado por mais de 20 anos, como por exemplo, na síntese de resinas fenólicas em meio alcalino, onde a lignina é bastante empregada na indústria de adesivos para madeira na confecção de compensados e aglomerados (DOS SANTOS e CURVELO, 1999).

A lignina também pode ser empregada na produção de estabilizantes de plásticos e borrachas, como compatibilizantes em compósitos, como agente de superfície ativa e como precursor de carvão ativado e adsorvente, além de dispersante em herbicidas, argilas, pigmentos e como aditivo para concreto (JÚNIOR et al., 2014; MAGALHÃES et al., 2019).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Para a realização deste estudo foram utilizados licores negros obtidos de cozimentos laboratoriais com diferentes níveis de sulfidez, ajustados (temperatura e carga alcalina) com objetivo de obtenção de polpas com número kappa $18 \pm 5\%$; os tratamentos correspondem aos níveis de sulfidez do licor branco e foram: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40%. Para os cozimentos, foram utilizados cavacos de *Eucalyptus* spp. provenientes de plantios comerciais no Estado de São Paulo.

3.2. Cozimentos

Os cozimentos laboratoriais, para os nove tratamentos, foram realizados em triplicata, em digestor de circulação forçada, com dois vasos de aço inoxidável com capacidade de 10 L cada. Em cada cozimento, foi utilizada massa equivalente 1.000 g de cavacos (massa seca) e relação licor/ madeira empregada foi de 4:1. Os cozimentos foram realizados com tempo total de 240 minutos, sendo 60 minutos até atingir a temperatura máxima de cozimento e 180 minutos na temperatura máxima.

As condições de cozimento, tempo e carga alcalina aplicada, foram ajustadas visando a obtenção de polpas com número kappa de $18 \pm 0,9$ e licor negro com álcali efetivo residual entre 9 e 12 g.L⁻¹ (como NaOH). No apêndice A, podem ser observados os valores médios obtidos em todos os testes para obtenção das condições de cozimentos.

Ao final de cada cozimento, foram coletados aproximadamente 2,5 L de licor negro de cada tratamento e as polpas foram lavadas em água corrente.

3.3. Análise da polpa

Após a lavagem, a polpa foi desagregada em “hidrapulper” laboratorial, e acondicionada em sacos de microfibras, centrifugadas, transferidas para sacos de polietileno e pesadas, para a determinação do rendimento bruto do processo de polpação pela Equação (2). Em seguida, a polpa foi depurada em um depurador com fenda de 0,2 mm. Após essa etapa, os rejeitos foram coletados na superfície da tela e secos em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, para então determinar o rendimento depurado e o teor de rejeito, respectivamente pelas Equações (3) e (4).

$$RB = \frac{MSp}{MSm} \cdot 100 \quad (2)$$

$$RD = \frac{MSd}{MSm} \cdot 100 \quad (3)$$

$$TR = \frac{MSr}{MSm} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde:

RB = Rendimento Bruto, %;

RD = Rendimento Depurado, %;

TR = Teor de Rejeitos, %;

MSm = Massa seca da madeira, g;

MSp = Massa seca de polpa, g;

MSd = Massa seca de polpa depurada, g;

MSr = Massa seca de rejeitos, g.

Posterior a depuração, a polpa celulósica foi centrifugada e armazenada sob refrigeração em sacos de polietileno para determinação do número kappa (TAPPI T 236 om-99).

3.4. Análises do licor negro

O licor negro coletado ao final de cada cozimento foi analisado quanto aos parâmetros listados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros determinados nos licores negros coletados

Parâmetro	Metodologia
Álcali residual g.L ⁻¹ , base NaOH, %	SCAN N.33:94
pH	SCAN N.33:94
Teor de sólidos totais, %	TAPPI Methods T 650 om - 89
Teor de sólidos orgânicos, %	TAPPI Methods T 625 om - 85
Teor de sólidos inorgânicos, %	TAPPI Methods T 625 om - 85

Os licores negros também foram analisados quanto a concentração de lignina dissolvida. Para tanto, uma alíquota de 0,1 ml de licor negro foi diluído em 100 ml de água deionizada, e foram

realizadas as leituras dos licores diluídos no espectrofotômetro no comprimento de onda 280nm. Para o cálculo da concentração de lignina dissolvida no licor negro, foi utilizada a Equação (5), descrita por PALMEIRAS (2010).

$$\text{Lignina g.L}^{-1} = 0,043 \times \text{abs (280 nm)} \times \text{fd} \quad (5)$$

Onde:

Lignina g.L-1 = Concentração de lignina dissolvida no licor;

0,043 = Constante;

abs 280 nm = Banda de absorbância lida no espectrofotômetro;

fd = fator diluição.

3.5. Recuperação da lignina kraft

Para a recuperação da lignina a partir do licor negro, utilizou-se o método de acidificação do licor em 2 etapas: a primeira com dióxido de carbono (CO₂) até pH 10 ±0,5 e a segunda com ácido clorídrico (HCl) até pH 2,5 ±0,5. Estas etapas foram realizadas em um reator de vidro com sistema de agitação, pHmetro acoplado, ponta porosa para injeção do CO₂ e a uma bureta para aplicação do HCl.

Primeiramente, o licor negro foi retirado do sistema de refrigeração e colocado em temperatura ambiente até estabilização. Foi retirada uma amostra de 500 ml de licor negro e submetida ao sistema de aquecimento até 80°C, o pH foi aferido para verificar o grau de alcalinidade da amostra. Após a fase de aquecimento, o licor negro foi acidificado em um reator de vidro com capacidade de 1000 ml. A acidificação ocorreu primeiro com o CO₂ até o pH 10 ±0,5. Com pH reduzido, o licor passou pela segunda fase de acidificação com HCl até pH 2,5 ± 0,5.

Logo após a etapa de acidificação, o licor negro foi submetido à fase de lavagem, onde o reator foi preenchido com água deionizada até completar volume de 1000 ml e transferido para um béquer de 2000 ml. A solução ficou em repouso até que ocorresse a decantação da lignina.

Em seguida, a lignina decantada foi submetida à fase de filtração a vácuo. Nessa fase, a lignina foi lavada com 2000 ml de água deionizada com temperatura aproximada de 90°C. Após a filtração, a lignina foi submetida à secagem para evitar a queima das amostras de lignina isoladas; as amostras foram submetidas primeiramente à secagem ao ar livre, e posteriormente transferidas para outro recipiente e levadas para secagem em estufa a 103 °C ± 2 °C até atingir peso constante. No apêndice B, podem ser observados as ligninas kraft recuperadas em diferentes níveis de sulfidez.

3.5.1. Análises da lignina kraft

Para melhor avaliar a lignina kraft isolada pelo método de acidificação do licor negro, as amostras de lignina foram analisadas de acordo com os níveis de sulfidez do licor branco aplicada nos cozimentos. Os parâmetros determinados foram criteriosamente analisados com o objetivo de avaliar a influência do teor de enxofre nas amostras de lignina. As amostras foram analisadas de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros determinados na lignina kraft

Parâmetro	Metodologia
Teor de cinzas, %	TAPPI Methods T 211
Lignina Klason (solúvel e insolúvel), %	GOMIDE e DEMUNER,1986; GOLDSCHIMID,1971

As amostras de lignina também foram avaliadas quanto ao rendimento do processo de recuperação. Foi estabelecida uma relação entre a massa seca da lignina e o volume de licor negro utilizado. Para o cálculo de rendimento da lignina, foi utilizada a equação (6).

$$R \text{ lignina (\%)} = (M_1/V_{ln}) \times 100 \quad (6)$$

Onde:

R lignina (%) = rendimento da lignina;

M₁ = massa seca da lignina;

V_{ln} = volume do licor negro.

3.6. Caracterização da lignina kraft

3.6.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Para a análise FTIR, as amostras de lignina foram previamente secas, colocadas sob uma placa de diamante e prensada sob pressão reduzida. O espectro da lignina foi lido na região 4000 – 400 cm⁻¹ em espectrofotômetro da marca ALPHA Platinum ATR.

3.6.2. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento TGA 500 – TA Instruments. As amostras foram colocadas em porta amostra de platina e submetidas a aquecimento à razão de 20 °C/min até 900°C sob fluxo de nitrogênio de 10 ml/min.

3.6.3. Determinação de carboidratos por Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Os teores de açúcares residuais presentes na lignina kraft foram determinados pela análise de cromatografia líquida de alta eficiência utilizando-se o filtrado foi obtido pela determinação da lignina klason; foram quantificados os seguintes componentes: arabinose, ácido glutárico, glicose, xilose, ácido glicólico, ácido fórmico, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural.

O hidrolisado foi obtido pelo tratamento das amostras de lignina kraft com H₂SO₄ a 72% em banho maria a 30°C por 1 h; em seguida adicionou-se 84 ml de água deionizada diluindo a solução de H₂SO₄ para 3% sendo então o conjunto transferido para autoclave e mantido sobre pressão por 1 hora; após autoclave, foi coletado uma alíquota de aproximadamente 1,5 ml da solução e filtrada em uma membrana SEP PAK C18 (Waters) para separação da lignina insolúvel. A análise foi realizada utilizando o equipamento U3000 Thermo com detector de índice de refração.

3.6.4. Análise elementar C, H, N, S, Na e K

Essa técnica é baseada na combustão do material para determinação das quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio. As amostras foram trituradas em almofariz e passadas em peneiras de malha 0,2 mm, em seguidas foram transferidas individualmente para pequenos tubos de vidro e acondicionadas em dessecador. Após a estabilização, as amostras foram submetidas à análise de combustão seca, em analisador elementar, modelo PERKIN ELMER – CHN 2400.

Para determinação dos elementos enxofre, sódio e potássio. As amostras foram submetidas a decomposição por via úmida, com ácido nítrico concentrado; em seguida foram diluídas em 100 vezes com água ultrapura; após a diluição, as amostras foram submetidas à análise multielementar por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), modelo SPECTRO ARCOS.

3.7. Análises dos dados

Os resultados obtidos para as variáveis dos processos de polpação e as variáveis da lignina kraft foram submetidas à análise de variância (ANOVA) e a análise de regressão quando pertinente, sendo que o melhor modelo para cada variável foi escolhido com base no coeficiente de determinação (R²).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Cozimentos

Este trabalho teve por objetivo avaliar a qualidade da lignina kraft recuperada, em especial o seu teor de enxofre em função do nível de sulfidez no licor branco de cozimento; considerando-se o impacto que a sulfidez tem sobre a eficiência de deslignificação e esta sobre os demais parâmetros de processo e da polpa celulósica, para os diferentes tratamentos (níveis de sulfidez) fixou-se a intensidade de deslignificação, medida pelo número kappa, em $18 \pm 0,9$. Cabe destacar que esta é a principal premissa no delineamento experimental desta pesquisa. Visando confirmar o atendimento à premissa estabelecida realizou-se a Análise de Variância (ANOVA) para os parâmetros número kappa e detectou-se, conforme esperado, não haver diferença significativa entre os tratamentos para este parâmetro, conforme observado na Tabela 5.

O número kappa é um indicativo do teor de lignina que ainda permanece na polpa, ou de forma inversa, pode representar a quantidade de lignina que foi removida pelo processo de polpação e encontra-se no licor negro. Com base nessa constatação e considerando-se não haver diferença estatística significativa para número kappa, espera-se que o teor de lignina dissolvida no licor negro do licor negro dos diferentes tratamentos também não seja significativamente diferente, o que pode ser comprovado pela análise dos resultados apresentados na Tabela 5.

Os resultados médios dos parâmetros dos processos de polpação em função da sulfidez e o resumo das respectivas Análises de Variância são apresentados na tabela 5. Considerando-se o objetivo deste trabalho associado ao fato da literatura técnica estar repleta de estudos sobre o efeito da sulfidez sobre o processo kraft de polpação, neste trabalho optou-se por não repetir as análises relacionadas ao efeito da sulfidez sobre os parâmetros do processo de polpação. Por esta razão não são apresentadas as análises de regressão para tais parâmetros (Tabela 5).

Os efeitos da sulfidez sobre as características do processo de polpação já foi extensivamente avaliada e os resultados obtidos neste trabalho seguem as tendências já observadas e descritas na literatura técnica do segmento de produção de polpa celulósica.

Tabela 5. Média dos resultados obtidos nos cozimentos e resumo da análise de variância (ANOVA)

Parâmetros	Sulfidez %								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Número kappa ^{ns}	18,1	17,8	18,0	17,9	17,8	18,1	17,9	17,6	18,1
Álcali ativo (base NaOH) %*	20,0	19,0	18,9	18,4	18,9	18,8	19,4	20,0	20,6
Álcali efetivo (base NaOH) %*	20,0	18,5	17,0	17,0	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5
Temperatura máxima °C*	159,0	154,0	150,0	148,0	147,0	146,0	145,0	144,0	144,0
Fator H*	1083,7	715,0	506,7	416,3	376,3	349,3	313,3	271,7	292,3
Rendimento bruto %*	52,0	52,8	53,9	51,9	52,0	54,1	54,9	56,3	54,7
pH final*	12,6	12,7	12,7	12,6	12,6	12,5	12,5	12,7	12,5
Álcali efetivo residual, g.L ⁻¹ base NaOH*	9,7	11,9	11,5	9,9	11,3	9,6	9,8	11,3	9,7
Teor de sólidos totais %*	15,3	14,5	15,1	15,2	16,0	15,8	15,8	16,1	16,9
Teor de sólidos inorgânicos % ^{ns}	3,7	3,2	4,0	3,3	4,7	4,6	4,8	3,6	3,5
Teor de sólidos orgânicos %*	11,6	11,2	11,0	11,9	11,4	11,2	11,0	12,5	13,4
Lignina dissolvida em licor g.L ^{-1ns}	62,8	61,5	65,7	64,4	68,0	69,8	66,2	67,2	70,9

* - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($q \leq 0,05$); ns - não significativo ($q > 0,05$)

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que, para um determinado nível de deslignificação (número kappa) o aumento da sulfidez proporciona a redução da temperatura máxima de cozimento bem como da carga alcalina aplicada (álcali efetivo); ambos efeitos contribuem para o aumento do rendimento do processo de polpação.

Ainda com relação a temperatura, neste trabalho, considerando-se que o tempo de cozimento foi mantido constante, observa-se como consequência da redução da temperatura máxima de cozimento, a redução do fator H com o aumento da sulfidez do licor branco.

Nos resultados apresentados na Tabela 5 observa-se que não houve diferença significativa para o rendimento bruto, no entanto, em termos de processo, observa-se uma tendência de aumento do rendimento bruto com o aumento da sulfidez, especialmente entre 25 e 40% de sulfidez. Cabe ressaltar que, em função do longo tempo de cozimento e baixas temperaturas máximas, não houve geração de rejeitos; desta forma, o rendimento bruto é igual ao rendimento depurado, razão pela qual neste trabalho apresenta-se apenas o rendimento bruto.

4.2. Análise do licor

Neste trabalho, o licor negro foi analisado segundo os parâmetros: pH, o álcali efetivo residual, o teor de sólidos totais, o teor de sólidos inorgânicos, o teor de sólidos orgânicos e a lignina dissolvida em licor.

Os valores de pH obtidos ao final dos cozimentos estão de acordo com resultados encontrados na literatura e indicando que houve reagente disponível até o final do processo de polpação e garantindo não ter havido reprecipitação da lignina dissolvida sobre as fibras. Um estudo realizado por SANTOS (2005), citado por CARDOSO e GONÇALEZ (2016), ressalta a importância do pH acima 11 ao final do cozimento, pois indica que o álcali residual foi suficiente para evitar a precipitação de componentes orgânicos e da lignina presentes no licor residual, que poderia prejudicar a qualidade da polpa. Segundo CARDOSO et al. (2011), é importante que o pH do licor negro kraft esteja entre 12 e 13, pois deve permanecer uma quantidade de álcali com resíduo, para evitar a reprecipitação da lignina nas polpas, tornando-as hidrofóbicas.

O álcali efetivo residual representa a concentração de álcali ainda disponível ao final do processo de polpação e está relacionado ao pH final do licor negro. Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que os valores de álcali efetivo residual estavam todos dentro da faixa inicialmente estabelecida para controle dos cozimentos laboratoriais. Entretanto observa-se diferença significativa estatisticamente, indicando que a faixa empregada, mesmo sendo usual para

operações industriais pode apresentar menor amplitude em função da repetibilidade do método utilizado para esta determinação.

Outro parâmetro importante a ser analisado no licor negro são os teores de sólidos, especialmente para realização desse estudo. Os teores de sólidos no licor negro são indicativos percentuais de quantidades de compostos orgânicos e inorgânicos no licor. Esses percentuais são de grande importância para as fábricas de celulose, devido ao fato do licor negro ser utilizado na recuperação química e geração de energia.

Atualmente, com a possibilidade de introdução das biorrefinarias nas fábricas de celulose, a avaliação do teor de sólido no licor negro torna-se ainda mais interessante. Segundo DUARTE (2007), a carga de álcali é a principal fonte de geração de sólidos inorgânicos presentes no licor negro e exerce um efeito direto na quantidade de sólidos gerados durante o cozimento. Os sólidos orgânicos são gerados a partir dos componentes dissolvidos da madeira durante o cozimento e desta forma apresentam uma relação inversa com o rendimento e com a intensidade de deslignificação (número kappa).

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que existe diferença estatística entre o teor de sólidos totais dos licores negros dos diferentes tratamentos utilizados neste trabalho; no entanto não foi possível o ajuste de regressão polinomial com coeficiente de correlação elevado ($>0,7$). Situação análoga foi observada para o teor de sólidos orgânicos. No que tange aos teores de sólidos inorgânicos não foi observada diferença estatística significativa entre os tratamentos empregados neste trabalho.

Considerando-se que os teores de sólidos (totais, orgânicos e inorgânicos) guardam entre si uma relação matemática, os resultados das análises estatísticas realizadas para estes parâmetros podem ser consideradas coerentes.

Segundo CARVALHO (1999), o licor negro apresenta em torno de 17% de teor de sólidos dissolvidos. No presente trabalho, os teores de sólidos totais estão próximos àqueles apresentados pelo CARVALHO (1999). Vale ressaltar que os licores provenientes dos cozimentos com 40% de sulfidez obtiveram maiores teores de sólidos totais dissolvidos, 16,9%. Segundo LONGUE JÚNIOR et al. (2009), os sólidos orgânicos dissolvidos no licor negro são formados principalmente por lignina, carboidratos degradados e extrativos, sendo a lignina degradada a componente principal.

Licores com baixo teor de sólidos dissolvidos demandam maior energia na etapa de evaporação, onde são concentrados em níveis entre 65 e 85% para serem queimados na caldeira (TRAN e VAKKILAINEN, 2016, citado por GOMES, 2019).

Considerando-se o escopo deste trabalho, a avaliação do teor de lignina dissolvida nos licores de cozimento é importante. No entanto, considerando-se que a intensidade de deslignificação do processo de polpação (número kappa) foi mantida constante entre os tratamentos, não é de se esperar que a existência de diferença significativa entre os tratamentos no que se refere a concentração de lignina no licor negro. Outro ponto importante está relacionado com o método de determinação da concentração de lignina dissolvida. Dada a sua complexidade os métodos de determinação da concentração de lignina dissolvida em licor negro não apresentam elevada precisão e vários componentes dissolvidos no licor podem interferir nesta determinação. Os aspectos apresentados estão relacionados aos resultados apresentados na Tabela 5 onde não se observa diferença estatística significativa para a concentração de lignina dissolvida no licor negro.

4.3. Lignina kraft

O presente estudo tem como uma das premissas avaliar a influência da sulfidez na lignina kraft recuperada a partir do licor negro. A lignina kraft é alvo de estudo de muitos pesquisadores, porém as informações ao seu respeito ainda são muito gerais. Estudos apontam a grande potencialidade lignina como produto, contudo existem fatores que ainda limitam o seu uso.

Os processos de recuperação da lignina kraft do licor negro estão baseados na precipitação da mesma após a acidificação do licor negro. A eficiência deste processo é um parâmetro que pode ter impacto direto no custo de produção da lignina kraft recuperada. Neste trabalho avaliou-se, a título exploratório, o rendimento do processo de recuperação de lignina em função da sulfidez. Cabe ressaltar que o objetivo deste trabalho não foi de avaliar a eficiência do processo de recuperação de lignina. Na Tabela 6 são apresentados os resultados de rendimento do processo de recuperação de lignina e teor de cinzas da lignina recuperada em função da sulfidez do licor negro. As análises de variância para o rendimento do processo de recuperação de lignina e o teor de cinzas da lignina obtida mostram que existem diferenças estatísticas significativas entre os tratamentos (níveis de sulfidez) considerados neste trabalho, porém não foi possível o ajuste de modelos de regressão polinomial com coeficientes de correlação elevados ($>0,7$).

Tabela 6. Média dos resultados obtidos na lignina kraft e resumo da análise de variância

Parâmetros	Sulfidez %								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Teor de cinzas %*	0,87	0,36	0,23	0,43	0,47	0,37	0,23	0,30	0,27
Rendimento da lignina kraft %*	3,29	4,26	3,45	3,58	3,72	2,87	3,02	3,33	3,13

* - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($q \leq 0,05$);

Segundo LOURENÇON et al. (2015), as cinzas presentes na lignina kraft recuperada estão possivelmente associadas o teor de sódio no licor de cozimento.

O maior teor de cinzas obtido no presente trabalho foi encontrado na lignina recuperada do licor negro oriundo dos cozimentos com 0% de sulfidez, 0,87%, cujo licor branco é composto por NaOH. Esse valor é semelhante ao teor de cinzas encontrado em um estudo realizado por CHÁVEZ-SINFONTES e DOMINE (2013). Os autores obtiveram teores de cinzas entre 0,7 a 2,3% para lignina com 0% de sulfidez e de 0,3 a 0,5% de cinzas para lignina com sulfidez acima de 20%. Os resultados obtidos também são semelhantes aos resultados encontrados em estudos realizados por CARROTT et al. (2008), que obtiveram teor de cinzas entre 0,44 e 1,17% e GOSELINK et al. (2004), com 0,3% de cinza na lignina kraft. Para GOSELINK et al. (2004), um alto teor de cinza na lignina kraft pode significar alterações em suas propriedades físicas.

Segundo HEININGEN (2006), o processamento da lignina kraft em biorrefinarias requer que ela contenha o mínimo de compostos voláteis, açúcares e cinzas. Para seu sucesso industrial, é importante que lignina seja livre de enxofre. Considerando-se estes aspectos, a lignina recuperada foi analisada no que tange ao seu teor de lignina klason e os resultados encontram-se apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Teor de lignina (total, solúvel e insolúvel) nas amostras de lignina kraft recuperada – média aritmética.

Parâmetro	Sulfidez %				
	0	10	20	30	40
Lignina insolúvel % ^{ns}	85,12	92,72	82,68	93,72	91,65
Lignina solúvel % ^{ns}	2,56	2,07	2,20	1,95	2,17
Lignina total % ^{ns}	87,68	94,87	84,88	94,60	93,83

* - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($q \leq 0,05$); ns - não significativo ($q > 0,05$)

As ligninas kraft recuperadas apresentaram um elevado teor de lignina total, indicando que o processo de recuperação da lignina oriunda do licor negro é um método eficiente e capaz de recuperar aproximadamente da 95% de lignina. Os resultados das análises de variância indicam não haver diferença estatística significativa entre as ligninas recuperadas e que demonstra que não houve influência da sulfidez sobre o teor de lignina. Os resultados obtidos são semelhantes aos obtidos por MANSOURI e SALVADÓ (2006) que mencionam que o teor de lignina total está associado ao teor de cinzas.

Em estudo realizado por ARGYROPOULOS e PALUŠ (2002), teores de lignina total foram observados entre 93 e 96,8 % para lignina kraft. Para SILVA et al. (2009), a recuperação da lignina do licor negro pelo método de acidificação é uma técnica de grande interesse industrial pelo seu alto nível de recuperação da lignina, estimulando as fábricas de celulose a investirem em novos produtos.

Estima-se que 98% da lignina retirada das fibras durante a polpação em fábricas de celulose seja destinada para as caldeiras. Com as novas expectativas sobre a lignina kraft, o excedente gerado nas fábricas pode ter futuras aplicações comerciais (LORA e GLASSER,2002).

No entanto, as ligninas obtidas a partir do processo de polpação kraft apresentam maiores rendimentos em quantidade de lignina recuperada, porém com baixo grau de pureza. Para CHÁVEZ-SINFONTES e DOMINE (2013), as ligninas obtidas dos licores de polpação kraft não são representativas quanto a estrutura da lignina natural.

Segundo LORA (2008), o processo de polpação adotado pelas fábricas de celulose irá determinar o tipo de lignina produzida. Uma linha exclusiva para obtenção da lignina pura não é um projeto economicamente viável para as indústrias de celulose. Uma alternativa é a redução do enxofre empregado no licor de cozimento e, conseqüentemente, a lignina obtida teria um menor grau de contaminante, maximizando o seu valor comercial.

4.4. Caracterização da lignina kraft

As estruturas da lignina devem ser caracterizadas a partir de amostras puras, ou seja, livres de carboidratos, extrativos e outros resíduos. A lignina deve ser obtida a partir de procedimentos que não alterem, ou que alterem minimamente, as propriedades físicas e químicas da lignina natural (SALIBA et al., 2001).

Para avaliação das ligninas kraft recuperadas de licores negros de processo de polpação com diferentes níveis de sulfidez, fez-se necessário caracterizá-las para obter informações quanto ao teor de polissacarídeos, de enxofre e outros resíduos em sua estrutura.

As amostras obtidas neste trabalho foram caracterizadas segundo as análises: espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), propriedade térmica da lignina (TG), teor de carboidratos (HPLC), análise elementar (C, H e N) e elementos inorgânicos presentes (Na, S e K). As técnicas empregadas são de grande importância, pois permitem acompanhar as mudanças estruturais das ligninas em diferentes níveis de sulfidez.

A espectroscopia na região do infravermelho ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) é uma técnica aplicada para caracterizar os constituintes das cadeias poliméricas, pois permite identificar os grupos funcionais. A faixa de comprimento utilizada nos estudos com lignina situa-se entre 4000 e 700 cm^{-1} . Essa técnica pode ser utilizada como ferramenta para compreender as estruturas isoladas da lignina, além de obter informações sobre os grupos funcionais, removidos e/ou adicionados durante o processo de isolamento (SARKANEN e LUDIWING,1971; citado por MARABEZI,2009). Na Tabela 8, estão apresentados os principais picos de absorção na região do infravermelho para lignina.

Tabela 8. Principais atribuições dos picos no infravermelho de lignina

Lignina kraft, banda, cm ⁻¹									Atribuições
0%	5%	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%	
2936,03	2936,11	2931,39	2936,11	2931,31	2936,41	2936,53	2937,42	2936,88	C – H alifáticos
2839,02	2838,68	2839,11	2838,91	2839,13	2839,11	2839,17	2838,72	2839,22	C - H alifáticos
1600,20	1599,18	1600,36	1600,13	1601,33	1600,09	1600,45	1600,23	1602,23	C = O cetonas conjugadas
1513,11	1513,11	1513,20	1513,21	1513,28	1513,25	1513,30	1513,12	1513,54	Vibrações de anéis aromáticos
1155,01	1551,68	1115,18	1515,16	1454,97	1454,56	1454,71	1454,60	1455,08	Vibrações de anéis aromáticos, C – H grupos metílicos, C – C de anéis aromáticos
1123,10	1122,99	1122,61	1122,18	1423,04	1422,88	1422,83	1422,82	1423,31	Vibrações de anéis aromáticos, C – H grupos metílicos, C – C de anéis aromáticos
1325,52	1325,15	1321,69	1325,10	1325,08	1324,62	1324,97	1324,48	1325,06	Deformação C – O anel siringil ou guaiacil condensado
1210,99	1210,18	1210,89	1152,18	1210,96	1210,24	1210,60	1210,48	1211,39	Estiramento C – O e C – C
1152,22	1152,91	1152,13	1110,35	1110,25	1109,62	1153,16	1109,91	1110,73	Deformação C – H do anel guaiacil, deformação C – H do anel siringil
1031,22	1030,91	1030,80	1030,38	1030,79	1030,38	1030,37	1030,35	1030,92	C – O álcoois secundários
913,61	913,10	913,15	913,21	913,33	913,46	913,08	-	-	Deformação C –H do anel guaiacil; deformação C – O do álcool primário
829,39	830,05	830,11	828,60	828,09	829,06	829,02	830,70	829,78	C – H aromáticos
							532,22	515,95	C – x (haletos orgânicos)

Onde: as bandas de atribuições foram descritas de acordo com SARKANEN e LUDWING (1971); SALIBA et al. (2001)

A caracterização dos picos de absorção no infravermelho é uma análise qualitativa por comparação de dados tabelados (SALIBA et al.,2001). Segundo MORAIS (1994), pelo fato da lignina ser um polímero amorfo e de grande complexidade estrutural, não é possível aplicar uma teoria de grupo para interpretar seus espectros na região do infravermelho.

Para TAI et al., (1990), as atribuições dos picos de absorção do espectro no infravermelho de lignina não são realizadas apenas por um espectro, mas por um estudo comparativo de espectros derivados e de modelos compostos.

As bandas de absorção da lignina são atribuídas a uma variedade de grupos. Esses diferentes grupos podem ser identificados na mesma banda de absorção, devido ao fato que a grande maioria desses grupos vibram em uma mesma frequência, que podem gerar erros na identificação dos grupos presentes na lignina (SARKANEN e LUDIWING,1971).

Na Figura 5, está apresentado o gráfico dos espectros das ligninas obtidas em diferentes níveis de sulfidez.

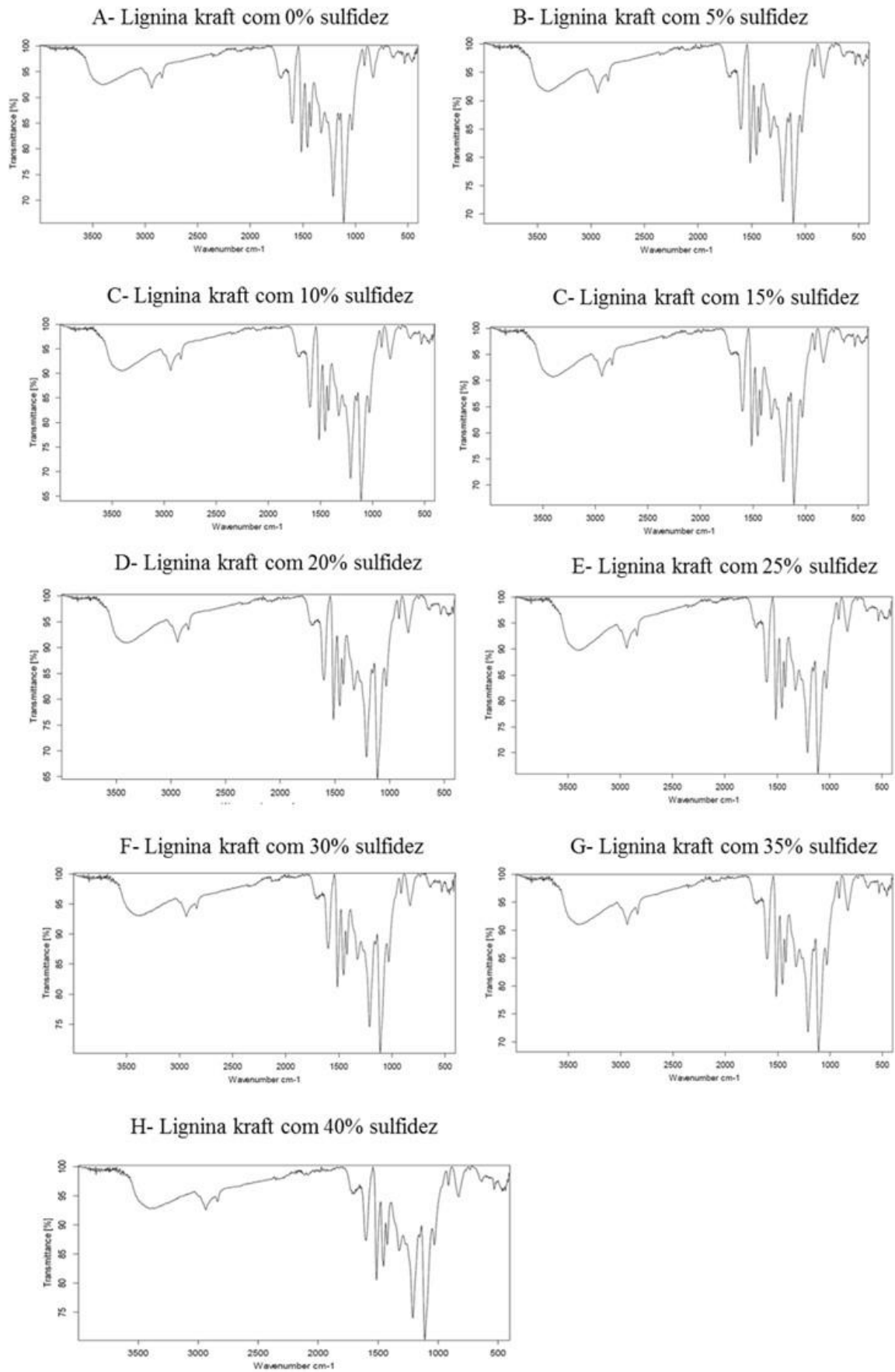


Figura 5. Espectro do infravermelho das ligninas obtidas em diferentes níveis de sulfidez

A análise dos dados apresentados na Tabela 8 em conjunto com os perfis de transmitância apresentados nas Figuras 5, mostram que a variação na sulfidez do licor negro kraft não leva a modificações estruturais na lignina kraft recuperada.

As ligninas recuperadas apresentaram grupos carbonilas nas bandas 1600 cm^{-1} . Esse é um dos grupos funcionais presentes na lignina que mais recebe atenção, pelo fato deles não reagirem durante as reações de sulfonação. As carbonilas conjugadas são mais difíceis para serem identificadas. Dependendo da região de absorção, elas podem originar grupos cetonas ou aldeídos. A partir das bandas 1595 cm^{-1} , os anéis aromáticos estão presentes, que também foram observados a presença da relação siringil-guaiacil. Nas ligninas com sulfidez 35 e 40%, foram observados elementos inorgânicos ligados ao carbono nas bandas 500 cm^{-1} .

A análise térmica é uma técnica importante para determinar as propriedades físicas e químicas dos polímeros. É uma técnica aplicada para medir as alterações físicas e químicas da substância em função da temperatura (HATAKEYAMA,1992). A termogravimetria (TG) mede a mudança de peso de uma substância em função do tempo ou temperatura (MENDHAM et al.2013).

A degradação térmica da lignina é resultado de complexas reações. Segundo SINGH (2005), a degradação térmica da lignina ocorre em três estágios. No estágio 1, ocorre a perda de umidade residual entre $100\text{ a }150\text{ }^{\circ}\text{C}$; o estágio 2 ocorre entre $200\text{ a }230\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido à presença de carboidratos; e o estágio 3 ocorre entre $300\text{ a }450\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde ocorre a degradação máxima da lignina.

Para MARABEZI (2009), a degradação térmica da lignina situa-se entre $200\text{ a }450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Acima de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorre o processo de pirólise da lignina, e a partir dessa temperatura ocorre a reação de decomposição ou de condensação dos anéis aromáticos. Na Figura 6, está apresentado o gráfico das curvas termogravimétricas da lignina oriundas de diferentes níveis de sulfidez.

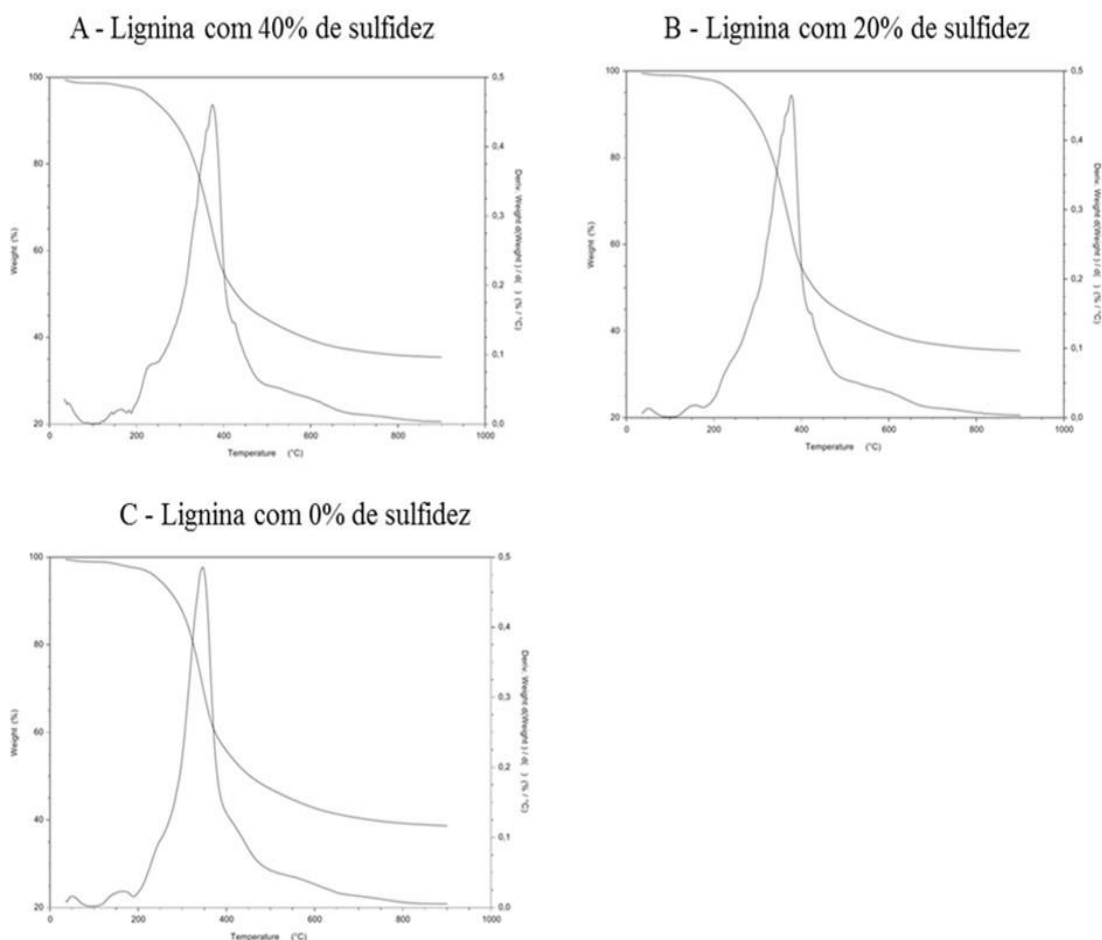


Figura 6. Curva termogravimétrica da lignina kraft

Observa-se que, nos gráficos, as ligninas obtidas apresentaram comportamentos térmicos semelhantes. Para as três amostras, a primeira degradação ocorreu até 155 °C, etapa atribuída à perda de umidade residual. A segunda etapa da degradação ocorreu a partir de 200 °C e se estendeu até 400 °C, onde se inicia a terceira etapa de degradação, onde ocorre a degradação dos anéis aromáticos.

Os resultados da análise de termogravimétricas obtidas nas ligninas kraft com 40, 20 e 0%, a perda de massa começa a partir de 155 °C devido ao fato das amostras estarem praticamente livres de umidade. Como as amostras apresentaram baixo teor de umidade, nessa primeira etapa ocorreu a eliminação de uma pequena parcela de umidade residual e de substâncias de baixo peso molecular.

A perda de massa significativa ocorreu a partir do momento que a temperatura atingiu 200 °C, início da pirólise da lignina, indicativo da presença de carboidratos nas amostras de lignina. A perda de massa segue até a temperatura atingir 600 °C onde há uma redução de quase 60% da massa inicial.

Segundo MARABEZI (2009), alguns processos de degradação de lignina ocorrem a temperaturas acima de 300 °C devido à ruptura das ligações presentes na lignina resultando na perda de monômeros de fenóis.

Os resultados apresentados na Figura 6 estão em consonância com as observações efetuadas em termos de análise de FTIR e indicam que a variação da sulfidez não levou a alterações significativas nas características físico-químicas das ligninas recuperadas.

Considerando-se a lignina kraft recuperada como um produto, a presença de contaminantes pode comprometer a sua utilização como matéria-prima em alguns processos químicos, como por exemplo a produção de adesivos. Entre os potenciais contaminantes da lignina recuperada estão os carboidratos que podem ou estar ligados à lignina ou terem sido precipitados durante o processo de recuperação da lignina. Visando avaliar a possível contaminação da lignina recuperada por carboidratos, as amostras de lignina obtidas neste trabalho foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Na Tabela 9, está apresentada a composição química das ligninas kraft em diferentes níveis de sulfidez.

Tabela 9. Composição química das frações de lignina kraft

Lignina kraft Sulfidez, %	Celulose, %	Hemicelulose, %
0	<LQ	<LQ
10	<LQ	<LQ
20	<LQ	<LQ
30	<LQ	<LQ
40	<LQ	0,68

Onde: <LQ – abaixo do limite de quantificação

Os resultados obtidos mostram que as ligninas kraft recuperadas apresentaram elevados graus de pureza em termos de componentes orgânicos não sendo observado efeito da sulfidez do licor negro sobre este parâmetro. Apenas nas ligninas com 40% de sulfidez foram observados valores para hemiceluloses, contudo o valor encontrado para esse componente orgânico não é representativo para interferir na estrutura da lignina kraft.

Segundo BILHALVA DOS SANTOS et al. (2014), as ligninas obtidas a partir da polpação kraft apresentam elevadas quantidades de inorgânicos. Considerando a ausência de polissacarídeos, entende-se que os principais contaminantes da lignina kraft são os componentes inorgânicos presentes nas cinzas.

Durante a análise de cromatografia, não foram identificados arabinose e glicose, apenas pequenas concentrações de xiloses. Na análise, também não foi identificada a presença de ácidos orgânicos tais como ácido glutárico, ácido glicólico, ácido fórmico e ácido acético.

Na Tabela 10, estão apresentados os teores de carbono (%), hidrogênio (%), nitrogênio (%), sódio (%), enxofre (%) e potássio (%), determinados nas ligninas kraft em diferentes níveis de sulfidez. A análise elementar foi realizada com objetivo identificar a presença de sódio e enxofre na estrutura e sua potencial relação com a sulfidez do processo de polpação. Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram não haver diferença estatística significativa para o teor de carbono e nitrogênio nas amostras de lignina; para o teor de hidrogênio observa-se diferença estatística significativa ao nível de 5% de probabilidade, no entanto não foi possível o ajuste de modelos de regressão polinomial com coeficientes de correlação elevados ($>0,7$).

Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram que não se detectou potássio nas amostras de lignina recuperada; quanto ao teor de sódio os resultados mostram concentrações muito baixas e sem correlação com a sulfidez do licor de cozimento.

Com relação ao teor de enxofre nas ligninas recuperadas observa-se diferença estatística significativa entre as amostras em função da sulfidez e sendo possível de ajustar um modelo de regressão polinomial conforme apresentado a seguir (7).

$$\text{Teor de enxofre} = 0,0995439 + 0,401725\sqrt{\text{Sulfidez}} \quad R^2 = 0,9837 \quad (7)$$

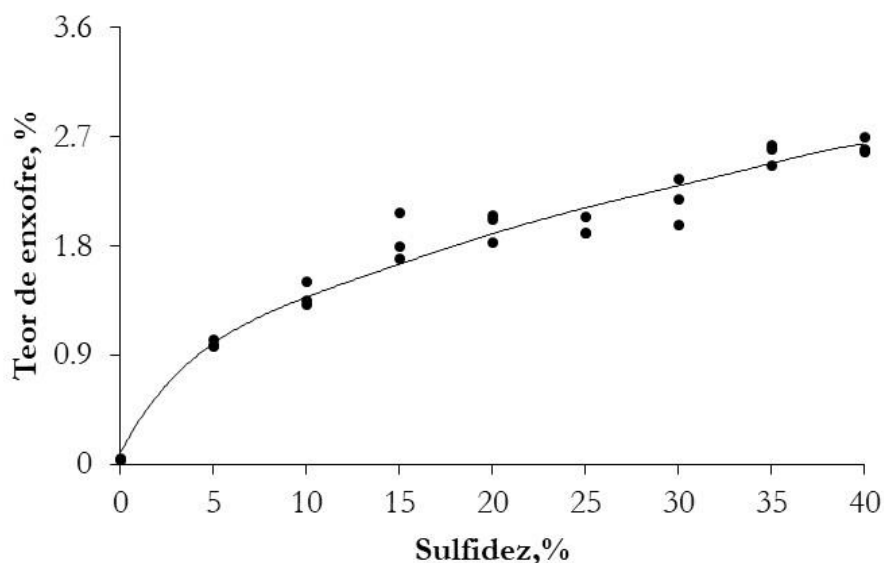


Figura 7. Teor de enxofre das ligninas kraft em relação a sulfidez do licor branco

Tabela 10. Análise elementar da lignina kraft em diferentes níveis de sulfidez

Lignina kraft sulfidez, %	Carbono, %	Hidrogênio, %	Nitrogênio, %	Sódio, %	Enxofre, %	Potássio, %
0	59,58 ^{ns}	5,81*	0,13 ^{ns}	0,50*	0,04*	<LQ
5	60,80 ^{ns}	5,65*	0,13 ^{ns}	0,09*	0,99*	<LQ
10	57,51 ^{ns}	5,63*	0,14 ^{ns}	0,05*	1,39*	<LQ
15	62,27 ^{ns}	5,66*	0,15 ^{ns}	0,07*	1,85*	<LQ
20	64,88 ^{ns}	5,91*	0,14 ^{ns}	0,06*	1,97*	<LQ
25	57,94 ^{ns}	5,66*	0,13 ^{ns}	0,01*	1,95*	<LQ
30	56,21 ^{ns}	5,59*	0,16 ^{ns}	0,01*	2,16*	<LQ
35	59,16 ^{ns}	5,59*	0,14 ^{ns}	0,01*	2,56*	<LQ
40	60,38 ^{ns}	5,51*	0,21 ^{ns}	0,02*	2,62*	<LQ

* - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\rho \leq 0,05$); ns - não significativo ($\rho > 0,05$) <LQ – abaixo do limite de quantificação

Os resultados obtidos com a análise elementar para lignina kraft mostram que o carbono é o componente principal. Isso é de grande importância, pois o teor de carbono está relacionado com poder calorífico. Os teores de carbonos obtidos nas ligninas kraft estão próximos aos reportados nas literaturas, assim como os teores de hidrogênio. Os teores de nitrogênio estão um pouco mais elevados do que os descritos na literatura. CARROTT et al. (2008) obteve valores maiores para teor de nitrogênio.

Para MANSOURI e SALVADÓ (2006), o teor de nitrogênio está relacionado à presença de contaminantes e o ideal é que esse teor esteja abaixo de 0,02%. CARROTT et al. (2008) afirma que ligninas com maior relação carbono/hidrogênio são mais propícias a serem empregadas para produção de energia. Ademais, um baixo teor de contaminantes, principalmente enxofre, se faz essencial e vale ressaltar que durante a degradação térmica pode-se liberar SO_2 para a atmosfera (SANTANA JÚNIOR, 2018).

Para CABALLERO et al., (1997), é quase impossível obter uma lignina livre de contaminantes, pois o processo de recuperação é bastante agressivo para a sua estrutura. Alguns autores apontam que as ligninas com maior grau de pureza são as ligninas obtidas do licor negro da polpação soda, porém o processo de recuperação da lignina do licor e a recuperação ácida com H_2SO_4 , portanto os contaminantes, não podem ser atribuídos apenas aos reagentes do processo de polpação. Cabe destacar que neste trabalho, no processo de acidificação do licor negro kraft utilizou-se gás carbônico (CO_2) e ácido clorídrico. Desta forma pode-se afirmar que os teores de enxofre observados nas amostras de lignina recuperada se devem basicamente a sulfidez empregada no processo de polpação.

Segundo LOURENÇON et al. (2015), as ligninas precipitadas com pH acima de 3 podem apresentar um elevado valor de sódio, pois o sódio na lignina é derivado do processo de polpação.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que a sulfidez do licor branco no processo kraft:

- É uma variável que influencia o processo de polpação de forma geral;
- Não altera significativamente o teor de sólidos totais, orgânicos e inorgânicos do licor negro
- Não altera a concentração de lignina dissolvida no licor negro;
- Não altera o rendimento do processo de recuperação de lignina kraft;
- Não altera as características físico-químicas das ligninas recuperadas;
- Não altera o teor de contaminantes orgânicos das ligninas recuperadas;
- Não altera os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, sódio e potássio das ligninas recuperadas;
- Altera o teor de enxofre nas ligninas recuperadas apresentando correlação positiva.

REFERÊNCIAS

- ADLER, E. Lignin chemistry - past, present and future. **Wood Sci Technol**, v.11, n., p.169-218, 1977.
- ALÉN, R. **Structure and chemical composition of wood**. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. (Ed.) Forest products chemistry. Helsinki, Finland, 2000. (Papermaking Science and Technology, Series Book 3, Chapter 1, p.12-56) BIERMANN, C.J. Handbook pulping and papermaking. 2.ed. USA: Academic Press, 1996.
- ALMEIDA, F.S. **Influência da carga alcalina no processo de polpa lo-solids® para madeira de eucaliptos**. 2003. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.
- ARGYROPOULOS, D. S.; SUN, Y.; PALUŠ, E. Isolation of Residual Kraft Lignin in High Yield and Purity. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 28, p. 5, 2002.
- ASSUPÇÃO, R.M.V. PINHO, M.R.R. CACHEN, R. PHILLIP, P. **Polpação química**. In: D’ALMEIDA, M.L.O. Celulose e Papel. SENAI, IPT, 1988. V 1. Cap.6. p.169-319.
- BASSA, A. **Processo de polpação kraft convencional e modificado com madeira de *E.grandis* e híbrido (*E.grandis* x *E.urophylla*)**. 2002. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.
- BAUER, S., SOREK, H., MITCHELL, V.D., IBÁÑEZ, A.B.; WEMMER, D.E. Characterization of miscanthus giganteus lignin isolated by ethanol organosolv process under reflux condition. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2012. p. 8203-8212.
- BILHALVA DOS SANTOS, P., ERDOCIA, X.; GATTO, D.A., LABIDI, J. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Ind. Crop Prod.** 55, 149–154, 2014.
- BLAIN, T. J. Anthraquinone pulping fifteen years later. **Tappi Journal**, v. 3, p. 137–146, 1993. BRASIL.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E.G. **Química da madeira**. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo, 1985.
- BROWNING, B. L. **Chemistry of wood**. New York: Interscience Publishers, 1963.
- CABALLERO, J. A.; FONT, R.; MARCILLA, A. Pyrolysis of kraft lignin: Yields and correlations. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 39, n. 2, p. 161–183, 1997.
- CAMPOS, E. S. C.; FOELKEL, C. Evolução tecnológica do setor de celulose e papel no Brasil. 1 ed. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel – **ABTCP**. São Paulo, 2017.
- CARDOSO, G. V. et al. Efeito do teor de lignina da madeira de *Eucalyptus globulus* labill no desempenho da polpação kraft. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 1, p. 133–147, 2011a.
- CARDOSO, M. S.; GONÇALEZ, J. C. Aproveitamento da casca do coco-verde (*Cocos nucifera* L.) para produção de polpa celulósica. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 1, p. 321–330, 2016.
- CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E.D.; PASSOS, M; A. Chemical composition and physical properties of black liquor and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mill. **Fuel**. v 88. p 756-763. 2009.

- CARDOSO, M.; OLIVEIRA, É. D. D.; PASSOS, M. L. Licor negro de eucalipto kraft proveniente de indústrias brasileiras: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação. **O Papel**, p. 14, 2006.
- CAROLINE, P. Biorrefinaria se aproxima do setor. **O Papel (Brazil)**, p. 7, 2013.
- CARROTT, P. J. M. et al. Reactivity and porosity development during pyrolysis and physical activation in CO₂ or steam of kraft and hydrolytic lignins. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 264–271, 1 Jul. 2008.
- CARVALHO, D. M.; SILVA, M. R. ; COLODETTE J. L. Efeito da qualidade da madeira no desempenho da polpação kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 24, n. 3, p. 677-684, jul.-set., 2014.
- CARVALHO, M.G.V.S. 1999. Tese de Doutorado. **Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus***. Universidade de Coimbra, Coimbra, 1999.
- CASEY, J.P. CASEY'S reports on paper and the paper industry: report n.1- **Chemical and Mechanical Pulp**. New York, Marcel Dekker, 1984, 136p.
- CASEY, J.P. **Pulp and paper chemistry and chemical technology**. 3.ed. New York: Wiley Interscience, 1980.
- CHÁVEZ-SIFONTES, M.; DOMINE, M. E. Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial lignin, structure and applications: depolymerization methods for obtaining aromatic derivatives of industrial interest. **Avances en Ciencias e Ingeniería**, v. 4, n. 4, p. 15–46, 2013.
- CHUNG, Y., OLSSON, J.V., LI, J.R., CURTIS, W.F., WAYMOUTH, R.M., BILLINGTON, S.L., SATTELY, E.S. A renewable lignin-lactide copolymer and application in biobased composites. **Sustainable Chem. Eng.** 1, 1231–1238. 2013.
- COSTA, J. A. Dissertação de Mestrado. 2011. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus urograndis*, plantado no distrito federal, para produção de celulose kraft**. Universidade de Brasília - UNB, 2011.
- D'ALMEIDA, M.L.O. **Caracterização química e físico-química de materiais lignocelulósicos**. In: D'ALMEIDA, M.L.O. (Ed) **Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2 ed. São Paulo, IPT-Senai, 1988.
- D'ALMEIDA, M. L. O.; KOGA, M. E. T.; FERREIRA, D. C.; PIGOZZO, R. J. B.; CHERUBIN, M. J. **Composição química da madeira e matérias primas fibrosas**. Celulose: Área Celulose e Papel. São Paulo, SENAI-SP, 2013. p 11-35.
- DE PAULA, K. R. TCC .2017. **Análise da sulfidez no processo kraft em uma indústria de celulose**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e aplicações de análises térmicas**. Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos, p. 48, 2012.
- DOS SANTOS, F.; CURVELO, A. A. S. Utilização de Ligninas em Resinas Fenólicas. 1. Preparação de Novolacas a Partir de Lignossulfonatos*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 10, 1999.

- DUARTE, F. A. S. 2007. Dissertação de Mestrado. **Avaliação da madeira de *Betula pendula*, *Eucalyptus globulus* e de híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* destinadas à produção de polpa celulósica kraft.** Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.
- FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions.** New York : Waster & Grugter, 1984. 613p.
- FENGEL, D.; WEGENER, G.; FECKL, J. **Holzforschung**.35.51-57.1981.
- FOELKEL, C. E. B. As biorrefinarias integradas no setor brasileiro de fabricação de celulose e papel de eucalipto. **Eucalyptus Online BooK & Newsletter**, p. 270, 2016.
- FRAGA, D.G.; SILVA JR.F.G.; GONÇALEZ, J.C. Avaliação da polpação soda de Pinus taeda com adição de antraquinona. In: Congresso Iberoamericano de Investigación em Celulose y Papel, 1.2002, Campinas, **Anais.Campinas**, USP.Escola Politécnica,2002.
- GOLDSCHIMIDTS, O.; **Ultraviolet Spectra Lignin: Occurrence. Formation structure and reaction.** in: SARKAKEN, K.V; LUDWING, C.H (Eds). New York: Wiley interscience, 1971.p.241-266.
- GOMES, R. M. Tese de Doutorado. 2019. **Impacto da sulfidez em processos kraft de polpação.** Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba – SP,2019.
- GOMIDE, J. L. **Polpa de celulose: química dos processos alcalinos de polpação.** Viçosa, 1979.
- GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método de Klason Modificado. **O Papel**, São Paulo.V.47.n.8; P.36-38,1986.
- GORDOBIL, O.; DELUCIS, R.; EGUÉS, I.; LABIDI, J. Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties. **Industrial Crops and Products**.v.72. 46–53 p.2015.
- GOSELINK, R. J. A. et al. Characterisation and application of Nova Fiber lignin. **Industrial Crops and Products**. 2004.
- GOUVÊA, A. D. F. G.; CARVALHO, A. M. M. L.; SILVA, C. M.; CARNEIRO, A. D. C. O.; TRUGILHO, P. F.; FREITAS, F. P.; VALADARES, L. B.; GOMES, C. M.; COSTA, E. B. Estudo da adição da lignina kraft nas propriedades mecânicas dos briquetes de resíduos da indústria moveleira study. **Ciência Florestal**, v. 27, n. 3, p. 1029–1036, 2017.
- GRACE, T.M. Chemical recovery from concentrated liquor. In: HOUGH, G.W. Chemical Recovery In The Alkaline Pulping Process. Atlanta.**TAPPI**.1985.chap.4.p.87-190.
- GULLICHSEN, J., FOGELHOLM, J., **“Chemical Pulping”**, 1ed. Finnish Paper Engineers Association, Helsinki, 1990, 1180p.
- HATAKEYANA, H. **Thermal analysis.** In: Methods in lignin chemistry. New York: Springer- Verlag, 1992, 578p.
- HEININGEN, A. V. Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery. **Pulp & Paper**, p. 6, 2006.
- HOUG, G.W. **Principles of chemical recovery.** In: Chemical Recovery In The Alkaline Pulping Process. Atlanta. TAPPI, 1985, chap.2, p.9-13.

- IBRAHIM, M. N. M.; YUSOF, N. N. M.; HASHIM, A. Comparison studies on soda lignin and soda-anthraquinone lignin. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, v. 11, n. 1, p. 206–212, 2007.
- JARDIM, J. M. et al. Avaliação da qualidade e desempenho de clones de eucalipto na produção de celulose. **O Papel (Brazil)**, v. 78, n. 11, p. 122–129, 2017.
- JERÔNIMO, H. L.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B. Adição de antraquinona na polpação alcalina de *Eucalyptus saligna*. **Ciencia Florestal**, v. 10, p. 31–37, 2000.
- JUNG, H.J.G., HIMMELSBACH, D.S. Isolation and characterization of wheat straw lignin. **J Agric Food Chem**, v.37, p.81-87, 1989.
- JÚNIOR, F. P.; ROCHA, J.A, B.; NERY, T. B.R. processo de extração e caracterização térmica da lignina kraft. Em: IV workshop de pesquisa tecnologica e inovação PTI, SALVADOR -BA. **Anais...** Salvador -BA: 2014.
- KLEPPE, P.J.Kraft pulping.**Tappi Journal**, Atlânta, v.53, n.1, p.35-47, 1970.
- KOCH, G.**Raw material for pulp**.In: Sixta, H. (Ed).Handbook of pulp.Alemanha, Wiley-VCH, 2006.
- LIN, S.Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. New York: Springer- Verlag, 1992. 578 p.
- LOMBARDI, L.R.; LUIZ, A.C. Avaliação da sulfidez do licor branco na qualidade da celulose kraft. **O Papel (Brazil)**, v. 78, n. 7, p. 76–80, 2017.
- LONGUE JÚNIOR, D. et al. Efeito dos sólidos dissolvidos da madeira no desempenho do processo kraft. **Scientia Forestalis**, v. 84, p. 405–413, 2009.
- LORA, J.. Industrial comercial lingins: Sources, properties and applications. En M. Naceur Belgacem, & A. Gandini, Monomers, Polymers and Composites from **Renewable Resources** . Amsterdam: Elsevier B.V. 2008.p. 225-241
- LORA, J.H., GLASSER, W.G. Recent application of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. **J. Polym. Environ.** 10, 39–48.2002.
- LOURENÇON, T. V. et al. Hardwood and softwood kraft lignins fractionation by simple sequential acid precipitation. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 82–88, 5 Nov. 2015.
- MAGALHÃES, M. A. D.; VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. C. O.; DA SILVA, C. M. S.; FIALHO, L. D. F.; FIGUEIRÓ, C. G.; FERREIRA, J. C . Adição de lignina Kraft à resina fenólica para a fabricação de compensados. **Brazilian Journal of Wood Science**, v. 10, n. 2, p. 142–149, 2019.
- MANSOURI, N. E. E.; SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 24, n. 1, p. 8–16, 1 Jul. 2006.
- MARABEZI, K. 2009.Dissertação de Mestrado. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação de teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço ou palha de cana - de açúcar**. Instituto de Química. Universidade de São Paulo,2009.
- MARCOS DA SILVA, L. et al. Avaliação da atividade de lacase para aplicação em modificação enzimática de lignina. Em: Evento de XVII EVInCI iniciação científica da Embrapa Florestas, Colombo - PR. **Anais...** Colombo - PR: 2018.

- MARINS, G. D. Dissertação de Mestrado. 2012. **Caracterização do licor negro de eucalipto para avaliação do potencial de incrustação em evaporadores.** Universidade Estadual de Campinas.Campinas -SP,2012.
- MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M.J.K. **Análise química quantitativa.**VOGEL.6 ed. 488 p.2013.
- MENESES, R.F. **Modelagem do sistema de recuperação do licor de cozimento na produção de celulose.** 2005. Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- MIMMS, A.; KOCUREK, M.J.PYATTE, J.A.; WRITTE, E.E. Kraft pulping –A compilation of note.**Tappi press**,Atlanta,1993.
- MORAIS, D. C. D.; RODRIGUES, D. S. M.; COLODETTE, J. L. Efeito da qualidade da madeira no desempenho da polpação kraft wood quality effect on kraft pulping performance. **São Silvestre**, v. 84, n. 3, p. 677–684, 2014.
- MORAIS, S.A.; NASCIMENTO, E.A.; PILÓ-VELOSO, D. Determinação do grau de condensação e do número de grupos metoxila por unidade monomérica de Ligninas do *Eucalyptus grandis* por espectroscopia FTIR. **Química Nova**, v. 17, p. 5-8, 1994.
- MORAIS, S.A.L.199.Tese de Doutorado. **Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis*: isolamento, quantificação e análise estrutural.** Belo Horizonte - UFMG/ICE_x,1992.
- PALMEIRAS, L. P. S.2010. Dissertação de Mestrado. **Quantificação de metanol celulósico obtido a partir de licor negro de processos kraft de polpação.** Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba - SP.2010.
- PHILIPP, P.I; D’ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e Papel:** Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica. 2ª ed. Vol I. São Paulo. Ed. SENAI/IPT, 559 p. 1988.
- ROBERT, D.R., MICHEL, B., GELLERSTEDT, G., LINDFORS, L., 1984. Structural changes in lignin during Kraft cooking. Part 3. On the structure of dissolved lignins. **J. Wood Chem. Technol.** 4 (3), 239–263.TAPPI standard T-13, 2005.
- RYDHOLM, S.A. **Pulping processes.** New York: Interscience, 1965. 1269 p.
- SALIBA, E.O.S. RODRIGUEZ, N.M. MORAIS, S.A.L. PILÓ-VELOSO, D.Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural** vol.31 n. 5 Santa Maria. 2001.
- SANTANA JÚNIOR, J. A. 2018. Tese de Doutorado.**Efeito catalítico de zeólita zsm-5 e ácido níobico hy-340 na pirólise e hidropirólise de ligninas kraft industriais.** Universidade Federal de Uberlândia.2018.
- SANTOS, C. R. 2000. Dissertação de Mestrado. **Métodos não-convencionais para determinação de celulose como parâmetro de seleção de árvores matrizes visando a produção de polpa kraft-AQ.** Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiros”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.
- SANTOS, S.R.2005. Dissertação de Mestrado. **Influência da qualidade da madeira de híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e processo kraft de polpação na qualidade da polpa.**

Universidade do Estado de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba – SP, 2005.

SARKANEN, K. V.; HRUTFIORD, B. F.; JOHANSON, L. N.; GARDNER, H. S. Kraft odor. **Tappi Journal**, v. 53, n. 5, p. 766–783, 1970.

SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. (Eds.) **Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions**. New York: Wiley-Interscience, 1971. P.241-266.

SCAN N 33:94 SCANDINAVIAN STANDARD. SCAN N 33:94, Residual alkali (Hydroxide ion content); in black liquor Stockholm Scandinavian Pulp, Paper and Board testing committee, 1994.

SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de *Corymbia citriodora*, *Corymbia torelliana* e seus híbridos visando à produção de celulose kraft branqueada**. 2015. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

SEGURA, T. E.S.; SILVA JÚNIOR, F. G. Influência do fator H e da carga alcalina na polpação kraft de *Corymbia citriodora*. Em: VI Simpósio de Pós-Graduação em Ciências Florestais II Simpósio de Ciência e Tecnologia da Madeira, **Anais...**2010.

SEGURA.T.E.S.; ZANÃO, M.; SILVA JÚNIOR, F.G. Potencial da madeira de acácia para produção de polpa celulósica kraft. In: Encontro Nacional de Tecnicelpa.21.VI CIADICYP 2010.Lisboa, **Anais**.Lisboa: Tecnicelpa,2010.

SILVA JÚNIOR, F. G. Tese de Doutorado.1997. **Polpação kraft do eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactante**. Universidade Estadual de Campinas.Campinas -SP,1997.

SILVA JÚNIOR, F.G. **Efeito do ritmo de produção sobre a eficiência de processos modificados de polpação para *Eucalyptus grandis* e *Populus tremuloides***. 2005. 144 p. Tese (Livre Docência) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SILVA, E. A. B.; ZABKOVA M.; ARAÚJO, J.D.; CATETO, C.A.; BARREIRO, M.F.; BELGACEM, M.N.; RODRIGUES, A.E. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 9, p. 1276–1292, 1 Set. 2009.

SILVA, F.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA FILHO, A. C. Efeito da redução da sulfidez com adição de antraquinona nas emissões poluentes e na qualidade da polpa kraft de eucalipto. **O Papel**, São Paulo, p. 77–87, 2002.

SILVA, F. J.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA FILHO, A. C. Efeito da sulfidez com condições de antraquinona, nas emissões de poluentes e na qualidade da polpa kraft de eucalipto. Artigo Técnico. **O Papel**. Março, 2002.

SILVA, L. M.; ZANONI, P. R. S.; CLARO, F. C. Avaliação da atividade de lacase para aplicação em modificação enzimática de lignina. In: Evento de XVII EVINCI. Iniciação científica da Embrapa Florestas. **Anais**. Colombo-PR, 2018.

SINGH P. M., ANAYA A. **Effect wood species on corrosion behavior of carbon steel and stainless in black liquors**. Corrosion Science. Georgia Institute of Technology, 2007. P.497- 509.

- SINGH, R.; SINGH, S.; TRIMUKHE, K. D.; PANDARE, K. V.; ASTAWADE, K. B.; GOKHALE, D. V.; VARMA, A. J. Lignin–carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: Preparation, purification, and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 57–66, 2005.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and application**. London: Academic Press, 1993. 293 p.
- SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. Vancouver: Angus Wide Publ., 1994. TAPPI.
- SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA JUNIOR, N. Fibras de carbono a partir de lignina: uma revisão da literatura Carbon fiber from lignin: a literature review. **Revista Matéria**, v. 20, p. 100–114, 2015.
- STRASSBERGER, Z.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery. **The Royal Society of Chemistry**, v. 4, p. 9, 2014.
- TAI, D.S.; CHEN, C.L.; GRATZL, J.S. Lignins: isolation methods and chemical characterization. **Wood Chemistry Technology**, v. 10, p. 917-928, 1990.
- Technical association of pulp and paper industry. Teste Methods. Atlanta: **TAPPI Press**.2007.2.V.
- TORNIAINEN, J. Chemical and physical analysis of black liquors. **Internacional Chemical Recovery Conference**, 2007.
- TOUCINI, R. **Processos de polpação, lavagem, depuração e secagem da polpa**. In: Celulose/SENAI - SP. São Paulo: Senai -SP Editora, 2013. p. 59–126.
- TRAN, H.; VAKKILAINEN, E. **The kraft chemical recovery process**. ResearchGate.2016.
- TRUGILHO, F.P.; LIMA, T. J.; MENDES, L.M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Cerne**, p. 9, 1996.
- VASCONCELOS, F. S. B. **Avaliação do processo superbatches em de polpação de *Pinus taeda***. 2005. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.
- VENTORIM, G.; CARASCHI, C. J. A influência dos ácidos hexenurônicos no rendimento e na branqueabilidade da polpa kraft. **Quim. Nova**, v. 32, n. 2, p. 373–377, 2009.
- VENTORINE, G.; OLIVEIRA, K. D.; COLODETTE, J. L.; COSTA, M. M. da. Influência do número Kappa, dos ácidos hexenurônicos e da lignina no desempenho da deslignificação com oxigênio. **Scientia Forestalis**, v. 76, p. 87–97, 2006.
- VIVIAN, M. A.2015.Tese de Doutorado. **Aumento da eficiência do processo kraft de polpação a partir de pré – tratamento de cavacos de madeira de eucalipto**. Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba – SP,2015.
- VIVIAN, M. A.; SILVA JÚNIOR, F. G. Efeito do pré-tratamento dos cavacos da madeira de eucalipto com xilenosulfonato de sódio (SXS) na qualidade da polpa celulósica kraft **Scientia Forestalis**, v. 46, p. 10, 2018.
- WARNER, J. C.; CANNON, A. S.; DYE, K. M. “Green chemistry”. **Environmental Impact Assessment Review**, New York, v. 24, p. 775–799, 2004.

| APÊNDICES

APÊNDICE A. Condições de cozimentos, para obtenção de polpa com número kappas $18 \pm 0,9$ e AER entre 9 e 12 g.L⁻¹

Tabela 11. Condições de cozimentos

Sulfidez (S%)	AEA % com o NaOH	AAA%	Temperatura (°C)	Tempo (min)
0	20,0	20,0	159	240
5	18,5	19,0	154	240
10	18,0	18,9	150	240
15	17,0	18,5	148	240
20	17,0	18,9	147	240
25	16,5	18,9	146	240
30	16,5	19,4	145	240
35	16,5	20,0	144	240
40	16,5	20,5	144	240

Onde: AEA = carga de álcali efetivo aplicado; AAA = carga de álcali ativo aplicado

Apêndice B. Ligninas kraft de eucalipto recuperadas em diferentes níveis de sulfidez



➔ Lignina kraft S%, 40

➔ Lignina kraft S%, 35

➔ Lignina kraft S%, 30



➔ Lignina kraft S%, 25

➔ Lignina kraft S%, 20

➔ Lignina kraft S%, 15



➔ Lignina kraft S%, 10

➔ Lignina kraft S%, 5

➔ Lignina kraft S%, 0

Figura 8. Lignina kraft

APÊNDICE C. Análises de variância**Tabela 12.** Análise de variância do número kappa

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	0,7536	0,7536	0,09420	0,32	0,949 ^{ns}
Erro	18	5,3276	5,3276	0,29598		
Total	26	6,0812				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 13. Análise de variância do álcali ativo, base NaOH, %

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	12,1630	12,1630	1,52037	513,13	0,000*
Erro	18	0,0533	0,0533	0,00296		
Total	26	12,2163				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 14. Análise de variância do álcali efetivo, base NaOH, %

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	35,6667	35,6667	4,45833	_*	_*
Erro	18	0,0000	0,0000	0,0000		
Total	26	35,6667				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 15. Análise de variância da temperatura, °C

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	612,667	612,667	76,5833	_*	_*
Erro	18	0,000	0,000	0,0000		
Total	26	612,667				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 16. Análise de variância do fator H

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	1675861	1675861	239483	2399,67	0,000*
Erro	18	1571	1571	87		
Total	26	1677433				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 17. Análise de variância do rendimento bruto, %

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	56,88	56,88	7,110	2,77	0,035*
Erro	18	46,5	46,25	2,570		
Total	26	103,13				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 18. Análise de variância do pH final

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	0,20516	0,20516	0,025645	7,22	0,000*
Erro	18	0,6393	0,6393	0,003552		
Total	26	0,26910				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 19. Análise de variância de álcali efetivo residual, g.L⁻¹, base NaOH

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	21,690	21,690	2,7112	5,56	0,001*
Erro	18	8,781	8,781	0,4878		
Total	26	30,470				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 20. Análise de variância do teor de sólidos totais

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	11,796	11,796	1,4745	5,87	0,001*
Erro	18	4,519	4,519	0,2511		
Total	26	16,315				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 21. Análise de variância do teor de sólidos inorgânicos

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	8,614	8,614	1,0768	1,89	0,124 ^{ns}
Erro	18	10,230	10,230	0,5383		
Total	26	18,844				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 22. Análise de variância do teor de sólidos orgânicos

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	14,268	14,268	1,7835	4,75	0,003*
Erro	18	6,754	6,754	0,3752		
Total	26	21,023				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 23. Análise de variância da lignina dissolvida no licor negro, g.L⁻¹

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	229,8	229,8	28,73	1,57	0,203 ^{ns}
Erro	18	329,5	329,5	18,30		
Total	26	559,3				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 24. Análise de variância do teor de cinzas, %

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	0,9316	0,9316	0,11645	1,52	0,218 ^{ns}
Erro	18	1,3769	1,3769	0,07650		
Total	26	2,3086				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 25. Análise de variância do rendimento da lignina kraft, %

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	4,194	4,194	0,5242	2,62	0,043*
Erro	18	3,598	3,598	0,1999		
Total	26	7,792				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 26. Análise de variância do teor de lignina insolúvel, %

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	4	295,7	295,7	73,92	2,64	0,098 ^{ns}
Erro	10	280,5	280,5	28,05		
Total	4	576,2				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 27. Análise de variância do teor de lignina solúvel, %

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	4	0,6259	0,6259	0,15648	1,63	0,241 ^{ns}
Erro	10	0,9580	0,9580	0,09580		
Total	4	1,5839				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 28. Análise de variância do teor de lignina total, %

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	4	252,8	252,8	63,21	2,48	0,112 ^{ns}
Erro	10	255,1	255,1	25,51		
Total	4	507,9				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 29. Análise de variância do teor de carbono

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	165,5	165,5	20,69	0,86	0,562 ^{ns}
Erro	18	430,8	430,8	23,93		
Total	26	596,3				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 30. Análise de variância do teor de hidrogênio

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	0,3493	0,3493	0,043665	4,54	0,004*
Erro	18	0,1733	0,1733	0,009628		
Total	26	0,5226				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 31. Análise de variância do teor de nitrogênio

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	0,01521	0,01521	0,001902	1,91	0,121 ^{ns}
Erro	18	0,01793	0,01793	0,000996		
Total	26	0,03315				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 32. Análise de variância do teor de sódio

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	0,5738	0,5738	0,07173	4,82	0,003*
Erro	18	0,2680	0,2680	0,01489		
Total	26	0,8418				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)

Tabela 33. Análise de variância do teor de enxofre

Fonte	GL	SQ	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F.	Valor - p
Sulfidez, %	8	15,9206	15,9206	1,99007	153,07	0,000*
Erro	18	0,2340	0,2340	0,01300		
Total	26	16,1546				

Onde: * - significativo ao nível de 5% de probabilidade ($\alpha \leq 0,05$); ns - não significativo ($\alpha > 0,05$)