



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA
CONCENTRAÇÃO E FRACIONAMENTO DE LIGNINA**

SOPHIA FRANCISCANI MENDES

Uberlândia
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA
CONCENTRAÇÃO E FRACIONAMENTO DE LIGNINA**

Sophia Franciscani Mendes

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal de
Uberlândia como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Vicelma Luiz Cardoso
Co-orientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis

Uberlândia

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

M538 2020	<p>Mendes, Sophia Franciscani, 1992- AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA CONCENTRAÇÃO E FRACIONAMENTO DE LIGNINA [recurso eletrônico] / Sophia Franciscani Mendes. - 2020.</p> <p>Orientadora: Vicelma Luiz Cardoso. Coorientadora: Miria Hespanhol Miranda Reis. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.47 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-, (Orient.). II. Reis, Miria Hespanhol Miranda, 1978-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.</p> <p>CDU: 66.0</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 01/2020, PPGEQ				
Data:	24 de janeiro de 2020	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	11:50
Matrícula do Discente:	11812EQU016				
Nome do Discente:	Sophia Franciscani Mendes				
Título do Trabalho:	Avaliação de processos de separação por membranas para concentração e fracionamento de lignina				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Processos de separação utilizando membranas				

Reuniu-se na sala 1K224, Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Daniel Pasquini - IQ/UFU; Luís Carlos de Moraes - DQ/UFTM; Vinicius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira - Suzano S.A.; Miria Hespanhol Miranda Reis - PPGEQ/UFU, coorientadora e Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata. Ressalta-se que o Dr. Vinicius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira participou da defesa por meio de videoconferência desde a cidade de Americana/SP. Os demais membros da banca e a aluna participaram *in loco*.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Vicelma Luiz Cardoso, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado(a).

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/01/2020, às 11:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Miria Hespanhol Miranda Reis, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/01/2020, às 11:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/01/2020, às 11:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **LUIS CARLOS DE MORAIS, Usuário Externo**, em 24/01/2020, às 11:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vinicius Lobosco, Usuário Externo**, em 31/01/2020, às 10:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1827171** e o código CRC **1A557905**.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida, pela força e proteção, somente por Ele todas as coisas foram e são possíveis.

Aos meus pais, Hebert Mendes dos Santos e Merlyn Franciscani Mendes dos Santos, e minha irmã, Júlia Franciscani Mendes, pela confiança, apoio, preocupação, carinho paciência e incentivo. A vocês, minha eterna gratidão.

Aos meus avós, José Mendes (*in memoriam*) e Maria Franciscani (*in memoriam*), que nos deixaram no decorrer deste trabalho, por serem uma inspiração de força e motivação para seguir em frente.

Às minhas orientadoras Profa. Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis e Profa. Dra. Vicelma Luiz Cardoso, por me acolherem em seu grupo de pesquisa, pelos ensinamentos, paciência, determinação e confiança para o desenvolvimento deste trabalho, além de oferecerem grandes oportunidades de crescimento pessoal e profissional durante a pesquisa.

À Suzano, por fornecer o material de estudo do presente trabalho e pelo apoio para o desenvolvimento do mesmo.

Aos professores do curso de Pós-graduação em Engenharia Química/UFU pela qualidade do ensino ministrado.

Aos técnicos e demais funcionários da Faculdade de Engenharia Química e do Instituto de Química da UFU pelo auxílio e colaboração prestados.

Aos amigos do NUCBIO, em especial aos amigos do grupo Membraneiros, e da turma de mestrado 2018/01, em especial a Caroline, Nina, Ocínéria, pela grande troca de experiência, pelos dias de estudo, pelo tempo juntos no laboratório, pelo laço de amizade e pelos momentos de descontração.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para que este trabalho fosse possível, meu muito obrigada!

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”. (Madre Teresa de Calcuta)

RESUMO

A lignina é um subproduto das indústrias de papel e celulose. As biorrefinarias têm buscado desenvolver produtos renováveis de alto valor agregado a partir do processamento da biomassa. Uma das maneiras de recuperar a lignina é por meio de processos de separação por membranas. Este trabalho teve como objetivo determinar as melhores condições operacionais do processo de filtração por membranas para a concentração e fracionamento de lignina presente em frações líquidas do licor negro. Micro e ultrafiltrações em operação *dead-end* e *cross-flow*, com membranas poliméricas e cerâmicas comerciais, em processos sequenciais e diretos, foram empregadas para avaliação da capacidade de fracionamento de diferentes frações de licor negro, em diferentes valores de pH, além de soluções de lignina em pó. Os permeados obtidos foram caracterizados por sólidos totais, sólidos solúveis, concentração de lignina, atividade antioxidante, colorimetria, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ^{13}C , Cromatografia de permeação em gel (GPC), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) e/ou Análise Termogravimétrica (TGA). Realizou-se microfiltração da fração líquida pH 9,0, *dead-end*, em membrana polimérica de 0,22 μm com fluxo de 100 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$. O permeado da membrana de 0,22 μm foi sequencialmente ultrafiltrado em membrana de 5 kDa, também em *dead-end*, com relativo baixo fluxo final, 0,8 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$. Também em operação *dead-end*, fez-se a microfiltração da fração líquida em membrana de 0,05 μm após centrifugação, obtendo fluxo de 1,3 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$, seguida de ultrafiltração em membrana de 10 kDa, com fluxo de 5,0 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$. Apesar de maior fluxo na ultrafiltração em membrana de 10 kDa, a retenção de sólidos foi de 17%. A fim de aumentar o fluxo, fez-se então ultrafiltração em *cross-flow* em membrana 5 kDa. Apesar de ter aumentado o fluxo inicial, não se observou aumento significativo no fluxo em *cross-flow* quando comparado ao *dead-end* (0,9 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$ contra 0,8 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$). Ainda com a membrana polimérica de 5kDa em *cross-flow*, fez-se ultrafiltração de solução de lignina em pó com concentração de 47 g L^{-1} . O fluxo final deste processo foi de 16,0 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$ com retenção de 97% de sólidos, sendo que a diferença de fluxo está provavelmente associada ao menor teor de sólidos da alimentação. Ainda em operação *cross-flow*, testou-se membrana cerâmica comercial de alumina de 20 kDa para frações líquidas de três diferentes valores de pH. As frações pH 9,0 e 9,5 tiveram os maiores fluxos finais, 5,4 e 5,5 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$, respectivamente, além de apresentarem menor concentração de sólidos totais, e a fração pH 10,0 o menor fluxo, de 2,2 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$ e maior concentração de sólidos totais. A ultrafiltração da fração pH 9,0 teve a maior retenção de lignina dentre as frações testadas (83%), além de permeado clarificado com relação à alimentação. A análise de GPC comprovou o fracionamento da lignina com o tratamento de membranas, obtendo lignina com massa molecular mais homogênea nos permeados. A membrana de 20 kDa também foi testada para ultrafiltração de solução de lignina em pó 10% com fluxo final de 6,7 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$ e retenção de lignina de 75%. Assim como na membrana polimérica, o fluxo de permeado com a solução de lignina em pó é maior do que com as frações líquidas, evidenciando a influência de demais compostos presente nessas frações no fluxo. Foram testadas ainda membranas do tipo fibra oca para filtração de solução de lignina em pó 10%. O fluxo para as fibras ocas de alumina em *dead-end* foi de 2,3 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$ e para as de alumina com dolomita em *cross-flow* foi de 10,3 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$. Apesar da diferença de fluxo ambas as fibras apresentaram redução de apenas 13% de sólidos e baixa retenção de lignina. Assim, o uso de membranas cerâmicas comerciais de 20 kDa mostra ser mais viável operacionalmente devido aos valores de fluxo e retenção de sólidos obtidos. A fração líquida pH 9,00 é a mais promissora para a concentração de lignina por apresentar relativo alto fluxo, e alta eficiência para separação de lignina.

Palavras chave: Lignina; membranas; frações; retenção; concentração.

ABSTRACT

Lignin is a by-product of pulp and paper industries that has been generally used for power generation. However, biorefineries based on lignocellulosic materials have sought to develop high value-added renewable products from biomass processing, bringing advantages such as low cost and easy availability of the raw material. One way of recovering the lignin is by means of membrane separation processes. The main goal of this work was to determine the best operational conditions of the membrane filtration process for the concentration and fractionation of lignin present in liquid black liquor fractions. Micro and ultrafiltrations, in dead-end and cross-flow operations, with commercial polymeric and ceramic membranes, in sequential and direct processes, were employed to evaluate the fractionation capacity of different pretreated black liquor fractions, at different pH values, besides of powdered lignin solutions. The obtained permeates were characterized by total solids, soluble solids, lignin concentration, antioxidant potential, colorimetry, ^{13}C NMR, GPC, FTIR-ATR and/or TGA. Microfiltration of the pH 9.0 liquid fraction was performed in dead-end in a 0.22 μm polymeric membrane, with a stabilized flux of $100 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. The 0.22 μm membrane permeate was sequentially ultrafiltered in a 5 kDa membrane, also in dead-end, with relatively low stabilized flux, $0.8 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Also, in dead-end operation, the liquid fraction was microfiltrated in a 0.05 μm membrane, after centrifugation, with a stabilized flux of $1.3 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, followed by 10 kDa ultrafiltration, with a stabilized flux of $5.0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Despite the higher flux in the 10 kDa membrane ultrafiltration, solids retention was 17%. In order to increase the permeate flux, a cross-flow ultrafiltration in a 5 kDa membrane was then performed. Although the initial flux increased, there was no significant increase in final cross-flow flux when compared to dead end ($0.9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ versus $0.8 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). By comparison, a powdered lignin solution at a concentration of 47 g L^{-1} was also ultrafiltrate in cross-flow in a 5kDa polymeric membrane. The final flux of this process was $16 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ with 97% solids retention, and flux difference is probably associated with feed lower solids content. Proceeding in cross-flow operation, a commercial 20 kDa alumina ceramic membrane was tested for liquid fractions at three different pH values. The pH 9.0 and 9.5 fractions had the highest final fluxes, 5.4 and $5.5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, respectively, and presented the lowest total solids concentration, the pH 10.0 fraction presented the lowest flux, $2.2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ and the highest concentration of total solids. Ultrafiltration of the pH 9.0 fraction had the highest lignin retention among the tested fractions (83%), as well as clarified permeated in relation to the feed. GPC analysis confirmed lignin fractionation with membrane treatment, obtaining lignin with more homogeneous molecular mass in the permeate. The 20 kDa membrane was also tested for ultrafiltration of a 10% lignin powder solution with final flux of $6.7 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ and 75% lignin retention. Thus, as in the polymeric membrane, the permeate flux for lignin solution is higher than with the liquid fractions, evidencing the influence of other compounds present in these fractions. Hollow fiber membranes were also tested for filtration of 10% lignin powder solution. The stabilized flux for dead-end in alumina hollow fibers was $2.3 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ and for cross-flow in a composite alumina with dolomite hollow fiber was $10.3 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Despite the difference in flux both fibers retained only 13% of solids and presented poor lignin retention. Thus, the use of commercial 20 kDa ceramic membranes proves to be more operationally viable due to the obtained solids flow and retention values. The pH 9.00 liquid fraction is the most promising for lignin concentration due to its relatively high flow and high efficiency for lignin separation.

Keywords: Lignin; membranes; fractions; retention; concentration.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ΔC – força motriz variação de concentração
 ΔP – força motriz variação de pressão
 A – área efetiva de filtração
 a – constante de absortividade
 A_{10} – fração de alimentação líquida pH 10,0
 A_{100} – membrana do tipo fibra oca de alumina
 A_{75D25} – membrana do tipo fibra oca de alumina e dolomita
 A_9 – fração de alimentação líquida pH 9,0
 $A_{9,5}$ – fração de alimentação líquida pH 9,5
 Abs – medida de absorbância
 $ABTS$ – radical 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)
 b – comprimento da célula de filtração
 c – concentração de lignina
 c_a – concentração de lignina na alimentação
 C_{ia} – concentração de soluto na alimentação
 C_{ip} – concentração de soluto no permeado
 c_p – concentração de lignina no permeado
 c_r – concentração de lignina no retentado
 $CUPRAC$ – *Cupric ions Cu²⁺ reducing antioxidant power*
 $DPPH$ – radical 2,2-difenil-1-picrilidrazil
 F_c – fator de concentração
 $FRAP$ – *Ferric-Reducing Ability of Plasma*
 $FTIR-ATR$ – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada
 GPC – cromatografia de permeação em gel
 J_v – fluxo volumétrico
 l – espessura da membrana
 MF – microfiltração
 M_n – massa molecular média em número
 M_w – massa molecular média
 $ORAC$ – *Oxygen radical absorbance capacity*
 P – coeficiente de permeabilidade
 P_{022} – permeado microfiltração em membrana comercial polimérica de 0,22 μm
 $P_{022/5}$ – permeado ultrafiltração em membrana comercial polimérica de 5 kDa sequencial da micro de 0,22 μm
 P_{10} – permeado da ultrafiltração da fração líquida pH 10,0
 P_{20} – permeado da ultrafiltração de solução de lignina em pó 10% em membrana de 20 kDa
 P_9 – permeado da ultrafiltração da fração líquida pH 9,0
 $P_{9,5}$ – permeado da ultrafiltração da fração líquida pH 9,5
 PA_{100} – permeado da filtração de solução de lignina em pó 10% em membrana A_{100}
 PA_{75D25} – permeado da filtração de solução de lignina em pó 10% em membrana A_{75D25}
 PD – polidispersividade
 R – resistência total ao fluxo
 R_a – resistência à absorção
 R_c – resistência à formação de torta ou camada gel
 R_i – coeficiente de rejeição de soluto

R_m – resistência da membrana
 R_p – resistência ao bloqueio de poros
 R_{pc} – resistência à polarização por concentração
RMN – ressonância magnética nuclear
SC – sobrenadante de centrifugação
SC/P005 – permeado da microfiltração em membrana comercial polimérica de 0,05 μm com sobrenadante da centrifugação
SC/P005/10 permeado ultrafiltração em membrana comercial polimérica de 10 kDa sequencial da micro de 0,05 μm com sobrenadante da centrifugação
SC/P5 – permeado ultrafiltração em membrana comercial polimérica de 5 kDa com sobrenadante da centrifugação
 t – tempo de filtração
TGA – análise termogravimétrica
TRAP - *Total Radical - Trapping Antioxidant Parameter*
UF – ultrafiltração
 V_a – volume alimentado
 V_p – volume de permeado
 V_p – volume de permeado
 V_r – volume de retentado
 Δp – diferença de pressão hidrostática
 $\Delta \pi$ – diferença de pressão osmótica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura dos monômeros fenilpropanóides.....	23
Figura 2 – Morfologia membranas sintéticas.	26
Figura 3 – Filtração <i>dead-end</i> e <i>cross-flow</i>	27
Figura 4 – Fluxograma geral dos processos de membrana avaliados.....	36
Figura 5 – Sistema de filtração <i>dead-end</i>	39
Figura 6 – Fluxograma dos processos sequenciais de micro e ultrafiltrações com membranas planas poliméricas comerciais avaliados em operação <i>dead-end</i>	39
Figura 7 – Sistema de filtração tangencial (<i>cross-flow</i>) com membranas planas.....	40
Figura 8 – Sistema de filtração <i>cross-flow</i> tubular.	41
Figura 9 – Morfologia pela seção transversal das membranas do tipo fibra oca: A – fibra oca de alumina, A100; B – fibra oca de alumina e dolomita A75D25.	43
Figura 10 – Sistema de filtração <i>dead-end</i> com fibra oca.	44
Figura 11 – Módulo de filtração <i>cross-flow</i> com fibra oca.	45
Figura 12 – Espaço de cor $L^*a^*b^*$	49
Figura 13 – Fluxo de permeado por tempo filtração para operação <i>dead-end</i> com as seguintes membranas: (A) MF 0,22 μm , (B) sequência MF 0,22 μm - UF 5 kDa, (C) sequência centrifugação – MF 0,05 μm , (D) sequência centrifugação – MF 0,05 μm – UF 10 kDa.	57
Figura 14 – Aspecto visual das seguintes membranas avaliadas para filtração da fração líquida de licor negro (primeiro lote): (A) membrana de 0,22 μm , (B) membrana de 5 kDa na sequência MF 0,22 μm - UF 5 kDa, (C) membrana de 0,05 μm na sequência centrifugação – MF 0,05 μm , (D) membrana de 10 kDa sequência centrifugação – MF 0,05 μm – UF 10 kDa.	59
Figura 15 – Fluxo de permeado por tempo em filtração tangencial em membrana de 5 kDa após centrifugação com a fração líquida de lignina pH 9,00 (primeiro lote).	62
Figura 16 – Fluxo de filtração para solução de lignina em pó com concentração de 47 g L ⁻¹ em membrana de 5 kDa.	63

Figura 17 – Aspecto visual da membrana de 5 kDa em módulo <i>cross-flow</i> para as seguintes alimentações: (A) fração líquida pH 9(primeiro lote) previamente centrifugada), (B) solução da lignina em pó com concentração de 47 g L ⁻¹	64
Figura 18 – Gráfico de barras dos percentuais de redução das propriedades físico-químicas analisadas do SC, SC/P5, e do PSol.Lig. em relação às suas alimentações.	65
Figura 19 – Fluxos de permeado para as frações pH 9,00; 9,50; e 10,00.....	68
Figura 20 – Gráfico de barras dos percentuais de redução das propriedades físico-químicas analisadas do P9, P9,5 e P10 em relação às suas respectivas alimentações.	71
Figura 21 – Espectro FTIR-ATR de lignina da fração pH 9,0 (A9) e de seu permeado (P9)..	75
Figura 22 – Espectro FTIR-ATR de lignina da fração pH 9,5 (A9,5) e de seu (P9,5).....	75
Figura 23 – Espectro FTIR-ATR de lignina da fração pH 10,0 (A10) e de seu (P10).....	76
Figura 24 – Análise termogravimétrica para a fração pH 9,0 (segundo lote), A9, e seu permeado, P9.....	77
Figura 25 – Análise termogravimétrica para a fração pH 9,5, A9,5, e seu permeado, P9,5.	78
Figura 26 – Análise termogravimétrica para a fração pH 10, A10, e seu permeado, P10.	78
Figura 27 – Espectro de RMN ¹³ C da lignina precipitada de A9.	79
Figura 28 – Espectro de RMN ¹³ C da lignina precipitada de P9.	79
Figura 29 – Espectro de RMN ¹³ C da lignina precipitada de A9,5.	80
Figura 30 – Espectro de RMN ¹³ C da lignina precipitada de P9,5.....	80
Figura 31 – Espectro de RMN ¹³ C da lignina precipitada de A10.	81
Figura 32 – Espectro de RMN ¹³ C da lignina precipitada de P10.....	81
Figura 33 – Ampliação dos sinais de carbonilas e carbono metilênico das acetilas.	84
Figura 34 – Perfil do fluxo de filtração da solução de lignina em pó 10% em membrana de 20 kDa em operação <i>cross-flow</i>	85
Figura 35 – Gráfico de análise termogravimétrica para a lignina em pó e seu permeado.....	88
Figura 36 – Fluxos de permeado para solução de lignina 10% em membranas com geometria do tipo fibra oca de alumina (A100) e para mistura alumina e dolomita (A75D25).....	89
Figura 37 – Fluxograma geral dos processos avaliados com seus principais resultados.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Processos de separação de membranas e suas características.	28
Tabela 2 – Características das membranas poliméricas comerciais utilizadas.....	38
Tabela 3 – Fluxos iniciais e finais para micro e ultrafiltrações em membranas poliméricas. ...	58
Tabela 4 – Características físico-químicas das amostras para as sequências MF 0,22 µm – UF 5 kDa e Centrifugação – MF 0,05 µm – UF 10 kDa.	60
Tabela 5 Características físico-químicas das amostras tratadas em <i>cross-flow</i> com membrana polimérica de 5kDa.....	64
Tabela 6 – Fluxo de água MilliQ na membrana 20 kDa para frações pH 9,00, 9,50, e 10,00 (segundo lote).	68
Tabela 7 – Características físico-químicas das amostras das frações líquidas pH 9,00, 9,50 e 10,00 (segundo lote).	70
Tabela 8 – Atribuição dos sinais dos espectros de ¹³ C de RMN para as ligninas acetiladas obtidas de A9, A9,5, A10, P9, P9,5 e P10.....	82
Tabela 9 – Teor de metoxilas, acetilas ligadas a hidroxilas e CH ₃ acetila (por C9) obtidas por RMN ¹³ C.....	84
Tabela 10 - Características físico-químicas das amostras de solução de lignina em pó 10% para tratamento utilizando membranas cerâmica de ultrafiltração de 20 kDa em <i>cross-flow</i>	86
Tabela 11 – Características físico-químicas das amostras de solução de lignina em pó 10% para tratamento utilizando membranas com geometria do tipo fibra oca: alumina, A100, e, mistura alumina e dolomita A75D25.....	90

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Objetivos.....	17
1.1.1 Objetivos específicos.....	17
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Indústria de papel e celulose.....	19
2.1.1 Biorrefinaria.....	21
2.2 Lignina.....	22
2.2.1 Processo <i>LignoBoost</i> de extração de lignina	23
2.3 Processos de separação por membranas	24
2.3.1 Fluxo e forças motrizes em membranas	26
2.3.2 Polarização por concentração e <i>fouling</i>	29
2.3.3 Aplicação de processos de separação por membranas para fracionamento de lignina	30
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Matéria-prima (frações do licor negro)	35
3.2 Procedimentos para micro e ultrafiltração.....	37
3.3 Micro e ultrafiltrações com membranas poliméricas	37
3.3.1 Micro e ultrafiltração em operação <i>dead-end</i>	38
3.3.2 Ultrafiltração <i>cross-flow</i> em membrana polimérica plana	40
3.4 Ultrafiltração <i>cross-flow</i> em membrana tubular comercial cerâmica.....	41
3.5 Filtrações <i>cross-flow</i> e <i>dead-end</i> em membrana cerâmica do tipo fibra oca.....	43
3.6 Análises dos fluxos de permeado	45
3.7 Análises das amostras obtidas	46
3.7.1 Concentração de lignina	46
3.7.2 Sólidos totais	47

3.7.3 Sólidos Solúveis totais.....	48
3.7.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	48
3.7.5 Colorimetria.....	49
3.7.6 Atividade antioxidante.....	49
3.7.6.1 Determinação da atividade antioxidante pela captura do radical livre DPPH	50
3.7.6.2 Determinação da atividade antioxidante pela captura do radical livre ABTS	51
3.7.7 Análises de GPC e RMN	52
3.7.7.1 Acetilação de lignina	52
3.7.7.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	53
3.7.7.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) C ¹³	54
3.7.8 Análise termogravimétrica (TGA).....	54
3.7.8.1 Preparo das amostras	54
3.7.8.2 Caracterização da análise termogravimétrica	55
3.8 Análises estatísticas	55
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 Micro e ultrafiltrações em membranas comerciais poliméricas	56
4.1.1 Micro e ultrafiltrações em membranas comerciais poliméricas em módulo <i>dead-end</i>	56
4.1.2 Ultrafiltrações em membranas comerciais poliméricas em sistema <i>cross-flow</i> ..	61
4.2 Processos de ultrafiltração <i>cross-flow</i> em membrana cerâmica comercial tubular de 20 kDa	67
4.2.1 Processos de ultrafiltração <i>cross-flow</i> em membrana cerâmica comercial de 20 kDa com frações líquidas pH 9,00, 9,50 e 10,00 (segundo lote).....	67
4.2.2 Processos de ultrafiltração <i>cross-flow</i> em membrana cerâmica comercial de 20 kDa com solução de lignina Kraft em pó 10%.....	85
4.3 Filtrações de solução de lignina em pó 10% em membranas do tipo fibra oca.....	88

4.4 Quadro geral dos resultados	91
CONCLUSÕES	93
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
REFERÊNCIAS	96

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o emprego de biomassa lignocelulósica tem atraído grande interesse como uma alternativa promissora ao uso de recursos petroquímicos fósseis, uma vez que novas tecnologias permitiram o desenvolvimento de processos de conversão de biomassa em energia, químicos e novos materiais de forma mais eficiente e limpa (Sun *et al.*, 2018; Fernández-Rodríguez *et al.*, 2019; Tagami *et al.*, 2019). Celulose, hemiceluloses e lignina são componentes estruturais da biomassa lignocelulósica, no entanto, apesar da celulose e hemiceluloses serem polissacarídeos bem conhecidos e aplicados em diversas áreas, a lignina é um subproduto usado basicamente para a queima na indústria, subestimando seu potencial de aplicação (Weinwurm *et al.*, 2016; Fernández-Rodríguez *et al.*, 2019).

Dentre as características interessantes da lignina vale destacar sua não toxicidade, biodegradabilidade, propriedade antioxidante, antimicrobiano natural e biocompatibilidade, o que permite a aplicação desse polímero desde em dispositivos microfluídicos até em aditivos para borrachas, passando ainda pela indústria alimentícia (Fernández-Rodríguez *et al.*, 2019; Sohni *et al.*, 2019). O uso limitado do segundo polímero natural de fonte vegetal mais abundante, a lignina, é devido em grande parte à sua alta dispersividade, à diferença no tipo e número de grupos funcionais, e às propriedades térmicas, que variam de acordo com a origem da lignina, com o tipo de madeira, e as condições do processo de extração (Fernández-Rodríguez *et al.*, 2019; Sohni *et al.*, 2019; Tagami *et al.*, 2019). Na contramão dessa limitação, se encontram as biorrefinarias baseadas em materiais lignocelulósicos. O objetivo dessas biorrefinarias é fornecer produtos renováveis de alto valor agregado a partir do processamento da biomassa trazendo assim vantagens como, o baixo custo e a fácil disponibilidade da matéria-prima, bem como a grande oferta de produtos (Kamm e Kamm, 2004; Weinwurm *et al.*, 2016; Tagami *et al.*, 2019).

Devido ao aumento das preocupações ambientais, a indústria de papel e celulose, principal fonte de produção de lignina, tem usado processos de separação por membranas, desde o início da década de 1970, para diversos fins: a redução da quantidade de energia gasta no processo, recuperação de subprodutos e economia energética (Wallberg *et al.*, 2003). Do ponto de vista industrial, o uso de membranas depende do tipo de processo empregado e o objetivo da separação. No processo Kraft, por exemplo, os processos de separação por membranas foram inicialmente introduzidos para o tratamento de água residuais (Thompson *et al.*, 2001).

Entretanto, a tendência das últimas décadas é o uso dos processos de separação por membranas para a separação e fracionamento de lignina como fonte de compostos fenólicos, ou como parte em produtos de alto valor, ou seja, utilizar o tratamento de membranas para posterior valorização da lignina (Ragauskas *et al.*, 2014; Fernández-Rodríguez *et al.*, 2019).

Em comparação com outras tecnologias de separação, o processo por membranas oferece grandes vantagens como, operação contínua, não carecer da adição de outros reagentes, baixo consumo de energia, não necessitar de ajuste de pH, além de poder ser usado em conjunto com outros processos. No entanto, alguns aspectos negativos podem acontecer com o processo por membranas como, o decaimento do fluxo de permeado, a vida útil da membrana e a baixa seletividade (Strathmann, 1981; Fernández-Rodríguez *et al.*, 2019). A escolha do material da membrana (cerâmica ou polimérica), do tamanho da abertura de poro ou a massa molecular de corte, da pressão transmembrana e da velocidade de circulação da alimentação são alguns parâmetros que devem ser especificados e/ou escolhidos, de acordo com objetivo fixado para o processo.

Alguns trabalhos a respeito de filtração e fracionamento de lignina por membranas já estão relatados na literatura (Wallberg *et al.*, 2003; Bhattacharjee e Bhattacharya, 2006; Bhattacharjee *et al.*, 2006; Wallberg e Jönsson, 2006; Colyar *et al.*, 2008; Jönsson *et al.*, 2008; Jönsson e Wallberg, 2009; Toledano, García, *et al.*, 2010; Toledano, Serrano, *et al.*, 2010; Arkell *et al.*, 2014; Li e McDonald, 2014; Sevastyanova *et al.*, 2014; Weinwurm *et al.*, 2016; Aminzadeh *et al.*, 2018). Vários desses estudos avaliam, além da capacidade de extração de lignina, os efeitos de parâmetros de operação no processo de separação com membranas (Wallberg *et al.*, 2003; Wallberg e Jönsson, 2006; Jönsson *et al.*, 2008; Jönsson e Wallberg, 2009; Arkell *et al.*, 2014). Alguns avaliaram o uso do processo de membranas para o fracionamento de lignina do ponto de vista econômico (Jönsson *et al.*, 2008; Jönsson e Wallberg, 2009). A comparação da eficiência de remoção de lignina, bem como da qualidade e pureza da fração obtida com o método de precipitação diferencial e por membranas também já foi objeto de estudo (Toledano, Serrano, *et al.*, 2010). Outro estudo sugere que o fracionamento de lignina pode facilitar sua conversão em resina fenólica a partir da seleção da fração mais favorável para transformação em termos do peso molecular e sua distribuição (Tejado *et al.*, 2007). O fracionamento da lignina em membrana de ultrafiltração, baseado na diferença de peso molecular, também foi estudado para o uso como agente dispersante em soluções corantes (Yang *et al.*, 2015).

Contudo, apesar do grande desenvolvimento científico, a exploração de um método industrial e eficiente para a extração de lignina que não seja dispendioso ou requeira a adição de químicos continua sendo um desafio até os dias de hoje, e por isso deve ser considerada. Principalmente no que concerne o principal processo de extração de lignina, o Processo *LignoBoost* (Tomani, 2010), usa-se da acidificação, adição de dióxido de carbono ou ácido sulfúrico, no licor negro para precipitação da lignina, produzindo lignina com alto teor de cinzas, requerendo controle de pH e extraíndo apenas cerca de 67% da mesma. Resumindo, o processo de extração deixa uma carga orgânica residual de mais de 30%, que deve ser retornada à caldeira de recuperação na planta de celulose (Keyoumu *et al.*, 2004). Portanto, dados relacionados ao tratamento do filtrado que é retirado do processo de extração de lignina para remoção da carga residual são escassos, senão inexistentes, e devem ser investigados.

Neste estudo serão aprofundados os estudos da utilização de membranas para o processamento do licor negro oriundo do processo de extração de lignina, a influência das características da solução de alimentação no tratamento, bem como a caracterização das frações obtidas. Duas frações do licor negro foram utilizadas como alimentação nos processos de filtração por membranas: 1) fração em pó obtida como retido da precipitação do licor negro seguida de filtração, denominada lignina em pó; 2) fração líquida obtida como permeado da precipitação do licor negro seguida de filtração, em diferentes valores de pH. Este fracionamento foi realizado pela própria indústria de papel e celulose e as amostras foram cedidas para esta pesquisa.

1.1 Objetivos

O objetivo do presente trabalho foi determinar as melhores condições operacionais para o processo de concentração de lignina presente no licor negro por meio de processos de separação por membranas, verificando seu potencial de fracionamento.

1.1.1 Objetivos específicos

- Avaliar membranas de diferentes porosidades e materiais para a filtração das frações do licor negro;

- Verificar a influência de filtrações por membrana sequenciais e diretas no fluxo e nas características do permeado;
- Avaliar a influência das características das frações líquidas de diferentes valores de pHs da solução de alimentação no fluxo e nas características do permeado;
- Aplicar membranas com geometria do tipo fibra oca para filtração do licor negro;
- Caracterizar a alimentação e o permeado com relação a: sólidos totais, sólidos solúveis totais (°Brix), termogravimetria, estrutura química da lignina (FTIR-ATR, RMN), concentração de lignina, massa molecular média da lignina (GPC) e atividade antioxidante.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será abordada a fundamentação teórica do presente trabalho, trazendo questões relativas à indústria de papel e celulose, biorrefinaria, lignina e seus processos de extração, membranas e aplicação de membranas para separação de lignina.

2.1 Indústria de papel e celulose

A importância do Brasil no cenário mundial como produtor de papel e celulose é crescente, além de ser um dos segmentos mais competitivos no mercado nacional (Souza, 2008). De acordo com o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES (Bndes, 2018), o Brasil é hoje o segundo maior produtor de celulose do mundo devido principalmente ao aquecimento do mercado pelo alto consumo chinês e europeu. O destaque do Brasil como grande produtor competitivo neste setor não é surpresa, uma vez que o país apresenta condições favoráveis de solo e clima, além do emprego e desenvolvimento de tecnologias de manejo e melhoramento genético para o uso exclusivo de pinus e eucalipto. Contudo, o país também apresenta pontos de vulnerabilidade competitiva que residem na dependência de um único produto (celulose de fibra curta de eucalipto), na distância dos principais mercados consumidores e na relativa pouca *expertise* em P&D (pesquisa e desenvolvimento) industrial (Igari *et al.*, 2009; Biazuz *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2015; Hora, 2017).

Em 2017, o setor de papel e celulose teve um avanço em sua balança comercial de mais de 10%, chegando a R\$71,1 bilhões, registrando o maior volume de produção em um ano, cerca de 19,5 milhões de toneladas, e este aumento progrediu para o ano de 2018, chegando a R\$73,8 bilhões com a geração de 3,7 milhões de postos de trabalho diretos e indiretos. O ano de 2017 foi também importante no estabelecimento de preços diante do mercado externo, com a celulose apresentando 2,3% de aumento em relação ao ano de 2016. Os dados do setor alimentam boas perspectivas para o futuro. As exportações em 2018 chegaram a US\$9,6 bilhões, crescimento de 24,4% em relação ao ano anterior. O setor sozinho foi responsável por 6% do Produto Interno Bruto – PIB do Brasil em 2015 quando apresentou receita bruta de R\$69 milhões (França, 2018; Globorural, 2018; Esbrasil, 2019)

Segundo o relatório de analistas apresentados por França (2018), o preço da celulose tende a aumentar em curto prazo devido à demanda chinesa e europeia, à capacidade

de produção totalmente vendida, à problemas de oferta e baixos estoques. Salienta-se que somente no ano de 2018 a China adquiriu US\$3,2 bilhões em celulose do Brasil, aumento de 42,1% em relação ao ano anterior. Neste contexto, o Brasil se destaca como maior produtor mundial de celulose de fibra curta de eucalipto, e o segundo maior produtor de celulose do mundo, produzindo cerca de 40% da demanda total. Em contrapartida, o Brasil é responsável por apenas 2,5% da produção mundial de papel, devido a déficits em logística e tecnologia de maquinário, alto custo de energia e químicos e distância dos principais mercados consumidores (Montebello e Bacha, 2012; Hora, 2017; Globorural, 2018).

Existem cerca de 60 indústrias de papel e celulose no Brasil, assim especialistas acreditam em uma possível consolidação das maiores empresas do mercado e eventuais aquisições das empresas menores pelos grupos dominantes do mercado nacional (França, 2018). Vale ainda destacar que as indústrias líderes do mercado são verticalizadas, ou seja, trabalham desde a etapa de reflorestamento, florestas plantadas, até a produção de papel (Montebello e Bacha, 2012). Diante da crescente preocupação ambiental, neste setor, 100% da madeira empregada é proveniente de florestas plantadas, respeitando assim, as leis de preservação ambiental definidas no Código Florestal Brasileiro, diferentemente do que acontece com outras indústrias de base florestal, como a madeireira e a carvoeira (Biazuz *et al.*, 2011; Piton, 2015).

O principal aspecto que impacta na preocupação das indústrias de papel e celulose em relação ao meio ambiente é a dependência do seu processo produtivo quanto aos recursos naturais disponíveis como fibras vegetais, energia e água. O processo de produção pode afetar o meio ambiente de diferentes formas, através da liberação de poluentes atmosféricos, de descargas de efluentes em corpos d'água e geração de resíduos, contudo, as indústrias vêm procurando novas rotas de produção e tecnologias que mitiguem os impactos negativos causados pelo seu processo (Cruz Filho, 1983; Zeni, 1994; Miranda, 2008).

No setor de papel e celulose a inovação tecnológica ocorre em duas frentes: florestal e industrial. A vertente florestal está ligada ao aumento de produção através de melhoramento genético, engenharia genética e organismos geneticamente modificados. Já a frente industrial está atrelada ao conceito de biorrefinaria .

2.1.1 Biorrefinaria

A grande dependência de combustível fóssil vem do grande uso de petróleo e seus derivados, o que provoca diminuição das reservas de petróleo, além de afetar o meio ambiente. No sentido de reduzir a dependência dos combustíveis fósseis e minimizar os impactos ambientais causados pela sua queima, rotas alternativas de produção de energia se fazem necessárias. Assim, reconhecem-se as oportunidades advindas do uso de fontes renováveis para uma economia sustentável. Dessa forma, o potencial de biomassas para a substituição de combustível fóssil como fonte de energia industrial tem sido reconhecido, sendo favorável tanto do aspecto ambiental quanto químico e material (Cherubini, 2010).

Um resíduo de grande impacto ambiental gerado pelo setor industrial de papel e celulose é composto por substâncias lentamente biodegradáveis, constituído basicamente por substâncias de alto peso molecular, sendo elas lignina e carboidratos complexos. Além de serem lentamente biodegradados naturalmente, esses compostos apresentam coloração específica que interfere na penetração de luz nos corpos d'água quando são despejados sem tratamento o que, conseqüentemente, afeta a qualidade das águas (Cruz Filho, 1983). Dessa forma, as indústrias de papel e celulose têm concentrado esforços na modificação dos processos já implantados e na integração de processos de tratamento visando reduzir os impactos causados por seus resíduos e inserir o conceito de biorrefinaria nas indústrias de papel e celulose.

Como o segmento de papel e celulose está em crescente desenvolvimento no Brasil, os avanços em biotecnologia vieram na busca por uma maior rentabilidade desse setor produtivo, a incorporação da biorrefinaria. Embora o setor já use o sistema de cogeração de energia a partir da queima do licor negro, solução rica em lignina e hemiceluloses, as crescentes expansões das indústrias aumentam cada vez mais a produção desse licor provocando alguns gargalos no processo produtivo, entretanto, existem métodos alternativos para o tratamento do licor que permitem diversas outras aplicações para a lignina e hemiceluloses e que são capazes de gerar produtos com alto valor agregado (Jönsson e Wallberg, 2009; Fortunatto, 2014). Tratando mais especificamente da lignina, dentre as várias aplicações possíveis, pode-se citar o seu uso como dispersante em misturas de cimento e gesso, aglutinante, emulsificante ou agente quelante para a remoção de metais pesados de efluentes industriais, em resinas fenólicas, como agente adsorvente ou precursor de fibras de carbono (Jönsson *et al.*, 2008; Toledano, García, *et al.*, 2010; Toledano, Serrano, *et al.*, 2010; Arkell *et al.*, 2014).

2.2 Lignina

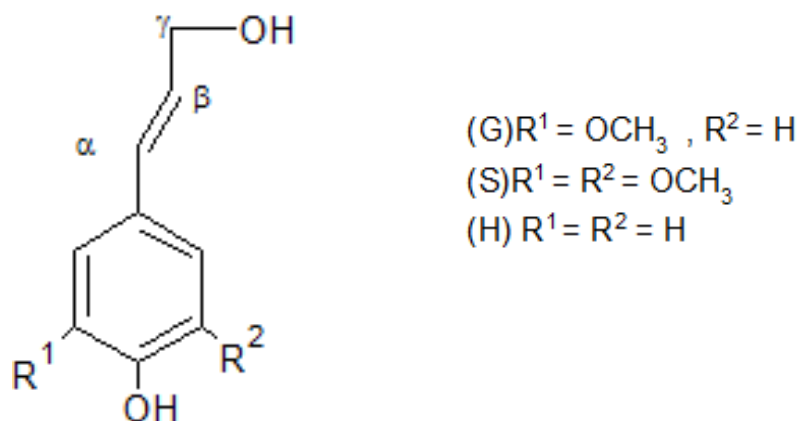
A palavra lignina tem origem do latim *lignum*, que significa madeira. Representa um dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica de angiospermas e gimnospermas, juntamente com a celulose e as hemiceluloses. A lignina exerce uma função importante no transporte de água, nutrientes e metabólitos, além de ser responsável pela rigidez da parede celular, conferindo assim, resistência mecânica ao vegetal, e de proteger os tecidos internos contra a ação de microrganismos (Saliba *et al.*, 2001).

A lignina é o segundo polímero natural renovável de fonte vegetal mais abundante, ficando atrás apenas da celulose. A principal fonte manipulada de lignina, em grande escala, é o licor gerado na produção de celulose nas indústrias de papel e celulose, uma vez que o teor de lignina na madeira pode chegar a 40% em base seca da sua composição total, variando de acordo com a espécie estudada (Pasquali e Herrera, 1997; Norgren e Edlund, 2014; Naseem *et al.*, 2016).

Diferentemente da celulose, que tem estrutura linear composta de monômeros de glicose, e das hemiceluloses, que são heteropolissacarídeos de estrutura amorfa, a lignina tem estrutura polimérica fenólica tridimensional complexa (Lin e Dence, 1992). A estrutura da lignina é difícil de ser definida, pois sua formação resultante da condensação de unidades fenilpropanóides, também denominadas C₆C₃ ou C₉, por diferentes tipos de ligação é bastante complexa, além de que sua estrutura sofre alterações com o processo de isolamento da parede celular. Outros fatores que dificultam o estabelecimento da estrutura da lignina são: as variações com a origem da madeira, ou do vegetal do qual está sendo extraída, a forma de crescimento, de colheita e da secagem da biomassa. Os precursores da lignina *core*, são os álcoois: p-cumarílico (H), coniferílico (G) e sinápílico (S) (Figura 1), que dão origem as unidades p-hidroxifenila, guaiacila e siringila respectivamente. No entanto, a quantidade relativa das unidades H, G e S não é padrão para as espécies vegetais, e estão relacionadas com a quantidade de aldeídos produzidos através da reação de oxidação com nitrobenzeno. Dessa forma, uma classificação inicial permite separar ligninas de madeiras duras (angiospermas), que se reproduzem por sementes com algum tipo de cobertura, formadas principalmente por G e S, de ligninas de madeiras moles (gimnospermas), que se reproduzem por sementes sem nenhum tipo de cobertura, formada essencialmente de G, e de ligninas de gramíneas compostas de G, S e H (Lin e Dence, 1992; Saliba *et al.*, 2001; Barbosa *et al.*, 2008; Toledano, García, *et al.*, 2010; Toledano, Serrano, *et al.*, 2010; Naseem *et al.*, 2016).

As moléculas de lignina variam consideravelmente de tamanho, de 1 kDa até 100 kDa, dentro de uma mesma amostra de material. Dessa forma, o fracionamento de amostras de lignina mostra-se como uma boa técnica para obtenção de ligninas específicas. Existem diversas técnicas de fracionamento dentre elas três métodos se destacam, são eles: precipitação diferencial, extração por solventes e tecnologia de membranas. A precipitação diferencial usa a redução gradual do pH da solução através da adição de ácido para a extração da lignina, todavia, apesar de ser um método simples e muito usado, tem como desvantagem a formação de coloides. Já a extração por solventes, embora permita a obtenção de lignina de baixo peso molecular, apresenta alto custo de produção. Finalmente, o uso do processo de separação por membranas permite a obtenção de frações de lignina com distribuição de peso molecular definida e sem a necessidade da adição de outros reagentes (Bhattacharjee *et al.*, 2006; Toledano, García, *et al.*, 2010; Toledano, Serrano, *et al.*, 2010).

Figura 1 – Estrutura dos monômeros fenilpropanóides.



*G – coniferílico; S – sinapílico e H – p-cumarílico.
 Fonte: Lin e Dence, 1992 - Adaptado.

2.2.1 Processo LignoBoost de extração de lignina

Devido ao grande potencial para a produção de produtos de alto valor agregado dentro da indústria de papel e celulose, a implementação de tecnologias para a recuperação de recursos renováveis como a lignina tem sido bastante investigada desde a década de 1960 (Zhu e Theliander, 2015). Além da direta exploração da extração de lignina do licor negro para a geração de energia, diminuindo o impacto na caldeira de recuperação, a extração também

fornece vantagens por aumentar a capacidade de recuperação de químicos, o que reduz custos de produção (Keyoumu *et al.*, 2004; Tomani, 2010).

O processo de extração de lignina Kraft por precipitação ácida a partir do licor negro, para a geração de um biocombustível sólido com alta densidade de energia e baixo conteúdo de cinzas aplicado em escala industrial, foi chamado de *LignoBoost*. O processo *LignoBoost* é objeto de patente da Metso e foi iniciado em planta com capacidade para produção de 4000 toneladas por ano, na Suécia (Tomani, 2010; Zhu *et al.*, 2013). No processo, uma corrente de licor negro é retirada da planta de evaporação, depois a lignina é precipitada por acidificação, preferencialmente com dióxido de carbono (CO₂), e filtrada em filtro prensa. Uma atualização do processo prevê a redispersão da torta e nova acidificação (Tomani, 2010).

As vantagens do processo *LignoBoost* de extração estão nos baixos valores de área do filtro e de volume de água ácida, resultando em baixo custo de implementação; na baixa quantidade de ácido sulfúrico adicionado; na alta produção de lignina com baixo conteúdo de cinzas e carboidratos, e alto conteúdo de sólidos (Tomani, 2010).

Um processo de extração similar ao *LignoBoost* está sendo desenvolvido pela Suzano Papel e Celulose para a implantação da primeira planta industrial de extração de lignina da América do Sul (Moreno, 2015). A planta piloto terá capacidade de extrair 20 mil toneladas de lignina por ano. A lignina que é utilizada majoritariamente para a geração de energia, se comercializada como resina ou borracha, dará retorno três vezes superior ao obtido com a venda de eletricidade segundo a empresa (Moreno, 2015).

2.3 Processos de separação por membranas

As indústrias químicas são, essencialmente, indústrias de transformação que se baseiam em processos de separação, concentração e purificação dos químicos. Dessa forma, estas etapas muitas vezes são consideradas gargalos do processo produtivo, impondo diversos desafios para o aprimoramento e desenvolvimento de processos. Inúmeras técnicas clássicas de separação como a extração com solvente, destilação, cristalização, precipitação, filtração e absorção já estão bem consolidadas na literatura e nas indústrias. Porém, na década de 1970 um novo segmento dentro dos processos de separação, que utiliza membranas sintéticas semipermeáveis, surgiu para complementar os processos já empregados. A tecnologia de membranas é relevante e promissora em relação ao desenvolvimento técnico e uso em larga

escala devido às vantagens econômicas, energéticas e ambientais (Strathmann, 1981; Haber *et al.*, 2006).

Em geral, mais de um processo pode ser utilizado na separação de misturas e a escolha apropriada é dependente de diversos fatores como: a composição do material a ser analisado, o grau de separação exigido, a pureza do produto final desejada e o custo do processo. A filtração com membranas muitas vezes apresenta vantagens frente aos processos convencionais, como maior rapidez na separação, maior eficiência de separação e menor custo. Apesar disso, como em qualquer processo de separação, a separação por membranas apresenta alguns fatores limitantes, como o *fouling*, polarização por concentração, e a compactação (Strathmann, 1981; Giacobbo *et al.*, 2011).

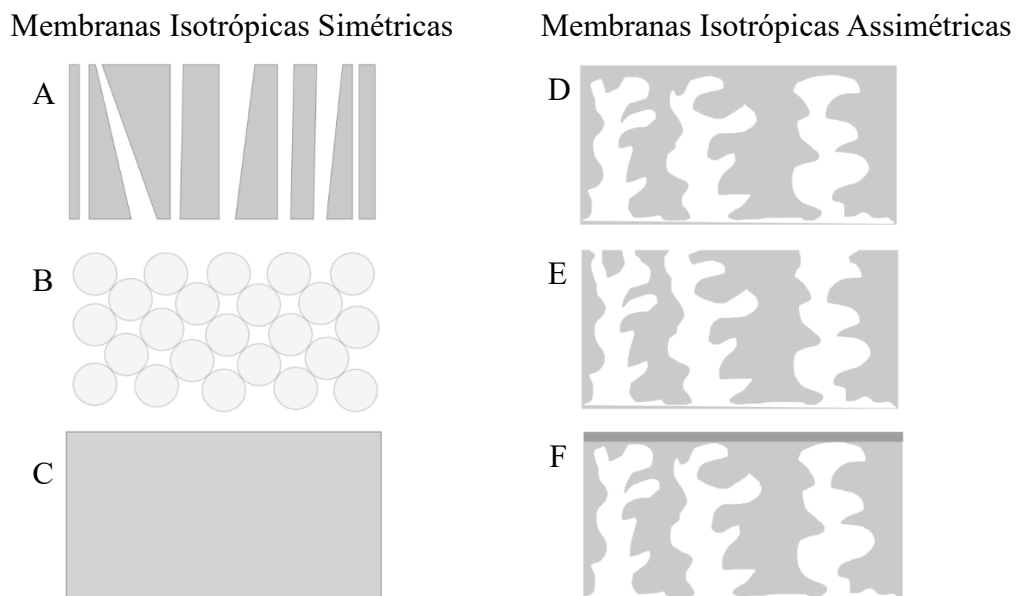
O propósito da separação por membranas sintéticas é copiar o processo que ocorre com as membranas naturais, especialmente em relação às propriedades de seletividade e permeabilidade. Em definição simplificada, a membrana é uma barreira semipermeável, ativa ou passiva, que sob a aplicação de uma força motriz, permite a separação em duas fases estabelecendo passagem preferencial de determinadas espécies sejam elas gasosas (permeação gasosa - PG) ou em solução (pervaporação - PV) (Strathmann, 1981; 1990; Ho e Sirkar, 1992; Hsieh, 1996; Haber *et al.*, 2006).

O processo de separação por membranas permite diversas variações possíveis em termos de estrutura e material. As membranas podem ser: homogêneas ou heterogêneas; simétrica ou assimétrica em sua estrutura; sólidas ou líquidas; neutras ou ter carga positiva ou negativa, ou ainda ser anfótero. As membranas podem ainda ter espessuras variando de menos de 100 nm até mais de um centímetro, sua resistência elétrica pode variar de vários megaohm até a fração de um ohm e o transporte de massa pela membrana pode ocorrer por convecção ou difusão de moléculas individuais, induzida por campo elétrico, ou por gradiente de concentração, pressão ou temperatura (Ho e Sirkar, 1992).

Em relação aos materiais de composição, as membranas podem ser divididas em dois grandes grupos: orgânicas e inorgânicas. As membranas orgânicas são constituídas de polímeros orgânicos e exibem sensibilidade quanto à temperatura, pH e pressão de operação, porém são mais maleáveis e têm custo inferior ao das membranas cerâmicas. Já as membranas inorgânicas, são, em sua maioria, produzidas a partir de óxidos de titânio, zircônio e alumina, isolados ou em forma combinada formando as membranas compostas, que possuem como característica maior facilidade de limpeza e maior vida útil apesar de serem mais caras (Strathmann, 1981; Ho e Sirkar, 1992; Armoa e Jafelicci Júnior, 2011).

Quanto à morfologia, as membranas podem ser separadas em duas categorias: densas e porosas. Ambas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, isto é, podem ou não apresentar características morfológicas constantes ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas têm uma fina camada mais fechada, de aproximadamente 1 μm de espessura, que é suportada por uma camada porosa. Quando essas regiões são de um mesmo material a membrana é chamada de anisotrópica integral, do contrário é chamada de anisotrópica composta (Haber *et al.*, 2006). A Figura 2 representa esquematicamente a seção transversal de membranas sintéticas.

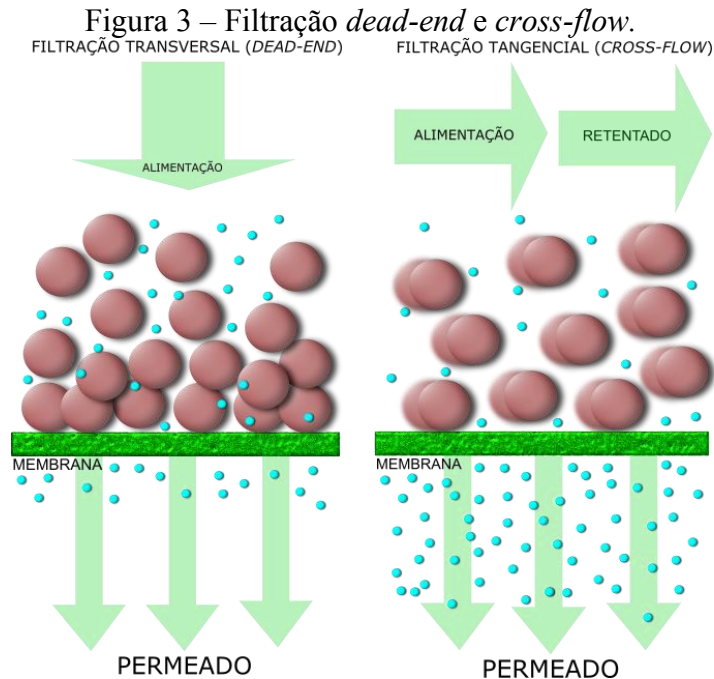
Figura 2 – Morfologia membranas sintéticas.



A – porosa; B – porosa; C – densa; D – densa integral, E – porosa, F – densa composta.
Fonte: Haber *et al.*, 2006 - Adaptado.

2.3.1 Fluxo e forças motrizes em membranas

A filtração por membranas envolve o fluxo de alimentação sobre uma membrana semipermeável e, de acordo com a direção desse fluxo, ela pode acontecer de dois modos distintos, *dead end* e *cross flow* (Figura 3). A filtração *dead-end* é um processo no qual a corrente de alimentação é perpendicular à superfície da membrana e no *cross-flow* a alimentação é realizada tangencialmente em relação à membrana (Hsieh, 1996; Paipuri, 2014).



Fonte: Paipuri, 2014 - Adaptado.

A maioria das aplicações dos processos de filtração por membranas emprega o modo *cross-flow*. A preferência do uso do modo *cross-flow* em detrimento ao *dead-end* se deve ao fato de a força de cisalhamento exercida pelo fluxo de alimentação ajudar na remoção de espécies estagnadas e/ou acumuladas, também chamadas de torta, que podem reduzir a taxa de permeação e aumentar a concentração de retentado no permeado. Por essa razão, a filtração *dead-end* é utilizada em menos aplicações, como em filtrações bateladas em escala laboratorial (Hsieh, 1996).

O processo de filtração por membranas exige a ação de uma força motriz sobre a mesma para que o transporte de espécies ocorra. A força motriz pode existir de duas maneiras distintas: potencial químico ou potencial elétrico. Por ser, normalmente, realizado à temperatura ambiente, o potencial químico pode ser referido apenas como pressão e concentração. Dessa forma, o tipo de força motriz empregada, associado à morfologia da membrana, permite o transporte de espécies através da membrana tanto por mecanismos convectivos, quanto difusivos. Nos processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração cuja força motriz é o gradiente de pressão na membrana, o fluxo de permeado é essencialmente convectivo (Hsieh, 1996; Haber *et al.*, 2006).

A seletividade em membranas porosas está associada ao tamanho físico das espécies presentes e do tamanho dos poros da membrana. Assim, dependendo da força motriz

aplicada e do tamanho das espécies envolvidas, o processo de separação por membranas pode ser dividido em seis categorias: microfiltração (MF); ultrafiltração (UF); nanofiltração (NF); diálise; osmose reversa e separação de gases (Tabela 1). Além disso, é importante que as espécies sejam inertes em relação ao material de composição da membrana (Hsieh, 1996; Haber *et al.*, 2006).

Tabela 1 – Processos de separação de membranas e suas características.

Processo	Força motriz	Capacidade para reter	Aplicações
Microfiltração	ΔP (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar >500 kDa (0,01 μm).	Esterilização bacteriana, clarificação de cerveja.
Ultrafiltração	ΔP (1 – 7 atm)	Coloides, macromoléculas. Massa molar >5 kDa.	Fracionamento / concentração de proteínas.
Nanofiltração	ΔP (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar média entre 500 Da e 2 kDa.	Purificação de enzimas, biorreatores a membranas.
Osmose reversa	ΔP (15 - 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão.	Dessalinização de águas, concentração de suco de frutas.
Diálise	ΔC	Moléculas de massa molar > 5 kDa.	Hemodiálise, recuperação de NaOH.
Separação de gases	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável.	Recuperação de hidrogênio, separação de CO ₂ .

Fonte: Habert *et al.*, 2006 – Adaptado.

A seletividade da membrana é um parâmetro fundamental na escolha da mesma, a fim de que se garanta qualidade e eficiência do processo. Nos processos que usam membranas porosas, como na microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, a seletividade está associada à relação do tamanho da molécula e do tamanho do poro, são as chamadas peneiras moleculares. Além disso, é essencial que a solução seja praticamente inerte ao material de composição da membrana (Haber *et al.*, 2006; Armoa e Jafellicci Júnior, 2011).

2.3.2 Polarização por concentração e fouling

A polarização por concentração é uma característica comum aos processos que utilizam a pressão como força motriz que é o caso da micro e ultrafiltração. O soluto retido pela membrana atinge certa concentração em sua superfície resultando em fluxo reduzido e menor rejeição aparente (Kulkarni *et al.*, 1992).

A polarização por concentração leva a um menor aumento de fluxo com o aumento da pressão até que uma camada gel se forme na superfície da membrana, ponto a partir do qual qualquer aumento na pressão não acarreta aumento de fluxo. Esse ponto é chamado fluxo limite (Kulkarni *et al.*, 1992).

Outro efeito que causa redução de fluxo nos processos de separação por membranas é denominado *fouling*. Esse efeito é causado pela deposição de componentes sólidos da alimentação na superfície da membrana ou nos poros da membrana. Dessa forma, se a concentração na superfície da membrana atinge o ponto em que o soluto precipita ou forma um gel tixotrópico, essa camada de gel pode gerar uma resistência adicional, reduzindo o fluxo permeado (Kulkarni *et al.*, 1992; Koros *et al.*, 1996). A melhor forma de reduzir a ocorrência de *fouling* na superfície da membrana é utilizar o processo de filtração tangencial (*cross-flow*) com controle sobre a velocidade de *cross-flow* (Fane e Fell, 1987).

O *fouling* pode ser revertido pela limpeza da membrana, entretanto, parte do *fouling* pode ser irreversível, o que pode ocasionar a troca da membrana com o tempo (Kulkarni *et al.*, 1992). Assim, o *fouling* é um fator crucial para a viabilidade econômica e industrial dos processos de separação por membranas (Fane e Fell, 1987; Nilsson, 1990).

Ambos os fatores, polarização por concentração e *fouling*, afetam o fluxo e então a expressão dada pela Equação 2 pode ser reescrita conforme a Equação 1 (Eykamp, 1995).

$$J_v = \frac{\Delta p}{R} \quad (1)$$

Onde J_v é o fluxo volumétrico, Δp é a diferença de pressão hidrostática utilizada como força motriz, e R é a resistência total ao fluxo que pode ser desmembrada em R_m resistência da membrana, R_a resistência devido à absorção, R_p resistência devido ao

bloqueio de poros, R_c resistência à formação de torta ou camada gel e R_{pc} resistência à polarização por concentração evidenciadas na Equação 2 (Kulkarni *et al.*, 1992; Eykamp, 1995).

$$R = R_m + R_a + R_p + R_c + R_{pc} \quad (2)$$

Embora a polarização por concentração e o *fouling* reduzam o fluxo, eles têm efeitos opostos no que tange a rejeição. Dessa forma, no *fouling* a rejeição pode tanto ser constante, quanto aumentar. Já na polarização por concentração a rejeição é reduzida (Kulkarni *et al.*, 1992).

2.3.3 Aplicação de processos de separação por membranas para fracionamento de lignina

Em uma análise a respeito do progresso, desafios e oportunidades para o uso de membranas na concentração e recuperação de químicos do licor negro Kraft, Kevlich *et al.* (2017) apresentam uma visão geral de estudos sobre o assunto. Os autores mostram que uma gama completa de membranas já foi estudada para o tratamento do licor negro, membranas de micro, ultra e nanofiltração e osmose reversa, sendo as de ultrafiltração mais amplamente investigadas. Assim, a maioria das membranas empregadas são assimétricas, ou seja, uma fina camada ativa de membrana sobre suporte espesso e altamente poroso, fornecendo estabilidade e força mecânica. Além disso, os autores citam trabalhos para concentração de licor negro envolvendo tanto processos *dead-end* quanto *cross-flow* com as mais variadas configurações de membranas (disco, plana, tubular, célula agitada, etc.) e cobrindo diferentes materiais poliméricos e cerâmicos.

O uso de processos de separação por membranas tem sido estudado amplamente nos últimos anos. Muitos trabalhos relacionados ao estudo de separação por membranas para a concentração e recuperação de subprodutos do licor negro já foram publicados (Wallberg *et al.*, 2003; Keyoumu *et al.*, 2004; Dafinov *et al.*, 2005; Bhattacharjee e Bhattacharya, 2006; Bhattacharjee *et al.*, 2006; Wallberg e Jönsson, 2006; Colyar *et al.*, 2008; Jönsson *et al.*, 2008; Brodin *et al.*, 2009; Jönsson e Wallberg, 2009; Toledano, García, *et al.*, 2010; Toledano,

Serrano, *et al.*, 2010; Niemi *et al.*, 2011; Helander *et al.*, 2013; Arkell *et al.*, 2014; Sevastyanova *et al.*, 2014; Kevlich *et al.*, 2017; Aminzadeh *et al.*, 2018).

A performance de três membranas comerciais poliméricas de ultrafiltração foi avaliada para o licor negro Kraft por Wallberg *et al.* (2003). O estudo mostrou que para uma membrana com massa molecular de corte (*cut-off*) de 20 kDa, o fluxo estabiliza em pressão de, aproximadamente, 4 bar devido à formação de torta na superfície da membrana. Ademais, os autores verificaram que o *cut-off* da membrana está diretamente relacionado com a retenção de lignina. Contudo, quanto maior o *cut-off* da membrana empregada maior será a pureza da lignina obtida, uma vez que a concentração de compostos orgânicos de baixo peso molecular será reduzida.

Em estudo parecido, Keyoumu *et al.* (2004) avaliaram técnicas de ultra e nanofiltração para a produção contínua de determinada fração de baixo peso molecular de lignina Kraft, como uma alternativa para reduzir a carga de compostos orgânicos, que é retornada para a caldeira de recuperação, considerada um gargalo do processo produtivo das indústrias de papel e celulose. Dessa forma, os autores sugerem a filtração em membranas como um processo promissor para aumentar a produção de celulose e reduzir a carga de matéria orgânica na caldeira.

Já o estudo de Dafinov *et al.* (2005) avalia o tratamento com membranas para o tratamento de licor negro proveniente do processo soda-antraquinona de polpação. Os resultados encontrados mostram a formação de uma camada gel na superfície da membrana que influenciou significativamente a filtração, não sendo possível estabelecer relação entre *cut-off* da membrana e rejeição. O trabalho de Colyar *et al.* (2008) empregou a técnica de filtração em membranas para o tratamento de uma corrente líquida contendo uma variedade de lignina solúvel e compostos alcalinos, produzida por um reator de extrusão utilizado para quebrar os rejeitos do milho em lignina, celulose e açúcares ácidos. Colyar *et al.* (2008) reportaram a mesma redução de fluxo durante a filtração devido à formação da camada gel, e ainda relataram a necessidade de um protocolo rigoroso com hidróxido de sódio (NaOH) para limpeza e recuperação da membrana utilizada.

Os trabalhos de Bhattecharjee e Bhattacharya (2006) e Bhattacharjee, *et al.* (2006) apresentam a ultrafiltração de licor negro pré-tratado em módulo de disco rotativo, utilizando membrana em disco de triacetato de celulose com massa molecular de corte de 5 kDa. O pré-tratamento proposto para o licor negro foi centrifugação seguida de microfiltração a vácuo em membrana de polietersulfona. Nos dois trabalhos, os autores reportaram que a membrana foi

capaz de concentrar a lignina no retentado, melhorando os parâmetros de qualidade da água residual, permeado da ultrafiltração. De acordo com os autores, a rotação da membrana, bem como a velocidade de agitação da solução influenciam positivamente no fluxo através da membrana.

Segundo o estudo de Wallberg e Jönsson (2006) é possível extrair lignina do licor de cozimento Kraft retirado diretamente do digestor contínuo através de ultrafiltração em membranas cerâmicas em temperaturas acima de 100°C, sem a necessidade de resfriamento ou ajuste de pH. Um inconveniente encontrado pelos autores é que, na contramão de um maior fluxo pela alta temperatura empregada existe a redução na retenção de lignina.

Parâmetros relativos à massa molecular de corte, à pressão transmembrana e à velocidade de *cross-flow* foram investigados por Jönsson *et al.* (2008) para o tratamento de licor negro proveniente de madeiras duras e moles com membranas poliméricas. Os autores mostraram em seu estudo que a capacidade de retenção das membranas para lignina e hemiceluloses varia de acordo com o licor que está sendo tratado devido às diferenças estruturais dos componentes da madeira. Além disso, os autores reportam que a razão lignina/hemiceluloses e o rendimento em termos de lignina dependem da redução de volume (razão entre volume de permeado retirado e volume alimentado no sistema) utilizada. Outro resultado apresentado foi o de inicial redução de energia quando a pressão transmembrana é aumentada até estabilização, contudo, o gasto energético é proporcional à velocidade de *cross-flow* empregada.

O estudo de Jönsson e Wallberg (2009) traz uma proposta diferente ao avaliar, em termos de custo, a ultrafiltração de lignina de madeira dura de dois licores diferentes, o licor negro e o licor de cozimento, empregando uma membrana feita de alumina e óxido de titânio ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) com massa molecular de corte de 15 kDa. Segundo os autores, a porcentagem de lignina extraída do licor negro é mais que o dobro da quantidade extraída do licor de cozimento, a despeito da retenção de lignina na membrana de ultrafiltração ser maior para o licor de cozimento. Assim, apesar de o custo anual para a recuperação de lignina do licor negro, considerando o mesmo volume de licor processado, ser quase duas vezes maior do que para o licor de cozimento, o custo por tonelada de lignina para o processamento do licor negro é inferior. Os autores afirmam que o custo para a recuperação de lignina do licor de cozimento é maior devido à combinação de dois fatores: (1) baixa retenção de lignina para ultrafiltração do licor de cozimento; (2) necessidade de alta redução de volume.

O fracionamento em membranas cerâmicas de licor negro, proveniente de quatro indústrias diferentes foi proposta por Brodin *et al.* (2009), mostrando que existe grande diferença entre a estrutura macromolecular e o comportamento de diferentes espécies de madeiras, obtendo uma distribuição de massa molecular mais ampla para lignina de madeira mole.

De acordo com Toledano, Garcia *et al.* (2010), o processo de ultrafiltração do licor negro é adequado para a obtenção de frações de lignina com peso molecular diferente. As frações de 5 kDa e 15 kDa apresentaram altas frações de lignina de baixo peso molecular. Contudo, as análises de cromatografia de permeação em gel e ressonância magnética nuclear não revelaram diferença significativa para as estruturas presentes nas frações ultrafiltradas, assim como não houve evidência clara de diferença no comportamento térmico entre as frações.

Em outro estudo de Toledano, Serrano *et al.* (2010), comparou-se a eficiência do fracionamento da lignina presente no licor negro utilizando o processo de ultrafiltração por membranas e a precipitação diferencial de lignina. Os autores concluíram que os dois métodos avaliados foram eficientes para o fracionamento e extração de lignina, entretanto, as frações obtidas pelo método de precipitação seletiva apresentaram muita contaminação com hemiceluloses o que interferiu nas análises térmicas e no espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Dessa forma, embora a precipitação seletiva seja uma técnica mais simples e fácil, e consuma menos energia, a lignina obtida tem baixa qualidade, uma vez que o peso molecular médio da fração não pode ser facilmente controlado, além de estar mais sujeita a contaminação.

Diferentemente dos estudos já mostrados, Niemi *et al.* (2011) avaliaram a combinação do tratamento do licor negro em membranas (ultrafiltração e nanofiltração) com a precipitação ácida e cristalização por resfriamento para a obtenção de compostos orgânicos de alto valor agregado, ácidos carboxílicos, da lignina. A combinação de filtração em membranas com a cristalização permitiu a remoção de grande parte da lignina presente no licor negro tendo como produto uma mistura de ácidos carboxílicos tornando a associação de processos uma alternativa promissora para a extração de ácidos carboxílicos do licor negro.

O estudo de Helander *et al.* (2013) objetivou mostrar um processo conveniente para a extração de lignina de baixo peso molecular do licor negro de madeira mole trazendo diferentes configurações de processo, associando filtração *dead-end* e *cross-flow* com precipitação, evaporação e aumento da força iônica do meio. Assim, para filtração *dead-end* foi

necessário aumentar a força iônica do meio, e foi constatado que o processo de ultrafiltração resulta em lignina menos polidispersa.

Arkell *et al.* (2014) reportaram em seu estudo a avaliação da eficiência de pré-tratamento com ultrafiltração para a nanofiltração de licor negro de madeira mole. Os autores verificaram que é possível remover lignina do licor negro através de nanofiltração, com ou sem o pré-tratamento por ultrafiltração. Apesar de aumentar o fluxo na nanofiltração, o pré-tratamento diminui a retenção de lignina. Além disso, em termos de custo, a nanofiltração sem pré-tratamento é mais favorável. Ambas as membranas testadas pelos autores, polimérica e cerâmica, mostraram boa performance.

O trabalho realizado por Sevastyanova *et al.* (2014) trouxe uma investigação detalhada de composição, peso molecular e grupos funcionais, além de propriedades térmicas e viscoelásticas para diferentes frações de lignina. O estudo mostrou que as frações tinham diferentes quantidades de grupos funcionais, sendo que as frações de menor peso molecular continham mais grupos hidroxilas fenólicas, e que as propriedades termo-mecânicas também estão associadas ao peso molecular.

Aminzadeh *et al.* (2018) estudaram as características estruturais, bem como a atividade antioxidante de frações de baixo peso molecular obtidas com a ultrafiltração em membrana cerâmica de lignina Kraft, extraída do processo *LignoBoost*. Os autores reportaram um fluxo não estável durante as 100 horas de filtração. Além disso, os resultados de atividade antioxidante mostraram ser ora mais favoráveis para as frações de baixo peso molecular, ora para a lignina original, sem tratamento. O peso médio encontrado para as frações obtidas em membrana de 1 kDa, através de análises cromatografia de permeação em gel, estão na faixa de 400-500 Da.

Com base nos trabalhos extraídos da literatura e aqui apresentados, tem-se que a avaliação do uso de processos de separação por membranas para o fracionamento de lignina do licor negro foi extensivamente estudada, sendo um dos primeiros trabalhos já publicados em 1988 (Olivares *et al.*, 1988). Apesar de ser bastante completo o escopo literário para tratamento de licor negro com membranas, a literatura a respeito do tratamento de frações líquidas do licor negro, provenientes do processo industrial de extração de lignina é ausente, destacando assim a importância do estudo dessas frações.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os procedimentos de filtração empregados e as análises realizadas para avaliação da eficiência dos processos.

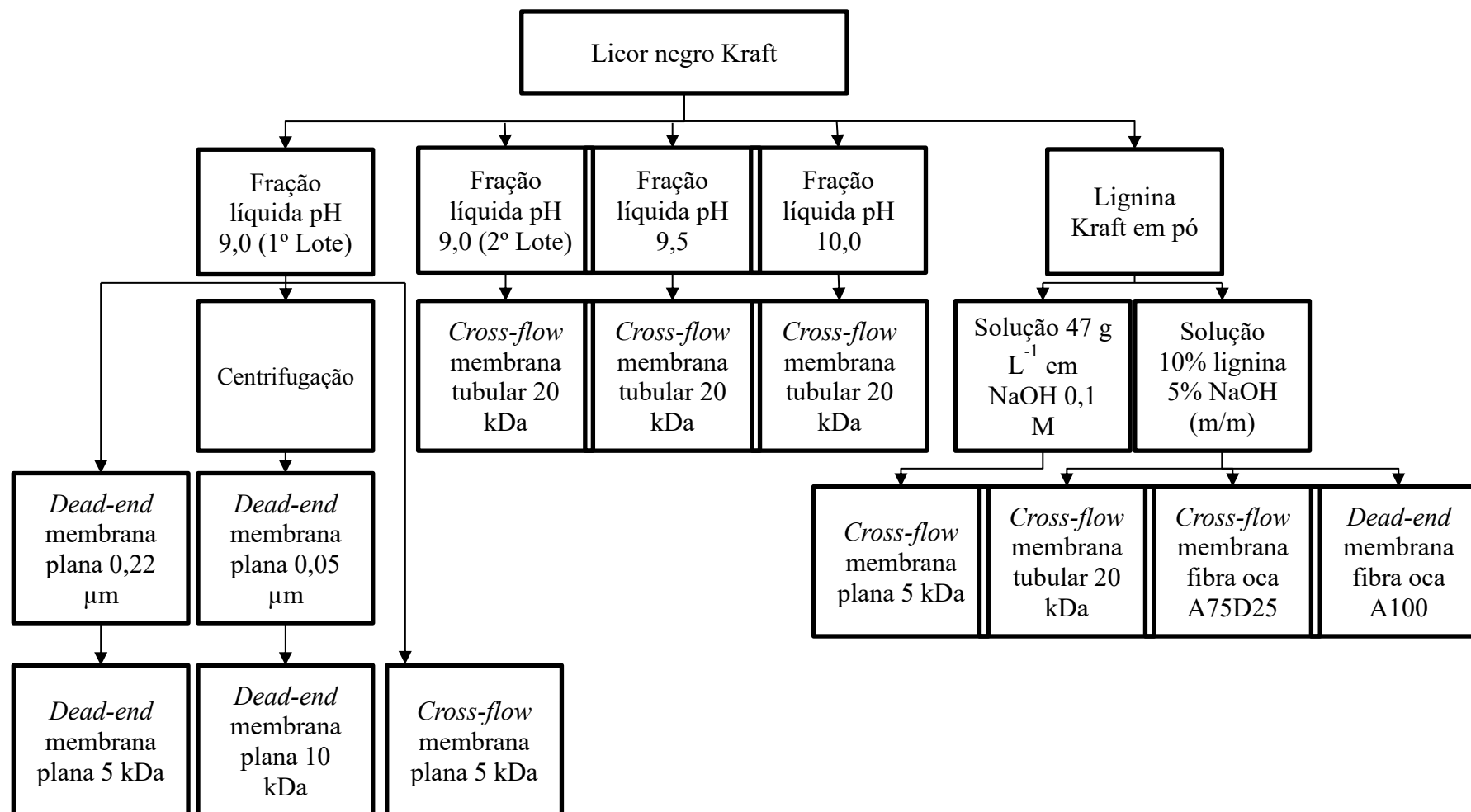
3.1 Matéria-prima (frações do licor negro)

As frações de licor negro, líquidas e sólida, utilizadas como alimentação nos processos de filtração por membranas foram fornecidos pela empresa Suzano® e armazenadas em embalagens plásticas em local fresco e arejado sob proteção de luz solar. Essas frações são definidas como: 1) fração em pó obtida como retido da filtração convencional do licor negro precipitado, denominada lignina em pó; 2) frações líquidas obtidas como permeado da filtração convencional do licor negro precipitado, denominada fração líquida. Estas frações líquidas foram fornecidas pela empresa Suzano® em dois diferentes lotes. Estes dois lotes apresentaram características físico-química diferentes, conforme será apresentado na seção de resultados deste trabalho. O primeiro lote consistia em fração líquida pH 9,0 e lignina Kraft em pó. Ainda, no segundo lote de filtrado foram fornecidas frações líquidas com diferentes valores de pH (9,0; 9,5 e 10,0), as quais foram previamente peneiradas em peneira de 200 mesh (Bertel) para a retirada de particulados sólidos de maior granulometria.

A lignina em pó foi solubilizada em solução aquosa hidróxido de sódio (NaOH, P.A. micropérolas, Vetec) para filtração por membranas. Duas diferentes concentrações foram avaliadas. Primeiramente, foi preparada uma solução de lignina Kraft em pó em hidróxido de sódio 0,1 M, pH 13,0, em concentração de 47 g L⁻¹, para comparação em termos de concentração fixa de lignina com a fração líquida pH 9,0 (primeiro lote). Uma outra solução foi preparada pela diluição da lignina Kraft em pó e de hidróxido de sódio em água destilada, de forma sendo a proporção mássica de 10% de lignina e 5% de hidróxido de sódio, conforme estudo realizado por Aminzadeh *et al.* (2018). Estas soluções foram preparadas de véspera, de forma a garantir completa solubilização da lignina no meio.

A Figura 4 apresenta um fluxograma geral das filtrações membranas realizadas.

Figura 4 – Fluxograma geral dos processos de membrana avaliados.



*A100 – fibra oca de alumina; A75D25 – fibra oca de alumina e dolomita.

Fonte: A autora.

3.2 Procedimentos para micro e ultrafiltração

Antes de iniciar todas as micro e ultrafiltrações com membranas planas poliméricas, as mesmas eram compactadas com água MilliQ. Antes de iniciar todos os processos de filtração tangencial, o sistema, incluindo a bomba e a célula de filtração, foram lavados com solução de hidróxido de sódio (NaOH, P.A. micropérolas, Vetec) 1% m/v por 30 min. Em seguida, o sistema foi drenado e enxaguado com água de torneira para uma seguinte lavagem com solução de ácido nítrico 0,3% v/v por 20 min. O sistema foi novamente enxaguado para uma segunda lavagem com hidróxido de sódio 1% m/v por 30 min. Por fim, após o esgotamento e enxague do sistema, o mesmo foi submetido a acondicionamento com água MilliQ por 20 min. A pressão de saída do permeado foi atmosférica em todas as filtrações avaliadas. Além disso, todas as filtrações foram realizadas em temperatura ambiente (25°C).

3.3 Micro e ultrafiltrações com membranas poliméricas

As filtrações foram conduzidas com a fração líquida do primeiro lote (pH 9,0) em módulo de filtração perpendicular (*dead-end*) e tangencial (*cross-flow*) com o objetivo de investigar o comportamento desta solução durante um processo de separação por membranas. Além disso, foi realizada ultrafiltração em operação *cross-flow* com solução da fração sólida (lignina em pó) com a mesma concentração de lignina da fração líquida (pH 9,0) do primeiro lote (47 g L⁻¹) para comparação do fluxo de filtração. A Tabela 2 mostra as especificações das membranas poliméricas testadas para estas duas frações.

Tabela 2 – Características das membranas poliméricas comerciais utilizadas.

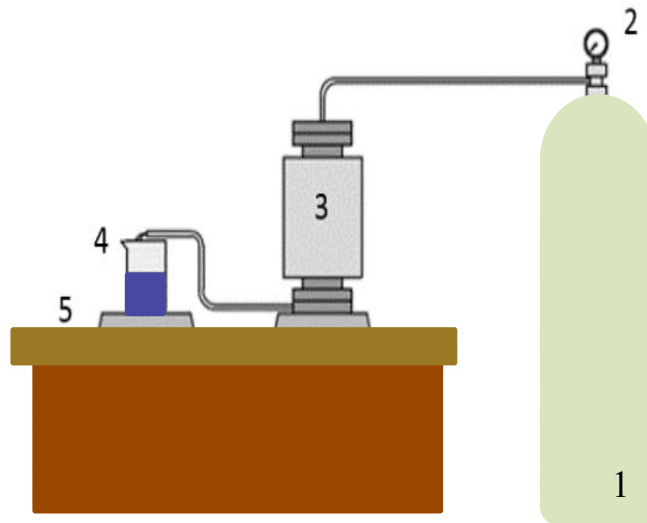
Processo	Material	Diâmetro do poro / MWCO*	Fornecedor	Operação	Tipo
Microfiltração	Éster de celulose	0,22 µm	Millipore	<i>Dead-end</i>	Porosa
Microfiltração	Ésteres mistos de celulose	0,05µm	Millipore	<i>Dead-end</i>	Porosa
Ultrafiltração	Polietersulfona	10 kDa	Microdyn-Nadir	<i>Dead-end</i>	Porosa
Ultrafiltração	Polietersulfona	5 kDa	Microdyn-Nadir	<i>Dead-end e Cross-flow</i>	Porosa

*MWCO – Massa molecular de corte.

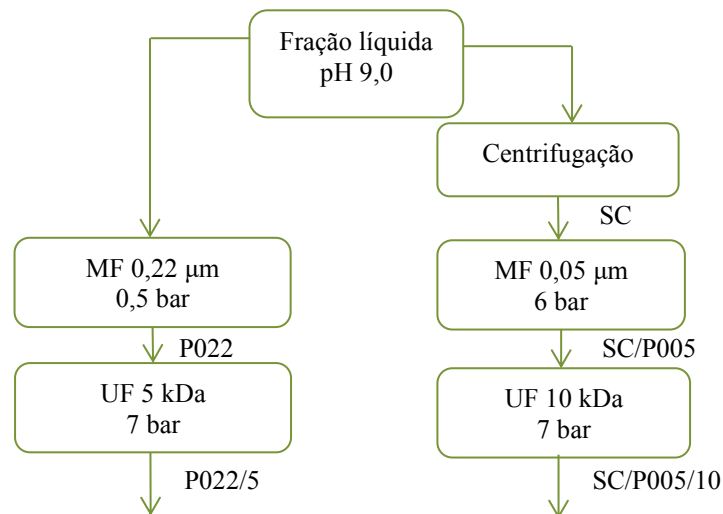
3.3.1 Micro e ultrafiltração em operação *dead-end*

Para filtração com as membranas poliméricas em operação *dead-end* utilizou-se o sistema de filtração mostrado na Figura 5. Como o objetivo das filtrações foi concentrar a solução em lignina obtendo um valor de fluxo de permeado razoável para que o processo fosse passível de aplicação industrial, foram testados processos sequenciais de separação, como evidenciado no fluxograma da Figura 6. Em determinadas sequências foi realizada a centrifugação da fração líquida de lignina em centrífuga (Beckman Coulter) a 8000 rpm, por 10 min. Após a centrifugação foi possível perceber a formação de duas fases: uma fase sólida, que foi desprezada e uma fase líquida sobrenadante, que foi utilizada para as filtrações posteriores.

As microfiltrações (MF) em membranas planas poliméricas foram conduzidas em batelada, em módulo perpendicular de aço inox, com capacidade máxima para tratar 900 mL de solução, com área efetiva de filtração de $5,54 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. As ultrafiltrações (UF) também foram realizadas em módulo perpendicular de aço inox, com capacidade máxima para tratar 70 mL de solução, com área efetiva de filtração de $1,93 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. A pressão empregada em ambos os processos de MF e UF foi assegurada por um manômetro do tipo *bourdon* e mantida pela conexão de gás nitrogênio (White Martins) na célula de filtração.

Figura 5 – Sistema de filtração *dead-end*.

*1 – cilindro de gás nitrogênio; 2 – manômetro; 3 – célula de filtração; 4 – béquero coletor; 5 – balança.
 Fonte: De Santana Magalhães *et al.* (2019) – Adaptado.

Figura 6 – Fluxograma dos processos sequenciais de micro e ultrafiltrações com membranas planas poliméricas comerciais avaliados em operação *dead-end*.

*P022 – permeado MF 0,22 µm; P022/5 – permeado UF 5 kDa sequencial; SC – sobrenadante centrifugação; P005 – permeado MF 0,05 µm; P005/10 – permeado UF 10 kDa sequencial.
 Fonte: A autora.

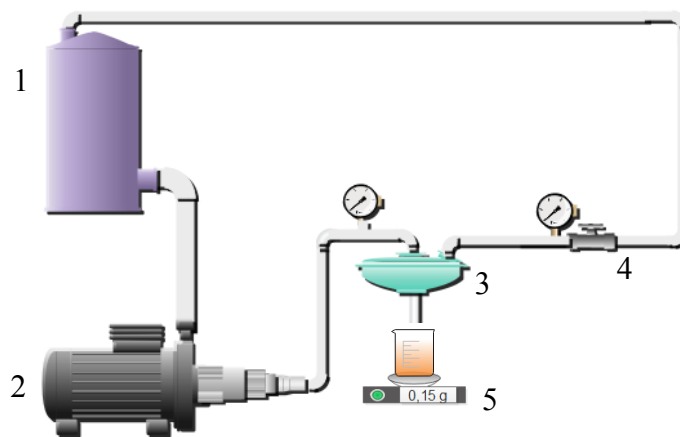
O fator de concentração calculado nas MF foram de, respectivamente, 5,55 e 2,00. Nas UF os volumes foram de 60 mL para a filtração na membrana de 5 kDa com fator de concentração de 1,06 e 22,5 mL para a membrana de 10 kDa, com fator de concentração de 2,00. Todos os permeados obtidos com as micro e ultrafiltrações, bem como a fração pH 9,0 sem tratamento e o sobrenadante da centrifugação foram analisadas quanto ao teor de sólidos

totais e sólidos solúveis totais. As especificações de cada análise estão descritas nas subseções da seção **3.7 Análises das amostras obtidas** do presente capítulo.

3.3.2 Ultrafiltração *cross-flow* em membrana polimérica plana

O sistema de filtração em *cross-flow* utilizado para tratamento da fração líquida pH 9,00 do primeiro lote e da solução da lignina em pó com concentração igual a 47 g L^{-1} pode ser visualizado na Figura 7. O sistema é composto pelo tanque de alimentação, bomba helicoidal (Netzsch do Brasil) com vazão controlada por inversor de frequência, dois manômetros do tipo *bourdon*, um anterior e outro posterior à célula de filtração, célula de filtração para membranas planas de aço inox, e válvula agulha de aço inox para controle manual de pressão.

Figura 7 – Sistema de filtração tangencial (*cross-flow*) com membranas planas.



*1-Tanque de alimentação; 2-bomba helicoidal; 3-célula de filtração para membranas planas; 4-válvula agulha; 5-balança semi-analítica.

Fonte: A autora.

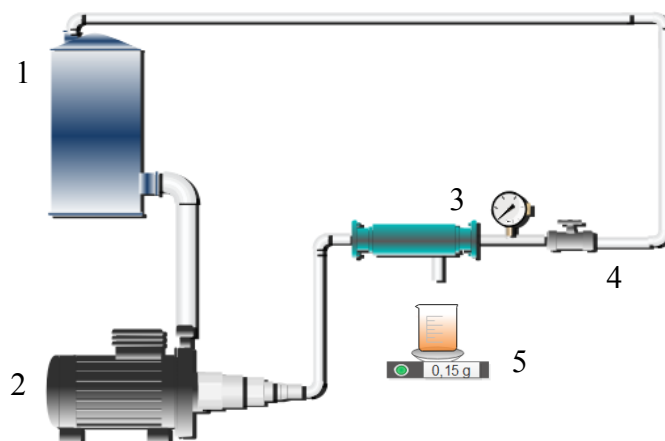
A ultrafiltração foi conduzida em sistema contínuo em célula circular de aço inox, com área efetiva de filtração de $3,85 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, sob pressão de 7 bar, assegurada pelo controle manual de uma válvula agulha. A membrana polimérica de 5 kDa utilizada foi descrita na Tabela 2. A velocidade de *cross-flow* foi mantida constante em 0,22 m/s, determinada através da razão entre a vazão de alimentação e a área transversal da célula de filtração, e o fator de concentração foi determinado igual a 1,05. O fator de concentração foi determinado igual a 1,80 para a filtração da solução de lignina em pó 47 g L^{-1} . As amostras obtidas com a ultrafiltração em operação *cross-flow* foram analisadas quanto ao teor de sólidos totais, sólidos solúveis

totais, concentração de lignina e atividade antioxidante utilizando o radical 2,2-difenil-1-picrilidrazil (DPPH). As especificações de cada análise estão descritas nas subseções da seção **3.7 Análises das amostras obtidas** do presente capítulo.

3.4 Ultrafiltração *cross-flow* em membrana tubular comercial cerâmica

O sistema de filtração *cross-flow* utilizado para tratamento das frações líquidas pH 9,00, 9,50, e 10,00 do segundo lote e da solução aquosa da lignina em pó em hidróxido na proporção mássica de 10% e 5% pode ser visualizado na Figura 8. O sistema é bastante similar ao apresentado na subseção 3.3.2, Figura 7, e é composto pelo tanque de alimentação, bomba diafragma (Rhandamaq CF-2201A) com vazão controlada por inversor de frequência, um manômetro do tipo *bourdon* posterior à célula de filtração, célula de filtração para membranas tubulares de aço inox, e válvula agulha de aço inox para controle manual de pressão. Optou-se pelo uso de apenas um manômetro, posterior à célula de filtração, para as filtrações *cross-flow* devido à baixa perda de carga constatada no sistema. Para o tratamento da solução de lignina em pó 10% a bomba empregada foi bomba helicoidal (Netsch do Brasil)

Figura 8 – Sistema de filtração *cross-flow* tubular.



*1-Tanque de alimentação; 2-bomba diafragma; 3-célula de filtração para membranas tubulares; 4-válvula agulha; 5- balança semi-analítica.

Fonte: A autora.

Todas as ultrafiltrações foram conduzidas em sistema contínuo em célula tubular de aço inox, com área efetiva de filtração de $4,71 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. Contudo, as ultrafiltrações das

frações pH 9,00, 9,50 e 10,00 do segundo lote foram conduzidas sob pressão de 5 bar, assegurada pelo controle da válvula agulha, a velocidade de *cross-flow* foi mantida constante em 2,00 m/s utilizando um fator de concentração de 2,0. Já a ultrafiltração da solução de lignina em pó 10%, foi conduzida sob pressão de 5 bar, com velocidade de *cross-flow* constante e igual a 0,67 m/s utilizando um fator de concentração de 1,4. A membrana empregada para todos os testes era cerâmica feita de alumina (Al_2O_3 , fase alfa, Andritiz), com massa molecular de corte de 20 kDa. As filtrações ocorreram com a alimentação das frações por dentro da membrana de alumina, sendo o permeado, conseqüentemente, coletado pela parte externa.

Antes de iniciar todas as filtrações, a membrana era deixada submersa em água MilliQ por um mínimo de 24 h. Após a conexão da membrana ao sistema, era realizada a medida de fluxo de água MilliQ através da membrana na pressão de operação do sistema. A fim de investigar a ocorrência de *fouling* na membrana a medida de fluxo de água também era tomada ao término da filtração.

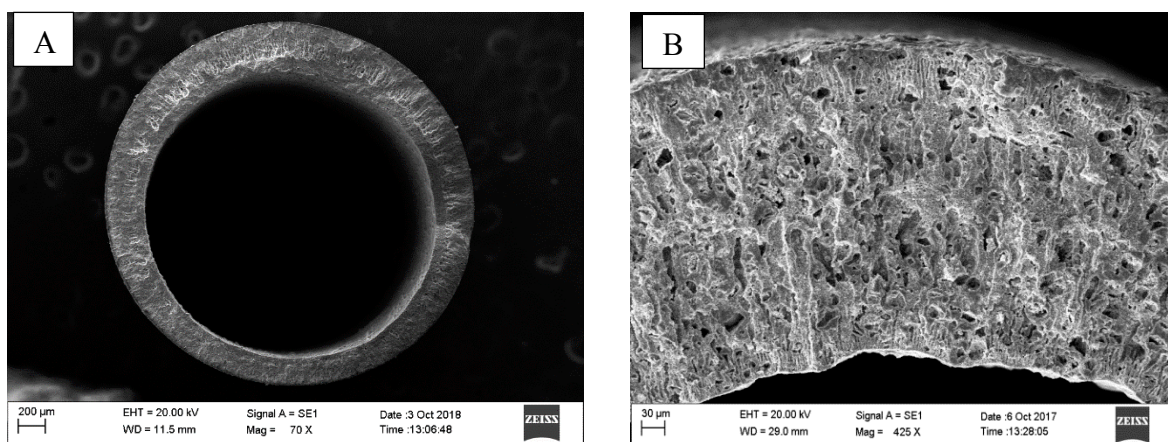
A recuperação da membrana após ultrafiltração foi realizada através da limpeza da mesma com solução de hidróxido de sódio (NaOH, P.A. micropérolas, Vetec) 1% m/v por 30 min em banho ultrassônico. Após a limpeza com NaOH, a membrana era lavada duas ou três vezes, também em banho ultrassônico, com água MilliQ. A confirmação da eficiência da lavagem da membrana foi feita com base nas medidas de fluxo de água antes e após a filtração.

As amostras obtidas com os testes em módulo de filtração tangencial (*cross-flow*) foram analisadas quanto ao teor de sólidos totais, sólidos solúveis totais, concentração de lignina, além de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, colorimetria, e atividade antioxidante utilizando-se o radical 2,2-difenil-1-picrilidrazil (DPPH) e 2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS), com exceção dessa última análise para a solução de lignina em pó 10%. As especificações de cada análise estão descritas nas subseções da seção **3.7 Análises das amostras obtidas** do presente capítulo.

3.5 Filtrações *cross-flow* e *dead-end* em membrana cerâmica do tipo fibra oca

Foram realizadas filtrações da solução aquosa da lignina em pó 10% em hidróxido de sódio 5%, proporção mássica, em membranas cerâmicas do tipo fibra oca. Estas membranas foram produzidas pelo grupo de pesquisa em processos de separação por membranas da Faculdade de Engenharia Química da UFU. A vantagem de utilizar membranas com geometria do tipo fibra oca deve-se ao fato desta geometria possibilitar uma maior densidade de empacotamento. As fibras ocas cerâmicas foram produzidas pelo método de inversão de fases seguido de sinterização conforme descrito em Terra *et al.* (2016) e Bessa *et al.* (2017). Foram utilizadas membranas produzidas a partir de dois materiais cerâmicos diferentes. A fibra oca denominada de A100 foi produzida a partir de alumina pura (Al_2O_3 , fase alfa, área de superfície $2\text{-}4\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $< 1\text{ }\mu\text{m}$, 99.9% – Alfa Aesar), air-gap de 0 cm, velocidade da suspensão cerâmica de 10 mL min^{-1} , velocidade do fluido interno coagulante (30% álcool etílico, 70% DMSO) de 15 mL min^{-1} e temperatura de sinterização de 1350°C . Esta membrana apresentou uma distribuição de poros assimétrica (regiões esponjosa e filamentosa), conforme apresentado na Figura 9(A). De acordo com análises por intrusão de mercúrio, a membrana A100 apresentou poros na região esponjosa de $0,2\text{ }\mu\text{m}$ e na região filamentosa de $5\text{ }\mu\text{m}$. A área de filtração da membrana A100 era de $1,23 \times 10^{-3}\text{ m}^2$ e foi avaliada em regime de operação *dead-end* até um fator de concentração de 1,4, sob pressão de 1 bar.

Figura 9 – Morfologia pela seção transversal das membranas do tipo fibra oca: A – fibra oca de alumina, A100; B – fibra oca de alumina e dolomita A75D25.



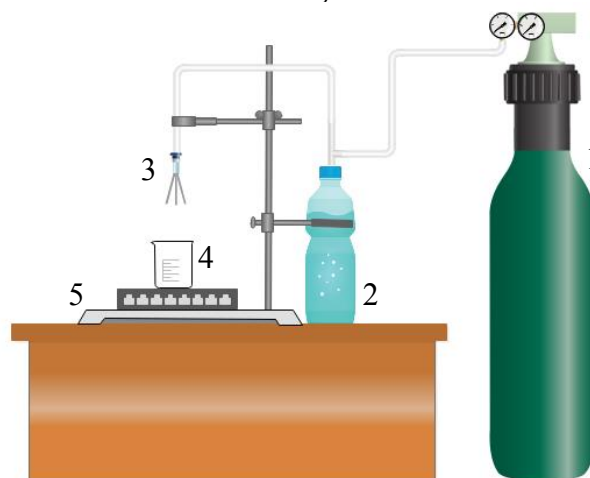
Fonte: A autora.

A fibra oca denominada de A75D25 foi produzida a partir de uma mistura de pós cerâmicos contendo 75% de alumina (Al_2O_3 , fase alfa, área de superfície $2\text{-}4\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $< 1\text{ }\mu\text{m}$,

99.9% – Alfa Aesar) e 25% de dolomita in natura (HMX Chemical Specialties). Conforme destacado por Bessa *et al.* (2017), a vantagem de usar dolomita deve-se ao custo inferior deste mineral in natura. A fibra oca denomina de A75D25 foi produzida com air-gap de 5 cm, velocidade da suspensão cerâmica de 10 mL min^{-1} , velocidade do fluido interno coagulante (água) de 15 mL min^{-1} e temperatura de sinterização de 1350°C . Contudo, devido a maior granulometria da dolomita in natura, de acordo com análises por intrusão de mercúrio, a membrana A75D25 apresentou poros na região esponjosa de 0,16 a $1,06 \mu\text{m}$ e na região filamentosa de $5.3 \mu\text{m}$. A Figura 9(B) apresenta a morfologia da membrana A75D25. A área de filtração da membrana A75D25 era $2,79 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ e foi avaliada para filtração de solução de lignina Kraft em pó em regime de operação cross-flow (velocidade de cross-flow de $0,1 \text{ m/s}$) até um fator de concentração 1,4 sob pressão de 0,5 bar assegurado pelo controle de válvula agulha.

A Figura 10 apresenta um esquema para a filtração *dead-end* com fibra oca. O tubo para filtração *dead-end* com as fibras ocas de alumina era composto por três fibras, somando um total de 9,2 cm de comprimento útil para filtração, a pressão no sistema foi assegurada por um manômetro do tipo *bourdon* e mantida pela conexão de gás nitrogênio (White Martins) na célula de filtração. O módulo para filtração em *cross-flow* utilizando fibra oca está representado na Figura 11, o cartucho foi montado com quatro fibras ocas A75D25, com 11 cm de comprimento útil cada. A alimentação foi realizada pelo lado *shell* e o permeado era então coletado a partir do *lumen* da fibra. O sistema para filtração *cross-flow* com membrana tubular já foi apresentado na Figura 8.

Figura 10 – Sistema de filtração *dead-end* com fibra oca.



*1-Cilindro de gás nitrogênio; 2-tanque com solução de alimentação; 3-módulo de fibra oca A100; 4-béquer para coleta de permeado; 5-balança semi-analítica.

Fonte: A autora.

Figura 11 – Módulo de filtração *cross-flow* com fibra oca.

Fonte: A autora.

As amostras obtidas com os testes de filtração de solução de lignina Kraft em pó foram analisadas quanto ao teor de sólidos totais, sólidos solúveis totais, concentração de lignina e colorimetria. As especificações de cada análise estão descritas nas subseções da seção

3.7 Análises das amostras obtidas do presente capítulo.

3.6 Análises dos fluxos de permeado

O fluxo de permeado foi analisado durante todas as filtrações com o auxílio de uma balança analítica (Gehaka BK3000). Um perfil de fluxo (J) por tempo (t) foi obtido para cada filtração. O fluxo foi determinado conforme a Equação 3 em diferentes intervalos de tempo:

$$J = \frac{V_p}{t A} \quad (3)$$

em que V_p é o volume de permeado (L), t é o tempo de filtração (h) e A é a área efetiva de filtração da membrana (m^2). Assim, o fluxo é dado em $L h^{-1} m^{-2}$.

O fator de concentração (F_c) foi calculado segundo a Equação 4. Em que, V_a é o volume alimentado e V_r é o volume do retentado (concentrado).

$$F_c = \frac{V_a}{V_r} \quad (4)$$

O coeficiente de rejeição ou retenção da membrana foi calculado de através da Equação 5.

$$r_i = 1 - \left(\frac{C_{pi}}{C_{ai}} \right) \quad (5)$$

onde C_{pi} é a concentração de soluto no permeado e C_{ai} é a concentração do soluto na alimentação (Grandison e Lewis, 1996).

3.7 Análises das amostras obtidas

As amostras obtidas, alimentação (frações líquidas pH 9,00 (primeiro e segundo lote), 9,50 e 10,00, solução de lignina em pó 47 g L⁻¹, e 10%) e permeado, foram caracterizadas segundo as metodologias descritas a seguir.

As amostras de retido/concentrado não foram analisadas devido à grande deposição de material particulado no cabeçote da bomba e conexões do sistema, levando a resultados distorcidos.

3.7.1 Concentração de lignina

A concentração de lignina presente em cada uma das amostras testadas foi determinada por método espectrofotométrico, a partir da diluição das mesmas em solução de hidróxido de sódio (NaOH, P.A. micropérolas, Vetec) 0,1 M (Alén e Hartus, 1988; Niemi *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2013). As amostras foram diluídas até apresentarem absorbância na faixa de 0,3 a 0,8 conforme descrito na metodologia proposta por Alén e Hartus (1988). Foram necessários diferentes fatores de diluição para a leitura de cada amostra. As leituras de

absorbância foram tomadas no comprimento de onda de 280 nm em espectrofotômetro (UV–1280 Shimadzu), e a concentração final de lignina foi calculada conforme a Equação 6:

$$c = \frac{Abs}{ba} \quad (6)$$

onde a é a constante de absortividade com valor igual a $24,6 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Zhu *et al.*, 2013), Abs é a absorbância, c é a concentração de lignina em g L^{-1} e b é o comprimento da célula em cm. A célula utilizada para todas as medidas de absorbância era de quartzo com 1 cm de comprimento. Antes das leituras o espectrofotômetro foi calibrado com solução de solução de hidróxido de sódio 0,1 M.

As medidas de concentração de lignina encontradas eram então corrigidas através do fator de diluição aplicado para cada amostra.

A concentração de lignina nas correntes de retentado das filtrações foram obtidas através de balanço de massa, considerando a quantidade de solução alimentada, e o volume de permeado retirado, bem como as concentrações de ambas as soluções, conforme Equação 7.

$$V_a \cdot c_a = V_p \cdot c_p + V_r \cdot c_r \quad (7)$$

Onde V_a , V_p , e V_r são o volume da alimentação, do permeado e do concentrado, respectivamente; e c_a , c_p e c_r são a concentração de lignina da alimentação, do permeado e do concentrado, respectivamente.

3.7.2 Sólidos totais

Os sólidos totais das amostras avaliadas, alimentação e permeado, foram medidos pesando aproximadamente 2 g de amostra em placas de Petri de massa já conhecida. Essas placas foram levadas em estufa (Biomatic) a 105°C por 24 h. Após o tempo decorrido, as placas foram deixadas para esfriar, até atingirem temperatura ambiente, em um dessecador. Em

seguida, a massa final de sólidos nas placas foi aferida em balança analítica (Shimadzu-AX200) (Wallberg *et al.*, 2003; Jönsson *et al.*, 2008; Jönsson e Wallberg, 2009; Arkell *et al.*, 2014).

A porcentagem de sólidos totais presente nas amostras foi determinada através da diferença entre a massa inicial de amostra colocada em cada placa e a massa seca final.

3.7.3 Sólidos Solúveis totais

O teor de sólidos solúveis das amostras de alimentação e permeado, expresso em °Brix, foi determinado com o uso de um refratômetro de bancada (Hanna Instruments-HI 96801). As medidas foram realizadas diretamente no refratômetro, visto que este equipamento possui pequenos intervalos de leitura e grande precisão de medida. O equipamento foi previamente calibrado com água destilada (Lutz, 2008).

3.7.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

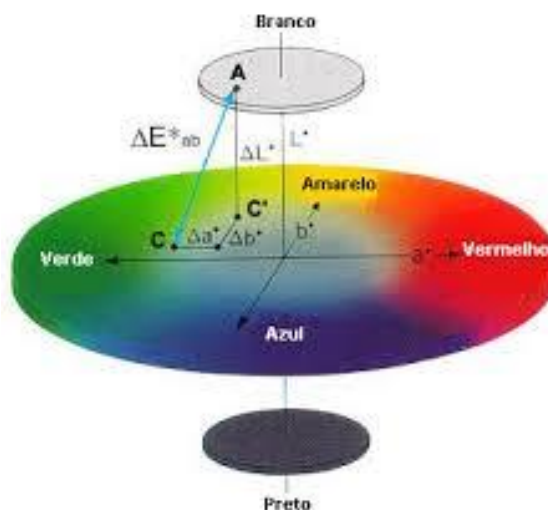
A estrutura da lignina foi investigada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer (Spectrum Two) com acessório de reflexão total atenuada – ATR, com reflexão interna de seleneto de zinco (Miracle ATR – Single Reflection ZnSe/L1600115) (Lin e Dence, 1992; Medeiros, 2009; Toledano, García, *et al.*, 2010; Toledano, Serrano, *et al.*, 2010; Yan *et al.*, 2015). Os dados da análise de FTIR-ATR foram tomados na região de número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . Foram registrados 16 *scans* por amostra analisada. Para as análises foi necessária a precipitação da lignina pela adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4 P.A -ACS Dinâmica) até atingir pH abaixo de 2,0, de forma que fosse possível analisar a lignina sólida. A mistura ácida obtida era então filtrada a vácuo em papel de filtro quantitativo (Quanty), com maioria dos poros medindo 8 μm . Após a filtração a lignina foi seca em estufa (Biomatic) a 40°C e armazenada em dessecador até análise.

3.7.5 Colorimetria

A coloração das amostras de cada uma das filtrações realizadas, alimentação e permeado, foi verificada em colorímetro (Konica Minolta, CR-5) e analisadas por transmitância, por meio de leituras em cubetas plásticas sem diluição, técnica adotada para avaliar coloração translúcida. As amostras foram analisadas segundo o espaço de cor $L^*a^*b^*$, espaço de cor mais conhecido e popular dos espaços de cores uniformes.

De acordo com Minolta (2006), o espaço $L^*a^*b^*$ se baseia na teoria de cores opostas, em que duas cores não podem ser verdes e vermelhas ao mesmo tempo, bem como não podem ser azuis e amarelas. No referido espaço, L^* significa luminosidade e o a^* e b^* são coordenadas cromáticas. Em que a^+ é a coordenada vermelho/verde e b^+ é a coordenada amarelo/azul. Assim, a^+ indica vermelho, a^- indica verde, b^+ indica amarelo e b^- indica azul. Dessa forma, ao analisar uma amostra no colorímetro, o instrumento retorna os valores de $L^*a^*b^*$. A Figura 12 mostra o espaço de cor $L^*a^*b^*$.

Figura 12 – Espaço de cor $L^*a^*b^*$.



Fonte: Minolta, 2006.

3.7.6 Atividade antioxidante

Um composto antioxidante pode ser definido como uma substância que, mesmo presente em baixas concentrações, comparando com substrato oxidável, é capaz de atrasar ou

inibir a oxidação desse substrato de maneira eficaz (Shami e Moreira, 2004). Dessa forma, inúmeras metodologias têm sido desenvolvidas com a finalidade de determinar a atividade antioxidante, como: FRAP (*Ferric-Reducing Ability of Plasma*), ORAC (*Oxygen radical absorbance capacity*), TRAP (*Total Radical - Trapping Antioxidant Parameter*), CUPRAC (*Cupric ions Cu²⁺ reducing antioxidant power*), DPPH (radical 2,2-difenil-1-picrilidrazil) e ABTS (radical 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)) (Pérez-Jiménez e Saura-Calixto, 2006).

Os métodos de avaliação da atividade antioxidante podem então ser baseados: na captura do radical peroxila (ORAC, TRAP), no poder de redução do metal (FRAP; CUPRAC), na captura do radical hidroxila (método de desoxirribose), e na captura do radical orgânico (ABTS, DPPH) (Aruoma; Frankel e Meyer, 2000; Sánchez-Moreno, 2002).

Neste trabalho, a atividade antioxidante das soluções foi avaliada pelo método de captura do radical DPPH e ABTS. As metodologias estão descritas a seguir.

3.7.6.1 Determinação da atividade antioxidante pela captura do radical livre DPPH

A atividade antioxidante utilizando o radical 2,2-difenil-1-picrilidrazil (DPPH) foi investigada em termos da concentração eficiente, conhecida por EC₅₀, que corresponde à concentração da amostra que reduz em 50% a concentração inicial do radical DPPH empregado, conforme a metodologia proposta por Brand-Williams (1995) com modificações.

A curva padrão foi construída a partir de diluições, da solução estoque 0,06 mM de DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil, Aldrich) em álcool metílico (CH₄O, P.A.-A.C.S Vetec). Foram feitas medidas para 7 diluições diferentes de DPPH. Em ambiente escuro foram transferidas alíquotas de 4,0 mL de cada diluição para tubos de ensaio, as leituras de absorbância foram realizadas em espectrofotômetro (Shimadzu UV-1280), em triplicatas para cada diluição, a 515 nm. Antes das leituras, o espectrofotômetro foi calibrado com álcool metílico puro como o branco.

Para as medidas das amostras obtidas com as filtrações, alimentação e permeado, foi transferida uma alíquota de 0,1 mL das diluições das amostras, também feitas em álcool metílico, em ambiente escuro, para tubos de ensaio contendo 3,9 mL do radical DPPH 0,06 mM em álcool metílico. Os tubos foram homogeneizados manualmente. Uma solução controle com

0,1 mL de metanol e 3,9 mL do radical DPPH foi utilizada e o álcool metílico puro foi usado como o branco da análise (Brand-Williams *et al.*, 1995). Foi necessário realizar três diluições diferentes para cada amostra, de forma a possibilitar a construção da curva para o cálculo do EC50, concentração de amostra necessária para reduzir a concentração do controle em 50%. As medidas de absorbância das amostras foram tomadas em triplicata a 515 nm, após 45 minutos, juntamente com a leitura inicial do controle, em espectrofotômetro (UV-1280 Shimadzu). O tempo de leitura foi determinado pelo acompanhamento da redução da absorbância, de minuto a minuto, até estabilização (Rufino *et al.*, 2007a).

3.8.6.2 Determinação da atividade antioxidante pela captura do radical livre ABTS

A atividade antioxidante foi também verificada através da captura do radical 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS) investigando a concentração eficiente, EC50, que corresponde à concentração da amostra que reduz em 50% a concentração inicial do radical ABTS empregado, conforme a metodologia proposta por Baltrušaitytė *et al.* (2007) com modificações.

O tampão fosfato salino (PBS) foi preparado pela diluição de 8,18 g cloreto de sódio (NaCl P.A.-A.C.S Vetec), 0,27 g de fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄, P.A. – A.C.S. Dinâmica), 2,82 g de fosfato de sódio dibásico heptahidratado (Na₂HPO₄.7H₂O, P.A. – A.C.S. Alphatec) e 0,15 g de cloreto de potássio (KCl, P.A.-A.C.S. Alpha 290) em 1,0 L de água destilada. O pH do tampão deve ser 7,4, dessa forma, o pH foi ajustado pela adição de solução de hidróxido de sódio (NaOH, P.A. micropérolas, Vetec) 0,1 M. A solução estoque de ABTS 2 mM foi preparada também em tampão fosfato salino. O radical ABTS foi produzido pela reação de 25,0 mL de solução estoque ABTS 2mM com 100 µL de solução de persulfato de potássio (K₂S₂O₈ P.A.-A.C.S Synth) 70 mM. A mistura foi deixada para reagir em ambiente escuro a temperatura ambiente por um tempo de 15-16 horas. Para a análise da atividade antioxidante, a solução do radical ABTS foi diluída em PBS até absorbância de $0,800 \pm 0,05$ a 734 nm (Baltrušaitytė *et al.*, 2007; Rufino *et al.*, 2007b).

A curva padrão foi construída a partir de diluições, da solução estoque 2 mM de ácido (±)-6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico (Trolox, Sigma) em tampão fosfato salino (PBS). Em ambiente escuro foram transferidas alíquotas de 10 µL de cada diluição para tubos de ensaio, então foram adicionados 3,0 mL da solução de radical ABTS. Os

tubos foram homogeneizados e as leituras de absorbância foram realizadas em espectrofotômetro (Shimadzu UV-1280), em triplicatas para cada diluição, a 734 nm, após 6 minutos. Antes das leituras, o espectrofotômetro foi calibrado com tampão fosfato salino puro como o branco. Foram feitas medidas para 10 diluições de trolox.

As medidas das amostras obtidas com as filtrações foram feitas pela transferência de uma alíquota de 10 µL das diluições em tampão fosfato salino, em ambiente escuro, para tubos de ensaio. Em seguida, 3,0 mL da solução do radical ABTS foram transferidas, os tubos foram homogeneizados manualmente e, somente após 6 minutos a leitura de absorbância (734 nm) foi realizada. Foi necessário realizar três diluições diferentes para cada amostra, de forma a possibilitar a construção da curva para o cálculo do EC50, concentração de amostra necessária para reduzir a concentração do controle em 50%.

3.7.7 Análises de GPC e RMN

Uma reação de acetilação da lignina foi realizada previamente às análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) e ressonância magnética nuclear (RMN), para dificultar as interações entre grupos hidroxila da lignina, que levam a agregação e, portanto, a valores artificialmente mais altos de massa molar média na análise de GPC, e também para que seja possível determinar hidroxilas alifáticas e fenólicas além de aumentar a solubilidade da lignina em DMSO-d₆ (dimetilsulfóxido-d₆, DMSO deuterado) utilizado como solvente na análise de RMN (Ramires, 2010; Toledano, García, *et al.*, 2010; Toledano, Serrano, *et al.*, 2010).

3.7.7.1 Acetilação de lignina

As reações de acetilação das amostras de lignina foram realizadas segundo a metodologia proposta por Ramires (2010), com modificações.

Na reação de acetilação as ligninas das amostras de alimentação das frações pH 9,0, 9,5 e 10,0, a lignina Kraft em pó e seus respectivos permeados da ultrafiltração em membrana cerâmica comercial de 20 kDa, foram previamente precipitadas através da adição de ácido sulfúrico (H₂SO₄ P.A -ACS Dinâmica) até pH abaixo de 2,0. A mistura ácida, juntamente com

os precipitados, foram então filtradas a vácuo em papel de filtro quantitativo (Quanty), com a maioria dos poros medindo 8 μm . Após a filtração, as ligninas foram secas em estufa (Biomatic) a 40°C e armazenadas em dessecador até análise.

A acetilação foi conduzida com cerca de 1 g de lignina de cada amostra em 20 mL de uma mistura de piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ P.A.-ACS, Synth) e anidrido acético ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ P.A. -ACS Synth) (1:1 v/v), durante 24 h a 60°C. Decorridas as 24 h, fez-se reagir o anidrido acético, não reagido, com 50 mL de álcool metílico (CH_3OH , P.A. ACS Vetec), durante 3 h em sistema de refluxo a 80°C.

Em seguida, o acetato de metila formado na reação anterior foi rotaevaporado (IKA RV 10). Após a primeira rotaevaporação, 30 mL de tolueno (C_7H_8 , P.A Freechem) foi adicionado à mistura, para a evaporação por co-destilação da piridina (2º Rotaevaporação). Mais 20 mL de tolueno foi adicionado à mistura e rotaevaporado (3º Rotaevaporação). Esse processo de adição de tolueno se repetiu mais duas vezes, porém, com adição de 10 mL por vez (4º e 5º Rotaevaporação). Finalmente, foi adicionado 50 mL de álcool metílico para remoção do tolueno por evaporação por co-destilação (6º Rotaevaporação). O sólido que restou no balão foi removido com a adição de um pouco de metanol. Foi deixado que o álcool metílico evaporasse e então as amostras foram mantidas em dessecador até a procedência das análises de GPC e RMN.

3.7.7.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de cromatografia de permeação em gel (GPC), também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), separam as ligninas com base no tamanho molecular, a fim de determinar o peso molecular relativo destas moléculas (Tolbert *et al.*, 2014).

As análises de GPC foram realizadas no Centro de Tecnologia – Unidade de Limeira da Suzano®.

3.7.7.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) C^{13}

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizadas no laboratório multiusuário da Instituto de Química/UFU, utilizando um espectrômetro Bruker modelo Ascend 400 com Avance II HD 9,4 T a 50°C, com intervalo entre pulsos de 12s e número de pulsos de 12000. Para a obtenção dos espectros de ^{13}C , cerca de 100 mg das amostras foram dissolvidas em 600 μ L de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6 , Sigma Aldrich) em tudo de 0,5 cm de diâmetro e um capilar contendo D_2O foi introduzido no interior do tubo de RMN, com a finalidade de ser a referência externa para a frequência do deutério.

3.7.8 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica térmica na qual a variação da massa de amostra é determinada em função da temperatura, enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura. Assim, a TGA possibilita conhecer as alterações que o aquecimento provoca na massa de substâncias, permitindo reconhecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química definida e constante e a temperatura em que começam a decompor (Rajisha *et al.*, 2011).

3.7.8.1 Preparo das amostras

Como as amostras estavam em solução aquosa, foi necessário secá-las antes da análise, uma vez que o teste inicial com amostras líquidas mostrou que a perda de massa ocorreu principalmente na faixa de temperatura de 90 a 180°C, dessa forma, não se pode atribuir a perda de massa à decomposição da lignina em si, pois está também na faixa de evaporação da água. Assim, para a realização das análises termogravimétricas as amostras foram secadas em estufa (Biomatic) a 50°C por 24 horas e então armazenadas em dessecador até análise.

3.7.8.2 Caracterização da análise termogravimétrica

As análises foram conduzidas no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (LEMUP), em equipamento TA INSTRUMENTS, da série DISCOVERY modelo TGA 55, utilizando uma rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) até 600°C , sob fluxo de gás inerte N_2 , partindo de uma massa de material entre 5-7 mg.

3.8 Análises estatísticas

As análises de concentração de lignina, sólidos totais, sólidos solúveis, colorimetria, GPC e atividade antioxidante foram realizadas em triplicata e seus resultados são mostrados como a média dos valores obtidos \pm o desvio padrão amostral. Assim, as diferenças entre as médias apresentadas para amostras, nas diferentes análises de caracterização, foram avaliadas pela análise de variância (ANOVA), utilizando o teste de Tukey com nível de significância de 5%. As análises de variância foram realizadas no *software* Sisvar®.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão mostrados os resultados de fluxo, coeficiente de rejeição das membranas testadas e as análises físico-químicas para avaliação da eficiência dos processos de separação empregados.

Em geral, as comparações dos resultados obtidos experimentalmente neste trabalho são realizadas com estudos que tratam da filtração e fracionamento de licor negro, visto que, não foram encontrados na literatura trabalhos que utilizaram as mesmas frações de licor negro empregados no presente estudo.

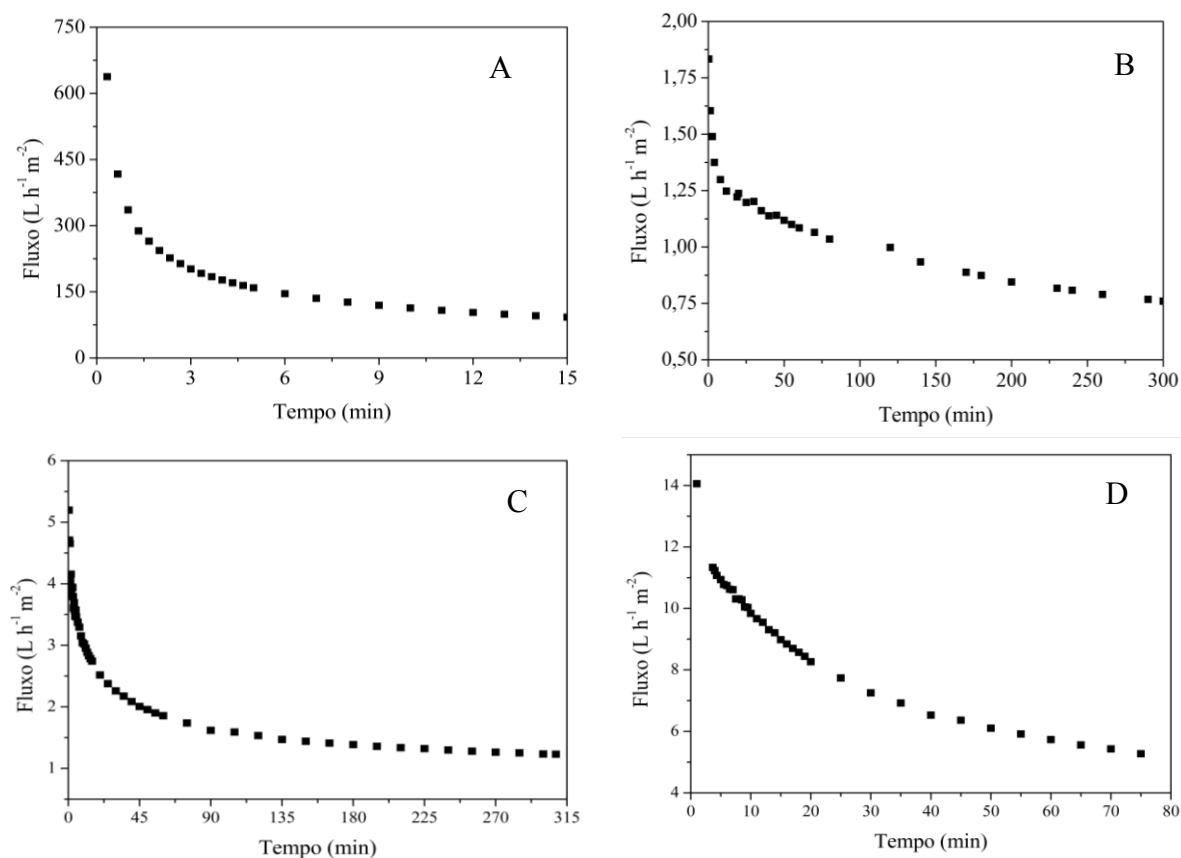
4.1 Micro e ultrafiltrações em membranas comerciais poliméricas

Abaixo estão descritos os resultados obtidos para as filtrações sequenciais em módulo de filtração perpendicular (*dead-end*), bem como para o módulo *cross-flow*, todos utilizando membranas poliméricas planas.

4.1.1 Micro e ultrafiltrações em membranas comerciais poliméricas em módulo *dead-end*.

O fluxo de permeado obtido nas microfiltrações e nas ultrafiltrações da fração líquida pH 9,00 do primeiro lote é mostrado na Figura 13. A Figura 13 (A) apresenta o fluxo de permeado na membrana de 0,22 μm (P022). O permeado coletado desta filtração pela membrana de 0,22 μm foi sequencialmente filtrado pela membrana polimérica de ultrafiltração de 5 kDa e o fluxo registrado nesta filtração sequencial (0,22 μm /5 kDa – P022/5) é apresentado na Figura 13 (B). A Figura 13(C) apresenta o fluxo de permeado pela membrana de 0,05 μm (SC/005) da fração líquida que foi previamente centrifugada (SC). Este permeado da membrana de 0,05 μm foi então filtrado pela membrana de ultrafiltração de 10 kDa e o fluxo registrado nesta filtração sequencial (SC/0,05 μm /10 kDa – SC/P005/10) é apresentado na Figura 13 (D). A Tabela 3 mostra os valores registrados de fluxo inicial e final para cada filtração realizada em membranas poliméricas planas em operação *dead-end*.

Figura 13 – Fluxo de permeado por tempo filtração para operação dead-end com as seguintes membranas: (A) MF 0,22 μm , (B) sequência MF 0,22 μm - UF 5 kDa, (C) sequência centrifugação – MF 0,05 μm , (D) sequência centrifugação – MF 0,05 μm – UF 10 kDa.



Fonte: A autora.

Analisando a Figura 13 (A), nota-se um decaimento acentuado no fluxo de permeado na microfiltração, em membrana de 0,22 μm , nos seis primeiros minutos devido, principalmente, à ocorrência de *fouling* na superfície membrana. Após os seis minutos iniciais de filtração, o fluxo apresentou tendência à estabilização por volta de 100,0 L h⁻¹ m⁻², fluxo bastante inferior ao inicial de 637,9 L h⁻¹ m⁻². Já o fluxo da ultrafiltração sequencial em membrana de 5 kDa, Figura 13 (B), apresentou decaimento acentuado nos 40 primeiros minutos devido principalmente à ocorrência de *fouling*, e após esse tempo apresentou tendência à estabilização por volta de 0,8 L h⁻¹ m⁻², fluxo também menor que o inicial de 1,8 L h⁻¹ m⁻². Dessa forma, é notável a queda no fluxo de permeado na ultrafiltração, o que sugere a necessidade de adição de uma etapa intermediária entre a microfiltração 0,22 μm e a ultrafiltração em membrana com massa molecular de corte de 5 kDa, ou uma microfiltração com membranas de poros mais reduzidos para que a ultrafiltração tenha maior fluxo.

De maneira similar à Figura 13 (A e B), as Figuras 13 (C e D) trazem os perfis de fluxo para a fração pH 9,00 primeiro lote em membrana de 0,05 μm pós centrifugação, e uma seguinte ultrafiltração em membrana de 10 kDa. Analisando a Figura 13 (C), nota-se um decaimento acentuado do fluxo de permeado na primeira hora, partindo de 5,2 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$. Após essa primeira hora de filtração, o fluxo apresentou tendência à estabilização por volta de 1,3 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$. Este fluxo pela membrana de 0,05 μm é significativamente inferior ao registrado para a microfiltração na membrana com diâmetro de poro de 0,22 μm , mesmo empregando pressão transmembrana mais elevada (0,5 bar para a membrana de 0,22 μm e 6 bar para a membrana de 0,05 μm). O fluxo na ultrafiltração em membrana de 10 kDa em processo sequencial após a centrifugação da membrana de 0,05 μm (Figura 13 (D)) apresentou decaimento mais acentuado nos 20 primeiros minutos, a partir de 14,0 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$, e então tendência à estabilização por volta de 5,0 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$. Dessa forma, é notável o aumento no fluxo de permeado na ultrafiltração de 10 kDa em relação à prévia microfiltração na membrana de 0,05 μm , o que pode ser justificado pela redução da quantidade de material particulado que já foram retirados na prévia centrifugação e microfiltração.

Tabela 3 – Fluxos iniciais e finais para micro e ultrafiltrações em membranas poliméricas.

Processo	Fluxo inicial ($\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	Fluxo final ($\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$)
P022	637,9	100,0
P022/5	1,8	0,8
SC/P005	5,2	1,3
SC/P005/10	14,0	5,0

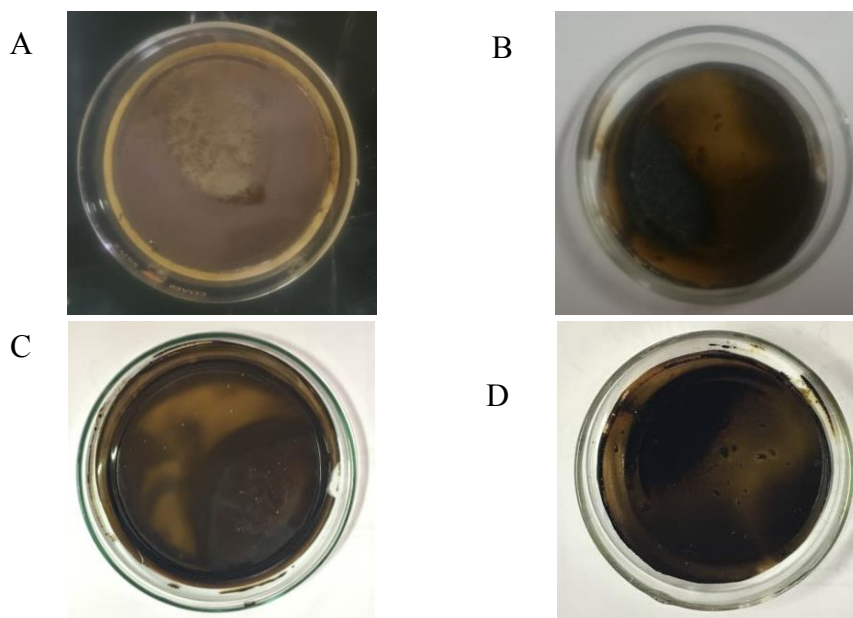
*P022 – permeado MF 0,22 μm ; P022/5 – permeado UF 5 kDa sequencial; SC – sobrenadante centrifugação; P005 – permeado MF 0,05 μm ; P005/10 – permeado UF 10 kDa sequencial.

À exceção do fluxo na membrana de 0,22 μm , todos os valores encontrados experimentalmente estão abaixo do valor de fluxo reportado por Bhattacharjee *et al.* (2006), que foi de aproximadamente 14,0 $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$ para a filtração de licor negro em membrana polimérica de triacetato de celulose com massa molecular de corte de 5 kDa, sob pressão transmembrana de 7 bar, em sistema de filtração tangencial. Isto sugere que as características da solução de alimentação, o material da membrana e o modo de operação do processo de filtração provavelmente influenciam o fluxo estável atingido.

Um dos principais mecanismos de *fouling* durante as micro e ultrafiltrações da fração líquida primeiro lote pH 9,00 em modo perpendicular (*dead-end*) foi a formação de torta, que é evidenciada pela grande deposição de material sólido na superfície da membrana, criando uma resistência adicional ao fluxo, dificultando a permeação (Kulkarni *et al.*, 1992; Eykamp, 1995). Essa formação de torta na superfície das membranas durante filtrações do tipo *dead-end* é uma característica intrínseca ao processo, sendo uma alternativa para a redução dessa formação de torta e, conseqüentemente, do bloqueio de poros, a utilização da filtração tangencial (*cross-flow*) (Hsieh, 1996).

A Figura 14 mostra como ficaram as membranas de microfiltração e ultrafiltração, após os processos de filtração avaliados. Todas as membranas poliméricas, que apresentavam uma coloração originalmente branca, ficaram com cor marrom escuro, evidenciando a deposição de lignina sobre a superfície da membrana.

Figura 14 – Aspecto visual das seguintes membranas avaliadas para filtração da fração líquida de licor negro (primeiro lote): (A) membrana de 0,22 μm , (B) membrana de 5 kDa na sequência MF 0,22 μm - UF 5 kDa, (C) membrana de 0,05 μm na sequência centrifugação – MF 0,05 μm , (D) membrana de 10 kDa sequência centrifugação – MF 0,05 μm – UF 10 kDa.



Fonte: A autora.

A Tabela 4 apresenta uma comparação do teor de sólidos secos totais e sólidos solúveis, bem como da porcentagem de remoção de sólidos nas amostras de alimentação e permeados das microfiltrações e ultrafiltrações, além do sobrenadante da centrifugação.

Tabela 4 – Características físico-químicas das amostras para as sequências MF 0,22 µm – UF 5 kDa e Centrifugação – MF 0,05 µm – UF 10 kDa.

Amostra	Sólidos totais (%)	Remoção sólidos totais (%)	Sólidos solúveis (°Bx)	Remoção de sólidos solúveis (%)
Fração líquida pH 9,0 (primeiro lote)	21,98 ^a ±0,09	-	26,30 ^a ±0,10	-
P022	21,36 ^a ±0,08	2,82	24,97 ^b ±0,06	5,06
P022/5	17,74 ^b ±1,08	19,29	24,77 ^b ±0,23	5,81
SC	21,37 ^a ±0,05	2,77	26,10 ^a ±0,27	0,76
SC/P005	17,55 ^b ±0,24	20,15	21,73 ^c ±0,59	17,38
SC/P005/10	14,58 ^c ±0,24	33,67	18,30 ^d ±0,10	30,42
Literatura	-	34,95¹	-	78,81²

¹ - Toledano, García, *et al.* (2010); ² - Bhattacharjee *et al.* (2006)

*P022 – permeado MF 0,22 µm; P022/5 – permeado UF 5 kDa sequencial; SC – sobrenadante centrifugação; SC/P005 – permeado MF 0,05 µm; SC/P005/10 – permeado UF 10 kDa sequencial.

**Letras diferentes em uma mesma coluna indicam diferença estatística significativa entre as amostras (p≤0,05).

Analisando os resultados obtidos, percebe-se que a MF 0,22 µm não reduziu a quantidade de sólidos totais e diminuiu os sólidos solúveis em apenas 5% (P022). A ultrafiltração sequencial após a filtração na membrana de 0,22 µm, em membrana de 5 kDa, reduziu significativamente a quantidade de sólidos totais, 17%, mas não foi eficiente para a retenção de sólidos solúveis (P022/5). Comparando os dados de sólidos da fração líquida pH 9,00 (primeiro lote) com o permeado da ultrafiltração em membrana de 5 kDa (P022/5), tem-se uma eficiência total de remoção de sólidos totais de 19% e 6% de sólidos solúveis. Já para a outra sequência de filtração com a membrana de 0,05 µm, a centrifugação não foi eficaz nem para remoção de sólidos totais, nem para a de sólidos solúveis (SC). A MF 0,05 µm reduziu a massa de sólidos totais em 20%, mas não foi muito eficiente na remoção de sólidos solúveis (SC/P005), diferentemente da UF 10 kDa que reduziu os sólidos totais e solúveis em aproximadamente 17% (SC/P005/10). A eficiência de remoção considerando toda a sequência de operações Centrifugação – MF 0,05 µm – UF 10 kDa foi de 34% de sólidos totais e 30% de sólidos solúveis. Isto mostra que a redução, em termos mássicos, obtida com a sequência de processos empregada Centrifugação – MF 0,05 µm – UF 10 kDa é quase o dobro da obtida para a primeira sequência de procedimentos testada (MF 0,22 µm – UF 5 kDa). Assim, embora a membrana de 10 kDa seja mais aberta que a membrana de 5 kDa, a microfiltração pela

membrana de 0,05 μm contribuiu de maneira mais significativa para a redução de sólidos que a membrana de 0,22 μm .

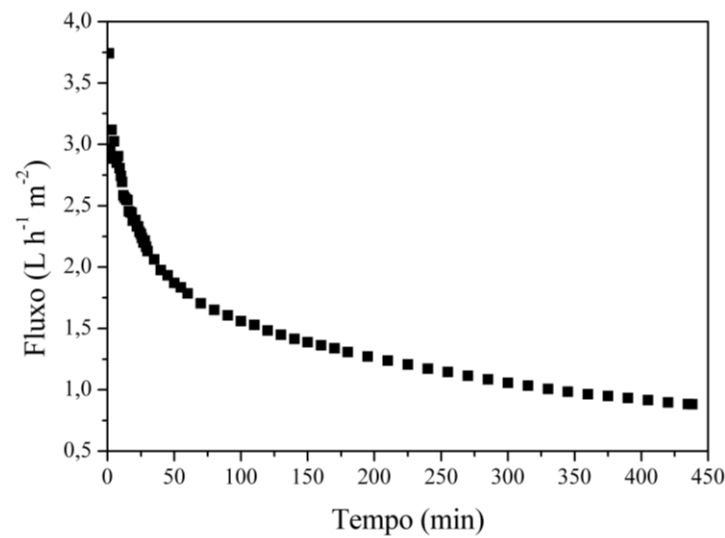
Toledano, García, *et al.* (2010) realizaram uma ultrafiltração de licor negro em membrana cerâmica de 5 kDa e observaram uma redução em sólidos solúveis de 10,3 para 6,7%. Bhattacharjee *et al.* (2006) também realizaram filtração sequencial do licor negro e observaram redução em sólidos totais de 11,8 a 9,5 g L⁻¹ depois de uma microfiltração em membrana polimérica de 0,45 μm e para 2,5 g L⁻¹ após ultrafiltração em membrana polimérica de 5 kDa operadas em módulo de disco rotativo. Assim, apesar dos estudos anteriores relatados na literatura terem atingindo relativa alta retenção de sólidos pelas membranas, a corrente de alimentação era mais diluída em sólidos totais e as condições de operação eram diferentes, assim como o material de composição das membranas. Entretanto, melhoramentos adicionais devem ser feitos nesse processo, com o objetivo de aumentar a eficiência de separação das membranas, bem como o fluxo de permeado.

4.1.2 Ultrafiltrações em membranas comerciais poliméricas em sistema cross-flow

Visando mitigar a formação de torta na superfície da membrana e consequentemente o bloqueio de fluxo, foi realizada a filtração tangencial (*cross-flow*) da fração líquida pH 9,00 (primeiro lote) e da solução de lignina em pó (47 g L⁻¹) a título de comparação.

O gráfico do fluxo de permeado pelo tempo de filtração obtido para a ultrafiltração tangencial da fração pH 9,00, após centrifugação, em membrana plana de 5 kDa é apresentado na Figura 15. Analisando a figura, nota-se um decaimento acentuado do fluxo nas primeiras 2 h de filtração, partindo de um fluxo de 3,7 L h⁻¹ m⁻². Após esse tempo, o fluxo apresentou tendência à estabilização em, aproximadamente, 0,9 L h⁻¹ m⁻². O processo de filtração em *cross-flow* praticamente não aumentou o fluxo de permeado, comparado ao fluxo do processo *dead-end* sequencial (Microfiltração 0,22 μm – Ultrafiltração 5 kDa), de 0,8 para 0,9 L h⁻¹ m⁻², apesar de a carga de material sólido alimentado sobre a membrana de 5 kDa no módulo *cross-flow* ser estatisticamente igual ao da filtração sequencial.

Figura 15 – Fluxo de permeado por tempo em filtração tangencial em membrana de 5 kDa após centrifugação com a fração líquida de lignina pH 9,00 (primeiro lote).

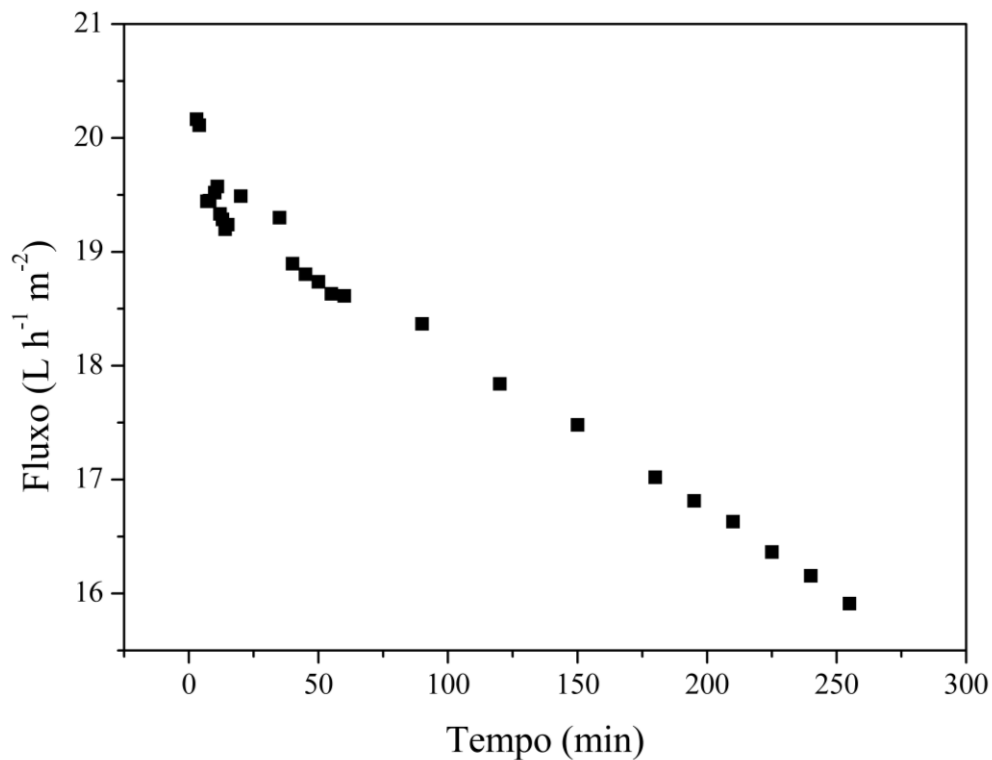


Fonte: A autora.

Em um estudo, Wallberg *et al.* (2003) realizaram ultrafiltração do licor negro em membrana polimérica de 4 kDa, e observaram um fluxo, sob pressão transmembrana de 7 bar e temperatura de 60°C de, aproximadamente, 90,0 L h⁻¹ m⁻². Bhattacharjee *et al.* (2006) reportaram um fluxo de 14,0 L h⁻¹ m⁻² para a ultrafiltração do licor negro em membrana de triacetato de celulose com massa molecular de corte de 5 kDa após pré-tratamento em membrana de microfiltração de 0,45 µm. Assim, apesar dos trabalhos encontrados na literatura terem atingido fluxos de ultrafiltração mais elevados, as características da solução de alimentação e as condições de operação do processo de filtração provavelmente influenciaram no valor de fluxo estabilizado alcançado.

A seguir é apresentado na Figura 16 o perfil do fluxo de filtração encontrado para a ultrafiltração, também em membrana polimérica com massa molecular de corte de 5 kDa, para solução preparada com lignina em pó (fração sólida) em meio básico, em concentração igual à da fração pH 9,00 (primeiro lote), descrito acima. Nota-se que, apesar do gráfico não apresentar o fluxo estabilizado para o fator de concentrado estipulado, o fluxo final registrado de, aproximadamente 16,0 L h⁻¹ m⁻², é quase 18 vezes superior ao fluxo da fração pH 9,00. Esse resultado evidencia que os demais compostos presentes na fração líquida têm fator impactante no fluxo de filtração.

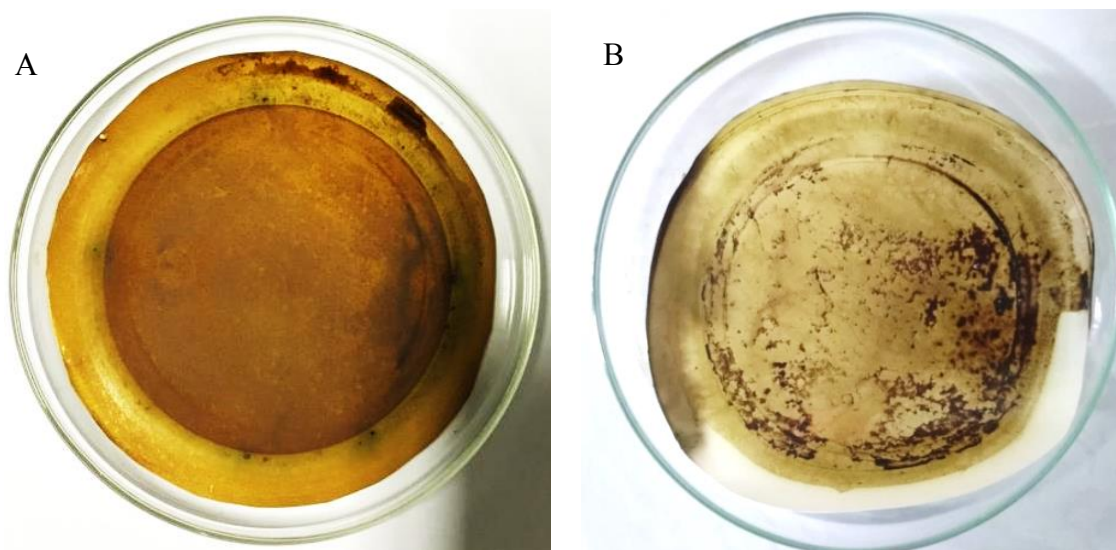
Figura 16 – Fluxo de filtração para solução de lignina em pó com concentração de 47 g L^{-1} em membrana de 5 kDa.



Fonte: A autora.

A Figura 17 mostra o aspecto visual da membrana após a filtração da fração líquida pH 9,00 e da solução de lignina em pó (fração sólida). Pela figura, percebe-se que mesmo utilizando o processo de filtração tangencial (*cross-flow*), ainda ocorreu a formação de torta na superfície da membrana, mas em proporção reduzida, se comparado à filtração perpendicular (*dead-end*) (Figura 13 (B)), provavelmente pela baixa velocidade de *cross-flow* empregada. Além disso, a formação de torta acontece principalmente para a fração pH 9,00, visto que na Figura 17 – B, a quantidade de torta é bastante diminuída, se comparada a Figura 17 – A, justificando assim o maior fluxo, como verificado na Figura 16.

Figura 17 – Aspecto visual da membrana de 5 kDa em módulo *cross-flow* para as seguintes alimentações: (A) fração líquida pH 9(primeiro lote) previamente centrifugada), (B) solução da lignina em pó com concentração de 47 g L⁻¹.



Fonte: A autora.

A Tabela 5 apresenta a comparação do teor de sólidos secos totais, sólidos solúveis, concentração de lignina e EC₅₀ para atividade antioxidante com radical DPPH para as amostras da ultrafiltração.

Tabela 5 Características físico-químicas das amostras tratadas em *cross-flow* com membrana polimérica de 5kDa.

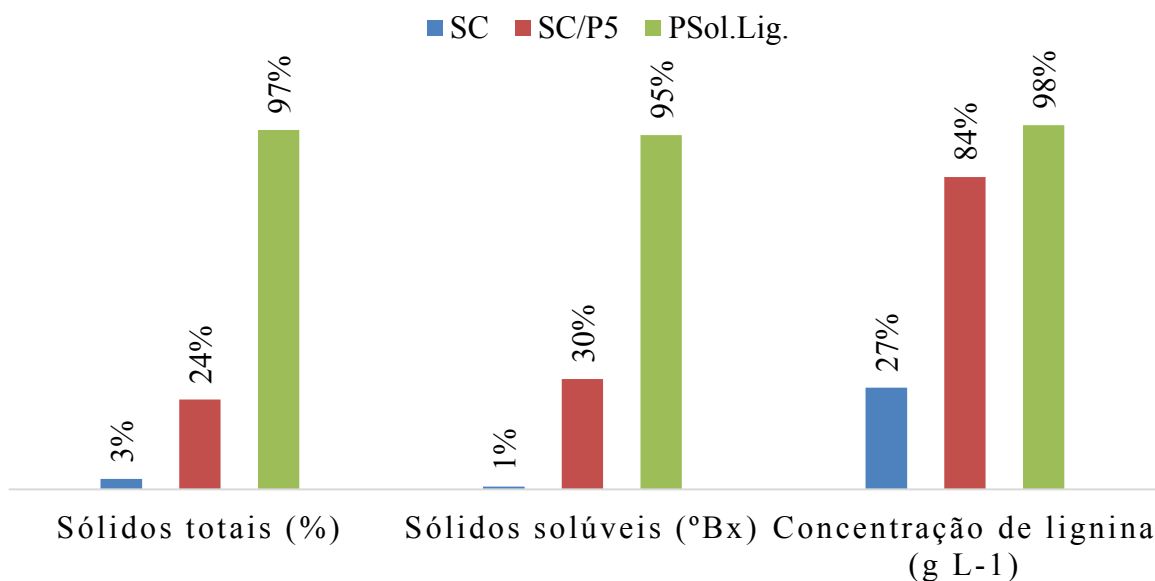
Amostra	Sólidos totais (%)	Sólidos solúveis (°Bx)	Concentração de lignina (g L ⁻¹)	EC ₅₀ (mg L ⁻¹)
Fração pH 9,00 primeiro lote	21,98 ^a ±0,09	26,30 ^a ±0,10	46,96 ^a ±0,05	82,48 ^a ±1,00
SC	21,37 ^a ±0,05	26,10 ^a ±0,27	34,12 ^b ±0,12	83,90 ^a ±1,21
SC/P5	16,67 ^b ±0,02	18,50 ^b ±0,10	7,49 ^c ±0,01	90,08 ^b ±1,76
Sol. Lignina	4,78 ^c ±0,04	8,53 ^c ±0,06	46,99 ^a ±0,22	-
PSol.Lig.	0,16 ^d ±0,01	0,4 ^d ±0,00	0,95 ^d ±0,00	-

*SC – sobrenadante centrifugação; P5 – permeado UF 5 kDa *cross-flow*; Sol. Lignina: solução de lignina em pó; PSol.Lig: permeado ultrafiltração da solução de lignina em pó.

**Letras diferentes em uma mesma coluna indicam diferença estatística significativa entre as amostras (p≤0,05).

A Figura 18 mostra graficamente os percentuais de redução das propriedades físico-químicas analisadas do SC, SC/P5, e do PSol.Lig. em relação às suas alimentações.

Figura 18 – Gráfico de barras dos percentuais de redução das propriedades físico-químicas analisadas do SC, SC/P5, e do PSol.Lig. em relação às suas alimentações.



*SC – sobrenadante centrifugação; P5 – permeado UF 5 kDa *cross-flow*; Sol. Lignina: solução de lignina em pó; PSol.Lig: permeado ultrafiltração da solução de lignina em pó.

Fonte: A autora.

Os resultados obtidos mostram que apesar de a centrifugação não reduzir os sólidos totais, concentração eficiente EC_{50} , que corresponde à concentração da amostra que reduziu em 50% a concentração inicial do radical DPPH empregado na análise, nem os sólidos solúveis, foi responsável pela redução de 27% da concentração de lignina. Em contrapartida, o permeado SC/P5 teve redução de: 24% em porcentagem de sólidos totais, 30% em sólidos solúveis e 84% em concentração de lignina. A concentração de lignina no concentrado foi calculada por um simples balanço de massa, conforme Equação 10, chegando a um valor de 49,01 g L⁻¹.

Toledano, García, *et al.* (2010) obtiveram uma redução em sólidos solúveis de 10,3 para 6,7% para ultrafiltração de licor negro em membrana cerâmica de 5 kDa. Bhattacharjee *et al.* (2006) realizaram filtração sequencial do licor negro e observaram redução em sólidos totais de 11,8 a 9,5 g L⁻¹ depois de uma microfiltração em membrana polimérica de 0,45 µm e de 9,5 para 2,5 g L⁻¹ após ultrafiltração em membrana polimérica de 5 kDa. Assim, nota-se que a filtração da fração pH 9,00 em membrana polimérica de 5 kDa foi mais eficiente para a remoção de sólidos totais, solúveis e lignina que os dados encontrados na literatura.

Utilizando a Equação 7 é possível calcular o coeficiente de rejeição da membrana para lignina que é igual a 0,84. Jönsson *et al.* (2008) realizaram filtração de licor negro em membrana cerâmica com massa molecular de corte de 15 kDa e observaram redução na

concentração de lignina de 59,0 para 54,0 g L⁻¹, levando a um coeficiente de rejeição de 0,08. Já Bhattacharjee *et al.* (2006), conseguiram uma retenção de 75% para ultrafiltração de licor negro em membrana cerâmica de 5 kDa. Assim, mesmo trabalhando com uma membrana apenas três vezes mais fechada que a utilizada por Jönsson *et al.* (2008), o coeficiente de rejeição obtido neste trabalho foi 10 vezes superior ao relatado pelos autores, e bastante próximo do reportado por Bhattacharjee *et al.* (2006), apesar das diferenças nas propriedades da corrente de alimentação e das condições de operação da filtração.

A amostra SC/P5 ainda teve aumento de aproximadamente 10% na concentração eficiente, EC₅₀. Esse aumento na EC₅₀ era esperado, uma vez que a lignina é o composto fenólico de interesse e quanto menor a concentração dessa substância na solução, maior será a concentração necessária para reduzir a concentração inicial do radical DPPH (Aminzadeh *et al.*, 2018).

No trabalho de Aminzadeh *et al.* (2018), os autores realizaram uma ultrafiltração de solução de lignina em pó 10% (m/m) em hidróxido de sódio 5% (m/m) em membrana cerâmica de 1 kDa e, analisando a atividade antioxidante da lignina em pó e da fração de baixo peso molecular, encontraram valores de EC₅₀ de 23,7 e 32,8 mg L⁻¹, respectivamente. Assim, embora os valores encontrados pelos autores sejam menores do que os obtidos neste trabalho, ressalta-se a diferença na concentração de lignina alimentada no sistema, bem como a diferença das condições operacionais, em termos de massa molecular de corte.

Em relação à filtração com a solução de lignina em pó (47 g L⁻¹), obteve-se redução no permeado de 97% em sólidos secos totais, 95% em sólidos solúveis e 98% em concentração de lignina. Assim, o coeficiente de rejeição da membrana pela Equação 7 é igual a 0,98, valor bastante elevado, e acima do encontrado por Bhattacharjee *et al.* (2006) para ultrafiltração de licor negro em membrana cerâmica de 5 kDa. Ademais, comparando a carga sólida alimentada nas duas ultrafiltrações avaliadas nesta seção nota-se que a fração pH 9,00 apresentou teor de sólidos cerca de quatro vezes superior à solução de lignina em pó.

4.2 Processos de ultrafiltração *cross-flow* em membrana cerâmica comercial tubular de 20 kDa

Nesta seção estão descritos os resultados obtidos para as filtrações em módulo de filtração tangencial (*cross-flow*), todos utilizando membrana cerâmica tubular com massa molecular de corte de 20 kDa.

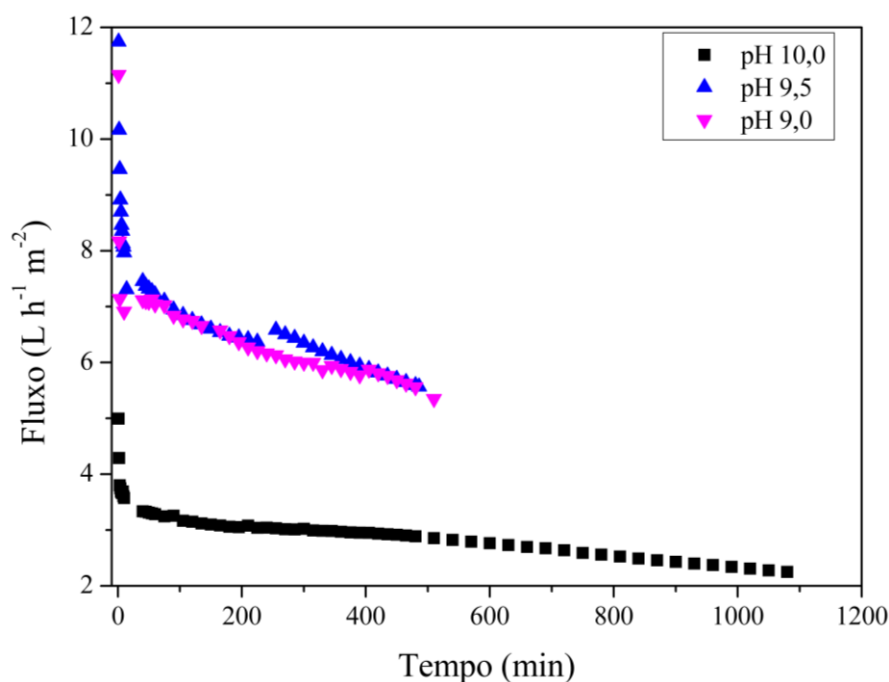
Neste momento, optou-se pela troca das membranas poliméricas testadas até então para membrana cerâmica, devido ao maior fluxo de permeado através da membrana, como reportado na literatura por Arkell *et al.* (2014), da maior hidrofiliabilidade do material de composição da mesma, além de maior durabilidade em operação, pontos bastante relevantes para aplicação do processo de separação por membranas para a indústria de papel e celulose, apesar do alto custo de aquisição (Jönsson *et al.*, 2008).

4.2.1 Processos de ultrafiltração *cross-flow* em membrana cerâmica comercial de 20 kDa com frações líquidas pH 9,00, 9,50 e 10,00 (segundo lote)

Os experimentos foram conduzidos com o objetivo de identificar a influência do pH da solução de alimentação e, conseqüentemente, a concentração de lignina, no valor de fluxo estabilizado para filtração em membrana de UF com massa molecular de corte de 20 kDa. A Figura 19 apresenta os perfis dos fluxos de filtração para os quatro diferentes valores de pH da solução de alimentação testados.

O tempo de filtração das soluções foi diferente, uma vez que o fator de concentração tinha sido previamente fixado e igual a 2,0. Os valores iniciais de fluxo foram 11,1, 11,7 e 5,0 L h⁻¹ m⁻², e os finais foram de 5,4, 5,5 e 2,2 L h⁻¹ m⁻² para os pH's 9,00, 9,50 e 10,00, respectivamente (Figura 18). Dessa forma, nota-se que praticamente não houve diferença no fluxo final estabilizado quando se compara as frações de pH 9,50 e 9,00. Já a fração líquida pH 10,00 foi a solução que apresentou o menor fluxo estabilizado de permeado, dentre todos os testados. Este fato pode ser atribuído à carga de material orgânico presente na alimentação.

Figura 19 – Fluxos de permeado para as frações pH 9,00; 9,50; e 10,00.



Fonte: A autora.

No trabalho de Arkell *et al.* (2014) foi obtido fluxo médio de $184 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para a ultrafiltração de licor negro em membrana cerâmica com massa molecular de corte de 20 kDa a temperatura constante de 90°C . Assim, apesar de constar na literatura fluxo de permeado bem mais elevado para membrana cerâmica de mesmo corte molecular, a diferença na temperatura de operação e nas características da solução de alimentação, principalmente, no que tange a concentração de lignina, devem ser levadas em consideração.

O fluxo de água MilliQ na membrana de 20 kDa, na pressão de operação (5,0 bar) antes e após as filtrações das soluções são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Fluxo de água MilliQ na membrana 20 kDa para frações pH 9,00, 9,50, e 10,00 (segundo lote).

pH	Fluxo membrana limpa ($\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	Fluxo membrana suja ($\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	Porcentagem de <i>fouling</i> (%)
9,00 (segundo lote)	$347,17 \pm 6,21$	$235,97 \pm 8,53$	32,02
9,50	$324,00 \pm 0,39$	$220,86 \pm 6,77$	31,83
10,00	$321,71 \pm 5,37$	$190,05 \pm 7,36$	40,93

Como esperado, o fluxo de água após as filtrações foi menor do que o medido para a membrana limpa, já que durante a filtração ocorre a deposição de partículas nos poros da membrana bloqueando/reduzindo o fluxo permeado. Além disso, observou-se que o processo de limpeza da membrana foi eficaz, uma vez que a perda em fluxo de água para a membrana limpa foi de no máximo 7%, comparando o fluxo pH 9,00 (segundo lote) com pH 9,50, e que a solução que provocou maior bloqueio dos poros, foi a solução pH 10,00, evidenciado pelo menor fluxo de água para a membrana suja, e consequentemente pela porcentagem de *fouling*. Dessa forma, pode-se ainda associar a porcentagem de *fouling* calculada para cada fração testada com o fluxo de permeado, sendo inversamente proporcionais, quanto maior o *fouling* menor o fluxo de permeado.

A Tabela 7 apresenta as características físico-químicas para as amostras da ultrafiltração. A Figura 20 mostra os percentuais de redução de algumas propriedades físico-químicas analisadas para o P9, P9,5 e P10 em relação às suas respectivas alimentações, com base nos resultados apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Características físico-químicas das amostras das frações líquidas pH 9,00, 9,50 e 10,00 (segundo lote).

Amostra	Sólidos totais (%)	Sólidos solúveis (°Bx)	Concentração de lignina (g L ⁻¹)	Mn (Da)	Mw (Da)	PD
A9 (2º lote)	24,77 ^a ±0,06	28,90 ^a ±0,10	107,59 ^a ±0,46	1049 ^a ±3,54	1866 ^a ±12,73	1,78 ^a ±0,01
P9	19,16 ^b ±0,15	22,07 ^b ±0,06	17,97 ^b ±0,59	790 ^b ±1,41	1208 ^d ±14,14	1,53 ^c ±0,01
A9,5	25,50 ^a ±0,62	31,73 ^c ±0,15	114,23 ^c ±0,70	1242 ^a ±31,82	2440 ^b ±91,92	1,97 ^b ±0,02
P9,5	17,52 ^c ±1,07	22,07 ^b ±0,06	57,64 ^d ±0,45	816 ^b ±1,41	1296 ^d ±12,73	1,59 ^d ±0,01
A10	27,95 ^d ±0,09	37,90 ^d ±0,10	127,98 ^e ±0,51	1120 ^a ±10,61	2179 ^c ±7,78	1,95 ^b ±0,01
P10	20,15 ^{b,e} ±0,26	25,10 ^e ±0,00	43,47 ^f ±0,33	841 ^b ±9,19	1372 ^d ±24,46	1,63 ^d ±0,01

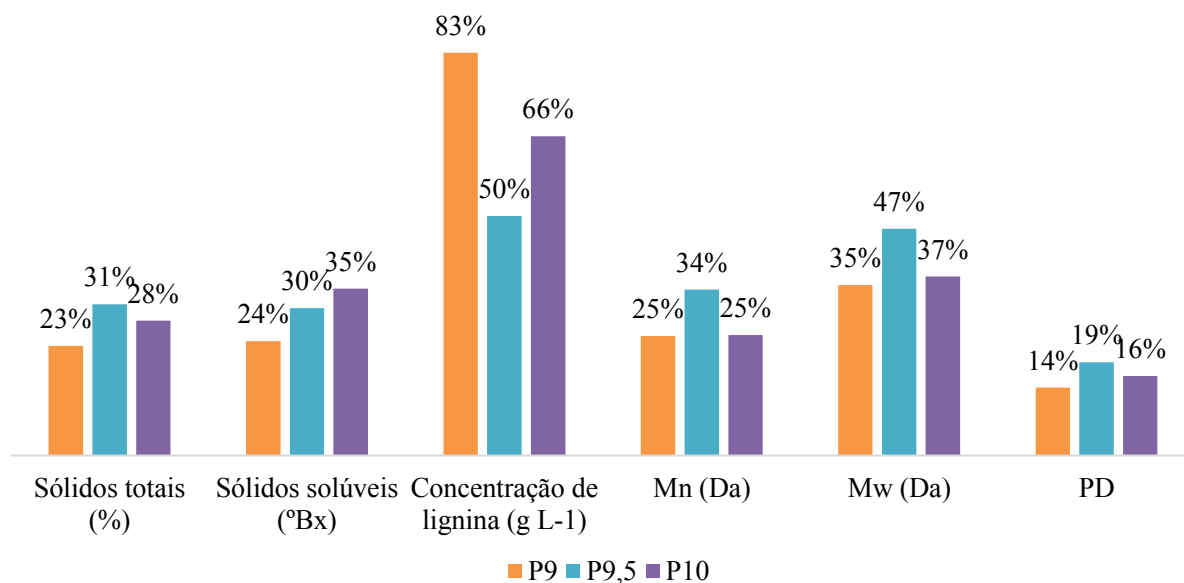
Amostra	EC ₅₀ (mg L ⁻¹) - DPPH	EC ₅₀ (mg L ⁻¹) - ABTS	L*	a*	b*
A9 (2º lote)	243,68 ^a ±5,25	940,33 ^a ±0,97	0,03 ^a ±0,00	0,00 ^a ±0,05	0,03 ^a ±0,04
P9	177,20 ^b ±3,24	254,02 ^b ±0,18	20,88 ^b ±0,07	30,81 ^b ±0,01	35,94 ^b ±0,14
A9,5	153,88 ^c ±0,88	754,90 ^c ±0,99	0,01 ^a ±0,01	-0,02 ^a ±0,01	-0,03 ^a ±0,10
P9,5	222,46 ^d ±1,66	981,42 ^d ±1,41	7,23 ^c ±0,03	25,34 ^c ±0,06	12,47 ^c ±0,05
A10	191,04 ^e ±1,97	634,29 ^e ±0,65	0,00 ^a ±0,00	0,00 ^a ±0,00	0,00 ^a ±0,00
P10	233,42 ^{a,d} ±2,69	549,94 ^f ±0,51	1,33 ^d ±0,03	6,54 ^d ±0,03	2,24 ^d ±0,04

*A9 – alimentação fração pH 9,00 (segundo lote); P9 – permeado UF 20 kDa pH 9,00 (segundo lote); A9,5 – alimentação fração pH 9,50; P9,5 – permeado UF 20 kDa pH 9,50; A10 – alimentação fração pH 10,00; P10 – permeado UF 20 kDa pH 10,00.

Mn – massa molecular média em número; Mw – massa molecular média; PD – polidispersividade.

**Letras diferentes em uma mesma coluna indicam diferença estatística significativa entre as amostras (p≤0,05).

Figura 20 – Gráfico de barras dos percentuais de redução das propriedades físico-químicas analisadas do P9, P9,5 e P10 em relação às suas respectivas alimentações.



Fonte: A autora.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8 e na Figura 20, todas as ultrafiltrações das frações pH 9,00, 9,50 e 10,00 (segundo lote) foram eficientes para a remoção de sólidos secos totais, sólidos solúveis, lignina e compostos que conferem cor à solução. A fração pH 9,00 mostrou redução de 23% em sólidos secos, 24% em sólidos solúveis e 83% em concentração de lignina. A concentração de lignina no concentrado (C9) foi obtida pela Equação 10, e é igual a 197,21 g L⁻¹. Além disso, P9 se mostrou uma solução mais clara, mais vermelha e mais amarela que a solução A9. A fração pH 9,50 apresentou redução de 31% em sólidos secos totais, 35% em sólidos solúveis e 50% em concentração de lignina. Assim como o P9, a amostra P9,5 é mais clara, mais vermelha e mais amarela que a A9,5. A concentração de lignina no concentrado (C9,5) foi também obtida pela Equação 10 e é igual a 170,81 g L⁻¹. Foi registrada redução de 28% em sólidos totais, 34% em sólidos solúveis e 66% em concentração de lignina para a fração pH 10,00. Apesar da análise colorimétrica ter detectado P10 como solução mais clara, mais vermelha e mais amarela que a A10, nota-se que a variação total de cor é bem menor do que a registrada, por exemplo, para o conjunto de amostra A9 e P9. Determinando a concentração de lignina no concentrado (C10), Equação 10, tem-se uma concentração de 212,49 g L⁻¹. De todas as soluções testadas a solução pH 9,50 foi a que obteve menor redução em concentração de lignina e maior concentração final no permeado. Isto pode estar de certa forma relacionado às frações de lignina presentes na solução antes da ultrafiltração.

Buscando referências na literatura é possível encontrar o trabalho de Toledano, García, *et al.* (2010) que observaram redução no teor de sólidos solúveis de 10,3 para 9,48%, diminuição de 8%, para ultrafiltração de licor negro em membrana cerâmica de 15 kDa. Bhattacharjee *et al.* (2006) fizeram filtração sequencial do licor negro e observaram redução em sólidos totais de 11,8 a 9,5 g L⁻¹ depois de uma microfiltração em membrana polimérica de 0,45 µm e para 2,5 g L⁻¹, diminuição total equivalente a 78%, após ultrafiltração em membrana polimérica de 5 kDa operadas em módulo de disco rotativo. Arkell *et al.* (2014) conseguiram uma redução em concentração de lignina de 63,8 para 57,6 g L⁻¹ e de sólidos totais de 183 para 176 g L⁻¹ para ultrafiltração de licor negro em membrana cerâmica de 20 kDa. Assim, embora os resultados experimentais deste estudo apresentem fluxos inferiores aos reportados na literatura, ressalta-se a alta eficiência do processo para remoção de sólidos totais, sólidos solúveis e lignina e também a discrepância dentre os valores encontrados no próprio referencial teórico para as características aqui avaliadas.

O coeficiente de rejeição da membrana para as diferentes soluções testadas, sendo igual a: 0,83, 0,50 e 0,66 para o tratamento das soluções pH 9,00, 9,50 e 10,00 do segundo lote, respectivamente. Tomando mais uma vez como referência o trabalho de Arkell *et al.* (2014), os autores executaram nanofiltração de licor negro em membrana cerâmica com massa molecular de corte de 1 kDa e conseguiram retenção de 80%. Já Wallberg *et al.* (2003), reportaram retenção de lignina de cerca de 43% para ultrafiltração de licor negro Kraft em membrana tubular polimérica de 20 kDa, e de 80% em membrana tubular polimérica de 4 kDa. Para ultrafiltração de licor negro em membrana cerâmica tubular com sete canais e massa molecular de corte de 15 kDa, Wallberg e Jönsson (2006) encontraram uma retenção de lignina de 20%. Dessa forma, os coeficientes de rejeição obtidos neste trabalho para as soluções pH 9,50 e 10,00 foram valores dentro da média de retenção de lignina reportados na literatura. Entretanto, o coeficiente de rejeição encontrado para a solução pH 9,00 está bem acima dos reportados por Wallberg *et al.* (2003) e Wallberg e Jönsson (2006) para as membranas de 20kDa e 15 kDa, respectivamente, se aproximando mais da retenção encontrada para membranas mais fechadas de 1 kDa e 4 kDa, como descrito nos estudos de Arkell *et al.* (2014) e Wallberg *et al.* (2003), respectivamente.

Analisando os resultados da cromatografia de permeação em gel (GPC) tem-se os valores de massa molecular numérica média (Mn) e massa molecular média (Mw), e a razão entre essas duas grandezas é chamada de polidispersividade (PD), que mostra o quão variado são os tamanhos das moléculas medidas (Viéville *et al.*, 2011). Assim, quanto mais próximo de

1,00 a polidispersividade mais homogêneo é o tamanho das moléculas. Dessa forma, tem-se que a M_n e M_w das alimentações testadas eram relativamente próximas, sendo a maior massa molecular média encontrada para a fração pH 9,5 e a menor para pH 9,0. Quando se compara os valores M_n e M_w para os permeados das frações, P9, P9,5 e P10, P9 apresentou também os menores valores de massa, enquanto a amostra P10 mostrou os maiores valores de massa molecular média. Ressalta-se ainda que os valores de massa molecular média obtidas para todas as frações (alimentação e permeado) estão consideravelmente abaixo da massa de corte da membrana que era de 20 kDa, assim como foi encontrado nos trabalhos de Toledano, Serrano, *et al.* (2010), mostrando que a geometria do poro da membrana pode ter tido influência para o fracionamento desse composto.

Com relação à polidispersividade, PD, nota-se que a PD das amostras de permeado para todas as frações testadas são mais baixas, o que indica alta fração de baixo peso molecular, ou seja, amostras com peso mais homogêneo. A baixa polidispersividade pode ser relacionada com a possibilidade de formar ligações C-C entre unidades, esse tipo de ligação está associado ao C5 do anel aromático que envolvem as unidades do tipo guaiacila e siringila. As unidades guaiacila são capazes de formar esse tipo de ligação, então matérias primas com alta quantidade de unidades guaiacila devem apresentar frações de alto peso molecular. Isso já não é possível com as unidades siringila, uma vez que apresentam as posições C3 e C5 substituídas com grupos metoxilas, então matérias-primas com alta quantidade de unidades siringila devem apresentar frações de baixo peso molecular (Gonçalves e Benar, 2001; Toledano, García, *et al.*, 2010; Toledano, Serrano, *et al.*, 2010). Todos os valores de polidispersividade encontrados estão abaixo dos reportados por Toledano, Serrano, *et al.* (2010).

Relacionando as massas (M_n e M_w) com o fluxo de permeado, as frações pH 9,0 e 9,5 que apresentaram menor massa molecular média no permeado, P9 e P 9,5, foram as frações que apresentaram maior fluxo de filtração, apesar da alimentação A9,5 apresentar a maior massa molecular média.

A Tabela 7 mostra ainda os resultados de atividade antioxidante em termos de concentração eficiente EC_{50} , que corresponde à concentração da amostra necessária para reduzir em 50% a concentração inicial do radical empregado na análise. Comparando a atividade antioxidante com a concentração de lignina nas amostras, nota-se que essas propriedades não estão diretamente relacionadas, uma vez que concentrações baixas de lignina apresentaram, por vezes, atividade antioxidante mais altas que as detectadas para soluções de alta concentração. Esta diferença pode ser atribuída ao poder antioxidante da fração de lignina extraída com o

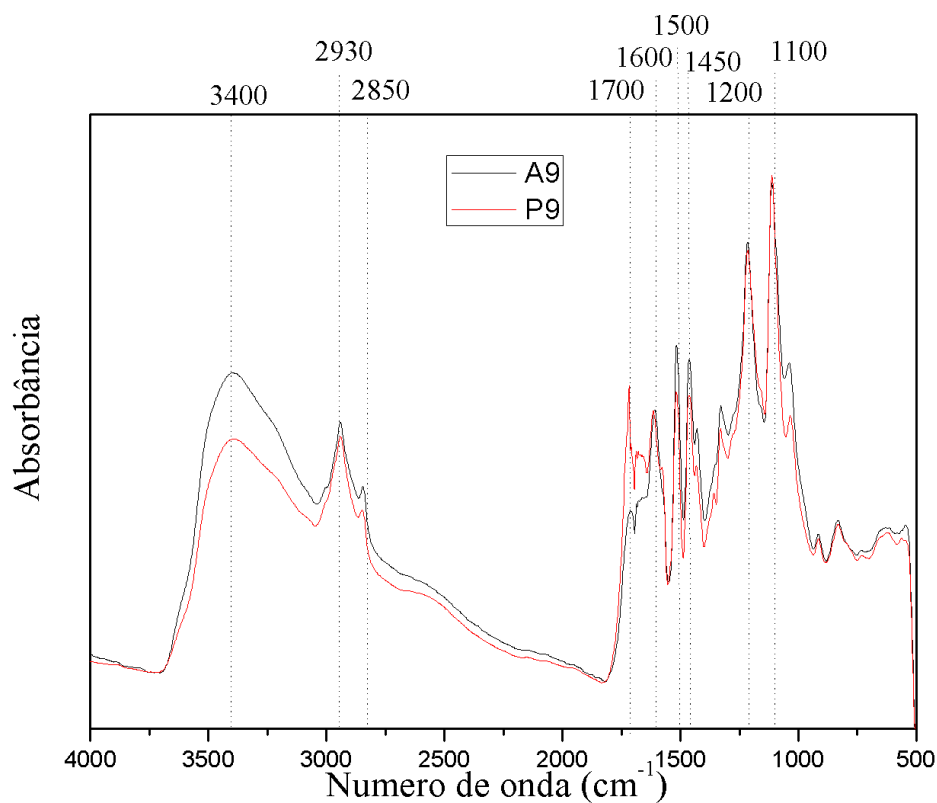
processo de ultrafiltração aplicado. Assim, apesar de não ter correlação direta com concentração de lignina, os resultados obtidos para captura de radical DPPH e ABTS foram consistentes para cada amostra analisada, diferentemente do encontrado por Aminzadeh *et al.* (2018).

No trabalho de Aminzadeh *et al.* (2018), os autores realizaram uma ultrafiltração de solução de lignina em pó 10% em membrana cerâmica de 1 kDa e analisando a atividade antioxidante da lignina em pó e da fração de baixo peso molecular encontraram valores de EC_{50} de 23,7 e 32,8 mg L⁻¹, respectivamente, para o radical DPPH e de 5,5 e 3,9 mg L⁻¹, respectivamente, para o radical ABTS. Assim, os valores encontrados pelos autores se mostram distantes dos encontrados experimentalmente neste trabalho. Contudo, ressalta-se a diferença das propriedades da solução de alimentação, bem como a diferença das condições operacionais, principalmente em relação à massa molecular de corte da membrana.

Pela análise colorimétrica as amostras de permeado se mostraram mais claras que suas respectivas alimentações (maiores valores de L^*), sendo que P9 foi o mais clarificado. Todas as frações alimentadas tinham cor estatisticamente equivalentes e eram negras ($L \simeq 0,00$). Além disso, a cor de todos os permeados foi mais vermelha e mais amarela, segundo as coordenadas de cor a^* e b^* , respectivamente.

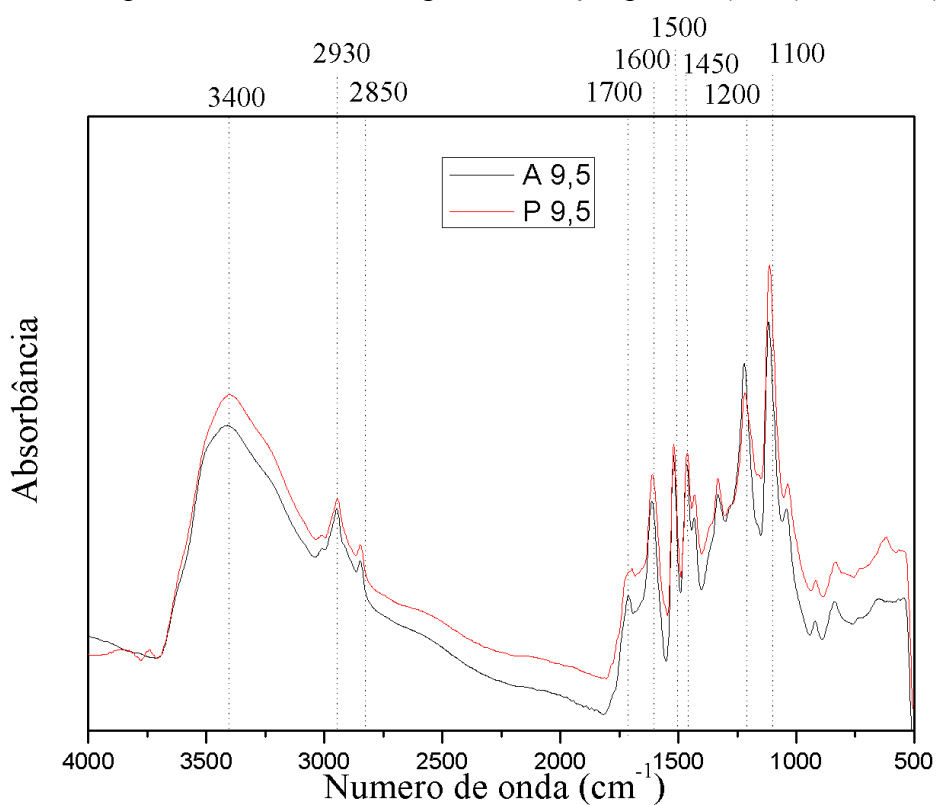
Os espectros de FTIR-ATR obtidos para as ligninas precipitadas das frações pH 9,00, 9,50 e 10,00 e seus permeados são apresentados nas Figuras 21, 22 e 23, respectivamente. É possível identificar nos espectros de lignina as seguintes estruturas: grupos OH alifáticos e fenólicos (3400 cm⁻¹), estiramento de ligação C-H em grupos metil e metileno (2940-2820 cm⁻¹), estiramento de carbonilas em grupos cetônicos conjugados e grupos carboxílicos (1715-1700 cm⁻¹), vibrações do esqueleto aromático (1600-1425 cm⁻¹), anel de siringila com estiramento de ligação C-O (1200 cm⁻¹), deformações em plano da ligação C-H de guaiacila e siringila (1100 cm⁻¹) (Lin e Dence, 1992; Toledano, García, *et al.*, 2010; Toledano, Serrano, *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010; Ponomarenko *et al.*, 2014; Yan *et al.*, 2015). Comparando os espectros obtidos experimentalmente com os encontrados na literatura nota-se grande semelhança, sendo possível detectar a presença dos principais picos de ligação característicos normalmente encontrados em lignina (Toledano, García, *et al.*, 2010; Toledano, Serrano, *et al.*, 2010; Ponomarenko *et al.*, 2014).

Figura 21 – Espectro FTIR-ATR de lignina da fração pH 9,0 (A9) e de seu permeado (P9).



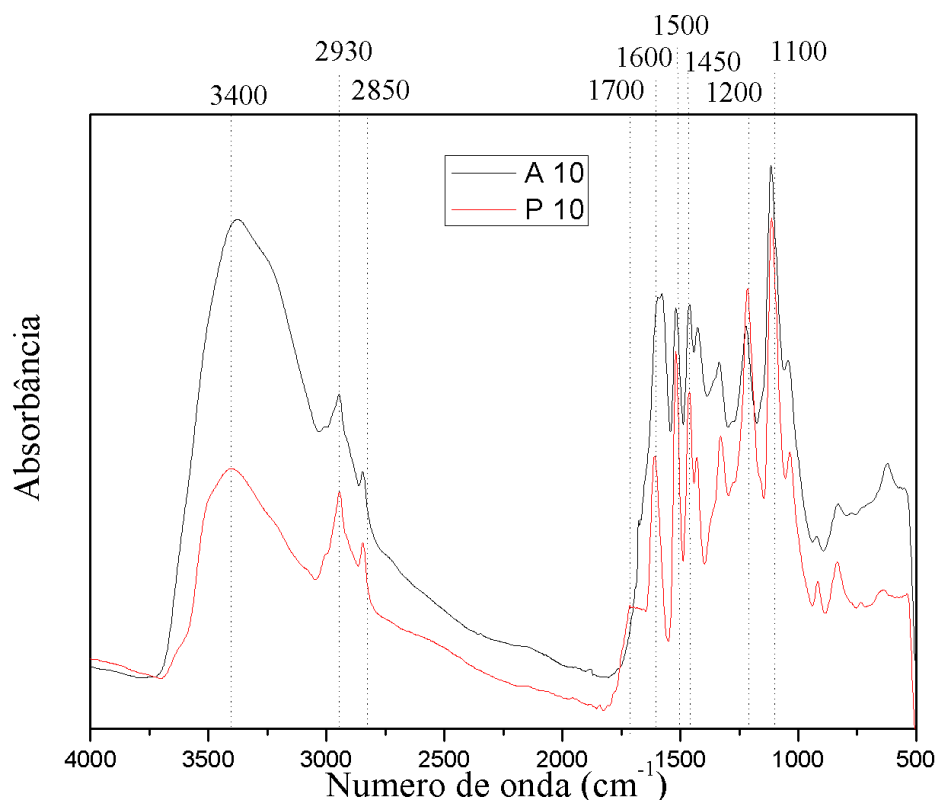
Fonte: A autora.

Figura 22 – Espectro FTIR-ATR de lignina da fração pH 9,5 (A9,5) e de seu (P9,5).



Fonte: A autora.

Figura 23 – Espectro FTIR-ATR de lignina da fração pH 10,0 (A10) e de seu (P10).



Fonte: A autora.

Analisando os espectros de FTIR-ATR é possível perceber uma clara diferença de intensidade na absorbância entre as alimentações e seus respectivos permeados. Na Figura 21 nota-se também a ausência de pico no número de onda 1700 cm^{-1} no espectro da alimentação A9, característico do estiramento de carbonilas em grupos cetônicos conjugados e grupos carboxílicos, embora seja perceptível a presença do mesmo no P9. Além disso, A9 teve maior intensidade em 3400 cm^{-1} , mostrando que a amostra da alimentação tem mais hidroxilas que a de seu permeado.

Avaliando a Figura 22 é ausente em P9,5 o pico no número de onda 1700 cm^{-1} , apesar de estar presente em A9,5, e que A9,5 apresentou menor intensidade que P9,5 em todos os picos analisados. Nota-se ainda no espectro da amostra A10 (Figura 23) intensidade no número de onda de 3400 cm^{-1} bastante superior a de P10, e também ausência de pico em 1700 cm^{-1} no espectro da alimentação A10. Assim, não foi possível identificar muitas diferenças significativas nos espectro de lignina, em termos de estrutura dos compostos presentes, bem como foi concluído por Toledano, García, *et al.* (2010).

A análise termogravimétrica é amplamente utilizada para o estudo da decomposição de polímeros orgânicos, mostrando a as curvas de perda de massa da substância em relação com a temperatura de degradação térmica, enquanto que a primeira derivada da curva representa a taxa de perda mássica. As Figuras 24, 25 e 26 apresentam os gráficos de análise termogravimétrica para as frações pH 9,0 (segundo lote), 9,5 e 10,0. O pico mais representativo, que aparece em temperatura relativamente baixas para todas as frações testadas e seus permeados, foi, na maioria dos casos um pico largo. Isso sugere a presença de complexo hemiceluloses-lignina, de acordo com Toledano, Serrano, *et al.* (2010). A temperatura de decomposição das amostras foi intermediária, aproximadamente 230°C para as frações pH 9,5 e 10,0, e 150°C para a fração pH 9,0, o que explica os baixos valores de taxa de perda mássica obtidos. Assim, a degradação térmica da lignina acontece de 185 a 500°C, devido a sua complexa estrutura (Toledano, Serrano, *et al.*, 2010). Além disso, as amostras de permeado apresentaram maior teor de cinzas que a alimentação, mostrando assim maior teor de compostos inorgânicos.

Figura 24 – Análise termogravimétrica para a fração pH 9,0 (segundo lote), A9, e seu permeado, P9.

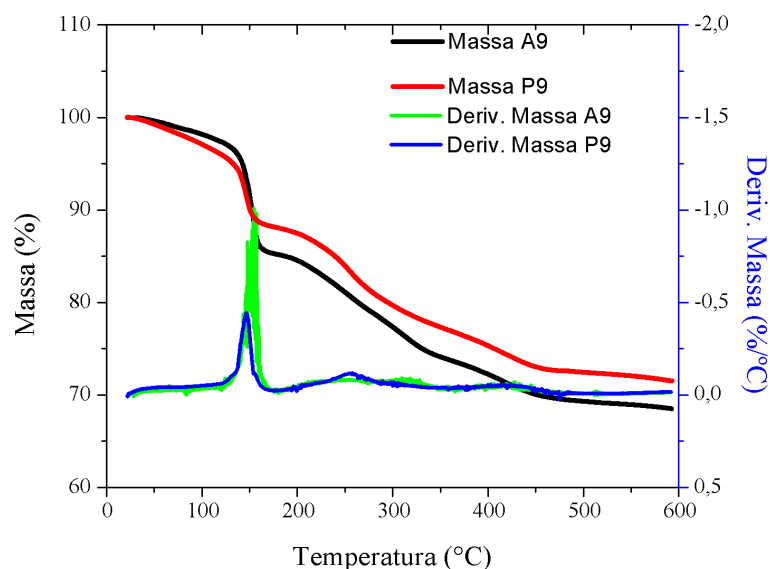


Figura 25 – Análise termogravimétrica para a fração pH 9,5, A9,5, e seu permeado, P9,5.

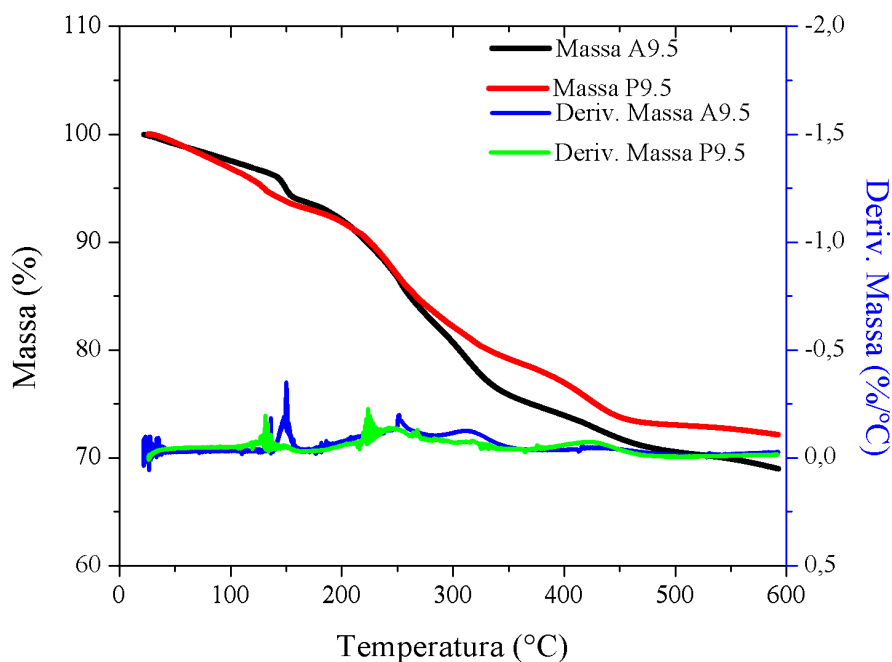
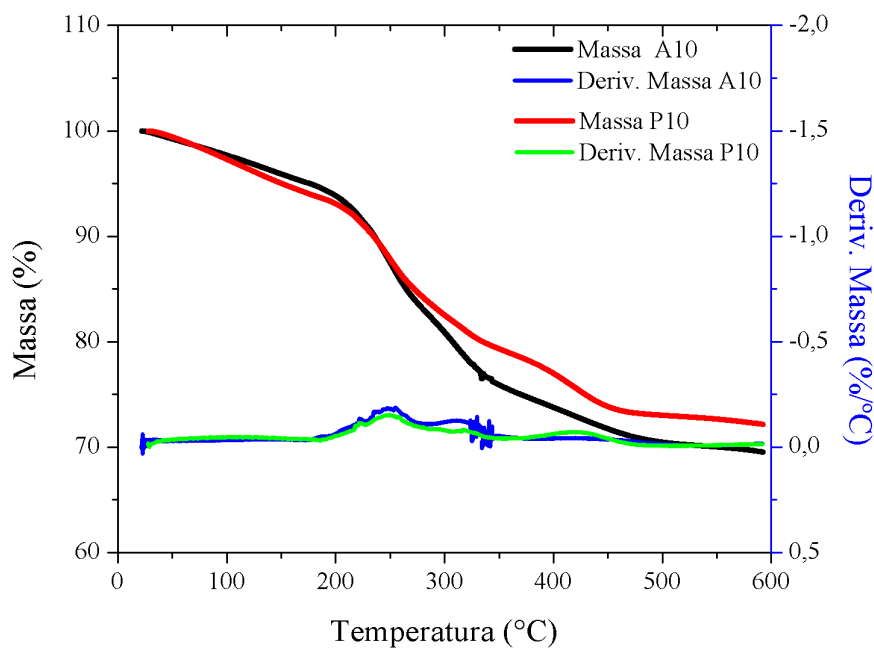
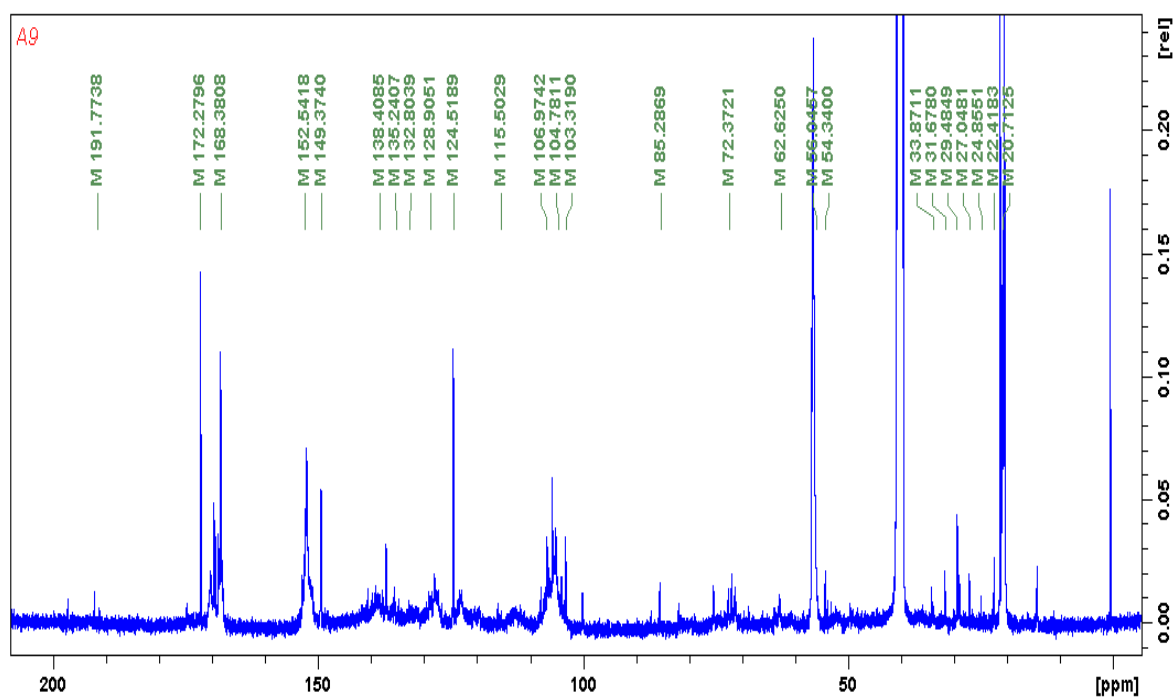


Figura 26 – Análise termogravimétrica para a fração pH 10, A10, e seu permeado, P10.

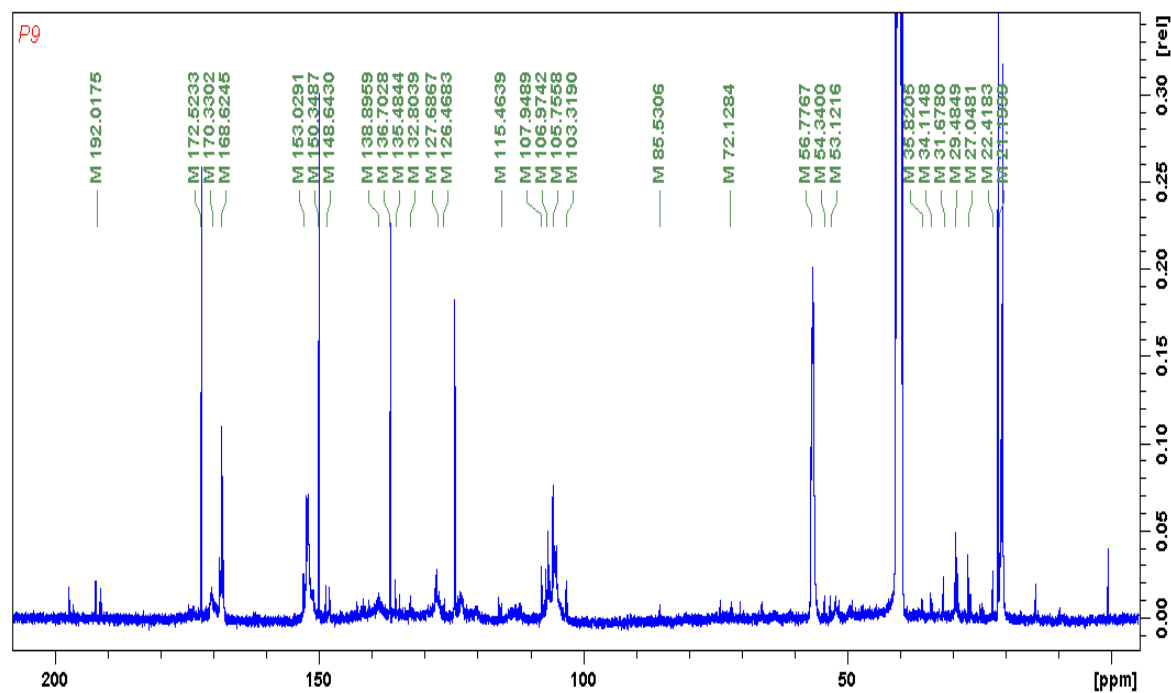


Fonte: A autora.

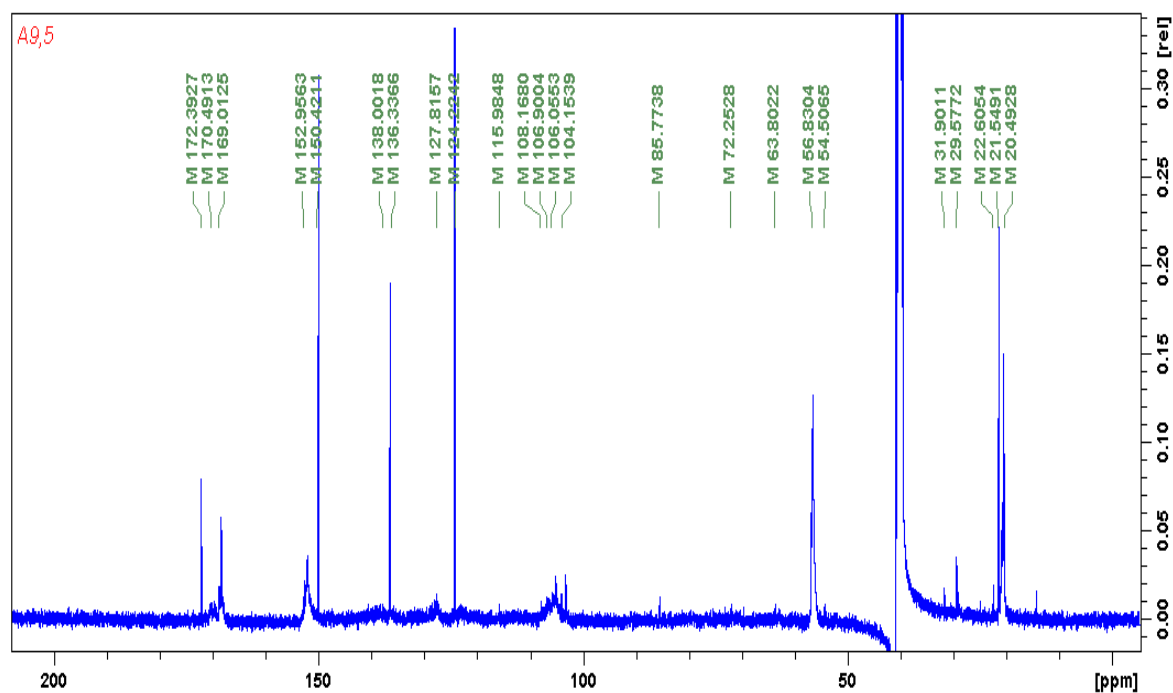
A seguir são mostrados os espectros de RMN ^{13}C para as ligninas acetiladas obtidas de A9 (Figura 27), P9 (Figura 28), A9,5 (Figura 29), P9,5 (Figura 30), A10 (Figura 31) e P10 (Figura 32).

Figura 27 – Espectro de RMN ^{13}C da lignina precipitada de A9.

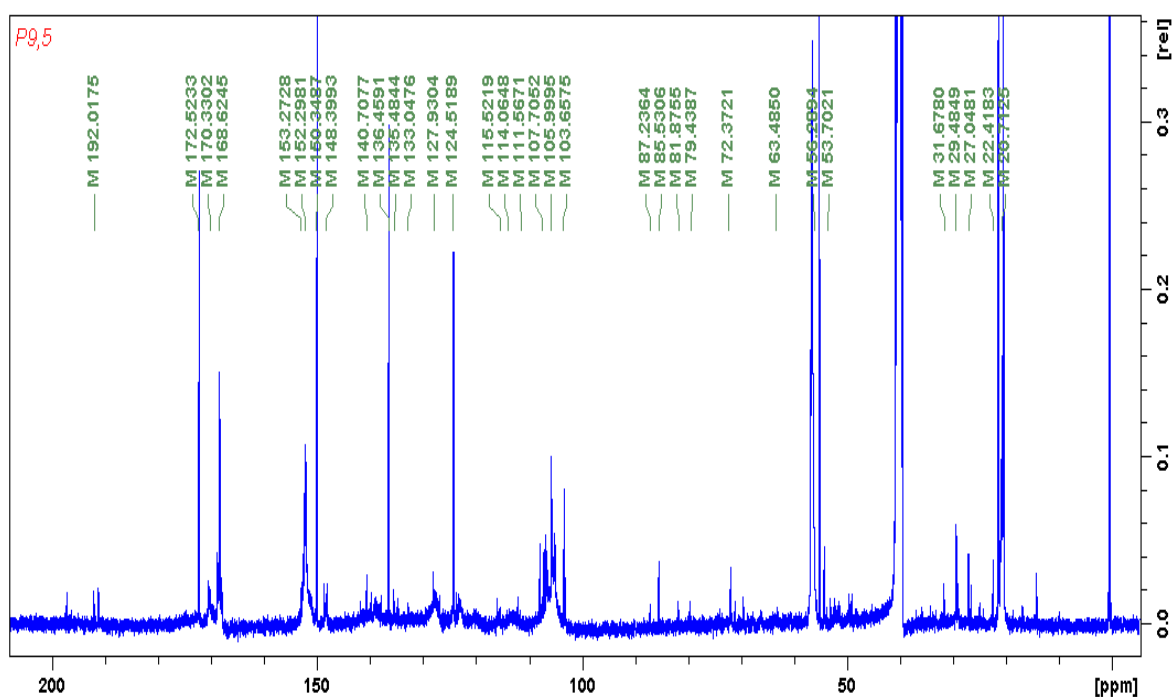
Fonte: A autora.

Figura 28 – Espectro de RMN ^{13}C da lignina precipitada de P9.

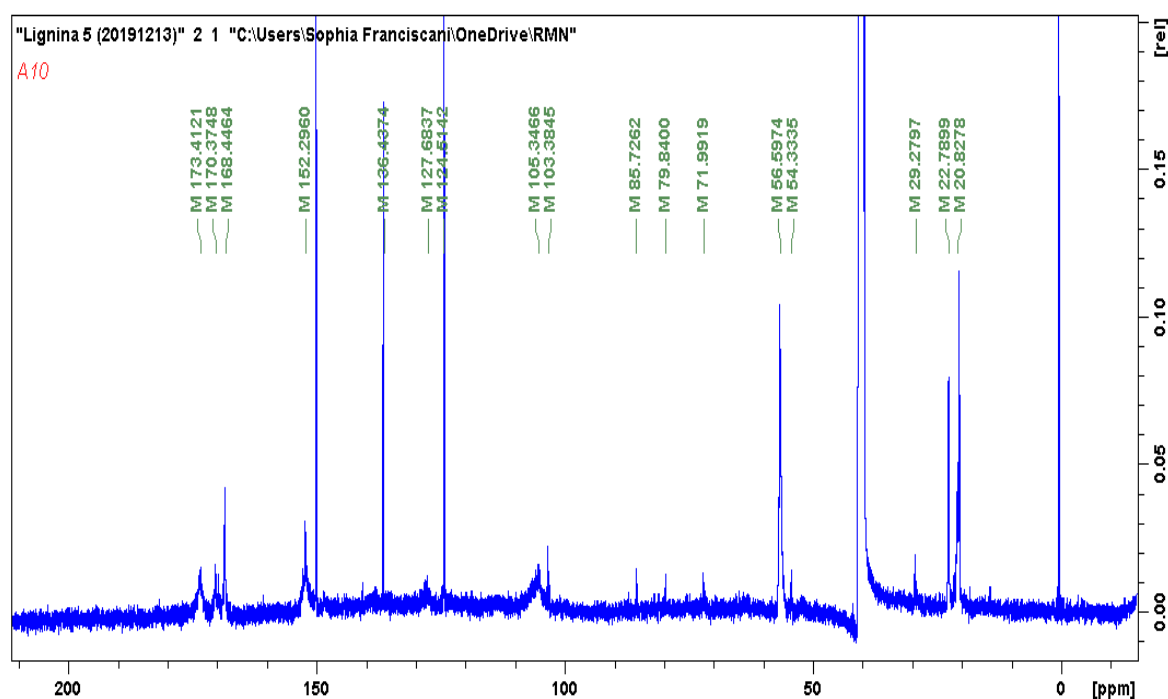
Fonte: A autora.

Figura 29 – Espectro de RMN ^{13}C da lignina precipitada de A9,5.

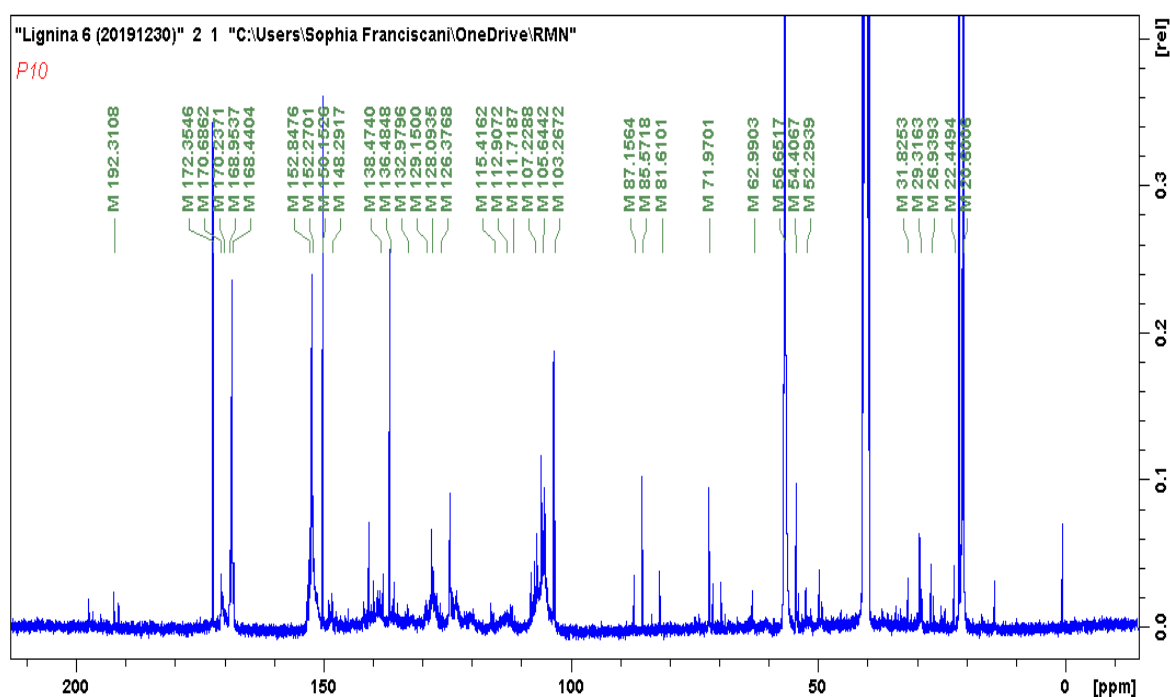
Fonte: A autora.

Figura 30 – Espectro de RMN ^{13}C da lignina precipitada de P9,5.

Fonte: A autora.

Figura 31 – Espectro de RMN ^{13}C da lignina precipitada de A10.

Fonte: A autora.

Figura 32 – Espectro de RMN ^{13}C da lignina precipitada de P10.

Fonte: A autora.

Tabela 8 – Atribuição dos sinais dos espectros de ^{13}C de RMN para as ligninas acetiladas obtidas de A9, A9,5, A10, P9, P9,5 e P10.

Sinal em ppm*	A9	P9	A9,5	P9,5	A10	P10	Atribuição**
191,6	191,7	192		192	-	192,3	α -CHO, benzaldeído
171-173	172,2	172,5-170,3	172,3-170,4	172,5-170,3	173,4-170,3	172,3-170,2	-COO-, alifático
167,5	168,3	168,6	169,0	168,6	168,4	168,4	-COO-, ésteres de CA
152,9	-	153	152,9	153,2	152,2	152,8	C3/C3, unidades 5-5 eterificadas
152,1	152,5	-	-	152,2	-	152,2	C3/C5 em β -O-4 de S <u>e</u>
150,8	149,3	150,3	150,4	150,3	-	150,1	C3 em G <u>e</u>
148,2	-	148,6	-	148,3	-	148,2	C3/C5 em S, C4 em G <u>e</u> , C3 em G
143,4	-	-	-	140,7	-	-	C4/C4 em 5-5 <u>e</u>
138	138,4	138,8	138	136,4	136,4	138,4	C1 em β -O-4 de S <u>e</u>
135,3	135,2	135,4	136,3	135,4	-	136,4	C1 em β -O-4 de G <u>e</u>
133	132,8	132,8	-	133	-	132,9	C1 em β -O-4 de G <u>ne</u>
128-130	128,9	127,6	127,8	127,9	127,6	129,9-128	C2/C6 em H
126,3	124,5	126,4	124,2	124,5	124,5	126,3	C1 em ésteres de CA
115,2	115,5	115,4	115,9	115,5	-	115,4	C6 me G <u>e</u> e <u>ne</u>
114,6	-	-	-	114	-	112,9	C3/C5 em H
111,4	-	-	-	111,5	-	111,7	C2 em G
106,8-107	106,9	107,9-106,9	108,1-106,9	107,7	-	107,2	C2/C6 em S com $\alpha\text{C}=\text{O}$ ou $\alpha\text{C}=\text{C}$
104,5-106,8	104,7	105,7	106-104,1	105,9	105,3	105,6	C2/C6 em S
103,6	103,3	103,3	-	103,6	103,3	103,2	C2/C em β - β
87,2	-	-	-	87,2	-	87,1	C- β em β -O-4 de S
85,3	85,2	85,5	85,7	85,5	85,7	85,5	C- α em β - β
80-82	-	-	-	81,87-79,4	79,8	81,6	C- β e C- α em β -O-4/ α -O-4
72,5	72,3	72,1	72,2	72,3	71,9	71,9	C- α em β -O-4
63,0	62,6	-	63,8	63,4	-	62,99	C- γ em β -5e β -O-4 com $\alpha\text{C}=\text{O}$
55,7-55,9	56	56,7	56,8	56,2	56,5	56,6	OMe aromático em G e S
53,7	54,3	54,3	54,5	53,7	54,3	54,4	C- β em β - β
53,1	-	53,1	-	-	-	52,2	C- β em β -5
40-20	33,8-22,4	35,8-21,1	31,9-21,54	31,6-22,41	29,2-22,7	31,8-22,4	CH_3 e CH_2 saturados alifáticos
20	20,7	-	20,4	20,7	20,8	20,6	CH_3 de grupos acetila

*Fonte: Lin e Dence (1992)

**CA – ácido p-cumarílico; G – guaiacila; S – siringila; H – p-hidroxifenila; e – eterificada; ne – não eterificada.

O processo de acetilação, descrito na subseção 3.7.7.1 *Acetilação de lignina*, foi realizado visando possibilitar o cálculo do teor de hidroxilas presente nas ligninas. Na Tabela 8 são indicadas as atribuições dos picos de absorção para os espectros de lignina acetiladas. O grande sinal apresentado nos espectros, em 39,6 ppm, é devido ao solvente deuterado DMSO- d_6 e se dá em região onde não são apresentados sinais significativos de lignina (Lin e Dence, 1992).

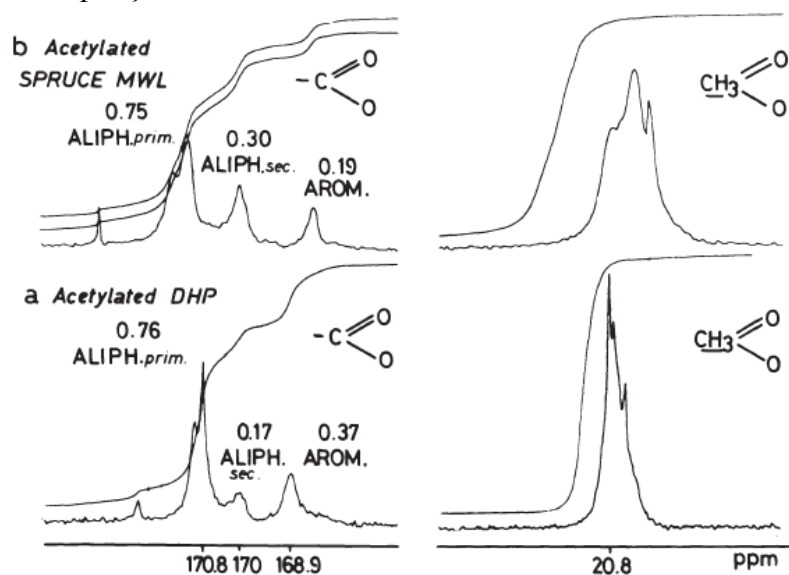
Os espectros de RMN ^{13}C podem ser divididos em quatro sub-regiões: de 171,5 a 167 ppm região das carbonilas; de 162 a 102 ppm região dos carbonos aromáticos; de 86 a 55 ppm tem-se os sinais dos carbonos α , β , γ e metoxilas; de 36 a 14 ppm região os carbonos saturados não substituídos (Pasquini, 2000; Pasquini *et al.*, 2005). Avaliando os espectros de RMN ^{13}C é possível concluir que nas estruturas de todas as ligninas aparecem as unidades p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringilas (S), mesmo não sendo possível detectar os mesmos sinais em todas as amostras. A quantificação das unidades H, G e S, que apresentam sinais na região aromática (Wang *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2017) não foi realizada devido à baixa resolução dos sinais obtidos nos espectros. Além disso, percebe-se que os espectros das amostras de permeado, P9, P9,5 e P10, apresentam sinais mais proeminentes do que o das alimentações, A9, A9,5 e A10.

Os espectros obtidos para todas as amostras de ligninas estão de acordo com os resultados encontrados por Huang *et al.* (2017) e (Wang *et al.*, 2010). A unidade S apresenta sinal significativo em 104,4 ppm, enquanto a unidade G tem sinal proeminente em 111,4 e 114,6 ppm. Tem-se que apenas para P9,5 e P10 os sinais em 111,4 e 114,6 ppm foram detectados. Geralmente, distribuição de lignina com maior porcentagem de G tem maior peso molecular, o que pode ser comprovado ao analisar os valores de Mn e Mw encontrados para P9,5 e P10 em relação à P9, mostrados na tabela 7, mais uma vez o resultado está de acordo com o encontrado por Huang *et al.* (2017), que fez o fracionamento de lignina Kraft visando a obtenção de lignina de baixo peso molecular através de ultrafiltrações de 5 e 3 kDa.

O objetivo do uso da técnica de RMN ^{13}C foi determinar quantitativamente metoxilas, hidroxilas, carbonilas e carboxilas na estrutura das amostras de lignina. A quantificação foi realizada por meio de integrações das áreas dos sinais na região de carbonilas (171,5 a 167 ppm) das ligninas acetiladas, conforme mostrado na Figura 33, sendo que estes sinais podem ainda ser utilizados no cálculo de hidroxilas (fenólicas e alifáticas) da lignina (Pasquini, 2000; Pasquini *et al.*, 2005).

As integrações para a quantificação foram realizadas fixando o valor 6 para a região correspondente aos seis carbonos do anel aromático e determinar assim a quantidade de hidroxilas (integração de 167 a 171,5 ppm), metoxilas (integração 56 ppm). Os teores de acetilas ligadas a hidroxilas alifáticas e fenólicas, de metoxilas e de CH₃ acetila estão descritos na Tabela 9.

Figura 33 – Ampliação dos sinais de carbonilas e carbono metilênico das acetilas.



Fonte: Lin e Dence (1992)

Tabela 9 – Teor de metoxilas, acetilas ligadas a hidroxilas e CH₃ acetila (por C₉) obtidas por RMN ¹³C.

Lignina	OCH ₃ 56 ppm	Acetila ligada a OH _{alif} 171,5 a 168,7 ppm	Acetila ligada a OH _{fen} 168,7 a 167,0 ppm	CH ₃ acetila 20 ppm
A9	2,83	0,70	0,65	2,12
P9	2,95	0,61	0,55	2,29
A9,5	2,68	0,48	0,68	2,00
P9,5	2,82	0,49	0,49	1,62
A10	2,80	0,71	0,09	1,88
P10	2,72	0,32	0,60	2,06

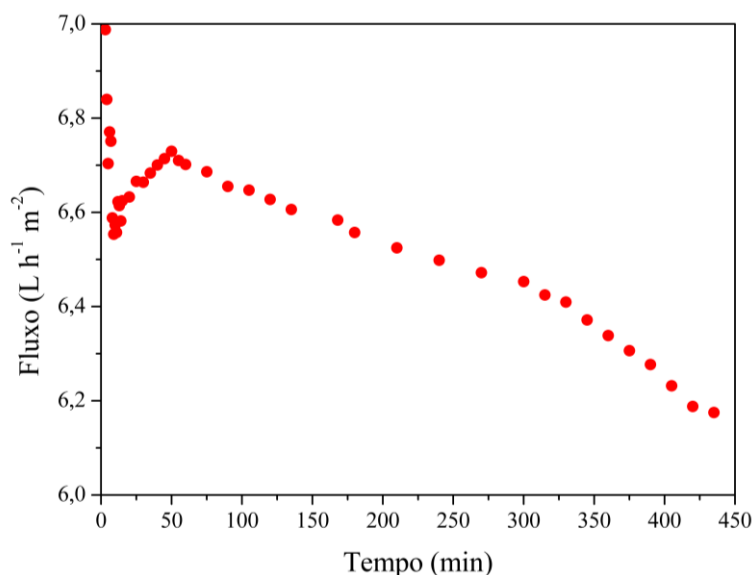
Verifica-se pelos resultados apresentados que os teores de hidroxila alifática nas ligninas de A9, P9 e A10 são superiores aos teores de hidroxila fenólica. Já para as ligninas de

A9,5, P9,5 e P10 os teores hidroxila alifática são menores ou iguais aos teores de hidroxila fenólica.

4.2.2 Processos de ultrafiltração cross-flow em membrana cerâmica comercial de 20 kDa com solução de lignina Kraft em pó 10%

A solução de lignina em pó 10% foi submetida a ultrafiltração em membrana cerâmica de 20 kDa em operação *cross-flow*. A Figura 34 apresenta o fluxo de filtração obtido.

Figura 34 – Perfil do fluxo de filtração da solução de lignina em pó 10% em membrana de 20 kDa em operação *cross-flow*.



Fonte: A autora.

O fluxo inicial medido foi de $7,0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, e o final de $6,2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, tendo a solução de lignina 10%, portanto, apresentado pequeno decaimento, dentro das mais de 7 h de filtração, apesar de fluxo final relativamente baixo. É possível notar nos primeiros 40 min que o fluxo decai até $6,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e depois aumenta até $6,7 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, esse comportamento se deve, provavelmente, à ambientação da membrana com o meio básico, uma vez que Aminzadeh *et al.* (2018) já detectaram aumento de fluxo em membranas ambientadas com hidróxido de sódio, além de um fluxo instável para a filtração de solução de lignina em pó 10% em soda 5%.

Na literatura pode ser encontrado o trabalho de Aminzadeh *et al.* (2018), que obtiveram fluxo médio de $2,0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para a ultrafiltração solução de lignina *Kraft LignoBoost* 10% em membrana cerâmica tubular com massa molecular de corte de 1 kDa. Assim, nota-se que o fluxo utilizando membrana cerâmica de 20 kDa é apenas 6 vezes superior ao registrado pelos autores.

A Tabela 10 apresenta as características físico-químicas da solução de lignina Kraft em pó e o permeado da ultrafiltração. O tratamento da solução de lignina 10% em membrana de 20 kDa foi eficiente para a redução de sólidos totais, sólidos solúveis e concentração de lignina. O permeado apresentou redução de 45% em sólidos secos totais, de 64% em sólidos solúveis e de 75% em concentração de lignina.

Tabela 10 - Características físico-químicas das amostras de solução de lignina em pó 10% para tratamento utilizando membranas cerâmica de ultrafiltração de 20 kDa em *cross-flow*.

Amostra	Sólidos totais (%)	Sólidos solúveis (°Bx)	Concentração de lignina (g L^{-1})
Solução lignina 10%	$13,24^{\text{a}} \pm 0,17$	$28,90^{\text{a}} \pm 0,10$	$118,56^{\text{a}} \pm 0,51$
P20	$7,33^{\text{c}} \pm 0,15$	$10,50^{\text{c}} \pm 0,00$	$30,16^{\text{c}} \pm 0,22$
Amostra	Mn (Da)	Mw (Da)	PD
Solução lignina 10%	$1230 \pm 4,95$	$2352 \pm 41,01$	$1,91 \pm 0,04$
P20	$867 \pm 9,19$	$1475 \pm 4,95$	$1,70 \pm 0,03$
Amostra	L*	a*	b*
Solução lignina 10%	$0,00^{\text{a}} \pm 0,00$	$-0,01^{\text{a}} \pm 0,04$	$0,02^{\text{a}} \pm 0,05$
P20	$5,60^{\text{b}} \pm 0,07$	$24,85^{\text{c}} \pm 0,01$	$9,65^{\text{b}} \pm 0,10$

P20: permeado da solução de lignina em pó 10% em membrana de 20 kDa.

Mn – massa molecular média em número; Mw – massa molecular média; PD – polidispersividade.

**Letras diferentes em uma mesma coluna indicam diferença estatística significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

Toledano, García, *et al.* (2010) observaram diminuição no teor de sólidos solúveis de 10,3 para 9,48%, redução de 8%, quando realizaram ultrafiltração de licor negro em membrana de 15 kDa. Bhattacharjee *et al.* (2006) fizeram filtração sequencial do licor negro e observaram redução em sólidos totais de 11,8 para $2,5 \text{ g L}^{-1}$, após ultrafiltração em membrana de 5 kDa. Já Arkell *et al.* (2014), conseguiram uma redução em concentração de lignina de 63,8

para 57,6 g L⁻¹ e de sólidos totais de 183 para 176 g L⁻¹ para ultrafiltração de licor negro em membrana cerâmica de 20 kDa. Assim, apesar dos valores experimentais deste estudo serem diferentes dos encontrados na literatura, ressalta-se a alta eficiência do processo para remoção de sólidos totais, sólidos solúveis e lignina.

O coeficiente de rejeição da membrana, foi de 0,75. Wallberg *et al.* (2003), reportaram retenção de lignina de cerca de 43% para ultrafiltração de licor negro Kraft em membrana tubular polimérica de 20 kDa. Assim, a rejeição da membrana está acima da encontrada por (Wallberg *et al.* (2003)).

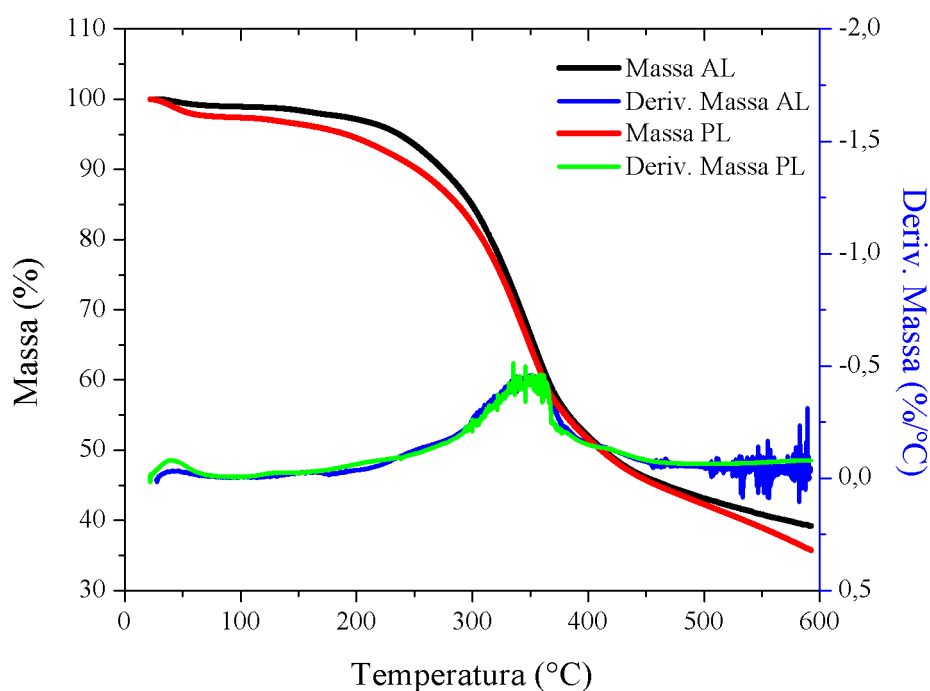
Analisando os resultados da cromatografia de permeação em gel (GPC) pelas massas moleculares médias (Mn e Mw) é possível perceber que a ultrafiltração foi realmente eficiente para o fracionamento da solução de lignina, reduzindo a massa molecular média encontrada no permeado. Nota-se ainda que a polidispersividade, PD, das amostras analisadas é baixa, sendo a do permeado mais próxima de 1, mostrando-se assim mais homogênea. A baixa polidispersividade é relacionada com o número de ligações C-C entre unidades, associado ao C5 do anel aromático que envolvem as unidades do tipo guaiacila e siringila. As unidades guaiacila são capazes de formar esse tipo de ligação, o que não é possível com as unidades de siringila, uma vez que apresentam as posições C3 e C5 substituídas com grupos metoxilas. Assim, matérias primas com alta quantidade de unidades siringila apresentam frações de baixo peso molecular (Gonçalves e Benar, 2001; Toledano, García, *et al.*, 2010; Toledano, Serrano, *et al.*, 2010)

Comparando com as frações de diferentes valores de pH, tem-se que o permeado da filtração de solução de lignina em pó 10% (P20) foi o que apresentou maior massa média e também maior PD, apesar de ter fluxo final de filtração mais elevado que as frações pH 9,0 e 9,5 que apresentaram em seus permeados, P9 e P9,5, as menores massas moleculares médias e menor polidispersividade. Assim, pode-se dizer que o fluxo não depende diretamente do tamanho molecular da lignina presente em solução, e que provavelmente está associado aos demais compostos presentes em solução.

Pela análise colorimétrica a amostra de permeado P20 se mostrou relativamente mais clara que sua alimentação (maiores valores de L*), além de ser mais vermelho e mais amarelo, segundo as coordenadas de cor a* e b*, respectivamente. A solução de lignina 10% tinha cor negra (L \simeq 0,00).

A Figura 35 mostra o resultado obtido com a análise termogravimétrica da lignina em pó, e de seu permeado. O pico mais representativo, que aparece em temperatura relativamente altas para a lignina e seu permeado, foi um pico largo. A temperatura de decomposição das amostras foi relativamente alta, cerca de 350°C, temperatura mais elevada que as encontradas para as frações líquidas pH 9,0, 9,5 e 10,0, o que explica os valores altos de taxa de perda mássica obtidos, diferentemente do encontrado na Figura 2. A taxa de perda máxima a 380°C pertence a degradação da lignina. Assim, a degradação térmica da lignina acontece de 185 a 500°C, devido a sua complexa estrutura (Toledano, Serrano, *et al.*, 2010). Ao contrário do encontrado para as frações pH 9,0, 9,5 e 10,0, o permeado mostrou teor de cinzas final inferior ao encontrado na amostra alimentada.

Figura 35 – Gráfico de análise termogravimétrica para a lignina em pó e seu permeado.



Fonte: A autora.

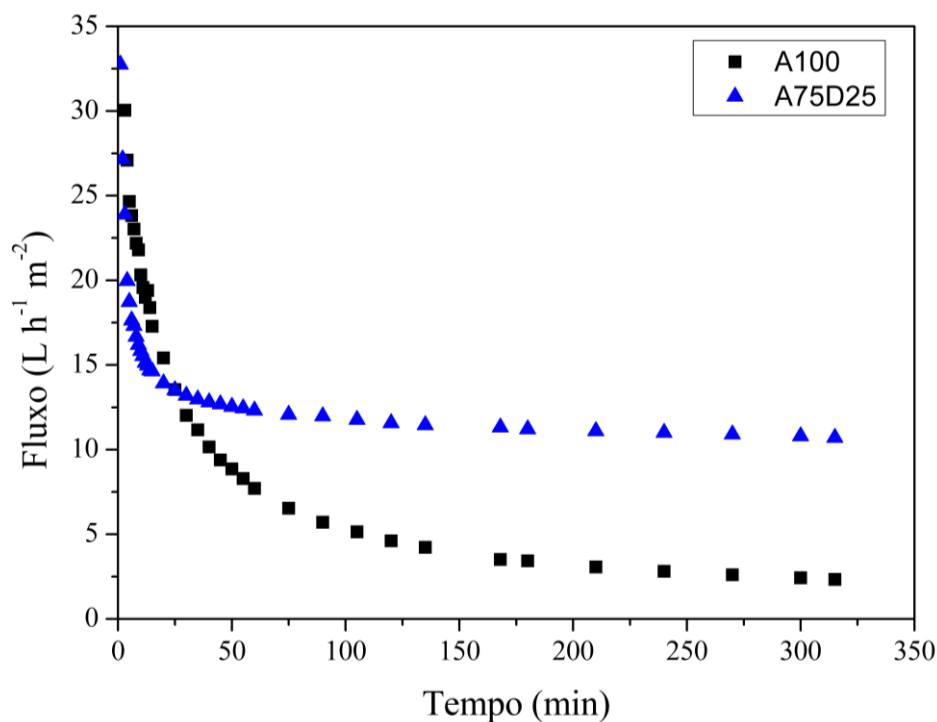
4.3 Filtrações de solução de lignina em pó 10% em membranas do tipo fibra oca

Para verificar o comportamento da filtração nas membranas do tipo fibra oca foram realizados ensaios com solução de lignina de concentração conhecida, reproduzindo as condições experimentais determinadas por Aminzadeh *et al.* (2018).

Inicialmente a solução de lignina Kraft em pó 10% em hidróxido de sódio 5% foi testada em módulo *dead-end*, a fim de verificar a viabilidade da aplicação de membranas do tipo fibra oca para o fracionamento de lignina visando posterior aplicação dessas membranas em processo de filtração tangencial contínua que é aplicação mais indicada para este tipo de membrana.

A Figura 36 apresenta os perfis do fluxo de permeado obtidos para as filtrações com solução de lignina em pó 10%. Ambas as filtrações com membranas do tipo fibra-oca apresentaram o perfil típico de filtração, com decaimento rápido de fluxo na primeira hora de filtração e posterior estabilização. Para o módulo *dead-end* utilizando as fibras ocas de alumina, A100, foi registrado fluxo inicial de $37,4 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, e fluxo final estabilizado de $2,3 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Já para o cartucho com as fibras de alumina e dolomita, A75D25, testado em operação *cross-flow* o fluxo inicial medido foi de $32,7 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, e o mesmo estabilizou em $10,3 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Figura 36 – Fluxos de permeado para solução de lignina 10% em membranas com geometria do tipo fibra oca de alumina (A100) e para mistura alumina e dolomita (A75D25).



Fonte: A autora.

Aminzadeh *et al.* (2018) obtiveram fluxo médio de $2,0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para a ultrafiltração dessa mesma solução em membrana cerâmica tubular com massa molecular de corte de 1 kDa. Assim, nota-se que o fluxo utilizando fibra oca de alumina (A100) é equivalente ao da membrana de 1 kDa avaliada pelos autores. O valor de fluxo para a fibra A75D25 ficou acima do encontrado na referência, apesar de diferenças nas condições operacionais da filtração.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados obtidos para a caracterização físico-química das amostras obtidas com as três filtrações.

De acordo com os dados da Tabela 10, as duas configurações de membranas avaliadas foram eficazes para redução de sólidos totais, sólidos solúveis e concentração de lignina. Os permeados das filtrações com fibra oca A100, e fibra oca A75D25 apresentaram redução de 13 e 13% em sólidos secos totais, de 13 e 27% em sólidos solúveis e de 8 e 13% em concentração de lignina, respectivamente. Valores inferiores ao registrado para o tratamento dessa mesma solução com membrana tubular cerâmica de alumina de 20 kDa, como descrito na seção

Tabela 11 – Características físico-químicas das amostras de solução de lignina em pó 10% para tratamento utilizando membranas com geometria do tipo fibra oca: alumina, A100, e, mistura alumina e dolomita A75D25.

Amostra	Sólidos totais (%)	Sólidos solúveis (°Bx)	Concentração de lignina (g L ⁻¹)
Solução lignina 10%	13,24 ^a ±0,17	28,90 ^a ±0,10	118,56 ^a ±0,51
PA100	11,47 ^b ±0,19	25,26 ^b ±0,06	109,35 ^b ±0,54
PA75D25	11,47 ^b ±0,21	21,23 ^c ±0,15	103,52 ^c ±0,51
Amostra	L*	a*	b*
Solução lignina 10%	0,00 ^a ±0,00	-0,01 ^a ±0,04	0,02 ^a ±0,05
PA100	0,01 ^a ±0,02	0,07 ^b ±0,02	0,04 ^a ±0,03
PA75D25	0,01 ^a ±0,02	0,00 ^a ±0,01	0,00 ^a ±0,03

*PA100 – Permeado filtração *dead-end* com fibras ocas de alumina; PA75D25 – Permeado *cross-flow* com fibras ocas de alumina e dolomita.

**Letras diferentes em uma mesma coluna indicam diferença estatística significativa entre as amostras ($p \leq 0,05$).

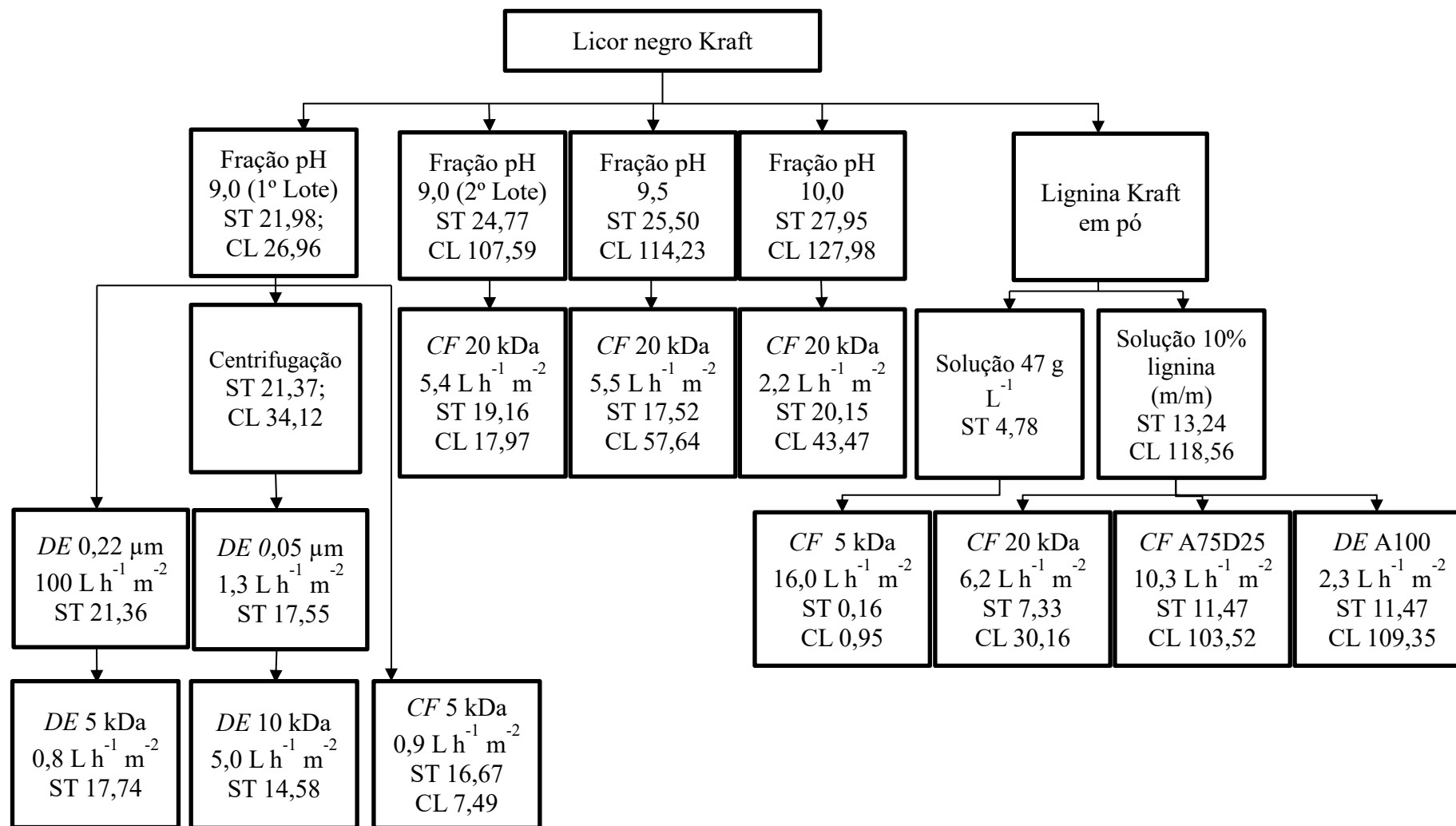
Como dito anteriormente, Toledano, García, *et al.* (2010) observaram diminuição no teor de sólidos solúveis de 10,3 para 9,48%, redução de 8%, quando realizaram ultrafiltração de licor negro em membrana cerâmica de 15 kDa. Bhattacharjee *et al.* (2006) fizeram filtração sequencial do licor negro e observaram redução em sólidos totais de 11,8 para 2,5 g L⁻¹, equivalente a 78%, após ultrafiltração em membrana polimérica de 5 kDa. Já Arkell *et al.* (2014), conseguiram uma redução em concentração de lignina de 63,8 para 57,6 g L⁻¹ e de sólidos totais de 183 para 176 g L⁻¹ para ultrafiltração de licor negro em membrana cerâmica de 20 kDa. Assim, apesar dos valores experimentais deste estudo serem diferentes dos encontrados na literatura, ressalta-se a discrepância dentre os valores encontrados no próprio referencial teórico para as características aqui avaliadas. Não foram encontrados dados na literatura a respeito da filtração de solução de lignina, ou licor negro, em membranas do tipo fibra oca.

O coeficiente de rejeição das membranas, calculado conforme Equação 8, foi de 0,08, e 0,13, para as membranas fibra oca A100 e A75D25, respectivamente. Wallberg *et al.* (2003), reportaram retenção de lignina de cerca de 43% para ultrafiltração de licor negro Kraft em membrana tubular polimérica de 20 kDa. Assim, as rejeições das membranas do tipo fibra oca estão muito abaixo do valor encontrado na literatura. Além disso, nota-se que as filtrações utilizando as membranas do tipo fibra oca não proporcionaram clarificação da solução, quando comparamos os valores de L*, referente a luminosidade da amostra, da alimentação com os permeados obtidos.

4.4 Quadro geral dos resultados

A Figura 37 apresenta os principais resultados obtidos em cada uma das filtrações realizadas neste estudo.

Figura 37 – Fluxograma geral dos processos avaliados com seus principais resultados.



CF – operação em *Cross-flow*; CL – concentração de lignina em g L⁻¹; DE – operação em *Dead-end*; ST – sólidos totais em %.

CONCLUSÕES

Apesar das filtrações sequenciais em módulo *dead-end* para a fração líquida pH 9,00 (primeiro lote) terem mostrado redução em teor de sólidos solúveis e sólidos totais, o processo se torna inviável do ponto de vista industrial, devido ao baixo fluxo de permeado, decorrente da grande formação de torta na superfície da membrana. Além disso, cada etapa de filtração sequencial acrescenta custo ao processo global de separação.

Assim, optou-se pela filtração em *cross-flow* de modo a aumentar o fluxo permeado. A ultrafiltração *cross-flow* da fração pH 9,00 (primeiro lote) em membrana plana polimérica de 5 kDa não apresentou aumento de fluxo significativo ($0,9 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) em comparação a filtração *dead-end* ($0,8 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). Ademais, a filtração com solução de lignina em pó (47 g L^{-1}), concentração igual à da fração pH 9,00 primeiro lote, mostrou fluxo mais elevado ($16,0 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$), evidenciando que outros compostos presentes na fração pH 9,00 influenciaram para o fluxo de permeado mais baixo.

Com os ensaios realizados com as frações líquidas em diferentes valores de pH, foi possível perceber que a composição da alimentação, nomeada neste estudo pelos diferentes valores de pH, influencia no fluxo de permeado, uma vez que a solução com maior concentração de sólidos totais (A10), foi a que apresentou menor fluxo final ($2,2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). A ultrafiltração de todas as soluções (A9, A9,5 e A10) foi eficiente para a remoção de sólidos totais, sólidos solúveis e lignina, tendo ao final permeados clarificados em relação às suas respectivas alimentações, sendo que os melhores percentuais de redução, quando associado ao fluxo de permeado, foram registrados para o pH 9,0: 23% em sólidos secos, 24% em sólidos solúveis e 83% em concentração de lignina. Além disso, P9 mostrou alta clarificação em relação à solução de alimentação. A análise de GPC comprovou o fracionamento das amostras ultrafiltradas, e a redução da PD para os permeados, comprovando maior homogeneidade mássica das ligninas permeadas. Posto isto, a ultrafiltração das frações avaliadas mostra ser mais operacionalmente viável, do ponto de vista industrial, para a solução pH 9,00 (segundo lote), pelo maior fluxo de filtração, pela alta retenção de lignina, maior redução de compostos que conferem cor à solução, além de alta retenção de sólidos secos totais e sólidos solúveis.

Avaliando ainda a membrana cerâmica comercial de 20 kDa para filtração da solução de lignina em pó 10% foi possível constatar maior fluxo de permeado do que para as

frações em diferentes pHs, provavelmente associado ao maior conteúdo de sólidos das frações líquidas (27,44% para a fração pH 9,00) em comparação a solução de lignina (13,24%).

Os testes de filtração da solução de lignina em pó 10% com as fibras ocas de alumina, A100, e da mistura alumina e dolomita, A75D25, apresentaram baixas retenções de sólidos e de lignina. Posto isto, é necessário que adaptações nas condições operacionais, bem como o uso de membranas com superfície mais fechadas, sejam realizadas para que o efetivo fracionamento de lignina utilizando membranas cerâmicas do tipo fibra oca seja viável operacionalmente.

Dessa forma, este estudo mostrou que o uso de membrana comercial cerâmica de ultrafiltração, com massa molecular de corte de 20 kDa, é a alternativa avaliada mais viável para a concentração das frações líquidas provenientes do licor negro e da solução de lignina em pó tratadas, principalmente, pela alta retenção de lignina. Tendo o teor de sólidos e a concentração de lignina da alimentação grande influência no fluxo de permeado, o fator de concentração que pode ser atingido com a filtração pode ser limitado. Além disso, apesar de se ter obtido permeados com baixa concentração de lignina, lignina esta, de baixo peso molecular, e clarificados, quando comparados com a solução alimentada no processo, não foi possível estabelecer grandes diferenças estruturais entre a lignina alimentada e a permeada.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar a variação da força iônica do meio para o fluxo de permeado através de membranas.
- ✓ Avaliar a influência de atmosfera oxidante para a degradação térmica.
- ✓ Avaliar a influência da adição de surfactante no fluxo de filtração.
- ✓ Avaliar o teor de lignina Klason presente nas frações.
- ✓ Avaliar o processo de diafiltração para tratamento das soluções.
- ✓ Avaliar a estabilidade dos compostos fenólicos presente nas frações de lignina.
- ✓ Estudar a influência das frações de lignina, massa molecular de corte e estrutura, na atividade antioxidante da solução.
- ✓ Estudar a possibilidade de aplicação de adsorventes como pré-tratamento para a filtração em membranas do filtrado de licor negro proveniente do processo de extração de lignina.
- ✓ Avaliar as possíveis aplicações de diferentes frações de lignina em produtos de alto valor agregado.

REFERÊNCIAS

- ALÉN, R.; HARTUS, T. UV spectrophotometric determination of lignin from alkaline pulping liquors. **Cellulose Chemistry and Technology**, n. 22, p. 612-618, 1988.
- AMINZADEH, S. et al. Membrane filtration of kraft lignin: Structural characteristics and antioxidant activity of the low-molecular-weight fraction. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 200-209, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.042>.
- ARKELL, A.; OLSSON, J.; WALLBERG, O. Process performance in lignin separation from softwood black liquor by membrane filtration. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 9, p. 1792-1800, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.12.018>.
- ARMOA, M. H.; JAFELICCI JÚNIOR, M. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. **Ciência & Tecnologia Fatec-JB**, v. 2, n. 1, p. 80-97, 2011.
- ARUOMA, O. I. Methodological considerations for characterizing potential antioxidant actions of bioactive components in plant foods. n. 0027-5107
- BALTRUŠAITYTĖ, V.; VENSKUTONIS, P. R.; ČEKŠTERYTĖ, V. Radical scavenging activity of different floral origin honey and beebread phenolic extracts. **Food Chemistry**, v. 101, n. 2, p. 502-514, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.02.007>.
- BARBOSA, L., C. A.; MALTHA CÉLIA, R. A.; SILVA, V. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acopladas à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035-2041, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000800023>.
- BESSA, L. P. et al. Macro-porous dolomite hollow fibers sintered at different temperatures toward widened applications. **Ceramics International**, v. 43, n. 18, p. 16283-16291, 2017/12/15/ 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.214>.
- BHATTACHARJEE, C.; BHATTACHARYA, P. Ultrafiltration of black liquor using rotating disk membrane module. **Separation and Purification Technology**, v. 49, n. 3, p. 281-290, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.10.011>.
- BHATTACHARJEE, S.; DATTA, S.; BHATTACHARJEE, C. Performance study during ultrafiltration of Kraft black liquor using rotating disk membrane module. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, n. 5, p. 497-504, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.02.004>.
- BIAZUZ, A.; HORA, A. B. D.; LEITE, B. G. P. L. O potencial de investimento nos setores florestal, de celulose e de papel. In: TORRES FILHO, E. T.; PUGA, F. P., et al (Ed.). **Perspectivas do investimento 2010-2013**. Rio de Janeiro: BNDES, 2011.

BNDES. Construída com o apoio do BNDES, nova unidade da Fibria vai produzir 1,95 milhão de toneladas de celulose por ano. 2018. Disponível em: <<https://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/transparencia/resultados-para-a-sociedade/projetos-apoiados/fibria-celulose-tres-lagoas-ms>>. Acesso em: 11 ago.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical methods to evaluate antioxidant activity. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol.**, v. 28, p. 25-30, 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5).

BRODIN, I.; SJÖHOLM, E.; GELLERSTEDT, G. Kraft lignin as feedstock for chemical products: The effects of membrane filtration. v. 63, p. 290-297, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1515/HF.2009.04>.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 7, p. 1412-1421, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>.

COLYAR, K. R.; PELLEGRINO, J.; KADAM, K. Fractionation of Pre-Hydrolysis Products from Lignocellulosic Biomass by an Ultrafiltration Ceramic Tubular Membrane. **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 3, p. 447-476, 2008/02/01 2008. DOI: <https://doi.org/10.1080/01496390701812517>.

CRUZ FILHO, P. B. **Controle ambiental em fábricas de papel e celulose.** Revista do Serviço Público. 40 1983.

DAFINOV, A.; FONT, J.; GARCIA-VALLS, R. Processing of black liquors by UF/NF ceramic membranes. **Desalination**, v. 173, n. 1, p. 83-90, 2005/03/01/ 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.07.044>.

DE SANTANA MAGALHÃES, F. et al. Recovery of phenolic compounds from pequi (Caryocar brasiliense Camb.) fruit extract by membrane filtrations: Comparison of direct and sequential processes. **Journal of Food Engineering**, v. 257, p. 26-33, 2019/09/01/ 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.025>.

ESBRASIL. **Papel e plástico:bonaça após a tempestade.** ES Brasil 2019.

EYKAMP, W. Microfiltration and ultrafiltration. In: NOBLE, R. D. e STERN, S. A. (Ed.). **Membrane separation technology: principles and applications**. Holanda: Elsevier Science, 1995. cap. 1, p.718. (Membrane Science and Technology Series, 2). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(06\)80003-3](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(06)80003-3).

FANE, A. G.; FELL, C. J. D. A review of fouling and fouling control in ultrafiltration. **Desalination**, v. 62, p. 117-136, 1987/01/01/ 1987. DOI: [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(87\)87013-3](https://doi.org/10.1016/0011-9164(87)87013-3).

FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J. et al. Lignin Separation and Fractionation by Ultrafiltration. p. 229-265, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815056-6.00007-3>.

FORTUNATTO, A. C. **Alternativas para o aproveitamento do licor negro da indústria de papel e celulose**. 2014. 81 (Especialização em gestão ambiental e negócios no setor energético). Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo.

FRANÇA, A. **Indústria de papel e celulose caminha para consolidação**. Diário Comércio Indústria & Serviço. São Paulo 2018.

FRANKEL, E. N.; MEYER, A. S. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. 13, p. 1925-1941, 2000/10/01 2000. DOI: [https://doi.org/10.1002/1097-0010\(200010\)80:13<1925::AID-JSFA714>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1097-0010(200010)80:13<1925::AID-JSFA714>3.0.CO;2-4). Acesso em: 2019/05/01.

GIACOBBO, A. et al. Utilização de biorreator à membrana para tratamento de efluentes **Holos**, v. 1, p. 13-29, 2011. DOI: <https://doi.org/10.15628/holos.2011.515>.

GLOBORURAL. **Ibá: produção de celulose cresce 7,8% no 1º semestre**. Globo Rural 2018.

GONÇALVES, A. R.; BENAR, P. Hydroxymethylation and oxidation of Organosolv lignins and utilization of the products. **Bioresource Technology**, v. 79, n. 2, p. 103-111, 2001/09/01/ 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00056-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00056-6).

GRANDISON, A. S.; LEWIS, M. J. **Separation processes in the food and biotechnology industries**. 1 ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 1996.

HABER, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HELANDER, M. et al. Fractionation of Technical Lignin: Molecular Mass and pH Effects. v. 8, 2013. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2270-2282>.

HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. Overview. In: HO, W. S. W. e SIRKAR, K. K. (Ed.). **Membrane Handbook**. Holanda: Kluwer Academic Publishers Group, 1992. cap. 1, p.1-15. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3548-5_1.

HORA, A. B. D. Panoramas Setoriais 2030 - Papel e celulose. In: SOCIAL, B. N. D. D. E. E. (Ed.). **Panoramas Setoriais 2030: desafios e oportunidades para o Brasil**. Rio de Janeiro, 2017. p.225.

HSIEH, H. P. Membranes and membrane processes. In: HSIEH, H. P. (Ed.). **Inorganic Membranes for separation and reaction**. 1 ed: Elsevier Science, v.3, 1996. p.590. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-5193\(96\)80020-9](https://doi.org/10.1016/S0927-5193(96)80020-9).

- HUANG, C. et al. Characterization of Kraft Lignin Fractions Obtained by Sequential Ultrafiltration and Their Potential Application as a Biobased Component in Blends with Polyethylene. v. 5, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03415>.
- IGARI, A. et al. Mudanças climáticas e o setor de papel e celulose no Brasil. In: MARCOVITCH, J. (Ed.). **Mitigação de gases de efeito estufa: a experiência setorial e regional no Brasil**, 2009.
- JÖNSSON, A.-S.; NORDIN, A.-K.; WALLBERG, O. Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 86, n. 11, p. 1271-1280, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.06.003>.
- JÖNSSON, A.-S.; WALLBERG, O. Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration. **Desalination**, v. 237, p. 254-267, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.061>.
- KAMM, B.; KAMM, M. Principles of Biorefineries. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 64, p. 137-45, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1537-7>.
- KEVLICH, N. S.; SHOFNER, M. L.; NAIR, S. Membranes for Kraft black liquor concentration and chemical recovery: Current progress, challenges, and opportunities. **Separation Science and Technology**, v. 52, n. 6, p. 1070-1094, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1279180>.
- KEYOUMU, A. et al. Continuous nano- and ultra-filtration of kraft pulping black liquor with ceramic filters. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 143-150, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.017>.
- KOROS, W. J.; MA, Y. H.; SHIMIDZU, T. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 7, p. 1479, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac199668071479>.
- KULKARNI, S. S.; FUNK, E. W.; LI, N. N. Ultrafiltration: Introduction and definitions. In: HO, W. S. W. e SIRKAR, K. K. (Ed.). **Membrane Handbook**. Holanda: Kluwer Academic Publishers Group, 1992. cap. VII, p.954. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3548-5_26.
- LI, H.; MCDONALD, A. G. Fractionation and characterization of industrial lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 67-76, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.08.013>.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Syracuse: Springer-Verlag, 1992. 595.
- LUTZ, I. A. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: Insituto Adolfo Lutz, 2008. 1020.

MEDEIROS, A. R. B. D. **Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado a técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva**. 2009. 86 (Mestrado). Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, Universidade de Brasília, Brasília.

MINOLTA, K. Entendendo o espaço de cor L*a*b. 2006. Disponível em: < <http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/> >. Acesso em: 14 jan 2019.

MIRANDA, R. E. D. S. D. **Impactos ambientais decorrentes dos resíduos gerados na produção de papel e celulose**. 2008. 37 (Trabalho de conclusão de curso). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

MONTEBELLO, A. E. S.; BACHA, C. J. C. Impactos da reestruturação do setor de celulose e papel no Brasil sobre o desempenho de suas indústrias. **Estudos Econômicos**, v. 43, n. 1, p. 109-137, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0101-41612013000100005>.

MORENO, T. **Suzano investe em extração de lignina para a produção de resinas e borrachas**. Diário Comércio Indústria & Serviços 2015.

NASEEM, A. et al. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. **Int J Biol Macromol**, v. 93, n. Pt A, p. 296-313, Dec 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.030>.

NIEMI, H. et al. Fractionation of Organic and Inorganic Compounds from Black Liquor by Combining Membrane Separation and Crystallization. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, n. 4, p. 593-598, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201000520>.

NILSSON, J. L. Protein fouling of uf membranes: Causes and consequences. **Journal of Membrane Science**, v. 52, n. 2, p. 121-142, 1990/09/01/ 1990. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80481-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80481-0).

NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 409-416, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.08.004>.

OLIVARES, M. et al. Kraft lignin utilization in adhesives **Wood Sci. Technol.**, v. 22, p. 157-165, 1988. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00355851>.

PAIPURI, M. **Numerical modelling of membrane filtration using Lattice Boltzmann and finite volume methods**. 2014. 131 (Mestrado). Zienkiewicz Centre for Computational Engineering, Swansea University

PASQUALI, C. E. L.; HERRERA, H. Pyrolysis of lignin and IR analysis of residues. **Thermochimica Acta**, n. 293, p. 39-46, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00059-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00059-2).

PASQUINI, D. **Estudo de filmes de Lngmuir de ligninas de bagaço de cana-de-açúcar**. 2000. 107 (Mestre em Ciências (Físico-Química)). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

PASQUINI, D. et al. Lignin molecular arrangements in Langmuir and Langmuir–Blodgett films: the influence of extraction processes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 252, n. 2, p. 193-200, 2005/01/20/ 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.10.091>.

PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. **Food Research International**, v. 39, n. 7, p. 791-800, 2006/08/01/ 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2006.02.003>.

PITON, G. L. **Caracterização do setor de papel e celulose no período recente**. 2015. Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PONOMARENKO, J. et al. Characterization of Softwood and Hardwood LignoBoost Kraft Lignins with Emphasis on their Antioxidant Activity. **BioResources**, v. 9, n. 2, 2014. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.9.2.2051-2068>.

RAGAUSKAS, A. J. et al. Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. **Science**, v. 344, n. 6185, p. 1246843, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1246843>.

RAJISHA, K. R. et al. 9 - Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites. In: ZAFEIROPOULOS, N. E. (Ed.). **Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance**: Woodhead Publishing, 2011. p.241-274. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857092281.2.241>.

RAMIRES, E. C. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicoxal reforçadas com fibras naturais**. 2010. 277 (Doutorado). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos.

RUFINO, M. D. S. M. et al. Metodologia científica: determinação da atividades antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. **Comunicado Técnico**, v. 127, 2007a.

_____. Metodologia Científica: determinação da atividade antioxidante total me frutas pela captura do radical livre ABTS+. **Comunicado Técnico**, 2007b.

SALIBA, E. D. O. S. et al. Ligninas - Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782001000500031>.

SÁNCHEZ-MORENO, C. Review: Methods Used to Evaluate the Free Radical Scavenging Activity in Foods and Biological Systems. **Food Science and Technology International**, v. 8, n. 3, p. 121-137, 2002/06/01 2002. DOI: <https://doi.org/10.1177/1082013202008003770>. Acesso em: 2019/05/01.

SEVASTYANOVA, O. et al. Tailoring the molecular and thermo-mechanical properties of Kraft Lignin by ultrafiltration. **Applied Polymer Science**, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.40799>.

SHAMI, N. J. I. E.; MOREIRA, E. A. M. Licopeno como agente antioxidante. **Revista de Nutrição**, v. 17, p. 227-236, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1415-52732004000200009>.

SILVA, C. A. F. E.; BUENO, J. M.; NEVES, M. R. A indústria de celulose e papel no Brasil na primeira década do século XXI – algumas considerações sobre o que poderá ainda acontecer. **Guia ABTCP Fornecedores & Fabricantes**, 2015.

SOHNI, S. et al. Direct synthesis of lignin nanoparticles from palm kernel shell for application in fabricating new chitosan/nano-lignin based composite sorbent. **Int J Biol Macromol**, Mar 25 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.151.

SOUZA, A. H. C. B. E. **Guia técnico ambiental da indústria de papel e celulose: série P+L**. 2008.

STRATHMANN, H. Membrane separation processes. **Journal of Membrane Science**, v. 9, p. 121-189, 1981. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)85121-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)85121-2).

_____. Synthetic membrane and their preparation. . In: PORTER, M. C. (Ed.). **Handbook of industrial membrane technology**. New Jersey: Noyes Publications, 1990. p.1-4.

SUN, W.; TREVORAH, R.; OTHMAN, M. Z. Fractionation of spent liquor from organosolv-pretreatment using lignin-incompatible extraction. **Bioresour Technol**, v. 269, p. 255-261, Dec 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.097>.

TAGAMI, A. et al. Solvent fractionation of softwood and hardwood kraft lignins for more efficient uses: Compositional, structural, thermal, antioxidant and adsorption properties. **Industrial Crops and Products**, v. 129, p. 123-134, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.06>.

TEJADO, A. et al. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655-1663, 2007/05/01/ 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.042>.

TERRA, N. M. et al. CHARACTERISATION OF ASYMMETRIC ALUMINA HOLLOW FIBRES: APPLICATION FOR HYDROGEN PERMEATION IN COMPOSITE MEMBRANES. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, p. 567-576, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150074>.

THOMPSON, G. et al. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 275-286, 2001/05/01/ 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00060-2).

TOLBERT, A. et al. Review: Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbb.1500>.

TOLEDANO, A. et al. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 1, p. 38-43, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.10.024>.

TOLEDANO, A. et al. Comparative study of lignin fractionation by ultrafiltration and selective precipitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 1, p. 93-99, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.056>.

TOMANI, P. The lignoboost process. **Cellulose Chemistry and Technology**, n. 44, p. 53-58, 2010.

VIÉVILLE, J.; TANTY, M.; DELSUC, M.-A. Polydispersity index of polymers revealed by DOSY NMR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 212, n. 1, p. 169-173, 2011/09/01/ 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2011.06.020>.

WALLBERG, O.; JÖNSSON, A.-S. Separation of lignin in kraft cooking liquor from a continuous digester by ultrafiltration at temperatures above 100°C. **Desalination**, v. 195, n. 1-3, p. 187-200, 2006. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)80019-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)80019-X).

WALLBERG, O.; JÖNSSON, A.; WIMMERSTEDT, R. Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration. **Desalination**, n. 154, p. 187-199, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.11.011>.

WANG, K.; XU, F.; SUN, R. Molecular Characteristics of Kraft-AQ Pulp Lignin Fractionated by Sequential Organic Solvent Extraction. **International journal of molecular sciences**, v. 11, p. 2988-3001, 08/01 2010. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms11082988>.

WEINWURM, F. et al. Lignin concentration and fractionation from ethanol organosolv liquors by ultra- and nanofiltration. **Journal of Cleaner Production**, v. 136, p. 62-71, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.048>.

YAN, P. et al. Fractionation of lignin from eucalyptus bark using amine-sulfonate functionalized ionic liquids. **Green Chemistry**, v. 17, n. 11, p. 4913-4920, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5GC01035G>.

YANG, D. et al. Structure and Properties of Sodium Lignosulfonate with Different Molecular Weight Used as Dye Dispersant. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 532-539, 2015/04/03 2015. DOI: <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.916221>.

ZENI, D. D. S. **A indústria de celulose e o meio-ambiente**. Revistas Eletrônicas FEE 1994.

ZHU, W.; THELIANDER, H. Precipitation of lignin from softwood black liquor: an investigation of the equilibrium and molecular properties of lignin. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1696-1714, 2015. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.10.1.1696-1715>.

ZHU, W.; WESTMAN, G.; THELIANDER, H. Investigation and Characterization of Lignin Precipitation in the LignoBoost Process. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 34, n. 2, p. 77-97, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1080/02773813.2013.838267>.