

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CAMPUS FREDERICO WESTPHALEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAGÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL - PPGCTA**

Luma Schervenski Tejada

**SÍNTESE E DESEMPENHO DA LIGNINA CATIÔNICA COMO
FLOCULANTE PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Frederico Westphalen, RS
2022

Luma Schervenski Tejada

**SÍNTESE E DESEMPENHO DA LIGNINA CATIÔNICA COMO
FLOCULANTE PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Arci Dirceu Wastowski

Frederico Westphalen, RS
2022

Luma Schervenski Tejada

**SÍNTESE E DESEMPENHO DA LIGNINA CATIÔNICA COMO
FLOCULANTE PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Aprovada em: 22 de setembro de 2022.

**Arci Dirceu Wastowski, Dr. (UFSM)
(Presidente / Orientador)**

Genesio Mario da Rosa, Dr. (UFSM)

Ronaldo Kanopf de Araújo, Dr. (Conplan)

Frederico Westphalen, RS
2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Doutor Arci Dirceu Wastowski pela oportunidade de realizar este estudo, do qual ele é idealizador e orientador. Seguir o caminho aberto pelo professor Arci me proporcionou um aprendizado teórico e prático em diferentes áreas das ciências ambientais, agradeço imensamente por isso.

À Universidade Federal de Santa Maria, Campus Frederico Westphalen - UFSM-FW, em especial ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, juntamente com seus professores, secretários e técnicos administrativos que contribuíram e auxiliaram de forma acolhedora.

À Dra. Michele Sauer, servidora da UFSM-FW, por todo apoio prestado nas atividades realizadas em laboratório, pelas dúvidas sanadas e por dividir conhecimento, sem medidas.

Agradeço ao meu parceiro Diován por ter contribuído para que essa realização fosse possível, por ter sido um incentivador e lutador na correria diária, sobretudo, por ter cuidado tão bem da nossa pequena Estela enquanto eu estava fora.

Agradeço aos meus pais, pois os vi batalhar contra todas as dificuldades que a vida lhes impôs. Agradeço por seus exemplos de luta e honestidade, e pela mensagem velada de que só a educação pode mudar a nossa realidade.

RESUMO

SÍNTESE E DESEMPENHO DA LIGNINA CATIÔNICA COMO FLOCULANTE PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

AUTORA: Luma Schervenski Tejada
ORIENTADOR: Prof. Dr. Arci Dirceu Wastowski

A maior fonte de lignina atualmente disponível é o resíduo do processo de fabricação de papel/celulose. Ligninas kraft são fracamente aniônicas, de baixo peso molecular, sendo polímeros de utilidade limitada sem modificações. A lignina catiônica apresenta vantagens que residem em sua ampla gama de aplicações, podendo ser empregada no tratamento de efluentes. A derivatização é uma estratégia usual para melhorar sua propriedade surfactante. Polímeros orgânicos de origem vegetal representam uma alternativa importante para substituição ou uso em conjunto com os coagulantes/floculantes convencionais. Neste estudo, procedeu-se a purificação da lignina a partir do licor negro, bem como a extração de lignina a partir das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* pelo método de Klason. O processo de derivatização para cationização foi realizado com cloreto de 3-cloro-2-hidroxi-propiltrimetilamônio em meio pH 12, sob agitação por 1,5 horas e temperatura de 60°C. A purificação do produto sólido da reação foi realizada após neutralização do pH, lavagem com água e filtração à vácuo. Caracterizou-se o grau de substituição (DS) que se deu pelo enxerto de grupos amônio quaternário nos monômeros de lignina, bem como o DS pelo teor de cloreto. Posteriormente, avaliou-se o desempenho dos polímeros sintetizados como floculantes para o tratamento de efluente lixiviado de aterro sanitário. As ligninas kraft e Klason de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* apresentaram DS satisfatório em relação ao enxerto de nitrogênio nas amostras, da ordem de 0,31; 0,31 e 0,34, respectivamente. O DS calculado em função do teor de cloreto demonstrou-se um indicador de baixa precisão e confiabilidade experimental para o método empregado. As ligninas cationizadas a partir de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* apresentaram baixo potencial para remoção de cor após a cationização, além de conferirem turbidez ao efluente. Para as condições deste estudo, sulfato de alumínio, Tanfloc SG e a Lignina kraft catiônica (LKC), nesta ordem, demonstraram os melhores desempenhos. As melhores dosagens seguidas dos percentuais de remoção de cor e turbidez, respectivamente, foram: sulfato de alumínio 1000 mg.L⁻¹, 95% e 94%; Tanfloc SG 1000 mg.L⁻¹, 83% e 81% e LKC 640 mg.L⁻¹, 50% e 70%. LKC demonstrou ser um floculante orgânico promissor para o tratamento de águas residuárias.

Palavras-chave: Biopolímeros. Derivatização. Floculantes orgânicos.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND PERFORMANCE OF CATIONIC LIGNIN AS A FLOCCULANT FOR WASTEWATER TREATMENT

AUTHOR: Luma Schervenski Tejada
ADVISOR: Prof. Dr. Arci Dirceu Wastowski

The largest source of lignin currently available is the residue from the pulp/paper manufacturing process. Kraft lignins are weakly anionic, low molecular weight polymers of limited utility without modification. Cationic lignin has advantages that reside in its wide range of applications, and can be used in the treatment of effluents. Derivatization is a usual strategy to improve its surfactant property. Organic polymers of plant origin represent an important alternative for replacement or use in conjunction with conventional coagulants/flocculants. In this study, lignin was purified from black liquor, as well as lignin extraction from *Pinus taeda* and *Eucalyptus grandis* woods using the Klason method. The derivatization process for cationization was carried out with 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride in a pH 12 medium, under stirring for 1.5 hours at a temperature of 60°C. Purification of the solid reaction product was carried out after pH neutralization, washing with water and vacuum filtration. The degree of substitution (DS) that occurred by the grafting of quaternary ammonium groups on lignin monomers was characterized, as well as the DS by the chloride content. Subsequently, the performance of the synthesized polymers as flocculants for the treatment of leached effluent from a sanitary landfill was evaluated. The kraft and Klason lignins from *Pinus taeda* and *Eucalyptus grandis* showed satisfactory DS in relation to the nitrogen graft in the samples, in the order of 0.31; 0.31 and 0.34, respectively. The DS calculated as a function of the chloride content proved to be an indicator of low precision and experimental reliability for the method used. The landfill leachate was characterized as recent, with high color, medium metal content and important biodegradability. The lignins cationized from *Pinus taeda* and *Eucalyptus grandis* showed low potential for color removal after cationization, in addition to providing turbidity to the effluent. For the conditions of this study, aluminum sulfate, Tanfloc SG and Lignin kraft cationic (LKC), in that order, showed the best performances. The best dosages followed by the percentages of color removal and turbidity, respectively, were: aluminum sulfate 1000 mg.L⁻¹, 95% and 94%; Tanfloc SG 1000 mg.L⁻¹, 83% and 81% and LKC 640 mg.L⁻¹, 50% and 70%. LKC proved to be a promising organic flocculant for the treatment of wastewater.

Keywords: Biopolymers. Derivatization. Organic flocculants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição da lignina na natureza.....	16
Figura 2 - Blocos de construção de lignina monomérica.....	17
Figura 3 - Exemplo de conexões entre unidades dos monômeros da lignina.....	18
Figura 4 - Possíveis grupos funcionais presentes no monômero de lignina.....	20
Figura 5 - Esquema simplificado do processo de polpação kraft.....	25
Figura 6 - Visão geral do processo kraft.....	26
Figura 7 - Licor negro com elevada concentração de sólidos.....	27
Figura 8 - Lignina purificada do processo kraft.....	29
Figura 9 - Mecanismo de reação da derivatização da lignina kraft.....	31
Figura 10 - Reação da lignina com o GTMAC formando a lignina catiônica.....	32
Figura 11 - Detalhe do monômero de lignina após a derivatização.....	36
Figura 12 - Etapas envolvidas na floculação.....	40
Figura 13. Classes de colagulantes e floculantes.....	42
Figura 14 - Fluxograma de processos metodológicos.....	47
Figura 15 - Purificação da lignina kraft.....	48
Figura 16 - Preparo das amostras de madeira.....	49
Figura 17 - Extração de lignina – método de Klason.....	50
Figura 18 - Derivatização das ligninas.....	51
Figura 19 - Ligninas kraft e Klason de <i>Pinus taeda</i> e <i>Eucalyptus grandis</i>	58
Figura 20 - Diluição do efluente.....	63
Figura 21 - Soluções de ligninas preparadas para o teste de floculação.....	64
Figura 22 - Floculação em proveta utilizando 640 ppm das soluções floculantes.....	65
Figura 23 - Ensaio em <i>Jar Test</i> ao final do tempo de sedimentação.....	67
Figura 24 - Final de ensaio <i>Jar Test</i> para as ligninas não cationizadas.....	68
Figura 25 - Resultados do <i>jar test</i> para LPC, LEC, LK, LP e LE.....	69
Figura 26 - Desempenho de sulfato de alumínio, Tanfloc SG e LKC em diferentes concentrações.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teor do grupo funcional para cada 100 unidades de fenilpropano.....	19
Tabela 2 - <i>Ranking</i> dos maiores produtores de celulose no mundo em 2020.....	23
Tabela 3 - Composição aproximada das principais substâncias químicas encontradas no licor negro.....	28
Tabela 4 - Classificação de lixiviados de aterros sanitários vs. idade.....	44
Tabela 5 - Concentração das soluções flocculantes.....	54
Tabela 6 - Parâmetros utilizados no ensaio de clarificação.....	55
Tabela 7 - Teor de nitrogênio e cloreto e grau de substituição.....	60
Tabela 8 - Caracterização do lixiviado de aterro.....	62
Tabela 9 - Cor, turbidez e pH do lixiviado de aterro sanitário e suas diluições.....	63
Tabela 10 – Resultados do <i>Jar test</i>	68
Tabela 11 - Resultados de ensaios de clarificação com sulfato de alumínio, Tanfloc SG e LKC para as dosagens 1000 ppm e 1400 ppm.....	70
Tabela 12 - Melhores desempenhos dos flocculantes.....	73

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Licores do processo kraft.....	25
Quadro 2 - Revisão de métodos para derivatização da lignina.....	33
Quadro 3 - Métodos e equipamentos utilizados nas análises de cor, pH e turbidez.....	54

LISTA DE SIGLAS

CHPTAC	Cloreto de 3-cloro-2-hidroxi-propiltrimetilamônio
CV	Coeficiente de variação experimental
DS	Grau de substituição
EPTAC	Cloreto de 2,3-epoxi-propiltrimetilamônio
GTMAC	Cloreto de glicidil trimetil amônio
LE	Lignina <i>Eucalyptus grandis</i>
LEC	Lignina <i>Eucalyptus grandis</i> catiônica
LK	Lignina kraft
LKC	Lignina kraft catiônica
LP	Lignina <i>Pinus taeda</i>
LPC	Lignina <i>Pinus taeda</i> catiônica
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
QUAB 151	Cloreto de 2,3-epoxi-propiltrimetilamônio
QUAB 188	Cloreto de 3-cloro-2-hidroxi-propiltrimetilamônio
UC	Unidade de cor
RPM	Rotação por minuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	14
1.1.1	Objetivo Geral	14
1.1.2	Objetivos Específicos	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	LIGNINA	15
2.1.1	Grupos funcionais	19
2.1.2	Métodos de obtenção da lignina	20
2.1.3	Usos industriais	21
2.2	O PROCESSO DE POLPAÇÃO KRAFT	22
2.2.1	Licor negro e a purificação da lignina	27
2.3	DERIVATIZAÇÃO PARA CATIONIZAÇÃO DA LIGNINA	30
2.3.1	Grau de substituição (DS)	35
2.4	OS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO	37
2.4.1	Coagulação	38
2.4.2	Floculação	39
2.4.3	Problemas associados aos coagulantes e floculantes convencionais	41
2.5	EFLUENTE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	43
2.5.1	Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro	45
3	METODOLOGIA	47
3.1	REAGENTES E MATÉRIAS-PRIMAS	47
3.2	PURIFICAÇÃO DA LIGNINA KRAFT	48
3.3	EXTRAÇÃO DE LIGNINA A PARTIR DA MADEIRA	49
3.4	DERIVATIZAÇÃO PARA CATIONIZAÇÃO	50
3.5	DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO	51

3.5.1	Grau de substituição - nitrogênio	51
3.5.2	Grau de substituição - Cloreto	52
3.6	CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO	53
3.7	TESTE DE DESEMPENHO/ENSAIO DE CLARIFICAÇÃO.....	553
3.8	AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	536
4	RESULTADOS	57
4.1	PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO E DERIVATIZAÇÃO DAS LIGNINAS ..	57
4.2	CARACTERÍSTICAS DAS LIGNINAS APÓS DERIVATIZAÇÃO	58
4.2.1	Grau de substituição – Nitrogênio e Cloreto	59
4.3	ENSAIOS DE FLOCULAÇÃO	61
4.3.1	Caracterização do lixiviado	61
4.3.2	Preparo das soluções floclulantes	64
4.3.3	Ensaio preliminares de clarificação	65
4.3.4	<i>Jar test</i>	67
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	73
6	CONCLUSÃO	74
	REFERÊNCIAS	75
	APÊNDICE A – ANÁLISE ESTATÍSTICA DS NITROGÊNIO	80
	APÊNDICE B – ANÁLISE ESTATÍSTICA DS CLORETO	81
	ANEXO A – TANFLOC SG, ORIENTAÇÕES DO FABRICANTE	82

1 INTRODUÇÃO

Qualquer madeira, independente de sua origem, é constituída essencialmente de celulose, hemicelulose e lignina, que formam a estrutura da parede celular e são usualmente denominadas componentes primários (SANTOS et al., 2013). A lignina é o terceiro componente fundamental em importância da madeira compreendendo entre 20% e 40% do peso da mesma (WASTOWSKI, 2018). A lignina não ocorre isoladamente na natureza e só pode ser extraída da madeira após considerável degradação, sendo assim, a maior fonte de lignina atualmente disponível é o processo de fabricação do papel/celulose (HUANG et al., 2021). Segundo Washlstrom et al. (2017), futuras biorrefinarias trarão novos produtos de lignina, especialmente as de hidrólise enzimática, um subproduto celulósico emergente da indústria do bioetanol que deverá ser produzida em enormes quantidades.

Conforme Saliba et al. (2001), a lignina kraft ou lignina sulfática é um subproduto derivado da indústria de papel/celulose sendo produzida pela reação da madeira com sulfeto de sódio em meio básico. Para Laszlo (1999), ligninas kraft são fracamente aniônicas, de baixo peso molecular, sendo polímeros de utilidade limitada sem mais modificações. De acordo com Oliveira et al. (2017), o resíduo da indústria do papel/celulose do qual provém a lignina kraft é o licor negro, uma mistura complexa que contém grandes quantidades de substâncias orgânicas, componentes inorgânicos, reagentes não convertidos no processo kraft e água. O licor negro é atualmente queimado para recuperar os produtos químicos de polpação, e sua lignina é utilizada como combustível para caldeiras (KONG et al., 2015).

De acordo com Xiong et al. (2020), a indústria de papel e as biorrefinarias produzem anualmente entre 50 e 70 milhões de toneladas de lignina, destes, 5% são explorados comercialmente e os 95% restantes são tratados como resíduos ou são queimados como combustível de caldeira para geração de energia, utilizada no mesmo processo industrial. A queima da madeira ou de seus componentes gera emissões de CO₂ (dióxido de carbono), que contribuem para o aquecimento global. Para Wastowski (2018), embora exista um sistema de geração de energia e química completa utilizando o licor negro do processo de produção de celulose, ocorre um excedente de licor devido a uma geração maior do que a capacidade das caldeiras comporta, ou seja, a caldeira utilizada para queima do licor é um fator limitante para o uso do mesmo, havendo excedentes de licor negro no processo.

Entre as aplicações industriais desenvolvidas até o momento para ligninas está a modificação química da carga da lignina por cationização (MATSUSHITA e YASUDA, 2003; KONG et al. 2015; ZHENG et al., 2017; XIONG et al., 2020). Zhang et al. (2013) relata que a lignina cationizada apresenta vantagens que residem em sua ampla gama de aplicações, podendo ser empregada no tratamento de efluentes com diferentes polaridades, taxas de floculação rápidas, além de apresentar facilidade de reciclagem. Em contrapartida, as metodologias adotadas podem representar um custo elevado de purificação da lignina após a cationização, podendo limitar a viabilidade comercial da lignina kraft catiônica (LAZSLO, 1999).

Segundo Siponnen et al. (2017), a derivatização da lignina é uma estratégia usual para melhorar sua propriedade surfactante, este processo poderia produzir partículas de lignina coloidal catiônica. A cationização de lignina para aplicações de purificação de água tem sido alcançada através de duas rotas alternativas: aminação, onde após processo de fenolização a lignina é solublizada em dioxano e submetida à reação com formaldeído e dimetilamina, procedimento conhecido como reação de Mannich, ou pela derivatização direta da lignina com um grupo amônio quaternário (WASHLSTROM et al., 2017). A derivatização com uso de cloreto de 3-cloro-2-hidroxi-propiltrimetilamônio (CHPTAC), introduz grupos de amônio quaternário à lignina, eles foram relatados como úteis como resinas de troca aniônica (MATSUSHITA e YASUDA, 2003) ou floculantes para remoção de corante em águas residuais (LASZLO, 1999 e KONG et al., 2015).

Quanto ao tratamento de efluentes, Vaz et al. (2010) relatam que, em geral, a primeira etapa do tratamento de efluentes contendo concentrações elevadas de substâncias não biodegradáveis, consiste na coagulação química, na qual são utilizados reagentes floculantes para remoção de substâncias coloidais, ou seja, material sólido em suspensão (cor) e/ou dissolvido (turbidez). O uso de coagulantes/floculantes inorgânicos possui inconvenientes como a geração de alto volume de lodo gelatinoso e inorgânico, os sais de ferro e alumínio são agentes inorgânicos não biodegradáveis que acrescentam elementos químicos à água ou ao lodo, além de dependência de recursos não renováveis (NOOR et al., 2019).

Esta pesquisa tem por objetivo demonstrar o desempenho da lignina catiônica como floculante para o tratamento de águas residuárias. Para tanto, descrevemos a obtenção da lignina a partir do licor negro residual da indústria de papel/celulose, além da extração de lignina a partir das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*, o

processo de derivatização para cationização das ligninas extraídas, propomos um método econômico para purificação do substrato obtido, caracterizamos o grau de substituição ou (enxerto) de grupos amônio quaternário nos monômeros de lignina, além de realizar ensaios de clarificação para verificação de seus desempenhos como floculantes no tratamento de efluente lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a capacidade de floculação das ligninas catiônicas sintetizadas a partir do licor negro e das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* em comparação com floculantes convencionais para a redução de cor e turbidez em efluente lixiviado de aterro sanitário.

1.1.2 Objetivos Específicos

- I. Proceder a purificação da lignina kraft a partir do licor negro e a extração da lignina das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* pelo método de Klason;
- II. Realizar derivatização eficiente, com purificação de baixo custo, para cationização das ligninas extraídas mesclando métodos empregados em estudos anteriores;
- III. Avaliar o grau de substituição das ligninas sintetizadas através da determinação do teor de nitrogênio e cloreto;
- IV. Caracterizar o lixiviado de aterro sanitário utilizado neste estudo;
- V. Determinar as condições favoráveis para que a lignina catiônica inicie o processo de floculação no lixiviado de aterro;
- VI. Comparar a capacidade de floculação das ligninas catiônicas obtidas com os reagentes sulfato de alumínio e Tanfloc SG.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

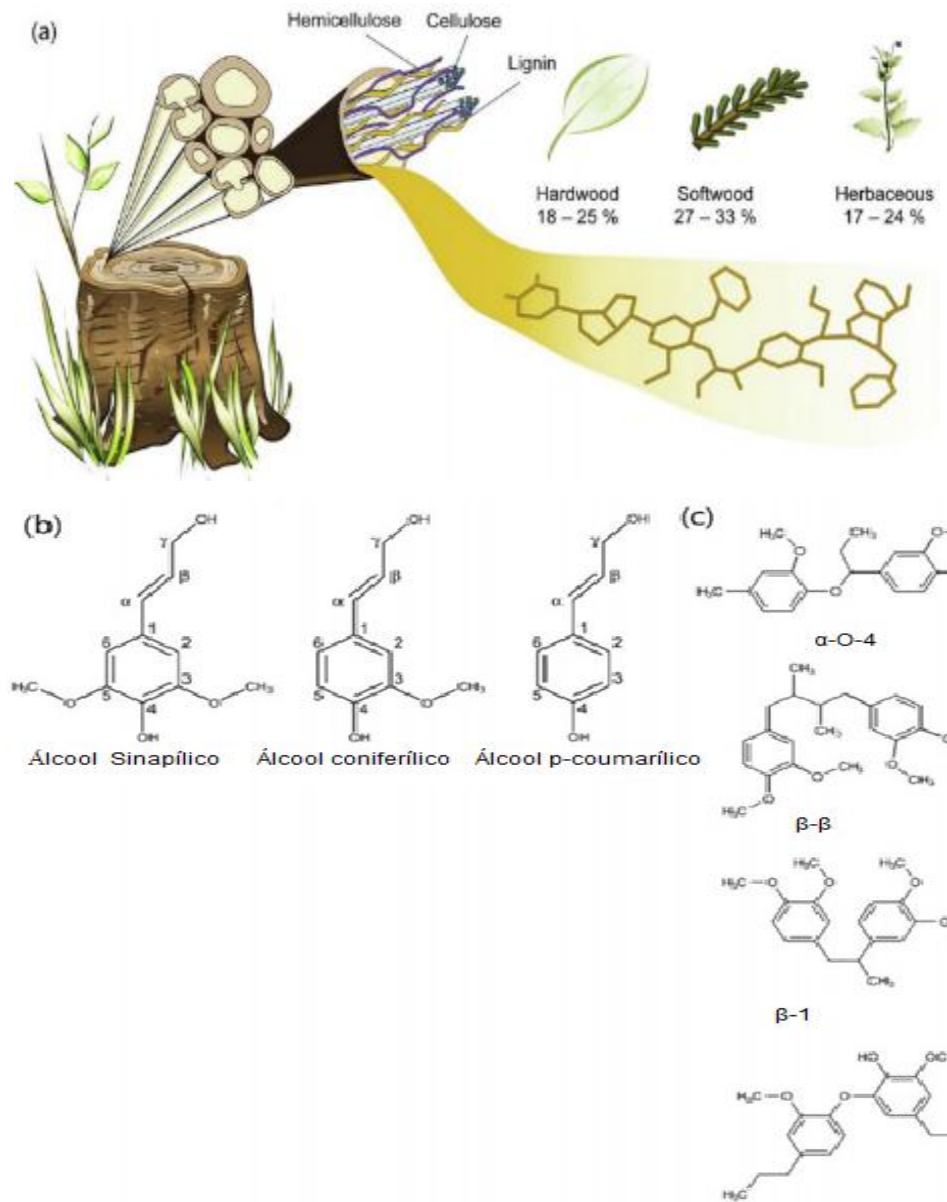
A seguir, serão abordados assuntos que serviram de embasamento teórico para o desenvolvimento do presente estudo. Foram relatados aspectos relacionados ao processo físico-químico de tratamento de águas, com destaque para os reagentes coagulantes/floculantes, suas vantagens e desvantagens. Em sequência foi abordado o conhecimento já publicado a cerca do uso da lignina catiônica como potencial floculante orgânico para o tratamento de águas. Inicia-se esta revisão com a caracterização da lignina, formas de obtenção, usos industriais e o processo kraft de polpação.

2.1 LIGNINA

A palavra lignina tem origem do latim *lignum*, que significa madeira, este termo foi utilizado pela primeira vez por F. Schulze, em 1965 (HUANG, FU e GAN, p. 25, 2019). A lignina consiste em um dos principais constituintes dos tecidos de angiospermas e gimnospermas, ocorrendo em vegetais de tecidos vasculares, nos quais desempenha um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, além de ser responsável pela resistência mecânica dos vegetais e de proteger os tecidos contra o ataque de microorganismos (SALIBA et al., 2001). É o segundo polímero de ocorrência natural mais abundante no planeta, e é de longe a fonte renovável mais importante de compostos aromáticos (HUANG et al. 2020). Para Haghdan, Renneckar e Smith, p. 1, (2016), devido à alta produção em biomassa, a lignina tem potencial para ser uma importante fonte de produtos químicos aromáticos para a indústria química.

Por definição, ligninas são substâncias constituintes da parede celular, de natureza polimérica tridimensional aleatória e altamente ramificada (Figura 1), são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano (WASTOWSKI, 2018, p. 110). Segundo Huang, Fu e Gan, p. 26, (2019), a lignina natural não é uma simples ligação de monômeros (álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico), mas é formada pelo acoplamento ou adição irregular dos mesmos, os autores acrescentam que para além das características genotípicas de cada espécie, alguns fatores ecológicos, como o crescimento das plantas, clima, nutrição e iluminação, podem afetar a estrutura química da lignina.

Figura 1. Distribuição da lignina na natureza.

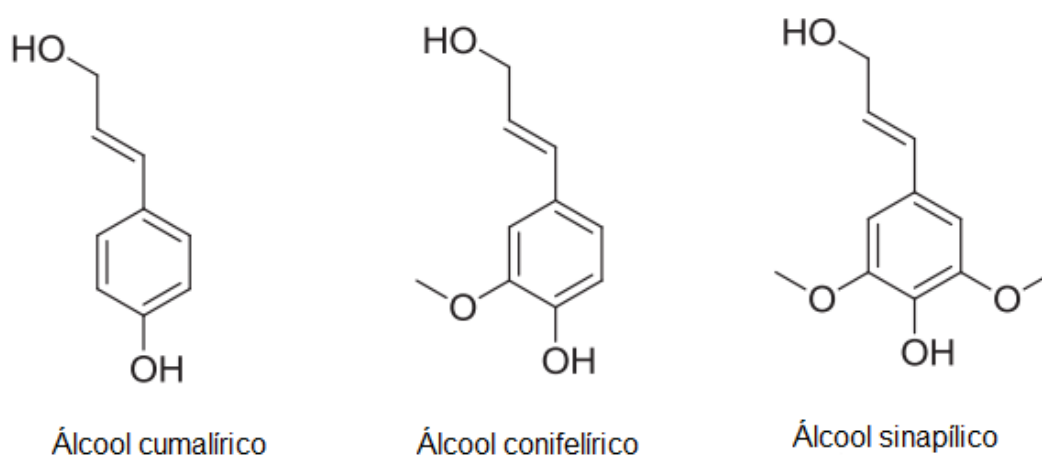


(a) Composição da lignocelulose: celulose, hemicelulose e lignina. O teor de lignina em ervas, madeira dura e madeira mole são diferentes. (b). Diagramas estruturais de três monômeros de lignina. (c). Tipos de ligação interlignina. Fonte: Adaptado de Huang et al. (2020).

A lignina natural consiste principalmente em três elementos: carbono, hidrogênio e oxigênio, o teor de carbono da lignina de madeira macia e de madeira dura é de 60% a 65% e 56% a 60%, respectivamente (HAGHDAN, RENNECKAR e SMITH, p. 2, 2016). A lignina natural da madeira geralmente não contém nitrogênio, enxofre, fósforo ou outros elementos (WASTOWSKI, p. 111, 2018).

Destaca-se na Figura 2, as unidades fenilpropanóides que se repetem de forma irregular para formar a estrutura da lignina. Segundo Sabila et al. (2001) essas unidades são denominadas de acordo com o número de átomos de carbono presentes no monômero de lignina, C6-C3 ou, simplesmente, unidades C9.

Figura 2. Blocos de construção de lignina monomérica.



Fonte: Faruk e Sain (2016).

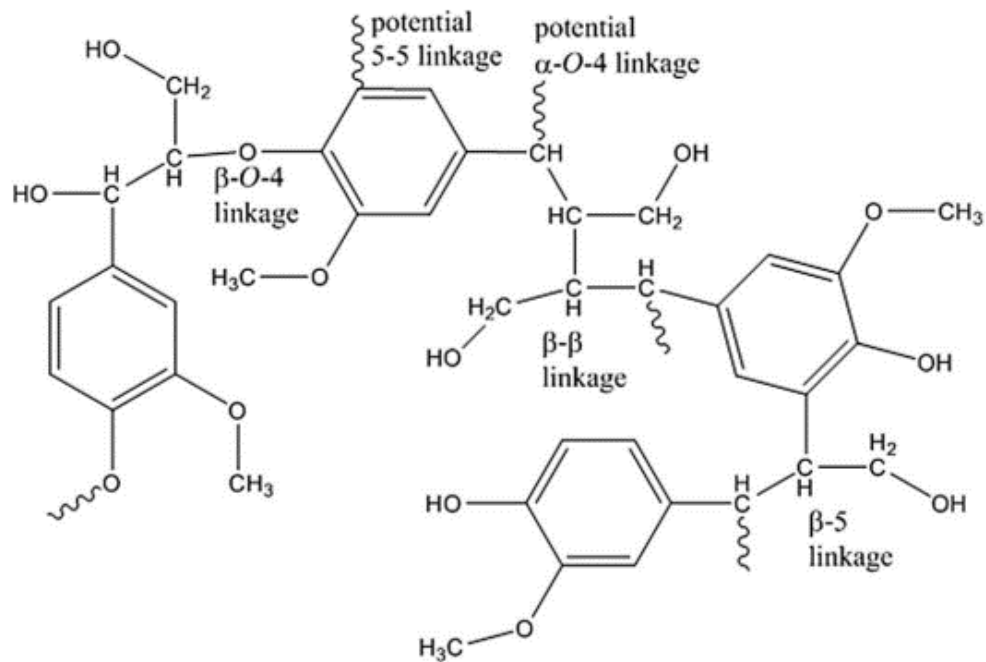
A lignina é um polímero de constituição difícil de ser estabelecida, por causa não somente da complexidade de sua formação, como também porque sofre modificações estruturais durante seu isolamento das paredes celulares, pela mesma razão torna-se difícil a determinação de sua massa molecular (SABILA et al., 2001; HUANG et al., 2020).

Destaca-se ainda que a lignina em madeiras de coníferas, de madeiras folhosas (madeiras de árvores pertencentes à subdivisão das angiospermas dicotiledôneas) e em angiospermas monocotiledôneas (gramíneas entre outras plantas), se diferencia principalmente no conteúdo de grupos metoxilas, ou seja, existe uma diferença na proporção entre as unidades básicas que são polimerizadas em cada tipo de biomassa vegetal (NOVO, 2012).

Trata-se de molécula orgânica de estrutura molecular complexa de polímeros que não pode ser descrita por uma fórmula estrutural, sendo que, até o momento, as

propriedades da lignina podem ser expressas apenas a partir dos elementos, grupos funcionais e da combinação da forma de cada unidade (HUANG, FU e GAN, p 26, 2019). Na figura 3 é apresentado diagrama para ilustrar possíveis ligações que agregam os blocos estruturais da lignina.

Figura 3. Exemplo de conexões entre unidades dos monômeros da lignina.



Fonte: Haghdan, Renneckar e Smith, p. 3, (2016).

Portanto, os extratos de lignina, de diferentes fontes, igualmente serão “fragmentos” de uma molécula que não pode ser extraída da madeira sem o emprego de processo de considerável degradação (WASTOWSKI, 2018). Como as lignoceluloses e a lignina estão intimamente estruturadas nas plantas, existem uma variedade de métodos de processamento utilizados para isolar a lignina. Reitera-se que o processamento adotado irá alterar a química e as propriedades da lignina (CHUNG e WASHBURN, 2016).

2.1.1 Grupos funcionais

Segundo Huang, Fu e Gan, p. 28, (2019), os grupos funcionais presentes na macromolécula da lignina que se sobressaem são: hidroxílicos alifáticos e aromáticos, éteres, carbonilas e metoxilas, além de unidades dos tipos siringila, guaiacila e p-hidroxifenila. De um modo geral, o teor dos grupos funcionais varia para madeiras duras e macias (Tabela 1).

Tabela 1. Teor do grupo funcional para cada 100 unidades de fenilpropano.

Grupos funcionais	Lignina de madeira macia/100 Unidades	Lignina de madeira dura/100 Unidades
Hidroxila fenólica	20-30	10 – 20
Hidroxila alifática	115-120	110 – 115
Carbonila	20	15
Metoxila	90-95	140-160

Fonte: Huang, Fu e Gan, p. 28, (2019).

Conforme Sabila et al. (2001) o grupo metoxílico é considerado um grupo funcional característico de ligninas e seus derivados, sendo de grande importância para a determinação do seu conteúdo na análise da macromolécula. O teor dos grupos metoxilas (-OCH₃) presentes na molécula de lignina serve como base para análise da presença das unidades guaiacilas e siringilas, sendo este conhecimento base para a determinação da composição elementar da lignina, por unidades de fenilpropano (WASTOWSKI, p 112, 2018).

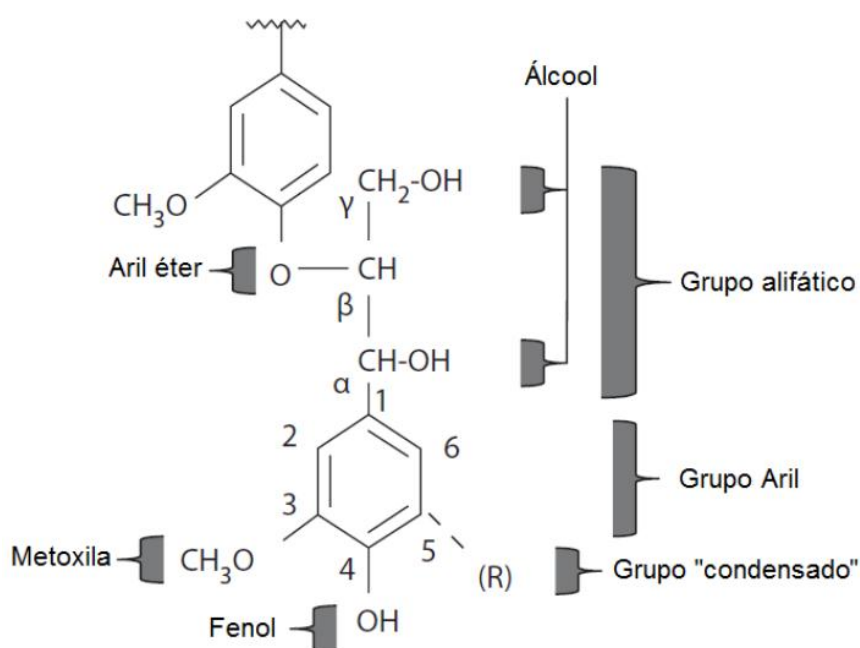
O grupo hidroxílico inclui hidroxilas alifáticas e fenólicas, sendo este o grupo funcional com maior teor na lignina, o mesmo desempenha um papel importante para a síntese de materiais funcionais a partir da lignina (HUANG, FU e GAN, p 28, 2019). Segundo Nada et al. (1997), as hidroxilas fenólicas são o principal grupo reativo da lignina.

O grupo carbonila na lignina original se divide em carbonila conjugada e não conjugada, grupos de carbonila tais como aldeído, cetona e carboxila, não existem na lignina original, mas são produzidos por uma modificação durante a degradação da

lignina (HUANG et al., 2021).

Segundo Wastowski (2018), podem também estar presentes nos monômeros da lignina, em menores proporções, os grupos carboxílicos (-COOH), grupos éteres (R-O-R), grupos ésteres (-COO-R) e insaturações ou duplas ligações (-C=C-). Na figura 4 apresentam-se os possíveis grupos funcionais em um monômero de lignina.

Figura 4. Possíveis grupos funcionais presentes no monômero de lignina.



Fonte: Novo, p. 33, (2012).

Apesar dos grupos funcionais, Kong et al. (2015) esclarece que a lignina tem baixa reatividade, e estima-se que haja apenas 0,3 sítios aromáticos reativos disponíveis para a condensação de formaldeído para cada unidade de nove carbonos no caso da lignina kraft. Para superar essa desvantagem, a tendência atual é modificar a estrutura química da lignina para aumentar seus locais reativos potenciais.

2.1.2 Métodos de obtenção da lignina

Existem muitas maneiras pelas quais a biomassa pode ser processada e deslignificada (SANTOS et al., 2013). Os processos de isolamento da lignina estão

divididos em três grupos: como resíduo, como derivado e como extrativo. Na extração como resíduo métodos químicos são utilizados para remoção de polissacarídeos e liberação da lignina como resíduo sólido. Na extração como derivado, ao ser tratada com determinados reagentes que podem ser de natureza diversa, tais como: solventes orgânicos, álcalis e sais inorgânicos contendo sódio e enxofre, a lignina forma produtos solúveis. Nos métodos de obtenção como extrativo são empregados solventes orgânicos como etanol e dioxano, além de enzimas e fungos (WASTOWSKI, p. 128-134, 2018).

Considerando que cada modo de degradação tem suas vantagens e desvantagens, deve-se tender a explorar métodos de degradação físico-química mais sustentáveis, considerando a fonte, tipo e estrutura da lignina, melhor solvente, tempo de reação e temperatura, por exemplo. Neste interim Chung e Washburn (2016) destacam que para tanto será necessário isolar dois importantes polímeros à base de plantas, lignina e celulose, de recursos de biomassa bruta por meio de um método eficiente em escala industrial. Sendo assim, o método tem implicações em termos de reagentes e energia necessária que, por sua vez, afetam o peso molecular e a pureza do produto final, bem como a extensão em que novas funcionalidades químicas são introduzidas como resultado do processamento (LASZLO, 1999).

Conforme Huang et al. (2020), diferentes métodos determinam diferentes estruturas, composições, propriedades, solubilidade e reatividade da lignina. Atualmente, a lignina vendida no mercado é recuperada principalmente do processo de polpação, incluindo lignina sulfato, lignina soda e lignina kraft (NOOR et al., 2019).

2.1.3 Usos industriais

Tendo em vista as crescentes preocupações com a escassez de recursos fósseis e o impacto ambiental de produtos à base de petróleo, o uso de matérias-primas de origem renovável torna-se cada vez mais desejável. A lignina está prontamente disponível como um subproduto da indústria do papel, onde, via de regra, é utilizada para aproveitamento energético através da queima em caldeiras. Para Huang, Fu e Gun (2019) a lignina é uma excelente matéria-prima para a preparação de produtos químicos por se tratar de uma substância renovável e de baixo preço. Huang et al. (2020) acrescentam que a lignina tem sido amplamente estudada na área

de ciência dos materiais devido a sua abundância, capacidade de absorção de radiação UV (ultravioleta), biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades antioxidantes. As ligninas mais disponíveis e portanto mais utilizadas como matéria-prima para fabricação de compostos ativos são as derivadas de lignossulfonatos, produzidas pelos processos de polpação sulfito ou a partir da sulfonação das ligninas produzidas pelo processo kraft (WASTOWSKI, p. 147, 2018).

Para além da queima como combustível, entre as aplicações industriais já exploradas, Huang, Fu e Gun (2019) relatam o uso da lignina em produtos surfactantes, tensoativos, floculantes, melhorador da viscosidade de lodos da indústria petroleira, aglomerantes ou de flutuação para tratamento de efluentes, pesticidas, inseticidas, veículo para agentes biológicos de controle de pragas e doenças agrícolas, aditivos para melhoramento e acondicionamento de solo, suporte para liberação lenta de adubação nitrogenada, dispersante de tintas, aditivos para tintas e vernizes, aplicações biomédicas, entre outros. Segundo Baucher et al. (2021) estudos atuais voltados à valorização da lignina focam em aplicações em biomedicina, como liberação de drogas à base de lignina e na engenharia de tecidos baseada em células-tronco.

Quanto à lignina kraft, o licor negro é queimado em caldeiras de recuperação de reagentes químicos, produção de vapor e de eletricidade. Segundo relatório da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2021), algumas plantas industriais de produção de papel/celulose já realizam o biorrefino, produzindo hidrogênio verde e metanol consumidos nas próprias plantas, e outros produtos como a lignina. As unidades também realizam cogeração a partir de caldeiras de biomassa, tornando essa indústria com taxas de renovabilidade acima de 85% e elevada autoprodução.

2.2 O PROCESSO DE POLPAÇÃO KRAFT

A indústria de papel e celulose se destaca na economia brasileira e, também no cenário mundial, segundo relatório publicado no ano de 2021 pela Indústria Brasileira de Árvores e pela *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), o Brasil figura entre os maiores produtores de celulose do mundo, tabela 2. Quanto à produção de papel, em 2020 o Brasil foi o oitavo maior produtor mundial, com o montante de mais de dez milhões de toneladas (IBÁ, 2021).

O processo kraft de polpação está entre os mais utilizados pela indústria do

papel, para Wastowski (p. 351, 2018) aproximadamente 60% da produção mundial de papel é realizada através deste método. Para Gomes (2009), o processo de polpação kraft é o mais utilizado para a produção de polpa celulósica no Brasil, sendo que mais de 95% da polpa nacional é obtida por esse processo.

Tabela 2. *Ranking* dos maiores produtores de celulose no mundo em 2020.

País	Produção (10⁶ toneladas)	% da produção
Estados Unidos	50,9	27,4
Brasil	21,0	11,3
Canadá	15,6	8,3
China	14,9	8,0
Suécia	12,0	6,5
Finlândia	10,5	5,7
Rússia	8,8	4,7
Indonésia	8,4	4,5
Japão	7,2	3,9
Chile	5,2	2,8

Fonte: Fonte: FAO (2021).

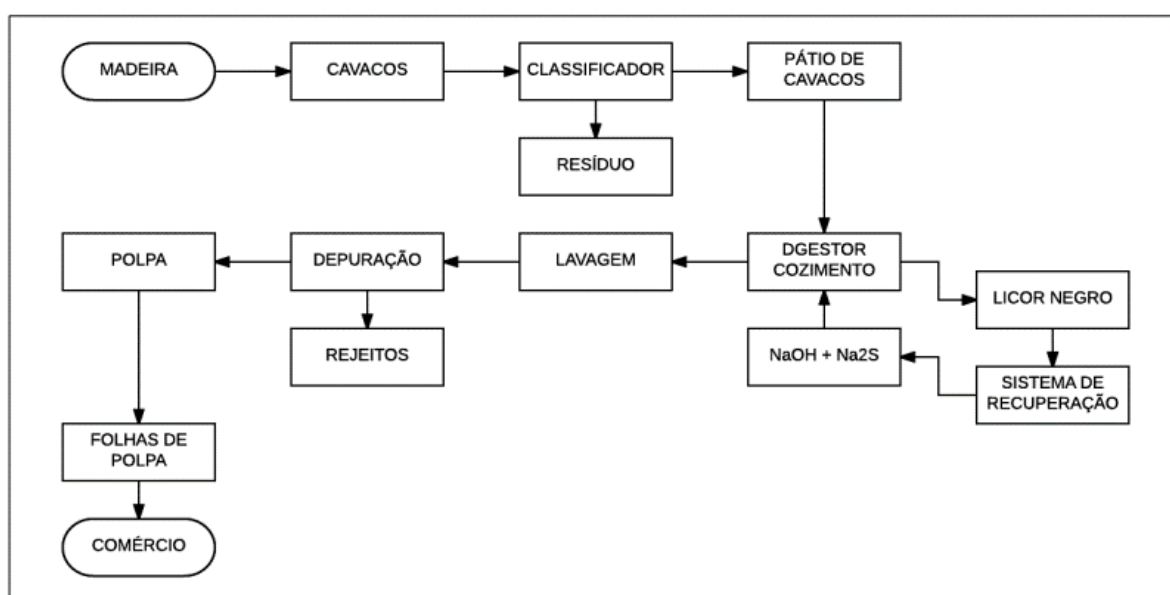
A madeira é uma matéria-prima formada de fibras em múltiplas camadas, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que age como ligante, para separação destas fibras é necessário despende considerável quantidade de energia (PHILIPP e D'ALMEIDA, p. 179, 1988). No processo kraft ocorre o cozimento pressurizado de cavacos de madeira em uma solução concentrada de hidróxido e hidrossulfeto de sódio, de modo a permitir a fragmentação da lignina e de macromoléculas estruturais da madeira (DENADAI et al., 2021). Este processo também é conhecido como processo sulfato, entretanto, este nome não é conveniente uma vez que atuam no processo os reagentes hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (WASTOWSKI, 2018).

Para Denadai et al. (2021), o processo de polpação kraft pode ser caracterizado como um mosaico de fenômenos físicos e químicos, com o objetivo de dissolver a lignina presente na lamela média e individualizar as fibras da madeira. No processo

kraft os cavacos de madeira alimentam o digestor, onde são aquecidos junto ao licor de cozimento até a temperatura de 175 °C, fase de deslignificação residual. Antes de atingir esta etapa ocorre um aumento gradativo da temperatura, em três etapas anteriores, quais sejam: impregnação dos cavacos – 100 °C a 110 °C; fase inicial – 135 °C a 145 °C e fase principal de deslignificação a 170 °C (WASTOWSKI, 2018).

Ao fim do cozimento obtém-se a pasta de celulose impregnada de licor residual, denominado licor negro, que contém uma variedade de compostos orgânicos dissolvidos, obtidos da madeira, e quantidades de sódio e enxofre provenientes do licor de cozimento (ALVES et al., 2015). A mistura de licor negro e pasta celulósica é descarregada em um tanque, onde passa pela etapa de lavagem da polpa, e posteriormente entra em um sistema de filtros à vácuo, onde ocorre a separação da pasta e do licor. Esse licor residual é denominado licor negro fraco, e parte dele alimenta o tanque de descarga do digestor, e o restante segue para a recuperação (DIAS, 2014). As espécies químicas envolvidas na deslignificação da madeira são os íons hidroxila OH^- , sulfeto (S^{2-}) e hidrogenossulfeto (HS^-), que também podem ser regenerados na caldeira de recuperação (SANTOS et al., 2016). Na Figura 5 apresenta-se esquema do processo kraft de forma simplificada.

Figura 5. Esquema simplificado do processo de polpação kraft.



Fonte: Dias (2014).

Destaca-se ainda que no digestor os cavacos da madeira são submetidos a uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio com pH entre 13 e 14. A pressão e o tempo de cozimento podem variar de 7 a 10 bar e de 0,5 a 2 h, respectivamente, dependendo do tempo de operação e do tipo de polpa a produzir (WASTOWSKI, 2018). Os licores envolvidos no processo kraft são descritos no quadro 1.

Quadro 1. Licores do processo kraft.

Licor	Definição	Composição
Licor Branco	Licor alcalino contendo as concentrações adequadas de reagentes para o processo de digestão.	NaOH e Na ₂ S, entre outros sais de sódio presentes em pequenas quantidades (Na ₂ CO ₃ , Na ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₃ , NaCl e CaCO ₃).
Licor Preto	Licor do processo de cozimento extraído do digestor, é o licor que irá para a área de recuperação para produção de energia e depois para a área de recuperação do licor branco.	Constituintes da madeira não dissolvidos, reagente não consumido, alta carga de espécies orgânicas dissolvidas após as reações de digestão da polpação.
Licor Verde	Licor preto que foi submetido ao processo de recuperação até a etapa de caustificação.	Mais concentrado em NaOH e Na ₂ S, Na ₂ CO ₃ do que o licor preto, porém com menor sulfidez e maior eficiência de caustificação.
Licor Residual	Licor concentrado para queima na caldeira de recuperação para fornecer uma pasta inorgânica de carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃) e sulfeto de sódio.	Contém os produtos de solubilização da lignina.
Licor de lavagem/resfriamento	As etapas de lavagem pós cozimento acontecem em contracorrente. A celulose segue cada vez mais limpa para o branqueamento, o filtrado de cada estágio volta como água de lavagem para o estágio anterior.	A cada recirculação do filtrado como água de lavagem ele volta mais "contaminado" ou concentrado em matéria orgânica.

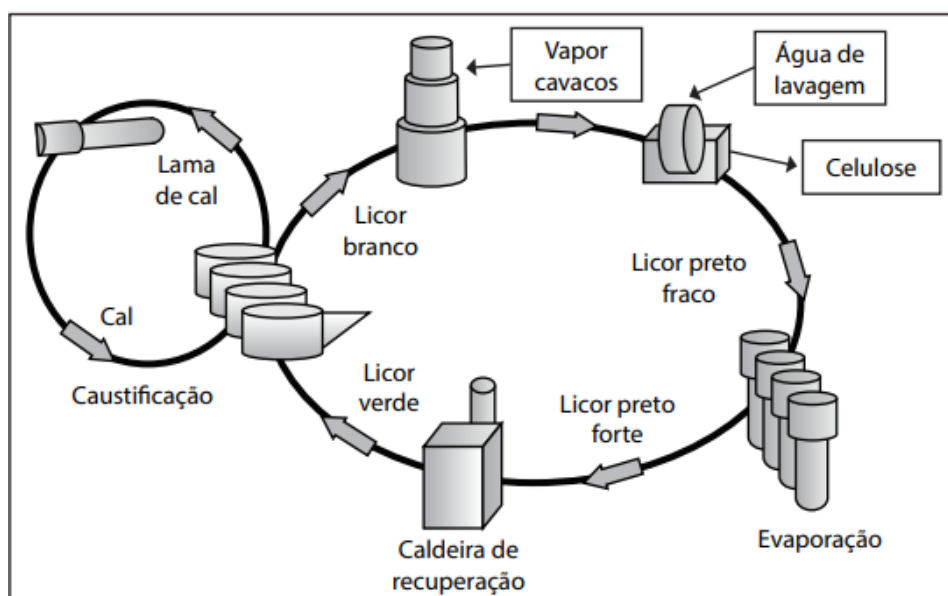
NaOH (Hidróxido de sódio), Na₂S (Sulfeto de sódio), Na₂CO₃ (Carbonato de sódio), Na₂SO₄ (Sulfato de sódio), Na₂SO₃ (Sulfito de sódio), NaCl (Cloreto de sódio) e CaCO₃ (Carbonato de cálcio). Fonte:

Adaptado de Wastowski (2018).

Segundo Alves et al. (2015), concluída a etapa de cozimento da madeira nos digestores, o licor preto fraco residual, passa por evaporadores para elevação do seu teor de sólidos, gerando o licor preto forte que por sua vez é queimado em caldeiras

de recuperação. Neste processo de queima, acontece a redução do sulfato de sódio (Na_2SO_4) em sulfeto de sódio (Na_2S) sendo assim recuperado um dos agentes ativos utilizados no processo de polpação. Os sais fundidos, resultantes desse processo de queima, constituem o *smelt* que é rico em sulfeto de sódio (Na_2S) e carbonato de sódio (Na_2CO_3) o mesmo é dissolvido para formar o licor verde (FIGUEIRÊDO, 2009). Através da adição de cal nesse licor, acontece a reação de caustificação, onde o carbonato de sódio (Na_2CO_3), presente no licor verde, é convertido em hidróxido de sódio (NaOH), fechando assim o ciclo de recuperação dos produtos químicos, figura 6 (ALVES et al., 2015).

Figura 6. Visão geral do processo kraft.



Fonte: Dias et al. (2014).

A recuperação de reagentes constitui parte essencial do processo kraft, segundo Phillip e D'Almeida (1988) esta etapa proporciona produção de vapor utilizado em outras operações, além de produzir novo licor de cozimento viável para o uso e reduzir a geração de efluente industrial.

De acordo com Bassa et al. (2002 apud NETO, 1997), entre as vantagens do processo kraft pode-se citar: alta qualidade da polpa, eficiência na recuperação de reagentes químicos, grande flexibilidade com relação às espécies de madeira e auto-

suficiência na produção de energia. Entretanto, para os mesmos autores, o processo apresenta algumas desvantagens, tais como: alto custo de investimento na construção da fábrica, problema de odor dos gases produzidos, baixo rendimento de polpação e alto custo de branqueamento. Não obstante, segundo Wastowski (2018), embora o aproveitamento energético do licor negro dentro do processo industrial demonstre a eficiência do mesmo, ocorre sobra deste subproduto devido à limitação da capacidade das caldeiras em processarem a totalidade do licor negro produzido.

2.2.1 Licor negro e a purificação da lignina

O resíduo do processo de cozimento da madeira para extração de celulose, é um líquido rico em compostos de sódio e matéria orgânica, a lixívia ou licor negro (Figura 7). Trata-se de uma solução aquosa constituída de componentes orgânicos, produtos da degradação da lignina, compostos resinosos, polissacarídeos e outros compostos de baixa massa molar e substâncias inorgânicas, principalmente sais solubilizados (WASTOWSKI, p. 387, 2018).

Figura 7. Licor negro com elevada concentração de sólidos.



Fonte: Autora (2022).

A composição do licor negro é bastante diversa (Tabela 3), desta forma, propriedades físicas estabelecidas para um dado licor podem ser muito divergentes quando comparadas com as de um licor de diferente procedência. Para Phillip e D'Almeida (p. 258, 1988), a composição do licor varia dependendo do licor branco utilizado, do sistema e equipamentos empregados no processo.

Tabela 3. Composição aproximada das principais substâncias químicas encontradas no licor negro.

Classificação	Substâncias	Total no licor (%)
Orgânicos (~ 60%)	Materiais lignosos	25 a 45
	Carboidratos degradados	25 a 35
	Materiais extrativos	3 a 5
	Álcoois	< 1
	Ácidos orgânicos	1 a 14
	Compostos desconhecidos	10 a 30
Inorgânicos (~40%)	Sais inorgânicos	18 a 24
	Sódio ligado às substâncias orgânicas	8 a 12
	Compostos desconhecidos	< 2

Fonte: Wastowski (p. 387, 2018).

No processo kraft estão presentes quantidades consideráveis de compostos orgânicos contendo enxofre, além de mercaptanas responsáveis pelo odor característico do licor negro (SANTOS et al., 2016). Por definição, as mercaptanas são tióis ou tioálcoois, compostos orgânicos derivados do álcool através de substituição do átomo de oxigênio pelo enxofre.

A temperatura do licor negro na saída do processo varia entre 70 °C e 95 °C, em condições normais médias o teor de sólidos totais do licor que vai para os evaporadores é de 15% a 18%, sendo que, em média, o volume de licor que chega aos evaporadores está compreendido entre 6000 e 11000 litros por tonelada de pasta celulósica (PHILIPP e D'ALMEIDA, p. 258, 1988).

Quanto à lignina kraft ou lignina alcalina (Figura 8), presente no licor, agora

altamente degradada, já restou comprovado por Rydholm (p.269, 1967) a combinação de enxofre com a mesma. Ocorre que no processo kraft os íons HS^- (formados pela reação $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{NaHS}$) promovem uma espécie de reação catalisadora em uma sequência cíclica que promove sua adição à molécula de lignina, seguido pelo rompimento de suas ligações pelo álcali, regenerando os íons HS^- para novas reações e produzindo lignina kraft contendo pequenas quantidades de enxofre, entre 2% e 4% (PHILIPP e D'ALMEIDA, p. 190. 1988).

No processo de polpação kraft os cavacos de madeira são imersos em uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio em pH de 13 a 14, sob pressão para cozimento, sendo assim a lignina kraft possui alto nível de degradação e elevado teor de enxofre (HUANG et al., 2020). Segundo Kong et al. (2015), o teor de enxofre da lignina kraft é da ordem de 1,29%, para Huang et al. (2020) o teor de enxofre da lignina kraft foi quantificado em 1,7%.

Figura 8. Lignina purificada do processo kraft.



Fonte: Autora (2022).

Para Santos et al. (2016), o caráter da lignina kraft é muito influenciado pelos materiais lignocelulósicos de partida do processo, além de outros fatores como tempo, temperatura, licor de cozimento, o pH possui um papel importante nas propriedades e constituintes químicos da lignina isolada. Nada et al. (1997), relatam ainda sobre uma transformação importante da lignina proporcionada pelo processo kraft, a qual consiste em que alguns dos grupos metoxila da lignina nativa são hidrolisados, causando um aumento da hidroxila fenólica precipitada junto ao licor negro.

Nas plantas que recuperam a lignina, após o cozimento a polpa é lavada e a lignina sai junto no licor negro. Embora quase toda a lignina produzida seja queimada para geração de energia e recuperação de agentes químicos, uma pequena parte é separada por acidificação do licor negro a pH em torno de 2 e depois filtrada, obtendo-se lignina na forma de um pó insolúvel em água (WASTOWSKI, p. 133, 2018).

Phillipp e D'Almeida (p. 190, 1988) elucidam que a lignina kraft pode ser precipitada pela acidificação da solução de licor negro. Em estudo realizado por Xiong et al. (2020), a lignina foi purificada de licor negro em meio pH 3, com uso de ácido sulfúrico aquoso (20%), sob agitação constante por 2 horas e temperatura de 50 °C para facilitar a precipitação da lignina, o precipitado foi separado em funil de Büchner e lavado várias vezes com água deionizada, após a secagem obteve-se a lignina kraft em pó purificada. Nada et al. (1997), realizaram a precipitação da lignina do licor negro utilizando ácido sulfúrico 5% e pH entre 2 e 3.

2.3 DERIVATIZAÇÃO PARA CATIONIZAÇÃO DA LIGNINA

O baixo peso molecular médio e os poucos pontos ativos de adsorção da lignina afetam diretamente o seu desempenho de floculação (HUANG, FU e GUN, 2019). Os floculantes para tratamento de águas são divididos de acordo com as diferentes cargas positivas ou negativas de seus grupos funcionais, sendo divididos em floculantes catiônicos, aniônicos e anfotéricos (WANG et al., 2013). Após modificação, as ligninas catiônicas kraft mostram-se promissoras por serem úteis como agentes floculantes para o tratamento de águas residuárias (LAZSLO, 1999; KONG et al., 2015; SIPONNEN et al., 2017). As ligninas catiônicas podem ser preparadas por uma variedade de métodos, incluindo: o método de *Mannich*, método de reticulação e método de copolimerização por enxerto (LAZSLO, 2019).

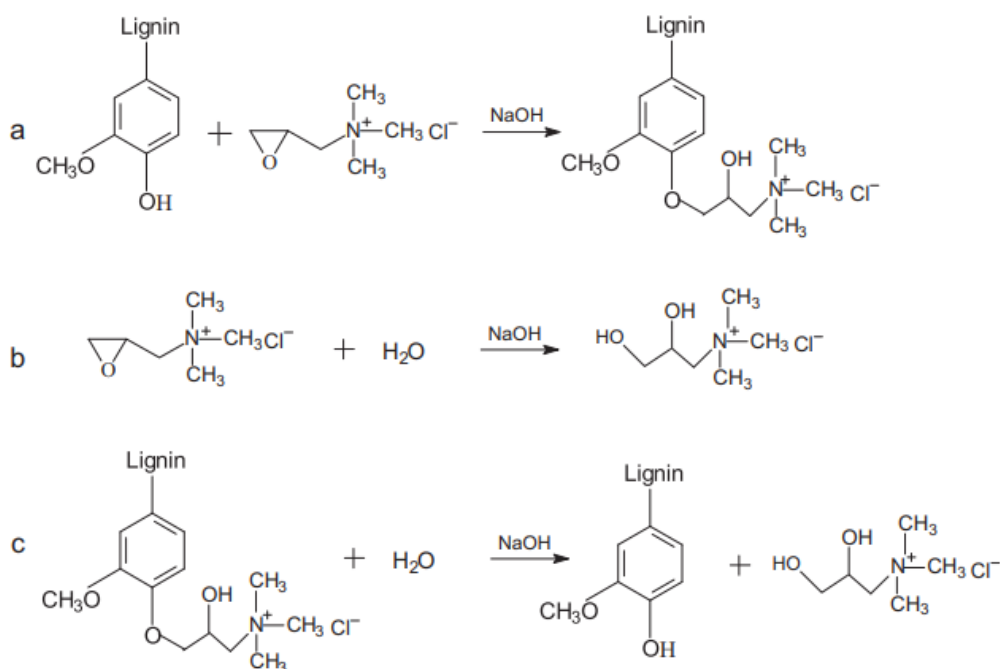
Para melhorar a propriedade de floculação da lignina, o método mais difundido é introduzir um grupo catiônico, como o amônio quaternário na lignina (RIVERA et al. 2013; FANG et al. 2003; YANG et al. 2008, YANG e JIANG, 2007). O sal quaternário de amônio de lignina é um polímero conhecido, não tóxico e biodegradável com altas cargas positivas, portanto, não trará contaminação secundária quando for usado para tratar águas residuais como floculante (ZHANG et al., 2013).

A cationização proposta nesta pesquisa baseia-se na reação de derivatização da lignina que ocorre de maneira que o monômero cloreto de 3-cloro-2-

hidroxipropiltrimetilamônio (CHPTAC) transforma-se em um epóxido liberando um átomo de cloro e um de hidrogênio e passa a ser cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (EPTAC) (ZHENG et al., 2017). A reação de CHPTAC com polímeros naturais e sintéticos resulta em polímeros catiônicos reativos através da adição de um grupo de amônio quaternário ao produto, resultando no aumento da polaridade, higroscopicidade e afinidade por materiais aniônicos (NOOR et al., 2019). Segundo Wahlstrom et al. (2017), a reação da lignina com reagentes epóxidos que transportam trimetilamônio é uma maneira fácil e direta para obter lignina cationizada, para além desta vantagem, a lignina torna-se permanentemente carregada pela ligação de grupos trimetilamônio, independentemente da faixa de pH (LASZLO, 1999).

No estudo de Kong et al. (2015), CHPTAC foi utilizado para cationização da lignina em meio à solução de hidróxido de sódio (Figura 9), trata-se do mesmo mecanismo que será empregado no presente estudo. O hidróxido de sódio funciona como um catalisador nesta reação e gera um intermediário nucleofílico de lignina que por sua vez ataca o grupo epóxi altamente reativo no cloreto de glicidil-trimetilamônio (GTMAC) por meio de uma reação de oxidação de abertura do anel aromático para modificação da lignina.

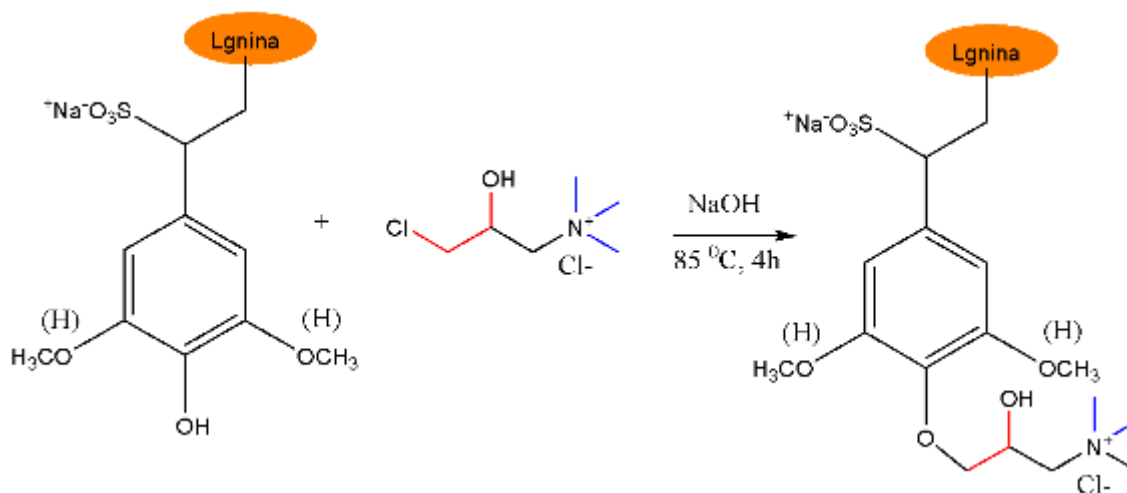
Figura 9. Mecanismo de reação da derivatização da lignina kraft.



a) Cationização da lignina kraft; b) hidrólise do cloreto de glicidil-trimetilamônio e c) hidrólise da lignina cationizada sob condição alcalina. Fonte: Kong et al. (2015).

Na Figura 10 é apresentado o modelo simplificado por Noor et al. (2019) para a reação de derivatização da lignina, que em síntese, ocorre de maneira que o monômero CHTPAC transforma-se em um epóxido liberando um átomo de cloro e um de hidrogênio e passa a ser EPTAC. A lignina em meio alcalino (pH 12), sofre hidrólise através da hidroxila fenólica, sítio funcional em que ocorre o enxerto de cloreto de glicidiltrimetilamônio (GTMAC).

Figura 10. Reação da lignina com o GTMAC formando a lignina catiônica.



Fonte: Noor et al. (2019).

Kong et al. (2015) constatou que as melhores condições para derivatização da lignina foram temperatura de 70 °C, tempo de reação de 1 hora, concentração de lignina de 1,0% em peso e razão molar 2/1 de CHTPAC em relação à lignina. Em experimento semelhante desenvolvido por Laszlo (1999), a eficiência de quaternização da lignina foi da ordem de 90%, na oportunidade o pesquisador concluiu que a quaternização da lignina ocorre bem e sem recorrer a sofisticados equipamentos de processamento. No quadro 2 são apresentados métodos de derivatização utilizados em diferentes publicações.

Quadro 2. Revisão de métodos para derivatização da lignina.

(Continua)

Referência	Método de cationização	Purificação da lignina
Laszlo (1999)	Lignina Kraft (10 g) foi dissolvida em 50 ml de NaOH 1 mol.L ⁻¹ , a solução foi aquecida a 60°C em banho maria. CHPTAC (2,0 mol por grama de lignina) foi adicionado à solução, que foi então agitada por 2 h a 60 °C. A solução foi resfriada, levada a pH 7 com HCl (ácido clorídrico) 2 mol.L ⁻¹ , e diluída em água para concentração de lignina para aproximadamente 40 g.L ⁻¹ .	As frações solúvel e insolúvel de lignina quaternizada em pH7 foram isoladas por centrifugação. A fração insolúvel em pH 7 foi filtrada à vácuo em temperatura ambiente. A fração sobrenadante (solúvel em pH 7) foi tratada com ultrafiltração e adição de enzima peroxidase.
Siponnen et al. (2017)	2,50 g de lignina foi dissolvida em solução 0,2 mol.L ⁻¹ de NaOH e cloreto de glicidil trimetil amônio (5,0 g) foi adicionado gota à gota para iniciar a reação que ocorreu sob agitação por 1 h a 70°C.	Os produtos foram purificados em pH 7 por diálise em membranas de ultrafiltração e lavagem com água por 4 dias.
Wahlström et al. (2017)	Dois tipos de ligninas técnicas (organosolv e de hidrólise ácida) foram misturadas em solução de NaOH 0,5 mol.L ⁻¹ a 10% e cloreto de glicidiltrimetilamônio (GTAC) foi adicionado à mistura. A síntese foi realizada a 60 °C sob agitação magnética suave por 20 h.	A mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e em seguida, despejada em membranas de diálise de éster de celulose.
Zheng et al. (2017)	A lignina foi dissolvida em água deionizada para preparar uma solução de 20% em peso, o pH foi ajustado para 12 com NaOH. A solução foi despejada em um frasco de três gargalos de 500 mL equipado com um agitador motorizado e aquecido em banho-maria a 85 °C. Quando a temperatura subiu para 80 °C, 43,1 g de solução de cloreto de glicidiltrimetilamônio a 65% em peso foram adicionados gota à gota. Após 5 min, 14,9 g de solução de NaOH a 20% em peso também foi adicionada para garantir que o solução permaneceu alcalina. A solução foi deixada nesta condição por 4 h e 85 °C.	Após o resfriamento da solução reacional, ela foi dialisada com um dialisador em solução de NaOH (pH 12). Em seguida, a solução alcalina foi dialisada com água.

Quadro 2. Revisão de métodos para derivatização da lignina.

(Conclusão)

Referência	Método de cationização	Purificação da lignina
Noor et al. (2019)	A lignina foi dissolvida em em 50 mL de solução aquosa de NaOH 0,2 mol.L ⁻¹ para concentração de 5%. Após a dissolução completa, cloreto de glicidil trimetil amônio foi adicionado gota à gota sob agitação. A reação foi realizada à temperatura ambiente (30 ± 0,5) °C por 24 h com agitação contínua.	A solução foi neutralizada com HNO ₃ 1 mol.L ⁻¹ para pH 7 e então transferida para tubos de diálise de membrana e dialisada por 3 dias. Após a diálise, a solução foi liofilizada para obter lignina quaternizada sólida, que foi então mantida em dessecador para uso posterior.
Guo et al, (2019)	2,0 g de lignina foram adicionadas em 150 ml de solução de NaOH mol.L ⁻¹ e agitada por 1 h na banho-maria a 50 °C; 10 a 30 g de monômero catiônico foi misturado gota à gota com a solução alcalina que foi então agitada por 6 h; a mistura foi ajustada para pH 3,50 sob temperatura ambiente (25 ± 2 C), e em seguida, a mistura foi aquecida por 30 min em banho-maria a 70 °C.	O produto foi extraído com acetona e purificado por extração de soxhlet por 72 h para remover as impurezas, posteriormente foi liofilizado por 24 h.
Xiong et al. (2020)	A solução aquosa (25% em peso) de lignina foi aquecida até 85°C, e cloreto de glicidil trimetil amônio foi adicionado gota à gota, a reação foi continuada por 4 h.	O pó obtido foi purificado por diálise.
Kong et al. (2015)	1 g de lignina kraft foi diluída em água em frasco de vidro de fundo redondo de três gargalos de 250 mL, agitando a 100 rpm. Uma solução de NaOH 0,2 mol.L ⁻¹ foi gradualmente adicionada na solução para ajustar o pH inicial para 12,5. A maior eficiência ocorreu sob as condições: 70 °C, tempo de reação de 1 h, concentração de lignina kraft de 1,0% em peso e razão molar 2/1 de glicidil-trimetilamônio. Após o término, a solução foi submersa em água fria por 20 minutos e neutralizada para pH 7 usando ácido sulfúrico.	A mistura foi despejada em tubos de membrana de diálise, em água e mantida por 48 h para remover qualquer GTMAC não reagido e outras impurezas.

Fonte: Autora (2022).

2.3.1 Grau de substituição (DS)

O grau de substituição, de sigla conhecida em língua inglesa por DS, refere-se, dentre os sítios ativos de uma molécula, ao número de substituições que podem ocorrer em seus radicais, resultando em um polímero modificado. No caso deste estudo, O CHTPAC contém um átomo de nitrogênio e um de cloro em seu grupo amônio quaternário, em caso de sucesso da reação de derivatização, o aumento no teor de nitrogênio e cloreto poderá confirmar o enxerto de GTMAC na cadeia principal dos monômeros de lignina.

No estudo de Kong et al. (2015), o teor de grupos fenólicos da lignina kraft não modificada era de $1,72 \text{ mmol.g}^{-1}$, e foi reduzido para $0,64 \text{ mmol.g}^{-1}$ após a derivatização, ilustrando que o grupo fenólico da lignina foi o sítio de reação para enxerto do GTMAC. Xiong et al. (2020) explica que os grupos hidroxila fenólicos negativos foram consumidos, o que diminuiu a eletronegatividade das moléculas de lignina, enquanto isso, a quantidade crescente de grupos amônio quaternário enxertados aumentou a eletropositividade das moléculas de lignina.

Para Laszlo (1999) as unidades fenilpropanóides que compreendem a lignina nativa contêm grupos hidroxila primários, secundários e fenólicos com os quais GTMAC pode reagir para formar ligações éter estáveis.

A distribuição de substituintes de amônio quaternário na lignina kraft derivatizada não é conhecida, mas os locais mais prováveis são as hidroxilas fenólicas e alifáticas primárias (LASZLO, 1999). Segundo Whalstrom et al. (2017), a seletividade química do ataque nucleofílico ao reagente epóxido deve claramente favorecer o ânion fenolato da lignina. Em teoria, o ataque nucleofílico do fenolato pode ocorrer diretamente através do oxigênio desprotonado do fenolato, ou através das posições C3 e C5 conjugadas e não substituídas. Para Noor et al. (2019), a possibilidade de uma reação em cadeia, na qual o trimetilamônio reagiria com os grupos OH^- alifáticos recém-formados não pode ser excluída, mesmo que não se espere que os grupos OH^- alifáticos sejam suficientemente nucleofílicos nas condições empregadas nesta reação.

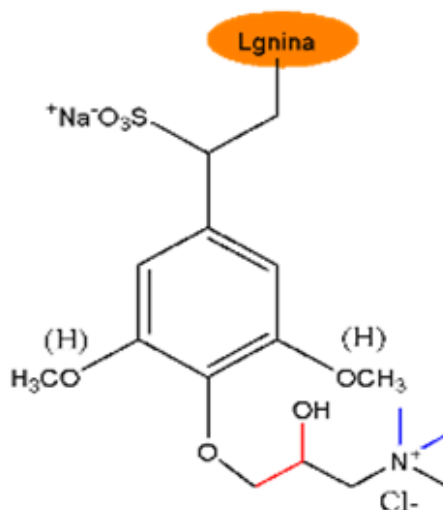
Admitindo-se que até o momento não há conhecimento absoluto quanto ao grau máximo ou teórico de substituição para o monômero da lignina, trabalha-se com relatos de experimentos já publicados, inclusive para outros polímeros orgânicos.

Verificou-se que o aumento do DS melhorou a solubilidade em água do amido e da quitosana e aumentou sua capacidade de floculação significativamente (em 80%) (HUANG et al., 2012; LESLIE et al., 2005). Além disso, hemiceluloses catiônicas foram sintetizadas com DS na faixa de 0,1 a 0,3 (LIU et al., 2011; REN et al., 2007), fibras celulósicas catiônicas com DS de 0,19 a 0,92 (SEONG et al., 2019) e algodão catiônico com rendimento de enxertia de 30% (FANG et al., 2010) foram sintetizadas utilizando GTMAC em ambiente alcalino.

A lignina catiônica sintetizada com GTMAC igualmente possui relatos de sucesso em seu desempenho como floculante associado ao aumento do DS após a derivatização: 0,248 (KONG et al., 2015); 0,74 (WAHLSTRON et al., 2017); 0,5 (XIONG et al., 2020); 0,3 (NOOR et al., 2019); 0,18 (SIPONNEN et al., 2017) e 0,34 (LASZLO, 1999).

O amônio quaternário a ser enxertado nos monômeros de lignina possui um contra íon cloreto que o acompanha de maneira a manter a neutralidade elétrica da molécula (Figura 11).

Figura 11. Detalhe do monômero de lignina após a derivatização.



Fonte: Noor et al. (2019).

Desta forma, o teor de cloreto na lignina cationizada supostamente também poderia indicar o grau de substituição na molécula. Rosa et al. (2012) e Lu et al. (2014)

utilizaram o método argentométrico a fim de identificar a presença de cloreto na molécula de quitosana após reação com GTMAC, em ambos os estudos os resultados demonstraram o exerto, porém, foram apoiados com análise complementar de espectroscopia de raio x.

2.4 OS PROCESSOS DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

A primeira distinção que se pode fazer com relação aos contaminantes presentes na água diz respeito a seu tamanho físico. Partículas com dimensões superiores a 1 μm são classificadas como partículas em suspensão, partículas com dimensões inferiores a 10^{-3} μm são definidas como partículas dissolvidas, partículas que apresentem dimensão física entre os diâmetros, 10^{-3} μm e 1 μm são caracterizadas como partículas coloidais (FERREIRA FILHO, 2017). Scholz (2016) exemplifica que em águas residuárias urbanas, as partículas coloidais consistem geralmente em lodos finos, argila, bactérias, partículas e vírus.

No tratamento de águas e efluentes geralmente existem suspensões coloidais, (sólidos suspensos em água) e emulsões (líquidos insolúveis), como óleos suspensos em água (SCHOLZ, 2016). Os colóides possuem grande área específica por unidade de volume e, além de não poderem ser removidos por filtração comum, destacam-se outras duas características: 1. a tendência das substâncias se concentrarem na superfície (adsorção) e 2. a tendência das superfícies de substâncias em contato com a água adquirirem cargas elétricas, dando-lhes propriedades eletrocinéticas (PAL, 2017). A carga superficial dos colóides atrai íons carregando uma carga de sinal oposto e, assim, cria uma nuvem de “contra-íons”, em que a concentração diminui à medida que a distância da partícula aumenta (CAMPOS, 1973).

A maioria das partículas encontradas em águas naturais são carregadas negativamente. Dantas e Voltan (2005) afirmaram que elas podem ser partículas coloidais, substâncias húmicas e organismos diversos, e sua carga negativa estável as impede de se aproximarem umas das outras.

A seleção de coagulantes e auxiliares químicos para clarificação da água exige um programa contínuo de avaliação, normalmente usando o *Jar Test* (Teste de Jarros) Neste programa as seguintes características da água bruta a ser tratada devem ser medidas: temperatura; pH; alcalinidade; turbidez e cor (FERREIRA FILHO, 2017).

Para Campos (1973), os principais objetivos da coagulação e floculação

complementadas pela sedimentação e filtração, são: redução da cor, destruição de algas e plancton, em geral eliminação de substâncias que produzem sabor e odor, eliminação de bactérias e agentes patogênicos e redução da turbidez.

2.4.1 Coagulação

Na coagulação, matérias suspensas coloidais e finamente divididas são unidas para ajudar a formar flocos que podem ser posteriormente separados do meio aquoso por sedimentação ou filtração (CAMPOS, 1973). A desestabilização da matéria coloidal ocorre através de uma série de reações de superfície dependendo do tipo e dose do reagente coagulante adicionado, pH do meio, tipos de impurezas presentes e sua concentração, agitação no meio, duração da floculação, potencial zeta e temperatura (PAL, 2017).

De maneira geral, as partículas coloidais dispersas em água, cujo pH se encontra entre 5 e 10, apresentam carga negativa devido à adsorção seletiva de íons eletronegativos. Campos (1973), explica da seguinte forma:

Se eletrodos de sinais contrários forem aplicados em uma solução coloidal observar-se-á que elas se movem em relação ao líquido. Esse movimento é consequente da diferença de potencial entre os eletrodos e da carga das partículas, fenômeno conhecido como eletroforese. De acordo com a Teoria da dupla camada, tomando-se uma superfície plana carregada negativamente, em contato com um líquido que contenha íons positivos e negativos dissolvidos, haverá um acúmulo de cargas positivas, próximo às paredes (camada compacta) e, enquanto se afasta da mesma, o número de de cargas opostas tende a se igualar (camada difusa). Potencial Zeta é a medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta, que se desenvolve ao redor da partícula e o meio líquido, em que ela está inserida (CAMPOS, 1973).

Segundo Dantas e Voltan (2005), a coagulação resulta de dois mecanismos básicos, a coagulação eletrocinética, em que o potencial zeta é reduzido por íons ou colóides de cargas opostas e a ortocinética, em que as mistelas se agregam e formam flocos que aglomeram as partículas em suspensão. O processo de coagulação é responsável pela desestabilização das partículas coloidais, não devendo ser encarado

como uma operação unitária responsável pela agregação das partículas coloidais (SOUZA, p. 72, 2007). Teoricamente, a distribuição granulométrica das partículas coloidais presentes na água bruta e na coagulada é essencialmente igual (FERREIRA FILHO, 2017).

Sugundo Duroudier (2016), a neutralização de cargas em colóides pode ser realizada pela adição de íons multivalentes ou colóides (ou ambos) que têm uma carga oposta. Estes são frequentemente adicionados como um coagulante químico. O poder coagulante de um produto químico aumenta com sua valência, por exemplo, Al^{3+} e SO_4^{2-} são íons várias centenas de vezes mais eficazes do que os íons Na^+ e Cl^- .

Segundo Lima Júnior (2018), os sais inorgânicos sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), cloreto férrico (FeCl_3), sulfato ferroso (FeSO_4) e policloreto de alumínio ($\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$, na qual a relação $m/3n$ representa a basicidade do composto), são os mais utilizados como coagulantes para tratamento de águas.

Conforme Duroudier (2016), a forma assumida pela ação do ferro depende do pH: em pH muito baixo, o íon Fe^{3+} atua como um íon indiferente; em pH baixo, o ferro age por adsorção na forma do íon complexo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; a um pH entre 4 e 7, o ferro precipita na forma de hidróxido, e age por aprisionamento. A ação do alumínio é semelhante a do ferro, mas a proporção de complexo hexahidratado positivo é muito maior do que no caso do ferro, o que explica a preferência pelos sais de alumínio.

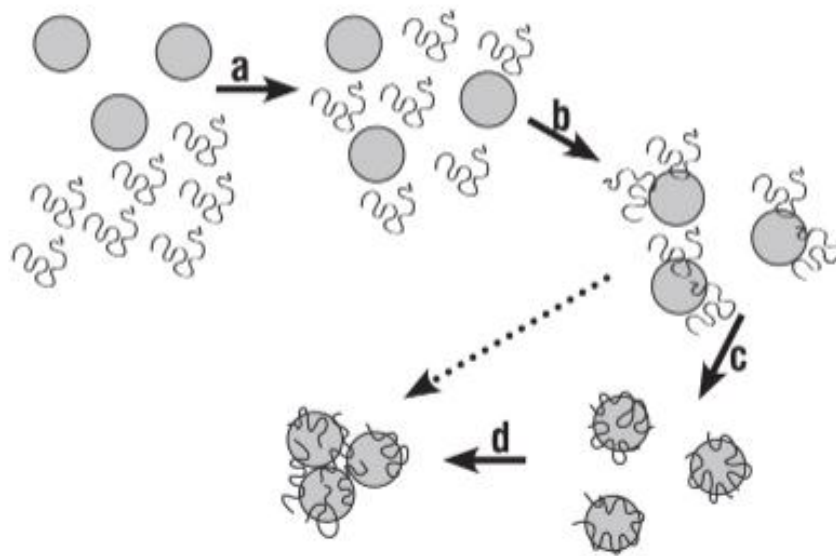
Os compostos inorgânicos dos sais metálicos poderão ser ionizados quando adicionados às águas em tratamento para formar cargas catiônicas, as quais podem se ligar às partículas suspensas carregadas negativamente. Essa interação leva a uma redução na carga superficial e à formação de micro flocos que, por sua vez, se agregam para formar flóculos maiores e podem facilmente sedimentar na solução (ABREU, 2018).

2.4.2 Floculação

A floculação, figura 12, é o processo pelo qual as partículas em estado de equilíbrio eletrostaticamente instável no seio da massa líquida são forçadas a se movimentar, a fim de que sejam atraídas entre si, formando flocos que, com a continuidade da agitação, tendem a aderir uns aos outros, tornando-se densos, para posterior separação nas unidade de decantação e filtração (AZEVEDO et al., 1979).

A essência do propósito do processo da floculação é possibilitar a agregação das partículas coloidais, de modo que estas possam ser removidas da fase líquida por processos de separação sólido-líquido, tais como a sedimentação gravitacional, a flotação com ar dissolvido ou a filtração (FERREIRA FILHO, 2017).

Figura 12. Etapas envolvidas na floculação.



(a) Mistura, (b) adsorção, (c) rearranjo das cadeias adsorvidas e (d) floculação. Fonte: Bolto (2007).

A taxa de floculação depende da natureza da partícula, tamanho e concentração, e o gradiente de velocidade de cisalhamento da água. Uma vez desestabilizado o colóide, o crescimento de flocos devido à aglomeração das partículas coloidais é promovida e reforçada por mistura (SCHOLZ, 2016).

A cadeia de uma molécula de polímero é uma sucessão de padrões que podem carregar cargas elétricas positivas ou negativas, ou de fato não carregam cargas de forma nenhuma. Os polímeros floculantes podem ser: aniônicos, catiônicos, ou polímeros não iônicos, que não possuem carga (DUROUDIER, 2016). A escolha de um polímero deverá considerar fatores como: se o solvente tem afinidade suficiente para o polímero, se o pH da solução impregna os padrões sucessivos da cadeia com cargas elétricas, que se repelem e se a força iônica da solução é moderada

(FERREIRA FILHO, 2017). O floculante catiônico é adequado para a neutralização da carga coloidal negativa presente em águas naturais ou residuárias e favorável à floculação, quanto maior a carga positiva de um floculante, maior será a sua eficiência de remoção de colóides (WANG et al., 2013).

Conforme Lima Júnior (2018), os floculantes mais utilizados na atualidade são baseados em polímeros sintéticos orgânicos solúveis em água, dentre os principais, destacam-se aqueles à base de poliacrilamida, ácido poliacrílico, poli (cloreto de dialil dimetil amônio) e poliamina. Certos derivados têm padrões que são ao mesmo tempo fracamente ácidos e fracamente básicos (ácido carboxílico e amônio terciário). Outros têm forte acidez ou grupos funcionais fortemente básicos (ácido sulfônico e amônio quaternário). Tais polímeros são caracterizados por características como: massa molecular, a razão entre a força do grupo ácido e a força do grupo básico e a distribuição de grupos funcionais ativos ao longo da cadeia (DUROUDIER, 2016).

No que diz respeito à coagulação por ação da força iônica, a desestabilização ocorre além de uma certa concentração mínima do reagente coagulante e persiste se aumentarmos essa concentração (WANG et al., 2013). Por outro lado, na floculação esta desestabilização ocorre apenas em um faixa estreita de concentração de floculante. O limite superior de concentração é determinado pelo aparecimento de fenômenos como reversão de carga ou camada protetora de polímero (DUROUDIER, 2016).

2.4.3 Problemas associados aos coagulantes e floculantes convencionais

Um reagente a ser empregado na coagulação/floculação química de impurezas no tratamento de água deve ser acessível e não deixar resíduos tóxicos ou outros resíduos indesejáveis na água (SCHOLZ, 2016).

Conforme Pal (2017), os processos de tratamento químico são notavelmente rápidos, mas não são considerados processos ecologicamente corretos devido ao envolvimento de produtos químicos agressivos, a criação de subprodutos nocivos em alguns casos e à geração de grandes quantidades de lodo. Para Abreu (2018), apesar da sua alta variedade, empregabilidade e baixo custo, o uso destes reagentes pode gerar vários outros problemas no processo de tratamento, alterar a estrutura dos poluentes e subsequentemente os tornar muito mais difíceis de serem degradados;

podem promover o aumento de metais pesados na água; causar reações entre esses compostos químicos e poluentes, tornando-os susceptíveis a formar subprodutos que são ainda mais prejudiciais.

Wang et al. (2013), destaca que apesar de floculantes inorgânicos e sintéticos de polímeros orgânicos (Figura 13) apresentarem alta eficiência e popularidade no processo de floculação, nas últimas décadas descobriu-se que alguns deles muitas vezes levam à poluição secundária e novos problemas ambientais.

Figura 13. Classes de colagulantes e floculantes.

Inorgânicos	Sintéticos	Naturais
<ul style="list-style-type: none"> •Alúmen •Cal •Sulfato de alumínio •Cloreto de alumínio •Cloro-hidrato de alumínio •Cloreto de sulfato de polialumínio •Cloreto de silicato de polialumínio •Aluminato de sódio •Cloreto férrico •Sulfato de cloreto férrico •Sulfato férrico •Sulfato ferroso 	<ul style="list-style-type: none"> •Cloreto de polialumínio •Cloro-hidrato de polialumínio •Silicosulfato de polialumínio •Sulfato poliférrico •Poli-acrilamida •Amina de polietileno •Cloreto de poli-dimetil-dialil-amônio •Polietilamina 	<ul style="list-style-type: none"> •Quitosana •Celulose •Goma e mucilagem de sódio •Alginato de sódio •Tanino •Moringa oleífera •Araruta •Amido de milho •Amido de inhame •Porvilho •Floculante microbiano

Fonte: Adaptado de Abreu (2018).

Os resíduos gerados nos processos de coagulação e floculação que utilizam sais de ferro e alumínio são ricos em hidróxidos metálicos não biodegradáveis. Os reagentes inorgânicos convencionais mais utilizados no tratamento de águas residuárias (sulfato de alumínio, policloreto de alumínio - PAC, cloreto férrico, hidroxicloreto de alumínio e sulfato férrico) possuem alguns inconvenientes (VAZ et al., 2010). Os sais de ferro e alumínio são agentes inorgânicos não biodegradáveis que acrescentam elementos químicos à água ou ao lodo. Os lodos produzidos por sais de alumínio e ferro são ambientalmente indesejáveis pois podem disponibilizar íons

solúveis que comprometem a saúde humana ou podem conferir toxicidade em compartimentos ambientais como solo e água. Para Lima Júnior e Abreu (2018), os processos de obtenção destes reagentes são potencialmente poluidores, um exemplo é a síntese do PAC, uma de suas patentes de síntese envolve o uso de ácido clorídrico (HCl), altamente corrosivo e volátil, alumínio metálico e alumina (Al_2O_3), que são obtidos tipicamente por eletrólise (elevado gasto de energia).

Entre os impactos à saúde humana, Lima Júnior e Abreu (2018) elencam doenças neurodegenerativas como Parkinson e Doença de Alzheimer, encefalopatias, demência e distúrbios neurológicos associadas à contaminação por alumínio residual em águas e alimentos (GAUTHIER et al, 2000; RONDEAU et al, 2008; BANKS et al, 2006; POLLIZI et al, 2002). Além disso, a exposição prolongada ao alumínio pode induzir a bioacumulação no cérebro, ossos e fígado humanos (WALTON, 2012). Espécies de alumínio de baixo peso molecular podem até penetrar nas membranas biológicas, ameaçando qualquer organismo vivo (BENOTTI et al., 2009). Segundo Duroudier (2016), o monômero de acrilamida é um produto tóxico que se acumula no organismo, sendo que para Neri (2014) a acrilamida possui efeito neurotóxico e carcinogênico.

Não obstante, metais como alumínio e ferro são obtidos a partir de extração mineral, portanto, possuem origem em recursos não renováveis e com potencial de impactos ambientais associados à mineração.

É necessário, portanto, buscar reagentes ambientalmente mais compatíveis, como os biopolímeros, tais como: tanino, goma guar, gelatina, amidos, celulose, quitosana, alginato de sódio, lignina, entre outros (DUROUDIER, 2016).

2.5 EFLUENTE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

As características físico-químicas da água bruta influenciam na escolha de reagentes coagulantes/floculantes, além de influenciarem na definição do pH e da dosagem ideal dos produtos químicos aplicados nos processos de coagulação e floculação com menor custo, ou seja, evitando superdosagem de insumos (VERMA e KUMAR, 2016). Considerando que no estudo em tela será utilizado efluente lixiviado de aterro sanitário no ensaio de clarificação para comparação de desempenho de diferentes floculantes, apresenta-se a seguir uma breve revisão quanto às características deste tipo de água residuária.

Segundo Aziz et al. (2007), o lixiviado de aterro é um líquido de cor muito escura, cor esta conferida pela decomposição da matéria orgânica, como o ácido húmico, a cor pode ser amarela, marrom ou preta. Este líquido altamente contaminante percola através da massa de resíduos juntamente com as águas pluviais. O tratamento e disposição impróprios dos lixiviados de aterros pode ser potencialmente perigoso para os organismos vivos. Particularmente, os parâmetros matéria orgânica, nitrogênio amoniacal, metais pesados e cor são fundamentais para avaliação da qualidade da água do lixiviado (YUSOFF, 2018).

Para Renou et al. (2008), os dois fatores que caracterizam o lixiviado de aterro são a vazão e a composição, sendo que ambas estão relacionadas. A produção de lixiviados depende de fatores como: clima (precipitação e perdas por evaporação), natureza do próprio resíduo e grau de compactação na ponta, a geração de lixiviado é maior quando o resíduo é menos compactado pois a compactação reduz a taxa de infiltração (HAN et al., 2014).

Em particular, a composição dos lixiviados do aterro varia muito dependendo da idade do aterro (Tabela 4). Segundo Renou et al. (2008), em aterros jovens, contendo grandes quantidades de matéria orgânica biodegradável, ocorre uma rápida fermentação anaeróbica, resultando em ácidos graxos voláteis (AGV) como os principais produtos da fermentação.

Tabela 4. Classificação de lixiviados de aterros sanitários vs. idade.

	Recente	Intermediário	Velho
Idade (anos)	< 5	Entre 5 e 10	> 10
pH	6,5	6,5 a 7,5	> 7,5
DQO (mg.L⁻¹)	>10000	4000 - 10000	<4000
DBO₅/DQO	> 0,3	0,1 - 0,3	< 0,1
Metais pesados	Médio baixo		Baixo
Biodegradabilidade	Importante	Médio	Baixo

Fonte: Adaptado de Renou et al. (2008).

Segundo Han et al. (2014), a fase inicial da vida útil de um aterro é chamada de fase acidogênica e leva à liberação de grandes quantidades de AGV livres, até

95% do conteúdo orgânico. À medida que um aterro amadurece, ocorre a fase metanogênica, microrganismos metanogênicos se desenvolvem nos resíduos e os AGV são convertidos em biogás, composto em maior parte por metano e dióxido de carbono (CH_4 , CO_2). A fração orgânica no lixiviado torna-se dominada por compostos refratários (não biodegradáveis), como substâncias húmicas.

Para Han et al. (2014), o tratamento de lixiviados de aterros sanitários é hoje reconhecido como uma das questões ambientais mais urgentes, o lixiviado de aterro é um efluente de difícil tratabilidade devido a elevada cor, alta carga orgânica e presença de compostos recalcitrantes e emergentes. Segundo Liu et al. (2012), os ácidos húmicos são compostos principalmente por uma série de matérias orgânicas poliméricas heterogêneas, identificadas como uma das frações biodegradáveis de mais difícil tratabilidade.

2.5.1 Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro

Conforme Azis et al. (2007), são variadas as técnicas utilizadas para remoção de cor de lixiviado de aterro (precipitação química, adsorção com carvão ativado, nanofiltração, ozonização, radiação, fotólise UV (ultravioleta), coagulação química, processos biológicos, entre outros, entretanto, não há uma diretriz específica. Para Yusoff et al. (2018), métodos de tratamento físico-químico tem sido estudados e são efetivos para abater concentrações de DQO (demanda química de oxigênio), metais pesados, sólidos em suspensão e cor, entretanto, parâmetros como DBO_5 (demanda bioquímica de oxigênio), nitrogênio amoniacal, fenóis e compostos orgânicos xenobióticos persistem no efluente. Segundo Ishak et al. (2018), a coagulação-floculação é uma etapa essencial para reduzir os sólidos totais em suspensão, o conteúdo orgânico e a cor, melhorando a eficiência do processo das etapas seguintes de tratamento de lixiviado.

Os processos biológicos são eficientes no tratamento de lixiviados de aterros jovens que são ricos em ácidos graxos, mas menos úteis para o tratamento de lixiviados velhos ou mais estabilizados devido à grande presença de substâncias orgânicas recalcitrantes (LIU et al., 2012). Para Wang et al. (2002), coagulação seguida de floculação é uma maneira eficaz de remover alta concentração de poluentes orgânicos.

Neste interim o policloreto de alumínio (PAC) tem sido o floculante mais utilizado neste tipo de efluente devido a sua compatibilidade (YUSOFF et al., 2018). Por sua vez, Azis et al. (2007), testou alúmen (sulfato duplo de alumínio e potássio), cloreto férrico, sulfato ferroso e sulfato férrico para coagulação/floculação de lixiviado bruto de aterro, o ensaio apontou que os reagentes foram efetivos na faixa de pH entre 4 e 12, o cloreto férrico com dose 800 mg.L^{-1} foi o reagente mais eficaz chegando a 94% de remoção de cor nestas condições.

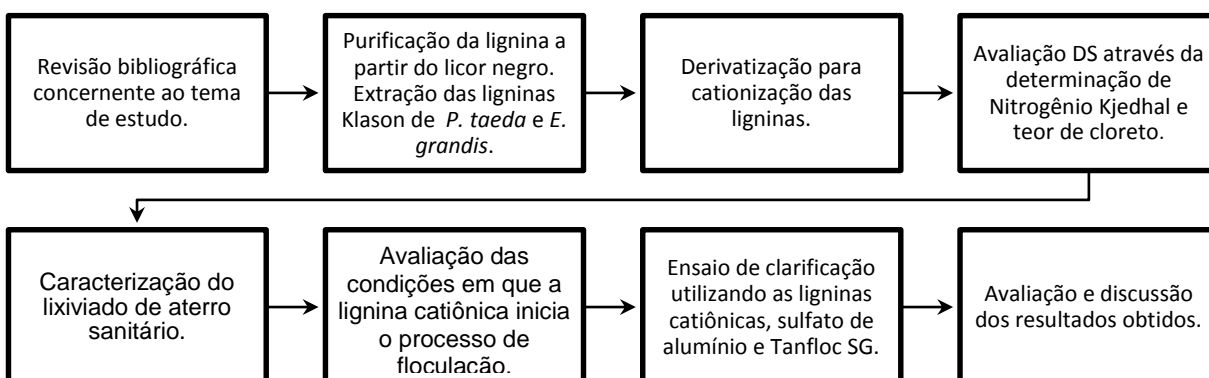
Para Verma e Kumar (2016), o cloreto férrico 100 mg.L^{-1} em meio pH 5 foi a melhor alternativa para remoção de cor por coagulação/floculação em lixiviado de aterro diluído em efluente sanitário doméstico na proporção 1:7.

Liu et al. (2012), testou sais de ferro para remoção de cor, turbidez, DQO e ácido húmico de lixiviado bruto, as melhores condições de eficiência foram: 8 g.L^{-1} de sulfato poliférrico em pH 6,0; 10 g.L^{-1} de cloreto férrico em pH 8,0 e dose de 12 g.L^{-1} de sulfato férrico em pH 7,5.

3 METODOLOGIA

A metodologia descrita a seguir, consiste em um estudo experimental onde pretendeu-se estabelecer uma simulação, com o intuito de avaliar a capacidade de floculação da lignina catiônica sintetizada a partir do licor negro e das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*, em comparação com reagentes convencionais para o tratamento primário de lixiviado de aterro sanitário, neste estudo, sulfato de alumínio e Tanfloc SG. O procedimento de derivatização foi adaptado de publicações anteriores (LASZLO, 1999 e KONG et al., 2015). Todas as etapas da pesquisa (Figura 14) foram desenvolvidas na Universidade Federal de Santa Maria, Campus em Frederico Westphalen - RS.

Figura 14 - Fluxograma de processos metodológicos.



Fonte: Autora (2022).

3.1 REAGENTES E MATÉRIAS-PRIMAS

As madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* foram obtidas em indústria madeireira na forma de serragem, sem tratamento químico. O licor negro foi disponibilizado pela empresa Rigesa Celulose, Papel e Embalagens Ltda., localizada no município de Três Barras – SC.

Para a realização da derivatização das ligninas, foi utilizado o reagente 3-cloro-2-hidroxiopropil-trimetilamônio, QUAB 188 (P.M = 188, 65% dos monômeros ativos, densidade = 1,1751 g.cm⁻³), solução de 65%, densidade de 1,135 g.mL⁻¹, cedido pela empresa *Dow Chemical Company*.

O efluente utilizado no processo de clarificação trata-se de material lixiviado de aterro sanitário e foi amostrado em sua forma bruta, em um consórcio público de resíduos sólidos urbanos localizado no município de Bom Progresso, região Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul. As amostras foram mantidas em geladeira a 4 °C até o momento de sua utilização.

O floculante orgânico Tanfloc SG, foi cedido cordialmente pela empresa Tanac S/A e sulfato de alumínio 14-18 hidratado P. A., produzido pela empresa Vetec Química Fina.

3.2 PURIFICAÇÃO DA LIGNINA KRAFT

A lignina kraft utilizada neste experimento foi purificada do licor negro por meio de método adaptado de Nada et al. (1998) e Chen et al. (2011), em que 100 g de licor negro foram dissolvidos em 500 mL de água para diluição do licor em 10% de sólidos. A solução foi aquecida a 70 °C durante 15 min em banho de água sob agitação em velocidade moderada. Após foi realizada a filtração à vácuo do licor negro para a retirada de impurezas grosseiras e materiais fibrosos (Figura 15).

Figura 15. Purificação da lignina kraft.



Fonte: Autora (2022).

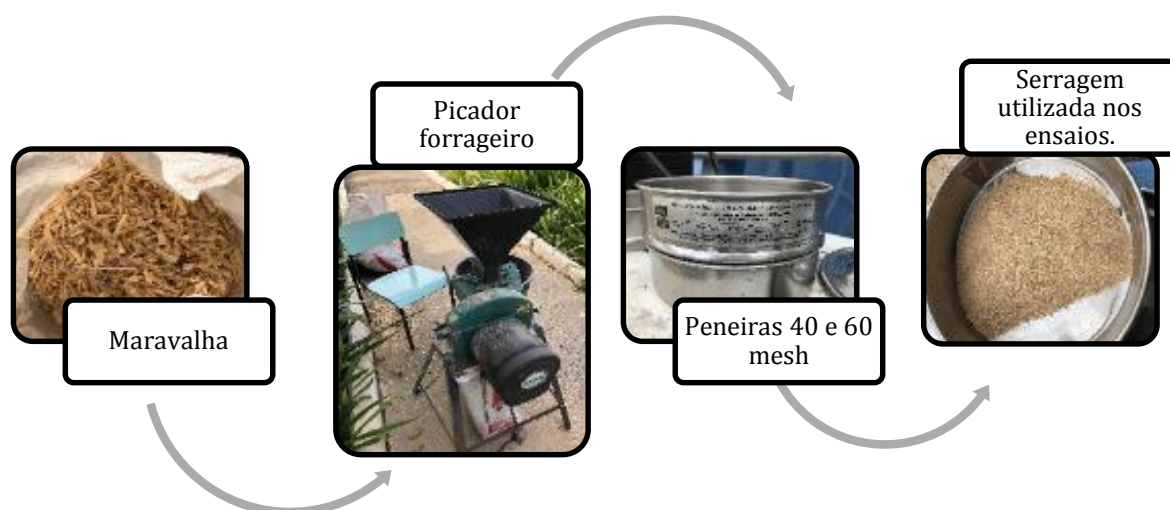
Em seguida promoveu-se a precipitação ácida da lignina com adição de 12 mL de HCl (ácido clorídrico) concentrado para ajustar o valor do líquido castanho espesso,

em pH 2. A mistura foi mantida sob agitação por 1 hora. Em seguida, foi realizada a filtração à vácuo para separar o sólido do líquido. O sólido foi lavado por várias vezes com água deionizada. Após a secagem por 48 horas a 65 °C foi obtida a lignina kraft em pó purificada.

3.3 EXTRAÇÃO DE LIGNINA A PARTIR DA MADEIRA

Foram utilizadas amostras de maravalha fresca, as mesmas foram secas ao ar em temperatura ambiente. Reduziu-se as maravalhas de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* à serragem em equipamento picador forrageiro Garthen 1,5 CV. Seguindo a recomendação de Wastowski (2018), após a moagem o material foi peneirado utilizando peneiras de 40 e 60 mesh, a fração de serragem utilizada para extração de lignina foi a que atravessou a peneira de 40 mesh e ficou retida na peneira de 60 mesh (Figura 16).

Figura 16. Preparo das amostras de madeira.

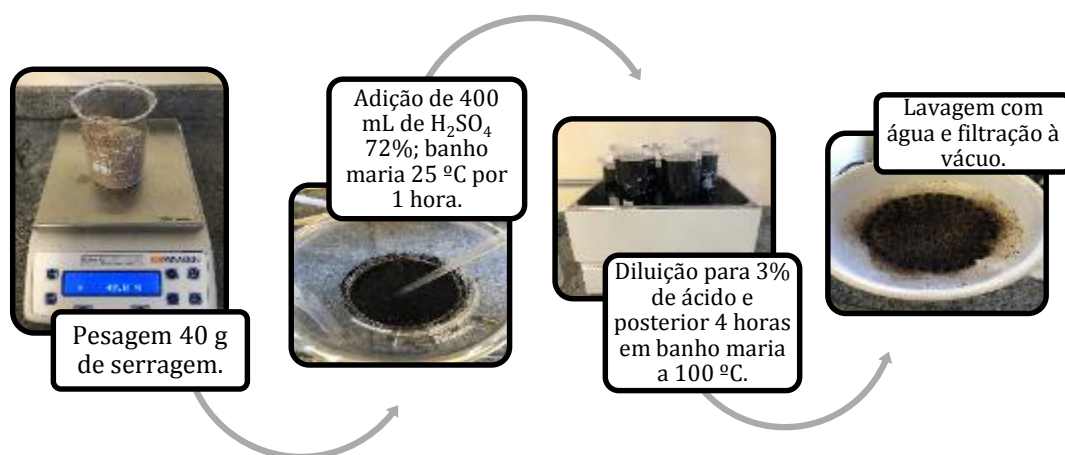


Fonte: Autora (2022).

Para extração de lignina das amostras utilizou-se o método de Klason descrito por Wastowski (2018). Pesou-se 40 g de cada amostra, adicionou-se 400 mL de ácido

sulfúrico 72% previamente resfriado em geladeira a fim de evitar a queima da serragem, a mistura foi mantida em banho maria a 25 °C por uma hora com agitação frequente. Posteriormente, diluiu-se as misturas em 11,2 L de água a fim de reduzir a concentração do ácido sulfúrico para 3%, as mesmas foram então submetidas à temperatura de 100 °C em banho-maria, por 4 horas com agitação periódica. Posteriormente, a solução foi resfriada, filtrada à vácuo e o resíduo obtido foi lavado várias vezes com água deionizada até que atingisse pH neutro (Figura 17). O material foi seco em estufa em temperatura de 65 °C por 48 h.

Figura 17. Extração de lignina – método de Klason.



Fonte: Autora (2022).

3.4 DERIVATIZAÇÃO PARA CATIONIZAÇÃO

O método utilizado para a derivatização dos três extratos de lignina obtidos foi adaptado de Lazslo (1999) e Kong et al. (2015). Cinco gramas de lignina foram pesadas e diluídas em 100 mL de solução de NaOH 1,5 mol.L⁻¹, a mistura foi mantida por uma hora, sob agitação moderada em banho maria a 50 °C. Após resfriamento e sob agitação constante, 20 gramas de CHPTAC foram adicionados gota à gota. As

condições para a reação, temperatura de 60 °C sob agitação em banho maria, foram mantidas por uma hora e meia. Após resfriamento, o pH foi ajustado em 7 com solução de ácido sulfúrico 20%. O precipitado obtido foi lavado com água deionizada, filtrado à vácuo e seco em estufa a 65 °C por 48 horas (Figura 18).

Figura 18. Derivatização das ligninas.



Fonte: Autora (2022).

3.5 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO

3.5.1 Grau de substituição - nitrogênio

Foi utilizado o método *Kjeldahl*, o qual determina a matéria nitrogenada total de uma amostra para quantificar o enxerto de grupos amônio quaternário através da quantificação do nitrogênio total presente na mesma. As ligninas extraídas do licor negro, de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* foram testadas antes e após o processo de cationização. A base do processo de *Kjeldahl* é o deslocamento do nitrogênio presente na amostra, transformando-se em sal amoniacal (sulfato de amônio, por meio de H₂SO₄). Deste sal obtido, desloca-se o amônio recebido sobre a solução ácida (ácido bórico). Por titulação determinou-se a quantidade de nitrogênio que lhe deu

origem. A equação do grau de substituição foi descrita por Kong et al. (2015):

$$DS(\%) = \frac{180 \times N}{(14 \times 100) - (151,64 \times N)}$$

Onde DS é o grau de substituição da amostra após a derivatização, N é o teor percentual de nitrogênio, 180 é a massa em grama do monômero de lignina, 14 a massa molecular do nitrogênio e 151,64 o peso molecular do GTMAC.

3.5.2 Grau de substituição - Cloreto

As ligninas kraft e Klason foram testadas antes e após o processo de cationização através do método argentométrico. As alíquotas de 0,1 gramas foram dissolvidas em 50 mL de água deionizada sob agitação. Adicionou-se 1 mL de solução de K_2CrO_4 (cromato de potássio) como indicador. As soluções foram tituladas com solução padrão de $AgNO_3$ (nitrato de prata) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ até que um precipitado vermelho tenha comecasse a se formar (LU et al., 2014). Outros 50 mL de água deionizada foram usados para realizar uma titulação em branco na mesma condição. A equação do grau de substituição foi descrita por Lu et al. (2014):

$$DS(\%) = \frac{(V2 - V1) \times M \times 180}{G \times 10^3} \times 100$$

Onde DS é o grau de substituição da amostra após a derivatização, V1 e V2 são o volume (mL) de solução padrão de $AgNO_3$ que 50 mL de água deionizada e solução da amostra lignina consumiram na reação, respectivamente, 180 é a massa molar (g.mol^{-1}) do monômero de lignina, G é a massa (g) da amostra de lignina cationizada, e M é a concentração molar (mol.L^{-1}) da solução padrão de $AgNO_3$.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

O aterro sanitário em questão está em funcionamento desde o ano 2000, o empreendimento é um consórcio público intermunicipal que recebe 45 toneladas de resíduos sólidos urbanos diariamente, realizando triagem, comercialização de materiais recicláveis e destinação final de rejeitos em células de aterro impermeabilizadas e com drenagem para o material lixiviado. O consórcio atende a doze municípios da região Noroeste do Rio Grande do Sul (RS). Em média 10 m³ de efluente são gerados por dia, sendo que atualmente não existe tratamento para este efluente, o lixiviado é armazenado em lagoas e, quando necessário, recirculado sobre a célula de aterro em operação.

A caracterização do lixiviado de aterro baseou-se em laudos analíticos fornecidos pelo consórcio público que gerencia a atividade. Os mesmos foram elaborados a partir de campanhas analíticas realizadas semestralmente ao longo de dois anos. As mesmas ocorreram em dezembro de 2020, junho e dezembro de 2021 e junho de 2022. O plano utilizado para amostragem atendeu ao *Standart Methods for the Examination of Wather*, SMEW 22^a Ed. (2012). Os frascos para amostragem foram preparados e enviados pelo laboratório que executou os ensaios analíticos, o qual é credenciado junto ao órgão ambiental do Estado do Rio Grande do Sul e certificado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

Os parâmetros analisados nas campanhas analíticas foram: Alcalinidade total, Cádmio, Chumbo total, Cloreto, Cromo total, DBO₅, DQO, Mercúrio, Níquel total, pH e Sólidos Suspensos Totais.

3.7 TESTE DE DESEMPENHO/ENSAIO DE CLARIFICAÇÃO

Inicialmente foram preparadas soluções flocculantes. A concentração das mesmas (Tabela 5) divergiu em função da quantidade de material de que se dispunha, em virtude desta diferença, em cada ensaio subsequente corrigiu-se a concentração do lixiviado com adição de água deionizada a fim de que em todos os ensaios as condições fossem iguais.

Foram então analisados os parâmetros cor, pH e turbidez do efluente lixiviado de aterro sanitário em diferentes concentrações do efluente bruto, quais sejam: 10%,

25%, 50% e sem diluição. As mesmas análises e métodos foram empregadas após o ensaio de clarificação para cada tratamento empregado. As análises seguiram as diretrizes do *Standart Methods for the Examination of Wather*, SMEW 22ª Ed. (2012), quadro 3.

Tabela 5. Concentração das soluções floculantes.

Coagulante/Floculante	Sigla	Concentração (g.L⁻¹)
Lignina Kraft Catiônica	LKC	5,3
Lignina Kraft	LK	10,0
Lignina Pinus Catiônica	LPC	3,2
Lignina Pinus	LP	5,0
Lignina Eucalipto Catiônica	LEC	2,1
Lignina Eucalipto	LE	5,0
Tanfloc SG	-	10,0
Sulfato de Alumínio	-	10,0

Fonte: Autora (2022).

Quadro 3. Métodos e equipamentos utilizados nas análises de cor, pH e turbidez.

Parâmetro	Equipamento	Limite de quantificação	Método
pH	pHmetro PH-1900 (Instrutherm)	0.01 pH / - 2.0 – 16.00 pH	4500 – H ⁺ pH Value. B – Electrometric Method
Turbidez	Turbidímetro DL1 – 5000 (DEL LAB)	0,01 uT / 0 – 1000 uT	2130 – Turbidity. B – Nephelometric Method
Cor	Espectrofotômetro SPECORD 50 PLUS (Analytik Jena)	0,0003 A / -3 – 3 A	2120 – Color. C – Spectrophotometric: Single-Wavelength Method

Fonte: Autora (2022).

Foram então realizados testes de precipitação em provetas com 10 mL do efluente 10%, variou-se a faixa de pH de 2 a 12, com intervalos de 0,5 utilizando-se soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio para ajuste do pH, ambas em

concentração 10% (VAZ et al., 2010). Foi dosada neste ensaio a concentração de 600 ppm (parte por milhão) de LKC, Tanfloc SG e sulfato de alumínio.

Após a escolha da faixa de pH apropriada o ensaio fora realizado em equipamento *Jar Test* da marca Milan modelo JT303M. Foram adicionados 1,2 L do efluente bruto 10% em cada jarro, este volume foi corrigido posteriormente devido a diferença de concentração das soluções flocculantes, desta forma, o volume final em cada jarro foi de 1,5 L, concentração do efluente de 8% do bruto e a concentração dos flocculantes 640 ppm.

As etapas do ensaio de clarificação foram definidas com base em estudos similares (VAZ et al., 2010; CAMPOS et al., 2013; NOOR et al., 2019; DEUSHLE, 2016), as mesmas são apresentadas na tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros utilizados no ensaio de clarificação.

Ensaio de clarificação	Mistura Rápida		Mistura Lenta		Tempo de sedimentação (minuto)
	Velocidade (RPM*)	Tempo (minuto)	Velocidade (RPM*)	Tempo (minuto)	
	150	2	15	15	30

*Rotação por minuto. Fonte: Atutora (2022).

Para as ligninas o pH do efluente foi ajustado em 3 antes da adição do flocculante, para sulfato de alumínio e Tanfloc SG o mesmo não foi ajustado pois o pH era da ordem de 6,8, estando dentro da faixa ideal de ação destes flocculantes.

Após a realização do ensaio repetiu-se o mesmo em menor escala (volume de efluente de 120 mL, em copos de becker sob chapas de agitação) com outras duas concentrações de flocculantes, 1000 ppm e 1400 ppm. Para o ensaio com estas concentrações foram utilizados os flocculantes LKC, Tanfloc SG e sulfato de alumínio.

3.8 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS

Os dados obtidos para determinação do DS das amostras de lignina foram submetidos à análise de variância e à posteriori ao teste de Tukey (5%) a fim de

verificar as diferenças entre tratamentos, para tanto foi utilizado o editor de planilhas Microsoft Office Excel 2013.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

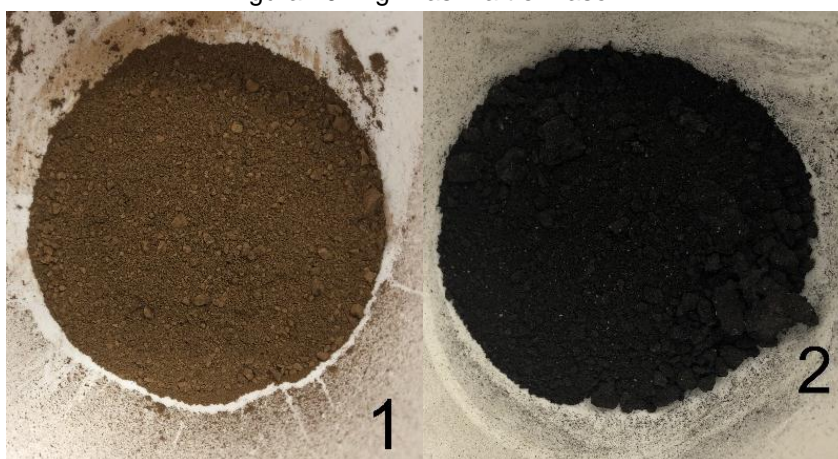
4.1 PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO E DERIVATIZAÇÃO DAS LIGNINAS

Após os processos de extração ligninas Klason de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*, obteve-se massas de lignina correspondentes a 32% e 34% das amostras totais de madeira, respectivamente. Importante destacar que não foram removidos extrativos das serragens previamente à extração da lignina devido ao fato de que este processo seria honeroso e dispendioso em tempo, não obstante, a presença de extrativos da madeira não viria a interferir nos procedimentos subsequentes. Segundo Silvério et al. (2006), o teor de extrativos varia em torno de 2% para madeiras de eucalipto. Para Cemin et al. (2021), o método Klason mostra-se eficiente, robusto e relativamente barato, Cemin et al. (2021) obteve porcentagem de extração de aproximadamente 26% de lignina utilizando *Eucalyptus grandis*.

Para Wastowski (2018), a lignina compreende entre 20 e 40% do peso da madeira. Huang et al. (2020) aponta que folhosas do gênero *Eucalyptus* e resinosas do gênero *Pinus* possuem entre 26% a 31% e 27% a 33% de lignina, respectivamente. Estes dados tratam de madeiras *in natura*, enquanto no presente estudo utilizou-se maravalha previamente seca em temperatura ambiente.

A lignina purificada do licor negro possui coloração marrom enquanto os extratos de lignina da madeira pelo método de Klason possuem coloração marrom escuro (Figura 19).

Figura 19. Ligninas kraft e Klason.



1.Lignina kraft. 2.Lignina Klason. Fonte: Autora (2022).

No processo de extração de Klason ocorre hidrólise ácida dos polissacarídeos e a lignina é liberada como resíduo, sendo assim, a estrutura das amostras sofreu fortes alterações em virtude das condições drásticas do tratamento (WASTOWSKI, 2018). Por sua vez, a lignina kraft povém de um processo ainda mais agressivo, apresentando características significativamente diferentes das ligninas extraídas pelo método de Klason.

4.2 CARACTERÍSTICAS DAS LIGNINAS APÓS DERIVATIZAÇÃO

Após a reação com GTMAC nas condições empregadas neste estudo as ligninas extraídas diretamente das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* foram quase totalmente recuperadas como resíduo através de filtração à vácuo. Em nenhum momento estas ligninas atingiram solubilidade que pudesse ser visualmente percebida. A baixa solubilidade reduz a superfície de contato entre as partículas, fator importante para maior eficiência das reações em meio aquoso. Kong et al. (2015) relata que, mesmo quando a lignina permanece insolúvel, as reações de cationização podem ocorrer de forma eficiente na superfície de partículas sólidas de lignina em suspensão. Diferente das ligninas Klason, a condição alcalina para a reação de derivatização torna a lignina kraft solúvel e a reação homogênea, após a solubilização em pH 12 com NaOH 1 mol.L⁻¹, em qualquer faixa de pH alcalino, a totalidade da lignina kraft permanece solúvel.

Após a reação, quando o pH foi neutralizado com solução de H₂SO₄ formou-se precipitado que pôde posteriormente ser recuperado através de filtração à vácuo, entretanto apenas 35% da lignina kraft foi recuperada na forma sólida após a derivatização. Esta eficiência de obtenção da fração sólida foi semelhante ao relatado por Siponnen et al. (2017), estudo no qual, após a reação e neutralização da solução, 29% da lignina restou insolúvel e 55% solúvel. No estudo de Laszlo (1999) o mesmo relata que a quaternização alterou drasticamente a solubilidade aquosa da lignina, sendo que a solubilidade da lignina kraft não modificada diminuiu muito à medida que a solução foi reduzida abaixo de pH 12, refletindo a protonação progressiva de grupos fracamente aniônicos e perda de carga no polímero. A lignina kraft quaternizada foi minimamente solúvel em pH 9, e completamente solúvel em pH alto (> 12) e pH baixo (< 4) (LASZLO, 1999).

Em pesquisas anteriores, a purificação da lignina kraft após a derivatização com GTMAC foi realizada com uso de membranas de ultrafiltração (KONG, et al., 2015; SIPONNEN et al., 2017; WAHLSTROM et al., 2017 e ZHENG et al., 2017). Trata-se de processo caro que poderia tornar a produção em escala pouco atrativa. Contudo, Laszlo (1999) e Siponnen et al. (2017) sugerem que o produto sólido da reação, precipitado em pH neutro, possui um desempenho catiônico inferior à fração solúvel obtida nas mesmas condições. Considerando que entre os objetivos deste estudo está o desenvolvimento de lignina catiônica em processo economicamente viável, visando a produção em escala, optou-se por utilizar apenas a fração insolúvel em pH 7 nos ensaios subsequentes. Desta forma, a purificação foi realizada com sucessivas lavagens com água durante a filtração.

A quaternização das ligninas ocorreu em etapa única, sem recorrer a equipamentos de processamento sofisticado ou operações dispendiosas em tempo. Desta forma, o custo do Quab 188, em boa medida determina o custo do produto. Para Whalstrom et al. (2017), a reação da lignina com reagentes epóxidos que transportam trimetilamônio é uma maneira fácil e direta de obter lignina catiônica.

4.2.1 Grau de substituição – Nitrogênio e Cloreto

Os resultados obtidos para o grau de substituição através da avaliação do teor percentual de nitrogênio e cloreto são apresentados na tabela 7. Os três tipos de ligninas submetidos à reação com CHPTAC não diferiram entre si com relação ao DS calculado em função do teor de nitrogênio. Ou seja, estatisticamente a diferença entre as médias dos três tipos de lignina pode ser atribuída ao acaso para o teor de nitrogênio e respectivo DS. O coeficiente de variação experimental (CV) e a classificação da precisão experimental foram médios.

Antes da reação a lignina kraft apresentou teor de nitrogênio de 0,3%, o mesmo dado foi avaliado em estudos anteriores, sendo que o teor de nitrogênio em ligninas kraft variou da seguinte forma: 1,16% para Laszlo (1999), inferior a 0,1% para Siponnen et al. (2017), 0,01% para Kong et al. (2015), 0,6% para Zheng et al. (2017) e 0,02% para Noor et al. (2019). A lignina kraft carrega uma série de substâncias provenientes do processo industrial de origem, para as ligninas extraídas da madeira o método empregado não detectou nitrogênio nas amostras.

Tabela 7. Teor de nitrogênio e cloreto e grau de substituição.

Substrato	Tratamento	% Nitrogênio	DS Nitrogênio	% Cloreto	DS Cloreto
Lignina <i>E. grandis</i>	Cationizada	1,93 A	0,34 A	5,3 A	0,29 A
	Não cationizada	ND*	-	ND	-
Lignina <i>Pinus taeda</i>	Cationizada	1,84 A	0,31 A	1,47 B	0,09 B
	Não cationizada	ND	-	ND	-
Lignina kraft	Cationizada	1,81 A	0,31 A	1,17 B	0,11 B
	Não cationizada	0,3	-	0,3	-

*Não detectado. Análise estatística realizada por Teste Tukey com $\alpha=5\%$. Letras diferentes entre as colunas relatam diferença estatística. Fonte: Autora (2022).

Estas observações corroboram para a conclusão de que o nitrogênio adicional nas ligninas testadas após a derivatização representa o sucesso do enxerto de nitrogênio quaternário nas mesmas. A julgar pelo DS em função do nitrogênio, pode-se dizer que a derivatização realizada neste estudo foi exitosa, ou seja, com boa eficiência. Pesquisas anteriores apresentaram igualmente bons resultados para a lignina kraft, com graus de substituição da seguinte ordem: 0,248 (KONG et al., 2015); 0,74 (WAHLSTRON et al., 2017); 0,5 (XIONG et al., 2020); 0,3 (NOOR et al., 2019); 0,18 (SIPONNEN et al., 2017) e 0,34 (LASZLO, 1999). Com o acréscimo de grupos amônio quaternários a carga global da lignina tende a ser mais positiva.

Outra observação pertinente é feita por Kong et al. (2015), de que a lignina catiônica possui uma estabilidade térmica menor em comparação com a lignina não modificada, fator que pode ser atribuído aos grupos de amônio quaternário enxertado, este atributo não foi verificado no presente estudo.

Com relação ao teor de cloreto, a análise estatística empregada permite dizer que as médias dos grupos diferem entre si, em nível de 5% de probabilidade de erro ou de significância, sendo que, a lignina klason de *E. grandis* teve desempenho superior às demais. Entretanto, diferentemente do DS pelo teor de nitrogênio, o CV deste experimento foi muito alto e a classificação da precisão experimental muito baixa.

Entre os possíveis problemas percebidos relata-se que o método argentométrico, utilizado para a determinação do teor de cloreto, demanda que a

amostra em análise esteja dissolvida ou em solução pois é neste meio em que a reação de precipitação ocorre. Entretanto, durante a titulação parte considerável das ligninas se aglomera em grânulos sobrenadantes, o que pode ter prejudicado o ensaio. O mesmo problema não se repete para a determinação de nitrogênio *Kjeldahl* uma vez que neste método todo o conteúdo da amostra é acessado e transformado através de digestão em meio ácido seguido por tratamento com tiosulfato de sódio em meio alcalino, o conteúdo total de nitrogênio da amostra é liberado na forma de amônia, sendo esta recolhida através de destilação.

Não obstante, o método argentométrico de Mohr pode sofrer interferência pela presença de cor e turbidez além de interferência pela presença de formas reduzidas de enxofre como íons sulfeto, tiosulfato e sulfito (ABNT, p. 3, 1997), íons estes que sabidamente podem estar presentes na lignina kraft conforme descrito no item 2.2.

4.3 ENSAIOS DE FLOCULAÇÃO

Os dados apresentados a seguir guardam relação com os procedimentos desempenhados a fim de testar a capacidade das ligninas sintetizadas de removerem cor e turbidez em efluente lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos. Para tanto, inicia-se com a caracterização deste tipo de efluente para posteriormente demonstrar os resultados obtidos nos ensaios de clarificação.

4.3.1 Caracterização do lixiviado

Na tabela 8 apresenta-se a caracterização do efluente bruto, bem como os padrões de lançamento expressos na Resolução nº 355/2017 do CONSEMA (Conselho Estadual de Meio Ambiente/RS), a qual dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

A relação DQO/DBO₅ é um parâmetro importante a ser analisado quanto à biodegradabilidade do efluente, quanto mais alta a relação DQO/DBO, mais difícil a biodegradabilidade (AMY et al., 2017). Neste caso, a relação DQO/DBO média é de 1,9, indicando que o efluente pode ser tratado em um processo biológico devido a sua boa biodegradabilidade.

Tabela 8. Caracterização do lixiviado de aterro.

PARÂMETRO	dez/20	jun/21	dez/21	jun/22	CONSEMA 355/17	Unidade
Alcalinidade total	7705	8615	3350	5228	-	mg.L ⁻¹
Cádmio	0,005	0,0074	< 0,006	< 0,006	0,1	mg.L ⁻¹
Chumbo total	0,05	< 0,006	0,04429	0,0236	0,2	mg.L ⁻¹
Cloreto	894,64	2221	2070	1371	-	mg.L ⁻¹
Cromo total	0,967	1,07	1,53	0,408	0,5	mg.L ⁻¹
DBO ₅	2359	2129	1398	3746	120	mg.L ⁻¹
DQO	4825,6	3837	5485	4093	330	mg.L ⁻¹
Mercúrio	<0,0001	<0,0001	< 0,0001	<0,0001	0,01	mg.L ⁻¹
Níquel total	0,174	0,0778	0,222	0,0771	1	mg.L ⁻¹
pH	7,52	7,44	7,78	7,8	6 a 9	-
Sólidos Suspensos Totais	8656	9435	4802	3380	140*	mg.L ⁻¹

*Para efluentes com vazão de até 100 m³.dia⁻¹. Fonte: Elaborado pela autora com base nos laudos analíticos fornecidos pelo empreendimento (2022).

Segundo Amy et al. (2017), um efluente doméstico, por exemplo, que contém grande quantidade de matéria orgânica biodegradável, apresenta uma DBO de cerca de 50% da DQO, no efluente em questão tem-se uma fração biodegradável de cerca de 52%. A relação DQO/DBO (padrão médio) de águas residuárias urbanas varia de 2,0 a 2,5.

Em contrapartida, de acordo com a classificação de Renou et al. (2008), o lixiviado em questão possui relação DBO₅/DQO igual a 0,53, o que o classifica como um lixiviado recente, com elevada DQO, concentração média de metais e importante biodegradabilidade. De fato a idade real da célula de aterro em operação que formou o lixiviado coletado é inferior a cinco anos.

Sendo assim, a concepção do sistema de tratamento deste efluente poderá contar com o tratamento físico-químico preliminar para atenuação de parâmetros físico-químicos tais como: cor, DQO e metais pesados, preparando o efluente para o tratamento biológico subsequente. Após o tratamento primário possivelmente o efluente terá melhores condições de ser enquadrado nos padrões de lançamento de forma satisfatória via tratamento biológico. Na tabela 9 o lixiviado é caracterizado quanto aos parâmetros de controle do ensaio de clarificação empregado neste estudo,

sendo que a escolha da concentração do efluente se deu com base nos resultados expressos na mesma.

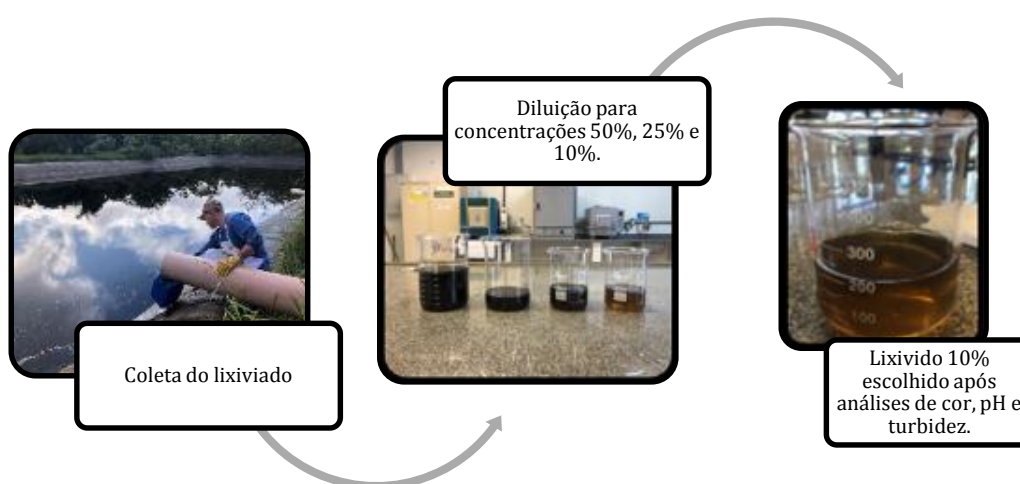
Tabela 9. Cor, turbidez e pH do lixiviado de aterro sanitário e suas diluições.

Lixiviado de aterro sanitário	Cor (UC)*	Turbidez (NTU)**	pH
100%	18432	151	7,8
50%	12507	121	8
25%	4166,4	75,8	8,09
10%	1442,4	15,6	6,8

*UC – Unidade de Cor; **NTU – Unidade Nefelométrica de Turbidez. Fonte: Autora (2022).

Pondera-se que inicialmente seria utilizado o lixiviado de aterro bruto, entretanto, em virtude da cor substancialmente elevada, da ordem de 18432 UC (Figura 20), optou-se pela diluição uma vez que, desta forma, seria demandada menor concentração de flocculantes e os resultados poderiam ser mais eficientes e representativos.

Figura 20. Diluição do efluente.



Fonte: Autora (2022).

Ishak et al (2018) realizou opção semelhante ao utilizar lixiviado de aterro para testar remoção de DQO via coagulação/floculação e posterior fotólise UV, na ocasião deste estudo, o efluente com cor 14600 UC foi diluído a 20% para viabilizar o ensaio. O tratamento primário de lixiviado de aterro demanda de doses elevadas de coagulantes/floculantes, no estudo de Yusoff et al. (2018), para um lixiviado bruto de cor 7020 U.C a dose de PAC ideal foi de 2700 mg.L⁻¹ para redução de 94% da cor.

Sendo assim, considerando que neste estudo o objetivo central é avaliar o potencial flocculante das ligninas cationizadas, visando a economia na dosagem dos materiais sintetizados, optou-se pela diluição do lixiviado bruto a 10%.

4.3.2 Preparo das soluções flocculantes

Foram preparadas as soluções flocculantes conforme descrito no item 3.6, nenhuma das amostras de lignina apresentou solubilidade satisfatória, sendo que as ligninas de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* são visualmente menos solúveis que a lignina kraft (Figura 21).

Figura 21. Soluções de ligninas preparadas para o teste de floculação.

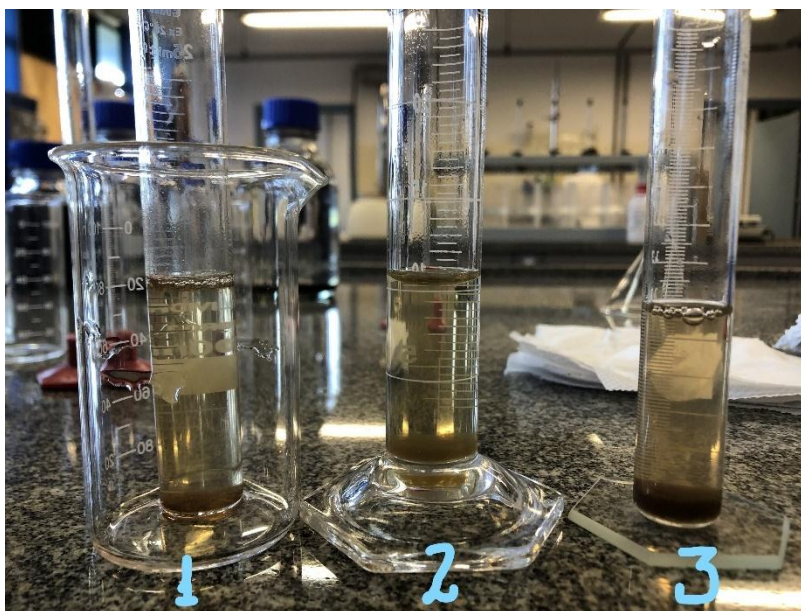


1. LE Lignina *E. grandis*; 2. LP Lignina *P. taeda*; 3. LPC Lignina *P. Taeda* Catiônica; 4. LEC Lignina *E. grandis* Catiônica; 5. LK Lignina kraft e 6. LKC - Lignina kraft catiônica. Fonte: Autora (2022).

4.3.3 Ensaio preliminares de clarificação

Os primeiros ensaios realizados em provetas demonstraram que a lignina kraft catiônica possui capacidade de floculação e que esta capacidade se tornou efetiva em meio pH 3 (Figura 22). Em pH 7 a lignina quaternizada insolúvel contém amina carregada positivamente e grupos carboxílicos carregados negativamente. Mudanças no pH implicarão em mudanças na carga líquida de lignina (potencial zeta), tanto em função do pH quanto dos colóides em solução. Para Laszlo (1999), em pH neutro o número de grupos carboxila dissociados é aproximadamente igual ao número de grupos amina, de modo que a carga líquida no polímero é baixa e uma suspensão coloidal é formada. Em pH 3 os grupos carboxila são protonados e o polímero assume uma carga líquida positiva e se torna solúvel. À medida que o pH da solução é aumentado para 7, os grupos carboxila se dissociam e a repulsão de carga força que o polímero permaneça em suspensão.

Figura 22. Floculação em proveta utilizando 640 ppm das soluções floclulantes.



1. LKC; 2. Sulfato de alumínio e 3. Tanfloc SG. Fonte: Autora (2022).

Laszlo (1999) ao testar lignina kraft catiônica para remoção de cor em solução artificial de corantes, igualmente observou que em pH 3 a lignina kraft catiônica forma um floco de precipitação lenta e em pH 7 forma uma suspensão não sedimentada. A

presença de sinais positivos e negativos na lignina cationizada pode influenciar na sua solubilidade e em seu comportamento como floculante. Whalstrom et al. (2017) acrescenta que a carga e eficiência de floculação da lignina aminada são diretamente dependentes do pH, pois o pH baixo leva à protonação dos grupos amina.

No estudo de Cemin et al. (2021), no qual lignina Klason de *E. grandis* foi utilizada para adsorção de corantes em solução, o pH necessário para neutralizar a superfície do corante foi igual a 3,15, sendo que esta característica influenciou na capacidade de partida da adsorção para a lignina testada.

A precipitação em pH 3 difere do relato de Kong et al. (2015), que apontou pH 5,5 como o mais indicado para remoção de cor com uso de lignina kraft catiônica em solução sintética produzida com diferentes corantes. Por sua vez, Noor et al. (2019) demonstrou bons resultados utilizando o mesmo floculante em meio pH 7 para remover turbidez de uma solução de 1000 ppm de caulinita. As ligninas catiônicas dos diferentes estudos citados muito provavelmente possuem variações moleculares em função dos diferentes métodos de síntese empregados. O tipo de solução coloidal também influenciará nas variações de pH que iniciam a floculação.

No ensaio demonstrado na figura 22 o teste com LKC foi realizado em pH 3, para Tanfloc SG e sulfato de alumínio o pH não foi ajustado uma vez que estes reagentes atuam em uma faixa ampla de pH, sendo esta de 4,5 a 8 conforme recomendação do fabricante do Tanfloc SG (Anexo B) e 4 a 10 para o sulfato de alumínio (VAZ et al., 2010). A capacidade de floculação dos dois reagentes nesta faixa ampla de pH foi confirmada nos ensaios em proveta relatados acima.

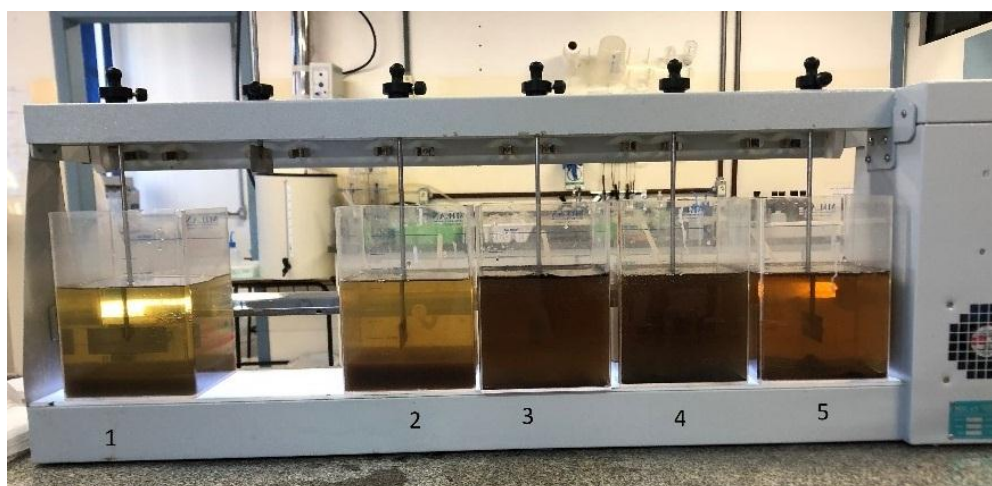
Com tudo, para verificar a condição de máxima eficiência de cada floculante deverá ser elaborada para cada um deles a curva de ação em diferentes concentrações, tempos e velocidades de agitação, tempo de decantação e diferentes faixas de pH. Esta avaliação não foi realizada no presente estudo, sendo que neste momento buscava-se apenas um balizador para verificação da eficiência das ligninas catiônicas sintetizadas. Tanfloc SG e sulfato de alumínio são floculantes catiônicos amplamente experimentados, validados e utilizados comercialmente, ainda assim não significa que sejam as melhores escolhas para o lixívio de aterro sanitário, no item 2.5.1 foram citados estudos que demonstram que os melhores coagulantes/floculantes para este tipo de efluente são os sais de ferro, sendo que Yusoff et al., (2018) relata compatibilidade e larga utilização de PAC para esta finalidade. Tanfloc SG foi escolhido por ser um floculante orgânico catiônico

proveniente de matéria-prima vegetal, assim como a lignina.

4.3.4 Jar test

Tendo sido determinado o pH 3 para utilização das ligninas catiônicas como floculantes e o não ajuste do pH para sulfato de alumínio e Tanfloc SG, uma vez que o pH medido nos jarros foi de 6,8, os ensaios realizados em *Jar Test* culminaram nos resultados apresentados nas figuras 23, 24 e na tabela 10.

Figura 23. Ensaio em *Jar Test* ao final do tempo de sedimentação.



1. Sulfato de Alumínio; 2. Tanfloc SG; 3. LPC; 4. LEC e 5. LKC. Fonte: Autora (2022).

Tabela 10. Resultados do *Jar test*.

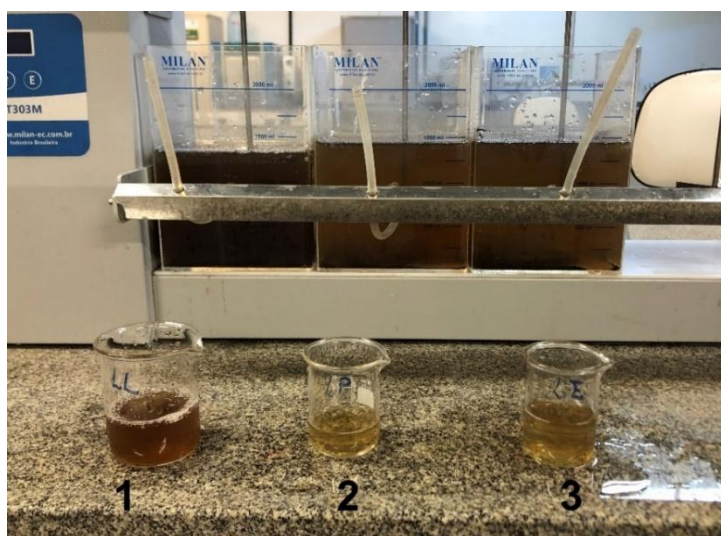
Coagulante/Floculante (dose 640 ppm)	Cor ¹ (antes)	Cor ¹ (depois)	% Remoção	Turbidez ² antes	Turbidez ² depois	% Remoção
Sulfato de alumínio	1574,4	369,6	77	59	11,1	81
Tanfloc SG	1748,4	561,6	68	60,5	14,2	77
LPC	1898,4	1490,4	21	62,4	80,8	-29
LEC	1724,4	1652,4	4	57,8	95,1	-65
LKC	1874,4	945,6	50	62	18,4	70
LK	1484,4	3020,4	-103	63,5	140	-120
LP	1496,4	1292,4	14	61,7	55,5	10
LE	1448,4	1292,4	11	55,4	50,5	9

Todos os jarros continham 1,5 L de lixiviado bruto diluído para concentração de 8%. ¹ UC – Unidades de Cor; ² NTU – Unidade Nefelométrica de Turbidez. Fonte: Autora (2022).

Ao final do ensaio nenhum dos tratamentos promoveu a remoção total da cor do lixiviado diluído a 8% e floculantes dosados em 640 ppm. A tabela 10 confirma a impressão da análise visual dos jarros após o ensaio. Sulfato de alumínio, Tanfloc SG, LKC, LPC e LEC apresentaram desempenhos de remoção de cor de 77%, 68%, 50%, 21% e 4%, respectivamente. Para turbidez, sulfato de alumínio, Tanfloc SG e LKC foram os floculantes que apresentaram eficiência de remoção, sendo estas da ordem de 81%, 77% e 70%, respectivamente. Os floculantes LPC e LEC, ao contrário, elevaram a turbidez do efluente. LPC e LEC aparentemente não haviam promovido a formação de flocos durante o ensaio, contudo, após o tempo de sedimentação verificou-se que havia algum sedimento nos jarros, aparentemente em quantidade factível com os percentuais de remoção de cor apresentados na tabela 10.

Também foram verificados neste ensaio o desempenho das ligninas Klason de *Pinus taeda* (LP), *Eucalyptus grandis* (LE) e lignina kraft (LK), sem reação de derivatização, ou seja, não cationizadas (Figura 24). LK elevou cor e turbidez no efluente, LP e LE removeram 14% e 11% da cor e 10% e 9% da turbidez, respectivamente. Em análise visual LK, não formou flocos sedimentáveis, a solução permaneceu com os sólidos em suspensão e a elevação da cor foi perceptível. LP e LE promoveram a formação de algum sedimento, aparentemente em proporção factível com a remoção de cor e turbidez verificadas nas análises destes parâmetros na tabela 10.

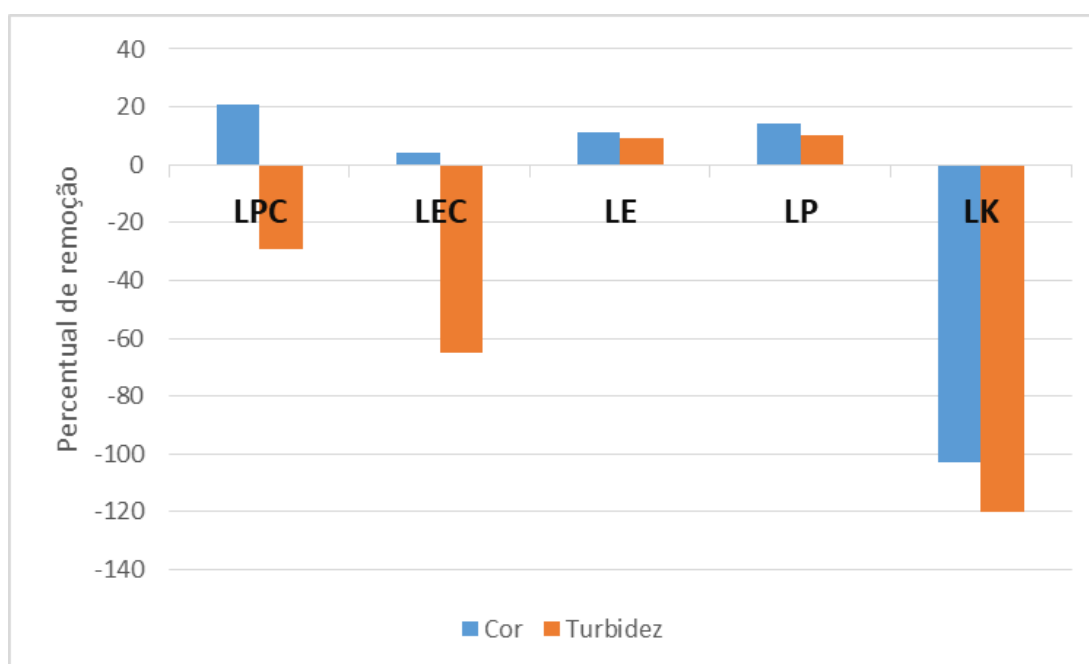
Figura 24. Final de ensaio *Jar Test* para as ligninas não cationizadas.



1. LK, 2. LP e 3. LE. Fonte: Autora (2022).

Neste ensaio é possível perceber, que a lignina kraft não catiônica não possui capacidade floculante, além de ter elevado sobremaneira a cor e a turbidez do efluente (Figura 25). O mesmo não ocorreu com LP e LE que mesmo não modificadas demonstraram baixo potencial de desestabilização e aglomeração dos coloides em suspensão no efluente. Com excessão da remoção de cor por LPC, o desempenho das ligninas Klason foi melhor sem a derivatização.

Figura 25. Resultados do *jar test* para LPC, LEC, LK, LP e LE.



Fonte: Autora (2022).

Feitas estas ponderações, os floculantes de melhor desempenho nos ensaios anteriores (sulfato de alumínio, Tanfloc SG e LKC) foram submetidos a novos ensaios de clarificação com variação na concentração dos floculantes (1000 ppm e 1400 ppm). Para esta etapa foram mantidas iguais as condições de pH, tempos de mistura rápida e lenta e tempo de sedimentação. Os resultados são apresentados na tabela 11.

Para LKC o melhor desempenho ocorreu com concentração de floculante de 1400 ppm, com 57% de remoção de cor e 74% de remoção de turbidez (Figura 26). Entretanto, com 640 ppm o mesmo floculante apresentou remoção de cor de 50% e turbidez de 70%, podendo ser justificável a manutenção desta concentração como

ideal para as condições testadas se considerado a economia de insumos para a clarificação e menor geração de lodo. O mesmo floculante com dose 1000 ppm apresentou decréscimo de desempenho tanto em remoção de cor (42%) quanto turbidez (57%).

Tabela 11. Resultados de ensaios de clarificação com sulfato de alumínio, Tanfloc SG e LKC para as dosagens 1000 ppm e 1400 ppm.

Coagulante/ Floculante	Concentração ppm	Cor ¹ (antes)	Cor ¹ (depois)	% Remoção	Turbidez ² antes	Turbidez ² depois	% Remoção
Sulfato de alumínio	1000	1160	54,8	95	13,4	0,83	94
	1400	1160	96,8	92	13,6	3,55	74
Tanfloc SG	1000	1190	202,8	83	13,3	2,53	81
	1400	1190	552,8	54	13,6	15,9	-17
LKC	1000	1450	836,8	42	19,7	8,5	57
	1400	1262	540,8	57	54,4	14,2	74

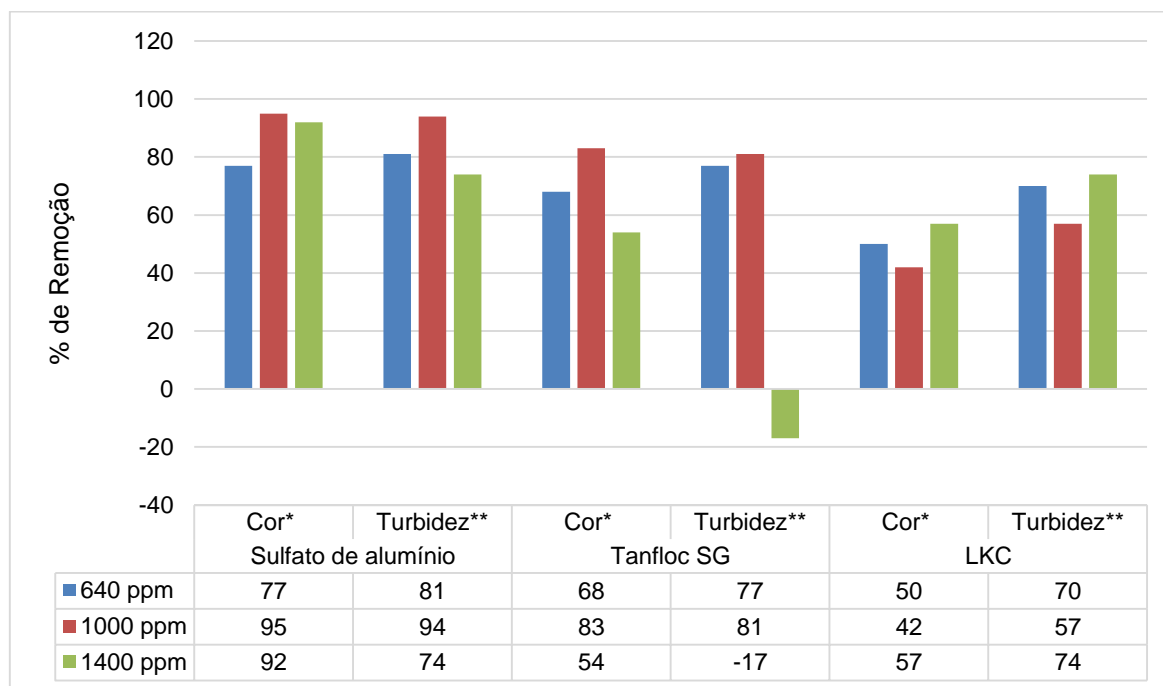
Todos os copos de becker continham 0,12 L de lixiviado bruto diluído para concentração de 8%. ¹ UC – Unidades de Cor; ² NTU – Unidade Nefelométrica de Turbidez. Fonte: Autora (2022).

O polímero catiônico Tanfloc SG apresentou melhor desempenho com a dosagem 1000 ppm, reduzindo cor em 83% e turbidez em 81%. Com 640 ppm as remoções de cor e turbidez foram de 68% e 77%, respectivamente. Em caso de escolha deste floculante para tratamento de lixiviado de aterro sanitário o estudo deve ser ampliado a fim de que se encontre concentração e pH ótimos para melhor eficiência de remoção.

Com dosagem de 1400 ppm o desempenho de Tanfloc SG foi significativamente reduzido (redução de 54% da cor e aumento da turbidez da solução). Isto ocorre porque polímeros orgânicos dosados em excesso convertem o flóculo formado em colóides estáveis. Laszlo (1999) relata que o problema de sobredosagem é recorrente em polímeros naturais. O mesmo pode acontecer com a lignina catiônica, entretanto, neste ensaio foi observado um platô de ação, sem o indicativo evidente de uma concentração de sobredosagem. No ensaio de Kong et al (2015), quando a concentração de lignina foi superior ao ideal, sobrecarregou as partículas de corante em solução, a densidade de carga extra tendeu a repelir

partículas e reestabilizá-las em solução, resultando em uma diminuição de remoção da cor.

Figura 26. Desempenho de sulfato de alumínio, Tanfloc SG e LKC em diferentes concentrações.



Unidades de medida: *UC – Unidades de Cor; **NTU – Unidade Nefelométrica de Turbidez. Fonte: Autora (2022).

No caso do sulfato de alumínio o mesmo não ocorre, tal como no ensaio de Azis et al. (2007), a remoção de cor no lixiviado é aumentada com o aumento da concentração de flocculantes inorgânicos até atingir um valor ótimo em que a turbidez começa a aumentar. Neste estudo a melhor dosagem para o sulfato de alumínio foi de 1000 ppm, com remoção de cor de 95% e turbidez de 94%. As dosagens de 640 ppm e 1400 ppm parecem ter sido aquém e além do ideal, respectivamente.

Na tabela 12 são demonstrados os melhores desempenhos para os flocculantes testados em função da dose ideal, ou seja, considerando maior eficiência, economia e com menor geração de lodo. Com base nos ensaios realizados é possível afirmar que a lignina kraft possui potencial flocculante considerável após cationização. Não obstante, a partir de análise visual pode-se dizer que os flóculos formados são mais densos e espessos do que os flóculos formados por sulfato de alumínio e Tanfloc SG, além de apresentarem rápida sedimentação.

Tabela 12. Melhores desempenhos dos floculantes.

Coagulante/Floculante	% Remoção de Cor	% Remoção de Turbidez	Concentração (ppm)
<i>Sulfato de Alumínio</i>	95	94	1000
<i>Tanfloc SG</i>	83	81	1000
<i>LKC</i>	50	70	640

Fonte: Autora (2022).

Todas as ligninas testadas precisam ser melhoradas a fim de apresentarem maior solubilidade em meio aquoso após a cationização. Para as ligninas extraídas pelo método Klason a dissolução também não foi atingida em meio fortemente alcalino, estas ligninas apresentaram potencial de floculação semelhante com e sem cationização para as condições testadas, sendo que as mesmas conferiram turbidez à solução após a cationização. Pode-se dizer que as ligninas Klason de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis* apresentaram melhor desempenho como floculante quando não cationizadas pelo método empregado neste estudo.

A lignina kraft catiônica apresenta bom desempenho como floculante em concentrações relativamente baixas, o mesmo foi relatado por Kong et al. (2015), Guo et al. (2019) e Wahlström et al. (2017). Apesar do bom desempenho como floculante, LKC confere cor à solução, fato este que pode ter reduzido seu desempenho em redução de cor no presente estudo.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme o objetivo deste estudo, as ligninas puderam ser purificadas através de método simples e econômico. O potencial flocculante da lignina kraft catiônica demonstrado justifica que a pesquisa seja ampliada em aspectos relacionados à purificação e recuperação da fração solúvel em pH neutro após a cationização. Será importante a ampliação deste estudo em busca de uma alternativa viável de purificação da fração solúvel da lignina kraft após a cationização. Para além disso, são pertinentes ajustes na quaternização da molécula a fim de que a faixa de pH de flocculação seja menos restrita, bem como, será relevante realizar testes de flocculação em outros tipos de águas residuárias e águas de abastecimento.

Destaca-se ainda a importância de desenvolver a pesquisa com o intuito de atingir grau de solubilidade satisfatório para as reações da lignina em meio aquoso. Enquanto não se obtém maior solubilidade das ligninas, com o intuito de obter maior precisão na quantidade de lignina dosada nos testes de flocculação, uma solução menos elegante, porém de maior precisão, teria sido a adição dos extratos de lignina diretamente aos recipientes de teste.

Com a finalidade de reduzir o uso de químicos sintéticos, poderiam ser testadas associações entre coagulantes/floculantes sintéticos e inorgânicos em associação com polímeros naturais, como a lignina kraft catiônica sintetizada neste estudo.

6. CONCLUSÃO

- A lignina kraft e as ligninas Klason, após reação de derivatização com CHTPAC apresentaram grau de substituição satisfatório, demonstrando o enxerto de cargas catiônicas nas mesmas.
- A purificação das moléculas sintetizadas foi realizada de forma simplificada e promissora para utilização em escala.
- O lixiviado de aterro sanitário foi caracterizado como recente, de cor elevada, teor médio de metais e biodegradabilidade importante.
- Para as condições deste estudo as ligninas Klason não apresentaram bom desempenho como floculantes.
- LKC iniciou o processo de coagulação/floculação em pH 3, para as condições testadas neste estudo.
- Sulfato de alumínio, Tanfloc SG e LKC, nesta ordem, demonstraram as melhores eficiências para remoção de cor e turbidez do lixiviado de aterro sanitário diluído a 8%.
- LKC demonstrou bom potencial como floculante em concentrações relativamente baixas.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Normas Técnicas. NBR13797. Água – determinação de cloretos – Métodos titulométricos no nitrato de mercúrio e nitrato de prata. Rio de Janeiro: 1997.

ABREU, M. J. S. **Uso de coagulantes e floculantes naturais no tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar**. Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins, 2018.

ALVES, E. D. et al. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 16, n. 26, p. 101-220, jul./dez. 2015.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION (EDS.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22nd ed. Washington (D.C.): American public health association, 2012.

AMY, G. et al. **Tratamento biológico de aguas residuales: Principios, modelación y diseno**. IWA Publishing, 2017.

ASSOCIAÇÃO Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9897: **Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro: 1987.

AZEVEDO, N. Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água. Aeração-arejamento. Capítulo 17. CETESB. São Paulo. v.2. 1979.

AZIZ, H. A. et al. Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes. **Bioresource Technology** 98, 2007.

BANKS, W. A. et al. P. Aluminum complexing enhances amyloid β peptide ratio of blood-brain barrier. *Brain Research* 2006.

BAUCHER, M. et al. **Lignin-Based Materials for Biomedical Applications**. Elsevier, 2021.

BENOTTI, M. J.; et al. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environmental Science & Technology*, 43, 597. 2009.

CEMIN, A. et al. Characterization and use of a lignin sample extracted from *Eucalyptus grandis* sawdust for the removal of methylene blue dye. *International Journal of Biological Macromolecules*.v. 170, Pages 375-389 15 February 2021.

CHEN, Q. T, ZHAO, H. P., Sun, G. *Journal of Dong Hua University (English Edition)* 28 (2011) 474–477.

DENADAI, A. M. L. et al. Investigação do comportamento viscoelástico de amostras de licor negro oriundas do processo de polpação Kraft da Cenibra-MG a 25°C. **Latin**

American Journal of Developmente, Curitiba, v. 4, n. 4, p. 2411-2425, jul/ago, 2021.

DANTAS, A. D. B. e VOLTAN, P. E. N. **Métodos e técnicas de tratamento de água**, 2 ed., v.1, São Carlos: RIMA. 2005.

DIAS, L. M. S. **Síntese e caracterização de adesivos de lignina Kraft de eucalipto**. Dissertação (Mestrado), UFLA, Lavras, 2014.

DUROUDIER, J. P.. **Liquid-Solid Separators**. London, UK. Elsevier, 2016.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. Online data FAOSTAT. Disponível em:: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/FO> . Acesso em Maio de 2022. FAO, 2021.

FARUK, O. e SAIN, M. **Lignin in polymer composites**. William Andrew is an imprint of Elsevier, 2016.

FERREIRA F., Sidney Seckler. **Tratamento de água: Concepção, projeto e operação de estações de tratamento**. 1. ed. - Rio de Janeiro, Elsevier, 2017.

GAUTHIER, E. et al. Aluminum forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease. **Environmental Research**, 2000.

GOEL, I. N. et al. Synthesis of antibacterial cotton fabric by radiation-induced grafting of [2-(methacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium chloride (MAETC) onto cotton. **Radiat Phys Chem**. 2009.

HAN, D. et al. Evaluation of the impact of an uncontrolled landfill on surrounding groundwater quality, Zhoukou, China. **Journal of Geochemical Exploration**. 136, 24–39. 2014.

HUANG R. H. et al. Preparation and characterization of a quaternized chitosan. **J Mater Sci**;47(2): 845–51, 2012.

HUANG, J.; FU, S. e GAN, L. **Lignin Chemistry and Applications**. Chemical Industry Press. Published by Elsevier Inc, 2019.

HUANG, D. et al. The cornerstone of realizing lignin value-addition: Exploiting the native structure and properties of lignin by extraction methods. **Chemical Engineering Journal** 402; 126237. 2020.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. Relatório Anual IBÁ 2021. Disponível em:: <https://www.iba.org/publicacoes/relatorios>. Acesso em Maio de 2022. IBÁ, 2021

ISHAK, A. R. et al. Stabilized landfill leachate treatment by coagulation-flocculation coupled with UV-based sulfate radical oxidation process. **Waste Management** xxx, 2018.

KONG, F. et al. Preparation of cationic softwood kraft lignin and its application in dye removal. **European Polymer Journal** 67, 335–345. 2015

- LASZLO J. A. Solubility and dye-binding properties of quarternized and peroxidase-polymerized kraft lignin. **Environmental Technology**, Vol. 20, pp 607-616, mar. 1999.
- LESLIE T., XIAO H. e DONG M. Tailor-modified starch/cyclodextrin-based polymers for use in tertiary oil recovery. **J Petrol Sci Eng**: 225–32. 2005.
- LIMA JÚNIOR, R. N. e ABREU, F. O. M. S. Produtos Naturais Utilizados como Coagulantes e Floculantes para Tratamento de Águas: Uma Revisão sobre Benefícios e Potencialidades. **Rev. Virtual Quim.** Vol 10. No. 3, 2018.
- LIU, X. et al. Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**.p. 39-51, 2012.
- LU, Y. et al. Preparation of quaternary ammonium salt of chitosan nanoparticles and their textile properties on *Antheraea pernyi* silk modification. **Textile Research Journal** 84(19), 2014.
- LIU Z. H., et al. Isolation and cationization of hemicelluloses from pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process. **Biomass Bioenergy** 35(5):1789–96, 2011.
- MATSUSHITA, Y. e YASUDA, S. Reactivity of a condensed–type lignin model compound in the Mannich reaction and preparation of cationic surfactant from sulfuric acid lignin. **J Wood Sci.** 49:166–171. 2003.
- NADA, A. M. A., et al. Infra-red spectroscopic study of lignins. **Polymer Degradation and Stability** 60, 247 (1998).
- NOOR, A. M. et al. Preparation of Quaternized Lignin Derived from Oil Palm Empty Fruit Bunches and its Flocculation Properties. **Journal of Wood Chemistry and Technology**. 0: 1–22, 2019.
- NOVO, L. P. **Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar.** Dissertação (Mestrado) Edição Revisada – Instituto de Química de São Carlos/Universidade de São Paulo, 2012.
- OLIVEIRA. C. P. M. et al. Extração da lignina presente no licor negro para adsorção de íons de metais pesados. **Percursos Acadêmicos**, Belo Horizonte, v. 7, n. 14, jul./dez. 2017.
- PAL, P. **Industrial Water Treatment Process Technology.** Elsevier. 2017.
- PHILIPP, Paul e D'ALMEIDA, Maria Luiza Otero. **Celulose e Papel Tecnologia de fabricação da pasta celulósica.** Volume 1, 2ª Edição. Escola SENAI e IPT – Instituto de Pesquisa tecnológica do Estado de São Paulo, 1988.
- POLLIZI, S. et al. Neurotoxic effects of aluminium among foundry workers and

Alzheimer's disease. *Neurotoxicology* 2002.

RIVIÉRE, G. N. et al. Agglomeration of Viruses by Cationic Lignin Particles for Facilitated Water Purification. **ACS Sustainable Chem. Eng.** 8, 4167–4177. 2020.

RONDEAU, V. et al. Aluminium and silica in drinking water and the risk of Alzheimer's disease or cognitive decline: findings from 15-year follow-up of the PAQUID cohort. **American Journal of Epidemiology**, 2008.

REN J. L. et al. Synthesis and characterization of novel cationic SCB hemicelluloses with a low degree of substitution. **Carbohydr Polym**; 67(3):347–57. 2007.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials** p. 468–493. 2008.

RIO GRANDE DO SUL. **Resolução CONSEMA n° 355, de julho de 2017**. Dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais em águas do Rio Grande do Sul: 19 jul. 2017

ROSA, S. et al. Preparation of quaternary ammonium salt of chitosan nanoparticles and their textile properties on *Antheraea pernyi* silk modification. **Journal of Hazardous Materials** 155, 253–260. 2008.

RYDHOLM, S. A. **Pulping Process**. New York. Interscience, p. 269, 1967.

SALIBA, E. O. S. et al. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.31, n.5, p.917-928, 2001

SANTOS, F. et al. **Bioenergia e Biorrefinaria – Cana de açúcar e espécies florestais**. Suprema Gráfica e Editora. Viçosa/MG, 2013.

SANTOS, R. et al. POLPAÇÃO KRAFT E KRAFT/AQ DA MADEIRA PRÉ-HIDROLISADA DE HÍBRIDO DE *Eucalyptus urophylla x grandis*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 26, n. 4, p. 1281-1290, out.-dez., 2016.

SILVÉRIO, F. O. et al. Metodologias de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **R. Árvore**, Viçosa-MG, v.30, n.6, p.1009-1016, 2006.

SIPPONEN, M. et al. All-lignin approach to prepare cationic colloidal lignin particles: Stabilization of durable Pickering emulsions. **Green Chemistry**, 19, 5831-5840. 2017.

SCHOLZ, M. **Wetlands for Water Pollution Control**. Second Edition. The University of Salford, Salford, UK – Elsevier. 2016.

SEONG, H. S., et al. Synthesis of a quaternary ammonium derivative of chito-oligosaccharide as antimicrobial agent for cellulosic fibers. **J Appl Polym Sci** 2000;76 (14):2009.

SOUZA, W. A. **Tratamento de água/ Walterler** Natal: CEFET/RN, 152 p. 2007.

VAZ, L. G. L. et al. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**. Volume 35, número 4. 2010.

VERMA, M. e KUMAR, R. N. Can coagulation—flocculation be an effective pre-treatment option for landfill leachate and municipal wastewater co-treatment? **Perspectives in Science** (2016).

XIONG, W. et al. Structural regulation of lignin/silica nanocomposites by altering the content of quaternary ammonium groups grafted into softwood kraft lignin. **Industrial Crops & Products** 144, 112039. 2020.

ZAMAN, M, et al. Synthesis and characterization of cationically modified nanocrystalline cellulose. **Carbohydr Polym** 89(1):163–70. 2012.

ZHANG, Q. et al. Flocculation Performance Trimethyl Quaternary Ammonium Salt of Lignin-Sodium Alginate Polyampholyte. **BioResources** 8 (3), 3544-3555. 2013.

ZHENG, T. et al. Synthesis of Quaternized Lignin and Its Clay-Tolerance Properties in Montmorillonite-Containing Cement Paste. **ACS Sustainable Chem. Eng.** 5, 7743–7750. 2017.

WAHLSTROM, R. et al. Lignin cationization with glycidyltrimethylammonium chloride aiming at water purification applications. **Industrial Crops & Products** 104 188–194. 2017.

WANG, J. P. et al. **Synthesis, characterization and application of a novel starch based flocculant with high flocculation and dewatering properties**. Water Research, v. 47, n. 8, p. 2643–2648, maio 2013.

WASTOWSKI, A. D. **Química da Madeira**. 1ª Edição – Interciência. Rio de Janeiro, 2018.

WALTON, J. R. Aluminum's involvement in the progression of Alzheimer's disease. **Journal of Alzheimer's Disease**, 35, 7, 2012.

YUSSOF, M. S. et al. Floc behavior and removal mechanisms of cross-linked Durio zibethinus seed starch as a natural flocculant for landfill leachate coagulation flocculation treatment. **Wast Management**. 2018.

APÊNDICE A – ANÁLISE ESTATÍSTICA DS NITROGÊNIO

Tratamento	Repetição			Totais de Tratamento	Médias de tratamento	Efeito do tratamento	Teste de hipóteses				
	1	2	3	(Y _{i.})	(ȳ _{i.})	(t _i)					
Lignina <i>Eucalyptus grandis</i>	1,95	1,53	2,32	5,8	1,93	0,07	a. H0: t _i = 0 (para todo e qualquer i), ou seja, as médias de tratamentos não diferem. b. H1: t _i ≠ 0, (para algum i), ou seja, pelo menos um contraste de médias de tratamento difere.				
Lignina <i>Pinus taeda</i>	1,97	1,82	1,73	5,52	1,84	-0,02					
Lignina kraft	1,97	1,8	1,67	5,44	1,81	-0,05					
				16,76	1,86	0,00	(α) = 5%				
				Y_{..}	ȳ_{..}	Σt_i	F _{calc} (QM _{trat} /QME)	0,185			
							F _{tabelado}	5,14			
							F _{calc} < F _{tab} , não rejeitamos H0 e concluímos que as médias dos tratamentos (grupos) não diferem entre si, em nível de 5% de probabilidade de erro ou de significância, ou seja, a diferença entre as médias dos grupos pode ser atribuída ao acaso.				
	Qualidade experimental via coeficiente de variação (CV) CV = 18,6%										
	Classificação do CV = médio										
	Classificação da precisão experimental = média										
							Análise de variância (ANOVA)				
							Fontes de variação (FV)	Graus de Liberdade do Erro (GL)	Soma dos Quadrados (SQ)	Quadrado Médio (QM)	
							Tratamentos	I-1 = 2	SQ _{TRAT} = 0,024	QM _{TRAT} = SQ _{TRAT} /GL _{TRAT}	
							Erro	I(J-1) = 6	SQE = 0,39	QME = SQE / GLE	
							Erro total	IJ-1 = 8	SQ _{TOTAL} = 0,411		
							FV	GL	SQ	QM	
							Tratamentos	2	0,024	0,01	
							Erro	6	0,39	0,06	
							Erro total	8	0,411		
TESTE DE TUKEY											
Tabela de Tukey - Número de tratamentos = 3 GLE = 6							4,34				
$\Delta = 4,34 \sqrt{0,06} \div 3 = 0,35$											
Tratamento	Média	Tukey ¹	Os três tipos de ligninas submetidos à reação com CHPTAC não diferiram entre si, sendo que, para o DS calculado em função do teor de Nitrogênio todas apresentaram bom desempenho. As médias dos grupos não diferem entre si, em nível de 5% de probabilidade de erro ou de significância, ou seja, a diferença entre as médias dos grupos pode ser atribuída ao acaso. A classificação da precisão experimental foi média.								
Lignina <i>Eucalyptus grandis</i>	1,93	a									
Lignina <i>Pinus taeda</i>	1,84	a									
Lignina kraft	1,81	a									

Fonte: Autora (2022)

APÊNDICE B – ANÁLISE ESTATÍSTICA DS CLORETO

Tratamento	Repetição			Totais de Tratamento	Médias de tratamento	Efeito do tratamento	Teste de hipóteses			
	1	2	3	(Y _{i.})	(Ȳ _{i.})	(t _i)				
Lignina <i>Eucalyptus grandis</i>	2,2	5,6	8	15,8	5,27	2,63	a. H0: $t_i = 0$ (para todo e qualquer i), ou seja, as médias de tratamentos não diferem. b. H1: $t_i \neq 0$, (para algum i), ou seja, pelo menos um contraste de médias de tratamento difere.			
Lignina <i>Pinus taeda</i>	2,3	1,9	0,21	4,41	1,47	-1,16				
Lignina kraft	2,3	1,1	0,1	3,5	1,17	-1,47				
				23,71	2,63	0,00	(α) = 5%			
				Y_{..}	Ȳ_{..}	$\sum t_i$				
							F _{calc} (QM _{trat} /QME)	4,295		
							F _{tabelado}	5,14		
							F _{calc} < F _{tab} , não rejeitamos H0 e concluímos que as médias dos tratamentos (grupos) não diferem entre si, em nível de 5% de probabilidade de erro ou de significância, ou seja, a diferença entre as médias dos grupos pode ser atribuída ao acaso.			
							Análise de variância (ANOVA)			
							Fontes de variação (FV)	Graus de Liberdade do Erro (GL)	Soma dos Quadrados (SQ)	Quadrado Médio (QM)
							Tratamentos	I-1 = 2	SQ _{TRAT} = 31,32	QM _{TRAT} = SQ _{TRAT} /GL _{TRAT}
							Erro	I(J-1) = 6	SQE = 21,87	QME = SQE / GLE
							Erro total	IJ-1 = 8	SQ _{TOTAL} = 53,19	
							FV	GL	SQ	QM
							Tratamentos	2	31,317	15,66
							Erro	6	21,87	3,65
							Erro total	8	53,191	
							Os três tipos de ligninas submetidos à reação com CHPTAC não diferiram entre si. As médias dos grupos não diferem entre si, em nível de 5% de probabilidade de erro ou de significância, ou seja, a diferença entre as médias dos grupos pode ser atribuída ao acaso. A classificação da precisão experimental foi muito baixa.			

Fonte: Autora (2022).

ANEXO A – TANFLOC SG, ORIENTAÇÕES DO FABRICANTE



TANFLOC SG



Certificado por NSF International
ANSI/NSF Standard 60
Dosagem máxima para águas de abastecimento: 1,5 mg/L

1. PRODUTO

TANFLOC SG é um polímero orgânico-catiônico de baixo peso molecular, de origem essencialmente vegetal e que atua como:

- Coagulante
- Floculante
- Auxiliar de coagulação no tratamento de águas em geral

TANFLOC SG é capaz de atuar em um amplo espectro de aplicações, em conformidade com testes preliminares (jar-test) e orientações da equipe de assistência técnica e desenvolvimento de produto da Tanac SA.

2. APRESENTAÇÃO

TANFLOC SG LÍQUIDO é acondicionado em bombonas de polietileno com 50 kg e tambores de 200 kg – peso líquido, containers IBC de 1.000 kg, podendo ser fornecido na forma a granel.

TANFLOC SG PÓ é fornecido em sacos de 25 kg, podendo ser na forma paletizada se requerida.

3. ANÁLISE TÍPICA

TANFLOC SG

Aspecto físico	LÍQUIDO*	PÓ FINO HIGROSCÓPICO
Umidade ao embalar (%)	-	4,5 – 6,5
Viscosidade (s, 25 °C Copo Ford nº 4)	Máx. 50	Não Aplicável
Sólidos Totais (%)	30 a 34	-
pH (xarope)	1,3 - 2,3	-
pH (sol. aq. 10% p/v)	-	1,8 – 2,7

*Solvente: exclusivamente água.

4. PROPRIEDADES

TANFLOC SG atua em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sendo este o processo responsável pela formação de flocos e conseqüente sedimentação.

TANFLOC SG não altera o pH da água tratada, por não consumir a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH de 4,5 – 8,0.

5. APLICAÇÃO

TANFLOC SG pode ser aplicado diretamente, quando na forma líquida, ou sob a forma de uma solução diluída, sozinho ou em combinação com outros agentes como Sulfato de Alumínio, Cloreto Férrico, etc.

Recomenda-se **TANFLOC SG** nas seguintes áreas de aplicação:

- Efluentes de metalurgia, papel e papelão, curtumes, indústrias alimentícias e químicas, em tratamento primário e secundário.
- Efluentes petroquímicos, no tratamento secundário de sistemas integrados.
- Indústria cerâmica, na recuperação de esmaltes e separação de argilas.
- Efluentes de abatedouros de aves, no processo de flotação.
- Tratamento de água de abastecimento, em plantas convencionais e compactas.

6. ESTOCAGEM

TANFLOC SG mantém suas características de coagulante e/ou floculante e auxiliar de coagulação inalteradas, quando estocado em ambiente seco, ventilado, protegido da luz solar e em embalagem fechada.

Condições inadequadas de armazenagem, como ambientes sujeitos a altas temperaturas e/ou períodos prolongados, poderão causar alterações nas características físicas do produto, como o incremento da viscosidade. Entretanto, mesmo podendo não acarretar uma perda na performance do produto, tais fatores devem ser evitados.

REGISTRO NO MINISTÉRIO DA SAÚDE:

Produto não passível de registro no Ministério da Saúde, conforme Ofício nº 205/99-GGSAN/ANZA/MS, de 27/09/99, Processo nº 25025-003041/98

As sugestões e recomendações se baseiam em nossas experiências, mas não se constituem em uma garantia de nossa parte. Nossos clientes deverão ajustar convenientemente os produtos aconselhados às suas condições de trabalho, bem como aos outros produtos empregados durante o processo. As sugestões acima são dadas a título informativo.

Revisão: AN0413