



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS FLORIANÓPOLIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Mateus Antonio Knapp

**Fracionamento de subproduto do processamento de lignina por processos  
com membranas para obtenção de compostos fenólicos**

FLORIANÓPOLIS - SC  
2020

Mateus Antonio Knapp

**Fracionamento de subproduto do processamento de lignina por processos  
com membranas para obtenção de compostos fenólicos**

Dissertação submetido(a) ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio

Coorientadores: Dr. Guilherme Zin

Dr. Vinicius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira

Florianópolis - SC

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Knapp, Mateus Antonio

Fracionamento de subproduto do processamento de lignina por processos com membranas para obtenção de compostos fenólicos / Mateus Antonio Knapp ; orientador, Marco Di Luccio, coorientador, Guilherme Zin, coorientador, Vinicius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira, 2020.  
111 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. licor negro. 3. microfiltração . 4. ultrafiltração. 5. nanofiltração. I. Di Luccio, Marco . II. Zin, Guilherme. III. de Oliveira, Vinicius Bohrer Lobosco Gonzaga IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. V. Título.

Mateus Antonio Knapp

**Fracionamento de subproduto do processamento de lignina por processos  
com membranas para obtenção de compostos fenólicos**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca  
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Dr. Acácio Antonio Ferreira Zielinski  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Dr. Sérgio Yesid Gómez González  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi  
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia de Alimentos.

---

Prof. Dr.(a) Sandra Regina Salvador Ferreira  
Coordenadora do Programa

---

Prof. Dr. Marco Di Luccio  
Orientador

Florianópolis, 6 de março de 2020.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, força para execução deste trabalho.

Agradeço aos meus Pais pelo amor incondicional e apoio ao longo desta jornada sempre acreditando no meu trabalho, sempre incentivando e motivando.

Agradeço às minhas irmãs Pâmela e Geovana pela amizade, compreensão e carinho.

Agradecimento em especial a minha namorada Betina por sempre estar ao meu lado me incentivando, motivando e nunca me deixando desanimar com as dificuldades.

Ao professor Dr. Marco Di Luccio por me orientar na execução deste trabalho, conhecimentos passados, compreensão e confiança sempre.

Ao Dr. Guilherme Zin este que além de coorientador foi um amigo durante este período, sempre aconselhando e apoiando quando precisei.

Ao Dr. Vinicius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira pela coorientação na execução deste trabalho e todo o apoio prestado.

A todos os professores do PPGEAL pelo conhecimento passado durante toda esta jornada da pós graduação.

À Suzano Papel e Celulose pelo apoio e colaboração nesta pesquisa.

A todos meus colegas do LABSEM por toda ajuda na elaboração desta pesquisa, momentos de confraternização e conselhos.

Aos meus amigos pelos momentos de distração, amizade, compreensão e pelo apoio nos momentos difíceis.

A central de análises do EQA e ao Dr. Leandro Guarezi Nandi pela colaboração na realização das análises de FTIR e CG-MS deste trabalho.

A UFFS campus Laranjeiras do Sul e os professores Dra. Vânia Zanella Pinto e Dr. Luciano Tormem pela disponibilidade do equipamento de cromatografia líquida para execução das análises de compostos fenólicos.

Aos laboratórios LINDEN, LCP, PROFI e LASIPO pela disponibilidade de equipamento para realização de análises.

Enfim agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.



“Viva como se você fosse morrer amanhã. Aprenda como se você fosse viver para sempre.” - Mahatma Gandhi

## RESUMO

A polpação *kraft* é o processo mais empregado no mundo para extração da celulose. Neste processo são separadas celulose com uma fração de hemicelulose e lignina com algumas frações degradadas de hemicelulose. Um dos produtos da polpação é o licor negro, de onde é extraída a lignina. Após a extração da lignina do licor negro, o subproduto obtido é enviado para a queima e produção de energia. No entanto, esta corrente é rica em compostos de valor agregado, que podem ser concentrados e fracionados por técnicas adequadas. Os processos com membranas apresentam potencial para a valorização deste subproduto. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo separar e caracterizar diferentes frações do subproduto de extração de lignina por meio de processos com membranas, e avaliação do impacto das condições de operação e tipos de membranas sobre as características das correntes obtidas. Como pré-tratamento do subproduto foi utilizado o processo de microfiltração (MF) utilizando diferentes módulos de permeação: placa-plana, tubular polimérica, tubular cerâmica e fibra-oca. Com exceção da membrana utilizada na configuração fibra-oca que apresentava tamanho de poro entre 0,1 e 0,4  $\mu\text{m}$ , todas as demais configurações utilizaram membranas com tamanho de poro de 0,2  $\mu\text{m}$ . Fluxos de permeados distintos foram obtidos, com destaque para a membrana de placa plana que apresentou fluxo de permeado de 50  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$ . As maiores concentrações de compostos fenólicos e atividade antioxidante foram obtidas nas frações permeadas pela membrana de MF do tipo placa plana. O permeado da MF foi posteriormente concentrado e fracionado por ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF) em configuração de placa-plana. A massa molar de corte das membranas de UF variaram de 150 a 4 kDa, enquanto da membrana de NF foi de 1 kDa. As membranas de 4 kDa e 1 kDa apresentaram comportamentos de fluxo e frações de permeado e concentrados com características semelhantes quanto a compostos fenólicos e atividade antioxidante. Os compostos fenólicos detectados em maior concentração frações de permeado e concentrado para todas as membranas foram a catequina e a epicatequina. Foram avaliados também os perfis de escoamento interno para os diferentes módulos de MF por fluidodinâmica computacional, permitindo assim relacionar a velocidade tangencial com o aumento do fluxo de permeado obtido pelo módulo de placa plana. O ajuste dos dados de fluxo aos modelos de Hermia foi melhor para as membranas com

configuração tubular. As resistências à transferência de massa obtidas com o modelo de resistências em série mostraram que o módulo de placa plana tem resistência total menor que as demais configurações para as membranas de MF, enquanto para as membranas de UF e NF com menor massa de corte (UV150 e UH030) apresentaram as menores resistências totais do que as membranas de UF com maior massa molar de corte (UH004 e NP010). A predição do consumo de energia mostrou que na MF o módulo tubular cerâmico apresentou maior consumo de energia, e na UF e NF os processos com membranas com maior massa de corte demandaram maior consumo de energia segundo os dados obtidos pela predição. As frações obtidas por UF e NF apresentaram concentrações de compostos fenólicos sendo estes: catequina, epicatequina, ácido p-cumárico, ácido ferrúlico, ácido vanílico e ácido gálico, com diferentes concentrações, sendo as frações concentradas obtidas pelas membranas de 4 e 1 kDa apresentando as maiores concentrações para os diversos compostos quantificados por HPLC. O processo de separação por membranas apresentou ser uma alternativa interessante a ser aplicada no subproduto de lignina para uma possível valoração deste subproduto largamente produzido.

**Palavras-chave:** licor negro; lignina; microfiltração; ultrafiltração; nanofiltração.

## ABSTRACT

Kraft pulping is the most used process in the world for extracting cellulose. In this process, in addition to cellulose, lignin and hemicellulose are also separated. One of the pulping products is black liquor, from which lignin is extracted. After the lignin is extracted from the black liquor, the by-product obtained is sent for burning and energy production. However, this current is rich in value-added compounds, which can be concentrated and fractionated by suitable techniques. Membrane processes have the potential to enhance this by-product. In this context, this work aimed to separate and characterize different fractions of the by-product of lignin extraction by means of membrane processes, and to evaluate the impact of operating conditions and types of membranes on the characteristics of the obtained currents. As a pretreatment of the by-product, the microfiltration (MF) process was used using different permeation modules: flat plate, polymeric tubular, ceramic tubular and hollow fiber. With the exception of the membrane used in the hollow fiber configuration that had a pore size between 0.1 and 0.4  $\mu\text{m}$ , all other configurations used membranes with a pore size of 0.2  $\mu\text{m}$ . Different permeate streams were obtained, with emphasis on the flat plate membrane which showed a permeate flow of 50  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$ . The highest concentrations of phenolic compounds and antioxidant activity were obtained in the fractions permeated by the MF membrane of the flat plate type. The permeate of the MF was later concentrated and fractionated by ultrafiltration (UF) and nanofiltration (NF) in flat plate configuration. The cutting molar mass of UF membranes varied from 150 to 4 kDa, while that of the NF membrane was 1 kDa. The 4 kDa and 1 kDa membranes showed flow behaviors and permeate and concentrate fractions with similar characteristics regarding phenolic compounds and antioxidant activity. The phenolic compounds detected in the highest concentration of permeate and concentrate fractions for all membranes were catechin and epicatechin. The internal flow profiles for the different MF modules were also evaluated by computational fluid dynamics, thus allowing to relate the tangential velocity with the increase in permeate flow obtained by the flat plate module. The fit of the flow data to the Hermia models was better for membranes with tubular configuration. The mass transfer resistances obtained with the series resistance model showed that the flat plate module has lower total resistance than the other configurations for MF membranes, while for UF and NF membranes with lower cutting mass (UV150 and UH030) had the lowest total resistances than UF membranes with the highest cutting molar mass (UH004 and NP010). The prediction of energy consumption showed that in the MF the ceramic tubular module had higher energy consumption, and in UF and NF the processes with membranes with greater cutting mass demanded greater energy consumption according to the data obtained by the prediction. The fractions obtained by UF and NF showed concentrations of phenolic compounds, these being catechin, epicatechin, p-cumáric acid, ferrulic acid, vanillic acid and gallic acid with different concentrations, with the concentrated fractions obtained by the 4 and 1 kDa membranes presenting the highest concentrations for the various compounds quantified by HPLC. The membrane separation process proved to be an interesting alternative to be applied to the lignin by-product for a possible valuation of this widely produced by-product.

**Keywords:** Ultrafiltration. Nanofiltration. Microfiltration. Lignin.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação dos álcoois da lignina p-coumaril, coniferil e sinapil e suas estruturas copolimerizadas.....	27
Figura 2 - Fluxograma do processo de extração de lignina em linha com o processo de polpação kraft (CRUZ, 2019).....	30
Figura 3 - Fluxograma de extração de lignina do processo da Suzano Papel e Celulose. ....	31
Figura 4 - Representação esquemática do processo de separação por membranas.	33
Figura 5 - Processos de separação por membranas utilizando pressão como força motriz. ....	34
Figura 6 - Diagrama esquemático do equipamento de separação por membranas. .	38
Figura 7 - Fluxograma do procedimento experimental de microfiltração. ....	39
Figura 8 - Permeância hidráulica obtida para os diferentes módulos de membranas de microfiltração.....	49
Figura 9 – Fluxo permeado em função da pressão obtida para os diferentes módulos de membranas de microfiltração. ....	50
Figura 10 – Fluxo de permeado em função do tempo de concentração para os diferentes módulos de membranas de microfiltração. ....	52
Figura 11 – Recuperação da permeância hidráulica após a limpeza física e química das membranas de microfiltração. ....	53
Figura 12 – Concentração de compostos fenólicos das diferentes frações obtidas com os diferentes módulos de microfiltração. ....	56
Figura 13 - Atividade antioxidante (DPPH) obtido pelas diferentes frações de diferentes módulos de microfiltração.....	58
Figura 14 - Atividade antioxidante (ABTS) obtido pelas diferentes frações de diferentes módulos de microfiltração.....	59

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Estado da arte.....	35
Tabela 2 – Módulos e membranas utilizadas nos experimentos de microfiltração....	39
Tabela 3 – Equações propostas modelo de Hermia.....	47
Tabela 4 – Concentração de lignina, pH e sólidos totais das frações obtidas por diferentes módulos de microfiltração.....	55
Tabela 5 – Perfil fenólico volátil das diferentes frações do resíduo de lignina obtidas por diferentes módulos de microfiltração.....	61
Tabela 6 – Velocidade de escoamento tangencial simulada e calculada com o erro relativo entre as velocidades.....	65
Tabela 7 – Parâmetros obtidos dos modelos de Hermia dos diferentes módulos de microfiltração.....	68
Tabela 8 – Valores de resistências do processo de microfiltração utilizando diferentes módulos.....	70
Tabela 9 – Membranas utilizadas nos experimentos de ultrafiltração e nanofiltração.....	73
Tabela 10 – Caracterização das frações obtidas por ultrafiltração e nanofiltração quanto a concentração de lignina, pH e sólidos totais.....	90
Tabela 11 - Equações de calibração dos compostos fenólicos quantificados por HPLC.....	95
Tabela 12 - Quantificação dos compostos fenólicos testados para as diferentes frações obtidas por ultrafiltração e nanofiltração.....	96
Tabela 13 - Perfil fenólico volátil das frações de ultrafiltração e nanofiltração.....	98
Tabela 14 - Resistências calculas para as membranas de ultrafiltração e nanofiltração.....	102

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**FTIR – ATR** – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada

**MF** – microfiltração

**NF** – nanofiltração

**PES** – polietersulfona

**PSM** – processo de separação com membrana

**PVDF** – poli(fluoreto de vinilideno)

**UF** – ultrafiltração

**UH030** – membrana de polietersulfona hidrofílica de 30 kDa, Microdyn-Nadir

**UV150** – membrana de poli(fluoreto de vinilideno) de 150 kDa, Microdyn-Nadir

**NP010** - membrana de polietersulfona de 1 kDa, Microdyn-Nadir

**UH004** - membrana de polietersulfona hidrofílica de 4 kDa, Microdyn-Nadir

**MV020** - membrana de poli(fluoreto de vinilideno) hidrofílica de 0,2 µm, Microdyn-Nadir

**MD020** - membrana de poli(fluoreto de vinilideno) hidrofílica de 0,2 µm, Microdyn-Nadir

**GAE** – equivalente em ácido gálico

**DPPH** – radical 2,2-difenil-1-picril-hidrazil

**ABTS** – 2,2' azinobis (ácido 3-etil-benzotiazolina-6-sulfônico)

**LISTA DE SÍMBOLOS**

**A<sub>m</sub>** – área [m<sup>2</sup> ]

**J** – fluxo de permeado [L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> ]

**PLF**– permeância hidráulica após a limpeza física [L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>]

**PHI** – permeância hidráulica inicial [L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup> ]

**PLQ** - permeância hidráulica após a limpeza química [L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-1</sup>]

**R** – retenção da membrana [%]

**R<sub>f</sub>** – recuperação do fluxo de permeado [%]

**t** – tempo [h]

**V<sub>p</sub>** – volume de permeado [L]

**M<sub>p</sub>** – Massa de permeado [g]

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
1.1	OBJETIVOS .....	23
1.1.1	<i>Objetivo Geral</i> .....	23
1.1.2	<i>Objetivos Específicos</i> .....	23
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>25</b>
2.1	POLPAÇÃO KRAFT .....	25
2.2	LICOR NEGRO.....	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
2.3	LIGNINA .....	26
2.4	EXTRAÇÃO DE LIGNINA DE LICOR NEGRO .....	29
2.5	COMPOSTOS FENÓLICOS .....	31
2.6	ANTIOXIDANTES .....	32
2.7	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	33
<b>3</b>	<b>AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO AO FRACIONAMENTO DO FILTRADO DO LICOR NEGRO</b> .....	<b>37</b>
3.1	MATERIAL E MÉTODOS .....	37
3.1.1	<i>Materiais</i> .....	37
3.1.1.1	Aparato experimental .....	37
3.1.1.2	Membranas utilizadas .....	38
3.1.2	<i>Procedimento experimental</i> .....	39
3.1.2.1	Compactação e determinação da permeância hidráulica .....	40
3.1.2.2	Determinação do fluxo limite .....	40
3.1.2.3	Experimentos de concentração .....	40
3.1.2.4	Procedimento de limpeza física .....	40
3.1.2.5	Procedimento de limpeza química .....	41
3.1.3	<i>CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO</i> .....	41
3.1.3.1	Fluxo do permeado.....	41
3.1.3.2	Recuperação .....	41
3.1.3.3	Avaliação de recuperação da permeância hidráulica .....	42
3.1.4	<i>Caracterização das frações</i> .....	42
3.1.4.1	pH.....	42
3.1.4.2	Sólidos.....	42
3.1.4.3	Concentração de lignina .....	43
3.1.5	<i>Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante</i> .....	43
3.1.5.1	Compostos fenólicos totais.....	43
3.1.5.2	Atividade antioxidante ABTS.....	43

3.1.5.3	Atividade antioxidante DPPH .....	44
3.1.5.4	Perfil fenólico volátil .....	44
3.1.6	<i>Análise do perfil de escoamento para os diferentes módulos de microfiltração</i> .....	45
3.1.7	<i>Predição do consumo de energia para os diferentes módulos de microfiltração</i> .....	46
3.1.8	<i>Avaliação do fouling</i> .....	46
3.1.8.1	Aplicação do modelo de Hermia .....	46
3.1.8.2	Determinação das resistências em série .....	47
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	48
3.2.1	<i>Desenvolvimento do processo</i> .....	48
3.2.1.1	Permeância hidráulica .....	48
3.2.1.2	Determinação do fluxo limite .....	49
3.2.1.3	Ensaio de concentrações .....	50
3.2.1.4	Avaliação da recuperação da permeância hidráulica .....	52
3.2.2	<i>Caracterização das frações obtidas</i> .....	53
3.2.2.1	Concentração de lignina, pH e teor de sólidos .....	53
3.2.2.2	Compostos fenólicos .....	56
3.2.2.3	Perfil fenólico volátil .....	59
3.2.3	<i>Perfil de escoamento</i> .....	62
3.2.4	<i>Predição do consumo de energia</i> .....	65
3.2.5	<i>Avaliação do fouling</i> .....	66
3.2.5.1	Aplicação do modelo de Hermia .....	66
3.2.5.2	Cálculo das resistências em série .....	69
3.3	CONCLUSÕES .....	71
<b>4</b>	<b>AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO NO FRACIONAMENTO DO FILTRADO DO LICOR NEGRO</b> .....	<b>72</b>
4.1	MATERIAL E MÉTODOS .....	72
4.1.1	<i>Materiais</i> .....	72
4.1.1.1	Aparato experimental .....	72
4.1.2	<i>Membranas utilizadas</i> .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
4.1.3	<i>Procedimento experimental</i> .....	74
4.1.3.1	Compactação e determinação da permeância hidráulica .....	74
4.1.3.2	Determinação do fluxo limite .....	75
4.1.3.3	Experimentos de concentração .....	75
4.1.3.4	Procedimento de limpeza física .....	75
4.1.3.5	Procedimento de limpeza química .....	76
4.1.4	<i>Caracterização do processo de separação</i> .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
4.1.4.1	Fluxo do permeado .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
4.1.4.2	Recuperação .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>

4.1.4.3 Avaliação de recuperação da permeância hidráulica .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>4.1.5 Caracterização das frações .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
4.1.5.1 pH .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
4.1.5.2 Sólidos .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
4.1.5.3 Concentração de lignina .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>4.1.6 Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
4.1.6.1 Compostos fenólicos totais .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
4.1.6.2 Atividade antioxidante ABTS .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
4.1.6.3 Atividade antioxidante DPPH .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
4.1.6.4 Perfil fenólico volátil .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
4.1.6.5 Análise de compostos fenólicos por HPLC-DAD-MS .....	80
4.1.6.6 Espectrometria de infravermelho (FTIR) .....	81
<b>4.1.7 Predição do consumo de energia para os diferentes módulos de ultrafiltração e nanofiltração</b>	
<b>    <i>Erro! Indicador não definido.</i></b>	
<b>4.1.8 Avaliação do fouling .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
4.1.8.1 Determinação das resistências em série .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>84</b>
<b>4.2.1 Desenvolvimento do processo .....</b>	<b>84</b>
4.2.1.1 Permeância hidráulica .....	84
4.2.1.2 Determinação do fluxo limite .....	85
4.2.1.3 Ensaio de fracionamento .....	86
4.2.1.4 Avaliação da recuperação da permeância hidráulica .....	88
<b>4.2.2 Caracterização das frações obtidas .....</b>	<b>88</b>
4.2.2.1 Concentração de lignina, pH e teor de sólidos .....	89
4.2.2.2 Compostos fenólicos .....	91
4.2.2.3 Atividade antioxidante .....	92
4.2.2.4 Quantificação de compostos fenólicos por cromatografia líquida .....	94
4.2.2.5 Perfil fenólico volátil .....	97
4.2.2.6 Espectrometria de infravermelho (FTIR) .....	99
4.2.2.7 Avaliação do consumo de energia .....	100
4.2.2.8 Cálculo das resistências em série .....	101
<b>4.3 CONCLUSÕES .....</b>	<b>103</b>

## DIAGRAMA CONCEITUAL

### **FRACIONAMENTO DE SUBPRODUTO DO PROCESSAMENTO DE LIGNINA POR PROCESSOS COM MEMBRANAS PARA OBTENÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS**

- ❖ **Por quê**
  - Aproveitamento de fontes renováveis amplamente disponíveis
  - Agregar valor a produtos subutilizados
  - Elaborar novos meios de recuperação de compostos fenólicos
  
- ❖ **Quem já fez**
  - Não foram encontrados trabalhos na literatura que realizaram o fracionamento de resíduo resultante da extração da lignina do licor negro utilizando o processo de separação por membranas
  
- ❖ **Hipóteses**
  - É possível obter frações com diferentes concentrações de lignina e compostos fenólicos por meio do processo de separação por membranas.
  - Por meio da utilização de membranas com diferentes massas molar de corte é possível obter e concentrar compostos fenólicos.
  - É possível obter frações com diferentes atividades antioxidantes.
  - O processo de separação por membranas apresenta baixo consumo de energia para o fracionamento do subproduto do Licor Negro.
  
- ❖ **Métodos experimentais**
  - Realizar o pré-tratamento do resíduo de lignina utilizando processos de microfiltração em diferentes configurações de módulos
  - Caracterizar o processo de microfiltração e estabelecer a melhor condição de processo
  - Aplicar o permeado da microfiltração em processos de ultrafiltração e nanofiltração
  - Caracterizar as diferentes frações obtidas dos processos de ultrafiltração e nanofiltração
  - Caracterizar os processos de ultrafiltração e nanofiltração
  
- ❖ **Respostas**
  - Determinação das melhores condições para o processo de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração
  - Avaliação das diferenças entre as frações obtidas
  - Obter frações com concentrações de compostos fenólicos conhecidas
  - Quantificação dos compostos fenólicos presentes nas frações

## 1 INTRODUÇÃO

Os cavacos de madeira (macia ou dura) utilizados para extração da celulose consistem normalmente em 40 a 50% de celulose, 23 a 32 % de hemicelulose e 15 a 30% de lignina, podendo variar de acordo com o tipo de madeira (HAMAGUCHI; KAUTTO; VAKKILAINEN, 2013). A lignina é um polímero fenólico obtido de fonte natural, contendo unidades fenilpropanos que podem ser denominadas de p-hidroxibenzil, guaiacol e siringol (CHAKAR; RAGAUSKAS, 2004). A lignina contém, portanto, diferentes grupos funcionais sendo estes carbonil, carboxil, fenólicos e alifáticos. Os compostos fenólicos presentes na lignina são de grande interesse e atualmente têm sido foco de diversas pesquisas devido à propriedades como sua atividade antioxidante, atividade antimicrobiana, aplicação na indústria de fármacos e produção de compostos aromáticos, além de apresentarem propriedades redox capazes de inibir o processo de oxidação. (GARCÍA; SPIGNO; LABIDI, 2017)

Grande parte da lignina disponível mundialmente é denominada lignina *kraft*, a qual é obtida do processo de extração da celulose na indústria de papel. O total de lignina produzida no mundo chega a um montante de aproximadamente 70 milhões de toneladas (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). O processo de polpação *kraft* é o mais empregado no mundo e no Brasil, sendo considerado com grande potencial para biorrefinarias e produção de produtos com valor agregado devido ao seu alto volume de produção.

Cerca de 1 a 2% da lignina *kraft* é extraída do licor negro, sua principal aplicação é para queima e geração de energia na própria indústria (HAMAGUCHI; KAUTTO; VAKKILAINEN, 2013). Contudo, estes compostos podem servir como materiais de plataforma (materiais usados como base na formação de diferentes compostos químicos) para outros produtos. Por meio do seu refino, novos produtos como fibras de carbono, adesivos, dispersantes, agentes quelantes de metais podem ser produzidos (SILVA *et al.*, 2009). No entanto, a não uniformidade na estrutura química e a elevada distribuição da massa molar da lignina *kraft* afetam a sua aplicação devido a alterações na solubilidade e reatividade (VISHTAL; KRASLAWSKI, 2011). A lignina *kraft* também apresenta impurezas e outros compostos que limitam a sua aplicação, sendo necessária a aplicação de processos de fragmentação e

purificação para a utilização destes resíduos de lignina em produtos (CULEBRAS *et al.*, 2018).

No processo de extração da lignina *kraft* também é obtida uma fração de lignina e extrativos (ácidos orgânicos, ácidos graxos e frações degradadas de hemicelulose) que permanecem no resíduo, esta fração é evaporada e posteriormente queimada. No entanto, este resíduo contém extrativos solúveis como compostos fenólicos, ligninanas e ácidos fenólicos. Este resíduo não é facilmente biodegradável devido à presença dos compostos fenólicos, o que o torna tóxico, devendo assim haver um tratamento adequado para sua utilização. Contudo, se este resíduo for submetido a processos adequados de separação, pode ser aplicado em produtos de alto valor agregado.

Neste contexto, os processos de separação por membranas podem ser considerados promissores na separação e purificação de compostos fenólicos de resíduos de lignina. O processo de separação por membranas apresenta vantagens como o não uso de produtos químicos para a separação, baixo consumo de energia, especificidade e facilidade de escalonamento. No entanto, alguns detalhes devem ser observados ao aplicar este processo. A escolha da membrana adequada, as condições de operação, e o número de estágios de filtração são alguns dos pontos a serem observados a fim de otimizar o processo e torná-lo atrativo industrialmente (PARASKEVA *et al.*, 2007; ZAGKLIS *et al.*, 2015).

Assim, o presente trabalho pretende estudar o fracionamento do resíduo da produção de lignina oriundo do Licor Negro obtido na indústria de celulose por meio de processos envolvendo membranas. Para tal, diferentes módulos de permeação com diferentes tipos de membranas de MF, UF e NF serão utilizados. Como respostas serão caracterizadas e analisadas por diferentes técnicas as frações obtidas após as permeações, como também será feita uma ampla avaliação dos processos de filtração utilizados.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Fracionar o subproduto da produção de lignina utilizando diferentes processos de separação por membranas.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos estão de acordo com a estrutura do trabalho:

#### Capítulo 3

- Avaliar o desempenho da microfiltração do subproduto da produção de lignina utilizando módulos de microfiltração de placa plana, tubular polimérica, tubular cerâmica e fibra oca.
- Caracterizar as diferentes frações obtidas quanto a pH, concentração de lignina, sólidos totais, compostos fenólicos e atividade antioxidante.
- Avaliar o comportamento das membranas perante ao *fouling* durante o processo.
- Avaliar as condições do escoamento interno dos diferentes módulos de microfiltração por fluidodinâmica computacional.
- Predizer o consumo de energia dos diferentes processos testados.

#### Capítulo 4

- Fracionar o permeado obtido no processo de microfiltração utilizando diferentes membranas de ultrafiltração (4 a 150 kDa) e nanofiltração (1 kDa).
- Caracterizar as diferentes frações obtidas quanto a pH, concentração de lignina, sólidos totais, compostos fenólicos e atividade antioxidante.
- Quantificar os compostos fenólicos das diferentes frações por cromatografia líquida de alta eficiência.
- Predizer o consumo de energia dos diferentes processos testados



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Polpação *kraft*

Desenvolvida em meados do século 19, a polpação *kraft* se tornou a principal etapa do processo de produção de celulose, sendo o tipo de polpação mais utilizado no mundo. Sua popularização se deve a alguns fatores como a resistência das fibras produzida e a capacidade de recuperar os químicos utilizados, assim reduzindo custos de operação (ARO; FATEHI, 2017).

Devido às proporções da escala de produção industrial, e pela maior qualidade, a extração de celulose pelo processo *kraft* é feita utilizando cavacos de madeira. Algumas variáveis devem ser consideradas na produção, como a espécie de madeira utilizada e as condições de cultivo, entre outras variáveis que afetam no processo de produção e característica da celulose (SIXTA, 2006).

A matéria ligninocelulósica é formada basicamente por três componentes, celulose, hemicelulose e lignina. Por se tratar de uma fonte renovável e biodegradável tem sido considerada uma fonte natural promissora para diversos processos e produtos. Na polpação *kraft*, a biomassa celulósica é submetida a um tratamento para separar a celulose dos demais componentes lignocelulósicos. Neste processo é realizada a conversão dos cavacos de madeiras em polpa celulósica, seguida da lavagem da polpa, deslignificação e branqueamento (CHAKAR; RAGAUSKAS, 2004; CHEN, 2015; NISHIMURA *et al.*, 2019).

O processo de polpação *kraft* é iniciado pela imersão dos chips de madeiras, no chamado licor branco (soluções de NaOH ou Na<sub>2</sub>S) e então é realizada a cocção da polpa em temperaturas entre 145 a 170 °C por algumas horas. A biomassa formada é lavada e filtrada, e nesta etapa do processo é retirado o licor negro com baixo teor de sólidos. O licor negro é então direcionado a evaporadores para concentração e recuperação e a biomassa celulósica já lavada parte para a etapa de branqueamento. A alcalinidade do processo faz com que a lignina,, ácidos graxos, resinas ácidas e outros constituintes da madeira sejam solubilizadas no licor negro (ARO; FATEHI, 2017).

## 2.2 Lignina

A lignina presente na biomassa celulósica é rica em compostos fenólicos e aromáticos com larga aplicação e disponibilidade na natureza. A extração deste coproduto da indústria de papel é da ordem de milhões de toneladas por ano, principalmente quando se trata de *kraft*, que representam 85 % de toda a lignina extraída no mundo, no entanto uma fração pequena é comercializada, uma grande fração desta lignina extraída é queimada juntamente com o licor negro (CHEN, 2015).

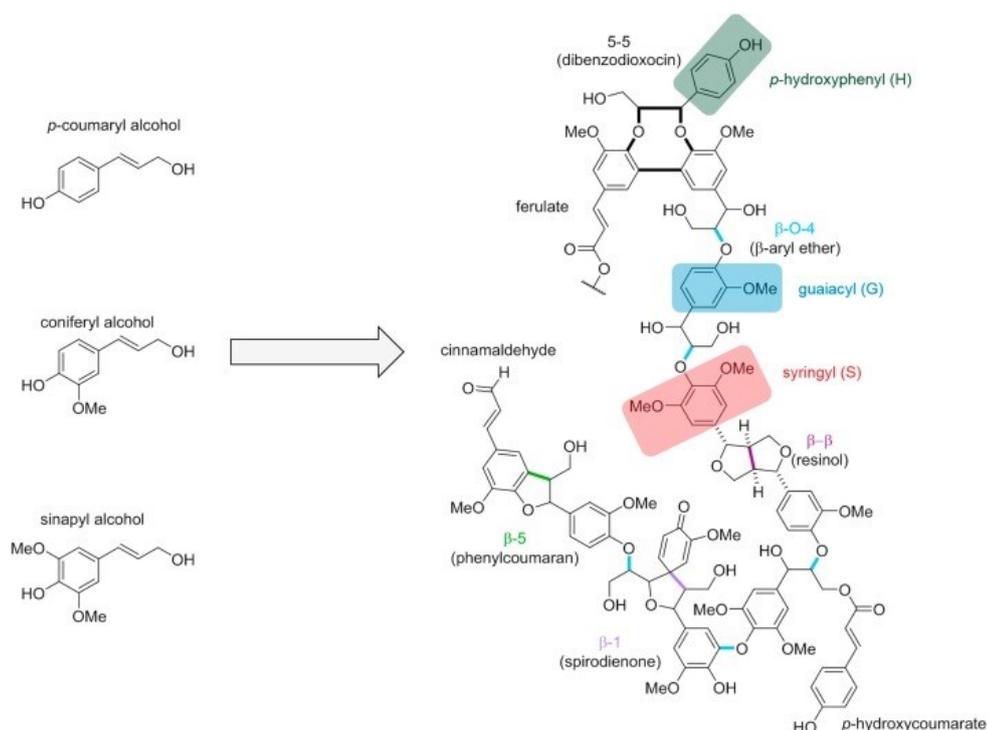
A lignina possui abundância em carbonos, e corresponde a 30 % do carbono orgânico não fóssil existente no planeta, com grande potencial de aplicação. Anualmente são produzidas em torno de 40 a 50 milhões de toneladas por ano de lignina *kraft* como subproduto da produção de celulose sendo considerado um volume elevado (LI *et al.*, 2015; ZAKZESKI *et al.*, 2010). Durante a polpação *kraft* 90% da lignina é degradada em frações menores e dissolvidas em solução alcalina (ROJAS; SONG; ARGYROPOULOS, 2006).

A extração da lignina *kraft* é feita a partir do licor negro por meio de processos de precipitação e filtração, sendo utilizado o processo de precipitação por acidificação. Neste processo, é adicionado um CO<sub>2</sub>, reduzindo o pH da solução até sua precipitação (ZHU; THELIANDER, 2015).

A lignina *kraft* extraída de biomassa como um subproduto difere da lignina nativa, pois a nativa é a estrutura original sem modificações ainda na planta. No entanto mesmo com pequenas modificações na estrutura química durante o processo de extração existe a possibilidade de sua aplicação (QUINELATO, 2016).

A lignina é formada por pequenos blocos de C<sub>9</sub> aromáticos, chamados de p-coumaril, coniferil e sinapil álcoois. A copolimerização destes blocos forma estruturas tridimensionais altamente irregulares. Três estruturas são bem definidas e podem caracterizar a lignina: p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) como observado na Figura 1. A composição e estrutura da lignina extraída tem como variáveis o tipo de planta, além das condições de cultivo e meio externo ao qual a planta foi originada (VILLAVERDE; LIGERO; DE VEGA, 2014).

Figura 1 – Representação dos álcoois da lignina p-coumaril, coniferil e sinapil e suas estruturas copolimerizadas.



(LAUWAERT *et al.*, 2019)

Apesar da grande quantidade de lignina produzida pela indústria de papel, denominada lignina *kraft*, apenas uma pequena fração é utilizada para produzir produtos de alto valor agregado. O processo comum para aproveitamento da lignina *kraft* é a queima para recuperar os sais presentes. No entanto, as suas unidades fenilpropanoides de fonte renovável e variada permitem a produção de compostos aromáticos com maior valor agregado se comparados à combustão. A lignina pode servir como alternativa para aplicação e substituição parcial de compostos aromáticos químicos originados da indústria de petróleo (THÉBAULT *et al.*, 2017).

Muitos estudos têm apontado propriedades da lignina como antioxidante, antimicrobiano e com boas propriedades de barreira, parâmetros estes que são importantes para produção de embalagens de alimentos. Os processos de produção de lignina *kraft* e sulfito geram compostos sulfonados que acabam conferindo odor desagradável, sendo um desafio para indústria reduzir o impacto negativo destes compostos para aplicação em embalagens ativas (TAVARES *et al.*, 2018).

Outro fator que pode limitar o uso da lignina em produtos de alto valor agregado é sua heterogeneidade na distribuição de massa molecular e conteúdo de contaminantes, fazendo com que o seu conteúdo de grupos funcionais mude e com isso a sua reatividade (COSTA; PINTO; RODRIGUES, 2018). A distribuição de massa molecular da lignina pode variar de 1000 a 300.000 Da em uma mesma amostra podendo afetar severamente suas propriedades (TOLBERT; AKINOSHO; KHUNSUPAT, 2014; TOLEDANO *et al.*, 2010).

### 2.3 Licor negro

O subproduto resultante do processo de polpação *kraft* é chamado licor negro (LN), sua produção é elevada chegando a 200 milhões de toneladas/ano (GEA *et al.*, 2003). O licor negro é constituído de compostos orgânicos (65 a 70% em b.s.) e minerais (30 a 35% em b.s.). Dentre estes compostos, pode-se citar sais, lignina, monossacarídeos, compostos fenólicos, ácidos graxos, resinas ácidas e compostos sulfúricos (AZADI *et al.*, 2013).

O licor negro obtido após o processo de lavagem da biomassa celulósica é concentrado e então queimado para recuperação dos sais. No entanto, a sua composição é rica em unidades de fenilpropano e lignina sendo uma alternativa para produtos com valor agregado (PANDEY; KIM, 2011). A lignina obtida do licor negro de madeira macia (folhosas) é majoritariamente composta por unidades de guaiacol que servem de plataforma para produção de diversos compostos aromáticos, antioxidantes e farmacêuticos (FENG *et al.*, 2019). Como a produção sintética convencional do guaiacol utiliza matéria-prima não renovável, oriunda de derivados do petróleo, o uso do licor negro como fonte abundante e renovável de produção de guaiacol é justificável (SILVA *et al.*, 2009).

Atualmente, o processo utilizado para concentrar os resíduos resultantes após a extração de lignina no LN é a evaporação. Contudo, esse processo demanda um gasto energético elevado, o que justifica a busca por processos de concentração com menor gasto energético, como os processos de separação por membranas. Além destes serem potencialmente eficientes na concentração deste resíduo, podem

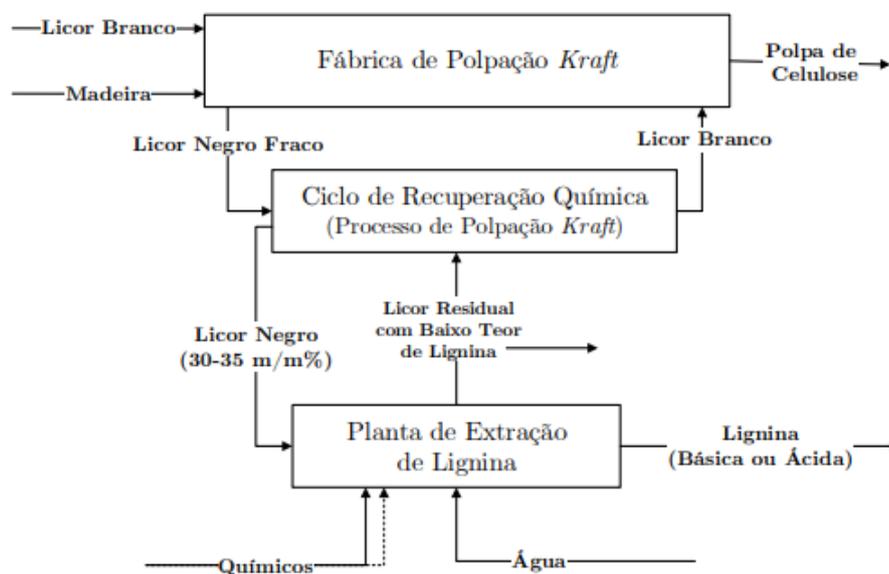
também atuar no fracionamento deste resíduo, em função do tamanho de poro da membrana utilizada (KANG *et al.*, 2013).

#### 2.4 Extração de lignina de licor negro

A extração de lignina técnica é um processo aplicado em conjunto a linha de polpação *kraft* e neste processo e alguns processos podem ser encontrados relatados na literatura, como o LignoBoost, LignoForce e SLRP (*Sequential Liquid Lignin and Purification*). Estes processos são apontados como os principais processos de extração de lignina utilizados. Contudo, apenas os processos LignoBoost e LignoForce são atualmente aplicados industrialmente, e são baseados no processo de precipitação da lignina pela modificação do pH do licor negro. Já o SLRP é um processo que baseia-se na separação e purificação da lignina utilizando uma coluna com injeção de CO<sub>2</sub> (HUBBE *et al.*, 2019).

O ciclo de extração da lignina no processo de polpação *kraft* é descrito na Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma do processo de extração de lignina em linha com o processo de polpação kraft (CRUZ, 2019).



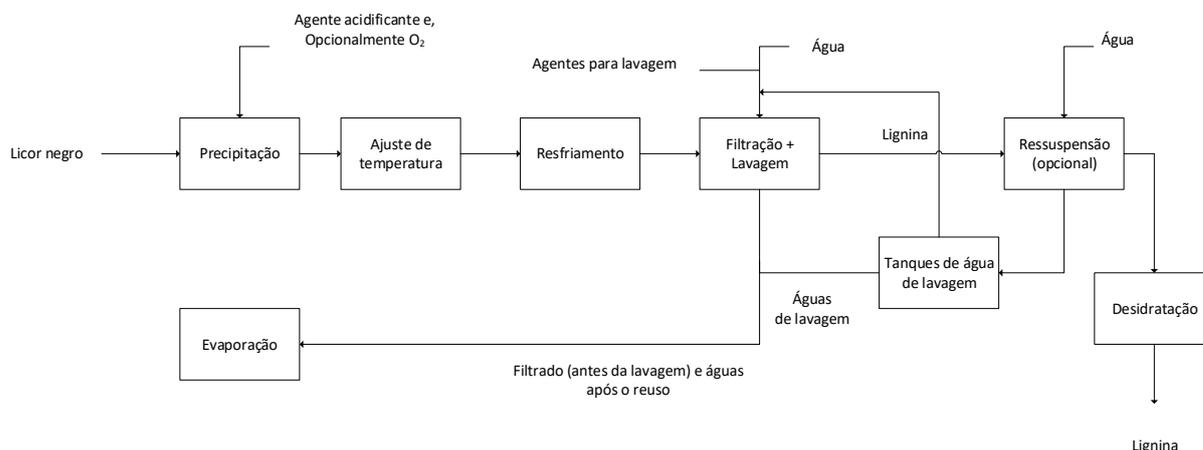
Fonte: Cruz, (2019)

A Suzano Papel e Celulose desenvolveu um novo processo de extração de lignina oriunda do licor negro *kraft*, processo este que patenteadado pela empresa. O processo tem capacidade de produção de 20 mil toneladas por ano e utiliza de tecnologia nacional para o processo (SANTI, 2016).

Para este trabalho o estudo realizado focou-se na linha de filtrado antes da lavagem, ou seja, foi utilizado para o trabalho o resíduo após a extração da lignina por

precipitação, a fim de verificar extrativos e resíduo de lignina que ainda permanecem no mesmo (Figura 3).

Figura 3 - Fluxograma de extração de lignina do processo da Suzano Papel e Celulose.



Fonte: De Oliveira e Franco, (2019).

## 2.5 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são aplicados em diversos tipos de indústrias, como a de tintas, surfactantes, têxteis, borrachas, plásticos e embalagens no geral, também em aplicações farmacêuticas como em compostos germicidas devido a sua capacidade de desnaturar proteínas. Na indústria de alimentos, os compostos fenólicos de fontes naturais podem ser utilizados para aplicação em embalagens ativas contribuindo para manter a qualidade e segurança dos alimentos e assim possibilitando o aumento da sua vida útil além de aplicações como aditivos substituindo compostos sintéticos (RAZA *et al.*, 2019).

A classificação dos compostos fenólicos se dá através de suas estruturas químicas como fenóis simples (por exemplo, fenol, cresol, timol e orcinol), ácidos fenólicos (por exemplo, ácidos gálico, protocatecuico, vanílico e seringaldeído), formaldeídicas de ácidos fenólicos (por exemplo, vanilina, seringaldeído e p-hidroxibenzaldeído), ácidos fenilacéticos, acetofenonas, fenilpropanóides e seus derivados, cromones e cumarinas (por exemplo, umbiliferona e aesculetina) e álcoois cinâmicos (por exemplo, álcoois coniferil, sinapil, siringil e p-chammaril) (ALU'DATT *et al.*, 2017).

Os monômeros de fenólicos mais encontrados na literatura para licor negro são os compostos derivados da vanilina e siringaldeído, muitos estudos têm utilizado soluções sintéticas e reais para o fracionamento destes compostos através da oxidação (MOTA *et al.*, 2020).

A transformação da lignina presente no licor negro em compostos fenólicos de alto valor agregado envolve a transformação destas moléculas maiores em compostos menores. Para isso, alguns processos têm sido desenvolvidos baseados em reações químicas (oxidação) para quebra da lignina em frações menores ou até mesmo processos físicos. (ALRIOLS *et al.*, 2009). Os compostos fenólicos mais abundantes encontrados na literatura após oxidação do licor negro e quebra das ligações da lignina em moléculas menores são aldeídos fenólicos, vanilina, siringaldeído, ácidos fenólicos vanílicos e siríngicos além de outros compostos de cadeia curta oriundos da degradação das ligações químicas.

## 2.6 Antioxidantes

A indústria de polímeros comumente utiliza aditivos antioxidantes para prevenir a degradação térmica dos polímeros durante o processamento. Os antioxidantes sintéticos mais aplicados são os polifenóis, organofosfatos e compostos de tioéster. No entanto, estes compostos possuem uma potencial toxicidade e sua migração quando aplicado a produtos alimentícios é questionável (GÓMEZ-ESTACA *et al.*, 2014).

As ações dos antioxidantes ocorrem de diferentes formas, como radical livre quelante, oxigênio singleto ou agente quelante de metal. Alguns dos antioxidantes sintéticos mais utilizados na área alimentícia são o hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT) e galato de propila (PG). Plantas e outras fontes naturais podem ser uma boa fonte de compostos antioxidantes para substituição dos antioxidantes sintéticos, além disso apresentam uma variedade de compostos em sua composição como compostos fenólicos, tocoferóis, ácido ascórbico e carotenoides (CÖMERT; GÖKMEN, 2018).

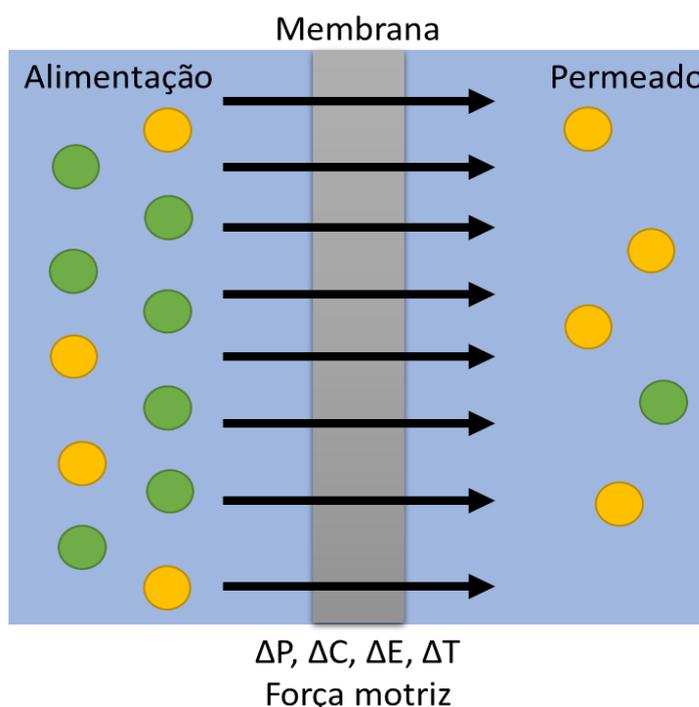
A lignina é primariamente formada por macromoléculas tridimensionais carregadas negativamente com forte afinidade por metais. Os compostos fenólicos

hidroxil, hidroxil álcool e carboxil podem reagir com outros polímeros e formar materiais híbridos conferindo potencial para síntese de nanomateriais com atividade antioxidante, antimicrobiana e proteção UV (CHANDNA *et al.*, 2019).

## 2.7 Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) são aplicados em uma ampla faixa de processos industriais e alguns dos PSM ainda podem ser considerados emergentes. Existem muitos tipos de processos com membranas, baseados em diferentes princípios de separação, mecanismos e problemas específicos. Um dos principais fatores do processo é a barreira de permeseletividade que separara as duas fases do processo de separação (Figura 4) (MULDER, 1991).

Figura 4 - Representação esquemática do processo de separação por membranas.



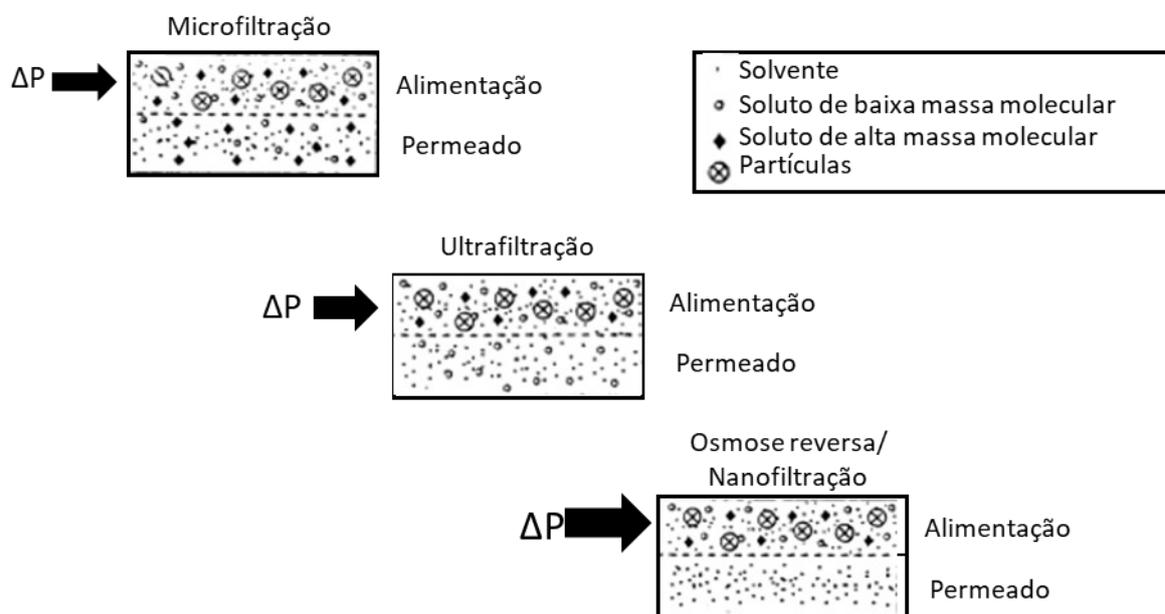
Fonte: O autor, (2020)

Nos PSM, uma corrente de alimentação, que permanece em contato com a camada seletiva da membrana é dividida em duas outras correntes, uma denominada

de permeado, formada pela corrente que permeou através da membrana, e outra denominada retido, que compõe a fase que foi retida pela membrana. O processo é caracterizado por parâmetros como seletividade e fluxo de permeado. As forças motrizes do processo podem variar, sendo elas diferenças de concentração, pressão, temperatura e potencial elétrico (MULDER, 1991).

Os PSM estão bem estabelecidos como métodos de tratamento de efluentes e água, características como a fácil ampliação de escala de processo, baixo consumo de energia e alta seletividade são vantagens associadas a este tipo de processo. A diferença de pressão entre os lados da membrana é utilizada como força motriz para os processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Processos de separação por membranas utilizando pressão como força motriz.



Fonte: Adaptado de Mulder (1991).

O processo de separação por membrana pode ser integrado ao processo de concentração e fracionamento de compostos obtidos do licor negro, oferecendo um potencial devido ao seu baixo consumo de energia e obtenção de diferentes produtos.

Em geral os processos de separação por membranas vêm sendo usados na indústria de produção de celulose e papel desde o ano de 1960. Porém, em geral são utilizados como alternativa ao tratamento de efluentes e como etapa prévia ao processo de evaporação (JÖNSSON; NORDIN; WALLBERG, 2008).

Estudos tem se desenvolvido com base na produção de subprodutos a partir do licor negro assim como a concentração do licor negro utilizando processos de separação por membranas (COLYAR; PELLEGRINO; KADAM, 2008; JÖNSSON; WALLBERG, 2009a; RASHIDI *et al.*, 2017; SERVAES *et al.*, 2017) O fracionamento de lignina e seus subprodutos a partir do licor negro pode ser feita através da utilização de processos de separação por membranas. Sendo assim, frações de massa molecular diferentes e com características distintas podem ser obtidas pelo uso de membranas com diferentes pontos de corte (MWCO) (ARKELL; OLSSON; WALLBERG, 2014).

## 2.8 Estado da arte

Alguns processos vêm sendo desenvolvidos para o fracionamento de compostos oriundos da lignina de processo *kraft* conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Estado da arte.

<b>Objetivo</b>	<b>Autor</b>
Fracionar lignina despolimerizada utilizando PSM (UF)	COSTA; PINTO; RODRIGUES, 2018; GOMES; RODRIGUES; FRIAS, 2019; MOTA <i>et al.</i> , 2020
Aplicação de UF com a finalidade de obter diferentes frações de lignina	AMINZADEH <i>et al.</i> , 2017; HUANG <i>et al.</i> , 2017; SERVAES <i>et al.</i> , 2017
Fracionamento utilizando solventes orgânicos	KLETT; PAYNE; THIES, 2016; PARK <i>et al.</i> , 2018
Gaseificação e precipitação utilizando CO <sub>2</sub>	KWON <i>et al.</i> , 2016
Processos combinados utilizando solventes orgânicos e UF.	WEINWURM <i>et al.</i> , 2016
Precipitação utilizando diferentes pH	LOURENÇON <i>et al.</i> , 2015

Contudo, com base em levantamento realizado na literatura, todos os estudos acima citados utilizam da lignina extraída ou o licor negro bruto (sem extrair a lignina) como matéria-prima para os ensaios. O presente trabalho utiliza de uma nova corrente de alimentação como fonte de estudo, oriunda do processo de extração da lignina do licor negro. Considerou-se que nem toda a lignina é extraída no processo, e algumas pequenas frações de lignina de menor massa molecular e alguns extrativos de interesse comercial (ácidos fenólicos, ácidos graxos) ainda estejam neste subproduto. que foi fracionado e caracterizado, motivando a realização desse estudo.

### **3 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO COMO PRÉ-TRATAMENTO AO FRACIONAMENTO DO FILTRADO DO LICOR NEGRO**

Este capítulo apresenta os materiais e métodos empregados durante a realização dos experimentos de MF do filtrado de licor negro e avaliação da eficiência do processo de MF em diferentes tipos de módulos de membranas.

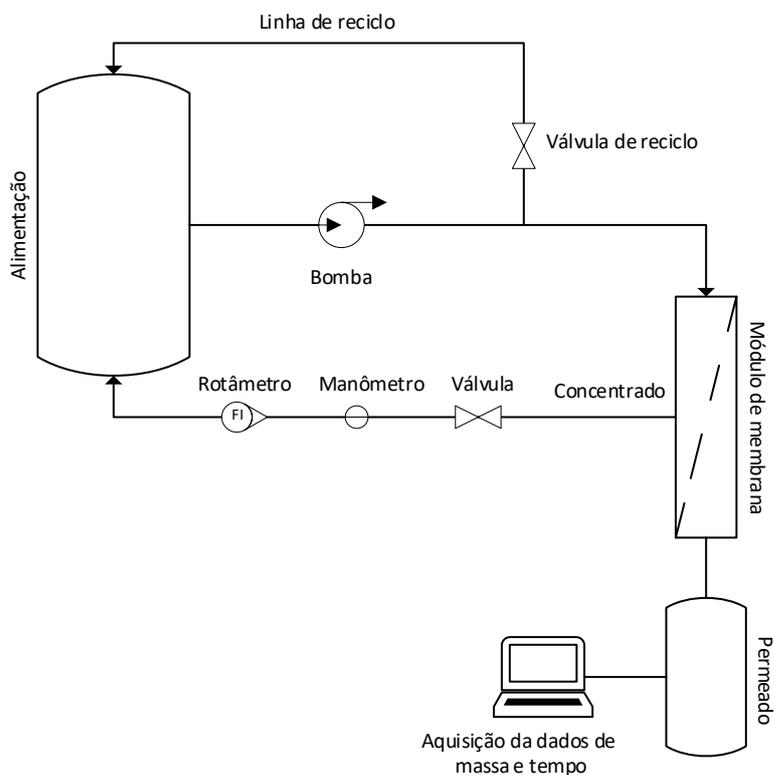
#### **3.1 Material e métodos**

##### **3.1.1 Materiais**

###### **3.1.1.1 Aparato experimental**

O equipamento de MF no sistema *cross flow* foi composto de um tanque de alimentação de 2 L, utilizando uma bomba de engrenagens de deslocamento positivo (Procon Pumps) com uma válvula (Osmonics GE) de reciclo podendo ser acoplado a diferentes módulos de membranas de MF. As correntes que passam pelo módulo de MF foram divididas em concentrado (solução que fica retida na membrana) e permeado (solução que passa através da membrana). A pressão e escoamento do sistema foi monitorada na saída do concentrado utilizando um manômetro (Fidler) e um rotâmetro (Dwyer). Para o ajuste destas variáveis foi utilizada uma válvula agulha (Osmonics GE). Na Figura 6 é apresentado o diagrama esquemático da unidade de MF utilizada.

Figura 6 - Diagrama esquemático do equipamento de separação por membranas.



### 3.1.1.2 Membranas utilizadas

Foram utilizadas 4 diferentes configurações de módulos de filtração com diferentes áreas de permeação. Os tipos módulos utilizados foram: plano, tubular polimérico e cerâmico e fibra-oca. As membranas utilizadas, apesar de diferentes configurações, apresentavam o mesmo tamanho de poro. A Tabela 1 apresenta as membranas e suas especificações.

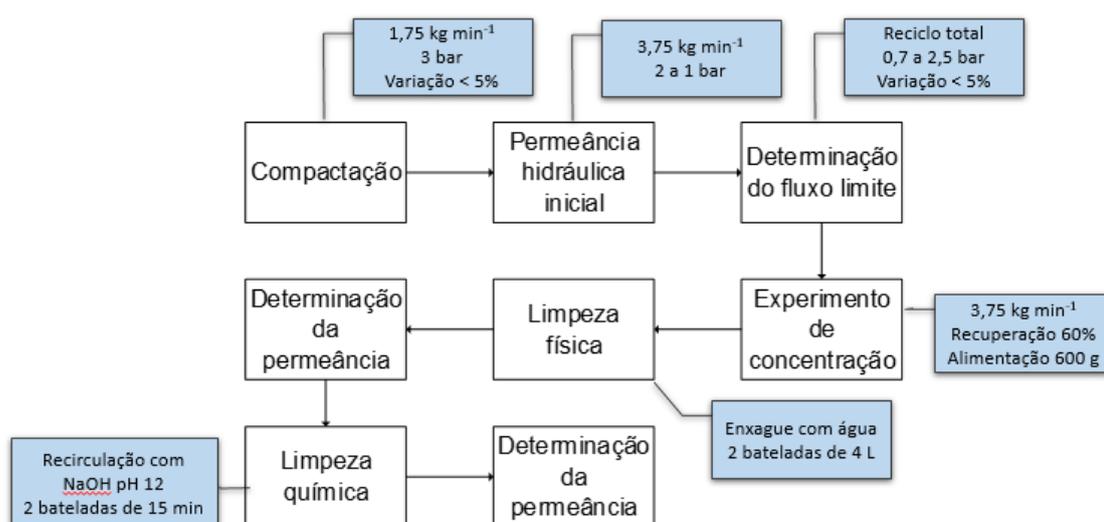
Tabela 2 – Módulos e membranas utilizadas nos experimentos de microfiltração

Membrana	Tipo	Material	Tamanho de poro ( $\mu\text{m}$ )	Área ( $\text{cm}^2$ )
Nadir MV020	plana	PVDF	0,2	24
Nadir MD020	tubular	PVDF	0,2	360
Pall	tubular	Alumina	0,2	50
Hinada	fibra oca	PVDF	0,1 - 0,4	90

### 3.1.2 Procedimento experimental

O procedimento experimental foi realizado separadamente para os diferentes módulos de membranas, seguindo as etapas dispostas no fluxograma exposto na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma do procedimento experimental de microfiltração.



### 3.1.2.1 Compactação e determinação da permeância hidráulica

O procedimento experimental descrito na Figura 7 foi utilizado para os quatro diferentes tipos de módulos de filtração. Cada membrana foi previamente compactada com água deionizada utilizando pressão de 1,5 bar e vazão de  $1,75 \text{ kg}\cdot\text{min}^{-1}$  obtendo o fluxo de permeado a cada 10 min até se obter um fluxo constante com diferença menor a 5 %, comparado com o fluxo obtido nos 10 min anteriores. Após atingir um fluxo constante a pressão foi reduzida primeiramente para 1,0 bar e depois para 0,7 bar mantendo a mesma vazão. Construiu-se um gráfico do fluxo permeado em função da variação de pressão, e obteve-se o coeficiente angular do ajuste linear, coeficiente este que é chamado de permeância hidráulica da membrana.

### 3.1.2.2 Determinação do fluxo limite

A determinação do fluxo limite foi realizada para cada um dos diferentes módulos de membranas de MF, aplicando a mesma vazão tangencial ( $3,75 \text{ kg}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e variando a pressão de 0,7 bar a 4 bar aumentando a pressão sempre que o fluxo em determinada pressão se mantivesse constante ou com variação menor que 5 %.

### 3.1.2.3 Experimentos de concentração

Os experimentos de concentração foram realizados em sua pressão crítica (determinada no estudo do fluxo limite). A vazão utilizada foi de  $3,75 \text{ kg}\cdot\text{min}^{-1}$  e o processo foi conduzido até que se obtivesse uma recuperação de 60% da alimentação, que foi de 0,6 L.

### 3.1.2.4 Procedimento de limpeza física

A limpeza física foi realizada pelo enxague com 8 L de água deionizada a uma vazão de  $1,75 \text{ kg}\cdot\text{min}^{-1}$ , sem aplicação de pressão no sistema.

### 3.1.2.5 Procedimento de limpeza química

Uma solução de NaOH (2 L, pH 12) ficou em circulação no sistema durante 15 min a uma vazão de 1,75 kg.min<sup>-1</sup>. Este procedimento foi executado duas vezes sendo realizada a troca da solução de limpeza em cada ciclo. Após a remoção de toda a solução o sistema foi lavado com água até que a água de lavagem atingisse pH neutro.

### 3.1.3 Caracterização do processo de separação

#### 3.1.3.1 Fluxo do permeado

Os fluxos permeados ( $J$ ) foram calculados medindo-se a massa de fluido permeado através da membrana. Para isso uma balança (BEL Balanças S3102) conectada a um computador com sistema de aquisição de dados (AUTOJUN) coletava constantemente a massa de permeado. O sistema de aquisição processava os dados de aquisição, juntamente com a área útil de membrana fornecida para cada teste, e calculava o fluxo permeado de acordo com a Equação 1.

$$J = \frac{m_p}{t A_m} \quad (1)$$

Sendo  $m_p$  a massa de permeado obtido no tempo  $t$  (intervalo de tempo de 1 min) e  $A_m$  a área da membrana efetiva na filtração.

#### 3.1.3.2 Recuperação

A recuperação representa a fração de volume da alimentação que permeia através da membrana durante o processo, sendo calculado pela equação 2:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{m_{\text{permeado}}}{m_{\text{alimentação}}} \times 100 \quad (2)$$

Sendo  $m_{permeado}$  a massa de permeado obtida e  $m_{alimentação}$  a massa de alimentação no início do processo.

### 3.1.3.3 Avaliação de recuperação da permeância hidráulica

Para avaliar a recuperação da permeância da membrana após os procedimentos de limpeza física (PLF) e química (PLQ), antes de cada processo de concentração foi determinada a permeância hidráulica inicial (PHI). As equações 3 e 4 foram utilizadas para o cálculo das recuperações de permeância após as LF e LQ.

$$\text{Recuperação Limpeza Física (\%)} = \frac{PLF}{PHI} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\text{Recuperação Limpeza Química (\%)} = \frac{PLQ}{PHI} \cdot 100 \quad (4)$$

### 3.1.4 Caracterização das frações

#### 3.1.4.1 pH

A determinação do pH foi realizada em pHmetro eletrônico (Gehaka equipamentos) a temperatura ambiente (25 °C).

#### 3.1.4.2 Sólidos

Para caracterizar a concentração de sólidos das frações obtidas, 5 g de amostra foram secas até massa constante em estufa a 105 °C. Para o cálculo do teor de sólidos totais na amostra foi utilizada a Equação 5 (GREENBERG, 1971).

$$\text{Sólidos totais (\%)} = \frac{M_{H_2O}}{M_{amostra}} \cdot 100 \quad (5)$$

sendo  $M_{H_2O}$  a massa de água na amostra, obtida pela diferença da massa de amostra antes e depois do processo de secagem, e  $M_{amostra}$  a massa de amostra utilizada para análise.

#### 3.1.4.3 Concentração de lignina

A determinação da concentração de lignina na amostra foi determinada utilizando o método proposto por Filho (2016) usando espectrofotômetro UV-Vis (Quimis) no comprimento de onda de 280 nm. Para isso uma solução estoque de lignina foi preparada dissolvendo 5 mg de lignina (Suzano) em 100 mL de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>. A partir da solução estoque foram elaboradas diluições de 0,01 a 0,002 g L<sup>-1</sup> e construída uma curva de calibração. Com a curva de calibração foi possível obter então a concentração em g L<sup>-1</sup> de lignina nas frações.

#### 3.1.5 Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante

##### 3.1.5.1 Compostos fenólicos totais

Para determinação dos compostos fenólicos totais foi utilizado método adaptado de Knapp et al. (2019). Foi realizada a reação de 0,500 µL de amostra, 2 mL de solução de água destilada, 2 mL do reagente Folin-Ciocalteu (0,25 N) e após 5 min adicionou-se 3 mL do reagente carbonato de sódio 7,5 % e 2,5 mL de água. Após 2 h de reação em ambiente escuro, foi realizada leitura em espectrofotômetro (Quimis) em 760 nm. Para calcular a concentração de fenóis foi preparada uma curva analítica de ácido gálico (de 0 a 500 mg L<sup>-1</sup>) utilizando o mesmo método. As análises foram realizadas em triplicatas e o resultado foi expresso em g equivalente de ácido gálico (EAG) por 100 mL de filtrado.

##### 3.1.5.2 Atividade antioxidante ABTS

A capacidade antioxidante das frações de lignina foi determinada através da inibição do radical ABTS•+ segundo o método adaptado de (RE *et al.*, 1999). Em um tubo de ensaio foram adicionados 5 mL de solução aquosa de ABTS• (7 mmol L<sup>-1</sup>) e 88 µL de persulfato de potássio (140 mmol L<sup>-1</sup>), previamente preparados. A solução permaneceu em repouso no escuro por 16 h antes da análise. Em seguida, diluiu-se 1 mL desta mistura em etanol até obter-se uma absorbância de 0,70 nm ± 0,05 nm a 734 nm. A reação foi realizada utilizando 30 µL de amostra e 3 mL de ABTS•+. A mistura foi deixada reagir por 6 min e então foi realizada a leitura em espectrofotômetro (Quimis) a 734 nm. Para calcular a atividade antioxidante foi preparada uma curva analítica de ácido gálico (de 0 a 500 mg L<sup>-1</sup>) utilizando o mesmo método e então expressada a atividade antioxidante das amostras em equivalente a ácido gálico.

#### 3.1.5.3 Atividade antioxidante DPPH

A capacidade antioxidante das frações de lignina foi realizada através do método de inibição do radical DPPH• de acordo com Brand-Williams (1995) com modificações. Diluiu-se 2,4 mg do radical DPPH• em metanol (0,06 mmol L<sup>-1</sup>), e então foi realizada a reação de 0,1 mL de amostra com 3,9 mL da solução de DPPH. A leitura foi realizada imediatamente após a mistura e após 30 min de reação. Para calcular a atividade antioxidante foi preparada uma curva analítica de ácido gálico (de 0 a 500 mg L<sup>-1</sup>) utilizando o mesmo método e então expressada a atividade antioxidante das amostras em equivalente a ácido gálico.

#### 3.1.5.4 Perfil fenólico volátil

A determinação do perfil fenólico volátil foi realizada pela técnica de microextração sólida com fibra de SPME denominada HS-SPME utilizando a metodologia proposta por Kolb *et al.*, (2013), utilizando um cromatógrafo a gás (Agilent 7890A) acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent 5975C), com auto-amostrador, forno para aquecimento das amostras (30 – 200 °C), auto-agitação (500 rpm), do tipo CTC-Combi-Pal (GTC Analytics AG, Zwingen, Suíça) e coluna capilar

HP-5MS (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). As amostras foram condicionadas no auto-amostrador em alíquotas de 5 mL em vials de 22 mL. A programação da temperatura do forno iniciou em 80 °C mantendo-se nessa temperatura por 2 minutos, foram então feitos incrementos de 10 °C/min até 110 °C, aumentando-se até 160 °C a 3 °C/min e então até 280 °C a 20 °C/min. Ao final, a temperatura foi mantida constante em 280 °C durante 20 min. O modo de injeção *splitless* foi aplicado no espectrômetro de massas com aquecimento de 250 °C, o gás de arraste utilizado foi hélio a uma vazão de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>. O espectro de massas foi obtido utilizando 70 eV com a razão m/z de 50 a 650. A identificação dos compostos foi realizada utilizando a biblioteca de referência do NIST (National Institute of Standards and Technology).

### 3.1.6 Análise do perfil de escoamento para os diferentes módulos de microfiltração

O escoamento no interior dos módulos foi determinado considerando as propriedades da solução de alimentação, utilizando modelos com as mesmas dimensões dos módulos reais, aplicando as equações de Navier Stokes (Equação 6) e da continuidade para fluidos incompressíveis (Equação 7).

$$\frac{\rho}{\partial t} \frac{\partial u}{\partial t} - \nabla[\eta(\nabla u + (\nabla u)T)] + \rho(u\nabla u) + \nabla p = F \quad (6)$$

$$\nabla u = 0 \quad (7)$$

Sendo  $\rho$  a densidade do fluido (kg m<sup>-3</sup>),  $u$  o campo de velocidades (m s<sup>-1</sup>),  $\eta$  a viscosidade dinâmica (Pa s<sup>-1</sup>),  $p$  a pressão (Pa) e  $F$  o campo de forças (N).

As equações foram solucionadas com o pacote COMSOL Multiphysics® 5.4, empregando o método de elementos finitos. A malha utilizada foi gerada pelo próprio software sendo do tipo *coarse* para todos os módulos e a resolução foi realizada utilizando o módulo de *Fluid Flow* com escoamento laminar, os dados simulados foram

comparados aos valores calculados pela equação 8. Para todas as células foi fixada uma vazão de  $3,75 \text{ kg}\cdot\text{min}^{-1}$  com pressão constante e temperatura constante.

$$V = \frac{Q}{A_t} \quad (8)$$

Sendo  $V$  a velocidade média de escoamento calculada ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $Q$  a vazão volumétrica ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) e  $A_t$  a área transversal do módulo ( $\text{m}^2$ ).

### 3.1.7 Predição do consumo de energia para os diferentes módulos de microfiltração

A predição do consumo de energia foi realizada utilizando a correlação descrita por Jönson e Wallberg (2009), apresentada na Equação 9.

$$W_{recirc} = \left( \frac{\Delta p \cdot Q}{n(J \cdot A)} \right) \quad (9)$$

sendo  $W_{recirc}$  a energia requerida por  $\text{m}^3$ ,  $\Delta p$  a variação da pressão do sistema (Pa),  $Q$  a vazão do processo ( $\text{kg h}^{-1}$ ),  $n$  a eficiência da bomba utilizada (considerando eficiência de 70%),  $J$  o fluxo de permeado ( $\text{kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ),  $A$  a área de membrana utilizada ( $\text{m}^2$ ).

### 3.1.8 Avaliação do *fouling*

#### 3.1.8.1 Aplicação do modelo de Hermia

O modelo de Hermia (1985) descreve quatro mecanismos de *fouling* que podem ocorrer durante o processo de separação com membranas. A avaliação do modelo que governa a incrustação da membrana é obtida pelo ajuste dos dados experimentais de fluxo de permeado às equações da Tabela 2. Os mecanismos que podem ser descritos são bloqueio completo do poro, bloqueio intermediário, bloqueio padrão e formação da torta.

Tabela 3 – Equações propostas modelo de Hermia.

Bloqueio total de poro	$J = J_0 e^{-k_b t}$	(10)
Bloqueio intermediário	$J^{-0,5} = J_0^{-0,5} + k \times t$	(11)
Bloqueio padrão	$J^{-1} = J_0^{-1} + k \times t$	(12)
Formação da torta	$J^{-2} = J_0^{-2} + k \times t$	(13)

### 3.1.8.2 Determinação das resistências em série

O modelo das resistências em série é baseado na Lei de Darcy, e proposto por Madaeni e Mansourpanah (2004). O fluxo de permeado pode ser relacionado com a pressão e a resistência hidráulica aplicadas (Equação 14).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (14)$$

A viscosidade da solução de alimentação é representada por  $\mu$  (Pa s<sup>-1</sup>) e a resistência hidráulica total de filtração é representada por  $R_T$  (m<sup>-1</sup>). A resistência total pode ser dividida em três componentes, sendo estas a resistência da membrana ( $R_m$ ) que é a resistência intrínseca da membrana, não dependendo do fluido em questão, resistência da camada polarizada ( $R_p$ ), que é a resistência formada durante o processo de separação ou seja uma espécie de filme fino que fica aderido na superfície da membrana e tende a aumentar durante o processo de separação. Esta também é conhecida como resistência reversível, pois pode ser recuperada após a limpeza física apenas com água. A resistência devido ao *fouling* ( $R_f$ ), também conhecida como resistência irreversível, é a incrustação que fica aderida na membrana sendo possível a reversão apenas por métodos químicos de limpeza. As equações que descrevem estas resistências são as equações 15, 16, 17 e 18, respectivamente. A resistência da membrana pode ser obtida pelo fluxo de água deionizada que permeia através da membrana com uma certa pressão aplicada.

$$R_T = R_p + R_f + R_m \quad (15)$$

$$R_T = \frac{\Delta P}{\mu_p * J_p} \quad (16)$$

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu_{H_2O} * J_{H_2O}} \quad (17)$$

$$R_F = \left( \frac{\Delta P}{\mu_{H_2O} * J_{H_2O}} \right) - R_m \quad (18)$$

### 3.1.9 Tratamento estatístico

Para a comparação dos dados obtidos foi utilizado o teste de *Tukey* com 95% de confiança a fim de comparar as médias e verificar se haviam diferenças significativas entre as amostras, para isto foi utilizado o *software Statsoft Statistica 13*.

## 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

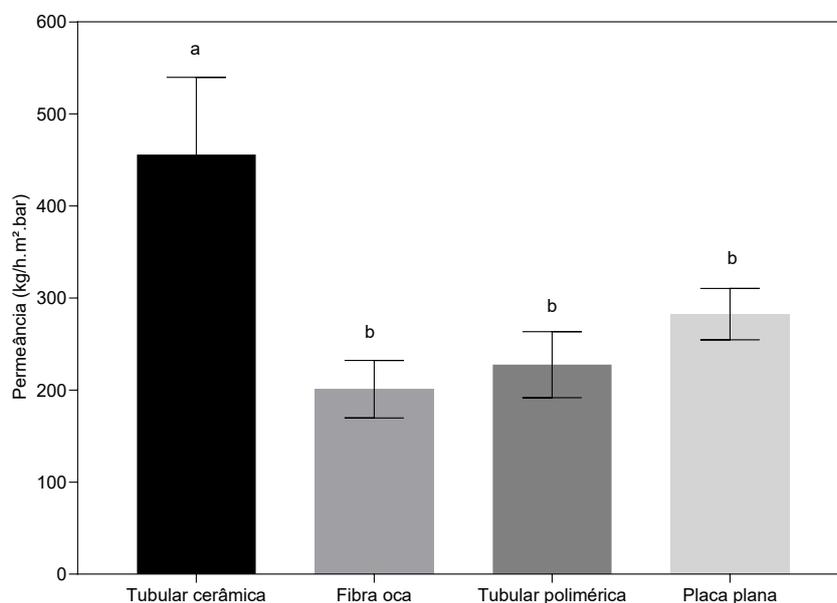
### 3.2.1 Desenvolvimento do processo

#### 3.2.1.1 Permeância hidráulica

A permeância hidráulica foi determinada pelo fluxo de água deionizada (J) utilizando o gradiente de pressão de 2,0 a 0,7 bar e vazão de 1,75 kg min<sup>-1</sup>. A compactação da membrana foi realizada na maior pressão utilizada, sendo considerada a membrana compactada quando a variação das medidas de fluxo de água fossem menores que 5%.

Para os diferentes módulos de membranas foram obtidas diferentes permeâncias hidráulicas como pode ser observado na Figura 8. Este comportamento encontrado era esperado devido às diferenças de conformação de cada módulo e o material das membranas. Pode-se observar que a membrana com maior permeância hidráulica foi a membrana tubular cerâmica (456 kg h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>). Já as demais membranas poliméricas os valores de fluxo de água foram mais próximos, na faixa de 203 a 283 kg h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>, não apresentando diferença quando consideramos os respectivos desvios padrão. Esse comportamento pode ser explicado devido aos materiais das membranas, pois membranas poliméricas tendem a ser menos hidrofílicas que membranas de material cerâmico.

Figura 8 - Permeância hidráulica obtida para os diferentes módulos de membranas de microfiltração.



### 3.2.1.2 Determinação do fluxo limite

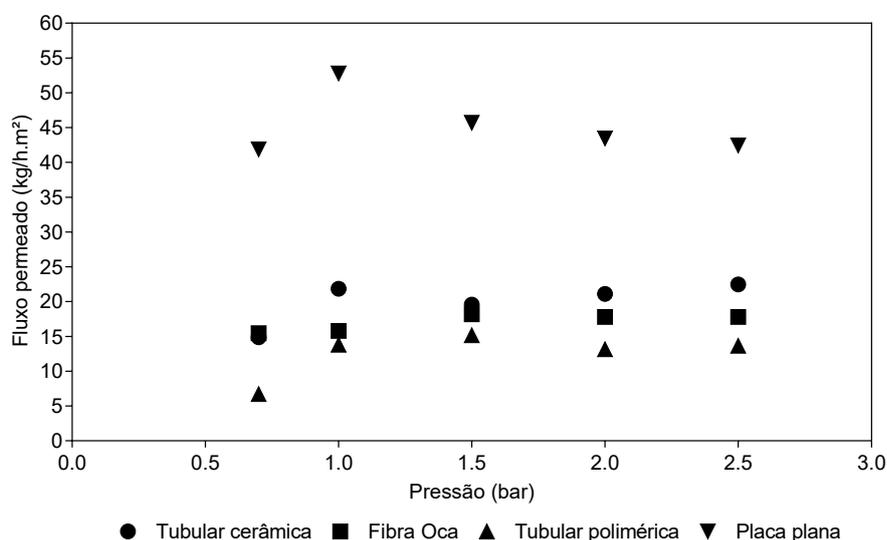
A determinação do fluxo limite foi realizada com o intuito de se obter uma pressão otimizada de operação para o sistema de MF, permitindo em ensaios posteriores de concentração utilizar a pressão crítica do sistema, colaborando para que o processo não sofra uma ação tão severa do *fouling*. O fluxo limite foi determinado para cada membrana, começando na menor pressão de operação 0,7 bar e vazão de 3,75 kg min<sup>-1</sup>, realizando-se incrementos (0,7; 1; 1,5; 2 e 2,5 bar) cada vez que o fluxo de permeado em dada pressão se mantivesse constante (com variação menor que 5 %).

A Figura 9 mostra o fluxo de permeado das diferentes membranas de MF submetidas a diferentes pressões. As membranas tubular cerâmica, tubular polimérica e placa plana apresentaram um comportamento da curva muito semelhante, começam com um fluxo mais baixo na pressão de 0,7 bar, ao incrementar a pressão para 1 bar o fluxo permeado aumentou e os incrementos de pressões acima de 1 bar não

afetaram o fluxo permeado. Sendo assim, considerou-se que o fluxo limite para tais membranas se estabeleceu em 1 bar. Já para a membrana de fibra oca não ficou tão evidente o ponto de fluxo limite, pois o sistema manteve o fluxo de permeado independente das alterações de pressão. Uma hipótese para explicar esse resultado seria referente ao fato de o ponto de inflexão entre a pressão e o fluxo permeado seja abaixo de 0,7 bar, que é a pressão mínima que é possível obter no equipamento experimental. Portanto, para futuros experimentos de concentração utilizando os diferentes módulos de MF foi considerada a pressão de 1 bar.

Pode-se observar que os diferentes módulos de membranas apresentaram diferentes fluxos de permeados a 1 bar, sendo a membrana de placa plana quem apresentou o fluxo mais elevado,  $55 \text{ kg h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ . Já para a membrana tubular cerâmica, fibra oca e tubular polimérica, os fluxos foram de 20, 15 e  $13 \text{ kg h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ , respectivamente.

Figura 9 – Fluxo permeado em função da pressão obtida para os diferentes módulos de membranas de microfiltração.



### 3.2.1.3 Ensaio de concentração

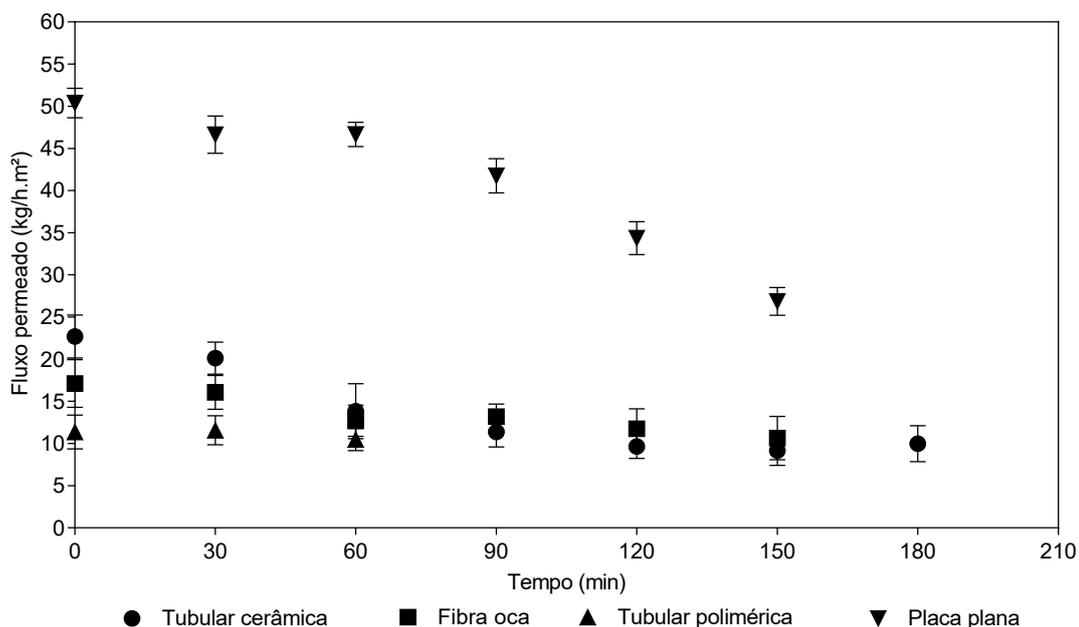
Os ensaios de concentração foram realizados até a recuperação de 60 % da alimentação. A pressão utilizada foi a pressão estabelecida na determinação do fluxo

limite 1 bar para todas as membranas e a vazão tangencial do sistema foi de  $3,75 \text{ kg min}^{-1}$ . A Figura 10 mostra o gráfico obtido do fluxo permeado em função do tempo de processo para cada um dos diferentes módulos de MF.

Os resultados obtidos pelas membranas de MF, apresentaram diferenças em fluxo e tempo de processo. A membrana tubular cerâmica apresentou um fluxo inicial de  $22 \text{ kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  e final de  $11 \text{ kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  e o processo durou 180 min. A membrana de fibra oca apresentou um fluxo inicial de  $17 \text{ kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  e final de  $10 \text{ kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  em 150 min. As membranas que apresentaram maior diferença em relação as demais membranas foram a membrana tubular polimérica, que devido à sua maior área, apresentou um tempo de processo menor, apenas 60 min mesmo com fluxo de  $10 \text{ kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  o qual foi estável do início ao fim do processo. A membrana do tipo placa plana também apresentou diferença significativa das demais com fluxo inicial de aproximadamente  $50 \text{ kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  decaindo durante o processo até aproximadamente  $30 \text{ kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  finalizando o processo em 150 min.

As áreas de membranas foram significativas para o tempo de processo. Porém isto não afeta o cálculo de fluxo de permeado, visto que o fluxo é independente da área de cada membrana. Outra observação é que a membrana de placa plana apresenta um grande decaimento no fluxo a partir de 60 min, o que pode ser devido a menor área de permeação. Com o aumento da concentração da alimentação, esta sofre uma maior influência dos fenômenos indesejáveis do *fouling*.

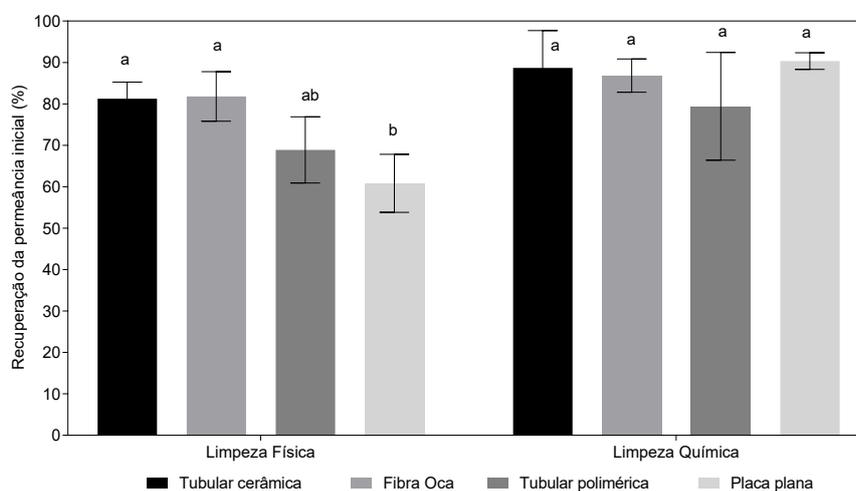
Figura 10 – Fluxo de permeado em função do tempo de concentração para os diferentes módulos de membranas de microfiltração.



#### 3.2.1.4 Avaliação da recuperação da permeância hidráulica

Com o intuito de verificar a recuperação do fluxo da membrana após os ensaios de concentração, foi realizado o processo de limpeza física e uma limpeza química. Com os dados de permeâncias obtidas após a limpeza física e limpeza química foi possível comparar com a permeância hidráulica inicial e então avaliar a recuperação de fluxo e permeância de água da membrana. A Figura 11 mostra em porcentagem a recuperação da permeância de cada uma das diferentes membranas de MF. Para a limpeza física observa-se que as membranas tubular cerâmica e fibra oca apresentaram um comportamento parecido, ficando na faixa de 80 % de recuperação. Já as membranas tubular polimérica e placa plana apresentaram 70 e 65 % de recuperação, respectivamente. Para a limpeza química, as membranas tubular cerâmica, fibra oca e placa plana apresentaram recuperações muito próximas na faixa de 88 % e apenas a membrana tubular polimérica apresentou comportamento diferente das demais com uma recuperação menor que 80%. No entanto, as porcentagens de recuperação após a LQ foram satisfatórias para todas as membranas avaliadas.

Figura 11 – Recuperação da permeância hidráulica após a limpeza física e química das membranas de microfiltração.



### 3.2.2 Caracterização das frações obtidas

#### 3.2.2.1 Concentração de lignina, pH e teor de sólidos

As caracterizações da alimentação e das diferentes frações obtidas, permeado e concentrado, estão apresentadas na Tabela 3. Todas as frações de permeados e concentrados apresentaram diferença estatística em relação a concentração de lignina da alimentação. As concentrações de lignina das frações de permeados não apresentaram diferença entre todas as membranas, já para as frações de permeados as membranas tubular cerâmica e placa plana apresentaram diferenças entre si. As concentrações de lignina foram de 37 g.L<sup>-1</sup> para a alimentação, de 25 a 22 g.L<sup>-1</sup> para as frações de permeado e de 55 a 66 g.L<sup>-1</sup> para os concentrados. A membrana tubular cerâmica apresentou a maior concentração de lignina no permeado (25 g.L<sup>-1</sup>) e a membrana plana apresentou maior concentração de lignina no concentrado (66 g.L<sup>-1</sup>).

Para o pH das frações, apenas a fração de permeado da membrana de fibra oca apresentou diferença estatística comparada à alimentação. Uma possível

explicação é o fato dos sais que influenciam fortemente no pH da solução não ficarem retidos nas membranas de MF.

Para o teor de sólidos um comportamento muito semelhante à concentração de lignina foi observado. Verificou-se que as frações de concentrados não apresentaram diferença estatística entre si e as frações de permeados apenas a membrana de fibra oca e tubular cerâmica apresentaram diferença comparadas com a alimentação. O teor de sólidos da alimentação foi de 25,7 %, enquanto as faixas para as frações de permeado e de concentrado variaram entre 21,5 a 23,0 %, e entre 27,9 a 29,7 %, respectivamente.

Tabela 4 – Concentração de lignina, pH e sólidos totais das frações obtidas por diferentes módulos de microfiltração.

Caracterização	Alimentação	Tubular cerâmica		Fibra oca		Tubular polimérica		Placa plana	
		Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado
Lignina (g/L)	37 ± 3 <sup>c</sup>	55 ± 2 <sup>b</sup>	25 ± 2 <sup>d</sup>	65 ± 2 <sup>ab</sup>	22 ± 2 <sup>d</sup>	63 ± 4 <sup>ab</sup>	23 ± 1 <sup>d</sup>	66 ± 6 <sup>a</sup>	23 ± 5 <sup>d</sup>
pH	9,76 ± 0,02 <sup>a</sup>	9,75 ± 0,05 <sup>ab</sup>	9,62 ± 0,05 <sup>ab</sup>	9,74 ± 0,01 <sup>ab</sup>	9,61 ± 0,06 <sup>b</sup>	9,64 ± 0,03 <sup>ab</sup>	9,69 ± 0,11 <sup>ab</sup>	9,72 ± 0,01 <sup>ab</sup>	9,74 ± 0,04 <sup>ab</sup>
ST (%)	25,7 ± 0,6 <sup>bc</sup>	27,9 ± 1,4 <sup>ab</sup>	21,5 ± 0,9 <sup>d</sup>	29,7 ± 1,3 <sup>a</sup>	23,5 ± 2,2 <sup>cd</sup>	28,5 ± 0,9 <sup>ab</sup>	25,2 ± 0,8 <sup>bc</sup>	29,3 ± 1,6 <sup>a</sup>	25,1 ± 0,7 <sup>bc</sup>

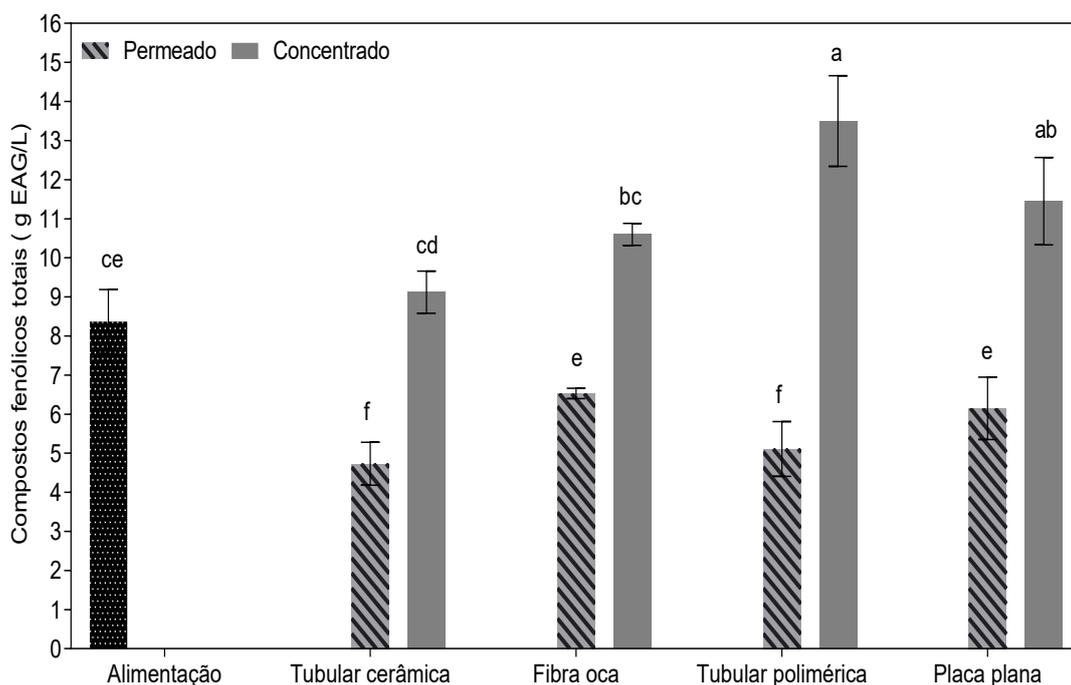
Médias com letras diferentes na mesma linha significam diferença estatística para teste de *Tukey* com significância de 95%.

\* Razão indica a relação entre a concentração de lignina e sólidos totais

### 3.2.2.2 Compostos fenólicos

A Figura 12 apresenta as concentrações de compostos fenólicos das diferentes frações obtidas. Pode-se observar diferença entre as médias com os respectivos desvios padrões entre a alimentação concentrados e permeados. A alimentação apresentou concentração de compostos fenólicos na faixa de 9,2 g.L<sup>-1</sup>, para as diferentes membranas os concentrados apresentaram valores maiores de compostos fenólicos, evidenciando a concentração destes compostos pelo processo de MF. A membrana com maior concentração de compostos fenólicos na fração concentrada foi a membrana tubular polimérica, proporcionalmente sendo a membrana que apresentou menor concentração de compostos fenólicos na fração de permeado. Os permeados apresentaram concentrações menores quando comparadas à alimentação, sendo alcançadas concentrações de 5 g L<sup>-1</sup>, para as membranas tubular cerâmica e tubular polimérica e 6,5 e 6 g L<sup>-1</sup> para as membranas fibra oca e placa plana, respectivamente. São encontrados poucos estudos com base na quantificação de compostos fenólicos totais de resíduos da indústria de papel na literatura. Dentre estes, destacam-se o trabalho de Vázquez et al. (2012), que obtiveram concentrações variando de 1,56 g<sup>-1</sup> 100 g a 21,9 g<sup>-1</sup> 100 g equivalente em ácido gálico, para extração de compostos fenólicos de resíduo de eucalipto. A variação obtida por este estudo foi explicada devido à variação de temperatura e concentração de sais poder afetar a concentração de compostos fenólicos e González et al. (2017) relata concentração de compostos fenólicos de 36,9 mg<sup>-1</sup> g equivalente ácido gálico para casca de eucalipto. No entanto não existe estudo disponível na literatura com a resíduo após a extração da lignina.

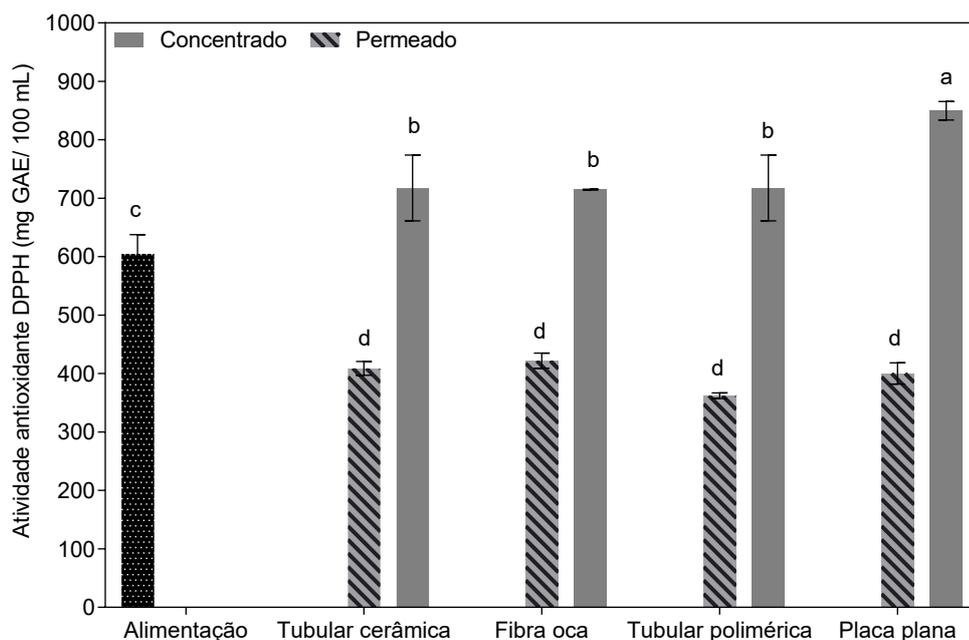
Figura 12 – Concentração de compostos fenólicos das diferentes frações obtidas com os diferentes módulos de microfiltração.



A atividade antioxidante das diferentes frações obtidas por MF foi avaliada utilizando os radicais livres DPPH e ABTS.

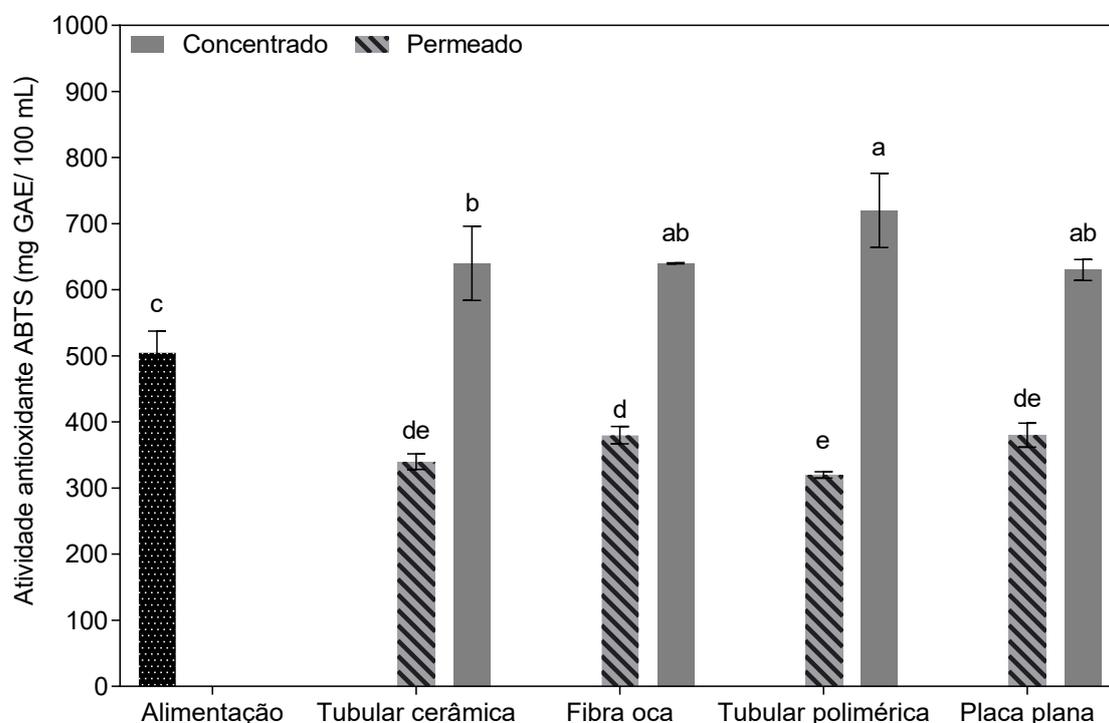
Os resultados apresentados na Figura 32 13 para análise de DPPH mostram que as frações permeadas tiveram menor atividade antioxidante comparada às frações da alimentação e concentrado. Um dos principais motivos está atrelada à concentração de compostos fenólicos totais que em geral possuem atividade antioxidante elevada para o radical livre DPPH. Pode-se observar também que houve um aumento da atividade antioxidante nas frações de concentrados, sendo o concentrado obtido com a placa plana o que apresentou maior atividade antioxidante. Possivelmente, a atividade antioxidante pode estar atrelada a outros compostos além de compostos fenólicos, como alguns ácidos graxos. Outro fator que pode afetar também é o teor de sólidos, pois observou-se que o teor de sólidos nas frações concentradas do módulo de placa plana é maior que os demais. Alguns destes sólidos podem também ter afetado a atividade antioxidante.

Figura 13 - Atividade antioxidante (DPPH) obtido pelas diferentes frações de diferentes módulos de microfiltração.



A atividade antioxidante determinada utilizando o ABTS é apresentada na Figura 14. Diferenças entre concentrados, permeados e alimentação são observadas. As frações permeadas tiveram sua atividade antioxidante reduzida, já as frações concentradas tiveram um aumento na atividade antioxidante quando comparadas a alimentação. A fração concentrada da membrana tubular polimérica apresentou a maior atividade antioxidante quando comparada às demais frações. Conseqüentemente, também apresentou menor atividade antioxidante em seu permeado, tal fato pode ser explicado devido à retenção de compostos fenólicos através da membrana utilizada foi mais efetiva, quando associamos o fato de que a maior concentração de compostos fenólicos também foi encontrada para esta fração.

Figura 14 - Atividade antioxidante (ABTS) obtido pelas diferentes frações de diferentes módulos de microfiltração.



### 3.2.2.3 Perfil fenólico volátil

O perfil fenólico volátil das frações obtidas é apresentado na Tabela 4. Além dos compostos fenólicos também foi possível detectar alguns ácidos graxos. Compostos como 2,6 dimetoxi fenol (siringol) e 2-metoxi fenol (guaiacol) foram encontrados, e estes compostos são relatados como presentes na estrutura da lignina (KOLB *et al.*, 2013). Para o 2,6 dimetoxi fenol, observa-se que o processo de MF reduz a área do pico detectado. Já para o 2-metóxi fenol, as áreas de pico relativo detectado das diferentes frações concentrados e permeado foram muito próximas. Assim, pode-se afirmar que o processo de MF não retém o composto em questão.

Também foi possível observar a área relativa do pico detectado de enxofre cíclico octa atômico que é derivado dos sais utilizados no processo de polpação *kraft*. O processamento fez com que este composto, que é volátil, reduza a sua área de pico devido à constante circulação no sistema e possível agitação do sistema. Isso pode facilitar sua volatilização durante o processo de MF, visto que o sistema é composto

de um tanque de alimentação aberto. Portanto, para grande parte das membranas, o pico não foi observado ou apresentou uma área reduzida.

Alguns ácidos graxos foram detectados nas amostras. Estes estão presentes na parede celular de algumas plantas e com o processo de polpação acabam sendo extraídos e migram para o licor negro. Outros compostos em sua maioria são algumas derivações dos compostos majoritários já mencionados sendo eles 2,6 dimetoxi fenol e 2-metoxi fenol. Algumas ligações podem ser formadas ou quebradas fazendo com que compostos se formem ao longo do processo ou derivatizem durante o processo.

Tabela 5 – Perfil fenólico volátil das diferentes frações do resíduo de lignina obtidas por diferentes módulos de microfiltração.

Composto	Área do pico								
	Alimentação	Tubular polimérica		Placa plana		Tubular cerâmica		Fibra oca	
		Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado
Fenol, 2,6-dimetoxi-	316259	16954	149956	13504	83954	11574	98542	12040	150325
Fenol, 2-metoxi-	272737	61452	540960	54851	604852	47564	801452	65254	608428
Enxofre cíclico atômico	183801	-	-	-	69874	3695	15021	-	18566

### 3.2.3 Perfil de escoamento

O perfil de escoamento foi determinado utilizando o software *Comsol 5.4* para os diferentes módulos de membranas. O intuito desse processo foi observar como a turbulência e a velocidade de escoamento influenciaram no fluxo de permeado. Para o módulo tubular polimérico foi apenas um tubo interno, sendo este módulo composto por três tubos de mesma área, para as devidas simulações de escoamento foi dada como entrada, a vazão mássica de 1/3 do total.

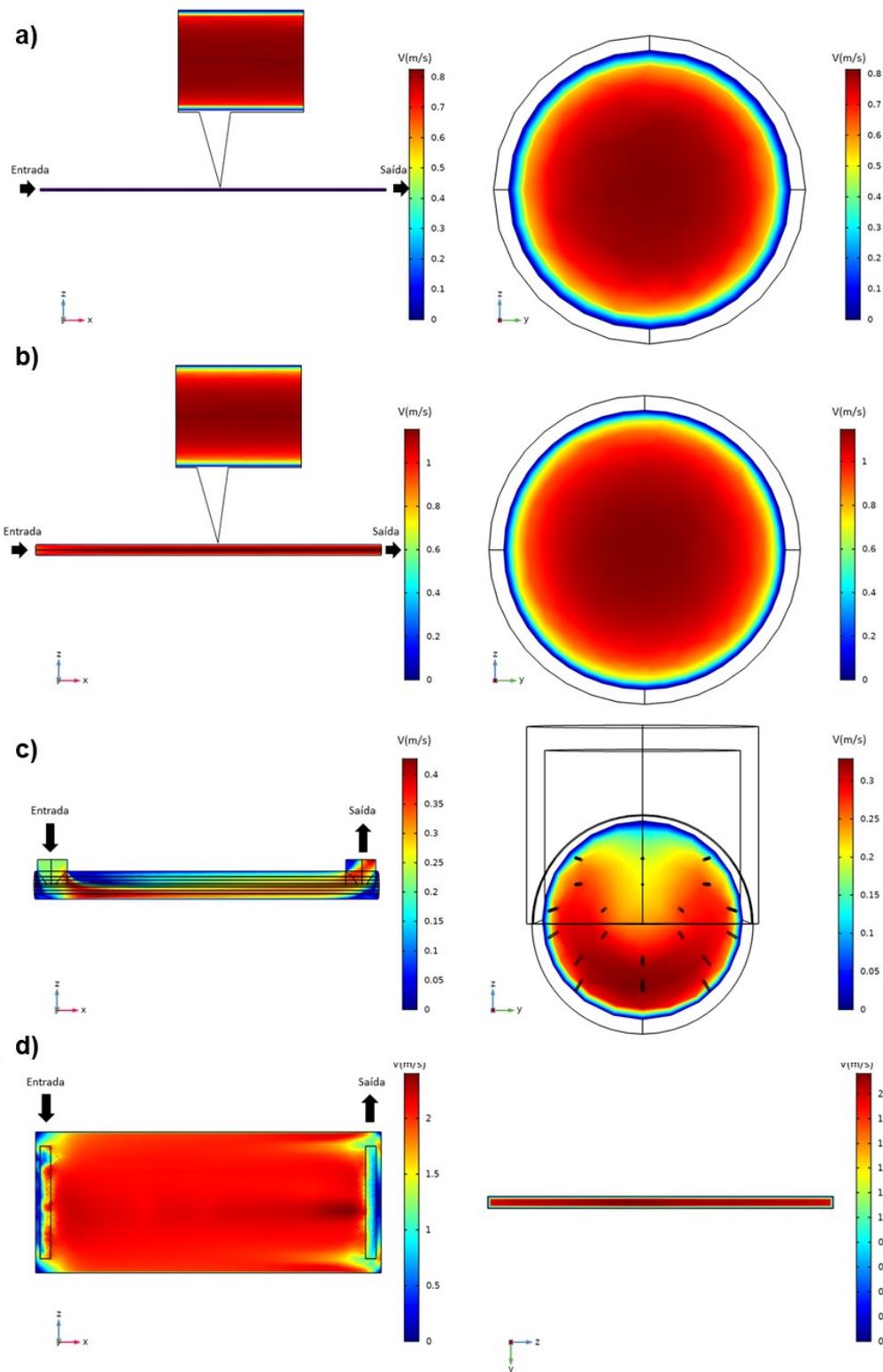
A velocidade tangencial pode ser observada na Figura 15 para todos os tipos de configurações avaliados. Dentro do módulo de MF, a velocidade variou para todas as membranas, isto devido a área interna do módulo ser diferente para todas. Pode-se observar que as membranas tubulares cerâmica e polimérica tiveram um comportamento muito semelhante. A velocidade de escoamento foi uniformemente distribuída ao longo do módulo com poucas perturbações devido à simetria do módulo, e além disso, ao fato da entrada de fluido se encontrar no mesmo eixo de escoamento interno. Observa-se que o escoamento teve sua velocidade máxima localizada no centro do tubo e a velocidade reduz ao se aproximar das paredes do tubo, ou seja, da membrana.

A membrana de fibra oca apresentou um perfil de escoamento interno no módulo diferente das demais. Na entrada o fluido se choca com a parede do tubo observando-se uma velocidade heterogênea naquela região, ao longo do tubo essa velocidade de escoamento melhora a sua distribuição, porém pode-se observar que a região de maior velocidade é a região inferior do tubo e a região com menor velocidade de escoamento é a região superior do tubo. Outro fator que colabora para que este módulo apresente uma velocidade de escoamento menor que as demais é o tamanho do tubo, o módulo de fibra oca tem um diâmetro interno de aproximadamente três vezes os demais tubos utilizados. Em geral as perturbações ocorridas dentro do tubo (velocidade heterogênea) podem ser atribuídas a entrada do fluido ocorrer no eixo contrário ao escoamento.

O módulo de placa plana foi o módulo com maior velocidade de escoamento ao longo de sua área interna. Este fenômeno é devido à área reduzida no interior do

módulo. Assim, alguns pontos apresentam menor velocidade de escoamento, em geral os cantos da superfície interna. A velocidade também é afetada devido ao escoamento interno no módulo ser contrária a entrada de fluido, acarretando em um escoamento com maior desuniformidade em relação aos módulos tubulares.

Figura 15 - Perfil de velocidade para os diferentes módulos de MF (a) tubular polimérica, (b) tubular cerâmica, (c) fibra oca e (d) placa plana.



Outros dados relevantes que podem ser obtidos pela análise de escoamento interno, ao módulo de MF são os valores de velocidade tangencial que comparados aos valores calculados podemos observar pouca diferença entre os valores simulados e calculados. Observa-se que o módulo com maior velocidade de escoamento foi o módulo de placa plana, pois sua área da seção interna é menor que as demais, o que justifica o elevado fluxo de permeado para este módulo. Em geral, a turbulência contribui para o aumento de fluxo e a perturbação do sistema faz com que maiores forças de arrastes atuem na superfície da membrana fazendo com que a camada polarizada na superfície seja reduzida.

O módulo de fibra oca apresentou a menor velocidade tangencial média, que está associado ao diâmetro do tubo interno ser maior que os demais, reduzindo a velocidade tangencial e por consequência a turbulência interna.

Tabela 6 – Velocidade de escoamento tangencial simulada e calculada com o erro relativo entre as velocidades.

<b>Membrana</b>	<b>Velocidade tangencial média simulada (m/s)</b>	<b>Velocidade tangencial média calculada (m/s)</b>	<b>Erro <sup>2</sup></b>
Plana plana	1,48	1,38	0,0100
Tubular polimérica	0,64	0,69	0,0025
Tubular cerâmica	0,91	1,02	0,0012
Fibra oca	0,22	0,21	0,0001

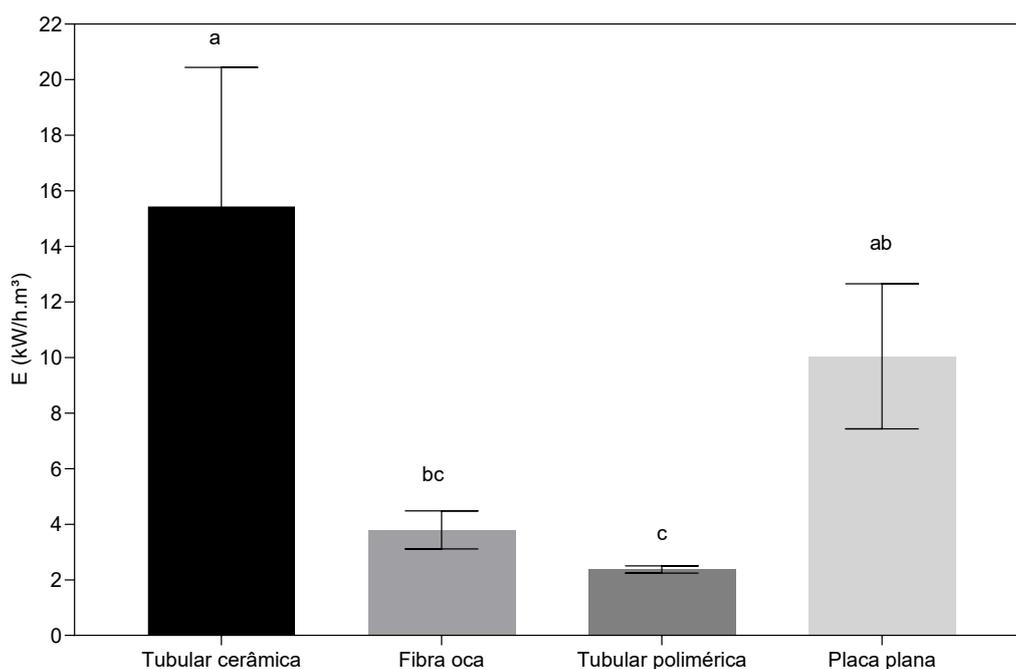
### 3.2.4 Predição do consumo de energia

A predição do consumo de energia pelo processo foi determinada através de modelo matemático utilizado por Jonsson e Wallberg (2009). Foram considerados parâmetros do processo como fluxo de permeado, vazão de alimentação e eficiência da bomba (foi considerada eficiência de 80%). A Figura 16 apresenta os dados de

demanda de energia média com o desvio padrão, durante o processo de concentração para recuperação de 60% da alimentação.

As membranas tubular cerâmica e placa plana foram as membranas que apresentaram a maior demanda de energia durante o processo, a área interna de cada uma contribuiu para que essa diferença fosse relevante, visto que o cálculo leva em consideração a área como parâmetro. Outra observação a ser feita é a do desvio padrão, como o fluxo para estes módulos variou mais que os outros módulos ao longo do tempo isto conferiu um desvio padrão maior que os outros módulos. As membranas fibra oca e tubular polimérica apresentaram demanda de energia menor que as demais devido a área de escoamento maior que as demais.

Figura 16 - Consumo de energia predito para os diferentes módulos de microfiltração.



### 3.2.5 Avaliação do *fouling*

#### 3.2.5.1 Aplicação do modelo de Hermia

A aplicação dos modelos de Hermia teve como objetivo buscar entender os mecanismos de *fouling* que mais se ajustam ao processo. Sendo assim, o modelo foi aplicado para os quatro mecanismos citados com suas equações linearizadas. A

tabela 6 apresenta dos dados do parâmetro  $k$  para cada um dos mecanismos, além do  $R^2$  e a soma dos erros quadrados.

Os fluxos das membranas tubular cerâmica e fibra oca apresentaram boas correlações com os modelos aplicados, com valores de  $R^2$  e soma dos erros quadrados reduzidos para todos os mecanismos testados, este comportamento pode ser observado também nas curvas testadas entre modelos e dados experimentais apresentadas na Figura 17.

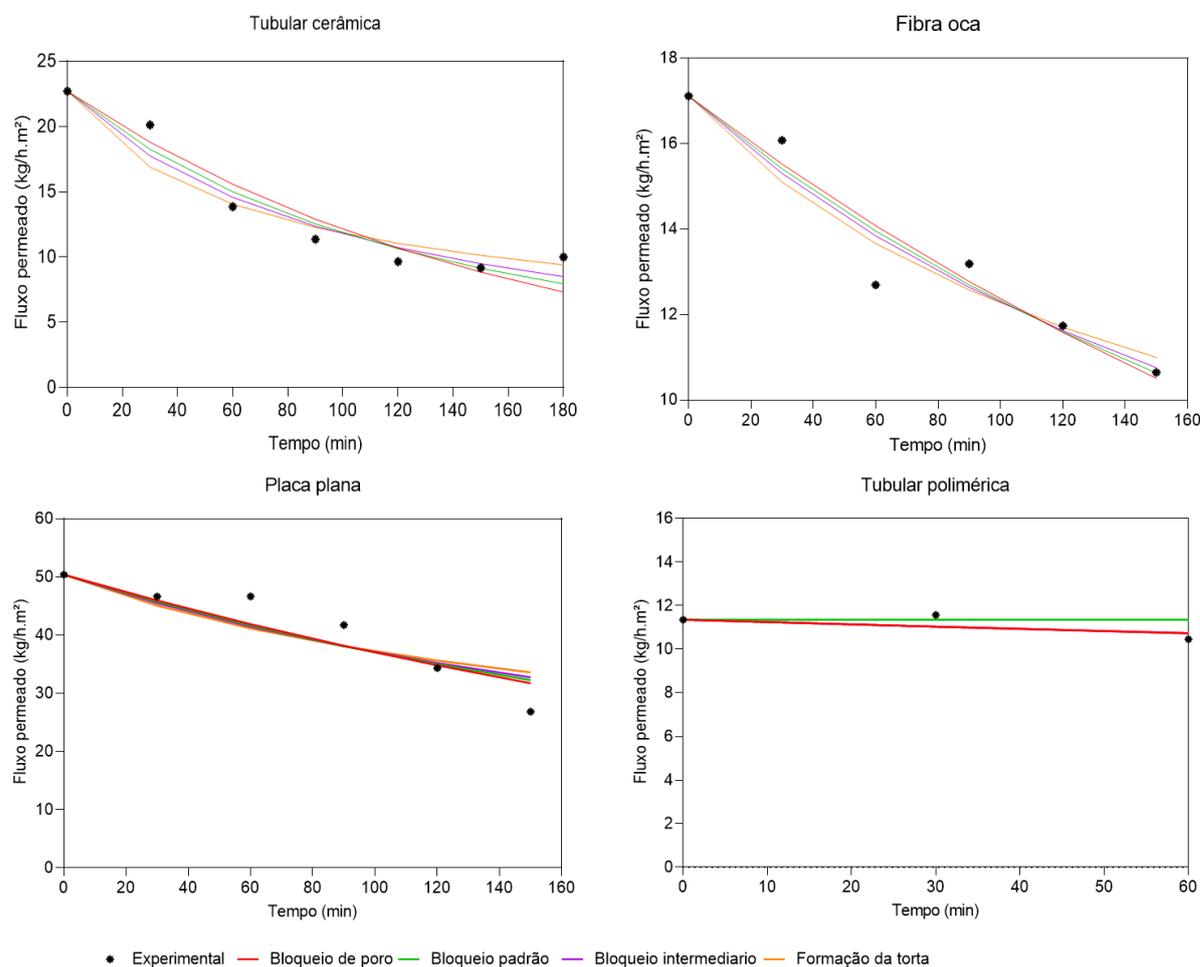
Os dados de fluxo da membrana tubular polimérica não se ajustaram com nenhum dos modelos testados, apresentando valores de  $R^2$  baixos apesar da soma dos erros quadrados apresentar valores baixos, este comportamento pode ser explicado devido aos pontos e tempo do processo, pois sua área de membrana é maior que as demais o processo de concentração levou um tempo muito menor que as demais assim não tendo pontos de fluxo consideráveis para aplicar ao modelos como observados na Figura 17.

Já para a membrana de placa plana os dados de fluxo apresentaram coeficientes de correlação acima de 0,80, porém, com a soma dos erros quadrados ainda com valores elevados. Uma possível explicação para este fenômeno é de que devido a turbulência interna no módulo, a camada de polarização ou *fouling* leva mais tempo a se formar e o decaimento do fluxo demora mais para ocorrer do que o modelo conforme apresentado na Figura 17 alguns pontos experimentais ficam acima dos modelos testados.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos dos modelos de Hermia dos diferentes módulos de microfiltração.

<b>Membranas</b>		<b>Tubular cerâmica</b>	<b>Fibra oca</b>	<b>Tubular polimérica</b>	<b>Placa plana</b>
Bloqueio total	R <sup>2</sup>	0,92	0,92	0,57	0,88
	k	6,30x10 <sup>-3</sup>	3,30 x10 <sup>-3</sup>	9,40 x10 <sup>-4</sup>	3,10 x10 <sup>-3</sup>
	Erro <sup>2</sup>	15,3	2,44	0,35	59,98
Bloqueio padrão	R <sup>2</sup>	0,94	0,93	0,67	0,86
	k	5,10 x10 <sup>-6</sup>	2,70 x10 <sup>-6</sup>	2,70 x10 <sup>-6</sup>	7,40 x10 <sup>-7</sup>
	Erro <sup>2</sup>	11,37	2,29	0,85	68,75
Bloqueio intermediário	R <sup>2</sup>	0,94	0,93	0,57	0,84
	k	1,40 x10 <sup>-3</sup>	1,10 x10 <sup>-3</sup>	6,50 x10 <sup>-4</sup>	6,00 x10 <sup>-4</sup>
	Erro <sup>2</sup>	10,65	2,24	0,36	0
Formação da torta	R <sup>2</sup>	0,93	0,93	0,55	0,81
	k	5,70 x10 <sup>-4</sup>	5,30 x10 <sup>-4</sup>	4,10 x10 <sup>-4</sup>	7,70 x10 <sup>-4</sup>
	Erro <sup>2</sup>	14,54	2,39	0,36	93,26

Figura 17 - Dados experimentais e calculados obtidos pelos modelos de Hermia para os diferentes módulos de microfiltração.



### 3.2.5.2 Cálculo das resistências em série

As resistências em série contribuem para entender alguns parâmetros do processo como a resistência da membrana e a resistência conferida pelo *fouling* ou pela camada polarizada.

A Tabela 7 mostra que a membrana cerâmica foi a que apresentou menor resistência, já para as demais os valores obtidos foram muito próximos. Para a resistência conferida pelo *fouling* a membrana de placa plana foi a que apresentou maior resistência. As membranas apresentaram valores muito próximos para a resistência à transferência de massa exercida pela camada polarizada, com exceção da membrana de placa plana que apresentou o menor valor para esta resistência, isto

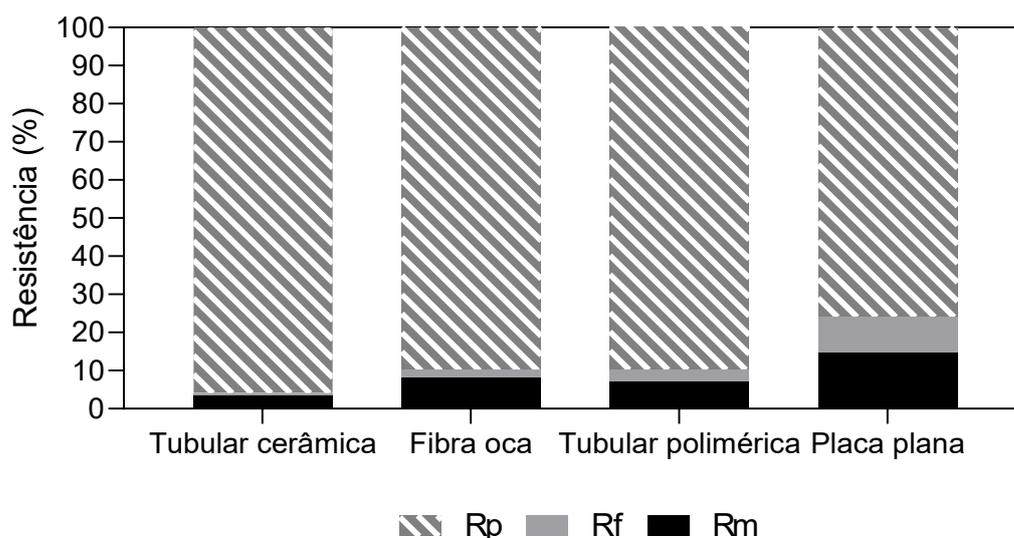
pode ser explicado devido a sua maior velocidade de escoamento interno aliado com o maior valor de Reynolds interno, o que contribuiu para amenizar a formação da camada polarizada na superfície da membrana.

Tabela 8 – Valores de resistências do processo de microfiltração utilizando diferentes módulos.

Membrana	$R_m$ ( $m^{-1}$ )	$R_f$ ( $m^{-1}$ )	$R_p$ ( $m^{-1}$ )	$R_t$ ( $m^{-1}$ )
Tubular cerâmica	$7,88 \times 10^6$	$1,82 \times 10^6$	$2,23 \times 10^8$	$2,33 \times 10^8$
Fibra oca	$1,78 \times 10^7$	$3,98 \times 10^6$	$1,97 \times 10^8$	$2,18 \times 10^8$
Tubular polimérica	$1,58 \times 10^7$	$7,13 \times 10^6$	$1,99 \times 10^8$	$2,22 \times 10^8$
Placa plana	$1,27 \times 10^7$	$8,19 \times 10^6$	$6,57 \times 10^7$	$8,66 \times 10^7$

A Figura 21 apresenta os dados em porcentagem da influência de cada resistência em cada um dos processos de MF. Pode-se verificar que para todos os processos a resistência que mais contribuiu para a redução do fluxo de permeado é a resistência devido a formação da camada polarizada, seguida pela resistência conferida pela membrana e a resistência devido ao *fouling*.

Figura 18 – Percentual da influência de cada resistência no processo de microfiltração utilizando diferentes módulos.



### 3.3 CONCLUSÕES

Os módulos de MF apresentaram comportamentos distintos ao longo do processo. Levando em consideração o fluxo de permeado, a membrana plana apresentou o maior fluxo quando comparada às demais membranas testadas. As frações apresentaram diferenças quanto a concentração de lignina e sólidos entre permeados, concentrados e alimentação. As frações concentradas para todos os módulos de MF testados apresentaram concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante maior que os permeados. No entanto os permeados da membrana plana apresentaram maior concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante para DPPH e ABTS. A simulação do escoamento mostrou que a velocidade tangencial impactou no fluxo de permeado e conseqüentemente no número de Reynolds.

## **4 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO NO FRACIONAMENTO DO FILTRADO DO LICOR NEGRO**

Este capítulo apresenta os materiais e métodos empregados e resultados e discussão durante a realização dos experimentos de fracionamento por meio da UF e da NF do permeado obtido no processo de microfiltração do filtrado do Licor Negro.

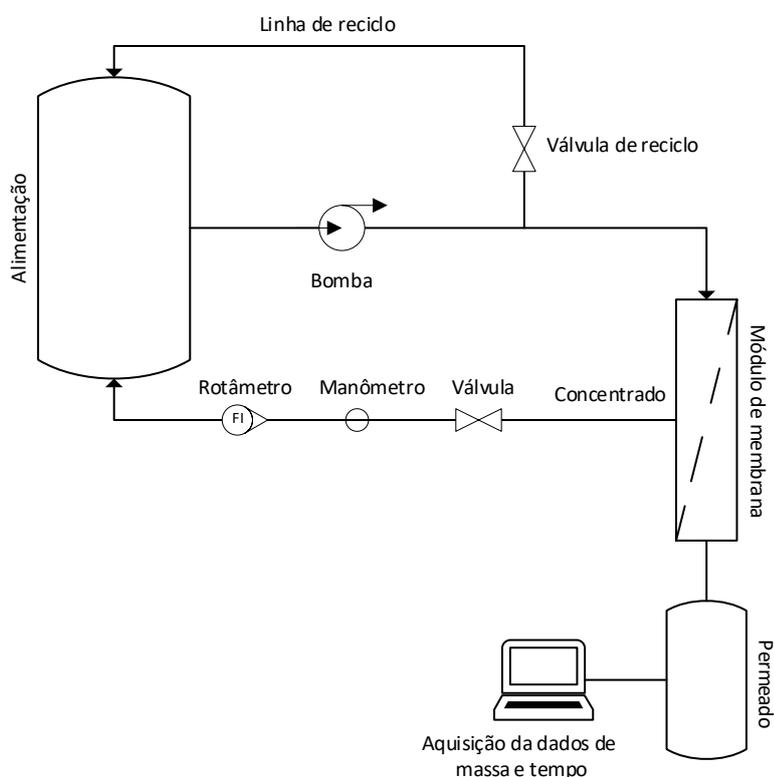
### **4.1 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **4.1.1 Materiais**

##### **4.1.1.1 Aparato experimental**

O equipamento de UF e NF no sistema de escoamento tangencial era composto de um tanque de alimentação de 2 L, uma bomba de deslocamento positivo de engrenagens (Procon Pumps), e uma válvula (Osmonics GE) de reciclo, podendo ser acoplado com membranas de UF e NF em placa plana, que estão listadas na Tabela 8. As correntes que passam pela membrana são divididas em concentrado (solução que fica retida na membrana) e permeado (solução que passa através da membrana). A pressão do sistema foi monitorada na saída do concentrado utilizando um manômetro (Fiedler) e um rotâmetro (Dwyer), além de uma válvula para controlar a pressão (Osmonics GE). A Figura 19 apresenta o diagrama esquemático da unidade de UF e NF utilizada.

Figura 19 – Diagrama esquemático do processo de ultrafiltração e nanofiltração.



#### 4.1.2 Membranas utilizadas

Foram utilizadas quatro membranas, sendo três de UF e uma de NF, apresentadas na Tabela 8.

Tabela 9 – Membranas utilizadas nos experimentos de ultrafiltração e nanofiltração.

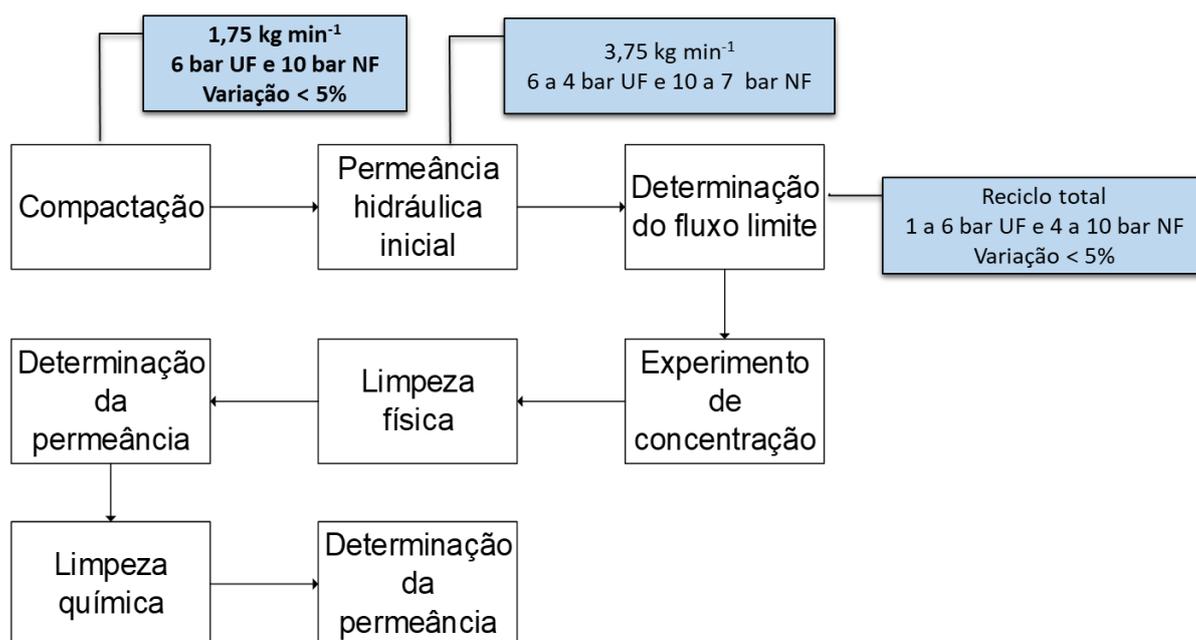
Membrana*	Tipo	Material	MWCO (kDa)	Tipo de processo	Área (cm <sup>2</sup> )
UV150	Plana	PVDF	150	UF	24
UH030	Plana	PESH	30	UF	24
UH004	Plana	PESH	4	UF	24
NP010	Plana	PES	1	NF	24

\*todas as membranas foram adquiridas da Microdyn-Nadir GmbH (Alemanha)

#### 4.1.3 Procedimento experimental

O procedimento experimental foi realizado separadamente para as diferentes membranas testadas seguindo as mesmas etapas do capítulo 3 com modificações nos parâmetros utilizados nas etapas de compactação, permeância hidráulica e determinação do fluxo limite etapas dispostas no fluxograma abaixo.

Figura 20 - Fluxograma do procedimento experimental dos processos de ultrafiltração e nanofiltração.



##### 4.1.3.1 Compactação e determinação da permeância hidráulica

As membranas foram previamente compactadas com água deionizada sendo para as membranas de UF uma pressão de 4,5 bar e vazão de  $1,75 \text{ kg min}^{-1}$  obtendo o fluxo permeado a cada 10 min até se obter um fluxo constante com diferença menor

a 5% e para a membrana de NF o mesmo procedimento com pressão de 7 bar inicial. Ao atingir um fluxo constante para as membranas de UF a pressão foi reduzida primeiramente para 3,5 e depois para 2,5 bar mantendo a mesma vazão assim permitindo a construção do gráfico do fluxo permeado em função da variação de pressão e para a membrana de NF a pressão foi reduzida para 6 e depois para 5 bar, com estes gráficos foi possível obter os coeficientes angulares do ajuste linear, coeficiente chamado de permeância hidráulica da membrana.

#### 4.1.3.2 Determinação do fluxo limite

A determinação do fluxo limite foi realizada para cada uma das membranas de UF e NF, aplicando a mesma vazão de  $3,75 \text{ kg min}^{-1}$  e variando a pressão, para as membranas de UF de 0,7 bar a 4 bar subindo a pressão sempre que o fluxo em determinada pressão se mantivesse constante ou com variação menor que 5% e para a membrana de NF começando em 1 bar até 7 bar realizando o mesmo procedimento. O fluxo limite é importante para otimizar o processo e se trabalhar com pressões compatíveis com o processo.

#### 4.1.3.3 Experimentos de concentração

Os experimentos de concentração foram realizados para cada uma das membranas utilizadas 0,5 bar abaixo da sua pressão crítica, a vazão utilizada foi de  $3,75 \text{ kg min}^{-1}$  e a recuperação considerada para todas as membranas foi fixada em 60%.

#### 4.1.3.4 Procedimento de limpeza física

Com o intuito de arrastar as impurezas foi realizada a limpeza física do sistema de filtração. Para realizar a limpeza física, o sistema foi enxaguado com 8 L de água a uma vazão de  $1,75 \text{ kg.min}^{-1}$  sem aplicar pressão no sistema.

#### 4.1.3.5 Procedimento de limpeza química

Uma solução alcalina de NaOH foi utilizada como agente de limpeza. Para realizar a limpeza química, o sistema ficou em circulação com 2 L de solução de NaOH pH 12 durante 15 min a uma vazão de  $1,75 \text{ kg}\cdot\text{min}^{-1}$  este procedimento foi executado por duas vezes sendo realizada a troca da solução de limpeza.

#### 4.1.4 Caracterização do processo de separação

##### 4.1.4.1 Fluxo do permeado

Os fluxos permeados ( $J$ ) foram calculados medindo-se a massa de fluido permeado através da membrana. Para isso uma balança (BEL Balanças S3102) conectada a um computador com sistema de aquisição de dados (AUTOJUN) coletava constantemente a massa de permeado. O sistema de aquisição processava os dados de aquisição, juntamente com a área útil de membrana fornecida para cada teste, e calculava o fluxo permeado de acordo com a Equação 1.

$$J = \frac{m_p}{t A_m} \quad (1)$$

Sendo  $m_p$  a massa de permeado obtido no tempo  $t$  (intervalo de tempo de 1 min) e  $A_m$  a área da membrana efetiva na filtração.

##### 4.1.4.2 Recuperação

A recuperação representa a fração de volume da alimentação que permeia através da membrana durante o processo, sendo calculado pela equação 2:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{m_{\text{permeado}}}{m_{\text{alimentação}}} \times 100 \quad (2)$$

Sendo  $m_{permeado}$  a massa de permeado obtida e  $m_{alimentação}$  a massa de alimentação no início do processo.

#### 4.1.4.3 Avaliação de recuperação da permeância hidráulica

Para avaliar a recuperação da permeância da membrana após os procedimentos de limpeza física (PLF) e química (PLQ), antes de cada processo de concentração foi determinada a permeância hidráulica inicial (PHI). As equações 3 e 4 foram utilizadas para o cálculo das recuperações de permeância após as LF e LQ.

$$\text{Recuperação Limpeza Física (\%)} = \frac{PLF}{PHI} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\text{Recuperação Limpeza Química (\%)} = \frac{PLQ}{PHI} \cdot 100 \quad (4)$$

#### 4.1.5 Caracterização das frações

##### 4.1.5.1 pH

A determinação do pH foi realizada em pHmetro eletrônico (Gehaka equipamentos) a temperatura ambiente (25 °C).

##### 4.1.5.2 Sólidos

Para caracterizar a concentração de sólidos das frações obtidas, 5 g de amostra foram secas até massa constante em estufa a 105 °C. Para o cálculo do teor de sólidos totais na amostra foi utilizada a Equação 5 (GREENBERG, 1971).

$$\text{Sólidos totais (\%)} = \frac{M_{H2O}}{M_{amostra}} \cdot 100 \quad (5)$$

sendo  $M_{H_2O}$  a massa de água na amostra, obtida pela diferença da massa de amostra antes e depois do processo de secagem, e  $M_{amostra}$  a massa de amostra utilizada para análise.

#### 4.1.5.3 Concentração de lignina

A determinação da concentração de lignina na amostra foi determinada utilizando o método proposto por Filho (2016) usando espectrofotômetro UV-Vis (Quimis) no comprimento de onda de 280 nm. Para isso uma solução estoque de lignina foi preparada dissolvendo 5 mg de lignina (Suzano) em 100 mL de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>. A partir da solução estoque foram elaboradas diluições de 0,01 a 0,002 g L<sup>-1</sup> e construída uma curva de calibração. Com a curva de calibração foi possível obter então a concentração em g L<sup>-1</sup> de lignina nas frações.

#### 4.1.6 Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante

##### 4.1.6.1 Compostos fenólicos totais

Para determinação dos compostos fenólicos totais foi utilizado método adaptado de Knapp et al. (2019). Foi realizada a reação de 0,500 µL de amostra, 2 mL de solução de água destilada, 2 mL do reagente Folin-Ciocalteu (0,25 N) e após 5 min adicionou-se 3 mL do reagente carbonato de sódio 7,5 % e 2,5 mL de água. Após 2 h de reação em ambiente escuro, foi realizada leitura em espectrofotômetro (Quimis) em 760 nm. Para calcular a concentração de fenóis foi preparada uma curva analítica de ácido gálico (de 0 a 500 mg L<sup>-1</sup>) utilizando o mesmo método. As análises foram realizadas em triplicatas e o resultado foi expresso em g equivalente de ácido gálico (EAG) por 100 mL de filtrado.

#### 4.1.6.2 Atividade antioxidante ABTS

A capacidade antioxidante das frações de lignina foi determinada através da inibição do radical ABTS•+ segundo o método adaptado de (RE *et al.*, 1999). Em um tubo de ensaio foram adicionados 5 mL de solução aquosa de ABTS• (7 mmol L<sup>-1</sup>) e 88 µL de persulfato de potássio (140 mmol L<sup>-1</sup>), previamente preparados. A solução permaneceu em repouso no escuro por 16 h antes da análise. Em seguida, diluiu-se 1 mL desta mistura em etanol até obter-se uma absorbância de 0,70 nm ± 0,05 nm a 734 nm. A reação foi realizada utilizando 30 µL de amostra e 3 mL de ABTS•+. A mistura foi deixada reagir por 6 min e então foi realizada a leitura em espectrofotômetro (Quimis) a 734 nm. Para calcular a atividade antioxidante foi preparada uma curva analítica de ácido gálico (de 0 a 500 mg L<sup>-1</sup>) utilizando o mesmo método e então expressada a atividade antioxidante das amostras em equivalente a ácido gálico.

#### 4.1.6.3 Atividade antioxidante DPPH

A capacidade antioxidante das frações de lignina foi realizada através do método de inibição do radical DPPH• de acordo com Brand-Williams (1995) com modificações. Diluiu-se 2,4 mg do radical DPPH• em metanol (0,06 mmol L<sup>-1</sup>), e então foi realizada a reação de 0,1 mL de amostra com 3,9 mL da solução de DPPH. A leitura foi realizada imediatamente após a mistura e após 30 min de reação. Para calcular a atividade antioxidante foi preparada uma curva analítica de ácido gálico (de 0 a 500 mg L<sup>-1</sup>) utilizando o mesmo método e então expressada a atividade antioxidante das amostras em equivalente a ácido gálico.

#### 4.1.6.4 Perfil fenólico volátil

A determinação do perfil fenólico volátil foi realizada pela técnica de microextração sólida com fibra de SPME denominada HS-SPME utilizando a metodologia proposta por Kolb *et al.*, (2013) , utilizando um cromatógrafo a gás (Agilent 7890A) acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent 5975C), com auto-

amostrador, forno para aquecimento das amostras (30 – 200 °C), auto-agitação (500 rpm), do tipo CTC-Combi-Pal (GTC Analytics AG, Zwingen, Suíça) e coluna capilar HP-5MS (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm). As amostras foram condicionadas no auto-amostrador em alíquotas de 5 mL em vials de 22 mL. A programação da temperatura do forno iniciou em 80 °C mantendo-se nessa temperatura por 2 minutos, foram então feitos incrementos de 10 °C/min até 110 °C, aumentando-se até 160 °C a 3 °C/min e então até 280 °C a 20 °C/min. Ao final, a temperatura foi mantida constante em 280 °C durante 20 min. O modo de injeção *splitless* foi aplicado no espectrômetro de massas com aquecimento de 250 °C, o gás de arraste utilizado foi hélio a uma vazão de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>. O espectro de massas foi obtido utilizando 70 eV com a razão m/z de 50 a 650. A identificação dos compostos foi realizada utilizando a biblioteca de referência do NIST (National Institute of Standards and Technology).

#### 4.1.6.5 Análise de compostos fenólicos por HPLC-DAD-MS

As análises de compostos fenólicos foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal da Fronteira Sul – Laranjeiras do Sul. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo líquido de alta performance (Shimadzu, Kyoto, Japão), equipado com duas bombas, injetor automático, detector de arranjo de diodos e acoplado a um espectrômetro de massas como fonte de ionização (LCMS-2020, Shimadzu, Kyoto, Japão).

O método utilizado foi o de Pilatti-Riccio (2019), descrito a seguir. A separação do analitos foi realizada utilizando uma coluna C18 de 250 mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e tamanho de partícula 5 µm (NST, Santos, Brazil), o forno foi mantido a 40 °C. As fases móveis foram água acidificada com 0,1 % de ácido fórmico (A) e metanol acidificados com 0,1 % de ácido fórmico (B) em sistema de eluição gradiente. A composição inicial foi de 14 % de B com incremento linear até 55 % em 16 min, após então a concentração foi de 100 % de B então mantido nesta concentração de 16 a 17 min e então 17 a 20 min retornou-se a 14 % de B. O fluxo da fase móvel foi de 1,2 mL min<sup>-1</sup> e o volume de injeção de 5 µL.

Os padrões utilizados para quantificação foram ácido gálico, catequina, epicatequina, ácido vanílico, ácido p-Cumárico e ácido ferrúlico (Sigma Aldrich, Estados Unidos).

#### 4.1.6.6 Determinação qualitativa de grupos funcionais

A determinação qualitativa de grupos funcionais presentes nas amostras foi realizada por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), em um espectrômetro modelo Cary 660 (Agilent Technologies). As amostras foram previamente secas por 24 h a 50 °C em estufa a vácuo e prensadas em pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos em modo de transmitância, com varredura de 600 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ , coletando-se 32 espectros para cada amostra.

#### 4.1.7 Predição do consumo de energia para as diferentes membranas de ultrafiltração e nanofiltração utilizadas.

A predição do consumo de energia foi realizada utilizando a correlação descrita por Jönson e Wallberg (2009), apresentada na Equação 8.

$$W_{recirc} = \left( \frac{\Delta p \cdot Q}{n(J \cdot A)} \right) \quad (8)$$

sendo  $W_{recirc}$  a energia requerida por  $\text{m}^3$ ,  $\Delta p$  a variação da pressão do sistema (Pa),  $Q$  a vazão do processo ( $\text{kg h}^{-1}$ ),  $n$  a eficiência da bomba utilizada (considerando eficiência de 70%),  $J$  o fluxo de permeado ( $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$ ),  $A$  a área de membrana utilizada ( $\text{m}^2$ ).

#### 4.1.8 Avaliação do *fouling*

##### 4.1.8.1 Determinação das resistências em série

O modelo das resistências em série é baseado na Lei de Darcy proposto por Madaeni e Mansourpanah (2004), o fluxo de permeado pode ser relatado como a pressão aplicada e a resistência hidráulica aplicada (Equação 13).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (13)$$

A viscosidade da solução de alimentação é representada por  $\mu$  (Pa s<sup>-1</sup>) e a resistência hidráulica total de filtração é representada por  $R_T$ .(m<sup>-1</sup>).

A viscosidade da solução de alimentação é representada por  $\mu$  (Pa s<sup>-1</sup>) e a resistência hidráulica total de filtração é representada por  $R_T$ .(m<sup>-1</sup>). A resistência total pode ser dividida em três componentes, sendo estas a resistência da membrana ( $R_m$ ) que é a resistência intrínseca da membrana, não dependendo do fluido em questão, resistência da camada polarizada ( $R_p$ ), que é a resistência formada durante o processo de separação ou seja uma espécie de filme fino que fica aderido na superfície da membrana e tende a aumentar durante o processo de separação. Esta também é conhecida como resistência reversível, pois pode ser recuperada após a limpeza física apenas com água. A resistência devido ao *fouling* ( $R_f$ ), também conhecida como resistência irreversível, é a incrustação que fica aderida na membrana sendo possível a reversão apenas por métodos químicos de limpeza. As equações que descrevem estas resistências são as equações 14, 15, 16, 17 e 18, respectivamente. A resistência da membrana pode ser obtida pelo fluxo de água deionizada que permeia através da membrana com uma certa pressão aplicada.

$$R_T = R_p + R_f + R_m \quad (14)$$

$$R_T = \frac{\Delta P}{\mu_p * J_p} \quad (15)$$

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu_{H2O} * J_{H2O}} \quad (16)$$

$$R_f = \left( \frac{\Delta P}{\mu_{H2O} * J_{H2O}} \right) - R_m \quad (17)$$

#### 4.1.9 Tratamento estatístico

Para a comparação dos dados obtidos foi utilizado o teste de *Tukey* com 95% de confiança a fim de comparar as médias e verificar se haviam diferenças significativas entre as amostras, para isto foi utilizado o *software Statsoft Statistica 13*.

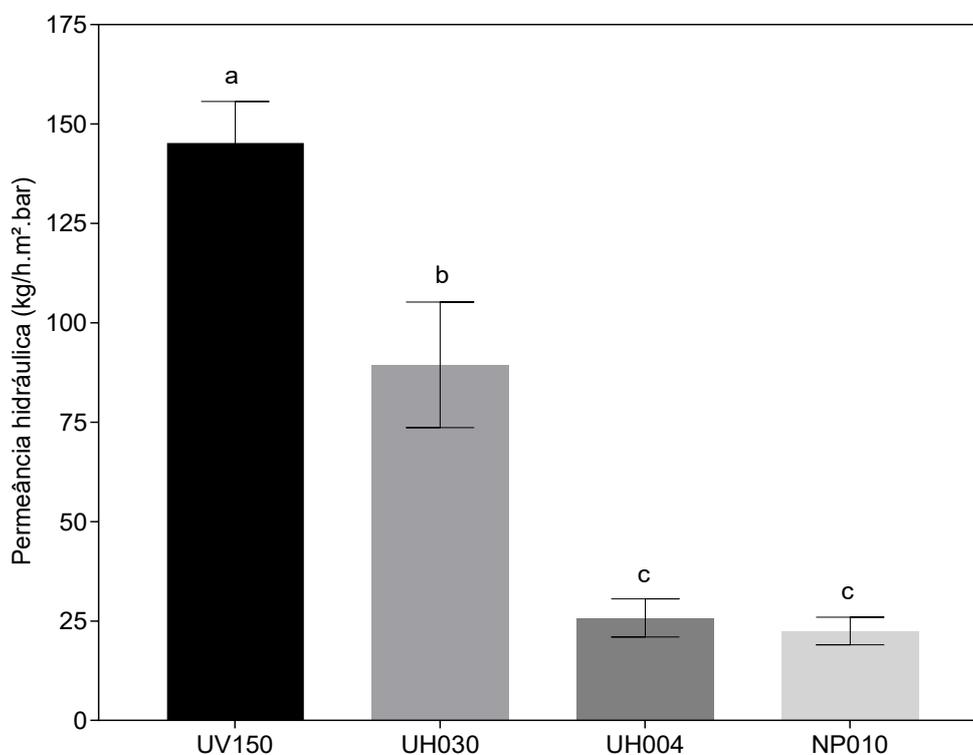
## 4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.2.1 Desenvolvimento do processo

#### 4.2.1.1 Permeância hidráulica

As membranas apresentaram valores diferentes de permeância hidráulica, devido aos diferentes tamanhos dos poros das membranas utilizadas. As membranas com maior MWCO apresentaram valores maiores de permeância hidráulica. Já as membranas com menores MWCO apresentaram valores menores. Nota-se também uma proximidade nos valores de permeância para as membranas UH004 e NP010, o que é justificável dado que suas massas molares de corte apresentam a mesma ordem de grandeza (Figura 21).

Figura 21 – Permeância hidráulica para as diferentes membranas de ultrafiltração e nanofiltração.



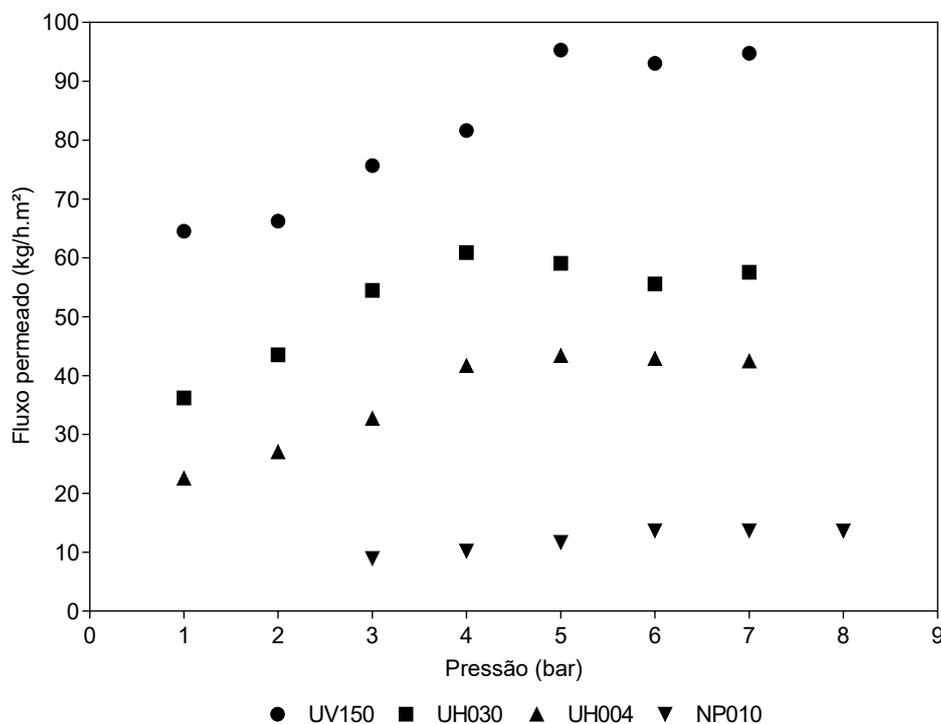
#### 4.2.1.2 Determinação do fluxo limite

A determinação do fluxo limite permitiu obter as pressões de operação ideais para os processos de UF e NF, colaborando para que nos experimentos de concentração a pressão utilizada seja menor que a pressão crítica do sistema reduzindo assim o *fouling*. Para as membranas de UF, o fluxo limite foi determinado variando a pressão de 1 bar até 5 bar com incrementos de 0,5 bar no momento em que o fluxo de permeado (J) fosse constante ou com variação menor do que 5 %. Para a membrana de NF o processo realizado foi o mesmo, utilizando a faixa de pressão de 3 a 7 bar com incrementos de 0,5 bar. Para ambas membranas, a vazão tangencial de alimentação foi de 3,75 kg min<sup>-1</sup>.

A Figura 22 apresenta os dados de fluxo limite para as diferentes membranas de UF e NF. Observa-se que as membranas de UF apresentaram comportamento muito semelhante com ponto de inflexão bem demarcado, sendo para membrana UV150 na pressão de 5 bar e para as membranas UH030 e UH004 em 4 bar. Assim para posteriores experimentos de concentração, a pressão utilizada considerada foi de 0,5 bar abaixo da pressão crítica do sistema, sendo para UV150 4,5 bar e para as membranas UH030 e UH004 3,5 bar.

Para a membrana de NF NP010 este comportamento não foi bem demarcado quanto para as membranas de UF. Porém, pode-se observar um ponto de inflexão em 6 bar. Sendo assim, para os experimentos de NF posteriores foi utilizada a pressão de 5,5 bar. Observa-se que as membranas com maior ponto de corte apresentaram também maior fluxo permeado.

Figura 22 – Fluxo de permeado em função da pressão para as diferentes membranas de ultrafiltração e nanofiltração.



#### 4.2.1.3 Fracionamento do subproduto de extração de lignina

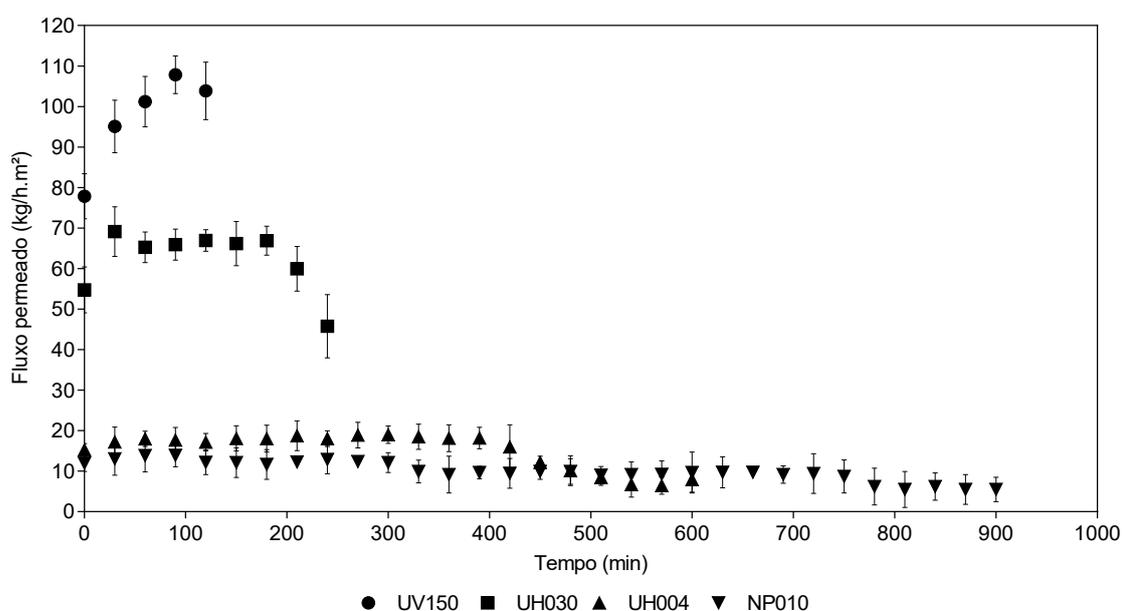
O fracionamento do subproduto da extração de lignina foi realizado até a recuperação de 60 % da alimentação, a uma pressão 0,5 bar abaixo da pressão crítica do sistema. Assim, para a membrana UV150, a pressão utilizada foi de 4,5 bar, para as membranas UH030 e UH004 as pressões foram de 3,5 bar e para a membrana de NF NP010 a pressão utilizada foi de 5,5 bar. Para todos os processos, a vazão utilizada foi de  $3,75 \text{ kg mim}^{-1}$ . A Figura 23 apresenta os dados de fluxo de permeado (J) em função do tempo de processo.

A membrana UV150 apresentou o maior fluxo de permeado e menor tempo de processo, o que era esperado, uma vez que esta possui a maior massa molar de corte de todas as membranas testadas. O fluxo inicial de permeado foi de  $80 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^2$  e o final, aos 130 min de processo, foi de  $100 \text{ kg h}^{-1}.\text{m}^2$ . Para esta membrana, o comportamento do fluxo foi crescente nos primeiros minutos se tornando constante com no decorrer do processo.

Para a membrana UH030, o fluxo inicial foi de  $65 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  e o final de  $45 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ , levando-se 250 min para alcançar a recuperação de 60 %. Nesta permeação também se observou um acréscimo no fluxo nos primeiros minutos com posterior decaimento, a redução do fluxo está atrelada a formação da camada de polarização e conseqüentemente aumento da resistência devido a formação desta camada.

As membranas com os menores MWCO apresentaram comportamento muito semelhante. A membrana UH004 apresentou um pequeno acréscimo de fluxo nos primeiros momentos de processo e ao atingir concentração de 45% uma redução no fluxo foi observada. Para a membrana UH004 o fluxo inicial foi de  $12 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  e final de  $7 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  durante 600 min. Para a membrana NP010, o fluxo inicial foi de  $15 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  e o fluxo final de  $10 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  durante 900 min. O comportamento muito próximo dos fluxos de permeado obtidos pelas membranas UH004 e NP010 pode ser explicado observando o ponto de corte das mesmas, sendo 4 e 1 kDa respectivamente, valores estes muito próximos se comparadas às outras membranas testadas.

Figura 23 – Fluxo de permeado em função do tempo do processo de concentração para as diferentes membranas de ultrafiltração e nanofiltração.

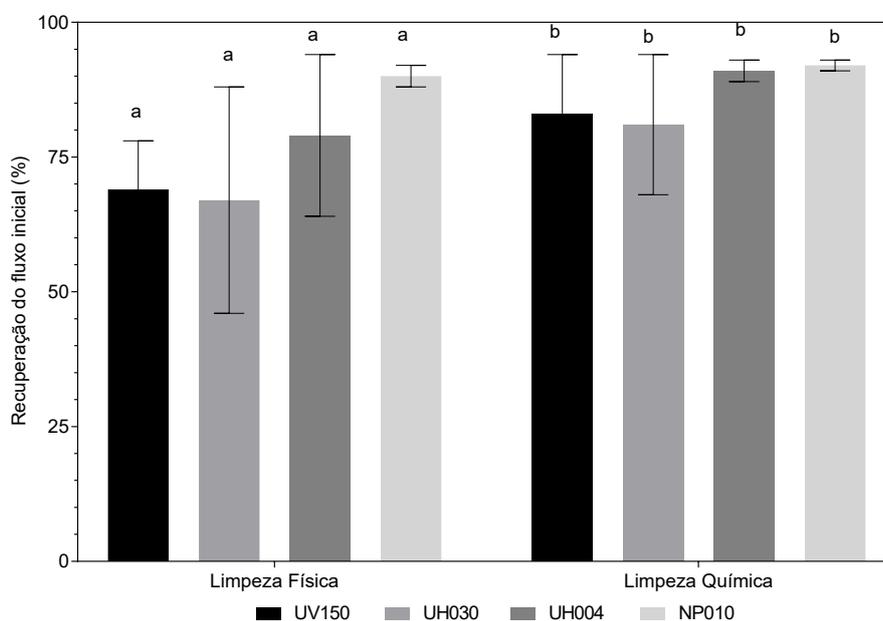


#### 4.2.1.4 Avaliação da recuperação da permeância hidráulica

Com as permeâncias hidráulicas obtidas após a limpeza física e limpeza química foi possível avaliar a recuperação da permeabilidade por meio da comparação com a permeância inicial. A Figura 24 mostra a porcentagem de recuperação da permeância de cada uma das diferentes membranas de UF e NF. Estas apresentaram recuperações diferentes quando aplicada apenas a limpeza física, sendo a membrana NP010 a que apresentou maior recuperação, 80 % da permeância inicial.

O tamanho de poro relacionado com o tamanho das partículas em suspensão pode explicar tal fenômeno, visto que partículas maiores não se aderem no interior dos poros das membranas de NF. Para limpeza química todas as membranas apresentaram uma recuperação acima de 85 %, destacando-se as membranas UH004 e NP010 que apresentaram recuperações acima de 90 %.

Figura 4 – Recuperação da permeância hidráulica para membranas de ultrafiltração e nanofiltração.



#### 4.2.2 Caracterização das frações obtidas

#### 4.2.2.1 Concentração de lignina, pH e teor de sólidos

A Tabela 8 apresenta os dados obtidos após a concentração do resíduo do Licor Negro para as diferentes frações, alimentação, concentrado e permeado. A concentração de lignina apresentou diferença entre as membranas e frações. Observa-se que as membranas UH004 e NP010 apresentaram as maiores concentrações de lignina, sendo aproximadamente duas vezes maior que a concentração da alimentação. Os permeados consequentemente tiveram suas concentrações de lignina reduzidas.

O pH das frações não apresentou diferença quando comparadas as diferentes frações e as diferentes membranas. Como as membranas possuem baixa retenção de sais monovalentes, não são efetivas para reter íons hidrogênio e hidroxila, o que explica a pouca variação do pH observada.

Não se pode observar grandes diferenças entre os teores de sólidos obtidos entre as diferentes membranas. As diferenças nos teores de sólidos só ocorrem entre os retidos e permeados de uma mesma membrana, como esperado.

Tabela 10 – Caracterização das frações obtidas por ultrafiltração e nanofiltração quanto a concentração de lignina, pH e sólidos totais.

Caracterização	Alimentação	UV150		UH030		UH004		NP010	
		Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado
Lignina (g/L)	21 ± 2 <sup>c</sup>	13 ± 1 <sup>d</sup>	33 ± 2 <sup>b</sup>	12 ± 3 <sup>cd</sup>	34 ± 1 <sup>b</sup>	11 ± 2 <sup>d</sup>	43 ± 2 <sup>a</sup>	12 ± 3 <sup>d</sup>	44 ± 5 <sup>a</sup>
pH	9,71 ± 0,04 <sup>ab</sup>	9,74 ± 0,10 <sup>a</sup>	9,61 ± 0,03 <sup>ab</sup>	9,63 ± 0,05 <sup>ab</sup>	9,61 ± 0,10 <sup>ab</sup>	9,55 ± 0,08 <sup>b</sup>	9,68 ± 0,03 <sup>ab</sup>	9,76 ± 0,01 <sup>a</sup>	9,74 ± 0,04 <sup>a</sup>
ST (%)	22,7 ± 1,2 <sup>abc</sup>	20,5 ± 2,3 <sup>abc</sup>	22,3 ± 1,9 <sup>abc</sup>	18,6 ± 1,4 <sup>c</sup>	22,1 ± 0,5 <sup>abc</sup>	19,7 ± 1,4 <sup>abc</sup>	22,6 <sup>ab</sup> ± 2,0	19,2 ± 0,9 <sup>bc</sup>	23,7 ± 1,6 <sup>a</sup>

Médias com letras diferentes na mesma linha significam diferença estatística para teste de *Tukey* com significância de 95%.

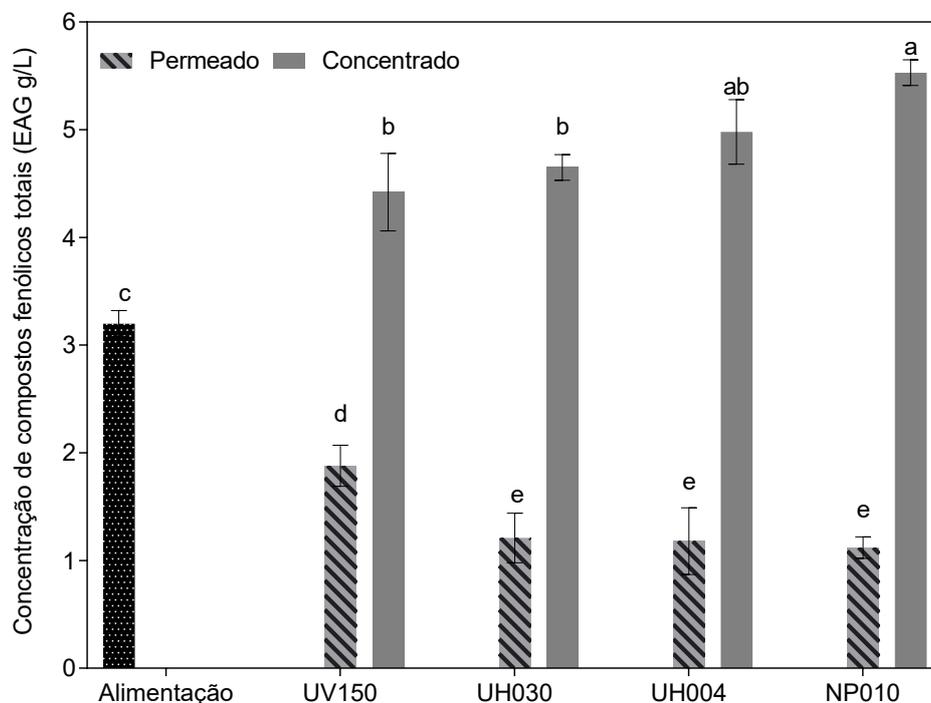
\* Razão indica a relação entre a concentração de lignina e sólidos totais.

#### 4.2.2.2 Compostos fenólicos

A concentração de compostos fenólicos totais expressa em equivalente de ácido gálico é apresentada na Figura 25. Observa-se que as membranas foram eficientes na concentração destes compostos. As membranas com menor MWCO (UH004 e NP010) apresentaram as maiores concentrações de compostos fenólicos para as frações concentradas e conseqüentemente as menores concentrações para as frações permeadas.

Observa-se que a concentração de compostos fenólicos foi proporcional à redução da massa de corte das membranas, assim os concentrados das membranas apresentaram maiores concentrações de compostos fenólicos comparadas à alimentação. Conseqüentemente, as frações permeadas apresentaram concentrações menores que a alimentação. Assim podemos afirmar que as membranas testadas se mostram eficientes no fracionamento dos compostos fenólicos, visto que a concentração de compostos fenólicos das diferentes frações corrobora para isto.

Figura 25 – Concentração de compostos fenólicos totais para diferentes membranas de ultrafiltração e nanofiltração.

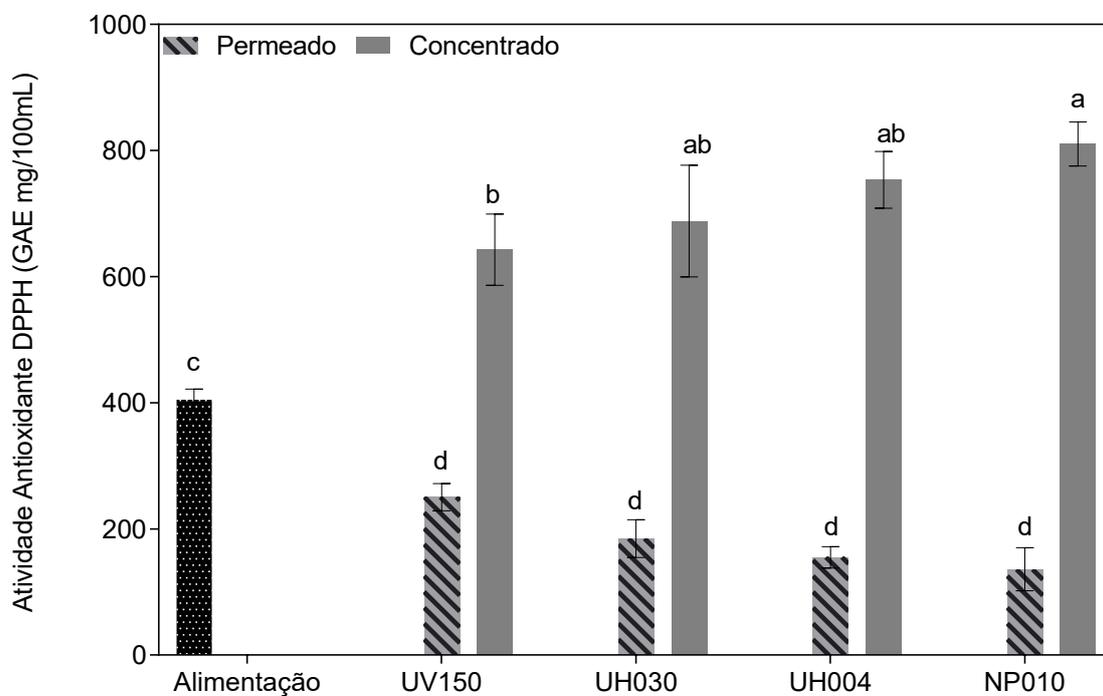


#### 4.2.2.3 Atividade antioxidante

Para ambos radicais livres testados (ABTS e DPPH) pode-se observar atividade antioxidante nas diferentes frações conforme demonstrado nas Figuras 29 e 28. As diferentes frações apresentaram capacidade antioxidante diferentes, sendo as frações de retido ou concentrados as que resultaram em capacidade antioxidante mais elevadas que a alimentação, enquanto os permeados apresentaram capacidade antioxidante menor que os concentrados e a alimentação. As membranas com menor MWCO (UH004 e NP010) apresentaram a maior capacidade antioxidante para ABTS e DPPH na fração de concentrado e conseqüentemente menor capacidade antioxidante no permeado, em relação às membranas aplicadas.

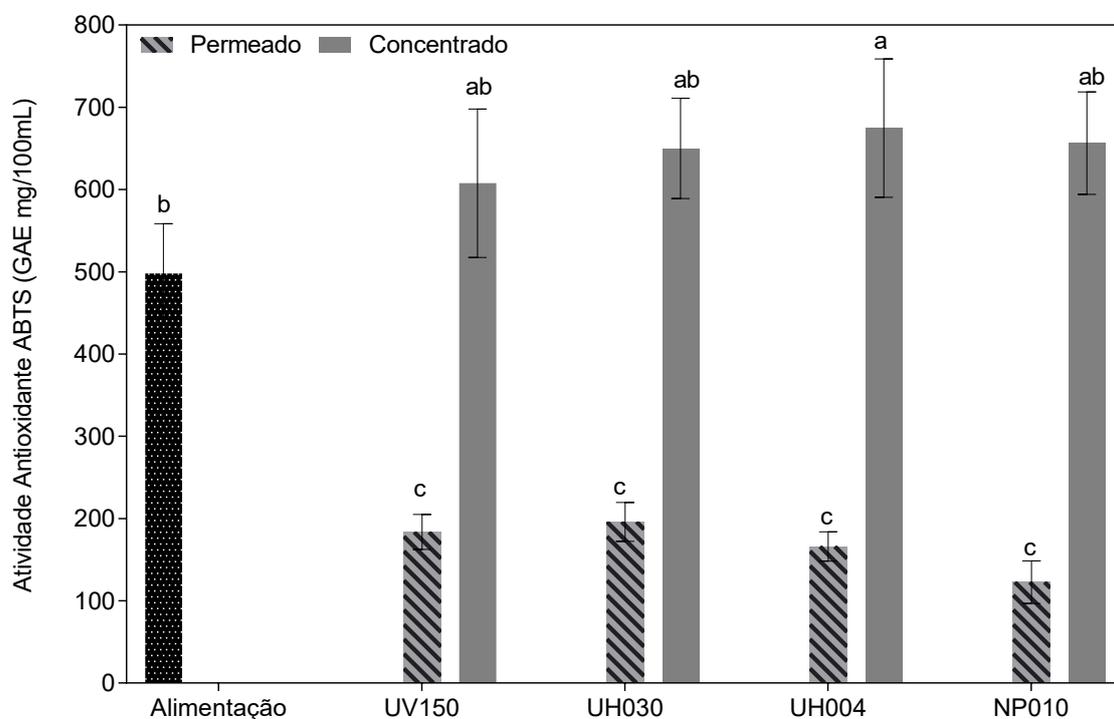
Para o DPPH observa-se um aumento na atividade antioxidante conforme há uma redução na massa de corte das membranas, assim apresentando concentrados com maior atividade antioxidante comparada à alimentação e permeados com atividade antioxidante menor que a alimentação.

Figura 26 – Atividade antioxidante (DPPH) das diferentes frações obtidas por ultrafiltração e nanofiltração.



Já para o ABTS observou-se pouca diferença entre os concentrados quando considerados os respectivos desvios padrão. Porém, da mesma maneira, houve um aumento da atividade antioxidante das frações concentradas e uma redução da atividade antioxidante das frações permeadas, quando comparadas à alimentação.

Figura 27 – Capacidade antioxidante (ABTS) das diferentes frações obtidas por ultrafiltração e nanofiltração.



#### 4.2.2.4 Quantificação de compostos fenólicos por cromatografia líquida

Os compostos fenólicos presentes nas frações foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando 10 padrões de fenólicos com curvas de calibração para quantificação. A tabela 12 demonstra os compostos que foram quantificados: ácido gálico (1), catequina (2), epicatequina (3), ácido vanílico (4), ácido p-cumárico (5) e ácido ferrúlico (6). Além destes compostos também foram quantificados o ácido cafeico, quercitina, mirecitina e resveratrol, estes compostos ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento. As equações utilizadas para calcular as concentrações foram obtidas através das curvas de calibrações dos compostos e estão apresentadas na tabela 10.

Tabela 11 - Equações de calibração dos compostos fenólicos quantificados por HPLC.

Composto	Equação	$r^2$
Ácido galico	$y = 4758164,79x$	0,99
Catequina	$y = 951167x$	0,98
Epicatequina	$y = 991623x$	0,98
Ácido vanílico	$y = 4886051,89x$	0,99
Ácido p cumárico	$y = 9822170,58x$	0,97
Ácido ferúlico	$y = 6667368,53x$	0,98

Pode-se observar que as membranas UH004 e NP010 apresentaram a maior capacidade de concentrar todos os compostos em geral. Também pode-se notar pouca alteração entre as concentrações das frações obtidas pelas membranas UV150 e UH030 quando comparadas à alimentação.

Os compostos obtidos em geral derivam de reações dentro de uma matriz complexa ainda na planta, com adições de hidroxilas e ação de aminoácidos (fenilalanina e tirosina) presentes na matriz. O ácido ferrúlico é sintetizado ainda na planta dentro dos tecidos vegetais vasculares. Já os compostos derivados do ácido cinâmico como é o caso do ácido p-cumárico e ácido vanílico e os flavonoides catequina e epicatequina derivam de reações desencadeadas com o rompimento do tecido celular e ausência dos aminoácidos essenciais (CARRAPIÇO, 1998).

A catequina e epicatequina são isômeros e são classificados como flavonoides. Além disso, têm sido muito estudado em aplicações para inibir a oxidação devido à capacidade em sequestrar radicais livres. Estes compostos são encontrados em diversas matrizes de fonte vegetal (ASADA *et al.*, 2018).

Os ácidos vanílico e p-cumárico são produtos da quebra da lignina em frações menores. Estes são de grande interesse, devido à atividade biológica que possuem (antioxidante e antimicrobiana). O ácido vanílico é a forma oxidada da vanilina, e é utilizado na indústria como flavorizante. Também existem estudos aplicando estes compostos para proteção UV em diversos produtos (BENDER *et al.*, 2020; TANAKA *et al.*, 2019).

Tabela 12 - Quantificação dos compostos fenólicos testados para as diferentes frações obtidas por ultrafiltração e nanofiltração.

		Ácido gálico	Catequina	Epicatequina	Ácido vanílico	Ácido p-cumárico	Ácido ferúlico
Alimentação		158,91 <sup>c</sup>	2657,26 <sup>c</sup>	2874,91 <sup>b</sup>	1218,23 <sup>cd</sup>	1597,91 <sup>bc</sup>	245,97 <sup>bc</sup>
UV150	Permeado	150,96 <sup>c</sup>	2277,027 <sup>c</sup>	1673,18 <sup>c</sup>	1026,39 <sup>de</sup>	1285,88 <sup>cd</sup>	82,36 <sup>d</sup>
	Concentrado	79,23 <sup>d</sup>	3486,94 <sup>b</sup>	2737,93 <sup>b</sup>	1350,44 <sup>bcd</sup>	1737,39 <sup>b</sup>	257,37 <sup>b</sup>
UH030	Permeado	151,31 <sup>c</sup>	1392,67 <sup>d</sup>	1626,79 <sup>c</sup>	879,20 <sup>ef</sup>	1271,5 <sup>d</sup>	124,28 <sup>cd</sup>
	Concentrado	191,77 <sup>bc</sup>	3765,55 <sup>b</sup>	2901,80 <sup>b</sup>	1582,39 <sup>abc</sup>	1892,13 <sup>b</sup>	268,59 <sup>b</sup>
UH004	Permeado	78,58 <sup>d</sup>	693,27 <sup>de</sup>	1446,28 <sup>c</sup>	831,92 <sup>ef</sup>	1264,06 <sup>d</sup>	112,46 <sup>d</sup>
	Concentrado	249,39 <sup>ab</sup>	4016,11 <sup>ab</sup>	3937,98 <sup>a</sup>	1721,73 <sup>ab</sup>	2314,66 <sup>a</sup>	365,96 <sup>ab</sup>
NP010	Permeado	61,22 <sup>d</sup>	352,54 <sup>e</sup>	1410,39 <sup>c</sup>	584,21 <sup>f</sup>	1179,5 <sup>d</sup>	98,42 <sup>d</sup>
	Concentrado	285,82 <sup>a</sup>	4629,40 <sup>a</sup>	4171,61 <sup>a</sup>	1863,80 <sup>a</sup>	2415,45 <sup>a</sup>	423,45 <sup>a</sup>

#### 4.2.2.5 Perfil fenólico volátil

A Tabela 9 apresenta os dados do perfil fenólico volátil para as diferentes frações de UF e NF. Nestas frações foi possível detectar alguns compostos fenólicos além de alguns ácidos graxos derivados. Os compostos que apresentaram maior área de pico detectado foram os compostos siringol (2,6 dimetoxi fenol) e guaiacol (2-metoxi fenol).

O composto guaiacol apresentou a maior área de pico detectado para as frações do permeado. Sendo que para as membranas de menor tamanho de poro não foram detectados picos para este composto. Para o siringol foram detectadas maiores áreas de pico relativo para as frações permeadas e menores para os concentrados. Possivelmente, o fracionamento com membranas poder ter sido bem eficiente na purificação destes compostos, levando as frações permeadas a apresentar maior disponibilidade destes compostos em sua forma não ligada. Da mesma forma, as frações concentradas podem apresentar frações destes mesmos compostos ligados a outros grupamentos como o Fenol, 4-etil-2-metoxi-é a adição de um grupamento carbono 4 da estrutura fenol, 2-metoxi (guaiacol).

Tabela 13 - Perfil fenólico volátil das frações de ultrafiltração e nanofiltração.

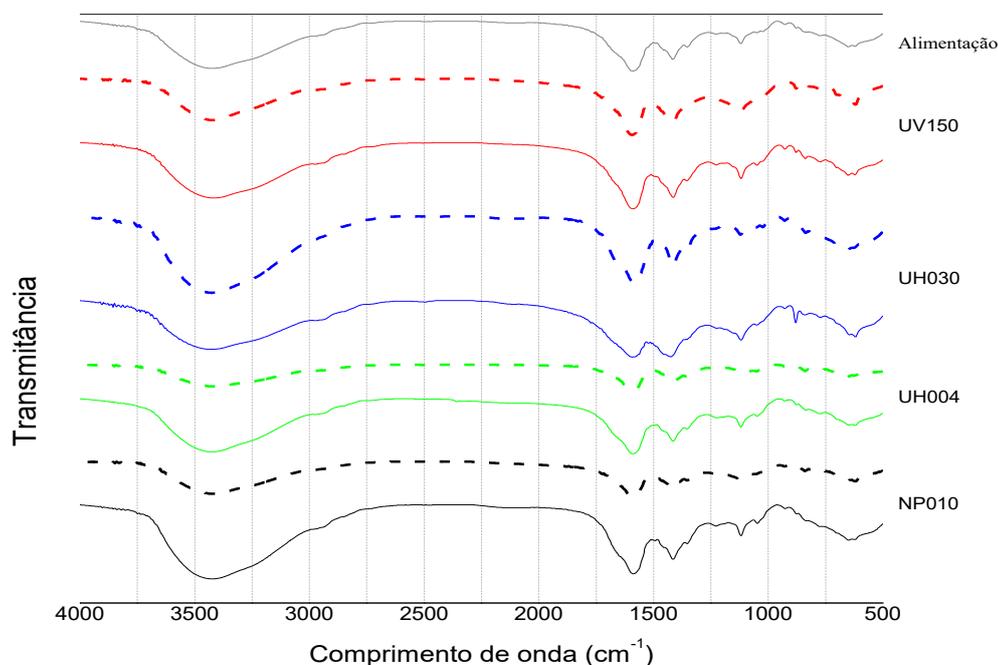
Composto	Área do pico								
	Alimentação	UV150		UUH030		UH004		NP010	
		Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado	Concentrado
Fenol, 2-metoxi-	66481	70152	546985	65145	61465	66074	101025	53698	74585
Fenol, 2,4-bis(1,1-dimetil-etil)-	8988	2846	4198	1569	5650	1698	3784	14259	30269
Fenol, 2,6-dimetoxi-	6879	7246	1278	1148	1145	-	-	-	-

#### 4.2.2.6 Análise qualitativa da composição química dos extratos

Os espectros de FTIR obtidos para as diferentes frações são apresentados na Figura 28. Pode se observar as frações de alimentação, permeadas (tracejada) e concentradas. Foi observado que quanto menor o ponto de corte da membrana menores as bandas de absorção para todos os espectros. A membrana UV150 foi a membrana que apresentou menor diferença entre alimentação, concentrado e permeado. Para as membranas UH004 e NP010 observou-se uma redução nas bandas de absorção.

As bandas  $3750$  a  $3250\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de ligações O-H e bisfenol A, enquanto a banda de  $1585\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de anel aromático e ligações C-O. A banda  $1400\text{ cm}^{-1}$  indica o prolongamento no anel aromático com ligações de C-H. A banda de  $1125\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de anel aromático no plano com ligações de C-H. As bandas acima obtidas estão associadas ao processo de concentração de compostos fenólicos presentes na amostra. Observa-se que, para as membranas de maior ponto de corte, ou seja, a UH004 e NP010, as frações permeadas apresentam uma redução no tamanho da banda e para as frações concentradas há um aumento quando comparadas às bandas obtidas na corrente de alimentação. A banda  $620\text{ cm}^{-1}$ , relaciona-se a ligações com  $-\text{SO}_4$  também pode-se verificar que as frações permeadas das membranas de maior ponto de corte apresentaram menores bandas, indicando uma incidência menor de ligações com compostos sulfurosos. consequentemente, as frações concentradas apresentaram um aumento na banda comparada à alimentação sendo assim pode-se afirmar que o processo foi eficaz para redução do teor de compostos sulfurosos nas frações de permeados. (CHO; KO; RENNECKAR, 2019; CRUZ, 2019).

Figura 28 – Espectro de transmitância obtido por FTIR para as diferentes frações de ultrafiltração e nanofiltração linhas tracejadas – permeado e linhas contínuas – concentrado.



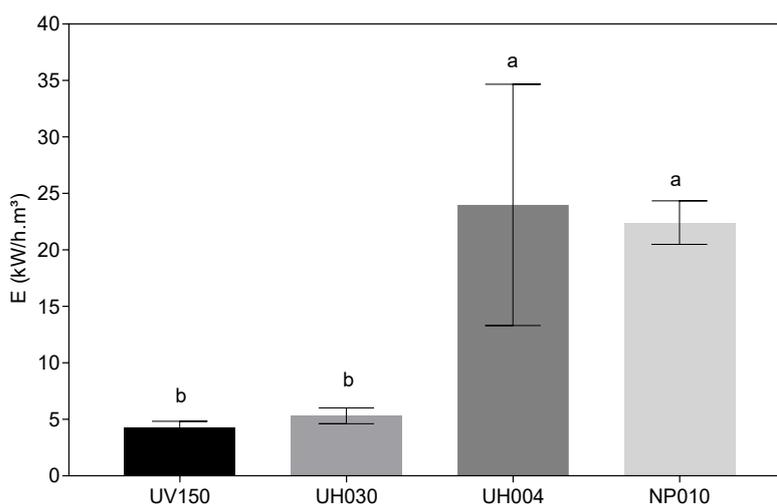
#### 4.2.2.7 Avaliação do consumo de energia

O consumo estimado de energia foi diferente para todas as membranas testadas, conforme observado na Figura 29. As membranas com maior fluxo de permeado demandaram menor energia. Isto porque a equação do modelo considera proporcionalmente o fluxo de permeado obtido em cada ponto do experimento, assim permitindo calcular a demanda de energia média do processo e o desvio padrão.

As membranas UV150 e UH030 demandaram aproximadamente 5 kW h<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup> sendo estas as membranas as que apresentaram a menor demanda energética durante o processo de fracionamento. Já as membranas UH004 e NP010 apresentaram comportamento muito próximo entre si, embora a membrana de UF UH004 tenha apresentado uma demanda de energia mais elevada, devido à maior

variação de fluxo durante o processo. Os valores foram de  $25 \text{ kW h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  e  $23 \text{ kW h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  para as membranas UH004 e NP010, respectivamente.

Figura 29 - Predição do consumo de energia para as diferentes membranas de ultrafiltração e nanofiltração.



#### 4.2.2.8 Cálculo das resistências em série

A Tabela 11 apresenta os valores de resistências obtidos para as permeações com as membranas testadas. Observa-se que a membrana com maior resistência intrínseca foi a membrana de nanofiltração, NP010, devido ao seu tamanho de poro reduzido. A membrana que apresentou menor resistência da membrana foi a membrana de ultrafiltração UH030 este fato pode ser associado ao tamanho do poro, bem como de outras características, como material da membrana, conformação e tortuosidade dos poros e outros fatores associados que podem contribuir para este valor reduzido.

As membranas UV150 e NP010 apresentaram as maiores resistências devido ao *fouling*. Uma possível justificativa para este fenômeno pode estar atrelada ao tamanho do poro, sendo a UV150 uma membrana muito aberta permitindo que as partículas tenham penetrado e bloqueado total ou parcialmente o interior dos poros. Para a membrana NP010 pode ter ocorrido um bloqueio externo total dos poros devido ao tamanho reduzido destes. Para a resistência devido a formação da camada

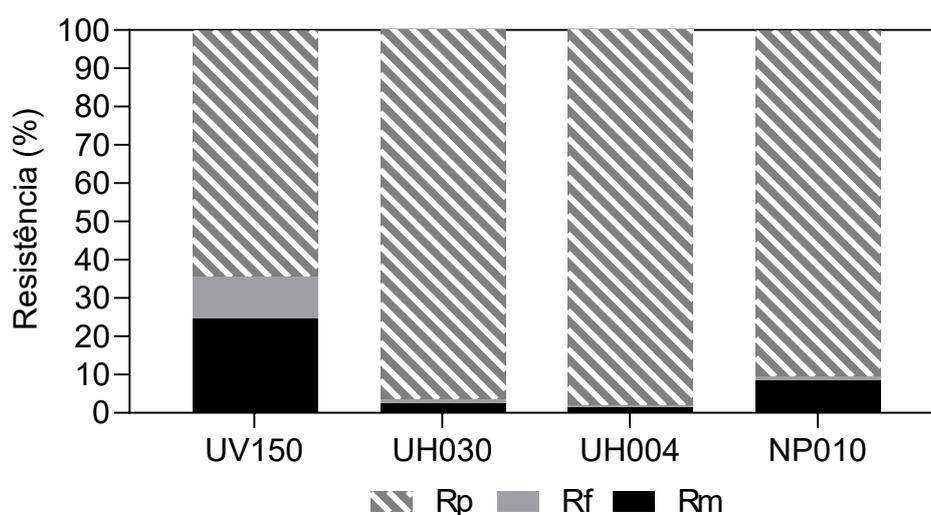
polarizada os maiores valores foram obtidos pelas membranas com menor tamanho de poro, o que já é esperado pois com o aumento da retenção também há o aumento da formação da camada polarizada.

Tabela 14 - Resistências calculas para as membranas de ultrafiltração e nanofiltração.

Membranas	$R_m$ ( $m^{-1}$ )	$R_f$ ( $m^{-1}$ )	$R_p$ ( $m^{-1}$ )	$R_t$ ( $m^{-1}$ )
UV150	$2,47 \times 10^7$	$1,11 \times 10^7$	$6,49 \times 10^7$	$1,01 \times 10^8$
UH030	$8,93 \times 10^6$	$4,40 \times 10^6$	$3,52 \times 10^8$	$3,66 \times 10^8$
UH004	$3,10 \times 10^7$	$8,23 \times 10^6$	$2,07 \times 10^9$	$2,11 \times 10^9$
NP010	$1,60 \times 10^8$	$1,78 \times 10^7$	$1,69 \times 10^9$	$1,87 \times 10^9$

A Figura 30 apresenta a influência, em termos percentuais, de cada uma das resistências na resistência total durante o processo de separação, verifica-se que para a membrana UV150 uma distribuição maior das resistências sendo a maior resistência a da camada polarizada. Para as membranas UH030, UH004 e NP010 pode ser observada uma distribuição menor das resistências, sendo também a resistência da camada polarizada a resistência que mais influenciou no processo, sendo responsável por mais de 90% da resistência total.

Figura 30 - Distribuição das diferentes resistências no processo de ultrafiltração e nanofiltração de subproduto da recuperação de lignina.



### 4.3 CONCLUSÕES

Os processos de UF e NF foram eficientes para produzir diferentes frações de concentrados e permeados. As frações concentradas das membranas UH004 e NP010 apresentaram comportamento de fluxos muito semelhantes, com concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante maior que as frações obtidas para as demais membranas. Catequina, epicatequina, ácido vanílico, ácido p-cumárico, ácido ferrúlico e ácido gálico foram encontrados nas frações de permeado e concentrado para todas as membranas, sendo os compostos com maiores concentrações encontradas a catequina, epicatequina, ácido vanílico e ácido p-cumárico. Os processos com membranas de menor tamanho de corte apresentaram maior consumo de energia que os demais.

## 5 Referências

ALRIOLS, M. González *et al.* Agricultural palm oil tree residues as raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process. **Chemical Engineering Journal**, 2009. .

ALU'DATT, Muhammad H. *et al.* A review of phenolic compounds in oil-bearing plants: Distribution, identification and occurrence of phenolic compounds. **Food Chemistry**, v. 218, p. 99–106, 2017. .

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. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.12.018>.

ARO, Thomas; FATEHI, Pedram. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 469–480, 2017. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.027>.

ASADA, C. *et al.* Total Biorefinery Process of Lignocellulosic Waste Using Steam Explosion Followed by Water and Acetone Extractions. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 12, p. 2423–2432, 2018. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-017-0157-x>.

AZADI, Pooya *et al.* Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 506–523, 2013. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.022>.

BENDER, Ana Betine Beutinger *et al.* Effects of micronization on dietary fiber composition, physicochemical properties, phenolic compounds, and antioxidant capacity of grape pomace and its dietary fiber concentrate. **Lwt**, v. 117, n. April 2019, 2020. .

BRAND-WILLIAMS; CURVELIER; BERSET. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol**, v. 28, p. 25–30, 1995. .

CARRAPIÇO, Francisco J Nascimento. **Tecidos Vegetais: estrutura e enquadramento evolutivo**. [S. l.: s. n.], 1998.

CHAKAR, Fadi S.; RAGAUSKAS, Arthur J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 131–141, 2004. .

CHANDNA, Sanjam *et al.* Engineering Lignin Stabilized Bimetallic Nanocomplexes: Structure, Mechanistic Elucidation, Antioxidant, and Antimicrobial Potential. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, v. 5, n. 7, p. 3212–3227, 2019. .

CHEN, Hongzhang. **Lignocellulose biorefinery feedstock engineering**. [S. l.: s. n.], 2015.

CHO, Mijung; KO, Frank K.; RENNECKAR, Scott. Molecular Orientation and Organization of Technical Lignin-Based Composite Nanofibers and Films. **Biomacromolecules**, v. 20, p. 4485–4493, 2019. .

COLYAR, Kendra R.; PELLEGRINO, John; KADAM, Kiran. 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. .

CÖMERT, Ezgi Doğan; GÖKMEN, Vural. Evolution of food antioxidants as a core topic of food science for a century. **Food Research International**, v. 105, p. 76–93, 1 mar. 2018. .

COSTA, Carina A. Esteves; PINTO, Paula C. Rodrigues; RODRIGUES, Alírio Egídio. Lignin fractionation from E. Globulus kraft liquor by ultrafiltration in a three stage membrane sequence. **Separation and Purification Technology**, v. 192, n. June 2017, p. 140–151, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.066>.

CRUZ, Vitor Machado Viana. **Estudo do Comportamento Químico e Físico do Licor Negro de Eucalipto no Processo de Extração da Lignina Vitor Machado Viana Cruz Estudo do Comportamento Químico e Físico do Licor Negro de Eucalipto no Processo de Extração da Lignina**. 2019. Unicamp, 2019. .

CULEBRAS, Mario *et al.* Understanding the thermal and dielectric response of organosolv and modified kraft lignin as a carbon fibre precursor. **Green Chemistry**, v. 20, n. 19, p. 4461–4472, 2018. .

DE OLIVEIRA, Vinicius Bohrer Lobosco Gonzaga; FRANCO, Lucas Possa Borges. **PROCESSOS DE EXTRAÇÃO DE LIGNINA DO LICOR NEGRO**, 2019.

FENG, Peng *et al.* Selective production of guaiacol from black liquor: Effect of solvents. **Carbon Resources Conversion**, v. 2, n. 1, p. 1–12, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.07.005>.

FILHO, IRANILDO JOSÉ DA CRUZ. **SEPARAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DO CAVACO DE EUCALIPTO, HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DA CELULOSE E CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES OBTIDAS**. 2016. UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, 2016. .

GARCÍA, Araceli; SPIGNO, Giorgia; LABIDI, Jalel. Antioxidant and biocide behaviour of lignin fractions from apple tree pruning residues. **Industrial Crops and Products**, 2017. .

GEA, G. *et al.* Thermal Degradation of Alkaline Black Liquor from Wheat Straw. 2. Fixed-Bed Reactor Studies. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 23, p. 5782–5790, 2003. .

GÓMEZ-ESTACA, Joaquín *et al.* Advances in antioxidant active food packaging. **Trends in Food Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 42–51, 2014. .

GONZÁLEZ, Nicolás *et al.* Extraction of polyphenols from *Eucalyptus nitens* and *Eucalyptus globulus*: Experimental kinetics, modeling and evaluation of their antioxidant and antifungal activities. **Industrial Crops and Products**, v. 109, n. August, p. 737–745, 2017. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.09.038>.

GREENBERG, Arnold E. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 1971.

HAMAGUCHI, Marcelo; KAUTTO, Jesse; VAKKILAINEN, Esa. Effects of hemicellulose extraction on the kraft pulp mill operation and energy use: Review and case study with lignin removal. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 7, p. 1284–1291, 2013. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.02.006>.

HERMIA, Jacques. BLOCKING FILTRATION. APPLICATION TO NON-NEWTONIAN FLUIDS Jacques. **Trans ICheme**, v. 60, p. 183–187, 1985. .

HUBBE, Martin A. *et al.* Lignin recovery from spent alkaline pulping liquors using acidification, membrane separation, and related processing steps: A review. **BioResources**, v. 14, n. 1, p. 2300–2351, 2019. .

JÖNSSON, Ann Sofi; NORDIN, Anna Karin; WALLBERG, Ola. Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration. **Chemical Engineering Research and Design**, 2008. .

JÖNSSON, Ann Sofi; WALLBERG, Ola. Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration. **Desalination**, v. 237, n. 1–3, p. 254–267, 2009a. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.061>.

JÖNSSON, Ann Sofi; WALLBERG, Ola. Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration. **Desalination**, 2009b. .

KANG, Shimin *et al.* Hydrothermal conversion of lignin: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 546–558, 2013. .

KNAPP, Mateus Antônio *et al.* Yerba mate extract in active starch films: Mechanical and antioxidant properties. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 43, n. 3, p. 1–12, 2019. .

KOLB, Michaela *et al.* Analysis of lignocellulose derived phenolic monomers by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1307, p. 144–157, 2013. .

LAURICHESSE, Stéphanie; AVÉROUS, Luc. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.

LAUWAERT, Jeroen *et al.* Pilot scale recovery of lignin from black liquor and advanced characterization of the final product. **Separation and Purification Technology**, v. 221, n. October 2018, p. 226–235, 2019. Available at:

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.081>.

LI, Changzhi *et al.* Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 21, p. 11559–11624, 2015. .

MADAENI, S. S.; MANSOURPANAHI, Y. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes fouled by whey. **Desalination**, v. 161, n. 1, p. 13–24, 2004. .

MOTA, Inês Ferreira *et al.* Purification of syringaldehyde and vanillin from an oxidized industrial kraft liquor by chromatographic processes. **Separation and Purification Technology**, 2020. .

MULDER, Marcel. **Basic Principles of Membrane Technology**. [S. l.: s. n.], 1991.

NISHIMURA, Keiko *et al.* Effect of wood kraft pulp feed on digestibility, ruminal characteristics, and milk production performance in lactating dairy cows. **Animal Science Journal**, v. 90, n. 2, p. 189–195, 2019. .

PANDEY, M. P.; KIM, C. S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. **Chemical Engineering and Technology**, v. 34, n. 1, p. 29–41, 2011. .

PARASKEVA, C. A. *et al.* Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. **Desalination**, v. 213, n. 1–3, p. 218–229, 2007. .

QUINELATO, Cristiane. **MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DA LIGNINA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR DA REGIÃO NOROESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO**. 2016. 402–410. f. 2016. .

RASHIDI, Fereshteh *et al.* Graphene Oxide Membranes in Extreme Operating Environments: Concentration of Kraft Black Liquor by Lignin Retention. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 1002–1009, 2017. .

RAZA, Waseem *et al.* Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 1–18, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.024>.

RE, Roberta *et al.* Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, n. 9/10, p. 1231–1237, 1999. .

ROJAS, Orlando; SONG, John; ARGYROPOULOS, Dimitris S. Lignin separation from Kraft black liquors by tangential ultrafiltration. **La Chimica e l'Industria**, v. 1, n. May 2014, p. 88–95, 2006. Available at: [http://www4.ncsu.edu/~ojrojas/PDF/2006\\_12.pdf](http://www4.ncsu.edu/~ojrojas/PDF/2006_12.pdf).

SANTI, Thais. Brasil avança em tecnologia e projetos de biorrefinarias. **Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel**, , p. 40–48, 2016. .

SERVAES, K. *et al.* Purification and concentration of lignin from the spent liquor of the

alkaline oxidation of woody biomass through membrane separation technology. **Industrial Crops and Products**, v. 106, p. 86–96, 2017. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.10.005>.

SILVA, E. A. Borges da *et al.* An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 9, p. 1276–1292, 2009. .

SIXTA, Herbert. **Kraft pulping kinetics**. 2006. 2006. .

TANAKA, Teruyoshi *et al.* Anti-osteoporotic effects of syringic acid and vanilic acid in the extracts of waste beds after mushroom cultivation. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 128, n. 5, p. 622–629, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2019.04.021>.

TAVARES, L. B. *et al.* PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. **Polymer Testing**, v. 67, n. January, p. 169–176, 2018. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.004>.

THÉBAULT, Marion *et al.* Review on impregnation issues in laminates manufacture: opportunities and risks of phenol substitution by lignins or other natural phenols in resins. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 75, n. 6, p. 853–876, 2017. .

TOLBERT, Allison; AKINOSHO, Hannah; KHUNSUPAT, Ratayakorn. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies. , p. 836–856, 2014. .

TOLEDANO, A *et al.* Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. v. 71, p. 38–43, 2010. .

VÁZQUEZ, Gonzalo *et al.* Extraction of antioxidants from eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1–3, p. 443–457, 2012. .

VILLAVERDE, Juan José; LIGERO, Pablo; DE VEGA, Alberto. Miscanthus x giganteus as a Source Of Biobased Products Through Organosolv Fractionation: A Mini Review. **The Open Agriculture Journal**, v. 4, n. 1, p. 102–110, 2014. .

VISHTAL, Alexey; KRASLAWSKI, Andrzej. Challenges in industrial applications of technical lignins. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 3547–3568, 2011. .

ZAGKLIS, Dimitris P. *et al.* Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 69–76, 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.038>.

ZAKZESKI, Joseph *et al.* The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552–3599, 2010. .

ZHU, Weizhen; THELIANDER, Hans. 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. .