

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

**LIGNINA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE PAPEL E CELULOSE APLICADA  
COMO FLOCULANTE NO TRATAMENTO DE EFLUENTES**

**Fernanda Vieira de Farias**

**Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia**

**Rio Claro (SP)**

**2017**

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

FERNANDA VIEIRA DE FARIAS

LIGNINA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE PAPEL E  
CELULOSE APLICADA COMO FLOCULANTE NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da  
Universidade Estadual Paulista Júlio de  
Mesquita Filho, para obtenção do grau de  
Engenheira Ambiental

Rio Claro - SP

2017

628.092 Farias, Fernanda Vieira de  
F224L Lignina proveniente da produção de papel e celulose  
aplicada como floculante no tratamento de efluentes /  
Fernanda Vieira de Farias. - Rio Claro, 2017  
40 f. : il., figs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Ambiental) -  
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas

Orientador: Marcelo Loureiro Garcia

1. Engenharia ambiental. 2. Flocculação. 3. Efluente. 4.  
Turbidez. I. Título.

FERNANDA VIEIRA DE FARIAS

LIGNINA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE PAPEL E  
CELULOSE APLICADA COMO FLOCULANTE NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES

Trabalho de Formatura apresentado ao  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas -  
Câmpus de Rio Claro, da Universidade  
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,  
para obtenção do grau de Engenheiro  
Ambiental.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia (orientador)  
Departamento de Petrologia e Metalogenia / UNESP/ Rio Claro

Dra. Lauren Nozomi Marques Yabuki  
Centro de Estudos Ambientais / UNESP / Rio Claro

Eng. Amb. Claudio Cezar Souza Jr  
Empresa de Engenharia Ambiental / Rio Claro

Rio Claro, 27 de Junho de 2017.

Fernanda Vieira de Farias

Marcelo Loureiro Garcia

## **Agradecimentos**

A Deus, pelo cuidado diário pela minha vida!

Aos meus pais, que sonharam e batalharam junto comigo ao longo de todo esse tempo!

Ao meu big brother, que sempre me incentivou a ir em frente!

Aos amigos que fiz ao longo da caminhada, que dividiram comigo momentos de desespero, mas também celebraram muitas conquistas!

À Lakehead University, que me proporcionou a execução desse trabalho, especialmente ao Dr. Fatehi e Dr. Jackelyn Price pelos ensinamentos transmitidos.

Aos meus parceiros de laboratório, Diogo e Ana.

Ao Prof. Dr. Marcelo Loureiro Garcia, por me orientar na elaboração e apresentação desse projeto.

À banca examinadora, que aceitou o convite para avaliar esse trabalho

A todos os outros, que não menos importante, fizeram com que eu chegasse até aqui e torcem pelo meu sucesso!

*“If you can dream it,  
you can do it”*

Walt Disney

## RESUMO

A produção de papel e celulose vem crescendo ao longo dos anos, e está diretamente ligada ao padrão de vida da população. A relação entre qualidade do papel e quantidade de lignina é inversamente proporcional, com um uso abusivo de químicos responsáveis pelo clareamento das fibras e a remoção de lignina. Isso gera uma produção em larga escala desse composto que se coloca entre um dos mais abundantes do planeta, e nesse contexto, estudos vem sendo direcionados na criação de alternativas para o seu uso, desde sua aplicação como resinas e adesivos, até na produção de energia como combustível da reação.

Nesse trabalho apresentamos o potencial flocculante de amostras de lignina com cargas iônicas iguais a +0,33 , +0,54 , +1,21 e +1,36 mEq/g, proveniente do processo de produção de kraft, comparando sua eficiência através de dois métodos: análise de turbidez em meio de pH 5, 7 e 9 e diferentes dosagens de lignina (0, 2, 4, 8, 12 e 16 mL de solução de lignina); e remoção de corante com uso de preto reativo 5 em diferentes dosagens de lignina (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0 mL) . A amostra de maior carga (+1,36 mEq/g) removeu uma percentagem maior de corante (aproximadamente 62%) quando comparada a de carga inferior, e em pH 9 obteve o menor valor de turbidez relativa aproximadamente igual a 0,24 V.

**Palavras-Chaves:** produção de papel e celulose, lignina, flocculante, efluente, turbidez, corante

## ABSTRACT

The pulp and paper production has increased last years and it is directly involved with quality life. The relationship between paper quality and lignin amount is inversely proportional, with abusive use of chemicals responsible for fiber whitening and lignin removal. This generates a large-scale production of this compound which is one of the most abundant on the planet, and in this context, many studies have been directed at creating alternatives for its use, from its application as resins and adhesives, even in the production of energy as reaction fuel. In this paper, we present the flocculant potential of lignin samples with ionic charges equal to +0,33 , +0,54 , +1,21 and +1,36 mEq / g, from the kraft production process, comparing their efficiency through two methods: turbidity analysis in pH 5, 7 and 9 and different dosages of lignin (0, 2, 4, 8, 12 and 16 mL of lignin solution); and dye removal with the use of reactive black 5 at different dosages of lignin (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0 mL). The higher charged sample (+1,36 mEq / g) removed a larger percentage of dye (approximately 62%) compared to lower charged lignin, and at pH 9 the lowest relative turbidity value was approximately 0,24 V.

**Key words:** pulp and paper production, lignin, flocculant, effluent, turbidity, dye



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Fluxograma representativo da produção de papel

Figura 2.2 Fórmula estrutural da lignina

Figura 2.3 Estrutura básica da caulinita e suas cargas superficiais

Figura 2.4 Fluxograma representativo da tratamento de efluente.

Figura 3.1 Esquematização do fluxo das soluções

Figura 3.2 Representação gráfica da Transmitância x Concentração.

Figura 3.3 Representação esquemática da Absorvância x Concentração.

Figura 4.1 Curva de calibração para o corante preto reativo 5.

Figura 4.2 Remoção de corante(%) x Floculante adicionado (mL)

Figura 4.3 Corrente direta (V) x tempo (s).

Figura 4.4. Turbidez relativa x solução de lignina adicionada em diferentes condições de pH para Lignina #4.

Figura 4.5. Turbidez relativa x solução de lignina adicionada em diferentes condições de pH para Lignina #10.

Figura 4.6. Turbidez relativa x solução de lignina adicionada em pH 9 para lignina #4 e lignina #10.

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Amostras de lignina e suas respectivas densidades de carga.

Tabela 2. Dados de remoção de corante da lignina #4 com uso de espectrofotômetro.

Tabela 3. Dados de remoção de corante da lignina #7 com uso de espectrofotômetro.

Tabela 4. Dados de remoção de corante da lignina #12 com uso de espectrofotômetro.

## SUMÁRIO

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 INTRODUÇÃO.....                                                                             | 10 |
| 1.1 Objetivo Geral.....                                                                       | 12 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                                                  | 13 |
| 2.1 A produção de papel.....                                                                  | 13 |
| 2.2 Os efluentes e a lignina.....                                                             | 14 |
| 2.3 Alvo de remoção: a caulinita e os corantes.....                                           | 16 |
| 2.4 As etapas de tratamento de efluentes proveniente das indústrias de papel e celulose ..... | 17 |
| 2.5 O processo de floculação.....                                                             | 18 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....                                                                    | 20 |
| 3.1 Materiais.....                                                                            | 20 |
| 3.2 Métodos.....                                                                              | 20 |
| 3.2.1 Análise de turbidez via analisador de partículas.....                                   | 20 |
| 3.2.1.1 Preparo das amostras.....                                                             | 21 |
| 3.2.2 Cálculo da turbidez relativa ( $\tau$ ).....                                            | 23 |
| 3.2.3 Determinação da curva de calibração do corante.....                                     | 23 |
| 3.2.4 Remoção de corantes via Jar Test.....                                                   | 24 |
| 3.2.4.1 Preparo das amostras.....                                                             | 25 |
| 3.2.4.2 Cálculo da percentagem de remoção de corante.....                                     | 25 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                 | 27 |
| 4.1 Curva de calibração.....                                                                  | 27 |
| 4.2 Remoção de corantes.....                                                                  | 28 |
| 4.3 Análise de turbidez.....                                                                  | 30 |
| 5 CONCLUSÕES.....                                                                             | 34 |
| REFERÊNCIAS.....                                                                              | 35 |
| ANEXOS.....                                                                                   | 38 |

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das práticas mais antigas desenvolvida pela humanidade é a fabricação de papel, possuindo uma alta performance tecnológica, ocupando lugar de destaque no setor industrial dos países mais desenvolvidos do mundo. Tão grande foi a importância que o papel tomou na vida cotidiana do homem, que um dos índices de avaliação do padrão de vida de uma população é o consumo de papel por indivíduo (KLOCK et al, 2013).

A tendência mundial de consumo de papel cresce em torno do consumo de papéis sanitários (tissue), embalagens e cartões. As forças motoras atrás desse cenário são: a melhoria das condições de higiene e saúde mundiais e o crescente número de pessoas saindo das condições de pobreza absoluta; aumento do poder aquisitivo da crescente classe média nos países em desenvolvimento e o crescimento do transporte de bens impulsionado pelo comércio internacional, gerando um fluxo intenso de vendas pela internet e a uma maior demanda de embalagens para tais produtos (ABTCP, 2015).

A China e os Estados Unidos são considerados os líderes de produção e de acordo com a Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, em 2013, a produção mundial de papel foi em torno de 398 milhões de toneladas, sendo que até 2030, esse número deve aumentar para 482 milhões de toneladas. No que diz respeito ao cenário brasileiro, a produção atingiu 10,4 milhões de toneladas em 2014 (ABTCP, 2015).

O processo produtivo de papel e celulose engloba corte, empilhamento, polpação, lavagem, peneiramento, branqueamento, secagem e estocagem. As toras passam por uma longa transformação físico-química, e para que a qualidade do papel seja cada vez melhor, a lignina deve ser totalmente eliminada através do uso intenso de substâncias químicas, que elevam os custos de produção e contribuem com a degradação do meio ambiente. (SILVEIRA, 2010)

Estima-se que a cada tonelada de papel produzida, em torno de 10 a 15 m<sup>3</sup> de efluentes são gerados, composto basicamente por lignina e sais de ácidos orgânicos (WANG et al, 2009). A lignina está entre os biopolímeros mais abundantes do planeta

e durante as etapas de polpação e branqueamento se caracteriza como o principal rejeito produzido. Aproximadamente 95% da quantidade de lignina residual tem sido utilizada na queima para geração de energia (HU et al, 2011).

Nesse contexto, a busca por outras finalidades para esse composto tem sido um desafio nos últimos anos, sendo também empregada em resinas e adesivos (STEWART, 2008). Esse trabalho visa apresentar uma diferente possibilidade de aplicação da lignina no tratamento de efluente proveniente das indústrias de papel e celulose, como substituição aos floculantes sintéticos utilizados na etapa de floculação, incentivando uma possível solução para o excesso de resíduos gerados e diminuindo o impacto causado sob o meio ambiente, uma vez que o uso dessa lignina diminuiria a demanda por agentes químicos.

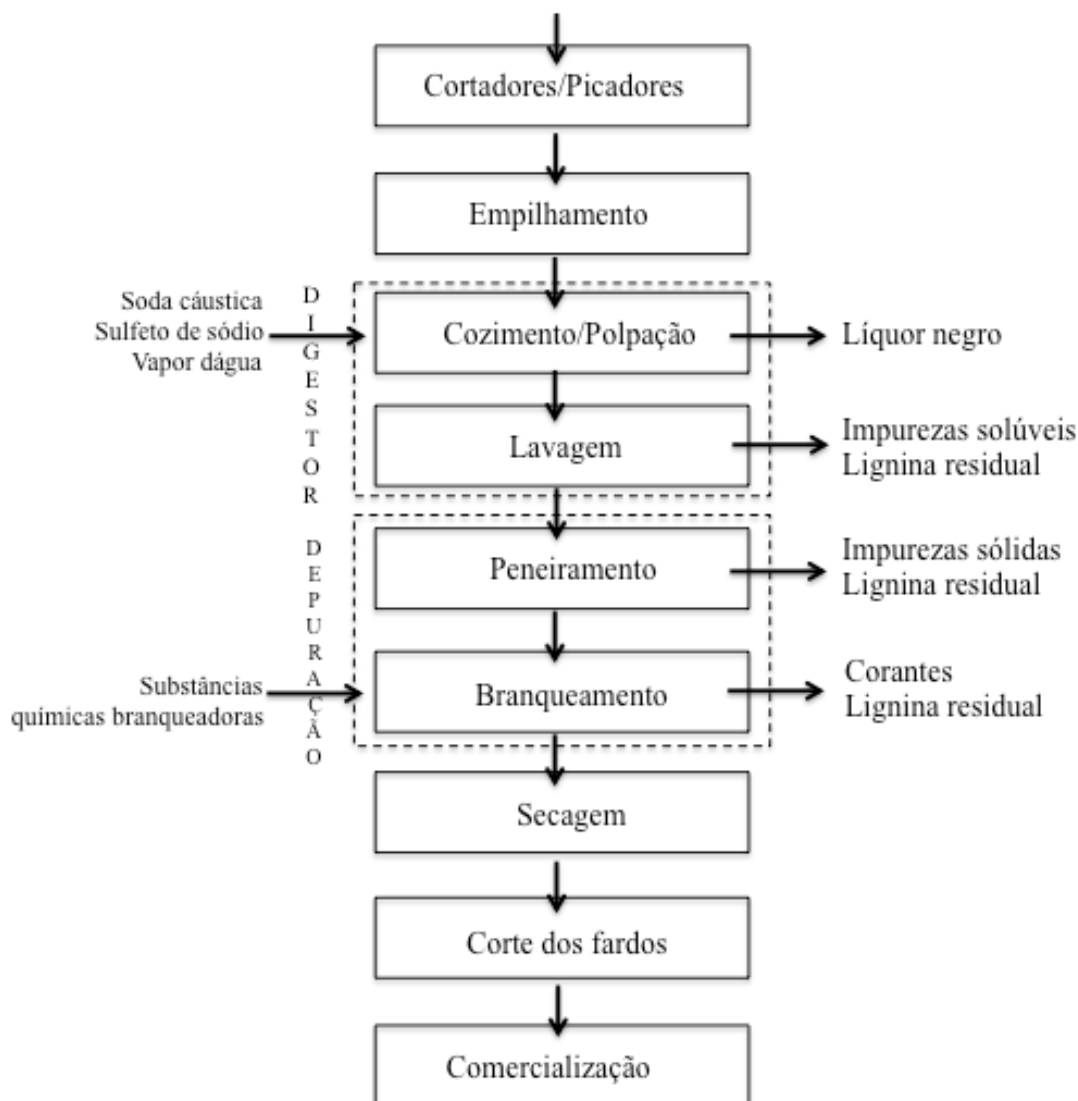
### **1.1 Objetivo Geral**

Comparar o potencial flocculante de diferentes amostras de lignina de condições catiônicas distintas e identificar a amostra mais eficiente, incentivando seu aproveitamento no processo de floculação do tratamento de efluente das indústrias de papel e celulose.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A produção de papel

Figura 2.1 Fluxograma representativo da produção de papel.



Fonte: O Autor (2017)

O processo produtivo do papel, como apresentado na Figura 2.1, se inicia quando a madeira é cortada em forma de toras com casca e conduzida aos picadores, onde são transformadas em cavacos. Estas são estocadas em pilhas e transportadas por correias até os silos dos digestores, onde se inicia o processo de cozimento. O cozimento consiste em submeter os cavacos à ação química da soda cáustica, do sulfeto de sódio e do vapor d'água em um digestor, a fim de dissociar a lignina

existente entre a fibra e a madeira. A seguir, é realizada uma lavagem, a fim de se retirar as impurezas solúveis (SILVEIRA, 2010).

Após a lavagem, a celulose é retirada do digestor para então ser depurada. A depuração consiste no peneiramento, para remover também as impurezas sólidas e no branqueamento, para modificar a cor da celulose. Após o branqueamento, a celulose é enviada para a secagem. Finalmente, a folha contínua é reduzida, formando os fardos, ou seja, as unidades de carga para o transporte e a comercialização (SILVEIRA, 2010).

## *2.2 Os efluentes e a lignina*

As áreas mais críticas da indústria de papel, em relação às características do efluente, são a polpação e o branqueamento. O processo de polpação é responsável pela geração de efluentes com alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), turbidez, cor, sólidos suspensos e baixas concentrações de oxigênio dissolvido. Os efluentes resultantes do processo de branqueamento são fortemente coloridos e contêm mais de 300 componentes orgânicos, principalmente fenóis clorados, os quais apresentam toxicidade para muitos organismos aquáticos e alta resistência à degradação (PERALTA-ZAMORA et al, 1997).

O líquido negro é um dos principais subprodutos da indústria de papel e celulose, contendo em torno de 50% de lignina em sua composição. Esse rejeito líquido é lançado nos tanques de tratamento de efluente e contribuem para o aumento de DBO e demanda química de oxigênio (DQO) desse material, devido a lignina e outros ácidos, resinas e polissacarídeos. O lançamento desse efluente sem tratamento prévio na natureza pode gerar sérios problemas ambientais e causar danos à saúde (ZHAIED & BELLAKHAUL, 2008), por isso a preocupação com esse líquido vem crescendo nos últimos anos.

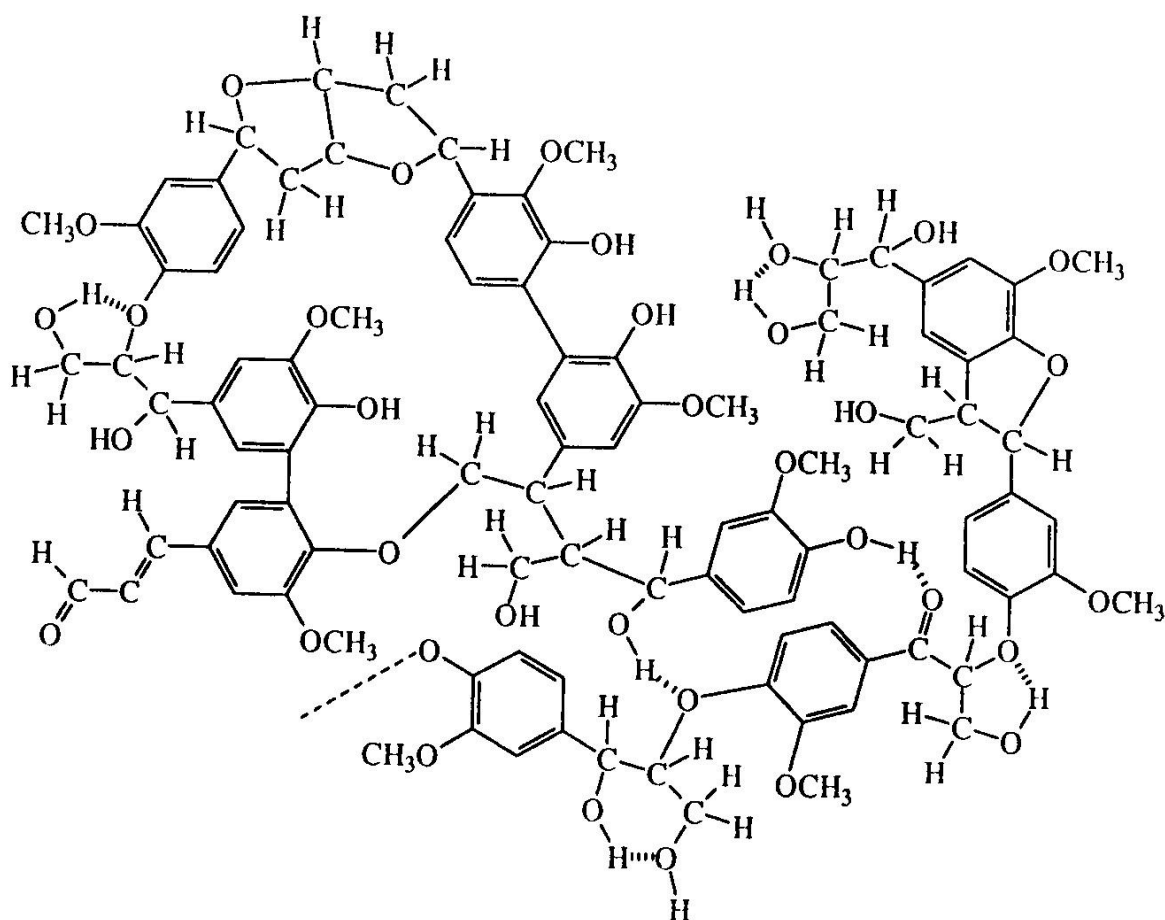
A lignina é uma longa cadeia polimérica, como mostra a Figura 2.2, responsável pela parte estrutural das plantas e sua quantidade varia aleatoriamente de acordo com o tipo de vegetal. Ela é considerada uma das principais matérias-primas para síntese de polímeros ambientalmente compatíveis e pode ser encontrada nas árvores, capim e restos agrícolas (HATAKEYAMA,H. & HATAKEYAMA,T.,



2009). As ligninas industriais são obtidas diariamente como um co-produto de processo de produção de papel e celulose e alguns derivados químicos. Ela pode ser classificada como catiônica, aniônica ou neutra, a depender da sua carga iônica empregada. Neste trabalho, todas as amostras eram catiônicas.

A lignina produzida industrialmente tem sido utilizada como agentes dispersantes em tintas, pesticidas, inseticidas, aditivos para tintas e vernizes, como agente para melhorar a viscosidade dos lodos na perfuração de poços petroleiros e artesianos, aditivo para melhoramento e acondicionamento de solos e nos últimos anos, como agente aglomerante ou de floculação no tratamento de efluentes (GOUVÊA,2012).

Figura 2.2 Fórmula estrutural da lignina .

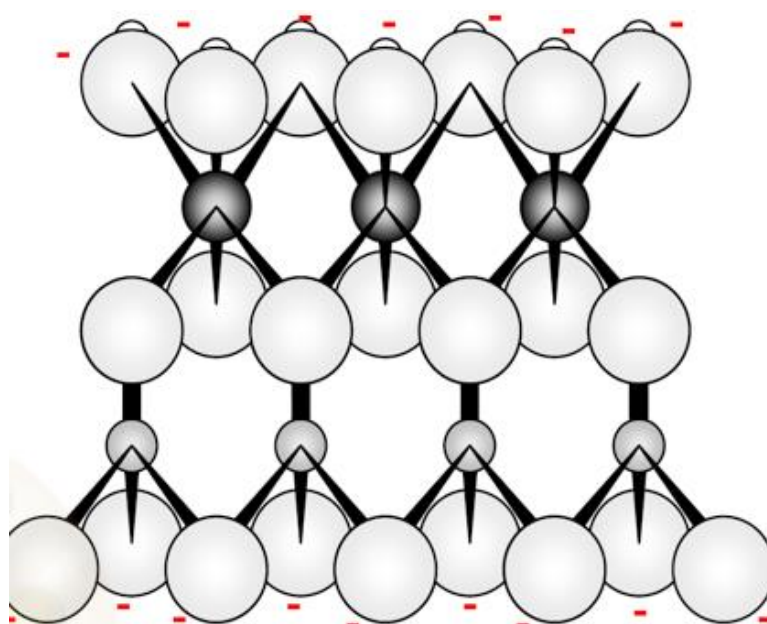


Fonte: Meldau (2017)

### 2.3 Alvo de remoção: a caulinita e os corantes

A caulinita faz parte do processo de branqueamento do papel e consequentemente é um dos principais resíduos durante esse mesmo processo. Ela pertence ao grupo dos argilominerais e caracteriza-se pela combinação de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica que se superpõem indefinidamente, como mostra a Figura 2.3. Apesar de considerada não expansiva, a caulinita possui sua superfície carregada negativamente devido à presença de cargas negativas como o  $O^{2-}$  e o  $OH^-$ , e para isso, busca o equilíbrio iônico através da adsorção de moléculas carregadas positivamente. Dessa forma, para a maior eficiência de sua remoção, utilizam-se substâncias catiônicas para um processo de coagulação/adsorção mais intenso (PEREIRA, 2004). Nesse contexto, as ligninas catiônicas exercem um papel mais efetivo na remoção da caulinita.

Figura 2.3 Estrutura básica da caulinita e suas cargas superficiais.



Fonte: Adaptado de Cresser et al. (1993)

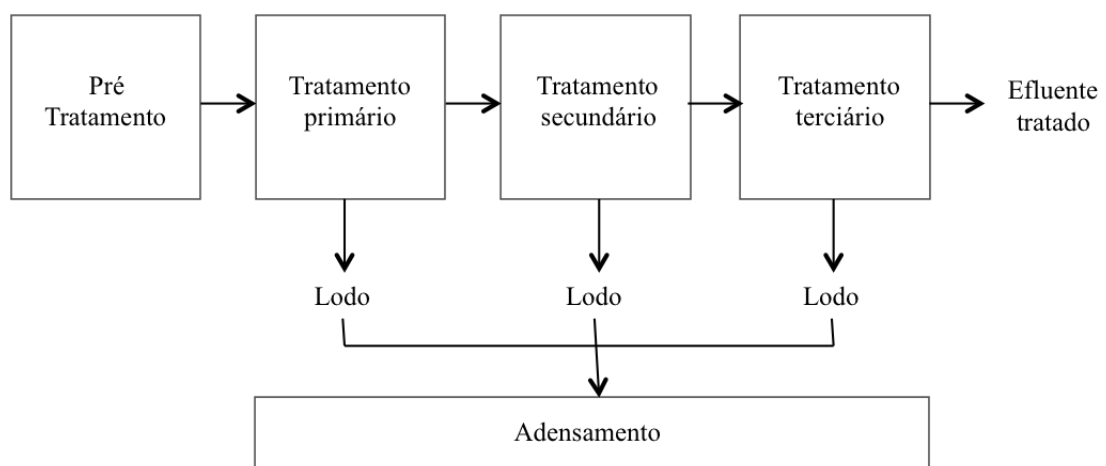
Os corantes apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 5000 reações intermediárias. Apresentam um grupo cromóforo, também conhecido como azo, e grupos auxiliares que propiciam a sua afinidade pela fibra (CUNICO, 2009). São retidos por adsorção física, formação de soluções, sais ou complexos com metais, retenção mecânica ou por constituição de pontes químicas covalentes (FERREIRA, 2009). O Reativo Preto

5 é um azocorante reativo aniônico e foi utilizado nesse trabalho para simular os corantes empregados no processo de produção de papel e sua consequente remoção com o uso de lignina.

#### *2.4 As etapas de tratamento de efluentes proveniente das indústrias de papel e celulose*

As etapas do tratamento podem ser divididas em: pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário, tratamento terciário e adensamento do lodo, como exemplifica a Figura 2.4.

Figura 2.4 Fluxograma representativo do tratamento de efluente.



Fonte: O Autor (2017)

I) Pré Tratamento: através do gradeamento, os efluentes passam por um processo de remoção de sólidos grosseiros e depois há o ajuste do pH, que deve estar entre 6 e 9, para que se torne apropriado para os tratamentos posteriores.

II) Tratamento Primário: nesta fase, os sólidos suspensos remanescentes são removidos quase que em sua totalidade em um decantador primário, sendo o efluente resultante encaminhado ao tratamento secundário. O lodo gerado na decantação

primária é recolhido e enviado ao processo de adensamento.

III) Tratamento Secundário: objetivo principal dessa etapa é reduzir os valores de DQO e DBO dos efluentes através de tratamento por lodos ativados. Após a homogeneização em uma lagoa, os efluentes são elevados a um reator fechado com aeração, onde se processa a atividade biológica sobre a material orgânica existente e o lodo gerado passa por sedimentação em um decantador secundário. O material decantado é continuamente recirculado à montante do reator, sendo o excesso de lodo extraído e enviado ao adensamento.

IV) Tratamento Terciário: essa etapa é responsável pela otimização de outros parâmetros como a cor do efluente proveniente do tratamento secundário. Este é adicionado ao decantador terciário, onde agentes flocculantes e coagulantes são inseridos no processo e conduzidos aos clarificadores, onde ocorrem a floculação e sedimentação. O lodo resultante do tratamento terciário é também extraído para o adensamento. Por fim, o efluente tratado é lançado no canal fluvial.

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

### *2.5 O processo de floculação*

A etapa de floculação ocorre a partir da inserção de um flocculante (no caso das estações de tratamento de efluente proveniente das indústrias de papel é o sulfato de alumínio) no meio aquoso que irá facilitar o aglutinamento de partículas, que posteriormente serão facilmente decantadas e retidas no processo de filtração. De acordo com Richter & Netto (2005), a eficiência dessa fase pode ser avaliada pela turbidez da água decantada.

Com o intuito de substituir/reduzir o uso do sulfato de alumínio durante o processo de floculação, a lignina surge como uma alternativa ambiental e economicamente viável, e tem se mostrado ainda mais eficiente ao compararmos as de maior carga catiônica em detrimento das de menor carga (KUTTI et al, 2011).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

- Analisador de partículas PDA 3000 Flocculation and Coagulation;
- Espectrofotômetro Genesys 10S UV;
- Centrifugador;
- Agitador;
- Tubos de ensaio;
- Pipeta automática;
- pHmetro;
- Corante preto reativo 5;
- Solução de NaOH ;
- Solução de HCl;
- Amostras de lignina catiônicas, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Amostras de lignina e suas respectivas densidades de carga.

| Amostra de Lignina | Densidade de carga (mEq/g) |
|--------------------|----------------------------|
| #4                 | +1.36                      |
| #7                 | +0.54                      |
| #12                | +0.33                      |
| #10                | +1.21                      |

Fonte: Laboratório de Pesquisa de Utilização de Biomassa, Lakehead University (2015)

- Água dionizada

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 *Análise de Turbidez via analisador de partículas*

O processo de análise de turbidez com uso do equipamento PDA 3000 requereu a preparação de uma solução de caulinita a 10% que atuou como o efluente, e outra solução contendo lignina que atuou como agente floculante. Ambas soluções foram dissolvidas em água dionizada e exigiam mesmas condições de pH para uma análise mais eficiente. As amostras realizadas foram para solução de lignina 2, 4, 8,

12 e 16 mL, e solução controle. O equipamento também requereu o software “Rank Brothers Logger” para a geração dos dados resultantes das amostras analisadas.

#### 3.2.1.1 Preparo das amostras:

I) Solução de caulinita a 10%: adicionou-se 10g de caulinita em 100mL de água dionizada. A amostra agitou durante a noite. E posteriormente sofreu ajuste de pH de acordo com as condições necessárias (pH = 5, 7 e 9)

II) Solução contendo lignina: adicionou-se 50mg de lignina em 50mL de água dionizada. A amostra agitou durante a noite.

III) Solução Controle: Certificou-se de que o tubo coletor estava limpo para melhor acuidade dos valores. Adicionou-se 400 mL de água no béquer central. O equipamento foi ligado, deixando fluir a água por aproximadamente 300 segundos. Depois disso, adicionou-se 4 mL de solução de caulinita a 10% e verificou no software até o momento de estabilidade (em torno de 600 segundos) . Por último, pelo fato de ser a solução controle, deixou até aproximadamente 1200 segundos.

IV) Solução de Lignina 2mL: Certificou-se de que o tubo coletor estava limpo para melhor acuidade dos valores. Adicionou-se 400 mL de água no béquer central. O equipamento foi ligado, deixando fluir a água por aproximadamente 300 segundos. Depois disso, adicionou-se 4 mL de solução de caulinita a 10% e verificou no software até o momento de estabilidade (em torno de 600 segundos) . Por último, adicionou-se 2 mL de solução contendo lignina e deixou até aproximadamente 1200 segundos.

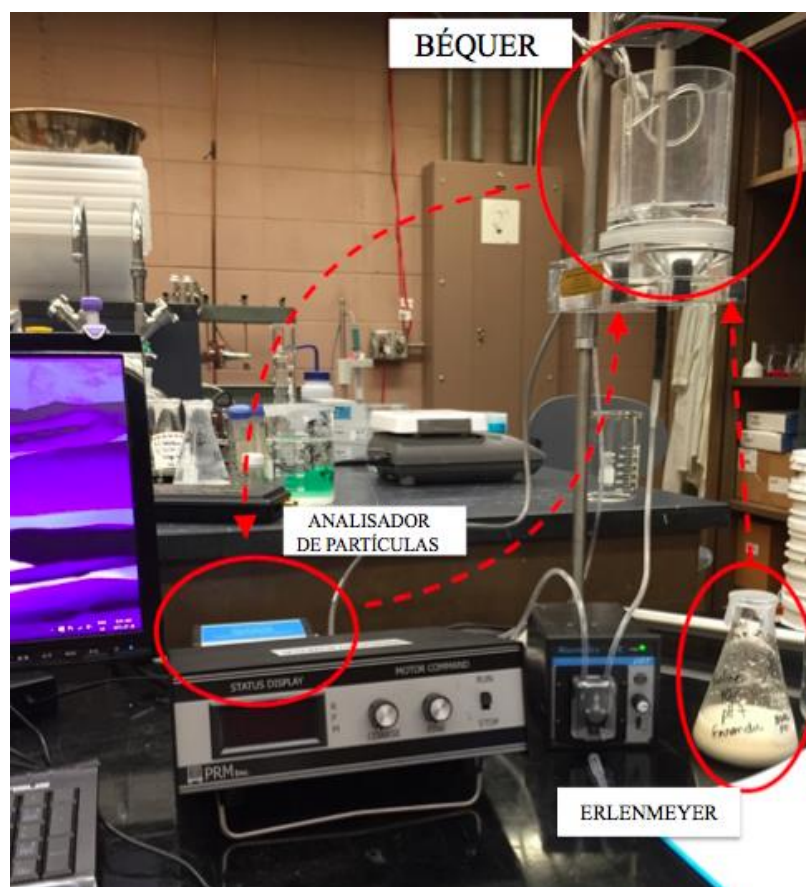
As seguintes soluções sofreram o mesmo processo a não ser pela diferença de quantidade de lignina adicionada.

NOTA: A cada mudança de mL e pH, o equipamento deveria ser limpo para melhor acuidade dos dados gerados, uma vez que a possibilidade de partículas residuais no equipamento poderiam influenciar nos resultados das etapas seguintes.

Para o ajuste de pH, soluções de HCl e NaOH foram as responsáveis por tornarem o meio mais ácido ou básico, respectivamente. Os valores foram verificados com o auxílio do pHmetro.

A Figura 3.1 mostra o equipamento montado e seu fluxo de funcionamento, sendo a solução de lignina contida no Erlenmeyer adicionada junto à solução de caulinita encontrada dentro do béquer. O fluxo da mistura percorre os tubos conectores, passando pelo analisador de partículas, e os dados gerados são apresentados através do software.

Figura 3.1 Esquematização do fluxo das soluções .



Fonte: O Autor (2015)



### 3.2.2 Cálculo da turbidez relativa ( $\tau$ )

A turbidez relativa é calculada a partir da equação:

$$\tau = \frac{\tau f}{\tau i} = \frac{\ln \left( \frac{V_o}{V_f} \right)}{\ln \left( \frac{V_o}{V_i} \right)},$$

onde  $\tau f$  e  $\tau i$  representam respectivamente turbidez relativa final e inicial;  $V_o$ ,  $V_i$  e  $V_f$  representam respectivamente a voltagem DC (corrente direta) do fluxo antes de adicionada a caulinita (depois de 300 segundos), a voltagem DC do fluxo com caulinita já estabilizada (em torno de 600 segundos) e a voltagem DC do fluxo com a lignina já estabilizada (em torno de 1200 segundos). (KONDURI et al, 2015)

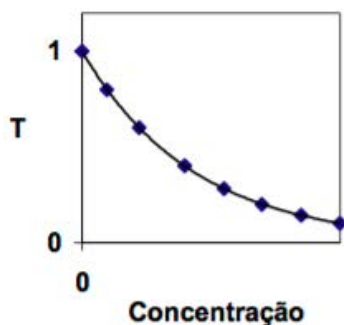
### 3.2.3 Determinação da curva de calibração do corante

Foi determinada a partir da análise em espectrofotômetro de concentrações distintas de corante em água destilada, baseada na Lei de Lambert-Beer. Nesse experimento, utilizou-se 0,09 mg de corante reativo preto 5 em 50 mL de água destilada. A leitura ocorreu para comprimento de onda igual a  $\lambda=597\text{nm}$ .

Inicialmente, a varredura da cubeta ocorreu levando-se em conta somente o solvente (água destilada), e posteriormente, as medidas de transmitância da solução foram feitas em diferentes concentrações. Lembrando que a cada nova medida, é imprescindível a limpeza da cubeta com água destilada, para evitar resíduos das amostras anteriores.

Os dados coletados de transmitância (T) e concentração (C) deram origem a uma exponencial inversa (Tx C), como representado na figura a seguir.

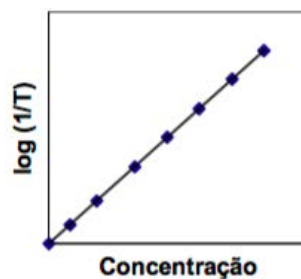
Figura 3.2 Representação gráfica da Transmitância x Concentração.



Fonte: Cefet-RJ (201-)

Para obter o gráfico de uma reta, aplicou-se a função logarítmica. Como os valores são menores que 1, para não ter valores negativos, aplicou-se o logaritmo do inverso ( $\log 1/T$ ) que é diretamente proporcional a concentração e é denominada absorvância (A), representado na imagem abaixo.

Figura 3.3 Representação esquemática da Absorvância x Concentração.



Fonte: Cefet-RJ (201-)

Com os valores de absorvância calculados, foi possível a construção do gráfico da curva de calibração pela concentração (AxC) que serviu de base para a análise da amostra.

#### 3.2.4 Remoção de corantes via Jar Test

O “jar test” é um ensaio utilizado para verificar as melhores condições de floculação/coagulação dentro das estações de tratamento de água e esgoto, em busca da condição operacional mais eficiente possível. (GOLOB et al, 2005) Para verificar a

capacidade de remoção de corantes de cada amostra de lignina, simulou-se através desse método a relação entre lignina e efluente. O efluente atuou como a solução com corante e a lignina agiu como floculante. As amostras foram analisadas através do espectrofotômetro Genesys 10S UV.

#### 3.2.4.1 Preparo das amostras:

I) Solução com Lignina: adicionou-se 50 mg de lignina a 50 mL de água dionizada. A amostra agitou durante a noite.

II) Solução com Corante: adicionou-se 0,09 mg de corante reativo preto 5 em 50mL de água dionizada.

III )Amostras: em 9 tubos diferentes, adicionou-se 2 mL de solução com corante a 20mL de água dionizada. Separou-se um tubo para ser o controle e em cada tubo restante adicionou-se solução de lignina de 0,25 mL, 0,5 mL, 0,75 mL, 1,0 mL, 1,25 mL e assim sucessivamente. As amostras foram levadas ao agitador por 3 minutos a 100 rpm. Depois, agitaram-se por mais 10 minutos a 75 rpm. Finalizado o processo de agitação, centrifugaram-se por 10 minutos a 3500 rpm.

Análise no espectrofotômetro: antes de analisar cada uma das 9 amostras já centrifugadas, limpou-se o pequeno recipiente com água dionizada e adicionou-se uma alíquota dentro dele. Cada amostra foi analisada e os valores de absorvância anotados.

#### 3.2.4.2 Cálculo da percentagem de remoção de corante:

Inicialmente, calculou-se o valor da concentração de lignina adicionada na amostra, baseando-se na curva de calibração:

$$\text{Concentração} = \frac{0,0004 + \text{Absorvância}}{24,938}$$

Para o cálculo de remoção de corante, utilizamos o valor de concentração gerado anteriormente:

$$\text{Remoção de corante (\%)} = \left[1 - \left(\frac{C}{C_0}\right)\right] * 100 ,$$

onde C e  $C_0$  são os valores de concentração final e inicial, respectivamente. (KONG et al, 2015)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Curva de calibração

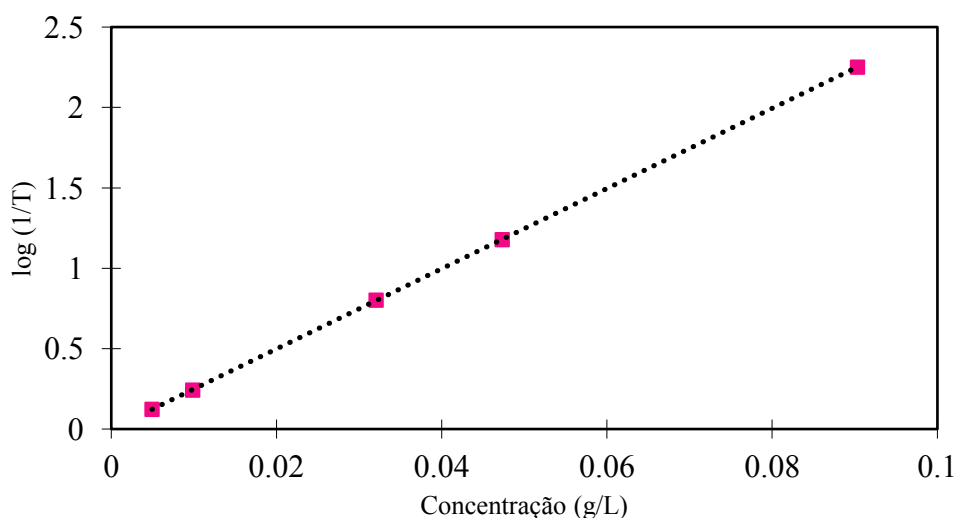
A linearização dos dados resultantes pelas amostras (de corante + lignina ) analisadas no espectrofotômetro, após aplicada a função logarítmica, foi possível determinar a equação matemática que relaciona a concentração de lignina necessária para a remoção do corante reativo preto 5 e os valores de absorbância gerados pelo espectrofotômetro.

Assim, a equação resultante pode ser escrita como:

$$A = 24,938C - 0,0004,$$

onde “A” é absorvância e “C” é a concentração e lembrando que ela é baseada na Lei de Lambert-Beer, e nesse cálculo considerou-se o comprimento de onda igual a 597nm e diâmetro igual a 10mm. Tal equação servirá como base para o cálculo da remoção de corante também estudado nesse trabalho. A figura abaixo demonstra a linearização da função.

Figura 4.1 Curva de calibração para o corante preto reativo 5.



Fonte: O Autor (2017)

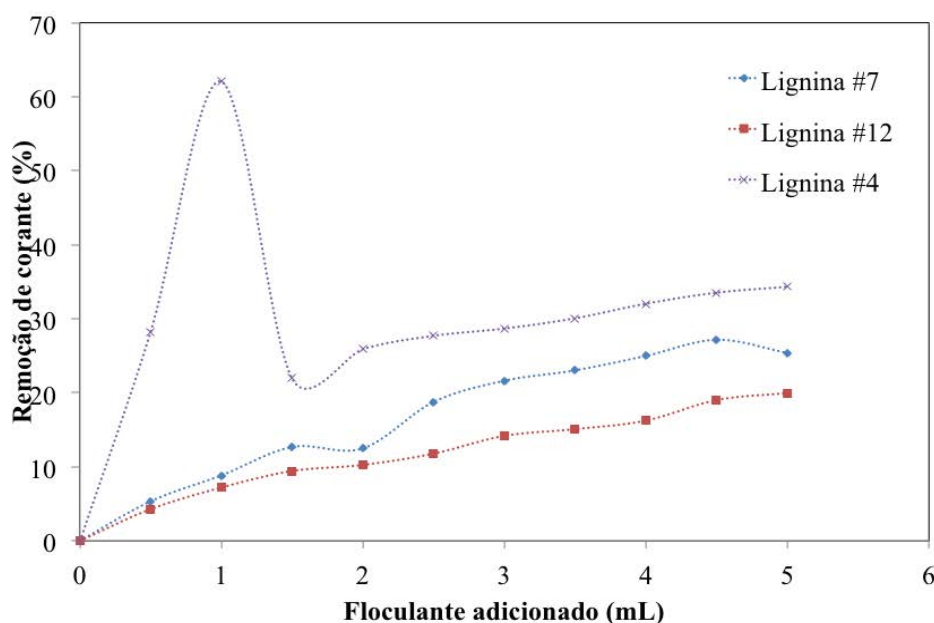
Em relação aos possíveis erros, de acordo com o manual da CEFET-RJ(201-), podemos considerar que foram atenuados a partir do momento que havia somente um tipo de corante com coloração azulada visível, facilitando a passagem de luz.

#### 4.2 Remoção de corantes

A capacidade flocculante da lignina foi determinada a partir do poder de remoção do corante preto reativo 5 a uma determinada quantidade de lignina adicionada ao experimento. O meio com corante representou o efluente das indústrias de papel e a lignina agiu como flocculante. As condições de temperatura e pressão foram as mesmas para as três diferentes amostras de lignina, assim como as quantidades de lignina (flocculante) adicionadas.

A escolha do corante preto reativo 5 está relacionada aos resultados obtidos por Kong et al (2015), que comparou o uso de lignina catiônica para a remoção de três diferentes tipos de corante: preto reativo 5, violeta brilhante remazol e amarelo direto; e se mostrou mais eficaz quando aplicada em corante preto reativo 5. Isso também está diretamente relacionada ao fato desse corante ser do tipo aniônico, propiciando uma melhor ligação iônica entre o corante e a lignina que será usada como flocculante. (EREN & ACAR, 2006)

Figura 4.2 Remoção de corante(%) x Flocculante adicionado (mL)



Fonte: O Autor (2017)

De acordo com a Figura 4.2 , para a lignina #4 com carga iônica +1,36, a condição ideal com a máxima remoção de corante (aproximadamente 62%) ocorreu com a adição de 1mL de lignina (floculante). As taxas de remoção após esse pico sofreram uma queda significativa e tornaram a aumentar gradativamente.

Para a lignina #7, com carga iônica +0,54, também obteve um pico de remoção, porém, não foi tão eficaz quanto a lignina #4. O pico (aproximadamente 27%) ocorreu com a adição de 4,5 mL, quantidade bastante superior quando comparada a quantidade de lignina #4 empregada no mesmo teste.

Já no caso da lignina #12, com carga iônica +0,33, observou-se que quanto maior a quantidade de lignina empregada, maior seria seu poder floculante. Esses valores são evidenciados nos valores de remoção de corante. Porém, esse poder floculante não pode ser considerado tão eficaz uma vez que o máximo valor de remoção foi menor do que 20% nos testes realizados.

Ao compararmos as três diferentes amostras, percebemos que a lignina #4, extremamente catiônica quando comparada as outras amostras, se mostrou a mais eficaz, uma vez que o alto rendimento de remoção ocorreu para uma baixa dosagem de floculante.

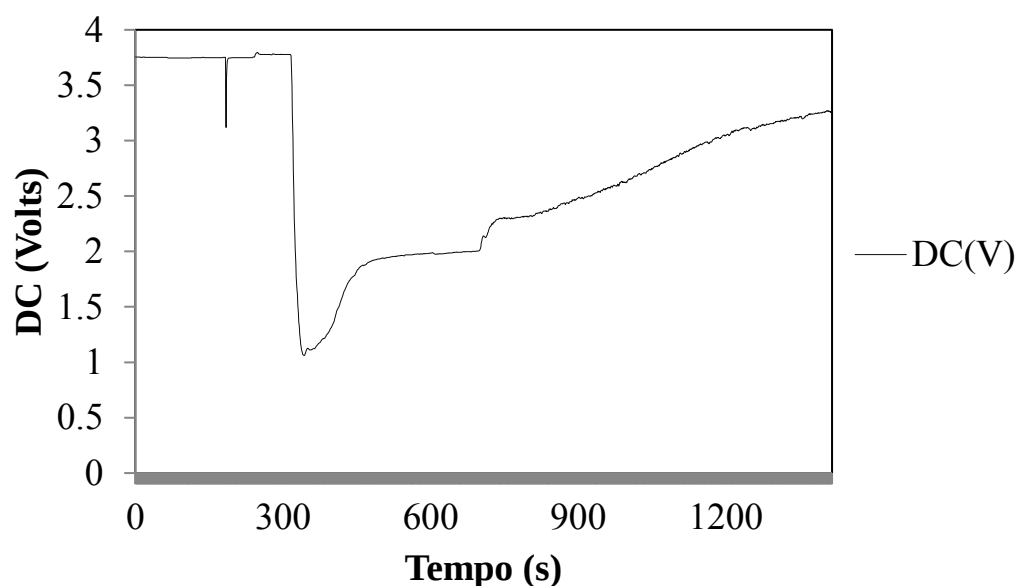
Assim, esse teste deixou claro que nem sempre o excesso de floculante torna o meio mais propício para a máxima remoção das partículas de corante. Pelo contrário, se o meio estiver com excesso de cargas ou “overcharged”, os íons deixam de realizar as trocas iônicas e acabam perdendo sua função principal: aglomerar e formar os flocos, que posteriormente seriam decantados e retirados da amostra. Isso ficou evidente no teste com a lignina #4, pois mesmo sendo bastante catiônica, não foi tão eficaz quando adicionada em altas quantidades. A quantidade de floculante também está relacionada aos custos de produção. Quanto mais químicos forem utilizados nos experimentos, maior será o custo despendido e menos interesse a indústria possui em investir nesse tipo de trabalho.

### 4.3 Análise de Turbidez

A Figura 4.3 demonstra o modelo gerado pelo software Rank Brothers Loggers. Nota-se certa estabilidade até 300 segundos, uma vez que somente água passava como o fluido. Após adicionarmos a solução de caulinita, houve uma queda brusca do valor de corrente direta (DC) e posteriormente um aumento gradativo até se estabilizar novamente em torno de 600 segundos. E por fim, ao adicionarmos a solução de lignina, houve novamente a queda e estabilização de DC (em torno de 1200 segundos). Esse modelo seguiu os padrões encontrados por KONDURI et al (2015).

Os valores de “pico” encontrados nesse gráfico foram utilizados no cálculo da turbidez relativa  $\tau$ , originando novos gráficos que facilitam a análise e compreensão do experimento.

Figura 4.3 Corrente direta (V) x tempo (s)



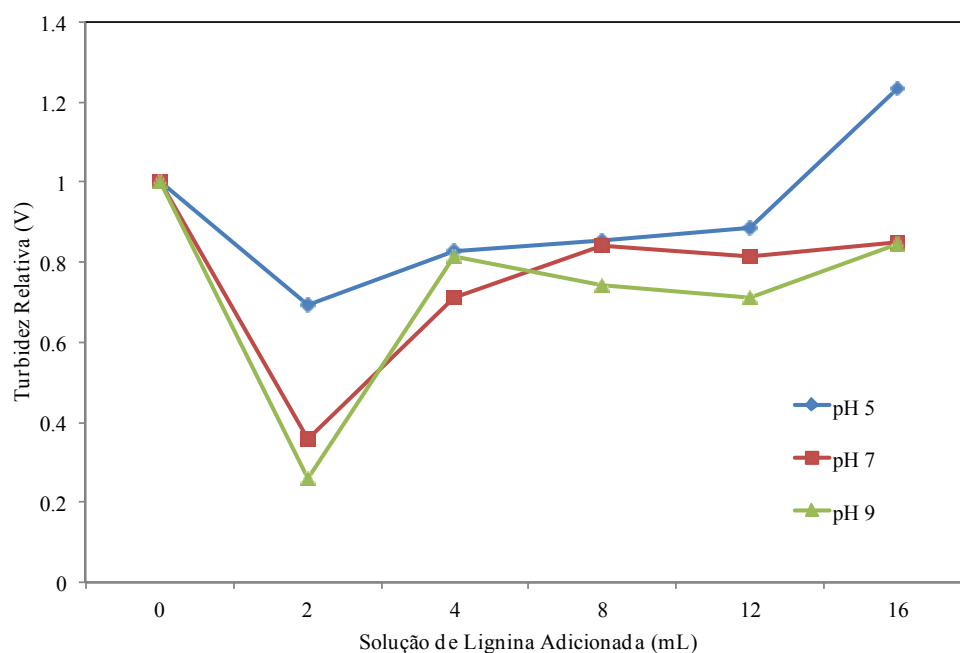
Fonte: Software Rank Brothers Loggers (2015)

O meio com caulinita simula o efluente das indústrias de papel, e a solução de lignina adicionada representa o agente floculante desse meio. Dessa forma, quanto menor o valor da turbidez, mais eficiente se torna a lignina, pois significa que as partículas flocularam e decantaram, tornando o meio mais “limpo” e



consequentemente menos turvo. As amostras de lignina analisadas nesse método possuíam cargas iônicas de valores relativamente próximos, sendo a lignina #4 com +1,36 e a lignina #10 com +1,21.

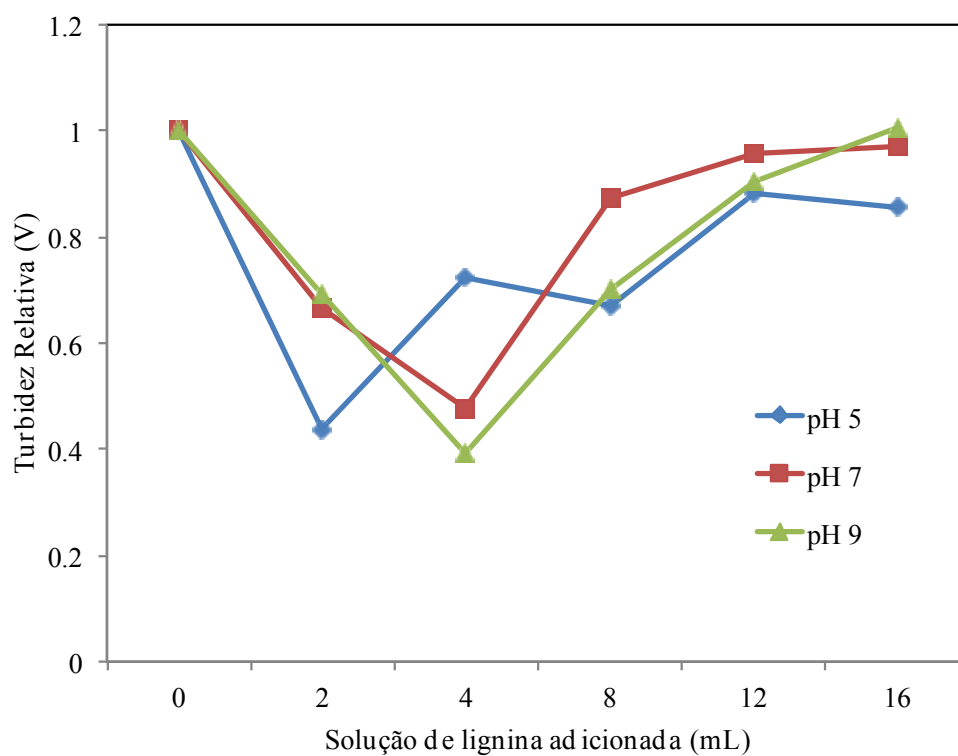
Figura 4.4. Turbidez relativa x solução de lignina adicionada em diferentes condições de pH para Lignina #4.



Fonte: O Autor (2017)

Para lignina #4, observamos de acordo com a Figura 4.4 que a adição de 2 mL de solução de lignina resultou nos menores valores de turbidez relativa, e conforme aumentava-se a quantidade de solução de lignina adicionada ao experimento, mais turvo o meio se tornava e portanto, com mais ineficiência a lignina exercia sua função. Além disso, apesar de pequenas variações, podemos dizer que quanto mais básico o meio se encontrava, mais eficiente era a ação da lignina como agente floculante.

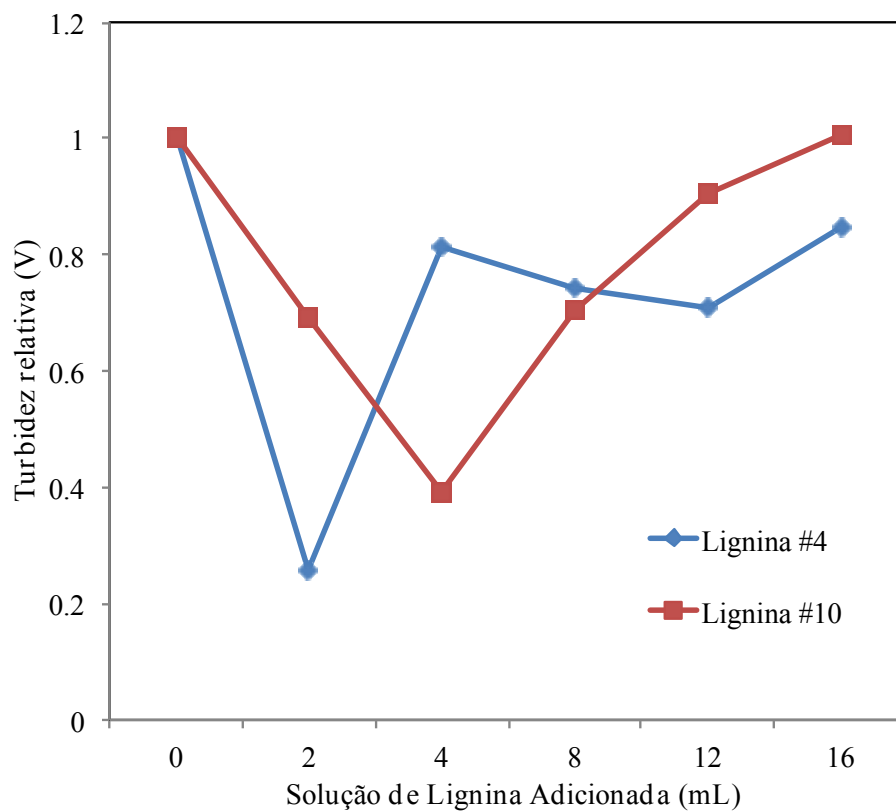
Figura 4.5. Turbidez relativa x solução de lignina adicionada em diferentes condições de pH para Lignina #10.



Fonte: O Autor (2017)

Para a lignina #10, de acordo com a Figura 4.5, percebemos que o menor valor de turbidez relativa ocorreu com a adição de 4 mL de solução de lignina e pH igual a 9. Conforme aumentou-se as dosagens da solução, os valores de turbidez também aumentavam para as diferentes condições de pH.

Figura 4.6. Turbidez relativa x solução de lignina adicionada em pH 9 para lignina #4 e lignina #10.



Fonte: O Autor (2017)

De acordo com a Figura 4.6, isolamos as melhores condições para ambos os casos e percebemos que a lignina #4 se comportou de maneira mais eficiente se comparada a lignina #10, uma vez que a quantidade de solução de lignina requerida foi igual a 2 mL, para turbidez relativa igual a aproximadamente 0,25 V.

## 5. CONCLUSÕES

A lignina possui caráter flocculante e pode ser utilizada no processo de floculação do tratamento de efluente das indústrias de papel. Apesar do efluente ter sido simulado em laboratório, foi suficiente para demonstrar a ação da lignina. A curva de calibração, baseada na Lei de Lambert-Beer, propiciou resultados mais satisfatórios em relação a remoção de corantes, uma vez que todas as amostras analisadas foram baseadas em uma mesma equação e portanto, os resultados foram menos passíveis de erros.

Em relação a análise de turbidez, as ligninas utilizadas possuíam alta carga para facilitar as ligações iônicas entre a caulinita (efluente) e o flocculante (lignina). Notou-se pequenas variações em relação a mudança de pH, porém podemos dizer que quanto mais básico era o meio, mais eficiente a lignina se comportava, possivelmente pela presença de cargas OH<sup>-</sup>, influenciando também nas ligações entre as cargas positivas da lignina e o meio de caulinita com cargas negativas.

Entre as quatro diferentes amostras de lignina utilizadas nesse trabalho, a lignina #4 (com carga iônica +1,36 mEq/g) se comportou como a mais eficaz tanto nos testes de turbidez via analisador de partículas, quanto na remoção de corante. Isso ocorreu possivelmente devido à sua elevada carga iônica que facilitou a interação com as cargas negativas provenientes do corante preto reativo 5 aniônico e das cargas superficiais da caulinita.

Dessa forma, podemos concluir que a lignina surge como uma alternativa no processo de floculação do tratamento de efluentes das indústrias de papel, porque possivelmente os gastos gerados com flocculantes sintéticos seriam diminuídos e o excesso de lignina residual do processo seria reaproveitada. Para trabalhos futuros, proponho a análise de desempenho comparativo entre a lignina como flocculante natural e outros flocculantes sintéticos, agindo em um mesmo meio de efluente simulado.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA E TÉCNICAS DE CELULOSE E PAPEL (ABTCP). Guia ABTCP de Fornecedores e Fabricantes – Celulose e Papel 2015/2016. Disponível em: <[http://www.guiacomprascelulosepapel.org.br/publicador/edicoes\\_impressas/8.pdf](http://www.guiacomprascelulosepapel.org.br/publicador/edicoes_impressas/8.pdf)> Acesso em 22 set. 2016.
- BARROS, M.J., NOZAKI, J. Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica. Química Nova Vol. 25 (5), 2002.
- CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA – RIO DE JANEIRO (CEFET-RJ). Apostila de espectrofotometria molecular – Análise instrumental. 201-. Disponível em : <[http://www.ifrj.edu.br/webfm\\_send/547](http://www.ifrj.edu.br/webfm_send/547)> Acesso em 10/jan/2017.
- CUNICO, P., MAGDALENA, C.P., CARVALHO, T.E.M., FUNGARO, D.A. Adsorção de corante reativo preto 5 em solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão. Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change – 2nd International Workshop Advances in cleaner production. São Paulo, 2009.
- CRESSER, M.S., EDWARDS, A.C., KILLHAM, K. Soil chemistry and its applications. Cambridge University Press, London, 1993.
- EREN, Z., ACAR, F.N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. Desalination 194, Elsevier, 2006.
- FERREIRA, M.J.D. Argilominerais puro e quimicamente modificados como adsorventes para corantes catiônicos. Tese de mestrado – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.
- GOLOB, V., VINDER, A., SIMONIC, M. Efficiency of the coagulation/flocculation method for treatment of dyebath effluents. Dyes and Pigments, Elsevier, 2005.

GOUVÊA, A.F.G. Produção de briquete a partir da adição da lignina kraft com resíduo da indústria moveleira. UFV. Viçosa, 2012.

HATAKEYAMA, H, HATAKEYAMA, T. Lignin structure, properties and applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009

HU, L., PAN, H., ZHOU, Y., ZHANG, M. Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: a brief review. BioResources 6(3), 2011.

KLOCK, U., ANDRADE, A., HERNANDEZ, J. Manual didático Polpa e Papel. UFPR. Curitiba, 2013.

KONDURI, M.K., KONG, F., FATEHI, P. Production of carboxymethylated lignin and its application as a dispersant. European Polymer Journal 70, Elsevier, 2015.

KONG, F., PARHIALA, K., WANG, S., FATEHI, P. Preparation of cationic softwood kraft lignin and its application in dye removal . European Polymer Journal 67, Elsevier, 2015.

KUTTI, L., HAAVISTO, S., HYVARINEN, S., MIKKONEN, H., KOSKI, R., PELTONEN, S., SUORTTI, T., KYLLONEN, H. Properties and flocculation efficiency of cationized biopolymers and their applicability in papermaking and in conditioning of pulp and paper sludge. BioResources, 2011.

MELDAU, D. “Lignina”. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/compostos-quimicos/lignina/>> Acesso em: 20/abr/2017.

PERALTA-ZAMORA, P., ESPOSITO, E., REYES, J., DURÁN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose – Tratamento biológico e fotocatalítico. Química Nova, 20(2). Campinas, 1997.

PEREIRA, E.M. Estudo do comportamento à expansão de materiais sedimentares da Formação Guabirotuba em ensaios com sucção controlada. Tese de Doutorado – USP São Carlos. São Carlos, 2004.

RICHTER, C., NETTO, J.M.A. Tratamento de água – Tecnologia atualizada. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 2005.

SILVEIRA, G. E. Sistema de Tratamento de Efluentes Industriais. UFRGS, 2010.

SPERLING, M.V. Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgoto – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária – DESA – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. Elsevier, 2008.

WANG, J., CHEN, Y., YUAN, S., SHENG, G., YU, H. Synthesis and characterization of a novel cationic chitosan-based flocculant with a high water-solubility for pulp mill wastewater treatment. Elsevier, 2009.

ZHAIED, M., BELLAKHAUL, N. Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. Elsevier, 2008.

## ANEXOS

Tabela 2. Dados de remoção de corante da lignina #4 com uso de espectrofotômetro.

| LIGNINA #4                 |                            |                        |              |                        |
|----------------------------|----------------------------|------------------------|--------------|------------------------|
| Floculante Adicionado (mL) | Dosagem de floculante(ppm) | Absorvância (mol/cm.L) | Concentração | Remoção de corante (%) |
| 0                          | 0                          | 4,106                  | 0,164        | 0                      |
| 0,5                        | 73,170                     | 2,949                  | 0,118        | 28,175                 |
| 1                          | 142,857                    | 1,558                  | 0,062        | 62,049                 |
| 1,5                        | 209,302                    | 3,204                  | 0,128        | 21,965                 |
| 2                          | 272,727                    | 3,042                  | 0,121        | 25,910                 |
| 2,5                        | 333,333                    | 2,968                  | 0,119        | 27,712                 |
| 3                          | 391,304                    | 2,928                  | 0,117        | 28,686                 |
| 3,5                        | 446,808                    | 2,871                  | 0,115        | 30,075                 |
| 4                          | 500                        | 2,790                  | 0,111        | 32,047                 |
| 4,5                        | 551,020                    | 2,729                  | 0,109        | 33,533                 |
| 5                          | 600                        | 2,696                  | 0,108        | 34,336                 |

Fonte: O Autor (2016)



Tabela 3. Dados de remoção de corante da lignina #7 com uso de espectrofotômetro.

| LIGNINA #7                 |                            |                        |              |                        |
|----------------------------|----------------------------|------------------------|--------------|------------------------|
| Floculante Adicionado (mL) | Dosagem de floculante(ppm) | Absorvância (mol/cm.L) | Concentração | Remoção de corante (%) |
| 0                          | 0                          | 4,192                  | 0,168        | 0                      |
| 0,5                        | 73,170                     | 3,968                  | 0,159        | 5,343                  |
| 1                          | 142,857                    | 3,821                  | 0,153        | 8,849                  |
| 1,5                        | 209,302                    | 3,66                   | 0,146        | 12,689                 |
| 2                          | 272,727                    | 3,668                  | 0,147        | 12,498                 |
| 2,5                        | 333,333                    | 3,405                  | 0,136        | 18,772                 |
| 3                          | 391,304                    | 3,285                  | 0,131        | 21,634                 |
| 3,5                        | 446,808                    | 3,226                  | 0,129        | 23,041                 |
| 4                          | 500                        | 3,144                  | 0,126        | 24,997                 |
| 4,5                        | 551,020                    | 3,053                  | 0,122        | 27,168                 |
| 5                          | 600                        | 3,127                  | 0,125        | 25,403                 |

Fonte: O Autor (2016)

Tabela 4. Dados de remoção de corante da lignina #12 com uso de espectrofotômetro.

| LIGNINA #12                |                            |                        |              |                        |
|----------------------------|----------------------------|------------------------|--------------|------------------------|
| Floculante Adicionado (mL) | Dosagem de floculante(ppm) | Absorvância (mol/cm.L) | Concentração | Remoção de corante (%) |
| 0                          | 0                          | 4,509                  | 0,180        | 0                      |
| 0,5                        | 73,170                     | 4,316                  | 0,173        | 0                      |
| 1                          | 142,857                    | 4,184                  | 0,167        | 4,279                  |
| 1,5                        | 209,302                    | 4,083                  | 0,163        | 7,207                  |
| 2                          | 272,727                    | 4,046                  | 0,162        | 9,446                  |
| 2,5                        | 333,333                    | 3,977                  | 0,159        | 10,267                 |
| 3                          | 391,304                    | 3,869                  | 0,155        | 11,797                 |
| 3,5                        | 446,808                    | 3,828                  | 0,153        | 14,192                 |
| 4                          | 500                        | 3,776                  | 0,151        | 15,101                 |
| 4,5                        | 551,020                    | 3,651                  | 0,146        | 16,254                 |
| 5                          | 600                        | 3,608                  | 0,144        | 19,026                 |

Fonte: O Autor (2016)