Artigo

Desenvolvimento de Metodologia para Extração do Óleo Vegetal *Tall Oil* Oriundo do Efluente Licor Negro Gerado na Produção de Celulose

João, J. J.;* Piola, L. V.

Rev. Virtual Quím., 2020, 12 (2), 405-413. Data de publicação na Web: 9 de Abril de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>**Development of Methodology for Extracting Tall Oil from the Effluent Black Liquor Generated in the Production of Cellulose**

Abstract: The "black liquor" effluent generated in the production of paper and cellulose is highly polluting, toxic and has high levels of fatty and resinous acids. In view of this scenario, the objective of this work was to develop the most efficient methodology for extracting tall oil from the "black liquor" effluent generated in paper and pulp production. Effluent and tall oil foam were collected at a pulp and paper production company in the city of Fraiburgo, Santa Catarina. Initially the effluent characterization and pretreatment with refining in the tall oil foam were done. The crude effluent showed total organic matter (54.2 %), total solids (39.2 %), oils and total greases (3.4 %), viscosity (760.5 cP) and alkali pH. The characterization of the refined oil was performed by flash point, viscosity, infrared spectroscopy, gas chromatography coupled with mass spectrometry (CG-MS). 54.26 % of oil was obtained and the infrared showed the absorption in the region of 1715 cm^{-1} , characteristic of carboxylic acids. The results of the analysis by CG-MS, showed an oil rich in unsaturated and polyunsaturated fatty acids.

Keywords: Fatty acids; vegetable oil; liquid effluents.

Resumo

O efluente "licor negro" gerado na produção de papel e celulose é altamente poluente, tóxico e apresenta altos teores de ácidos graxos e resinosos. Diante desse cenário, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia mais eficiente para extração do óleo vegetal *tall oil* oriundo do efluente "licor negro" gerado na produção de papel e celulose. O efluente e a espuma de *tall oil* foram coletados em uma empresa de produção de papel e celulose, na cidade de Fraiburgo, Santa Catarina. Inicialmente foi feita a caracterização do efluente e um pré-tratamento com refino na espuma de *tall oil*. O efluente bruto de saída, apresentou concentrações de matéria orgânica total (54,2 %), sólidos totais (39,4 %), óleos e graxas totais (3,4 %), viscosidade (760,5 cP) e pH alcalino. A caracterização do óleo refinado foi realizada através de análises de ponto de fulgor, viscosidade, espectroscopia no infravermelho, cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Foram obtidos 54,26 % de óleo e o infravermelho mostrou a absorção na região de 1715 cm^{-1} , característico de ácidos carboxílicos. Os resultados das análises por CG-EM mostraram um óleo rico em ácidos graxos insaturados e poli-insaturados.

Palavras-chave: Ácidos graxos; óleo vegetal; efluentes líquidos.

* Universidade do Sul de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Campus Tubarão, Av. José Acácio Moreira, 787, CEP: 88704-900, Tubarão-SC, Brasil.

jair.joao@unisul.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20200032](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200032)

Desenvolvimento de Metodologia para Extração do Óleo Vegetal *Tall Oil* Oriundo do Efluente Licor Negro Gerado na Produção de Celulose

Jair Juarez João, Luandro Vargas Piola

Universidade do Sul de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Campus Tubarão, Av. José Acácio Moreira, 787, CEP: 88704-900, Tubarão-SC, Brasil.

*jair.joao@unisul.br

Recebido em 5 de Fevereiro de 2019. Aceito para publicação em 19 de Março de 2020

1. Introdução

2. Metodologia

2.2. Métodos de análises

3. Resultados

3.1. Caracterização do efluente licor negro

3.2. Refino da espuma de tall oil

3.3. Ponto de fulgor

3.4. Espectroscopia de infravermelho

3.5. Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

4. Conclusão

1. Introdução

Na indústria de celulose, o processo da produção mundial de papel está praticamente configurado em torno da tecnologia “kraft”. O processo Kraft consiste na separação da celulose da lignina através do cozimento dos cavacos a temperaturas entre 160 °C e 170 °C na presença do licor branco. O licor branco é uma solução fortemente alcalina (pH 14), sendo seus componentes ativos o NaOH (hidróxido de sódio) e o Na₂S (sulfeto de sódio). O licor branco também contém pequenas quantidades de carbonato de sódio (Na₂CO₃), sulfato de sódio (Na₂SO₄), tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃), cloreto de sódio (NaCl) e carbonato de cálcio (CaCO₃). Durante o cozimento, as fibras são separadas por meio da dissolução da lignina e de parte das hemiceluloses

no licor de cozimento, transformando-o em um efluente altamente poluente, tóxico, malcheiroso, gomoso e de cor escura, conhecido como licor negro.^{1,2}

O licor negro é composto por cerca de 15 % a 50 % de sólidos e sólidos solúveis. O principal motivo do tratamento do licor negro nas indústrias celulósicas é porque há uma grande diversidade de usos para o *óleo purificado*, como produtos emulsificantes, óleos de brocas, materiais de junção e colagem, indústria de sabões, esmaltes e tintas etc. Em geral, o *óleo* bruto pode ser refinado para vários tipos de *Tall Oil* com diferentes composições químicas.^{3,4}

Para o tratamento do licor negro, é de suma importância fazer a extração dos componentes gordurosos presentes na solução. Esses componentes, como ácidos graxos e resinosos, são

constituintes da fração não volátil do sabão, que aumentam a temperatura nos evaporadores do processo *kraft* e diminuem a transferência de calor na produção da polpa de celulose^{5,6}. Além de fatores econômicos e da eficiência no processo, a presença de ácidos resinosos aumenta significativamente a toxicidade do efluente, causando riscos ambientais e um tratamento mais complexo (mais caro) para a reutilização da água no processo.⁷⁻⁹

Para a separação da fração “gorda” do óleo vegetal oriundo da produção de celulose (*tall oil*) são usadas várias técnicas, como eletrólise, areação, centrifugação e decantação. No Brasil, é comum o método de centrifugação, seguido pelo método de decantação.¹⁰

O *tall oil* é composto basicamente de ácidos graxos e resinosos, e esteróis. Os principais produtores no mundo de *tall oil* são os Estados Unidos, países Escandinavos, Rússia e a China.⁵ No Brasil, a produção de celulose é concentrado em apenas cinco empresas, Fibria, Suzano, Klabin, Cenibra e International Paper. Estas empresas são responsáveis por mais de 80 % da produção de celulose nacional.¹¹

A produção nacional de celulose proveniente do pinus no Brasil fica em torno de 2,3 milhões de toneladas por ano. Normalmente são extraídos cerca de 35 kg de *tall oil* bruto para cada tonelada de celulose produzida, gerando assim, um grande potencial para indústria brasileiro na produção de *tall oil*.¹²

Até o ano 2000, praticamente toda a produção de *tall oil* foi refinada no exterior. Hoje, o refino já é realizado no Brasil, mas a qualidade do óleo obtido não é boa quando comparado com óleo refinado no exterior, o que dificulta a sua comercialização. Por esse motivo, as empresas tendem a trocar o ácido graxo de *tall oil* refinado no Brasil por outros óleos vegetais, pois possuem uma melhor qualidade.

Com a pressão mundial para reduzir a utilização de óleos de fontes minerais como combustíveis e lubrificantes, o óleo vegetal oriundo da produção de celulose (*tall oil*) pode ser uma alternativa de fontes renováveis viável para produção de compostos mais sustentáveis.¹³⁻¹⁵ Também podem ser utilizados em alguns processos que envolvem reações químicas para a saponificação e produção de graxa. Sua utilização na indústria é de grande relevância, não somente na indústria automobilística como lubrificantes e biocombustíveis, mas também nas indústrias

de mineração, aditivos químicos, *metalwork*, marítima, entre outras.¹⁶

Pesquisas mostram que os óleos obtidos do refino do *tall oil* apresentam excelentes características para serem utilizados como óleos lubrificantes, pois possuem um ponto de fluidez menor do que os óleos saturados de origem mineral. Diante deste cenário, o objetivo do trabalho foi desenvolver uma metodologia para a extração do óleo vegetal *tall oil* oriundo do efluente “licor negro” gerado na produção de celulose, e que seja economicamente viável.

2. Metodologia

O licor negro e a espuma de *tall oil* foram coletados em uma empresa de produção de papel e celulose, na cidade de Fraiburgo, Santa Catarina. Foram realizadas 5 coletas de aproximadamente 15 litros da espuma de *tall oil* e armazenadas sob refrigeração.

Inicialmente, foi feito o pré-tratamento com acidulação de 500 mL do sabão de *tall oil*, utilizando 5 mL de ácido sulfúrico a 30 % (v/v). A acidulação foi feita para retirar impurezas responsáveis pela cor e odor do óleo. Além disso, como o sabão de *tall oil* contém impurezas encontradas do licor negro, esse tratamento também elimina os sólidos presentes.

Após o tratamento preliminar, foi feito o refino do sabão de *tall oil*, utilizando 300 gramas do sabão (alcalino). Foram adicionados diferentes volumes (50 a 100 mL) de ácido sulfúrico 30 % (v/v), variando os pHs (1,5 a 7,0), temperatura de 100 °C, durante 30 a 60 minutos e sob agitação. Este processo foi repetido várias vezes até a padronização do método. As condições adequadas foram 300 gramas do sabão de *tall oil*, 90 mL de ácido sulfúrico 30 % (v/v), temperatura de 100°C, tempo de 30 minutos e sob agitação, sendo que após adição do ácido sulfúrico, o pH do meio ficou estabilizado em 1,5.

Finalmente, após o processo de refino do sabão foi feita a separação das fases sólida, aquosa e oleosa. A amostra foi transferida para uma proveta de 500 mL e verificado tempo de decantação. Posteriormente, a fase oleosa na superfície foi coletada por meio de bombeamento e evaporada a água residual utilizando um evaporador rotatório.

2.1. Métodos de análises

As análises foram realizadas de acordo com os procedimentos do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 22 Edition (APHA, 2012).¹⁷

Os valores de pH foram medidos utilizando pHmetro Digital HANNA

Os valores de viscosidade foram obtidos utilizando um viscosímetro do tipo copo Ford com a abertura de 4 mm a uma temperatura de 25 °C, de acordo com a ABNT - NBR 5849 de 2015,¹⁸ que estabelece os parâmetros para a determinação da viscosidade cinemática de tintas, vernizes, resinas e outros compostos com propriedades newtonianas. Todas as análises foram feitas em triplicatas. Para obtenção do valor da viscosidade, foi utilizada a média do tempo de escoamento das três amostras. A determinação da viscosidade pelo método COPO FORD foi utilizada a equação 1

$$\text{viscosidade} = [(3,846 \times T) - 17,3] \times d \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

T: tempo de escoamento em segundos e;

d: densidade do óleo.

A densidade foi feita utilizando um densímetro analógico com escalas de 0,8 a 1,5 g mL⁻¹. Além disso, como contraprova a densidade do óleo foi determinada através de um picnômetro utilizando uma balança analítica, pesando a massa referente ao volume de 100 mL do óleo. Com isso foi possível determinar o teor mássico e volumétrico das três fases do sabão de *tall oil*. Foram feitas análises de cinco amostras de óleo.

O ponto de fulgor foi feito segundo procedimentos da ABNT - NBR 11341,¹⁹ que trata da determinação do ponto de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland. Foi usado um termômetro de mercúrio, com capacidade para leitura de até 300 °C, e 100 mL de amostra de óleo em um bquer de 200 mL, manta de amianto, uma ponteira de vidro e um bico de Bunsen.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier, marca ABB, modelo FTLA, em pastilha de KBr, realizado no departamento de Química, UFSC. Os espectros relativos aos triglicerídeos e ésteres de ácido graxo foram coletados na região do infravermelho médio (400-4000 cm⁻¹) em uma sequência de 10 *scans* com resolução de 4,00 cm⁻¹.

Após a amostra ser refinada com ácido sulfúrico em meio aquoso (pH 1,5), iniciou-se o processo de extração para análise cromatográfica. Adicionou-se 20 mL de hexano e foram feitas sucessivas lavagens com 10 mL da solução de ácido clorídrico a 0,5 % (2 vezes), 10 mL de cloreto de sódio saturado (3 vezes) e 10 mL de água destilada (3 vezes). Em seguida, a amostra foi removida do funil para um bquer (100 mL), onde a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro. Posteriormente, a amostra foi filtrada e o solvente evaporado em um evaporador rotatório. Os ácidos graxos obtidos foram analisados por CG-EM. Para a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas foi utilizado um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo 580. A temperatura inicial foi de 50 °C, com aquecimento de 20 °C por minuto até chegar à temperatura de 240 °C. Foi usado o método Ce 1-91 da AOCS.²⁰ A coluna capilar com dimensões de 30 m x 0,250 mm x 0,25 µm, do modelo Elite-5 MS, com injeções de 10 µL das amostras preparadas. O gás de arraste utilizado foi hélio, com vazão de 1 mL min⁻¹, o split foi de 200:1, com temperatura injetor de 270 °C. A composição qualitativa foi determinada comparando os tempos de retenção dos picos com os respectivos padrões de ácidos graxos (Sigma, St. Louis, EUA). A composição quantitativa foi obtida por normalização da área e expressa em porcentagem de massa.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do efluente licor negro

Inicialmente, o efluente licor negro foi coletado, e foi feito a caracterização química através das análises de pH, óleos e graxas, viscosidade, massa específica, matéria orgânica total e sólidos totais. Estes dados foram utilizados para fazer avaliação da composição química do efluente bruto licor negro, conforme mostrado na Tabela 1. Todas as análises foram feitas em triplicatas.

Os resultados mostraram que o efluente bruto licor negro de saída apresenta concentrações significativas de matéria orgânica total (54,2 %), sólidos totais (46,4 %), óleos e graxas totais (3,4 %), viscosidade (680,5 cP), massa específica (1,2281 kg/m³) e pH extremamente alcalino. Como podemos observar os óleos e

Tabela 1. Resultados da caracterização química do efluente licor negro de saída

Parâmetros analisados	Resultados obtidos
pH	13 ± 1
Massa específica (kg/m ³)	1,228 ± 0,003
Viscosidade (cP)	760,5 ± 12
Matéria orgânica total (%)	54,2 ± 4,6
Sólidos totais (%)	39,4 ± 2,5
Óleos e Graxas (%)	3,4 ± 0,3

graxas presentes no licor negro é transformado na espuma de *tall oil*.

De acordo com resultados obtidos, os efluentes gerados pelo processo de polpação da indústria de papel e celulose são classificados como agentes de poluição e extremante tóxico, caso não sejam tratados de forma adequada e/ou reutilizados no processo, sendo assim, uma ameaça à saúde pública.

3.2. Refino da espuma de *tall oil*

A espuma de *tall oil* tem na sua composição água, alta concentração de sólidos e licor negro residual. Os sólidos presentes em sua grande maioria são lignina e alguns sais de sódio provenientes do licor negro.

Inicialmente, foi feito o refino da espuma de *tall oil*, que é o processo de separação dos óleos e gordura, da água e dos sólidos presentes na espuma. No estado em que se encontram, todos os componentes da espuma estão em uma espécie de emulsão e para separar cada fração são necessários processos físicos, físico-químicos e/ou químicos. Por ter três fases explicitamente diferentes (óleo, água e sólidos), o refino da

espuma baseia-se na quebra desta emulsão, que em função da diferença de polaridade (miscibilidade), ocorre a separação das fases e a decantação dos sólidos presentes.

Após o refino do sabão de *tall oil* em diferentes pHs, foi observado que a variação do pH altera o comportamento do processo de separação, e em pH mais ácido (pH 1,5) a separação das fases foi mais rápida e eficiente do que em pHs mais elevados (acima de 3), conforme pode ser observado na Figura 1.

Com as três fases separadas, foi possível determinar a porcentagem mássica e volumétrica de cada fase. A quantidade de óleo presente na parte superior da amostra foi retirada da proveta por sucção mecânica, em função de um melhor controle para não retirada de sólidos ou água junto com o óleo. O volume de óleo retirado foi de 143,8 mL, o que correspondeu a massa 135,3 g. O percentual mássico do óleo extraído foi de 48,94 %.

Para a determinação da massa de sólidos presentes na amostra, ele foi filtrado e colocado em uma estufa a 105 °C durante 24 horas. Após este período, a massa total de sólidos obtida foi de 17,22 g, o que corresponde a 6,31 % da massa

Figura 1. Separação das fases em diferentes pHs: 3,0 (A) e 1,5 (B)

total do sabão de *tall oil* utilizado, o que corrobora os dados da literatura. Alguns trabalhos relatam que espuma de *tall oil* contém em média 45 a 55 % de ácidos graxos e resinosos, 35 % de água e até 10 % de sólidos.⁵ Isto mostra que produção de óleo a partir da espuma de *tall oil* deve ser cada vez mais explorada pelas indústrias de papel celulose, pois além do valor comercial, o óleo bruto purificado pode ser usado como combustível. Além disso, a purificação e subsequente reação com metanol pode levar à produção de biodiesel. Assim, a produção de produtos mais valiosos a partir da espuma de *tall oil* pode trazer benefícios para as empresas, pois esses processos podem ser totalmente integrados aos processos de produção de celulose.⁵

Com o óleo separado e purificado, foi realizada a determinação de alguns parâmetros, como viscosidade, densidade e ponto de fulgor. Também foi feita a caracterização do óleo refinado através de infravermelho e CG-EM.

Os valores médios obtidos para densidade foi 0,941 g m L⁻¹. É importante ressaltar que a densidade é propriedade importante em análise de óleo vegetal e podem variar de 0,7 a 0,95 g mL⁻¹. O valor da densidade é utilizado para o cálculo da viscosidade, que é a propriedade mais importante em análise de óleo vegetal e lubrificante, pois determina a qualidade do óleo. Os valores obtidos para viscosidade do óleo são mostrados na Tabela 2.

A média do tempo de escoamento das três amostras (104 s) foi utilizada para obtenção do valor da viscosidade. O valor da viscosidade obtido foi 324,52 cP e está de acordo com os dados da literatura para óleo vegetal lubrificante. Importante mencionar que a viscosidade do óleo refinado pode ser influenciada pela composição química no sabão de *tall oil*, principalmente pela presença compostos orgânicos como a lignina e os polissacarídeos.⁴

3.3. Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura onde um combustível libera vapor em quantidade

suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor, e é usado como uma característica descritiva de combustíveis para ajudar a caracterizar os perigos de inflamação de líquidos inflamáveis.

O ponto de fulgor do óleo refinado foi obtido de acordo com método da ABNT - NBR 11341. A média da temperatura obtida foi de 203 °C, o que corrobora os valores descritos na literatura, entre 202 – 203 °C.

3.4. Espectroscopia no infravermelho

Uma das metodologias mais utilizadas para análise de óleo, ácidos graxos e éster é a técnica de infravermelho. A radiação infravermelha (IV) corresponde à parte do espectro situado entre as regiões do visível e das micro-ondas. A região de maior utilidade para análise de grupos funcionais está situada entre 4000 e 400 cm⁻¹.

O espectro da amostra do óleo purificado é mostrado na Figura 2. Entretanto, o perfil espectral com bandas intensas concentradas em regiões específicas, foram satisfatoriamente reproduzidos.

De acordo com o espectro de infravermelho, observa-se um perfil espectral com bandas intensas concentradas em regiões específicas de grupos funcionais de ácidos graxos. As seguintes bandas de absorção foram observadas no espectro de infravermelho:

- 2922 e 2854 cm⁻¹ - indica o estiramento da deformação axial simétrica de ligações C-H alifático;
- 1715 cm⁻¹ - indica o estiramento de carbonila de ácido graxo;
- 1457, 1349, 1248 cm⁻¹ - indica deformação axial simétrica e assimétrica da ligação (C-O), presente na carbonila dos ácidos graxos;
- 1102 cm⁻¹ - indica deformação axial de éster (C-(C=O)-O-C).

De maneira geral, o espectro de infravermelho apresenta vibrações do grupamento C-H com configuração sp³ na região 2989 a 2800 cm⁻¹. Observa-se também estiramentos ou

Tabela 2. Tempo de escoamento utilizando viscosímetro COPO FORD com abertura de 4 mm

Amostras de <i>tall oil</i> .	Tempo de escoamento
Amostra 1	105 s
Amostra 2	103 s
Amostra 3	104 s
Média	104 s

deformações com bandas fracas na região de 3010 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} , característico de ligações C=C, presentes em compostos insaturados (alcenos). Geralmente, este estiramento está presente em óleo vegetal ou ácido graxo, em função das duplas ligações alquílicas dos ácidos oleico e linoleico. A banda de intensidade forte na região de 1715 cm^{-1} refere-se à presença da carbonila presente em ácidos graxos ou óleos vegetais.

Importante relatar que o espectro de infravermelho não apresenta bandas largas de hidroxila de álcool ou de qualquer outro grupo funcional, sugerindo pureza do composto.

3.5. Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

Após a amostra ser refinada com ácido sulfúrico em meio aquoso (pH 1,5), os ácidos graxos foram extraídos com solvente orgânico (hexano), e utilizadas para fazer as análises por CG-EM. Na Tabela 3 são mostrados os resultados

de cada extração em seus respectivos tempos de detecção.

De acordo com os resultados apresentados no cromatograma (Figura 3), podemos observar que com o tempo de detecção de 9,79 minutos foi constatada a presença de ácido palmítico com concentração de 9,75 %. Entretanto, o ácido oleico foi produto majoritário, com tempo de detecção de 10,96 minutos e concentração 60,64 %. Outros ácidos graxos com valores de concentração intermediárias também foram observados, tais como: ácido cis -9, cis-12-octadienoico com 18,35 %; ácido 12-metiltetradecanoico (ácido anteisopentadecílico) com 2,37 %; ácido linoleico com 5,84 % e ácido (Z,Z,Z)-9,12,15-octatrienoico (linolênico) com 3,05 %.

4. Conclusão

Foram realizados vários experimentos alterando os valores de pH da espuma de *tall oil*, para extração dos ácidos graxos presentes. A

Figura 2. Espectro de infravermelho da amostra do óleo do refino de *tall oil* em pH 1,5

Tabela 3. Análise de CG-EM da amostra do óleo de refinado em pH 1,5.

Tempo de detenção (min)	Composto obtidos	Concentração (%)
9,79	Ácido palmítico	9,75
10,9	Ácido cis -9, cis-12-octadienoico (Linoleico)	18,35
10,96	Ácido oleico	60,64
11,14	Ácido 12-metiltetradecanoico (Ácido anteisopentadecílico)	2,37
11,35	Ácido linoleico	5,84
12,46	Ácido (Z,Z,Z)-9,12,15-octatrienoico (Linolênico)	3,05
-----	Total	100

Figura 3. Cromatograma da análise de CG-EM da amostra do óleo do refino de *tall oil* em pH 1,5

metodologia mais adequada para o refino do *tall oil* foi em pH 1,5, com percentual mássica do óleo extraído de 48,94 %. Em pH mais elevado não foi observada boa separação das fases oleosa, aquosa e dos sólidos.

O óleo extraído apresentou densidade 0,941 g mL⁻¹ e viscosidade 324,52 Cp, o que corrobora os valores descritos na literatura.^{4,5}

O espectro de infravermelho mostrou bandas intensas concentradas em regiões específicas de grupos funcionais de óleos, como a banda forte presente na região de 1715 cm⁻¹ referente à presença da carbonila de ácidos graxos ou óleos vegetais, e as bandas na regiões 3010 cm⁻¹ e 1650 cm⁻¹, característico de ligações C=C, presentes em ácidos graxos insaturados, como oleico e linoleico. A cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) confirmou o perfil desses ácidos graxos, com o ácido oleico obtido como produto majoritário, com concentração de 60,64 %.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UNISUL, UFSC e a empresa TROMBINI.

Referências

- ¹ Hu, J.; Zhang, Q.; Lee, D. J. Kraft lignin biorefinery: A perspective. *Bioresource Technology* **2018**, 247, 1181. [CrossRef]
- ² Gellerstedt, G. Softwood kraft lignin: Raw material for the future. *Industrial Crops and Products* **2015**, 77, 845. [CrossRef]

- ³ Fedyaeva, O. N.; Vostrikov, A. A.; Shishkin, A. V.; Dubov, D. Y. Conjugated processes of black liquor mineral and organic components conversion in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* **2019**, 143, 191. [CrossRef]

- ⁴ Cardoso, M.; Oliveira, E.D.; Passos, M.L. Chemical composition and physical properties of black liquor and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel* **2009**, 88, 756. [CrossRef]

- ⁵ Aro, T.; Fatehi, P. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Separation and Purification Technology* **2017**, 175, 469. [CrossRef]

- ⁶ Wongtanyawat, N.; Lusanandana, P.; Khwanjaisakun, N.; Kongpanna, P.; Phromprasit, J.; Simasatitkul, L.; Assabumrungrat, S. Comparison of different kraft lignin-based vanillin production processes. *Computers & Chemical Engineering* **2018**, 117, 159. [CrossRef]

- ⁷ Guimarães, J. R.; Júnior, L. R. A.; Maniero, M. G.; FADINI, P. S. Ozonização em meio básico para redução de cor do licor negro de indústria de celulose de algodão. *Engenharia Sanitária Ambiental* **2010**, 15, 93. [Link]

- ⁸ Patel, A.; Arora, N.; Pruthi, V.; Pruthi, P. A. Biological treatment of pulp and paper industry effluent by oleaginous yeast integrated with production of biodiesel as sustainable transportation fuel. *Journal of Cleaner Production* **2017**, 142, 2858. [CrossRef]

- ⁹ Toczyłowska-Mamińska, R. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 78, 764. [CrossRef]

- ¹⁰ Sales, H. J. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2007. [Link]

- ¹¹ Soares, D. R.; *Dissertação de Mestrado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2018. [[Link](#)]
- ¹² Bossardi, K.; *Tese de doutorado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2014. [[Link](#)]
- ¹³ White, K.; Lorenz, N.; Potts, T.; Roy P. W.; Babcock, R.; Hardison, A.; Hestekin, J. A. Production of biodiesel fuel from tall oil fatty acids via high temperature methanol reaction. *Fuel* **2011**, *90*, 3193. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Kirpluks, M.; Vanags, E.; Abolins, A.; Fridrihsone, A.; Cabulis, U. Chemo-enzymatic oxidation of tall oil fatty acids as a precursor for further polyol production. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *215*, 390. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Ong, B. H. Y.; Walmsley, T. G.; Atkins, M. J.; Walmsley, M. R. W. Hydrothermal liquefaction of Radiata Pine with Kraft black liquor for integrated biofuel production. *Journal of Cleaner Production* **2018**, *199*, 737. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Adewale, P.; Vithanage, L. N.; Christopher, L. Optimization of enzyme-catalyzed biodiesel production from crude tall oil using Taguchi method. *Energy Conversion and Management* **2017**, *154*, 81. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ APHA.; *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22th ed., American Public Health Association: New York, 2012. [[Link](#)]
- ¹⁸ Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR5849:2015. Determinação da viscosidade cinemática, a 25 °C, de tintas, vernizes, resinas e outros líquidos com propriedades newtonianas, de escoamento entre 20 s a 100 s, utilizando-se copo Ford com orifícios nos 2, 3 e 4, Brasil. [[Link](#)]
- ¹⁹ Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 11341:2014. Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland, Brasil. [[Link](#)]
- ²⁰ AOCS; *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society*. 7th ed., American Oil Society: Champaign, 2017. [[Link](#)]