



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Inês Duarte Couto Ferreira

**PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE
MATRIZ MISTA PARA SEPARAÇÃO DA LENHINA DO
LICOR NEGRO KRAFT**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pelo Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira e pela Doutora Patrícia de Jesus Pinto Alves apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2019

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra

PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS DE MATRIZ MISTA PARA SEPARAÇÃO DA LENHINA DO LICOR NEGRO KRAFT

Inês Duarte Couto Ferreira

Dissertação no âmbito do Mestrado da área científica de Engenharia Química orientada pelo Professor Doutor Licínio Ferreira e pela Doutora Patrícia Alves e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2019



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Este trabalho foi preparado no âmbito do projeto Inpactus – Produtos e Tecnologias Inovadoras a partir do Eucalipto, Projeto nº 21 874 financiado no Portugal 2020 através do Fundo de Desenvolvimento Regional (FEDER), Compete 2020, nº 246/Eixo II/2017.

Cofinanciado por:



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Europeu
de Desenvolvimento Regional

AGRADECIMENTOS

Na realização desta tese, para além do esforço e dedicação própria, é importante agradecer a todos aqueles que, de alguma forma, me ajudaram a concretizar esta desafiante etapa ao longo dos últimos meses.

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais por sempre me terem inculcido o espírito trabalhador, dedicado e perseguidor de todos os meus sonhos e oportunidades, tanto no campo académico como pessoal. Ao meu irmão mais velho André, pela importância que constitui na minha vida e pela preocupação e apoio que sempre demonstrou por mim.

Ao Professor Doutor Licínio Ferreira, Professora Doutora Helena Gil, Doutora Patrícia Alves e à Manorma Pachouri, o meu sincero agradecimento por toda a orientação, ajuda e disponibilidade oferecidas ao longo deste projeto. Também ao Doutor Maxim Ivanov pela preciosa ajuda prestada.

Agradeço também ao grupo de investigação do B.10, por toda a cooperação e apoio prestado tanto no laboratório como fora deste.

A todos os meus amigos, em especial à Catarina Matos, Jéssica Fernandes e Eryk Fernandes, pela sincera amizade e por todos os momentos dentro e fora da faculdade que passamos juntos.

Por fim, ao Rafael, o grande pilar da minha vida. Todo o amor, paciência e pelas piadas que tanto me ajudaram a ultrapassar os momentos difíceis desta e de outras etapas.

RESUMO

A hipótese da integração da lenhina, bem como das hemiceluloses, na área da biorrefinaria tem sido estudada ao longo dos anos, existindo inúmeros artigos científicos dentro desta temática. O método mais utilizado no isolamento da lenhina é a sua precipitação através da acidificação do licor negro, contudo, tem havido um interesse acrescido nos processos de filtração por membranas. Através desta tecnologia, é possível extrair lenhina de variados pesos moleculares, permitindo que esta seja aplicada em diversos produtos de valor acrescentado como são exemplos as fibras de carbono, carvão ativado, resinas, dispersantes, surfatantes, entre outros. O trabalho desenvolvido no âmbito desta tese, tem como objetivo central a recuperação seletiva das hemiceluloses e lenhina a partir do licor negro de *Eucalyptus globulus*, através de membranas modificadas de nanofiltração com características de desempenho melhoradas e que proporcionem menor tendência para o *fouling*.

Primeiramente, foi realizada uma caracterização química de duas amostras diferentes de licor negro. Foi obtida, em média, uma concentração de 86 g. L⁻¹ de lenhina, 13 g. L⁻¹ de hemiceluloses e 17% de sólidos totais.

O primeiro método de isolamento da lenhina realizado consistiu na precipitação da lenhina através da acidificação do licor negro até um pH de 4-5. Obteve-se uma concentração máxima de lenhina de 45 g. L⁻¹, ou seja, uma pureza de aproximadamente 50%.

Através do método de inversão de fases, foram desenvolvidas três membranas de nanofiltração poliméricas, uma simples de polisulfona (PSU) e as outras duas com 0,1% e 0,5% de nanotubos de carbono (NTs). Foi também utilizada nos testes uma membrana comercial de polietersulfona (PES). Estas quatro membranas foram sujeitas a filtrações a 6, 12 e 16 bar com uma solução de lenhina, de maneira a avaliar o fluxo de permeado e testar a influência da pressão transmembranar (PTM) e do tempo na rejeição à lenhina. Nestes testes, todas as membranas apresentaram um decaimento inicial do fluxo de permeado, tendo sido este mais acentuado na membrana comercial (cerca de 27% para 12 bar) e menos acentuado na membrana com 0,5% NTs (cerca de 10% para 12 bar). Relativamente ao desempenho em termos de fluxo de permeado, foi a membrana 0,5% NTs que apresentou maiores valores (para 12 bar, valor de fluxo após atingir o estado estacionário foi igual a 2,082 L. m⁻².h⁻¹) e os menores valores pertencem à membrana de PSU (para 12 bar, valor de fluxo após atingir o estado estacionário foi igual a 0,657 L. m⁻².h⁻¹). Quanto à rejeição da lenhina, foi a membrana comercial que apresentou maiores valores (90-97%), seguida da PSU (80-98%), depois a 0,5% NTs (67-86%) e, por fim, a 0,1% NTs (52-76%).

Foi também avaliado o índice de *fouling*, tendo-se concluído que a membrana de PSU, a 0,1% e 0,5% NTs conseguiram uma recuperação completa da permeabilidade inicial, após uma lavagem com uma solução de hidróxido de sódio (0,2 M). Já a membrana comercial, apenas conseguiu uma recuperação de 42%.

A membrana 0,5% NTs foi selecionada para um ensaio de nanofiltração com licor negro (onde, previamente, sofreu uma etapa de ultrafiltração com uma membrana comercial), devido ao seu melhor desempenho global. Os valores de rejeição de lenhina e hemiceluloses, obtidos para uma PTM de 16 bar, foram 82-84% e 37-42%, respetivamente.

Por fim, foi realizada uma caracterização às membranas através das técnicas de FTIR, ângulo de contacto, porosidade e teor de água, SEM e AFM. Com estes resultados, comprovou-se que a membrana 0,5% NTs apresenta poros com maiores dimensões, o que lhe proporciona um maior fluxo de permeado. Foi também concluído, através da medição dos ângulos de contacto, que a incorporação de nanotubos de carbono na superfície da membrana aumentou a sua hidrofiliabilidade.

Com a realização deste trabalho, é possível concluir que existe um grande potencial nesta tecnologia, para o isolamento da lenhina e hemiceluloses a partir de licor negro e posterior aplicação em produtos de valor acrescentado. Para tal, é importante uma continuação do estudo de processos de membranas para o isolamento da lenhina e posterior valorização mais eficiente.

Palavras-chave: biorrefinaria, lenhina, hemiceluloses, licor negro, nanofiltração.

ABSTRACT

The chance of including lignin, as well as hemicelluloses, in the biorefineries area has been studied for many years and there are many scientific studies on this subject. The most common method for the isolation of lignin is the acidification of black liquor, however, the interest in membrane filtration processes has been rising. Through this technology it is possible to extract the lignin with different molecular weights, allowing it to be used in many added value products, like carbon fibers, activated carbon, resins, dispersants, surfactants and much more. The global aim of this thesis is the selective recovery of lignin and hemicelluloses from the *Eucalyptus globulus* industrial black liquor, through modified nanofiltration membranes with enhanced performance characteristics and that provide less fouling.

Initially, the chemical characterization of two different samples of black liquor was carried out. On average, a concentration of 86 g. L⁻¹ was obtained for the lignin, 13 g. L⁻¹ for the hemicelluloses and 20% of total solids.

The first method performed was the lignin precipitation by acidification of black liquor, to a pH of 4-5. A maximum of 45 g. L⁻¹ of lignin concentration was obtained, which corresponds to a purity of 50%.

By using the phase inversion method, three polymeric nanofiltration membranes were developed, one simply made of polysulfone (PSU) and the other two with 0,1% and 0,5% carbon nanotubes (NTs). A commercial polyethersulfone (PES) membrane was also used in the tests. These four membranes were subjected to a filtration at 6, 12 and 16 bar with a lignin solution, in order to evaluate the permeate flux and to study the influence of the transmembrane pressure and time on the lignin rejection. In these tests, all membranes showed an initial decay of the permeate flux, which was more visible in the commercial membrane (about 27% at 12 bar) and less visible in the 0,5% NTs membrane (about 10% at 12 bar). The membrane that presented the best performance in terms of permeate flux was the 0,5% NTs (at 12 bar, after reaching steady state, the flux value was 2,082 L.m⁻².h⁻¹) and the worst was the PSU membrane (at 12 bar, after reaching steady state, the flux value was 0,657 L.m⁻².h⁻¹). In terms of lignin rejection, it was the commercial membrane that showed the highest values (90.97%), followed by the PSU (80-98%), then 0,5% NTs membrane (67-86%) and finally the 0,1% NTs (52-76%).

The fouling resistance was also studied and it was concluded that the PSU membrane, 0,1% NTs and 0,5% NTs achieved a complete recovery of the initial permeability after cleaning with a sodium hydroxide solution (0,2 M). The commercial membrane, only achieved a recovery of 42%.

The 0,5% NTs membrane was selected to perform a nanofiltration of black liquor (which came from a ultrafiltration step with a comercial membrane), due to its overall performance. The lignin and hemicelluloses rejection values obtained at 16 bar were 82-84% and 37-42%, respectively.

Finally, a membrane characterization was performed by using the techniques FTIR, contact angle, porosity and water content, SEM and AFM. These results showed that the 0,5% NTs membrane had larger pores, which gives it a higher permeate flux. By measuring the contact angle, it was concluded that the incorporation of carbon nanotubes on the membrane surface increased its hydrophilicity.

With this work, it is possible to say that this technology has a great potential in the isolation of lignin and hemiceluloses from the black liquor and its application in value added products. In order to do this, it is essential to continue the study of membrane processes for the lignin isolation, allowing an efficient extraction and recovery.

Keywords: biorefineries, lignin, hemicelluloses, black liquor, nanofiltration.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação e Enquadramento Temático	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Estrutura da Tese	3
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 Estrutura e Composição Química da Madeira.....	5
2.1.1 Celulose	6
2.1.2 Hemiceluloses.....	7
2.1.3 Lenhina.....	8
2.1.4 Compostos de baixo peso molecular.....	9
2.2 O Processo Kraft.....	9
2.2.1 Ciclo da pasta.....	10
2.2.2 Ciclo de recuperação do licor negro.....	11
2.3 Licor Negro	11
2.4 Estratégias de Isolamento da Lenhina e Aplicações.....	12
2.5 Processos de Separação Através de Membranas	14
2.5.1 Membranas de Matriz Mista.....	16
2.5.2 Avaliação do desempenho das membranas	16
3. ESTADO DA ARTE	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Materiais.....	27
4.1.1 Reagentes.....	27
4.1.2 Licor negro e Lenhina	27
4.1.3 Membranas comerciais de UF e NF.....	28
4.2 Preparação das Membranas de NF.....	29
4.3 Ensaio de Nanofiltração	31
4.4 Precipitação da Lenhina.....	33
4.5 Métodos de Análise do Licor Negro.....	33
4.5.1 Quantificação do teor de hemiceluloses.....	33
4.5.2 Quantificação do teor de lenhina	33
4.5.3 Quantificação do teor de sólidos totais e cinzas	34
4.5.4 Massa volúmica	34
4.6 Métodos de Caracterização das Membranas.....	34
4.6.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	34

4.6.2	Ângulo de contacto	35
4.6.3	Porosidade e Teor de Água.....	35
4.6.4	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).....	35
4.6.5	Microscopia de Força Atómica (AFM).....	36
5.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	37
5.1	Caracterização do Licor Negro	37
5.2	Precipitação da Lenhina.....	38
5.3	Processo de Nanofiltração	38
5.3.1	Permeabilidade e resistência das membranas	39
5.3.2	Ensaio de nanofiltração com solução de lenhina padrão.....	41
5.3.3	Limpeza das membranas e análise do fouling.....	44
5.3.4	Ensaio de ultrafiltração seguida de nanofiltração, com a membrana 0,5% NTs....	46
5.4	Caracterização das Membranas.....	49
5.4.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	49
5.4.2	Ângulo de contacto	50
5.4.3	Porosidade e Teor de Água.....	51
5.4.4	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).....	51
5.4.5	Microscopia de Força Atómica (AFM)	53
6.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	55
6.1	Conclusões	55
6.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	56
	REFERÊNCIAS.....	58
	APÊNDICES	
	Apêndice A.....	71
	Apêndice B	73
	Apêndice C	74
	Apêndice D.....	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Secção transversal de um tronco de árvore. Adaptado de Burger et al 1991 ⁸	5
Figura 2.2- Estrutura molecular da celulose (parte central da cadeia) ¹¹	6
Figura 2.3- (a) Estrutura geral das hemiceluloses ¹² ; (b) fórmula abreviada da glucuronoxilana e (c) fórmula abreviada da glucomanana.	7
Figura 2.4- Estrutura da lenhina de uma hardwood. Adaptado de Ek et al 2009 ¹³	9
Figura 2.5- Esquema relativo a uma membrana de matriz mista ideal. Adaptado de Lin et al 2018 ²⁸	16
Figura 2.6- Representação da criação do fenómeno de polarização durante um processo de filtração. Adaptado de Singh 2015 ³⁰	18
Figura 2.7- Decaimento do fluxo aquando o aumento de pressão, em filtrações com soluções. Adaptado de Singh 2015 ³⁰	18
Figura 4.1- Etapas de preparação das membranas de matriz mista	30
Figura 4.2- Membranas produzidas: (a) simples; (b) com 0,1% de nanotubos de carbono; (c) com 0,5% de nanotubos de carbono.	30
Figura 4.3- (a) Componentes da célula de filtração. (1- Estrutura da célula de filtração, 2- Topo, 3- Base, 4- Ligação da célula ao topo, 5- Ligação da célula à base, 6- Disco poroso de suporte à membrana, 7- Anéis, 8- Proteção, 9- Tubo de saída do permeado, 10- Magnete, 11- Barra para colocar/retirar o magnete.) (b) Célula de filtração montada.	31
Figura 5.1- Variação do fluxo de água destilada com a PTM para: (a) membrana comercial de PES; (b) membrana simples de PSU; (c) membrana com 0,1% de nanotubos de carbono e (d) membrana com 0,5% de nanotubos de carbono.....	39
Figura 5.2 - Comportamento do fluxo de permeado de uma solução de lenhina padrão, para cada PTM, ao longo do tempo, da membrana: (a) comercial de PES; (b) simples de PSU; (c) 0,1% NTs e (d) 0,5% NTs.....	41
Figura 5.3 - Composições das frações de permeado de uma solução de lenhina padrão para cada PTM, ao longo do tempo, da membrana: (a) comercial de PES; (b) simples de PSU; (c) 0,1% NTs e (d) 0,5% NTs.....	43
Figura 5.4 - Esquema representativo das etapas de ultrafiltração e nanofiltração efetuadas.	46

Figura 5.5 - Comportamento do fluxo de permeado do licor negro, para uma PTM de 12 e 16 bar, ao longo do tempo, da membrana 0,5% NTs.	47
Figura 5.6 - Rejeição à lenhina e hemiceluloses nas frações de permeado na nanofiltração para uma PTM de: (a) 12 bar e (b) 16 bar.	48
Figura 5.7 - Espectro FTIR para a membrana simples de PSU, 0,5% NTs antes e depois da filtração com LN.	49
Figura 5.8 - Análise FE-SEM da superfície ativa da membrana: (a) simples; (b) 0,5% NTs antes da filtração e (c) 0,5% NTs depois da filtração.	52
Figura 5.9 - Análise AFM da superfície da membrana e distribuição do tamanho de poros (a) simples; (b) 0,5% NTs antes da filtração e (c) 0,5% NTs depois da filtração.	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Composição química da madeira das folhosas, resinosas e da <i>E.globulus</i> ^{9,10}	6
Tabela 2.2- Compostos típicos presentes no licor negro Kraft e seus respectivos valores. ²	12
Tabela 2.3- Tipos de lenhinas técnicas, características e respectivas aplicações. ^{22,23,24}	13
Tabela 3.1- Algumas publicações relativas à aplicação de Membranas de Matriz Mista do tipo adsortivas, com fillers à base de carbono.	24
Tabela 4.1- Reagentes utilizados, fornecedor e respetiva fórmula química.	27
Tabela 4.2- Características e respetivos valores da membrana de UF.	28
Tabela 4.3- Características e respetivos valores das membranas de NF.	28
Tabela 4.4- Características e respetivos valores dos nanotubos de carbono.	30
Tabela 4.5- Características e respetivos valores do equipamento de filtração.	31
Tabela 5.1- Caracterização da Amostra 1 e 2, de licor negro Kraft oriundo do cozimento de <i>Eucalyptus globulus</i> , e respetivos valores presentes na literatura.	37
Tabela 5.2- Permeabilidade e resistência específica para cada membrana.	40
Tabela 5.3- Comparação entre a permeabilidade inicial da membrana comercial e após cada limpeza.	45
Tabela 5.4- Teor de lenhina presente no líquido de limpeza para cada membrana, após os ensaios de nanofiltração para as três pressões.	45
Tabela 5.5- Comparação entre os valores das concentrações de lenhina e hemiceluloses presentes no licor negro inicial, após a UF e NF.	48
Tabela 5.6- Valores dos ângulos de contacto das membranas.	50
Tabela 5.7- Porosidade e teor de água das membranas.	51

ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força Atómica
CA	Carvão ativado
DMAc	Dimetilacetamida
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
G	Guaiacilo
Glcp	Glucopirranose
IK	Índice Kappa
LN	Licor Negro industrial <i>Kraft</i>
Manp	Manopirose
MMMs	Membranas de Matriz Mista
MWCO	<i>Molecular weight cut-off</i>
NF	Nanofiltração
NTs	Nanotubos de carbono
PEG	Polietilenoglicol
PEI	Polieterimida
PES	Polietersulfona
PSU	Polisulfona
PVP	Polivinilpirrolidona
S	Seringilo
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
UF	Ultrafiltração
Xylp	Xilopirranose

NOMENCLATURA

μ	Viscosidade do líquido	bar.h
A_m	Área ativa da membrana	m^2
C_F	Concentração da alimentação	$mg \cdot L^{-1}$
C_P	Concentração do soluto no permeado	$mg \cdot L^{-1}$
IF	Índice de <i>fouling</i>	adimensional
J	Fluxo volumétrico de permeação	$L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
L_P	Permeabilidade da membrana	$L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$
$L_{P,f}$	Permeabilidade da membrana após limpeza	$L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$
$L_{P,i}$	Permeabilidade inicial da membrana	$L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$
PTM	Pressão transmembranar	bar
Q_P	Caudal de permeado	$L \cdot h^{-1}$
R	Retenção ou rejeição da membrana	adimensional
R_f	Resistência oferecida pelo <i>fouling</i>	m^{-1}
R_{irrevf}	Resistência irreversível	m^{-1}
R_{LP}	Recuperação da permeabilidade da membrana	adimensional
R_m	Resistência intrínseca membrana	m^{-1}
R_{revf}	Resistência reversível	m^{-1}
R_T	Resistência total da membrana	m^{-1}
V_m	Volume da membrana	m^3
ΔP	Queda de pressão	bar
$\Delta \Pi$	Queda de pressão osmótica	bar
ρ	Massa volúmica	$kg \cdot m^{-3}$
ε	Porosidade	adimensional

1. INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO E ENQUADRAMENTO TEMÁTICO

Nos dias de hoje, existe uma crescente preocupação pelo meio ambiente e escassa oferta de recursos não renováveis disponível. Assim, é cada vez mais importante o tratamento e valorização de resíduos industriais, assim como a utilização de recursos renováveis. Desta maneira, surgiu o conceito de biorrefinaria que consiste no processamento de uma matéria prima renovável, a biomassa, para a produção de energia, combustíveis, químicos e materiais. Na indústria da pasta e do papel, são processadas elevadíssimas quantidades de madeira de forma sustentável, sendo também produzida energia. Durante o processamento da pasta e do papel, são também formados subprodutos e resíduos lenhocelulósicos, cuja valorização é essencial para manter o conceito de biorrefinaria bem assente neste tipo de indústria.¹

Na produção de pasta, o processo dominante é o *Kraft* onde as aparas de madeira são expostas a um cozimento num digestor para que a lenhina incrustada seja removida das fibras da madeira, uma vez que esta tem de ser separada da celulose. O resíduo deste processo é conhecido como licor negro, que consiste numa mistura complexa de componentes orgânicos e inorgânicos, apresentando uma cor escura devido à elevada concentração de lenhina presente. Este licor negro à saída do digestor, denominado fraco e com um teor de sólidos totais aproximadamente de 17%, é concentrado numa série de evaporadores de múltiplo efeito para originar licor negro forte, com 60-70% de sólidos totais. Este, contendo matéria orgânica constituída por lenhina, hemiceluloses e alguma celulose dissolvida residual, é queimado e utilizado como combustível na caldeira de recuperação, permitindo a produção de vapor e energia. Por outro lado, a parte inorgânica resultante sofre uma caustificação, sendo recuperada e recirculada para o processo.^{2,3}

A lenhina representa uma abundante fonte renovável, apresentando diversas aplicações para produção de uma gama alargada de produtos de valor acrescentado. Estas aplicações têm vindo a ser estudadas nas últimas décadas, sendo de destacar a incorporação da lenhina no fabrico de aditivos, resinas, adesivos, dispersantes, surfatantes, entre outros. Apesar de tudo, a sua valorização ainda é um desafio na indústria pelo facto de a lenhina apresentar uma estrutura muito complexa e robusta. Assim, apesar dos múltiplos estudos existentes desenvolvidos para este fim, o isolamento da lenhina ainda é um obstáculo nesta indústria. Para além da lenhina, as hemiceluloses podem também ser utilizadas em produtos de valor acrescentado tais como hidrogéis, termoplásticos, aditivos do papel e cosméticos.^{4,5}

A tecnologia de membranas é um método promissor para separar a lenhina do licor negro, permitindo a obtenção de frações de elevada pureza com diferentes pesos moleculares, adequadas para diversas aplicações.⁶

A estratégia mais adotada é a utilização de membranas cerâmicas de ultrafiltração, contudo, a hipótese de uma combinação entre processos de ultrafiltração, microfiltração e nanofiltração tem sido estudada. Todavia, existem limitações associadas a estas membranas que necessitam de ser colmatadas, nomeadamente a recuperação pouco seletiva dos compostos alvo (hemiceluloses e lenhina) e a perda progressiva do fluxo de permeado. Esta perda de fluxo, que pode ser reversível ou não, é causada por um fenómeno denominado por *fouling*, que consiste na deposição de contaminantes na superfície da membrana. Assim, é necessária a existência de membranas com um controlo do *fouling* para que este tipo de tecnologia possa ser aplicada na indústria da pasta e do papel. Têm sido realizados vários estudos neste sentido, sendo as membranas mais promissoras denominadas por membranas de matriz mista (MMMs), tendo sido desenvolvidas maioritariamente para o tratamento de águas.⁴

Apesar da existência de um número considerável de estudos realizados acerca do isolamento de lenhina do licor negro por processos de separação por membranas, a maior parte deles foram investigados em escala laboratorial havendo a necessidade de aprofundar o conhecimento em algumas áreas que limitam o desempenho das membranas. O desempenho a longo prazo, a avaliação económica assim como a pureza da lenhina obtida são aspetos muito importantes a ter em conta no uso de membranas.⁶

Neste trabalho foi estudado o desempenho de membranas de matriz mista na retenção da lenhina, através do processo de nanofiltração.

1.2 OBJETIVOS

A presente tese tem como objetivo principal a recuperação seletiva das hemiceluloses e lenhina através de membranas modificadas com propriedades de transporte e rejeição melhoradas e que proporcionem menor tendência para o *fouling*. Os objetivos específicos delineados para o trabalho são:

- Caracterização do licor negro *Kraft*, através de técnicas analíticas apropriadas;
- Preparação e caracterização de membranas com carvão ativado/nanotubos de carbono;
- Realização de testes para avaliar o fluxo de água pura através das membranas modificadas, comparando com membranas poliméricas simples;

- Avaliação do desempenho das membranas com solução de lenhina padrão em termos de fluxo de permeação e rejeição deste composto;

- Avaliação do fluxo e rejeição da lenhina e hemiceluloses a partir de licor negro pré-tratado por ultrafiltração utilizando a membrana selecionada.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

O presente trabalho está dividido em seis capítulos. O primeiro, inclui a introdução onde é discutida a motivação e o enquadramento do tema, assim como os objetivos e estrutura da tese.

No segundo capítulo, abordam-se os fundamentos teóricos associados ao tema, nomeadamente a química da madeira, o processo *Kraft*, o ciclo da pasta a que este dá origem, o ciclo de recuperação do licor negro e, por fim, os métodos de isolamento da lenhina com especial destaque para as membranas.

O terceiro capítulo consiste num levantamento dos variados estudos publicados na literatura relacionados com os processos de nanofiltração por membranas de matriz mista.

Os materiais, equipamentos utilizados e procedimentos experimentais adotados em todas as etapas do trabalho, estão presentes na Capítulo 4.

No Capítulo 5, encontram-se os resultados experimentais e respetiva discussão, obtidos ao longo dos vários ensaios efetuados.

Por fim, no sexto capítulo são apontadas as principais conclusões e algumas sugestões de trabalhos futuros.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

A estrutura celular da madeira é bastante diversificada, independentemente da espécie de árvore a que esta pertence, o que a torna hábil como matéria prima nas mais variadas aplicações. No âmbito da produção de pastas na indústria do papel, as fibras normalmente utilizadas provêm das árvores denominadas por Gimnospérmicas e das Angiospérmicas Dicolitedóneas, mais conhecidas como resinosas (ou *softwoods*) e folhosas (ou *hardwoods*), respetivamente. As fibras das resinosas, habitualmente chamadas de fibras longas, possuem um comprimento dentro da gama de 2 a 5 mm, e as das folhosas, também denominadas por fibras curtas, têm um comprimento compreendido entre 0,5 e 2 mm. Cada tipo de fibra fornece diferentes características ao papel, sendo que o das longas apresenta uma maior resistência mecânica, mas uma menor aptidão à impressão e suavidade, comparativamente com o das curtas.^{3,7}

Em Portugal, existe uma elevada oferta da espécie de árvore folhosa *E. globulus*, do género *Eucalyptus*, sendo a principal matéria prima na indústria nacional da pasta e do papel. A madeira da *E.globulus* apresenta excelentes propriedades papeleiras, muito devido à quantidade e qualidade das fibras do seu tronco, parte da árvore geralmente usada neste tipo de indústria. Na Figura 2.1, apresenta-se a secção transversal de um tronco de árvore onde se distinguem seis tipos de tecidos: ritidoma, floema, câmbio, borne, cerne e medula.^{3,7}

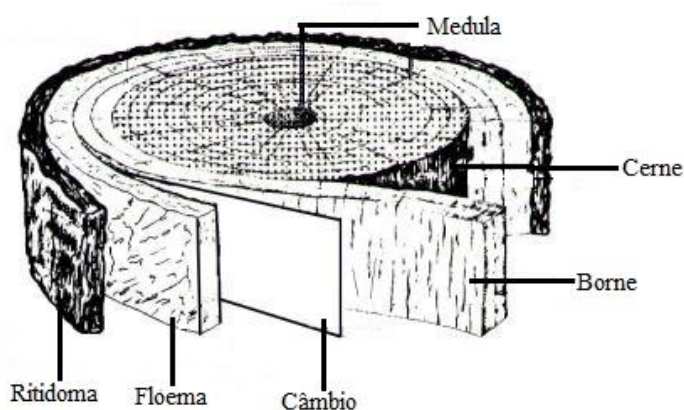


Figura 2.1. Secção transversal de um tronco de árvore. Adaptado de Burger et al 1991⁸.

A madeira é constituída por cerca de 50% de carbono, 43% de oxigénio, 6% de hidrogénio e 1% de azoto, sendo que estas quantidades estão distribuídas em compostos de

elevado peso molecular e de baixo peso molecular. Nos primeiros, fazem parte os polissacarídeos (hemiceluloses e celulose) e a lenhina, sendo que os restantes incluem as substâncias orgânicas (extrativos) e inorgânicas (cinzas).^{3,7} Na Tabela 2.1, é possível observar a composição química das folhosas, resinosas e do caso particular *E.globulus*, a espécie de interesse.

Tabela 2.1- Composição química da madeira das folhosas, resinosas e da *E.globulus* ^{9,10}.

Componente (% w/w)	Folhosas	Resinosas	<i>E.globulus</i>
Celulose	42-49	41-46	47-58
Hemiceluloses	23-34	25-32	14-22
Lenhina	20-26	26-31	20-24
Extratáveis	3-8	10-25	1-3
Cinzas	0,2-0,8	0,2-0,4	0,3-1

2.1.1 Celulose

A celulose constitui o componente que se apresenta em maior quantidade na madeira. É um homopolímero linear e não ramificado, composto por unidades de anidro-D-glucopiranosose unidas entre si por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. Assim, a unidade estrutural repetitiva na macromolécula de celulose é a celobiose, um dissacarídeo. As moléculas estabelecem entre si ligações de hidrogénio, quer intramoleculares, quer intermoleculares e forças de *Van Deer Waals*, originando uma estrutura maioritariamente cristalina. A junção de várias moléculas de celulose resulta em estruturas denominadas microfibrilas onde existem zonas amorfas e cristalinas. O grau de cristalinidade influencia as propriedades químicas e físicas das fibras, e consequentemente a pasta e o papel resultante.^{3,7}

O composto em questão tem como fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo n o grau de polimerização médio, cujo valor pode variar até os 10000 nas fibras da madeira e 1000 nas fibras da pasta, consoante a espécie, camada da parede e natureza das células.^{3,7} A estrutura molecular da celulose encontra-se representada na Figura 2.2.

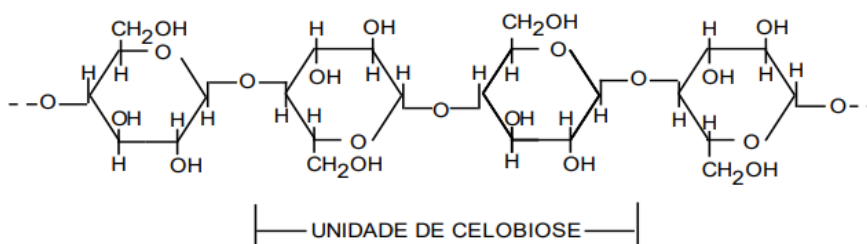


Figura 2.2- Estrutura molecular da celulose (parte central da cadeia)¹¹.

2.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são macromoléculas constituídas por unidades de açúcar, hexoses (D-glucose, D-manose ou D-galactose), nas hexosanas, ou pentoses (D-xilose ou L-arabinose), nas pentosanas. Estas estão ligadas entre si através de ligações glicosídicas maioritariamente do tipo $\beta(1\rightarrow4)$, sendo distintas da celulose devido às unidades mencionadas, à sua estrutura amorfa e cadeias curtas geralmente ramificadas. Outra diferença, é que o grau de polimerização das hemiceluloses varia de 50 a 300 nas fibras da madeira e de 50 a 150 nas fibras da pasta.^{3,7}

Entre as múltiplas espécies de árvores varia a quantidade, a composição, o grau de polimerização e a razão molar das unidades das hemiceluloses, consoante o tipo de células e localização na parede celular. Nas resinosas, as hemiceluloses presentes são as arabinoglucuronoxilanas e as galactoglucomananas, estas últimas em predominância. Já nas folhosas, as hemiceluloses (Figura 2.3 (a)) que constituem praticamente a totalidade na madeira são polissacarídeos lineares denominados por glucomananas (hexosanas libertadoras de glucose e manose, durante a sua hidrólise) e as xilanas (pentosanas onde a unidade estrutural que se repete mais é a xilose). A hemicelulose predominante é a glucuronoxilana (15 a 30%), representada na Figura 2.3 (b)), seguindo-se das glucomananas, representadas na Figura 2.3 (c)) (2 a 5%).^{3,7}

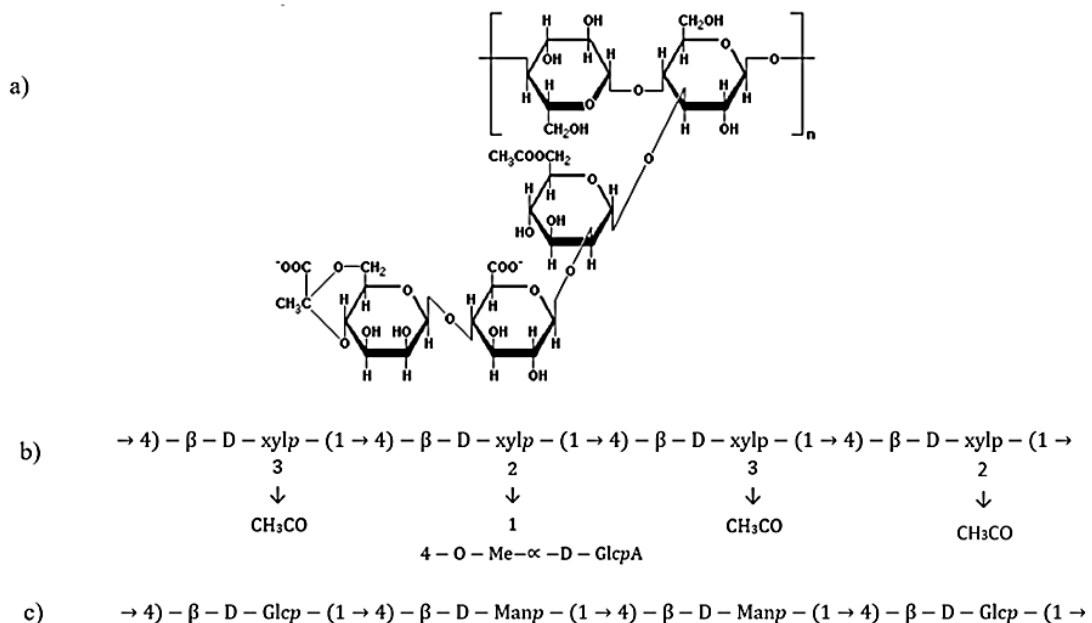


Figura 2.3- (a) Estrutura geral das hemiceluloses¹²; (b) fórmula abreviada da glucuronoxilana e (c) fórmula abreviada da glucomanana.

2.1.3 Lenhina

A lenhina é o terceiro composto presente em maior quantidade na madeira, sendo a sua função conferir rigidez e unir as células da parede celular. É um polímero altamente ramificado, com alto peso molecular e uma estrutura complicada e ainda por deslindar na sua totalidade. Porém, é sabido que a lenhina apresenta na sua constituição molecular unidades provenientes do fenilpropano, que estabelecem entre si ligações do tipo covalentes de um modo aparentemente aleatório e complexo. Este composto está presente em diferentes quantidades dependendo da espécie da árvore, tipo, localização na parede celular e idade das células. Nas resinosas, por exemplo, o tipo de lenhina existente é guaiacilo (G), devido à abundante existência, na posição 3 da molécula, de aromáticos com um grupo metoxilo (-OCH₃). Já nas folhosas, a lenhina presente é do tipo seringilo/guaiacilo (S/G), onde a proporção destes núcleos aromáticos pode variar desde 1:4 até 2:1.³

A maior facilidade na deslenhificação das folhosas em relação às resinosas, está associada ao facto de, nas primeiras, o teor de lenhina ser menor e a porosidade maior. No entanto, devido à relação da estrutura da lenhina com a sua reatividade, existem velocidades de deslenhificação distintas para folhosas com lenhinas idênticas.³

Relativamente às possíveis ligações existentes nas diferentes unidades precursoras, são do tipo alquilo-alquilo ou alquilo-arilo, que resultam em ligações éter, carbono-carbono ou arilo-arilo. Algumas das ligações podem prevalecer relativamente a outras, algo que é determinante para a reatividade da lenhina. Assim, a lenhina apresenta uma estrutura tridimensional e amorfa, onde é impossível representá-la por uma simples fórmula estereoquímica, tal como se observa na Figura 2.4. Nesta, está ilustrado um exemplar da lenhina de uma folhosa, onde os grupos funcionais mais representativos são os metoxilos e os hidroxilos.³

A química da lenhina é uma temática de complicada compreensão, muito devido à extrema dificuldade do seu isolamento eficaz, visto que apresenta ligações facilmente hidrolisáveis e pela dificuldade em degradar as ligações carbono-carbono. Para além disso, é um composto hidrofóbico, caso não sejam adicionados grupos hidrofílicos aquando o cozimento, inibindo a absorção de água e intumescimento das fibras resultando numa difícil refinação das pastas. Contudo, a redução do teor da lenhina das pastas deve ser só feita até um certo ponto, pois pode originar num aumento das resistências do papel e acréscimo da porosidade.^{3,7}

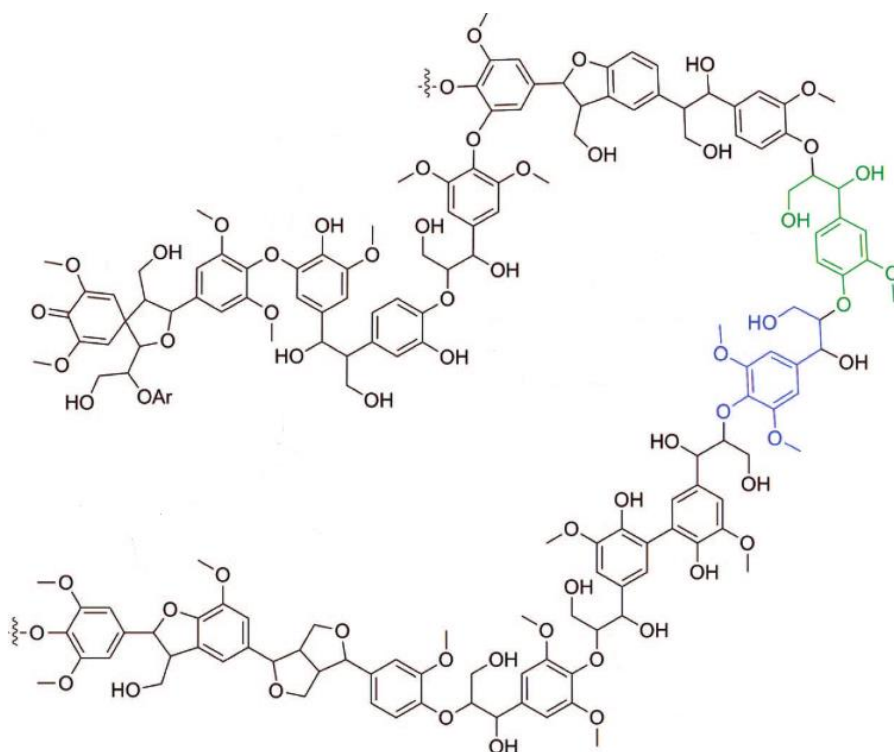


Figura 2.4- Estrutura da lenhina de uma *hardwood*. Adaptado de Ek et al 2009 ¹³

2.1.4 Compostos de baixo peso molecular

Além da celulose, hemicelulose e lenhina, existem quantidades menores de outras substâncias na madeira, denominadas por compostos de baixo peso molecular. Estes, incluem orgânicos e inorgânicos cuja quantidade presente depende da espécie, origem, idade e localização na parede celular.³

Quanto aos compostos orgânicos, faz parte uma diversidade de esteróis, triterpenos, gorduras, ácido e álcoois gordos, polifenólicos, etc. A determinação das suas quantidades, é realizada a partir das suas solubilidades em solventes orgânicos, sendo por isso chamados de extratáveis. As pastas com maior teor de extratáveis apresentam rendimentos baixos, tendo estes a particularidade de serem solúveis nos licores e exigirem um maior consumo de reagentes.³

Por fim, os compostos inorgânicos têm uma presença diminuta na madeira (cerca de 1%), sendo comumente denominado apenas por cinzas. Dentro destes, fazem parte sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, assim como potássio e magnésio.³

2.2 O PROCESSO *KRAFT*

O processo *Kraft*, também conhecido como ao sulfato, é o método dominante a nível global, inclusive em Portugal, para a produção de pastas químicas. Este, representa cerca de 91% da produção de pastas químicas e 75% do global. As fibras são mais flexíveis

comparativamente com as de pastas mecânicas, sendo os papéis produzidos a partir destas mais resistentes em termos físico-químicos. Outras vantagens deste processo é que a madeira pode ser introduzida com casca, e o facto de ser um método rentável, no sentido em que existe um ciclo de recuperação dos reagentes químicos. De seguida, encontra-se uma explicação mais pormenorizada das etapas do ciclo da pasta e do ciclo de recuperação do licor negro.^{14,15}

2.2.1 Ciclo da pasta

A madeira é recebida na indústria da pasta em forma de toros, com ou sem casca, que são posteriormente reduzidos a aparas para uma maior facilidade de penetração dos reagentes químicos. Estas aparas, são expostas a um processo de crivagem de maneira a serem obtidas dimensões semelhantes entre estas, originando um cozimento mais uniforme. As aparas que apresentam tamanhos superiores, dão origem a fibras mal separadas, os incozidos, devido à fraca impregnação do licor de cozimento nestas. Por outro lado, aparas pequenas que sofrem uma total impregnação, resultam em pastas com baixos rendimentos e resistências.^{3,16}

A etapa do cozimento tem como objetivo a degradação dos constituintes não celulósicos da madeira, principalmente a lenhina. A duração desta etapa é dependente do grau de deslenhificação, transposto como índice *kappa* (IK) que está relacionado com o teor de lenhina residual. As aparas sofrem um cozimento (até 3h) com licor branco, no interior de uma unidade denominada por digestor a condições de pressão e temperatura elevadas (de 155 a 180°C).^{3,16} Os reagentes que constituem o licor de cozimento, ou branco, são o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfureto de sódio (Na₂S), e reduzidas quantidades de sais de sódio (tais como carbonato, sulfato, tiosulfato, sulfito e polissulfuretos) que advêm essencialmente de reações incompletas do ciclo de recuperação do licor negro.^{14,15,16}

Previamente à sua entrada no digestor, as aparas sofrem uma vaporização onde são aquecidas com o uso de vapor de água, aproximadamente a pressão atmosférica, de modo a retirar o ar existente no seu interior e conceder uma melhor e eficaz penetração do licor. Seguidamente, as aparas dão entrada num alimentador de alta pressão, onde circula licor de cozimento, sendo transportadas para o digestor. A impregnação ocorre durante cerca de 45 min a 130°C, de maneira a facilitar o cozimento posterior, onde o aquecimento do licor acontece em permutadores externos para este propósito. Segue-se então a zona do cozimento, sendo a temperatura constante e aproximadamente igual à máxima da zona do aquecimento. Terminado o cozimento, o licor negro resultante é encaminhado para o ciclo de recuperação, através de crivos localizados no perímetro do digestor. Na base do digestor é adicionado licor de lavagem frio, proveniente dos lavadores da pasta, circulando em contracorrente em relação às aparas

para uma maior eficiência. Esta etapa é preponderante para que haja uma boa remoção dos restos de sólidos dissolvidos na pasta, caso contrário estes interferem na fase de branqueamento, na produção do papel e levam ao aumento dos preços destes processos. Assim, é necessário repetir o procedimento de lavagem várias vezes.^{14,15,16}

A pasta de cor castanha resultante, é depois submetida a um branqueamento para que o papel originário atinja os estritos padrões de brancura exigidos. Posteriormente, a pasta sofre uma drenagem com o fim de eliminar a água em excesso, é prensada e a seguir seca. Por fim, é cortada e embalada, pronta a ser usada no fabrico de papel.^{14,15,16}

2.2.2 Ciclo de recuperação do licor negro

O processo kraft inclui um ciclo de recuperação do líquido resultante, denominado licor negro fraco. Neste, os químicos inorgânicos são recuperados e recirculados para o processo, e os orgânicos dissolvidos são utilizados como combustível na produção de vapor e eletricidade. Na produção de pasta, por cada tonelada são geradas cerca de 10 toneladas de licor negro fraco, ou 1,5 de sólidos secos, que têm de ser sujeitos a uma recuperação química.¹⁷

O licor negro fraco proveniente do digestor, é concentrado (até 65% de sólidos, ou mais) em evaporadores de múltiplo efeito, de tal modo que possa ser eficazmente queimado numa caldeira de recuperação, onde toma o papel de combustível. A parte inorgânica, constituída essencialmente por sulfureto de sódio (Na_2S) e carbonato de cálcio (Na_2CO_3), comumente denominada por *smelt*, dá entrada num tanque onde é dissolvida em água, formando o licor verde. Este, é enviado para caustificação resultando hidróxido de sódio da reação de carbonato de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) com hidróxido de cálcio (CaO). O carbonato de cálcio precipitado, a lama de cal, é separado do resto através de um clarificador, sofrendo de seguida uma calcinação para poder retornar ao processo como agente de caustificação do licor verde.^{17,18}

Desta forma, o licor branco é regenerado, contendo grande parte dos reagentes químicos utilizados no cozimento, podendo retornar como alimentação no digestor.

2.3. LICOR NEGRO

A composição química do licor negro varia consoante a espécie da matéria prima, *softwood* ou *hardwood*, a as condições de operação durante o processamento de pasta. Todavia, é considerado uma solução aquosa extremamente complexa, com 85% de água e 15% de sólidos, contendo compostos orgânicos da madeira (lenhina, hemiceluloses, ácidos carboxílicos e extratáveis) e inorgânicos (maioritariamente sais solúveis). Durante a operação de cozimento, a lenhina sofre fragmentação e os hidratos de carbono são convertidos em ácidos de baixo peso

molecular, os ácidos carboxílicos. Contudo, a xilana (a hemicelulose existente em maior quantidade em *hardwoods*) não é degradada, resistindo ao tratamento de produção de pasta estando presente no licor negro.^{19,20}

O licor negro é um líquido bastante viscoso e acredita-se que quanto maior a quantidade de lenhina e hemiceluloses existente, maior é a viscosidade uma vez que estes formam em conjunto moléculas volumosas de elevado peso molecular.¹⁹ Na Tabela 2.2 está presente a constituição típica do licor negro *Kraft*.

Tabela 2.2- Compostos típicos presentes no licor negro *Kraft* e seus respectivos valores.²

Composto	Sólidos Totais (%)
Lenhina	25-54
Hemiceluloses parcialmente degradadas	0,1-9
Hemiceluloses bastante degradadas (ácidos carboxílicos)	25-35
Extratáveis	0,3-6,7
Inorgânicos	14-33
Na ₂ CO ₃	6,6-12,3
NaOH	1,3-2,4
Na ₂ S ₂ O ₃	0,5-4,1
Na ₂ S	-
Na ₂ SO ₄	0,9-8,3
NaCl	0,5
SiO ₂	0,2-0,7

2.4. ESTRATÉGIAS DE ISOLAMENTO DA LENHINA E APLICAÇÕES

A biorrefinaria tem-se tornado cada vez mais uma opção atrativa na indústria da pasta e do papel, devido à necessidade e emergência de proteção do ambiente, assim como por razões económicas. Um cenário é a produção de produtos de valor acrescentado a partir da lenhina gerada durante o processo de pasta, ao invés do seu uso como combustível da caldeira de recuperação. Sendo este um composto com um potencial energético elevado consequente da presença de grupos ativos, a sua aplicabilidade atinge uma imensa e variada gama de produtos.

Existem diversos tipos de lenhinas industriais, consoante os processos de separação usados, diferindo entre elas em termos de composição, reatividade, peso molecular e estrutura. A mais utilizada e conhecida é a lenhina *Kraft*, apresentando uma pureza e qualidade elevadas tornando-a então mais versátil. De entre os vários produtos fabricados a partir de lenhina, destacam-se os biodispersantes, fibras de carbono, espumas de poliuretano, modificadores, resinas e materiais termoplásticos. Na Tabela 2.3 está presente um resumo de possíveis

aplicações da lenhina, consoante o seu tipo e nível de pureza, que depende das quantidades residuais de polissacarídeos e inorgânicos.

Tabela 2.3- Tipos de lenhinas técnicas, características e respetivas aplicações.^{22,23,24}

Parâmetro	Tipo de lenhina*				
	SL	KL	HL	OSL	LS
Nível de pureza	Muito alto	Alto	Baixo	Alto	Médio
Cinzas (%)	0,7-2,3	0,5-3	4-9	7,5	5,8
Hidratos de carbono (%)	1,5-3	1-2,3	10-22,4	1-3	-
Humidade (%)	2,5-5	3-6	4-9	7,5	5,8
Lenhina solúvel ácida (%)	1-11	1-4,9	2,9	1,9	-
Azoto (%)	0,2-1	0,05	0,5-1,4	0-0,3	0,02
Enxofre (%)	0	1-3	0-1	0	3,5-8
Peso molecular	1000-3000	1500-5000	5000-10000	500-5000	1000-50000
Aplicações	Fibras de carbono, vanilina, derivados do fenol	Betume, refinaria, aditivos de cimento, biofuel, carvão ativado, resinas fenólicas, fibras de carbono, vanilina, benzeno, tolueno, xileno e fenol	Energia e refinaria	Carvão ativado, resinas fenólicas, fibras de carbono, vanilina, derivados do fenol	Refinaria e aditivos de cimento

*SL – Lenhina soda; KL – Lenhina *Kraft*; HL – Lenhina da hidrólise; OSL – Lenhina organossolve; LS – Lenhino-sulfonatos.

A lenhina tem de ser isolada do licor negro, algo ainda extremamente desafiante devido à sua estrutura amorfa e robusta. Assim, é imprescindível que os processos de isolamento de lenhina estejam incorporados na indústria da pasta de modo a tornar-se uma hipótese viável e industrialmente atrativa.²¹

Relativamente aos métodos de isolamento, o mais tradicional e empregue é o de acidificação do licor negro, formando-se partículas de lenhina que podem ser posteriormente separadas através de uma filtração. Normalmente, este método inicia-se com a utilização de dióxido de carbono para diminuir o pH do licor negro até 9, este é filtrado e lavado com ácido sulfúrico e água (pH ~ 2), dando origem à lenhina por precipitação. Contudo, existe uma grande dificuldade em filtrar a lenhina do licor negro acidificado, devido ao elevado tamanho das partículas formadas e conseqüente fluxo de filtração moroso.²⁵ Para além disso, particularmente a lenhina *Kraft* formada, contém ainda muitas impurezas (hidratos de carbono e inorgânicos) que retiram a possibilidade de ser um composto pronto a utilizar. Caso essas impurezas não

sejam removidas, os produtos obtidos vão apresentar baixa pureza dado que se encontram contaminados. Outras desvantagens desta estratégia são as elevadas quantidades de ácido requeridas e a formação de compostos de cheiro extremamente desagradável, com efeitos negativos na saúde humana e noutras formas de vida.

Outro entrave no uso de lenhina *Kraft* é a sua intensa cor escura, que pode restringir a sua aplicação. Esta cor é devida à presença de grupos cromóforos na sua estrutura, os quais absorvem a luz. A hipótese para solucionar o problema seria um branqueamento com ozono e/ou peróxido de hidrogénio, tal como se faz com a pasta, porém é algo que iria afetar o produto final.

A lenhina apresenta uma reatividade variável devido à sua estrutura incerta e irregular, algo que se torna um obstáculo na sua aplicação. Têm sido efetuadas várias tentativas para melhorar a reatividade da lenhina como substituto do fenol em resinas, por exemplo. Um dos métodos consiste em modificar a estrutura química da lenhina, de maneira a aumentar o seu potencial reativo, inserindo grupos funcionais nas suas moléculas. Outras estratégias como redução, oxidação e hidrólise também têm sido estudadas para melhorar a reatividade da lenhina, assim como para produção de compostos fenólicos a partir desta.²⁶

Não obstante a variada gama existente de possíveis aplicações da lenhina, a grande maioria produzida é queimada na caldeira de recuperação. Contudo, devido à dificuldade de um bom isolamento da lenhina, os produtos de valor acrescentado a que esta dá origem, poderão apresentar qualidade limitada devido à existência de impurezas na sua composição. Assim, é essencial o fortalecimento de estratégias mais eficazes para este fim, desenvolvendo produtos de valor acrescentados de elevada qualidade, competitivos no mercado existente.

2.5. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO ATRAVÉS DE MEMBRANAS

Os processos de filtração por membranas são operações bastante versáteis com utilidade em várias áreas de investigação, tais como a indústria alimentar, farmacêutica e no tratamento e purificação de águas. Têm vindo também a ser bastante estudados na extração da lenhina do licor negro, apresentando várias vantagens em relação aos outros métodos para este fim como por exemplo a possibilidade de usar diretamente o licor negro, sem ajuste de pH ou temperatura.^{2,4,27}

As operações deste tipo mais conhecidas são a ultrafiltração, microfiltração, nanofiltração e osmose inversa, com benefícios de um escasso uso de químicos, energia e de um fracionamento com um peso molecular mais controlado. Uma membrana consiste numa

barreira fina, semipermeável, cujo objetivo é separar componente(s), levando à existência de um permeado menos concentrado nesse(s) componente(s) comparativamente com a alimentação. De maneira a promover uma filtração é necessária uma *driving-force*, sendo o diferencial de pressão a mais empregue.^{2,4,27}

Nos processos de filtração através de membranas, existem duas configurações possíveis. Na primeira e mais tradicional, denominada por *dead-end*, os componentes suspensos ou dissolvidos na corrente de alimentação a serem separados, acumulam e ficam retidos na superfície da membrana, através do fluxo perpendicular do fluido em relação a esta. A segunda é designada por *cross-flow* e o fluido movimenta-se na direção paralela à membrana. De maneira a remover os contaminantes retidos na superfície, na configuração *dead-end*, é realizada uma lavagem após a filtração. Contudo, alguns sistemas podem acumular sólidos com a utilização, formando uma camada, algo que pode diminuir progressivamente o fluxo obrigando à substituição da membrana por outra. Este fenómeno descrito é habitualmente intitulado de *fouling*, tendo o modo *cross-flow* como objetivo a redução deste. Por esta razão, a segunda configuração é a adotada com maior frequência em processos de separação, uma vez que não compromete de uma forma tão impactante o desempenho da membrana ao longo de sucessivas utilizações.^{2,4,27}

As membranas de ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa estudadas para aplicação no licor negro, são geralmente assimétricas. Estas são constituídas por uma fina camada ativa, na parte superior de um suporte poroso de maior espessura, providenciando resistência e estabilidade à membrana. Em contraste, as membranas de microfiltração são simétricas, com apenas uma camada. Os diferentes poros das membranas, podem ser caracterizados pelo valor de MWCO, alusivo ao peso molecular das espécies que apresentam um coeficiente de rejeição de 0,90.¹

Em relação à categorização por materiais constituintes das membranas, podem ser classificadas como cerâmicas ou poliméricas. As primeiras, apresentam um fluxo relativamente elevado e boa estabilidade. Contudo, os materiais são de custo elevado e de difícil fabrico, têm baixa seletividade, ficando a rejeição dos componentes aquém do pretendido. As membranas poliméricas possuem uma maior rejeição, todavia têm várias limitações tais como tempo de vida curto e uma resistência química e mecânica menor.²⁸

Tanto as membranas do tipo cerâmicas como poliméricas, apresentam problemas com o *fouling*, sendo este um dos maiores entraves no uso deste tipo de tecnologia. Assim, é necessário desenvolver novas membranas quer para minimizar a ocorrência deste fenómeno,

quer para combinar as melhores características dos dois tipos de membranas referidos em termos de seletividade e estabilidade química e térmica.

2.5.1. Membranas de Matriz Mista

O conceito de membranas de matriz mista surgiu devido aos vários inconvenientes existentes tanto nas membranas cerâmicas como poliméricas. Assim, estas membranas classificam-se como híbridas, abrangendo características dos dois tipos, de forma a criar um processo de filtração com a máxima eficiência. Com a utilização de MMMs, tem-se como principais objetivos uma melhoria na permeabilidade e seletividade, remoção eficaz e específica de componentes e redução do *fouling*.²⁸

Neste tipo de membranas existe uma fase descontínua também conhecida por *filler*, constituída por nanomateriais incorporados e dispersos (sólidos, líquidos ou ambos) numa fase contínua composta por um material polimérico, tal como mostra a Figura 2.5.

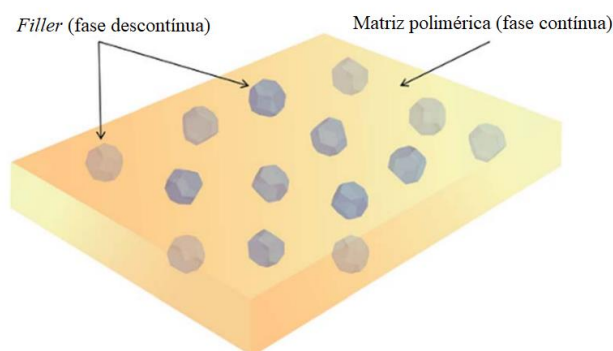


Figura 2.5- Esquema relativo a uma membrana de matriz mista ideal. Adaptado de Lin et al 2018²⁸

2.5.2 Avaliação do desempenho das membranas

Para que uma membrana seja considerada um sistema viável e eficaz de separação, é essencial que esta exiba um equilíbrio entre certas propriedades. Estas incluem um fluxo ou velocidade de permeação razoável, elevada seletividade, rejeição requerida, resistência ao *fouling*, estabilidade mecânica, tolerância a variações de temperatura e reutilização.²⁹ Para promover o escoamento da alimentação através da membrana, é aplicada uma *driving-force*, sendo a diferença de pressão a maioritariamente adotada, também chamada de pressão transmembranar (PTM).

Em processos de separação por membranas baseados na diferença de pressão, o transporte pode ser descrito pela Lei de Darcy, representada pela equação 2.1.³⁰

$$J = L_p \times (\Delta P - \Delta \Pi) \quad (2.1)$$

onde J representa o fluxo volumétrico de permeação, em $L.m^{-2}.h^{-1}$, L_p a permeabilidade da membrana, em $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$, ΔP a queda de pressão e $\Delta \Pi$ a queda de pressão osmótica, relativa à diferença de concentrações de soluto na alimentação e no permeado, em bar.³⁰

A permeabilidade da membrana pode ser descrita pelo efeito da viscosidade do líquido, μ , e pela resistência oferecida pela membrana ao fluxo, R_m , e a equação 2.1 pode ser transformada na equação 2.2.

$$J = L_p \times \Delta P = \frac{\Delta P}{\mu \times R_m} \quad (2.2)$$

Contudo, com a utilização de uma solução tão complexa como o licor negro, a resistência da membrana perante o fluxo é apenas uma pequena porção da resistência total existente (R_T). Assim, de maneira a analisar com maior pormenor o fluxo de permeado, é importante introduzir o termo R_f , correspondente à resistência ao *fouling*. Por sua vez, R_f está dividida em dois termos, a resistência reversível devida à polarização por concentração e formação de uma camada na superfície da membrana (R_{revf}) e a resistência irreversível, R_{irrevf} , causada adsorção e bloqueamento dos poros.³¹ Desta forma, surge a equação 2.3.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \times R_T} = \frac{\Delta P}{\mu \times (R_m + R_f)} = \frac{\Delta P}{\mu \times (R_m + R_{revf} + R_{irrevf})} \quad (2.3)$$

Pela equação 2.1, descurando o termo da pressão osmótica e assumindo que não existem resistências complementares, é possível determinar a permeabilidade da membrana através do declive da reta, associada à relação entre o fluxo de permeado de água e a queda de pressão.

Relativamente à eficiência de separação, esta pode ser definida pelo coeficiente de retenção, representativo da habilidade de retenção que uma membrana apresenta para determinado componente. Este, é definido pela equação 2.4.

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_P}{C_F}\right) \times 100 \quad (2.4)$$

em que C_P representa a concentração de um determinado componente no permeado e C_F a sua concentração na corrente de alimentação.

Uma membrana com uma seletividade perfeita, apresenta um valor de R igual a 100%. Contudo, quanto maior é a seletividade, menor é o fluxo de permeado e a produtividade. Assim, uma membrana adequada usufrui de um equilíbrio entre estas características.³⁰

Neste tipo de processos de filtração, as partículas e solutos transferem-se através do solvente, por convecção, para a superfície da membrana, denominando-se esta camada acumulada por polarização, fenómeno esquematizado na Figura 2.6.

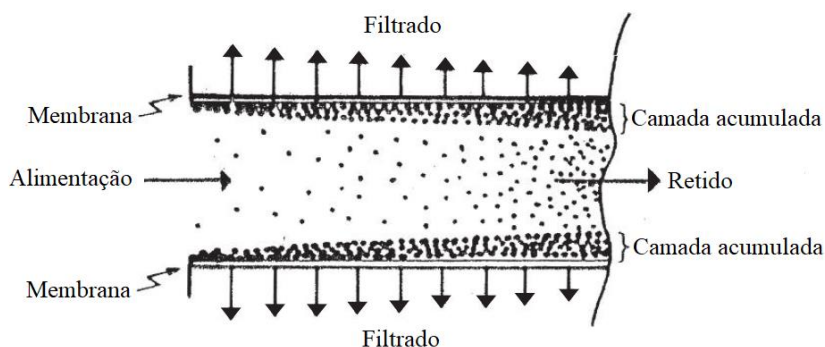


Figura 2.6- Representação da criação do fenómeno de polarização durante um processo de filtração. Adaptado de Singh 2015³⁰

Num processo deste tipo, o fluxo de água pura é diretamente proporcional à pressão aplicada. Já em filtrações com soluções, tal como se observa na Figura 2,7, à medida que ΔP aumenta e o fluxo atinge a região III, este estagna.

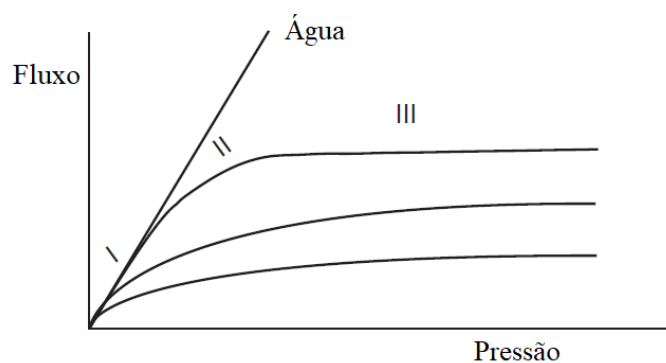


Figura 2.7- Decaimento do fluxo aquando o aumento de pressão, em filtrações com soluções. Adaptado de Singh 2015³⁰

Este decréscimo no fluxo é uma consequência dos fenómenos de polarização e *fouling*, este último definido como a acumulação excessiva de solutos na superfície ativa da membrana. Normalmente, é associado à polarização da concentração e ao *fouling* uma diminuição reversível e irreversível no fluxo de permeado, respetivamente.^{29,30,32}

As causas do *fouling* podem ter várias origens, dependendo da natureza dos solutos e a interação destes para com a membrana, mas também da relação entre o tamanho dos poros desta

com o das partículas do meio a filtrar. Geralmente, ocorre um entupimento quando a dimensão dos poros da membrana é superior à das partículas, resultando num maior *fouling*.³²

Tendo em conta o tipo de matéria ao qual está associado, o *fouling* pode distinguir-se em quatro tipos: coloidal, relacionado com a formação de um bolo na superfície da membrana, resultante da acumulação de partículas coloidais; orgânico, que inclui a adsorção de partículas orgânicas; inorgânico, consequente da deposição ou precipitação de partículas coloidais inorgânicas e cristalização de sais da alimentação; e biológico, devido à adesão ou desenvolvimento de bactérias ou fungos na superfície membranas.²⁹

De maneira a contornar ou minimizar o *fouling*, é importante efetuar uma limpeza apropriada da membrana após o seu uso. Concludentemente, a sua permeabilidade pode ser restabelecida e o tempo de vida útil maximizado. A recuperação da membrana pode ser estimada através da equação 2.5.

$$R_{LP}(\%) = \frac{L_{P,i}}{L_{P,f}} \times 100 \quad (2.5)$$

em que $L_{P,i}$ é a permeabilidade inicial da membrana e $L_{P,f}$ é a permeabilidade da membrana após a operação de filtração e sucessiva limpeza. O *fouling* pode ser quantificado através do valor de IF, tal como demonstra a equação 2.6.

$$IF (\%) = \left(1 - \frac{L_{P,i}}{L_{P,f}} \right) \times 100 \quad (2.6)$$

3. ESTADO DA ARTE

A lenhina constitui uma importante fonte renovável devido à sua versatilidade de aplicações em produtos de valor acrescentado, tais como vanilina, dispersantes, emulsionantes, resinas, adesivos, etc. Apesar do seu isolamento ser ainda bastante desafiante e complexo devido à sua estrutura amorfa e robusta, existem diversos estudos com várias propostas para este fim.^{4,33,34}

O método mais simples e utilizado é o de precipitação, através da acidificação (geralmente com ácido sulfúrico) do licor negro até um pH aproximadamente igual a 3, formando partículas de lenhina que podem ser separadas por filtração. Contudo, essa separação pode tornar-se complicada devido ao maior tamanho de algumas partículas.^{4,34}

Outra alternativa para extrair a lenhina do licor negro é através do uso de solventes seletivos, tanto solúveis como insolúveis em água. O senão desta alternativa é que, a nível industrial, teria de existir uma unidade de recuperação de solventes visto que são necessárias grandes quantidades, o que poderia tornar esta hipótese inviável.^{4,34}

A eletrólise do licor negro tem sido considerada também uma boa opção para a extração da lenhina. Neste sistema, existe um ânodo e um cátodo separados por uma resina de permuta iónica. Na secção do ânodo, há geração de oxigénio que provoca uma descida no pH e consequente formação de lenhina. Já no cátodo, produz-se hidróxido de sódio e hidrogénio. Este método tem sido muito estudado como uma opção na produção de hidrogénio devido às suas eficiências energéticas competitivas. Porém, para o objetivo aqui abordado, tem como desvantagens o elevado *fouling* da membrana e dificuldades em retirar a lenhina do sistema.^{4,35,36}

Por último, a tecnologia mais promissora e eficiente é a de membranas, existindo estudos com diversas abordagens. O método mais utilizado é o de ultrafiltração, através de membranas do tipo poliméricas ou cerâmicas, sendo o objetivo uma baixa retenção da lenhina e alta para hemiceluloses de elevado peso molecular. Através deste tipo de processo, o controlo do peso molecular da fração de lenhina é possível consoante os valores de MWCO (*molecular weight cut-off*), podendo estes variar de 1 a 400 kDa, conseguindo-se obter uma lenhina recuperada com elevada pureza.^{4,2,37} Todavia, as membranas poliméricas e cerâmicas têm os seus prós e contras, surgindo por isso o conceito de membranas de matriz mista, que consiste no desenvolvimento de membranas híbridas que combinam características dos dois tipos. Esta tecnologia tem sido praticada maioritariamente em tratamento de águas, pretendendo-se obter

uma membrana que reduza o *fouling*, apresente uma maior permeabilidade, seletividade e remova com facilidade e eficácia possíveis contaminantes existentes no efluente a tratar.²⁷

Um dos maiores obstáculos na utilização de membranas em processos de filtração, é a compreensão do *fouling* associado. Segundo Zydney et al.³⁸, quanto maior a complexidade da mistura líquida a filtrar, incluindo maior concentração de sólidos e diversidade nos componentes biológicos presentes, maior a dificuldade em compreender e evitar este problema nestes sistemas. Vários estudos têm sido realizados neste sentido, e por exemplo Zydney et al.³⁸, Madaeni et al.³⁹ e Wu et al.³², acreditam que as macromoléculas encontradas em diversos organismos vivos denominadas por exopolissacarídeos, são criticamente responsáveis pelo *fouling* e pela criação de uma biocamada na superfície da membrana. Porém, a completa composição e propriedades destes organismos são ainda incógnitas, apenas sabendo-se que estas variam gradualmente com o processo de filtração.

Aparentemente, existe uma maior resistência ao *fouling* em membranas hidrofílicas comparativamente com membranas hidrofóbicas. De acordo com Madaeni et al.³⁹ e Zydney et al.³⁸, tal deve-se ao facto de, nas últimas, existir uma menor adsorção de exopolissacarídeos. Contudo, os resultados de Fang et al.⁴⁰ afirmam que a superfície de uma membrana extremamente hidrofílica adsorve com maior facilidade uma determinada substância hidrofílica presente na alimentação, englobando os exopolissacarídeos. Assim, não existe uma concordância relativamente a este assunto, implicando que o *fouling* não depende apenas do tipo de membrana utilizada, mas também da composição da mistura que se pretende filtrar, assim como das interações existentes entre ambas.

As MMMs incluem uma fase dispersa, o *filler*, que corresponde às partículas incorporadas que podem ser porosas ou não, e uma fase contínua constituída por um material polimérico. A fase contínua fornece permeabilidade à membrana, enquanto que a fase dispersa é a responsável pela seletividade e qualidade de separação. Relativamente aos tipos de *filler*, estes podem ser divididos essencialmente em inorgânicos e orgânicos, sendo os primeiros os habitualmente adotados.

Quanto aos *fillers* orgânicos, Liao et al.⁴¹ desenvolveram membranas de PSU com nanoesferas de polipirrol e concluíram que com o uso destas partículas, a permeabilidade aumentou substancialmente, apresentando um carácter extremamente hidrofílico. Estas membranas foram também testadas na proteína BSA e obteve-se uma rejeição de 82%, o que é bastante favorável. Outra abordagem foi a de Zhu et al.⁴², que com recurso a partículas de quitosano/montmorillonita sobre uma mistura de PES e PVP, obtiveram uma permeabilidade

elevada assim como uma recuperação do fluxo de permeado e resistência mecânica da membrana. Esta última propriedade foi cada vez mais notória com o aumento da quantidade de PVP aplicada. De maneira a testar a rejeição dos iões Cd^{+2} presentes na água, Adams et al.⁴³ aplicaram partículas de ciclodextrina/poliuretano numa matriz polimérica composta por PSU. Isto, resultou num acréscimo significativo no valor da permeabilidade, algo conseguido devido à maior dimensão dos poros na superfície, oferecendo elevada hidrofiliabilidade à membrana. Por último, o trabalho de Fan et al.⁴⁴ consistiu na incorporação de nanofibras de polianilina em PSU, resultando numa membrana com resistência ao *fouling* assim como alto fluxo de água pura. Este aumento na permeabilidade foi atribuído à presença de nanofibras de polianilina, devido à sua elevada energia de superfície.

Uma membrana de matriz mista com um tipo de *filler* inorgânico, está normalmente unida através de ligações covalentes, forças de Van der Waals ou pontes de hidrogénio. Estas membranas têm sido aplicadas nos mais variados processos e sistemas, sendo por isso justo dizer que, no geral, apresentam o melhor desempenho.²⁷ Balta et al.⁴⁵ comprovaram que, com a incorporação de nanopartículas de óxido de zinco a uma matriz de PES, a permeabilidade é substancialmente melhorada, assim como a resistência ao *fouling* e a rejeição, comparativamente com uma membrana constituída apenas por PES. Tal acontece devido à formação de poros amplos, provocados pela natureza hidrofílica do óxido de zinco. Com o intuito de recuperar iões magnésio numa certa água natural, Srivastava et al.⁴⁶ desenvolveram uma membrana de PES incorporada com partículas de carbonato de bário, tendo sido atingidos resultados bastante satisfatórios. A MMM apresentou uma retenção na sua superfície dos iões magnésio superior à dos restantes iões, como por exemplo Ca^{+2} e Na^{+} . Algo que foi também constatado foi que com o aumento da concentração de carbonato de bário na membrana, maior seletividade esta apresentou ao Mg^{2+} . Por fim, uma abordagem díspar das restantes em termos de aplicação, foi a de Mollahosseini et al.⁴⁷ com o desenvolvimento de uma membrana antibacteriana, composta por nanopartículas de prata. A rejeição foi testada com cloreto de sódio e exibiu valores favoráveis, mas o fluxo de água pura não apresentou melhorias.

Dentro das várias alternativas existentes no tratamento de águas através de processos de membranas, a adsorção é o método mais universal e acessível. Assim, as moléculas do componente em interesse ficam adsorvidas e retidas na superfície da membrana. Existem vários estudos neste sentido, na sua maioria com um *filler* de carvão ativado, sendo os nanotubos de carbono e grafeno escolhas também frequentemente selecionadas. Na Tabela 3.1, encontra-se um levantamento de alguns artigos científicos no âmbito do desenvolvimento de membranas de matriz mista com *fillers* de carbono.

Tabela 3.1- Algumas publicações relativas à aplicação de Membranas de Matriz Mista do tipo adsorativas, com *fillers* à base de carbono.

Aplicação	Tipo de solução		Condições de preparação				Desempenho			Ref ^a		
	Polímero	Filler	Método utilizado	Quantidade de filler (%m/m)	Quantidade de polímero (%m/m)	T (°C)	P (bar)	Principais reagentes necessários	Fluxo de água (Lm ⁻² h ⁻¹)		Rejeição (%)	Ângulo de contacto (°)
Testar performance da membrana	PES/PVP	Carvão ativado/quitosana	Inversão de fases via imersão por precipitação	0,05-1	18	-	4	Dimetilacetamida (solvente) e ácido acético	24-30	78-97	48-55	48
Tratamento de um efluente laticínio	PSU/PEG	Carvão ativado	Inversão de fases	0,1-1	16	-	2-14	Dimetilformamida (solvente) e dodecil sulfato de sódio	40-116	40-92	50-70	49
Testar membrana usando cloreto de sódio	PES	Carvão ativado	Inversão de fases	1-5	15	-	1-3	Metilpirrolidona (solvente) e cloreto de sódio	111-198	-	77-79	50
Remoção do sulfato e cobre da água	PES/PVP	Carvão ativado	Inversão de fases via imersão por precipitação	0,05-1	18	20	-	Dimetilacetamida (solvente)	4-9	75-98	43-54	51
Tratamento de efluente da indústria têxtil	Acetato de celulose	Carvão ativado	Inversão de fases	0,5-2,5	-	20	4	Dimetilformamida (solvente)	6-11	89	-	52
Remoção de metais pesados da água	PSU/PEI	Carvão ativado	Inversão de fases	0,3-0,9	15	-	2	Metilpirrolidona (solvente)	11-49	36-96	-	53
Remoção de benzeno, fenol e tolueno	PSU	Carvão ativado	Inversão de fases	0,54	20	25	0,3-1,4	Dimetilformamida (solvente)	-	79-98	55-76	54
Tratamento de águas	PSU/PVP	Nanotubos de carbono	Inversão de fases	0,1-1	15-20	25	0,7	Metilpirrolidona (solvente)	10-70	60-99	56-66	55
Testar performance da membrana	PSU/PVP	Nanotubos de carbono	Inversão de fases via imersão por precipitação	0,25-1	20	25	1	Metilpirrolidona (solvente), ácido clorídrico e ácido nítrico	95,83-187,5	89,2-94,6	55-65	56

Bagheripour et al.⁴⁸ utilizaram nanopartículas de carvão ativado e quitosano como *filler* numa membrana de nanofiltração feita de PES, tendo testado várias concentrações (0,05-1% m/m). Concluíram que foi a membrana com uma quantidade de *filler* de 0,5% que oferecia melhor desempenho em termos de fluxo de água pura e resistência ao *fouling*. Hosseini et al.⁵¹ ao optarem por testar diferentes concentrações de carvão ativado na remoção de íons sulfato e cobre da água, obtiveram um maior fluxo para 0,1%, mas uma maior rejeição para 0,5%.

Uma abordagem diferente foi a de Aghili et al.⁴⁹ no sentido em que desenvolveram uma MMM de ultrafiltração com carvão ativado, tendo concluído que a concentração ideal de *filler* foi a de 0,5%. Seguidamente, a superfície desta membrana foi impregnada através de uma filtração comum, com uma solução de água destilada e carvão ativado. Concluíram que ao usarem esta alternativa para o tratamento de um efluente lacticínio, o *fouling* foi significativamente reduzido. Tanto Yin et al.⁵⁵ e Kar et al.⁵⁶ optaram pelo uso de nanotubos de carbono em membranas poliméricas, apresentando melhorias em termos de fluxo de água pura e também resistência ao *fouling*. Importante referir que em praticamente todos os estudos, foram feitas análises de SEM, AFM e ângulo de contacto à superfície das membranas, de maneira a compreender os resultados obtidos.

As membranas de matriz mista aplicadas ao isolamento da lenhina são uma inovação, porém existem alguns estudos onde a afinidade entre a lenhina e materiais à base de carbono é comprovada. Mohan et al.⁵⁷ estudaram o efeito adsorptivo do carvão ativado na remoção da cor de soluções aquosas, resultante da lenhina e do tanino presentes nestas. A cor advinda da lenhina obteve uma remoção bastante significativa, o que pressupõe que esta foi adsorvida pelo carvão ativado. Gütsch et al.⁵⁸, como processo de pré-tratamento da hidrólise *Kraft*, aplicaram uma adsorção à lenhina e furfural com recurso a carvão ativado. Desta maneira, são evitadas incrustações e é possível recuperar as hemiceluloses dissolvidas na hidrólise. Outro estudo semelhante a este é o de Montané et al.⁵⁹, constatando que a seletividade para com a lenhina cresceu com o uso de carbono altamente microporoso e com partículas de reduzidas dimensões. Por último, Thomas et al.⁶⁰ comprovaram que a lenhina e os nanotubos de carbono apresentam uma elevada interação positiva.

Assim, esta tecnologia é considerada uma hipótese promissora no isolamento da lenhina a partir do licor negro, sendo por isso necessários mais estudos neste sentido.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

Na Tabela 4.1, estão presentes todos os reagentes químicos utilizados com a respetiva fórmula química e fornecedor. Os riscos e segurança dos reagentes encontram-se no Apêndice A.

Tabela 4.1- Reagentes utilizados, fornecedor e respetiva fórmula química.

Nome	Fórmula química	Fornecedor
Polisulfona (PSU)	$[\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OC}_6\text{H}_4\text{-4-SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-O}]_n$	<i>Acros Organics</i>
Polivinilpirrolidona (PVP)	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	<i>SigmaAldrich</i>
Dimetilacetamida	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	<i>SigmaAldrich</i>
Hidróxido de sódio	NaOH	<i>Eka</i>
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	<i>Honeywell</i>
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	<i>ITW Reagents</i>
Dioxano	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	<i>SigmaAldrich</i>

4.1.2 Licor negro e Lenhina

O licor negro industrial *Kraft* utilizado na realização deste estudo, cuja matéria prima é a *Eucalyptus globulus*, adveio de uma fábrica de papel, que se encontra na zona Centro de Portugal. Este licor negro é denominado fraco, uma vez que foi recolhido antes de dar entrada na etapa de evaporação. Foram recebidas duas amostras (a primeira a novembro de 2018 e a segunda a abril de 2019), sendo distintas apenas pelo facto de a segunda ter sido tratada num filtro de prensa (com o objetivo de filtrar as fibras) e a primeira não. Estas foram mantidas no frigorífico até todas as experiências planeadas para o desenvolvimento do trabalho terem sido concretizadas. A lenhina padrão utilizada, humidade igual a $7 \pm 0,3$ (%w/w) e teor de cinzas de $1,45 \pm 0,22$ (%w/w), para uma primeira avaliação do desempenho das membranas desenvolvidas, foi fornecida pelo RAIZ (Instituto da investigação da Floresta e do Papel), isolada a partir do processo patenteado *Lignoboost*.

4.1.3 Membranas comerciais de UF e NF

As membranas comerciais de ultrafiltração que foram utilizadas, são da marca STERLITECH e fabricadas pela *Microdyn Nadir*, constituídas pelo material polietersulfona (PES). Estas conseguem operar a pressões até 4 bar, com valores de pH desde 0 a 14 e o seu valor de corte molecular (*cut-off*) é igual a 10 kDa. Na Tabela 4.2 encontram-se as especificações relativas à membrana de ultrafiltração UP010, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4.2- Características e respetivos valores da membrana de UF.

Características	Valor correspondente
MWCO (kDa)	10
Pressão máxima de operação (bar)	4
Permeabilidade ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) ^a	$\geq 50 (\geq 2)$
Espessura (μm)	210-250
Área ativa (m^2)	0,00146
Gama de pH	0-14
Rejeição PVP K17 (%) ^b	54-75
Material constituinte	PES

a – Condições dos testes realizados: água destilada, 4 bar, 20 °C e modo de operação *crossflow*

b – Condições dos testes realizados: 2% PVP K17, 40 bar, 20 °C e modo de operação *crossflow*

A membrana comercial de nanofiltração utilizada é da mesma marca, fabricante e material mencionados acima, operando a pressões até 40 bar, mesma gama de pH das de UF e os seus valores de *cut-off* variam de 1 a 1,2 kDa. Na Tabela 4.3 encontram-se as especificações relativas à membrana de nanofiltração NP010, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4.3 - Características e respetivos valores das membranas de NF.

Características	Valor correspondente
MWCO (kDa)	1-1,2
Pressão máxima de operação (bar)	40
Permeabilidade ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) ^a	$\geq 5 (\geq 0,2)$
Espessura (μm)	210-250
Área ativa (m^2)	0,00146
Gama de pH	0-14
Rejeição Na_2SO_4 (%) ^b	35-75
Material constituinte	PES

a – Condições dos testes realizados: água destilada, 40 bar e 20 °C

b – Condições dos testes realizados: Na_2SO_4 a 5000 ppm, 40 bar e 20 °C

4.2. PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS DE NF

Relativamente às membranas de NF, numa primeira fase efetuou-se uma impregnação de uma membrana comercial com uma solução de 0,05 g de carvão ativado (ORGANOSORB 10 da marca DESOTEC) em 200 mL de água destilada, na célula de filtração, a uma pressão de 6 bar. O tamanho das partículas foi previamente reduzido através de moagem e posterior peneiração até 64 μm . Contudo, ao realizar-se os testes com água, o fluxo através da membrana era praticamente inexistente e as partículas eram removidas de uma maneira praticamente instantânea da superfície da membrana. Concluiu-se então que a escolha do tamanho e quantidade de carvão ativado não era a mais acertada.

Numa segunda tentativa, reduziu-se o tamanho das partículas de carvão ativado até 37 μm e utilizou-se uma solução de 0,025 g em 200 mL de água destilada, metade da quantidade anterior. O valor da permeabilidade foi bastante interessante, superior ao da membrana comercial, e, portanto, testou-se esta membrana impregnada com uma solução de lenhina (esta, obtida através de precipitação). Os resultados revelaram-se favoráveis, contudo existia uma remoção parcial das partículas da superfície ao longo das filtrações, o que pressupõe que o tamanho das partículas de carvão ativado não era ainda o ideal para uma membrana de nanofiltração, tornando-se esta inviável. Porém, não foi possível uma redução maior das partículas, uma vez que o peneiro disponível com menores dimensões foi o utilizado, 37 μm . Os resultados relativos a estas experiências preliminares, encontram-se no Apêndice B.

As membranas de matriz mista foram desenvolvidas através do método de inversão de fases, onde é utilizada uma solução de um determinado solvente com um polímero. Através da evaporação do solvente, é formada uma membrana sólida e porosa.

Foram produzidas três membranas simultaneamente: duas com nanotubos de carbono, cujas características encontram-se na Tabela 4.4 (NC7000 da marca *nanocyl*) de concentrações 0,1% e 0,5%; e uma simples, sem nanotubos.⁵¹ Os polímeros e respetivas quantidades utilizadas para a matriz foram o PSU a 18% (de peso molecular 60 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e o PVP a 1%, (de peso molecular 29 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), que tem como função a criação de poros. O solvente foi a dimetilacetamida a 80,95% (de peso molecular 87,12 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Primeiramente, juntou-se o PSU, PVP e o solvente, deixando a solução a agitar durante 24h. Posteriormente, para as MMM, foram adicionadas as respetivas quantidades de nanotubos de carbono nas duas soluções, deixando-se a agitar mais 24h, e seguidamente, dispostas no banho de ultrassons ULTRASSONS MEDI do grupo J.P. SELECTA, para a dispersão das partículas, evitando a aglomeração destas na membrana final. As soluções preparadas repousaram durante 4h, à temperatura ambiente, de

maneira a remover por completo as bolhas de ar. Após este tempo, prepararam-se as membranas recorrendo a um aplicador de filmes *Elcometer 4340 Automatic Film Applicator*, fixando uma espessura de 250 μm . As membranas, dispostas num vidro, tornaram-se sólidas em segundos e foram imediatamente retiradas e deixadas num banho de água destilada, durante 24h, até sua utilização. As etapas de preparação das membranas estão representadas na Figura 4.1. Na Figura 4.2 a), b) e c) é possível visualizar as três membranas já secas e recortadas com a forma necessária para serem utilizadas no equipamento de filtração.

Tabela 4.4- Características e respetivos valores dos nanotubos de carbono.

Características	
Diâmetro médio $\times 10^9$ (m)	9,5
Comprimento médio $\times 10^6$ (m)	1,5
Pureza em carbono (%)	90
Método de produção	Deposição química a vapor
Área de superfície ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	250-300

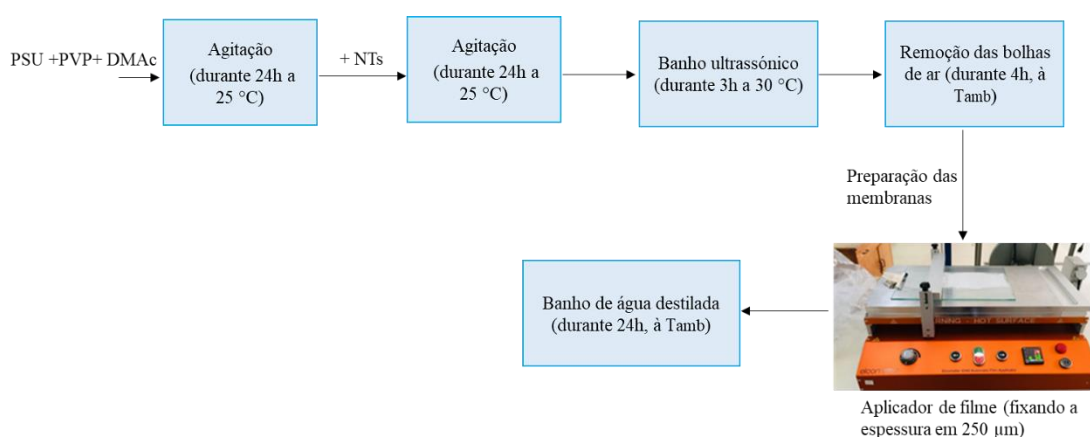


Figura 4.1- Etapas de preparação das membranas de matriz mista.

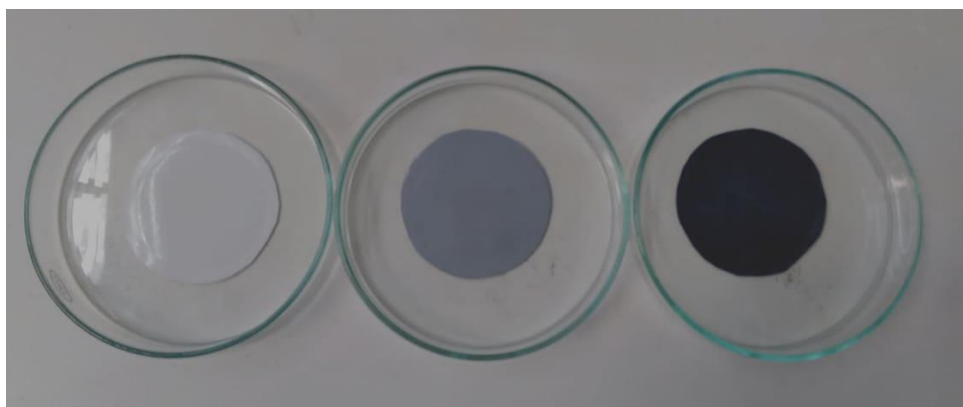


Figura 4.2- Membranas produzidas: (a) simples; (b) com 0,1% de nanotubos de carbono; (c) com 0,5% de nanotubos de carbono.

4.3 ENSAIOS DE NANOFILTRAÇÃO

Os ensaios de NF foram efetuados numa célula de filtração da STERLITECH, denominada HP4750 *Stirred Cell*, em modo *dead end*. De maneira a que haja um diferencial de pressão necessário aos processos de filtração, existe uma ligação entre esta e um recipiente de gás nitrogénio comprimido da marca PRAXAIR. O equipamento de filtração também contém válvulas e um manómetro (cujo limite de pressão é 16 bar) que permitem fornecer e ajustar pressão ao sistema. A célula de filtração contém também um magnete, essencial para filtrações com soluções, sendo necessária a ligação de um agitador magnético ao equipamento. Na Figura 4.3 (a) e (b), encontram-se representados os componentes da HP4750 *Stirred Cell* e o sistema montado, respetivamente. Na Tabela 4.5 estão resumidas as características da célula de filtração.

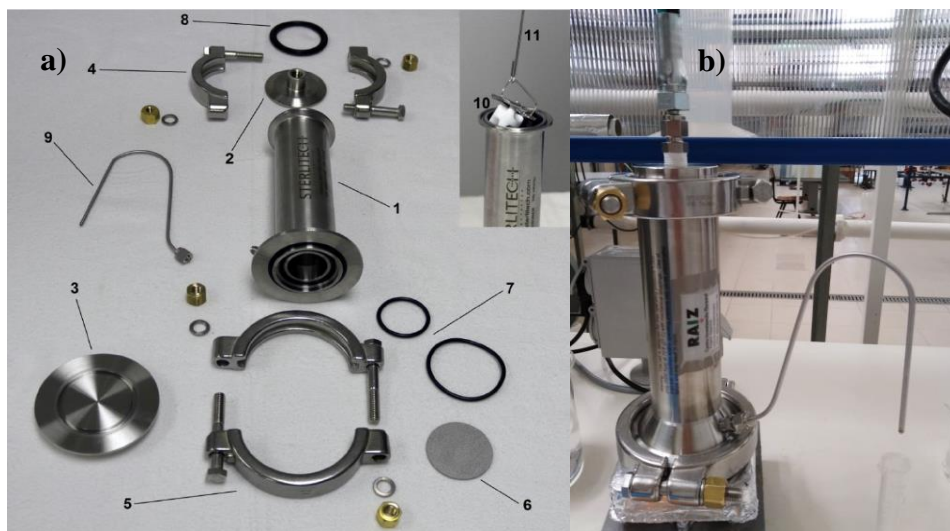


Figura 4.3- (a) Componentes da célula de filtração. (1- Estrutura da célula de filtração, 2- Topo, 3- Base, 4- Ligação da célula ao topo, 5- Ligação da célula à base, 6- Disco poroso de suporte à membrana, 7- Anéis, 8- Proteção, 9- Tubo de saída do permeado, 10- Magnete, 11- Barra para colocar/retirar o magnete.) (b) Célula de filtração montada.

Tabela 4.5- Características e respetivos valores do equipamento de filtração.

Características	Valor correspondente
Volume máximo admissível (L)	0,3
Volume de líquido retido (L)	0,001
Pressão máxima de operação (bar)	69
Temperatura máxima (°C)	121 (a 55 bar)
Área ativa (m ²)	0,00146
Diâmetro (m)	0,051
Altura (m)	0,224
Material constituinte	Aço inoxidável

Primeiramente, realizaram-se ensaios com água destilada, à temperatura ambiente e fazendo-se variar a pressão, determinando-se a permeabilidade da membrana. Se o valor do fluxo de água pura não for suficiente, a utilidade posterior da membrana para o licor negro é limitada e questionável devido ao extenso tempo que leva a recolher um pequeno volume de permeado.

O objetivo central do presente trabalho é o isolamento da lenhina do licor negro, e, portanto, era desejável desenvolver uma membrana que apresentasse uma elevada rejeição para este composto. Devido à complexidade do licor negro, as primeiras experiências realizadas com as membranas selecionadas foram com uma solução (concentração de 20 g.L⁻¹) de lenhina padrão *Lignoboost* dissolvida em NaOH (0,5 M). O pH da solução foi determinado previamente e ajustado, através do medidor de pH C1020 da *Consort*, com uma solução 1 M de H₂SO₄, pH inicial na ordem de 13,5-14 até 12-12,6, uma vez que o limite de pH recomendado no uso destas membranas é 14. A solução foi aquecida até 60 °C, com agitação, antes de adicionar à célula e dar início à filtração. De acordo com a literatura, a solubilidade da lenhina em soluções aquosas de NaOH é diretamente proporcional à temperatura.^{61,62,63} Contudo, a solubilidade da lenhina constitui ainda um grande obstáculo na sua aplicação, não conseguindo o NaOH a dissolução completa com um pH até 12, uma vez que excedido este valor, a solução pode tornar-se corrosiva para a membrana.⁶³ Foram recolhidas amostras com um intervalo de tempo de 75 min, perfazendo no total quatro amostras para cada uma das três pressões avaliadas, 6, 12 e 16 bar.

Com a melhor membrana selecionada, realizou-se um ensaio com licor negro a uma temperatura de 60 °C. Um aumento da temperatura provoca uma diminuição da viscosidade do licor negro, e conseqüentemente, um aumento no fluxo. Realizou-se uma ultrafiltração (com uma membrana comercial) do licor negro, seguida de uma nanofiltração com o filtrado desta (com uma membrana com nanotubos de carbono). O procedimento na recolha das amostras e pressões avaliadas foi igual ao anteriormente mencionado.

Após todos os ensaios de nanofiltração, realizou-se uma lavagem da membrana com uma solução de NaOH (0,2 M), à temperatura ambiente e a uma pressão de 12 bar. Segundo a literatura, este composto é o mais eficaz no que diz respeito à lavagem de membranas, conseguindo atingir uma recuperação do fluxo inicial de quase 100%. Contudo, este valor depende da concentração da solução de lavagem, da pressão selecionada, da morfologia da membrana e do tipo de solução que sofreu a filtração anterior.^{64,65} O permeado de cada lavagem foi recolhido para posterior análise.

Finalmente, realizou-se uma filtração com água destilada após cada lavagem, medindo-se o fluxo de água pura. A relação entre este e o seu valor inicial permitiu o cálculo do índice de *fouling* para a membrana testada.

4.4 PRECIPITAÇÃO DA LENHINA

O procedimento para a precipitação da lenhina foi seguido de acordo com a literatura.^{66,67} Foram pesadas e colocadas 100 g de licor negro em garrafas de água de plástico, e posteriormente colocadas num banho com agitação durante 1h, agitando manualmente de 10 em 10 min. De seguida, as amostras sofreram uma acidificação gota a gota com H₂SO₄ 6M, até atingirem um pH de 4-5, e foram novamente colocadas num banho com agitação por 1h. Após esta etapa, a lenhina foi recuperada através de uma centrifugação de 10 min, e lavagem com água ultrapura acidificada (pH aproximadamente igual a 3). O filtrado foi seco numa estufa a 40 °C, durante a noite.

4.5 MÉTODOS DE ANÁLISE DO LICOR NEGRO

4.5.1 *Quantificação do teor de hemiceluloses*

A quantidade de hemiceluloses presente no licor negro, foi determinada segundo o método colorimétrico fenol-sulfúrico, consoante o descrito na literatura.^{68,69} Começou-se por diluir 100 µL de uma amostra de licor negro (diluída previamente, caso necessário) em 900 µL de água destilada. Seguidamente, num tubo de ensaio, foi adicionado 1 mL da amostra de licor negro diluída e 500 µL de fenol (5%), e agitado num *vortex*. Foram então adicionados 2,5 mL de ácido sulfúrico, agitando-se novamente, e colocou-se num banho de ultrassons a 30 °C durante 30 min. A amostra do branco consistiu em 1 mL de água destilada, juntamente com as mesmas quantidades dos reagentes mencionados anteriormente. Por fim, fez-se a medição da absorvância fixando-se o comprimento de onda em 480 nm, no espectrofotómetro V-550 UV/Vis *Spectrophotometer* da JASCO. Cada amostra medida teve três réplicas, sendo os valores de absorvância convertidos em concentrações, através da curva de calibração realizada para as hemiceluloses (feita com xilose), presente no Apêndice C.

4.5.2 *Quantificação do teor de lenhina*

À semelhança da metodologia anterior, o teor de lenhina no licor negro foi determinado através de espectroscopia U-Vis, num comprimento de onda igual a 296 nm.^{70,71} Foi diluído um volume de 100 µL de amostra em 30 mL de NaOH 0,5 M. De seguida, foi colocado num tubo de ensaio 1 mL desta amostra em 3 mL de NaOH 0,5 M, medindo-se a absorvância desta numa

célula de quartzo. Os valores de absorvância foram convertidas em concentrações, através da curva de calibração da lenhina, realizada com soluções padrão, apresentada no Apêndice C.

4.5.3 Quantificação do teor de sólidos totais e cinzas

Na determinação do teor de sólidos totais e cinzas, utilizaram-se três cadinhos de porcelana, que foram secos numa estufa a 105°C e pesados numa balança (m_{cadinho}). Seguidamente, adicionou-se areia a cada um dos cadinhos, sendo depois colocados numa mufla a 800 °C durante 8 h, pesando-se posteriormente ($m_{\text{cadinho+areia}}$). Completada esta etapa, adicionou-se 20 mL de licor negro ($m_{\text{cadinho+areia+LN}}$), e os cadinhos foram colocados numa estufa a 105°C durante 24h. Após arrefecidos até temperatura ambiente, os cadinhos foram novamente pesados, sendo a massa de sólidos totais obtida através da subtração entre $m_{\text{cadinho+areia+LN}}$ e ($m_{\text{cadinho+areia}}$). Para a determinação do teor de cinzas, estas últimas amostras foram levadas à mufla a 550 °C durante 8h.

4.5.4 Massa volúmica

A massa volúmica do licor negro foi determinada através de um picnómetro de 50 mL ($V_{\text{picnómetro}}$), pesando-se inicialmente a massa do instrumento (m_1). Como referência utilizou-se água destilada e preencheu-se o picnómetro com este líquido, pesando-o de seguida (m_2) e repetiu-se o mesmo procedimento para o licor negro (m_3). Ambas as densidades foram medidas para os líquidos a uma temperatura de 30 °C. A massa volúmica do licor negro é calculada de acordo com a equação 4.1.

$$\rho_{LN(a\ 30^\circ C)} = \frac{m_{LN} \times V_{\text{picnómetro}}}{m_{\text{Água}} \times V_{\text{picnómetro}}} \quad (4.1)$$

em que m_{LN} é o resultado entre a subtração de m_2 e m_1 , e $m_{\text{Água}}$ entre m_3 e m_1 .

4.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

4.6.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise FTIR-ATR foi realizada para a membrana simples e 0,5% de nanotubos antes e após a filtração com licor negro, de maneira a identificar os grupos funcionais existentes. Para tal, recorreu-se ao equipamento *FT/IR-4200* da JASCO, para uma região de análise de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 64 varrimentos.

4.6.2 Ângulo de contacto com água

Os ângulos de contacto com água foram medidos para todas as membranas, ou seja, comercial, simples, 0,1% nanotubos de carbono e 0,5% nanotubos de carbono. O equipamento utilizado para este efeito foi o OCA20 da DataPhysics. Foram efectuadas no mínimo 6 gotas para cada amostra e apresentado o valor médio e desvio padrão.

4.6.3 Porosidade e Teor de Água

A porosidade foi determinada através da pesagem de três amostras secas de cada membrana (durante a noite, numa estufa a 40 °C) e húmidas, com água destilada. A relação que traduz a porosidade de uma membrana é apresentada na equação 4.2.

$$\varepsilon (\%) = \frac{m_1 - m_2}{\frac{\rho_{\text{Água}}}{V_m}} \times 100 \quad (4.2)$$

onde m_1 e m_2 é a massa de amostra de membrana molhada e seca, respetivamente, $\rho_{\text{Água}}$ é a massa volúmica da água a 20 °C, e V_m é o volume da membrana, determinado através do valor da área ativa (já conhecido) e da espessura da membrana, que foi medida com um micrómetro.

O teor de água foi calculado através da equação 4.3, utilizando os mesmos valores de m_1 e m_2 da equação 4.2.

$$\text{Teor de água (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (4.3)$$

4.6.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A superfície da membrana simples, 0,5% nanotubos sem uso e 0,5% nanotubos após o uso com licor negro, foi analisada através da técnica FE-SEM. Para tal, foi necessário um pré-tratamento das amostras com nitrogénio líquido durante 5 min, seguido de uma aplicação de uma camada de ouro, evitando contaminações exteriores e destruição da membrana aquando a análise. As imagens SEM foram obtidas no equipamento *Merlin* da marca ZEISS a uma velocidade de 50 kV, em condições de vácuo.

4.6.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A análise AFM foi realizada para a membrana simples, a de 0,5% nanotubos antes e após a filtração com licor negro. A observação da morfologia das membranas não requereu qualquer pré-tratamento, tendo sido o equipamento usado o NTEGRA da NT-MDT *Spectrum Instruments*.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LICOR NEGRO

Neste trabalho, foram caracterizadas duas amostras, Amostra 1 e Amostra 2, de licor negro do processo kraft da espécie *Eucalyptus globulus*, advindas da mesma unidade fabril. Porém, a Amostra 2 apresentava a particularidade de ter sido sujeita a um tratamento no filtro de prensa para a separação das fibras presentes. Os resultados obtidos para a Amostra 1 e 2, tal como os valores relatados na literatura, estão presentes na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Caracterização da Amostra 1 e 2, de licor negro *Kraft* oriundo do cozimento de *Eucalyptus globulus*, e respectivos valores presentes na literatura.

Parâmetros	Amostra 1	Amostra 2	Valores na literatura	Ref ^a
Massa volúmica (g.cm ⁻³)	1,12	1,09±0,0002	1,06-1,26	70,71
pH	13,15	12,95	11-14	71,72
Lenhina total (g.L ⁻¹)	85,15±1,39	86,13±1,52	45-120	2,73,74,75
Hemiceluloses (g.L ⁻¹)	29,94±2,29	12,97±1,94	0,8-30	2,76,77,78
Sólidos totais (%w/w)	22,72±0,076	16,99±1,04	7-20	79,80,81
Cinzas (% w/w)*	14,95±0,23	8,28±0,44	6-41	79,81

*percentagem em relação ao teor de sólidos totais

Após uma análise à Tabela 5.1, é possível denotar as diferenças existentes na composição da Amostra 1 e 2, particularmente no teor de hemiceluloses. A maior existência deste composto na Amostra 1 pode ser justificada devido à maior presença de fibras em relação à Amostra 2, que foi filtrada. É também visível uma diferença considerável no teor de cinzas, algo que também pode ser explicado pelo uso do filtro de prensa na Amostra 2. Relativamente aos outros parâmetros, é também notória alguma heterogeneidade entre estes, apesar de ambas as amostras terem sofrido o mesmo tipo de cozimento e condições de operação. Esta disparidade dentro da mesma espécie depende de variados fatores tais como o tempo de cozimento, a concentração dos reagentes químicos constituintes do licor de cozimento e a temperatura processual.

Comparando os valores dos parâmetros obtidos com os relatados na literatura, é possível afirmar que estes estão dentro das gamas encontradas e previstas.

5.2 PRECIPITAÇÃO DA LENHINA

No presente trabalho foi realizada uma precipitação da lenhina, cujo procedimento está descrito no *Capítulo 4*, através da adição de ácido sulfúrico (concentração de 6 M) ao licor negro *Kraft* (Amostra 2) até um pH de 4-5.

Na presença de um pH extremamente elevado, que é o caso do licor negro, os grupos fenólicos das moléculas de lenhina estão ionizados, tornando-os solúveis em soluções. A precipitação da lenhina a partir do licor negro ocorre devido à protonação dos grupos fenólicos ionizados presentes. Esta protonação reduz as forças repulsivas entre as moléculas de lenhina, levando então à sua precipitação. Alguns estudos apontam que o rendimento de uma precipitação da lenhina depende de fatores como o pH, a temperatura e força iónica. Assim, quanto menor for o pH e temperatura ou maior força iónica, maior rendimento em lenhina se obtém numa acidificação.⁸² Contudo, com a redução do pH aumenta o teor de enxofre presente na lenhina, o que pode explicar a maior quantidade precipitada.¹ Na limpeza do produto obtido, foi utilizada água acidificada, uma vez que promove uma redução de Na⁺ presente na lenhina, devido à protonação existente, realizada numa centrifugadora.

No presente trabalho, a concentração máxima de lenhina precipitada obtida foi cerca de 45 g.L⁻¹, ou seja, um rendimento em lenhina de aproximadamente 50% (medida através de espectroscopia U-Vis), contendo esta um elevado teor de cinzas (cerca de 40%) e um valor de sólidos totais de 90-94 %. Os valores da literatura de pureza da lenhina obtida por precipitação a um pH igual ao utilizado variam bastante, nomeadamente de 30% até 83% de pureza.^{64,83-86}

5.3. PROCESSO DE NANOFILTRAÇÃO

Nos ensaios de filtração, todas as membranas foram primeiramente avaliadas em termos de permeabilidade. De seguida, as membranas foram testadas com uma solução de lenhina pura, a 60 °C, para uma avaliação do fluxo ao longo do tempo, com a pressão e da rejeição da lenhina. O último ensaio, com a membrana que apresentou melhor performance em geral, foi realizado com licor negro (Amostra 2) tendo sido feita uma avaliação dos parâmetros mencionados anteriormente, assim como a rejeição das hemiceluloses, para estudar a seletividade da membrana. Foi também avaliado o *fouling* no fim de cada ensaio, através de uma limpeza com NaOH a 0,2 M seguida de uma nova medição da permeabilidade da membrana.

5.3.1 Permeabilidade e resistência das membranas

De modo a conhecer-se a permeabilidade de cada membrana, foram efetuados ensaios de medição do fluxo de água destilada, utilizando vários valores de pressão (3, 6, 9, 12 e 15 bar). O fluxo de água pura foi calculado de acordo com a equação 5.1, tendo sido os ensaios todos realizados à temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C).

$$J = \frac{Q_P}{A_m} \quad (5.1)$$

onde Q_P representa o caudal de permeado em $L.h^{-1}$ e A_m a área da superfície ativa da membrana em m^2 .

A permeabilidade de uma membrana, L_P , é um valor representativo do volume de alimentação que a atravessa por unidade de tempo, área ativa e pressão operacional. Esta é obtida através do declive da reta da relação entre a variação do fluxo de água pura com a pressão (Figura 5.1).

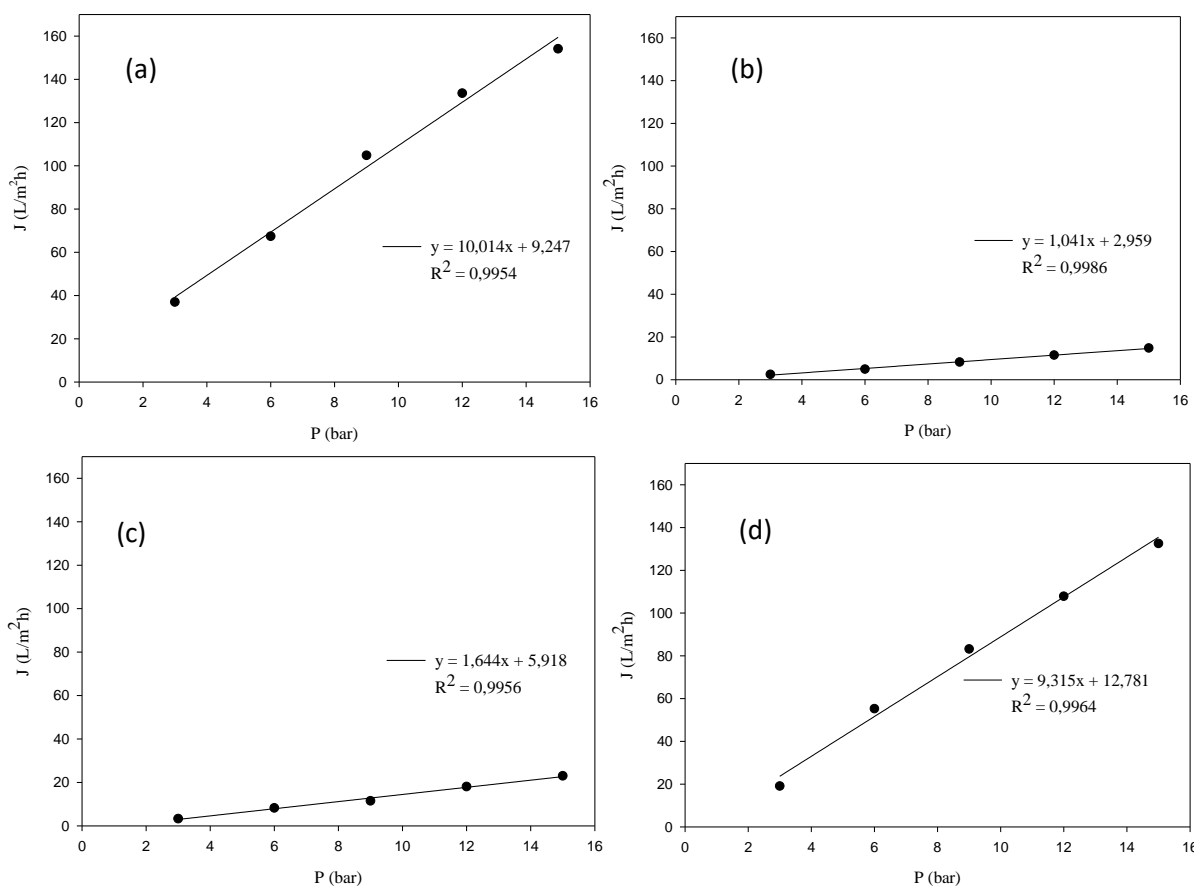


Figura 5.1- Variação do fluxo de água destilada com a PTM para: (a) membrana comercial de PES; (b) membrana simples de PSU; (c) membrana com 0,1% de nanotubos de carbono e (d) membrana com 0,5% de nanotubos de carbono.

Analisando a Figura 5.1 é notória uma tendência crescente do fluxo de permeado de água com a pressão, para as quatro membranas de nanofiltração utilizadas. É também evidente que a membrana comercial e a com 0,5% de nanotubos, apresentam uma permeabilidade bem mais elevada do que as outras duas, que exibem valores semelhantes entre si.

De maneira a saber-se os valores de permeabilidade, foi aplicada uma regressão linear aos dados obtidos. A resistência específica da membrana, R_m , foi determinada pela Lei de Darcy (secção 2.5.2, equação 2.2).

O valor da viscosidade da água utilizado, para 20 °C, foi $1,002 \times 10^{-8}$ bar.s. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 5.2.

Tabela 5.2– Permeabilidade e resistência específica para cada membrana.

Membrana	Equação da reta	L_p (L.m ² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	$R_m \times 10^{-13}$ (m ⁻¹)
Comercial de PES	$J = 10,014 \times \Delta P$	10,014	3,552
Simples de PSU	$J = 1,041 \times \Delta P$	1,041	34,51
0,1% NTs	$J = 1,644 \times \Delta P$	1,644	21,85
0,5% NTs	$J = 9,315 \times \Delta P$	9,315	3,857

Os resultados da Tabela 5.2 confirmam o que foi dito anteriormente, no sentido em que a membrana comercial é a que apresenta maior permeabilidade, seguida da 0,5% NTs, e por fim, com valores bastante distantes destes, a membrana de PSU e a 0,1% NTs. É também observável, nos valores de R_m , que uma membrana com maior permeabilidade oferece menor resistência à passagem do fluxo de água.

Comparativamente à literatura de membranas à base de carbono, a de 0,5% NTs apresenta uma permeabilidade dentro dos valores normais e a de 0,1% NTs apresenta um valor bastante baixo, apesar de ser maior comparativamente com a simples de PSU. Uma hipótese para este valor baixo é que a concentração usada na de 0,1% NTs, não foi a suficiente para aumentar a porosidade da membrana e consequentemente a hidroflicidade desta. Contudo, uma concentração excessiva de *filler* pode causar uma aglomeração de partículas, bloqueando os poros da membrana, o que impede a passagem do fluxo de água.^{51,87,88,89}

5.3.2 Ensaios de nanofiltração com solução de lenhina padrão

Na Figura 5.2 está presente o comportamento do fluxo de permeado de uma solução de lenhina padrão e NaOH (20 g.L^{-1}) a 60°C , para pressões de 6, 12 e 16 bar, ao longo do tempo, para as quatro membranas.

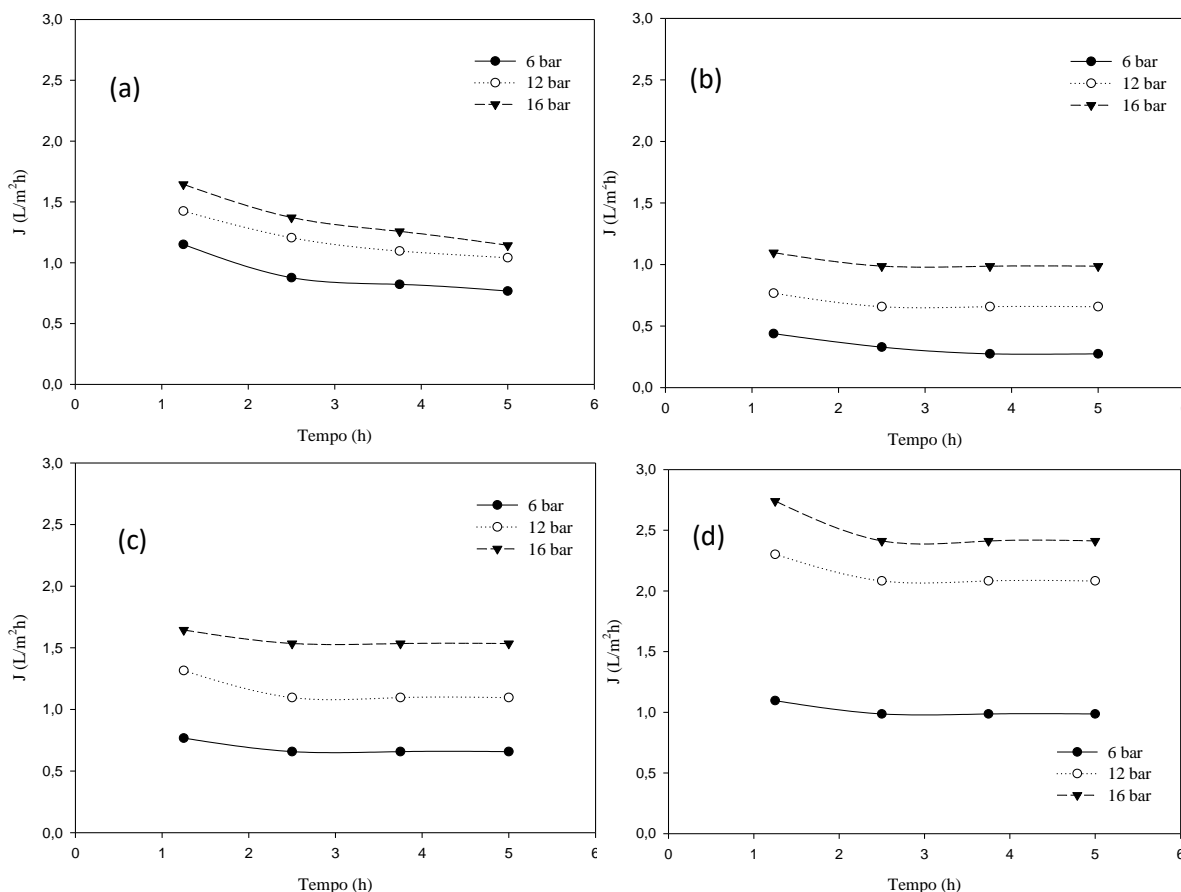


Figura 5.2- Comportamento do fluxo de permeado de uma solução de lenhina padrão, para cada PTM, ao longo do tempo, da membrana: (a) comercial de PES; (b) simples de PSU; (c) 0,1% NTs e (d) 0,5% NTs.

Em todos os casos, é visível uma tendência de decaimento do fluxo nos primeiros 75 min, para todas as pressões. Este declínio é causado pela colmatação dos poros da membrana, levando ao desenvolvimento de uma camada na superfície desta, causada pela deposição de material. Na Figura 5.2 (a), apesar de existir uma relação diretamente proporcional entre o fluxo e a pressão, esta não é tão notória como nas restantes membranas. É também na membrana comercial que, no geral, é mais evidente o decaimento do fluxo (por exemplo, para 12 bar, o fluxo inicial foi de $1,425 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e o final de $1,04 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, ou seja, um decréscimo do fluxo inicial de 27%), para todas as pressões, demorando mais tempo a atingir o estado estacionário, algo que poderá estar relacionado com o *fouling*. Através da Figura 5.2 (b) e (c), denota-se uma tendência idêntica na membrana simples de PSU e na 0,1% NTs, apresentando um menor decréscimo no fluxo (por exemplo, para 12 bar, na membrana de PSU o fluxo inicial foi de $0,767 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e o final de $0,657 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, ou seja, um decréscimo do fluxo inicial de

aproximadamente 14%, e na membrana de 0,1% NTs foi de 1,315 e 1,096 L.m⁻².h⁻¹, ou seja, um decréscimo do fluxo de aproximadamente 17%,).

Por fim, pela Figura 5.2 (d), conclui-se que a membrana com melhor desempenho em termos de fluxo de permeado é a 0,5% NTs. Contudo, é observável que a diferença que os valores de fluxo para 6 bar são bastante inferiores comparativamente com as outras pressões. Isto pode comprovar que a pressão de 6 bar é demasiado baixa para um processo de nanofiltração, comparativamente com 12 e 16 bar. É também de salientar que estes ensaios foram bastante morosos, devido ao fluxo de permeado baixíssimo ao longo do tempo, algo que seria colmatado com o uso de maiores pressões operacionais. Porém, como já foi referido na secção 4.3, existiu a limitação de que o manómetro instalado apenas permitia operar numa pressão até 16 bar. Este não podia ser substituído por outro com maior alcance (valor máximo da escala), pois iria realizar uma medição incerta nos ensaios de ultrafiltração (cuja pressão máxima de operação são 4 bar) que estavam a decorrer paralelamente aos de nanofiltração. É também notável um decréscimo inicial para as pressões de 12 e 16 bar (de 2,301 para 2,082 L.m⁻².h⁻¹, decréscimo do fluxo de 10%, e 2,740 para 2,410 L.m⁻².h⁻¹, decréscimo do fluxo de 12%, respetivamente), sendo o estado estacionário atingido logo de seguida.

Lenhina presente nas frações de permeado

Com as amostras de pré-filtração e permeado recolhidas, procedeu-se a uma quantificação da concentração da lenhina presente nestas, e posterior cálculo das rejeições. Na Figura 5.3 pode observar-se a relação entre a rejeição da lenhina no permeado com o tempo de filtração decorrido.

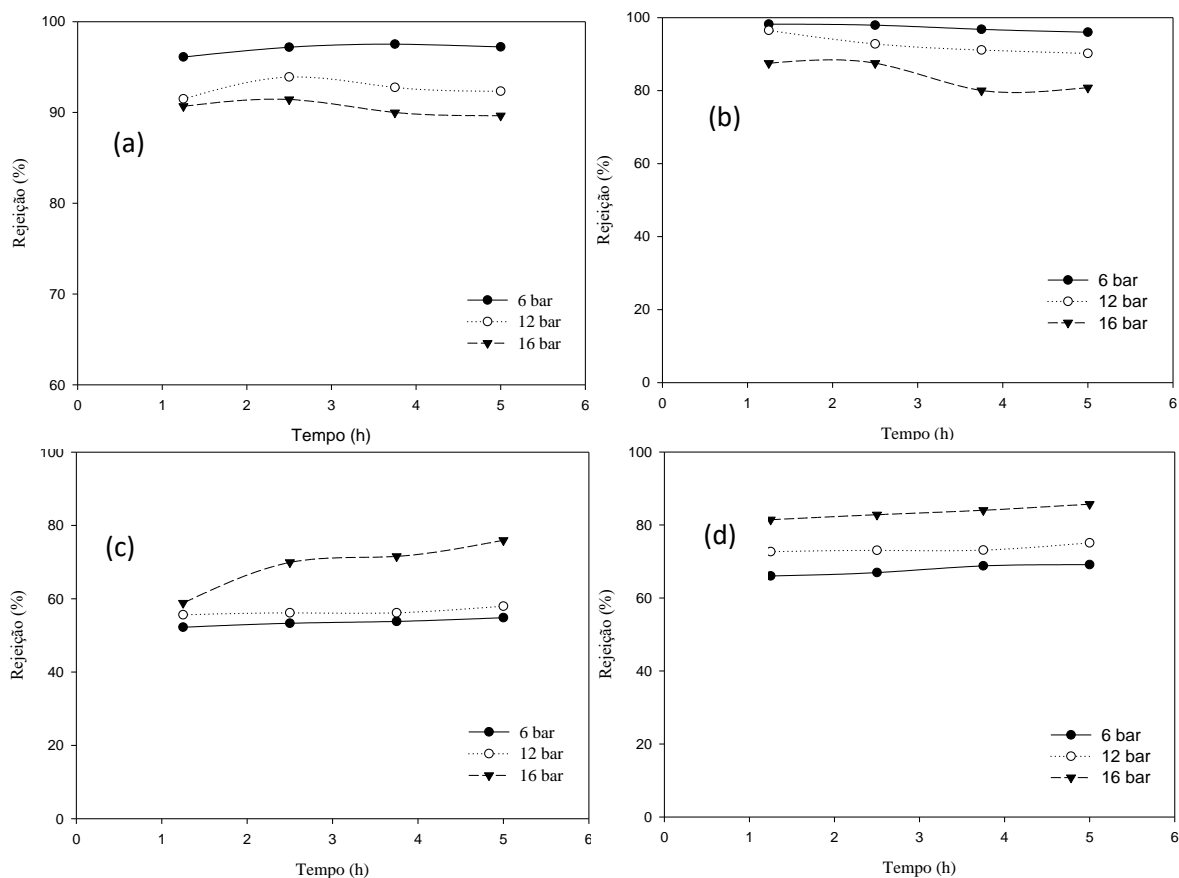


Figura 5.3- Composições das frações de permeado de uma solução de lenhina padrão para cada PTM, ao longo do tempo, da membrana: (a) comercial de PES; (b) simples de PSU; (c) 0,1% NTs e (d) 0,5% NTs.

Antes de mais, é importante referir que, para todas as membranas, o primeiro ensaio realizado foi para uma pressão de 6 bar, seguida de 12 bar e por fim 16 bar. Após o término de cada ensaio para cada pressão, a membrana foi reutilizada e limpa com uma solução de NaOH de 0,2 M. Através da análise da concentração de lenhina nas amostras de permeado recolhidas ao longo do tempo, foi possível obter os resultados apresentados na Figura 5.3.

De acordo com a literatura, a rejeição aumenta ao longo do tempo e com a pressão. Segundo Schaep et al.⁹⁰ e Van Gestel et al.⁹¹, podemos considerar este transporte um resultado da convecção (devido ao gradiente de pressão) e da difusão (devido ao gradiente de concentração). A uma pressão elevada o transporte por difusão não tem muita relevância, sendo a convecção, e consequentemente o gradiente de pressão, diretamente proporcional ao fluxo de permeado. Pelo contrário, a uma pressão baixa, o transporte por difusão tem uma grande contribuição, de tal modo que a concentração no permeado aumenta ou a retenção diminui. Todos os ensaios de filtração, demoraram algum tempo a começarem, algo que poderá estar relacionado com o elevado tamanho das moléculas presentes na solução de lenhina utilizada, dificultando e retardando a sua passagem na membrana.⁹²

Segundo a literatura, numa operação de nanofiltração, a rejeição de um determinado composto, normalmente, aumenta ao longo do tempo. Este fenómeno deve-se à adsorção, sendo a adesão mais forte ao longo do tempo, que diminui o tamanho dos poros existentes na superfície ativa da membrana. Desta forma, substância a ser adsorvida é forçada a depositar-se na membrana, aumentando assim o efeito de exclusão.^{92,93,94,95,96} Contudo, esta relação não é regra geral uma vez que existem vários fatores dependentes, tais como as propriedades intrínsecas de cada membrana e o tipo de solução a ser tratada.⁹³

Na Figura 5.3. (a) e (b), é possível verificar que a rejeição da lenhina diminui ao longo do tempo e com o aumento da pressão. Por sua vez, as membranas 0,1% NTs e 0,5% NTs, Figura 5.3 (c) e (d), apresentam uma tendência crescente da rejeição da lenhina com o tempo e com a pressão, resultados consistentes com os da literatura. Este comportamento pode ser justificado pelo facto destas membranas adsorverem as moléculas de lenhina logo no início da filtração, sendo esta capacidade progressivamente diminuída ao longo do tempo de operação, provavelmente devido ao *fouling*.^{93,94} Quanto à relação entre a rejeição e a pressão, para as membranas comercial e de PSU, o maior valor foi atingido para 6 bar, ou seja, no primeiro ensaio. Nos ensaios sucessivos (12 e 16 bar), as membranas tinham sido previamente limpas com uma solução de NaOH, que pode ter causado uma dilatação dos poros (normalmente sucede com o uso de soluções alcalinas) e diminuído a capacidade de rejeição destas, ao longo de cada limpeza.^{93,97} Os nanotubos presentes nas membranas 0,1% NTs e 0,5% NTs, contornaram este problema assim como o *fouling*.

Relativamente aos valores de rejeição, apesar da sua tendência decrescente, é claro que as membranas com melhor desempenho foi a comercial (valores de 90 a 97%) e a de PSU (valores de 80 a 98%). Já a membrana 0,1% NTs obteve rejeições de 52 a 76% e a 0,5% NTs valores de 67 a 86%.

5.3.3 Limpeza das membranas e análise do *fouling*

Tal como foi dito anteriormente, todas as membranas foram reutilizadas e limpas após cada ensaio com uma solução de NaOH a 0,2 M, através de uma filtração a 12 bar e a temperatura ambiente. De seguida, de maneira a analisar o *fouling*, mediou-se novamente o fluxo de água a 12 bar, verificando se o valor inicial permanecia inalterável. Concluiu-se que a única membrana que apresentou *fouling* foi a comercial, sendo que o seu fluxo de água pura diminuiu ao longo das sucessivas lavagens. Na Tabela 5.3 está presente o coeficiente de permeabilidade inicial e após cada uma das três lavagens realizadas, para a membrana comercial.

Tabela 5.3- Comparação entre a permeabilidade inicial da membrana comercial e após cada limpeza.

	Limpeza	L_p inicial (L.m ⁻¹ .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	L_p após limpeza (L.m ⁻¹ .h ⁻¹ .bar ⁻¹)
Membrana comercial	1 ^a		4,623
	2 ^a	10,014	3,664
	3 ^a		3,185

Analisando a Tabela 5.3, conclui-se que após a primeira limpeza da membrana comercial, apenas foi possível recuperar cerca de 42% da permeabilidade original. Nas restantes limpezas, a recuperação foi calculada através da comparação com o valor de permeabilidade a que a esta sucedeu. Assim, foi obtida uma recuperação de 21% após a segunda lavagem, e 13% após a terceira lavagem. É, portanto, possível afirmar que a membrana comercial, apesar do excelente desempenho em termos de capacidade de rejeição à lenhina, não é uma hipótese viável devido ao elevado *fouling* que apresenta.

Não obstante a permeabilidade da membrana simples de PSU ter permanecido inalterável ao longo das lavagens (índice de *fouling* igual a 0), o seu comportamento indicado na secção anterior relativamente à relação entre a rejeição com a pressão e tempo de filtração, pode indiciar a existência de *fouling*. As únicas membranas que não aparentam ter sofrido *fouling* foi a 0,1% NTs e 0,5% NTs, apresentando, portanto, um índice de *fouling* igual a 0, visto que os seus comportamentos têm uma tendência dentro do esperado. De acordo com a literatura, a presença de nanotubos de carbono na superfície de uma membrana, reduz o *fouling* uma vez que os componentes orgânicos (maioritariamente responsáveis por este fenómeno) ficam adsorvidos nas nanopartículas, sendo posteriormente removidos com relativa facilidade. A camada de nanotubos aplicada serve então como proteção na deposição de contaminantes.^{98,99}

Foram recolhidas amostras do líquido de limpeza dos ensaios, e realizou-se uma análise ao seu teor de lenhina através do método UV-Vis. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 5.4.

Tabela 5.4- Teor de lenhina presente no líquido de limpeza para cada membrana, após os ensaios de nanofiltração para as três pressões.

P (bar)	Teor de lenhina presente no líquido de limpeza (g.L ⁻¹)			
	Comercial	Simples de PSU	0,1% NTs	0,5% NTs
6	0,224	0,247	0,083	0,104
12	0,195	0,227	0,094	0,132
16	0,136	0,141	0,132	0,181

Pelos valores da Tabela 5.4, é possível comprovar que a lenhina ficou, de facto, adsorvida na superfície das membranas, devido à sua presença em todas as amostras de líquido de limpeza. A membrana que adsorveu uma maior quantidade de lenhina foi a simples, algo que seria espectável devido aos maiores valores de rejeição apresentados anteriormente, seguindo-se a comercial, 0,5% NTs e, por último, a 0,1% NTs. É também observável que o teor de lenhina presente no líquido de limpeza da membrana comercial e simples diminui com a pressão. Este resultado vai de encontro ao indicado na secção 5.3.2, ou seja, os valores de rejeição de lenhina diminuíram com a PTM, para estas membranas.

5.3.4 Ensaio de ultrafiltração seguida de nanofiltração, com a membrana 0,5% NTs

Após os ensaios anteriores com uma solução de lenhina pura, seleccionou-se a melhor membrana em termos de desempenho geral com o propósito de a testar com licor negro. A membrana seleccionada foi a de 0,5% NTs pois foi a única que apresentou um bom equilíbrio entre fluxo, rejeição da lenhina e resistência ao *fouling*. Assim, primeiramente filtrou-se uma amostra de licor negro, a 60 °C, com uma membrana de ultrafiltração comercial (cujos testes de filtração encontram-se no Anexo D), de maneira a reter o máximo de hemiceluloses possível. De seguida, com o permeado desta operação (também a 60 °C), procedeu-se a uma nanofiltração com o objetivo de reter a lenhina. Com este ensaio, é possível determinar a seletividade da membrana em termos de lenhina e hemiceluloses. A Figura 5.4 resume e esquematiza o objetivo pretendido com este ensaio.

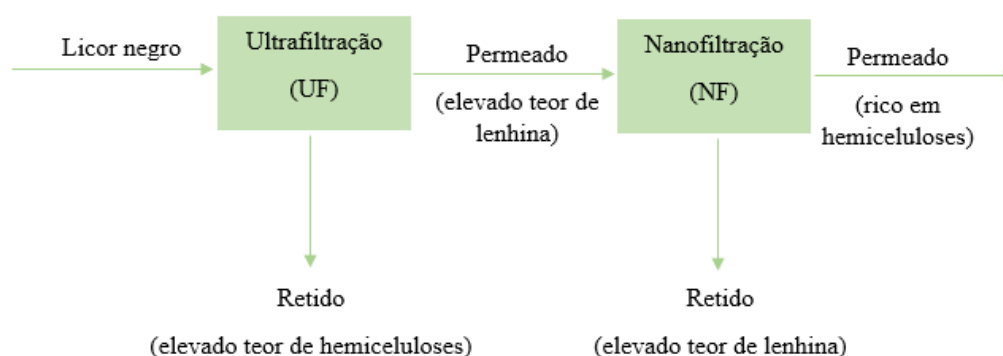


Figura 5.4- Esquema representativo das etapas de ultrafiltração e nanofiltração efetuadas.

Na Figura 5.5, está presente o comportamento do fluxo de permeado de licor negro ao longo do tempo, na membrana de nanofiltração selecionada, para 12 e 16 bar.

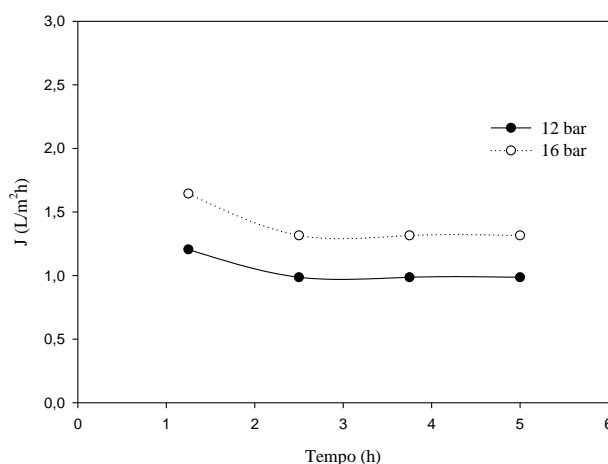


Figura 5.5- Comportamento do fluxo de permeado do licor negro, para uma PTM de 12 e 16 bar, ao longo do tempo, da membrana 0,5% NTs.

Inicialmente, este ensaio era para ter sido realizado para as pressões de 6, 12 e 16 bar, tal como anteriormente. Contudo, a pressão de 6 bar revelou-se insuficiente para filtrar o permeado de licor negro da ultrafiltração. Em comparação com a solução da lenhina, o licor negro apresenta uma maior viscosidade e complexidade, e, portanto, é necessária uma maior *driving-force* para o filtrar.

Analisando a Figura 5.5, verifica-se que os valores de fluxo neste ensaio são consideravelmente menores comparando com os da solução de lenhina, para a mesma membrana. Isto deve-se ao facto da maior dificuldade na filtração do licor negro, mesmo tendo sido este sujeito a uma ultrafiltração anteriormente.

Lenhina e hemiceluloses presentes nas frações de permeado

Os valores de rejeição da lenhina e hemiceluloses para 12 e 16 bar, nas frações recolhidas no processo de nanofiltração com a membrana 0,5% NTs, são mostrados na Figura 5.6.

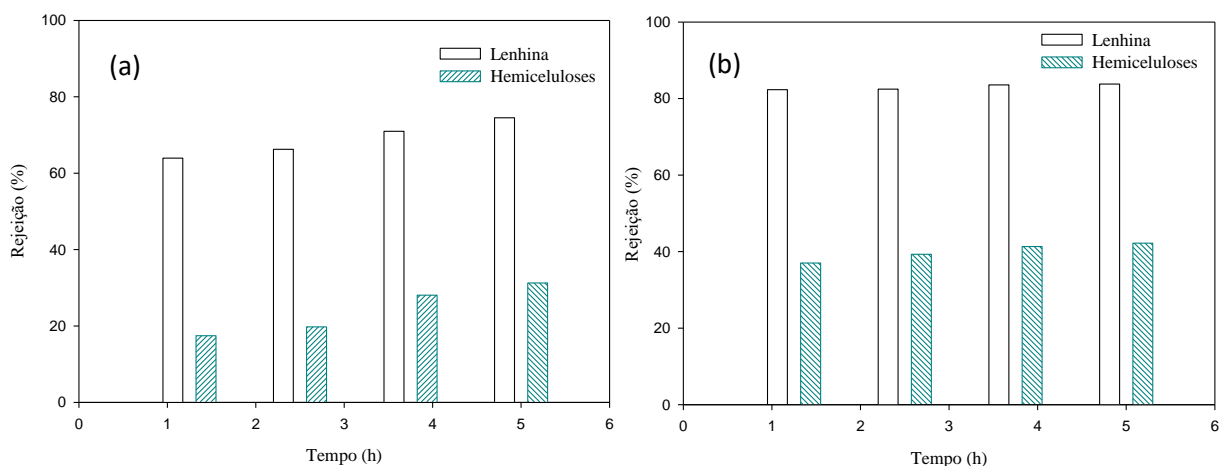


Figura 5.6- Rejeição à lenhina e hemiceluloses nas frações de permeado na nanofiltração para uma PTM de: (a) 12 bar e (b) 16 bar.

A Figura 5.6 mostra que tanto as rejeições da lenhina como das hemiceluloses, são maiores para uma pressão de 16 bar (lenhina na ordem dos 82-84% e hemiceluloses 37-42%) do que para uma pressão de 12 bar (lenhina na ordem dos 64-75% e hemiceluloses de 17 a 31%). Comparativamente com os resultados da literatura encontrada existente para membranas cerâmicas de NF, com pré-tratamento de UF, esta membrana apresenta uma melhoria acentuada na seletividade (maior retenção de lenhina comparada com a das hemiceluloses). Por exemplo, Olsson¹⁰⁰ e Arkell et. al¹⁰¹ utilizaram membranas cerâmicas à base de óxido de titânio para tratar um permeado rico em lenhina, filtrado anteriormente numa membrana de UF igualmente cerâmica. Contudo, apesar dos valores elevados de rejeição da lenhina (chegando aos 90%), foram também alcançadas rejeições semelhantes para as hemiceluloses (chegando aos 85%). Desta forma, é possível afirmar que o uso de membranas poliméricas de matriz mista na filtração do licor negro são uma grande promessa em termos de seletividade, comparativamente com as cerâmicas.

Na Tabela 5.5 está presente a comparação entre a caracterização em termos de teor de lenhina e hemiceluloses do licor negro inicial, o permeado após UF com uma membrana comercial de PES e o permeado após NF com uma membrana de matriz mista com 0,5% de nanotubos de carbono.

Tabela 5.5- Comparação entre os valores das concentrações de lenhina e hemiceluloses presentes no licor negro inicial, após a UF e NF.

	LN inicial	LN permeado após UF	LN permeado após NF
Lenhina (g.L⁻¹)	86,13±1,52	60,24±0,23	14,48±4,61
Hemiceluloses (g.L⁻¹)	12,97±1,94	6,90±0,18	4,69±0,62

Com o uso de uma membrana de UF no licor negro, o objetivo era a produção de um permeado com elevado teor de lenhina e baixo em hemiceluloses. A membrana de NF teve como propósito a retenção da lenhina e, portanto, obter um permeado rico em hemiceluloses. Observando os valores da Tabela 5.5, verifica-se que a concentração de hemiceluloses no permeado de LN da UF foi cerca de metade do seu valor inicial. Já na NF, o teor de lenhina no permeado em relação ao da alimentação é bastante inferior (de 60,24 para 14,48 g.L⁻¹).

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

De maneira a compreender melhor os resultados obtidos, foi realizada uma caracterização à superfície ativa das membranas utilizadas.

5.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A membrana simples, a 0,5% NTs antes e depois da filtração com LN e posterior limpeza, foram analisadas através dos espectros da técnica de FTIR, representados na Figura 5.7, com uma gama de comprimento de onda de 4000-400 cm⁻¹. Está também presente a unidade de repetição da polisulfona, para uma melhor compreensão dos resultados e respectiva discussão.

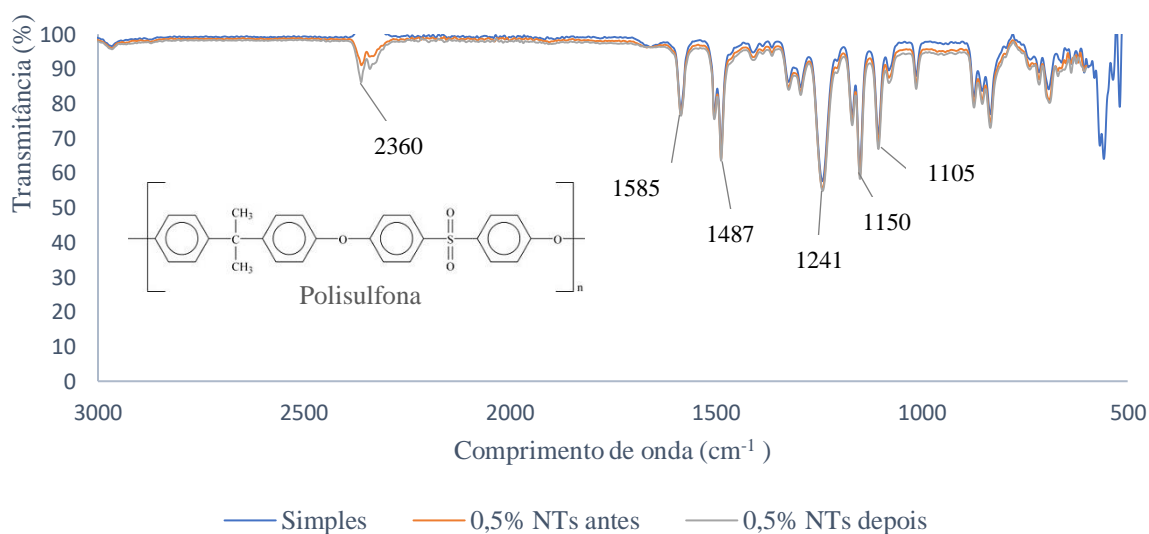


Figura 5.7- Espectro FTIR para a membrana simples de PSU, 0,5% NTs antes e depois da filtração com LN.

Os picos das principais bandas de absorção e correspondentes grupos funcionais, foram identificados com o auxílio da literatura¹⁰²⁻¹⁰⁷. Os três espectros apresentam a maioria dos picos em comum, associados à estrutura polimérica da polisulfona. As bandas a 1585 e 1487 cm⁻¹ correspondem às ligações C=C dos anéis aromáticos presentes na estrutura de PSU. O pico mais evidente em todos os espectros é o 1241 cm⁻¹, associado à vibração do tipo estiramento

assimétrico C-O. Os picos de 1150, 1013 e 1105 cm^{-1} , estão relacionados com a vibração de estiramento assimétrica C-SO₂-C, ao éter C-O-C e ao grupo sulfonil S=O, respetivamente. As vibrações de 833 e 691 cm^{-1} estão associadas às unidades de C-H.^{102,103}

Observando a Figura 5.7, conclui-se que os três espectros são aparentemente iguais e sobrepostos, porém, as bandas de 2966, 2360 e 1409 cm^{-1} podem estar relacionadas com os nanotubos de carbono. A de 2966 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento do carbono sp³ e a de 1409 cm^{-1} à vibração -OH dos grupos carboxílicos dos nanotubos de carbono, causada pelas ligações de hidrogénio formadas entre estes e os grupos sulfonil do PSU.^{102,104,105} Por fim, na literatura, a vibração de 2360 cm^{-1} em espectros de nanotubos de carbono, é associada à ligação O-H presente nos grupos carboxílicos (-COOH).^{106,107}

Existe também um pico a 2337 cm^{-1} , contudo, de acordo com a literatura, esta banda está apenas relacionada com o CO₂ presente no ar aquando a medição.^{108,109} Assim, não existem diferenças nos grupos funcionais encontrados nos espectros da membrana modificada antes e após filtração com licor negro. Isto pode indicar que de facto não houve alteração ou que, se existiu, as ligações atómicas não possuem energia suficiente para causar a vibração e a sua consequente deteção no espectro ou que há bandas sobrepostas.

5.4.2 Ângulo de contacto

De maneira a avaliar a hidrofiliçidade das membranas e verificar a sua relação com o fluxo de permeado apresentado, foram medidos os ângulos de contacto da sua superfície (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 - Valores dos ângulos de contacto das membranas.

Membrana	Ângulo de contacto (°)
Comercial	74,4±1,0
Simples de PSU	70,8±0,7
0,1% NTs	57,6±1,0
0,5% NTs	66,1±2,7

É sabido que quanto menor é o valor do ângulo de contacto, mais hidrofílica é a membrana. Através dos valores da Tabela 5.6, é possível observar que a incorporação de nanotubos de carbono na membrana de PSU, originou menores valores de ângulo de contacto. Este fenómeno é justificado pela migração dos nanotubos para a superfície da membrana, durante o método de inversão de fases, tornando a membrana mais hidrofílica e, portanto, com um menor valor de ângulo de contacto. Ao haver uma redução do ângulo de contacto devido à

presença dos nanotubos, é adsorvida uma maior quantidade de moléculas de água, levando a uma maior permeabilidade através da membrana.^{48,55} Assim, seria de esperar que a membrana 0,5% NTs fosse apresentar um menor ângulo de contacto comparativamente à 0,1% NTs devido à sua maior permeabilidade, algo que não sucedeu (66,1° e 57,6°, respetivamente). É também notório que a membrana 0,5% NTs apresenta uma maior variabilidade nos resultados comparativamente com as restantes, uma vez que apresenta maior desvio ($\pm 2,7$). Este resultado pode ser justificado como uma consequência da maior rugosidade apresentada pela membrana, uma vez que se traduz em irregularidades na superfície, levando a valores de ângulo de contacto adulterados. Kittu et. al¹¹⁰ e Prajitno et. al¹¹¹ concluíram também que quanto mais rugosa for uma superfície, maior ângulo de contacto esta apresenta.

5.4.3 Porosidade e Teor de Água

Na Tabela 5.7 estão presentes os valores de porosidade e teor de água para todas as membranas utilizadas.

Tabela 5.7- Porosidade e teor de água das membranas.

Membrana	Porosidade (%)	Teor de água (%)
Comercial	75,5	74,3
Simples de PSU	74,4	73,2
0,1% NTs	76,5	75,6
0,5% NTs	79,7	79,1

Analisando os valores da Tabela 5.7, é possível concluir que a incorporação de nanotubos de carbono na matriz polimérica, causou um aumento na porosidade e teor de água da membrana. A presença de NTs aumenta os espaços vazios e cavidades existentes ao longo da matriz polimérica, melhorando a acomodação das moléculas de água e a porosidade.⁵¹ Os valores de porosidade e teor de água obtidos para todas as membranas corroboram com os existentes na literatura.^{48,49,51}

5.4.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

Com o propósito de entender a morfologia das membranas, foi realizada uma análise SEM à membrana simples de PSU (Figura 5.8 (a)), à 0,5% NTs antes da filtração (Figura 5.8 (b)) e depois da filtração e posterior limpeza (Figura 5.8 (c)).

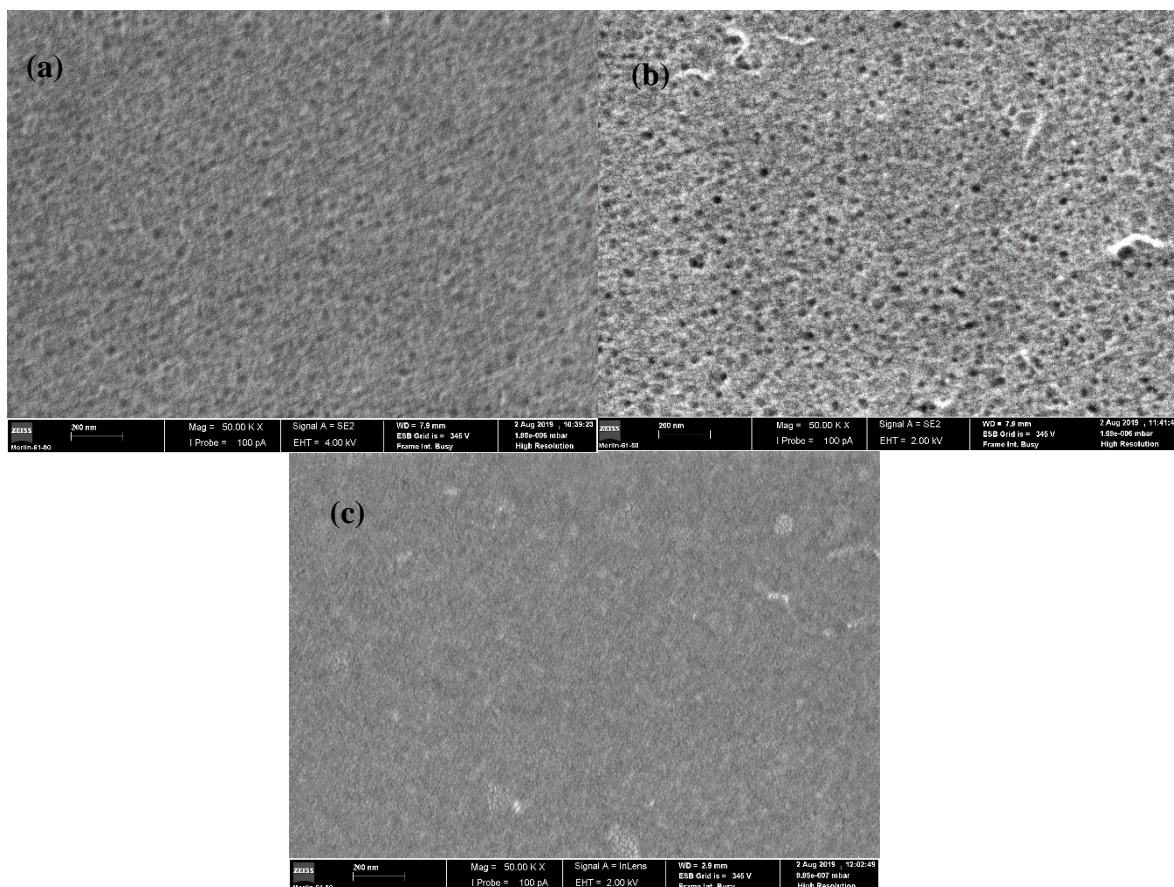


Figura 5.8- Análise FE-SEM da superfície ativa da membrana: **(a)** simples; **(b)** 0,5% NTs antes da filtração e **(c)** 0,5% NTs depois da filtração.

Na Figura 5.8 (b) e (c), são visíveis umas estruturas tubulares, que correspondem aos nanotubos de carbono. Comparando a Figura 5.8 (a) e (b), constata-se que os poros na membrana 0,5% NTs são bem mais visíveis do que na simples, o que comprova os resultados anteriores relativamente ao fluxo (maiores poros, maior fluxo de permeado). De acordo com Aghili et al.⁴⁹ e Hosseini et al.⁵¹, durante o processo de inversão de fases, a existência de carvão ativado/nanotubos de carbono diminui a tensão superficial entre o não solvente (a água destilada, neste caso) e o filme polimérico, resultando num aumento da interação entre a água destilada e o solvente (dimetilacetamida). Desta forma, os nanotubos serviram como surfatante e reduziram a concentração de polímero na superfície da membrana, levando à formação de poros com maiores dimensões.

Observando a Figura 5.8 (c), é notória uma diferença entre a membrana 0,5% NTs antes e depois da filtração com a solução da lenhina, na medida em que, aqui, os poros estão mais fechados e a superfície mais densa. Hu et al.¹¹² e Shao et al.¹¹³ também obtiveram este tipo de estrutura quando analisaram membranas após uma filtração com um resíduo doméstico e uma solução orgânica, respetivamente. Concluíram que existiu a formação de uma camada na

superfície da membrana, dando origem a uma estrutura densa e menos porosa, quando comparada com a membrana sem uso, na análise SEM.

5.4.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Através da técnica de AFM, foi avaliada a morfologia da membrana simples (Figura 5.9 (a)), 0,5% NTs sem uso (Figura 5.9 (b)) e 0,5% NTs depois da filtração com uma solução de lenhina e as respectivas distribuições do tamanho dos poros, através do número de poros medidos em função do seu tamanho em nm (Figura 5.9 (c)).

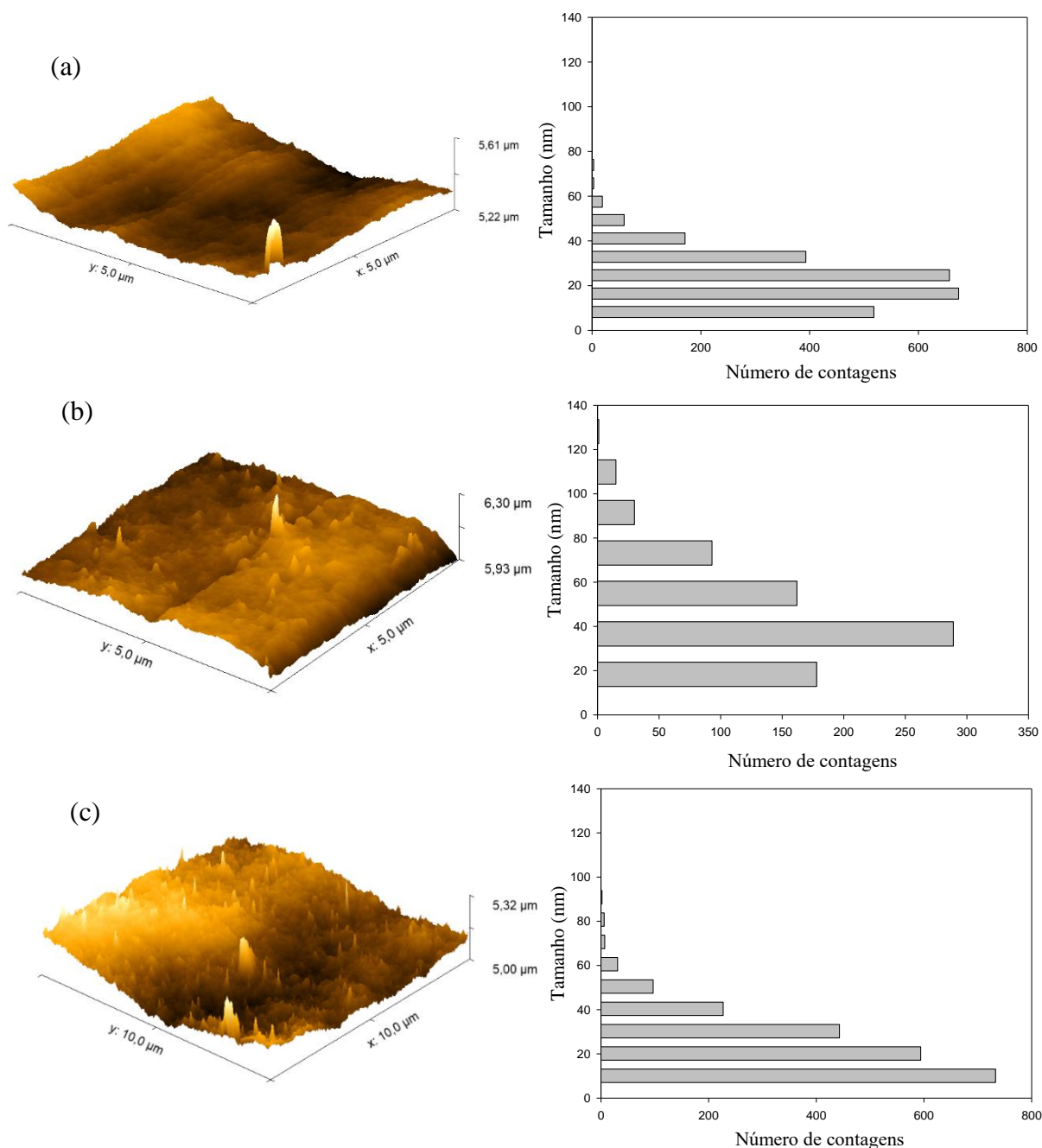


Figura 5.9- Análise AFM da superfície da membrana e distribuição do tamanho de poros: (a) simples de PSU; (b) 0,5% NTs antes da filtração e (c) 0,5% NTs depois da filtração.

Observando a Figura 5.9, é possível denotar que a incorporação de nanotubos de carbono na membrana de PSU, causou uma mudança bastante visível na morfologia da sua superfície, tornando-a numa estrutura mais rugosa. Com esta análise, comprova-se as conclusões tiradas através das imagens SEM anteriores, ou seja, que é a membrana 0,5% NTs antes da filtração que apresenta poros com maiores dimensões (maioria com cerca de 37 nm), em relação à simples (maioria com cerca de 17 nm) e à 0,5% NTs depois da filtração (maioria com cerca de 11 nm). Assim, a presença de poros com maiores dimensões na sua superfície, forneceu um maior fluxo de permeado à membrana 0,5% NTs tal como foi determinado na secção 5.3.2. Existe também uma clara diferença entre a Figura 5.9 (b) e (c), algo devido à camada formada na superfície da membrana 0,5% NTs depois da filtração. É também esta camada que origina um bloqueamento dos poros, daí o menor tamanho dos poros na membrana 0,5% NTs usada.¹¹⁴

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

6.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizou-se um isolamento da lenhina a partir do licor negro através de dois métodos. O primeiro consistiu na precipitação da lenhina, através da acidificação do licor negro até um pH de 4-5, tendo-se obtido uma concentração máxima de lenhina precipitada cerca de 45 g.L⁻¹, com um teor bastante elevado de cinzas (aproximadamente 40%).

O segundo método foi o de nanofiltração, tendo sido provado que a presença de nanotubos de carbono numa matriz polimérica de PSU, aumenta o fluxo de permeado e que este aumenta com a PTM. Através dos testes de filtração ao longo do tempo com uma solução de lenhina padrão, conclui-se que a membrana com melhor desempenho em termos de fluxo de permeado foi a 0,5% NTs, para as três pressões utilizadas. Por outro lado, a membrana que apresentou valores de fluxo de permeado mais baixos foi a simples de PSU. Para todos os casos foi visível um decaimento inicial do fluxo, nos primeiros 75 min, tendo sido este decréscimo mais acentuado na membrana comercial (cerca de 27% para uma pressão de 12 bar) e menos acentuado na membrana 0,5% NTs (cerca de 10% para uma pressão de 12 bar).

A rejeição à lenhina na membrana comercial e simples de PSU, diminui ao longo do tempo e com a PTM, algo que não vai de encontro com o dito na literatura relativamente a processos de nanofiltração. Contudo, foram estas as membranas que apresentaram maiores valores de rejeição da lenhina (de 80 a 98%). Já as membranas com nanotubos de carbono, apresentaram valores de rejeição menores, 52 a 76% para a 0,1% NTs e 67 a 86% para a 0,5% NTs, contudo, a relação diretamente proporcional entre estes valores com o tempo e PTM foi verificada.

O índice de *fouling* para cada membrana também foi avaliado, tendo-se concluído que as membranas de PSU, 0,1% NTs e 0,5% NTs, conseguiram uma recuperação completa da permeabilidade inicial, após a lavagem com uma solução de NaOH (0,2 M). Já a membrana comercial apenas conseguiu recuperar 42% da permeabilidade original, após a primeira lavagem.

O ensaio de nanofiltração com LN, após sofrer ultrafiltração, foi realizado com a membrana 0,5% NTs, escolhida devido ao maior equilíbrio entre fluxo de permeado, rejeição e resistência ao *fouling*. Os valores de rejeição de lenhina e hemiceluloses para uma PTM de 16 bar foram na ordem dos 82-84% e 37-42%, respetivamente. Para uma pressão de 12 bar, os valores de rejeição da lenhina foram de 64 a 75% e das hemiceluloses de 17 a 31%. Estes

valores demonstram que esta membrana apresenta uma melhoria acentuada na seletividade quando comparada com membranas cerâmicas (rejeição da lenhina e hemiceluloses na ordem dos 90 e 80%, respetivamente).

Por fim, foi realizada uma caracterização às membranas através de FTIR, ângulo de contacto, porosidade e teor de água, SEM e AFM. Através destas técnicas foi possível confirmar que a membrana 0,5% NTs apresenta poros com maiores dimensões relativamente à simples, conclusão que corrobora com o maior fluxo de permeado obtido nesta membrana. Foi também avaliada a hidroflicidade das membranas, através da medição do respetivo ângulo de contacto. Verificou-se que a incorporação de nanotubos de carbono na superfície da membrana torna-a mais hidrofílica, apresentando um menor ângulo de contacto.

O processo de ultrafiltração seguido de nanofiltração com uma membrana de PSU com nanotubos de carbono (0,5%) mostrou ser bastante eficaz no fracionamento da lenhina do licor negro, aliado ao facto de apresentar uma recuperação completa da permeabilidade inicial. Contudo, apresentou um elevado tempo despendido na filtração para um pequeno volume de permeado.

6.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Neste momento, o conceito de biorrefinaria é essencial em grande parte das indústrias, inclusive na da pasta e do papel. Neste sentido, a valorização da biomassa lenhocelulósica é fundamental sendo a lenhina um dos seus maiores constituintes. Tal como foi mencionado nesta tese a lenhina apresenta um elevado potencial de aplicação, porém, a complexidade e robustez da sua estrutura é ainda um grande obstáculo. Portanto, é importante a investigação de técnicas capazes de uma extração e isolamento da lenhina de elevada eficácia, para que esta possa ser aplicada em produtos de valor acrescentado de maior qualidade aos já existentes.

Após o desenvolvimento da presente tese, existem aspetos e alternativas que deveriam ser considerados no seguimento deste projeto, como por exemplo:

- Melhorar o desempenho das membranas preparadas com recurso à técnica de modificação da superfície por plasma;
- Estudar o fenómeno da adsorção da lenhina na superfície da membrana;
- Otimizar o efeito das principais variáveis operatórias no processo de filtração (por exemplo, pressão, pH e temperatura) de forma a maximizar a seletividade e a capacidade de rejeição à lenhina;

- Caracterizar a lenhina recuperada por nanofiltração em termos da sua estrutura química com base em espectros RMN e distribuições de pesos moleculares;
- Aplicação de modelos matemáticos para prever o transporte de lenhina e hemiceluloses através da membrana e sua tendência para o *fouling*.

REFERÊNCIAS

- [1] Bajpai P (2013) *Biorefinery in the Pulp and Paper Industry*. 1st Edition. Academic Press, Elsevier, London, Reino UK.
- [2] Kevlich N. S, Shofner M. L, Nair S. (2017) Membranes for Kraft black liquor concentration and chemical recovery: Current progress, challenges, and opportunities. *Separation Science and Technology, Taylor & Francis Group*; 52, 6:1070-1094.
- [3] Carvalho M.G.V.S (1999) *Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características Químicas de Pasta Kraft de Eucalyptus Globulus*. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- [4] Fatehi P, Chen J (2016) *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin*. Biofuels and Biorefineries 6, Springer, Singapore.
- [5] Farhat W, Venditti R, Quick A, Taha M, Mignard N, Becquart F, Ayoub A. (2017) Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives. *Industrial Crops & Products, Elsevier*; 107: 370-377. doi: 10.1016/j.indcrop.2017.05.055.
- [6] He Y, Bagley D.M, Leung K. T, Liss S.N, Lia B.Q. (2012) Recent advances in membrane technologies for biorefining and bioenergy production. *Biotechnology Advances, Elsevier*; 30:817-858. doi: 10.1016/j.biotechadv.2012.01.015
- [7] Ferreira P.J.T (2000) *Estudos de Pastas Kraft de Eucalyptus Globulus: Características Estruturais e Aptidão Papeleira*. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- [8] Burger L. M, Richter, H. G. (1991) *Anatomia da Madeira*. NOBEL, São Paulo.
- [9] Gullichsen J, Fogelholm C. (2000) *Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology*, TAPPI, Helsinki, Finland.
- [10] Pereira H. (1988) Variability in the Chemical Composition of Plantation Eucalypts (*Eucalyptus globulus labill*). *Wood and Fiber Science*. Vol. 20, 1: 82-90.
- [11] Vishakha V.S, Butte K.D, Rathod S.S. (2017) Natural Polymers- A Comprehensive Review. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences, Research Gate*. Vol. 3, 4: 1597-1613.

- [12] Zakzeski J, Brujinincx P.C.A, Jongerius A.L, Weckhuysen B.M. (2010) The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *American Chemical Society. Research Gate*. 110: 3552-3599. doi: 10.1021/cr900354u.
- [13] Ek M, Gellerstedt G, Henriksson (2009) *Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 2*. Walter de Gruyter GmbH and Co. Berlin, Germany.
- [14] Bajpai P. (2010) *Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper*, John Wiley and Sons, Inc. New Jersey, USA.
- [15] Bajpai P. (2018) *Biermann's Handbook of Pulp and Paper: Volume 1: Raw Material and Pulp Making*. 3ª Edição. Elsevier. London, UK.
- [16] Tran H, Vakkilainen E.K. (2015) The Kraft Chemical Recovery Process. *Research Gate*.
- [17] Reis H.M, Macedo J.C.D.F, Silva R.J. (2012) Análise energética da caustificação do licor verde para a preparação do licor de cozimento do processo kraft de extração de celulose. *Research Gate*. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química.
- [18] Cardoso M, Oliveira E.D, Passos M.L. (2009) Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel, Elsevier*. 88: 756-763. doi: 10.1016/j.fuel.2008.10.016.
- [19] Bajpai P. (2015) *Pulp and Paper Industry: Chemicals*. Capítulo 2: 25-38. Elsevier, London, UK.
- [20] Gillet S, Aguedo M, Petitjean L, Morais A.R.C, Lopes A.M.C, Lukasik R.M, Anastas P.T. (2017) Lignin transformation for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry. *Royal Society of Chemistry*, 19: 4200-4233. doi:10.1039/c7gc01479a.
- [21] Huang J, Fu S, Gan L. (2019) *Lignin Chemistry and Applications*. 1ª Edição. Chemical Industry Press, Elsevier, London, UK.
- [22] Kouisni L, Holt-Hindle P, Maki K, Paleologou M. (2012) The LignoForce System: A New Process for the Production of High-Quality Lignin from Black Liquor. *Journal of Science and Technology for Forest Products and Processes*: Vol.2. No.4.
- [23] Vishtal A, Kraslawski A. (2011) Challenges in Industrial Applications of Technical Lignins. *BioResources*, Vol. 6, No. 3: 3547-3568. doi: 10.15376/biores.6.3.3547-3568.

- [24] Lora J. H, Glasser W. G. (2002) Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 10, No. 1-2: 39-48. doi: 10.1023/a:1021070006895.
- [25] Hu L, Pan H, Zhou Y, Zhang M. (2011) Methods to Improve Lignin's Reactivity as a Phenol Substitute and as Replacement for Other Phenolic Compounds: A Brief Review. *BioResources*, Vol.6, 3: 3515-3525. doi: 10.15376/biores.6.3.3515-3525.
- [26] Aminzadeh S, Lauberts M, Dobele G, Ponomarenko J, Mattsson T, Lindstrom M, Sevastyanova. (2018) Membrane filtration of kraft lignin: Structural characteristics and antioxidante activity of the low-molecular-weight fraction. *Industrial Crops and Products, Elsevier*, 112: 200-209. doi: 10.1016/j.indcrop.2017.11.042.
- [27] Qadir D, Mukhtar H, Keong L. K (2017) Mixed Matrix Membranes for Water Purification Applications. *Separation & Purification Reviews*; 46: 62-80.
- [28] Lin R, Hernandez B.V, Ge L, Zhu Z. (2018) Metal organic framework based mixed matrix membranes: na overview on filler/polymer interfaces. Royal Society of Chemistry, *Journal of Materials Chemistry A*, 6: 293-312. doi: 10.1039/c7ta07294e.
- [29] Saleh T. A, Gupta V. K. (2016) *Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization and Applications*. 1ªedição. Elsevier. London, UK.
- [30] Singh R. (2015) *Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation*. 2ªedição. Elsevier. Oxford, UK.
- [31] Baptista E. A, Pinto P. C. R, Mota I. F, Loureiro J. M, Rodrigues A. E. (2015) Ultrafiltration of ethanol/water extract of Eucalyptus globulus bark: Resistance and cake build up analysis. *Separation and Purification Technology, Elsevier*, Vol. 144, No. :256-266. doi: 10.1016/j.seppur.2015.02.036.
- [32] Wu Z, Chen M, Wang Q, Wang Z. (2017) Investigation of Membrane Fouling Mechanisms: Membrane Characteristics and Mixed Liquor Properties. *Environmental Engineering Science*. Vol 35, No 7. doi: 10.1089/ees.2017.0242.
- [33] Mussatto S, Fernandes M, Roberto I. (2007) Lignin recovery from brewer's spent grain black liquor. *Carbohydrate Polymers, Elsevier*; 70: 218-223.
- [34] Villar J, Caperos A, García-Ochoa F. (1996) Precipitation of Kraft Black Liquors by Alcohol-Calcium Solutions. *Separation Science and Technology, Science Direct*; 31:12, 1721-1739. doi:10.1080/01496399608000722.

- [35] Ghatak H. (2005) Electrolysis of black liquor for hydrogen production: Some initial findings. *International Journal of Hydrogen Energy, Elsevier*; 31: 934-938.
- [36] Ghatak H, Kumar S, Kundu P. (2008) Electrode processes in black liquor electrolysis and their significance for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy, Elsevier*; 33: 2904-2911. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.03.051.
- [37] Humpert D, Ebrahimi M, Czermak P (2016) Membrane Technology for the Recovery of Lignin: A review. *Membranes*; 6: 1-3. doi: 10.3390/membranes6030042.
- [38] Zydney A, Ho C. (2016) Overview of Fouling Phenomena and Modeling Approaches for Membrane Bioreactors. *Separation Science and Technology*. 41: 1231-1251. doi: 10.1080/01496390600632297.
- [39] Madaeni S, Fane A, Wiley D. (1999) Factors influencing critical flux in membrane filtration of activated sludge. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 74: 539-543. doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199906)74:6<539::AID-JCTB70>3.0.CO;2-X.
- [40] Fang H, Shi X. (2005) Pore fouling of microfiltration membranes by activated sludge. *Journal of Membrane Science*. Vol 264, No. 1-2, 161-166. doi: 10.1016/j.memsci.2005.04.029.
- [41] Liao Y, Farrell T, Guillen G, Li M, Temple J, Li X, Hoek E, Kaner R. (2014) Highly dispersible polypyrrole nanospheres for advanced nanocomposite ultrafiltration membranes. *Materials Horizons*. Vol 1, No 1: 58.64. doi: 10.1039/c3mh00049d.
- [42] Zhu J, Tian M, Zhang Y, Zhang H, Liu J. (2015) Fabrication of a novel “loose” nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan–Montmorillonite nanosheets for dyes purification. *Chemical Engineering Journal, Elsevier*. Vol 265: 184-193. doi: 10.1016/j.cej.2014.12.054.
- [43] Adams F, Nxumalo E, Krause R, Hoek E, Mamba B. (2014) Application of polysulfone/cyclodextrin mixed-matrix membranes in the removal of natural organic matter from water. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, Elsevier*. Vol 67-69: 71-78. doi: 10.1016/j.pce.2013.11.001.
- [44] Fan Z, Wang Z, Sun N, Wang J, Wang S. (2008) Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers. *Journal of Membrane Science, Elsevier*. Vol 320, No 1 e 2: 363-371. doi: 10.1016/j.memsci.2008.04.019.

- [45] Balta S, Sotto A, Luís P, Benea L, Bruggen B, Kim J. (2012) A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles: The alternative of ZnO. *Journal of Membrane Science, Elsevier*. 389: 155-161. doi: 10.1016/j.memsci.2011.10.025.
- [46] Srivastava N, Joshi K. V, Thakur A.K, Menon S.K, Shahi V. K. (2014) BaCO₃ nanoparticles embedded retentive and cation selective membrane for separation/recovery of Mg²⁺ from natural water sources. *Desalination, Elsevier*. 352: 142-149. doi: 10.1016/j.desal.2014.08.014.
- [47] Mollahosseini A, Rahimpour A. (2013) A new concept in polymeric thin-film composite nanofiltration membranes with antibacterial properties. *Biofouling*. 29: 537-548. doi: 10.1080/08927014.2013.777953.
- [48] Bagheripour E, Moghadassi A.R, Hosseini S.M, Ray M.B, Parvizian F, Bruggen Van der. (2018) Highly hydrophilic and antifouling nanofiltration membrane incorporated with water-dispersible composite activated carbon/chitosan nanoparticles. *Chemical Engineering Research and Design, Elsevier*; 132: 812-821. doi: 10.1016/j.cherd.2018.02.027.
- [49] Aghili F, Ghoreyshi A.A, Rahimpour A, Rahimnejad M. (2017) Coating of mixed-matrix membranes with powdered activated carbon for fouling control and treatment of dairy effluent. *Process Safety and Environmental Protection, Elsevier*; 107: 528-539. doi: 10.1016/j.psep.2017.03.013
- [50] Qadir D, Mukhtar H, Keong K. L. (2016) Synthesis and Characterization of Polyethersulfone/Carbon Molecular Sieve Based Mixed Matrix Membranes for Water Treatment Applications. *Procedia Engineering, Science Direct*; 148: 588-593. doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.517
- [51] Hosseini S.M, Amini S.H, Khodabakhshi A.R, Bagheripour E, Van der Bruggen B. (2018) Activated carbon nanoparticles entrapped mixed matrix polyethersulfone based nanofiltration membrane for sulfate and copper removal from water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Elsevier*; 82: 169-178. doi: 10.1016/j.jtice.2017.11.017.
- [52] Saranya R, Thuyavan Y.L, Arthanareeswaran G. (2014) Development of Adsorbents-based Cellulose Acetate Mixed Matrix Membranes for Removal of Pollutants from Textile Industry Effluent. *Jurnal Teknologi*. 70:2, 1-5. doi: 10.11113/jt.v70.3425.

- [53] Said K.A.M, George G. G, Alipah N.A.M, Ismail N.Z, Jama'in R.L. (2017) Effect of Activated Carbon in Polysulfone-Polyethyleneimine-Silver Composite Membrane Towards Adsorption of Chromium (Cr), Lead (Pb), Silver (Ag) and Cadmium (Cd) in Synthetic Wastewater. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 10: 3740-3746. doi: 10.1051/mateconf/20178703008.
- [54] Mukherjee R, De S. (2016) Novel carbon-nanoparticle polysulfone hollow fiber mixed matrix ultrafiltration membrane: Adsorptive removal of benzene, phenol and toluene from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*; 157: 229-240. doi: 10.1016/j.seppur.2015.11.015.
- [55] Yin J, Zhu G, Deng B. (2013) Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs)/polysulfone (PSU) mixed matrix hollow fiber membranes for enhanced water treatment. *Journal of Membrane Science, Elsevier*; 437: 237-248. doi: 10.1016/j.memsci.2013.03.021.
- [56] Kar S, Pal A, Debnath A. K, Bhushan B, Sahu A. K, Bindal R. C. (2017) High-performance mixed-matrix membranes with altered interfacial and surface chemistry through benign reinforcement of functionalized carbon nanotubes of different configurations. *eXPRESS Polymer Letters*; Vol.11, No.7: 565-580. doi: 10.3144/expresspolymlett.2017.54.
- [57] Mohan S.V, Karthikeyan J. (1997) Removal of Lignin and Tannin Colour From Aqueous Solution by Adsorption Onto Activated Charcoal. *Environmental Pollution, Elsevier*. Vol. 97. No 1-2: 183-187. doi: 10.1016/S0269-7491(97)00025-0.
- [58] Gütsch J.S, Sixta H. (2012) Regeneration of Spent Activated Charcoals Used for Lignin Removal from Prehydrolysis-Kraft Prehydrolyzates. *Industrial & Engineering Chemistry Research, American Chemical Society*. 51: 8624-8630. doi: 10.1021/ie3006116.
- [59] Montané D, Nabarlantz D, Martorell A, Fernández V.T, Fierro V. (2006) Removal of Lignin and Associated Impurities from Xylo-oligosaccharides by Activated Carbon Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research, American Chemical Society*. 45: 2294-2302. doi: 10.1021/ie051051d C.
- [60] Thomas D, Edwards J, Parker R, Ku C.L, Bryan D, Liao Y-H, Liang R. (2006) Morphological Consequence of Sonication on Lignin-CNT-Epoxy Composite. *NSTI-Nanotech*. Vol. 1: 290-292.
- [61] Evstigneev E.I. (2011) Factors Affecting Lignin Solubility. *Russian Journal of Applied Chemistry*. Vol. 84, No. 6: 1040-1045. doi: 10.1134/S1070427211060243.

- [62] Hassan N.S, Badri K.H. (2014) Lignin Recovery from Alkaline Hydrolysis and Glycerolysis of Palm Fiber. *AIP Conference Proceedings*. 1614: 433-438. doi: 10.1063/1.4895236.
- [63] Iordan V, Malutan T, Malutan C. (2018) Control of Lignin Epoxydation by Reaction Calorimetry. *Cellulose Chemistry and Technology*. Vol. 52, No. 9-10: 789-793.
- [64] Said M, Mohammad A.W, Ahmad A. (2013) Optimization of NaOH as the cleaning of Polyethersulfone (PES) membrane fouled by Palm oil mil effluente. *The Third Basic Science International Conference, Research Gate*. doi: 10.13140/2.1.2352.7369.
- [65] Masse L, Puig-Bargués J, Mondor M, Deschênes L, Talbot G. (2015) Efficiency of EDTA, SDS and NaOH solutions to clean RO membranes processing swine wastewater. *Separation Science and Technology, Taylor and Francis*. Vol.50, No.16: 2509-2517 doi:10.1080/01496395.2015.1062395.
- [66] Namane M, Sithole S.B, Ramjugernath D. (2015) Centrifugal washing and recovery as na improved method for obtaining lignin precipitated from South African kraft mil black liquor. *Journal of Scientific & Industrial Research, Research Gate*, Vol. 74: 571-576.
- [67] Zhu, W. (2015) *Precipitation of Kraft lignin; Yield and Equilibrium*. Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy. Department of Chemistry and Chemical Engineering. Chalmers University of Technology.
- [68] Dubois M, Gilles K.A, Hamilton J.K, Rebers P.A, Smith F. (1956) Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Anal Chem*.Vol. 28, No. 3: 350-356. doi: 10.1021/ac60111a017.
- [69] Khamlue R, Ounaron A, Saelim N. (2012) Purification and Characterization of Polysaccharides Extracted from *Tremella fuciformis* and *Auricularia auricula*. *1st Mae Fah Luang University International Conference*. 1-9.
- [70] Clay D. T. *Evaporation Principles and Black Liquor Properties*. TAPPI Press. link: <https://www.tappi.org/content/events/08kros/handouts/3-1.pdf>.
- [71] Andreuccetti M.T, Leite B.S, d'Angelo J.V.H. (2011) Eucalyptus black liquor- Density, viscosity, solids and sodium sulfate contentes revisited. *O Papel*. Vol. 72, No. 12: 52-57.
- [72] Zhang L, Chen K. (2016) Effects of pH and Suspended Matter on the PhysicoChemical Properties of Black Liquor from Alkali-Oxygen Pulping of Rice Straw. *BioResources*, Vol. 11, No. 2: 4252-4267. doi: 10.15376/biores.11.2.4252-4267.

- [73] Olsson J. (2013) Separation of lignin and hemicelluloses from black liquor and pre-treated black liquor by nanofiltration. 1-6. link:
<https://pdfs.semanticscholar.org/d9dd/75c921d610a81b9b6535b9ea018f4b02a546.pdf>.
- [74] Zhu W, Theliander H. (2015) Equilibrium of Lignin Precipitation. *BioResources, Research Gate*. Vol. 10, No. 1: 1696-1714. doi: 10.15376/biores.10.1.1696-1715.
- [75] Danielsson S. (2014) Sorption and Desorption of Black Liquor Xylan Onto Cellulose Fibers- A New Separation Technique. *Cellulose Chemistry and Technology*. Vol. 48, No. 9-10: 819-823.
- [76] Novy V, Krahulec S, Longus K, Klimacek M, Nidetzky B. (2013) Co-fermentation of hexose and pentose sugars in a spent sulfite liquor matrix with genetically modified *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource Technology, Elsevier*. Vol. 130: 439-448.
- [77] Xavier A.M.R.B, Correia M.F, Pereira S.R, Evtuguin D.V. (2010) Second-generation bioethanol from eucalypt sulphite spent liquor. *Bioresource Technology*. Vol. 101: 2755-2761. doi: 10.1016/j.biortech.2009.11.092.
- [78] Rueda C, Calvo P.A, Mocalián G, Ruiz G. (2014) Biorefinery options to valorize the spent liquor from sulfite pulping. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 90, No. 12: 2218-2226. doi: 10.1002/jctb.4536.
- [79] Neiva D, Fernandes L, Araújo S, Lourenço A, Gominho J, Simões R, Pereira H. (2015) Chemical composition and kraft pulping potential of 12 eucalypt species. *Industrial Crops and Products, Elsevier*. Vol. 66: 89-95. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.12.016 0926-6690.
- [80] Rana V, Joshi G, Singh S.P, Gupta P.K. (2014) *Eucalypts in India*, Capítulo: Eucalypts in Pulp and Paper Industry. ENVIS Centre on Forestry, National Forest Library and Information Centre, Forest Research Institute.
- [81] Staser J.A, Riemer D, Nava J.L. (2018) Electrochemical Engineering General Session - and- Characterization of Electrochemical Reactors: Fluid Dynamics and Current Distribution. The Electrochemical Society, New Jersey, USA.
- [82] Zhu W, Theliander H. (2015) Precipitation of Lignin from Softwood Black Liquor: An Investigation of the Equilibrium and Molecular Properties of Lignin. *BioResources*. Vol. 10, No. 1: 1696-1714. doi: 10.15376/biores.10.1.1696-1715.

- [83] Botello J, Gilarranz M.A, Rodríguez F, Oliet M. (1999) Preliminary study on products distribution in alcohol pulping of *Eucalyptus globulus*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol 74, No. 2: 141-148. doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199902)74:2<141::AID-JCTB1>3.0.CO;2-0.
- [84] Gilarranz M.A, Rodriguez F, Oliet M, Revenga J.A. (1998) Acid Precipitation and Purification of Wheat Straw Lignin. *Separation Science and Technology*. Vol. 33, No. 9: 1359-1377. doi: 10.1080/01496399808544988.
- [85] García A, Toledano A, Serrano L, Egués I, González, Marín F, Labidi J. (2009) Characterization of lignins obtained by selective precipitation. *Separation and Purification Technology, Elsevier*. Vol. 68: 193-198. doi: 10.1016/j.seppur.2009.05.001.
- [86] Santos P. S. B, Prado R, Cademartori P. H. G, Cava S, Gatto D. A, Labidi J. (2013) Effect of precipitation ph on kraft lignin composition. *Conference: 4th International Conference on Biorefinery--towards Bioenergy ICBB, Research Gate*. Vol.4.
- [87] Chen X, Qiu M, Ding H, Fu K, Fan Y. (2016) Reduced graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by well-dispersed carbon nanotubes for drinking water purification. *Nanoscale, Royal Society of Chemistry*, Vol. 8, No. 10: 1-9. doi: 10.1039/C5NR08697C.
- [88] Vatanpour V, Haghghat N. (2019) Improvement of polyvinyl chloride nanofiltration membranes by incorporation of multiwalled carbon nanotubes modified with triethylenetetramine to use in treatment of dye wastewater. *Journal of Environmental Management, Elsevier*. Vol. 242: 90-97. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.04.060.
- [89] Yanbing Y, Yang X, Liang L, Gao Y, Chen H, Li X, Zou M, Cao A, Ma R, Yuan Q, Duan X. (2019) Large-area graphene-nanomesh/ carbon-nanotube hybrid membranes for ionic and molecular nanofiltration. *Science*, Vol. 364, No. 6445: 1057-1062. doi: doi:10.1126/science.aau5321.
- [90] Schaep J, Vandecasteele C, Peeters B, Luyten J, Dotremont C, Roels D. (1999) Characteristics and retention properties of a mesoporous g-Al₂O₃ membrane for nanofiltration. *Journal of Membrane Science, Elsevier*. Vol. 163, No. 2: 229-237. doi: 10.1016/S0376-7388(99)00163-5.
- [91] Gestel T. V, Vandecasteele C, Buekenhoudt A, Dotremont C, Luyten J, Leysen R, Van der Bruggen B, Maes G. (2002) Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic TiO₂ membranes. *Journal of Membrane Science, Elsevier*. Vol. 209, No. 2: 379-389. doi: 10.1016/S0376-7388(02)00311-3.

- [92] Tang C. Y, Fu Q. S, Criddle C. S, Leckie J. O. (2008) Effect of Flux (Transmembrane Pressure) and Membrane Properties on Fouling and Rejection of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Treating Perfluorooctane Sulfonate Containing Wastewater. *Environmental Engineering and Science*, Vol. 41, No. 6: 2008-2014. doi: 10.1021/es062052f.
- [93] Diawara C. K, Diop S. N, Diallo M. A, Farcy M, Deratani A. (2011) Performance of Nanofiltration (NF) and Low Pressure Reverse Osmosis (LPRO) Membranes in the Removal of Fluorine and Salinity from Brackish Drinking Water. *Journal of Water Resource and Protection*, Vol. 3, No. 12: 912-917. doi: 10.4236/jwarp.2011.312101.
- [94] Lin S. W, Sicairos S. P, Navarro R. M. F. (2007) Preparation, Characterization and Salt Rejection of Negatively Charged Polyamide Nanofiltration Membranes. *Journal of the Mexican Chemical Society*. Vol. 51, No. 3: 129-135.
- [95] Bunani S, Yörükoğlu E, Yüksel U. (2011) Application of nanofiltration for reuse of wastewater. *International Journal of Global Warming*. Vol. 6, No. 2-3: 325-338. doi: 10.1504/IJGW.2014.061028.
- [96] Ge S, Feng L, Zhang L, Xu Q, Yang Y, Wang Z, Kim K. (2017) Rejection rate and mechanisms of drugs in drinking water by nanofiltration technology. *Environmental Engineering Research*. Vol. 22, No. 3: 329-338. doi: 10.4491/eer.2016.157.
- [97] Haddadpour N, Ahmadi Z, Shariatinia Z, Taromi F. A. (2019) Nanofiltration Membranes Based on PA6/EVOH With Variable Composition and Morphology. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. doi: 10.1002/vnl.21613.
- [98] Ying Z, Ping G. (2006) Effect of powdered activated carbon dosage on retarding membrane fouling in MBR. *Separation and Purification Technology, Elsevier*, Vol. 52, No. 1: 154-160. doi: 10.1016/j.seppur.2006.04.010.
- [99] Torretta V, Urbini G, Raboni M, Copelli S, Viotti P, Luciano A, Mancini G. (2013) Effect of Powdered Activated Carbon to Reduce Fouling in Membrane Bioreactors: A Sustainable Solution. Case Study. *Sustainability*, Vol. 5, No. 4: 1501-1509. doi: 10.3390/su5041501.
- [100] Arkell A, Olsson J, Wallberg O. (2014) Process performance in lignin separation from softwood black liquor by membrane filtration. *Chemical Engineering Research and Design, Elsevier*, Vol. 92, No. 9: 1792-1800. doi: 10.1016/j.cherd.2013.12.018.

- [101] Olsson J. (2013) Separation of lignin and hemicelluloses from black liquor and pre-treated black liquor by nanofiltration. link:
<https://pdfs.semanticscholar.org/d9dd/75c921d610a81b9b6535b9ea018f4b02a546.pdf>.
- [102] Stuart B. H. (2004) *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, Chichester, UK.
- [103] Mushtaq A, Mukhtar H, Shariff A. (2013) FTIR Study of Enhanced Polymeric Bend Membrane with Amines. *Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, Vol. 7, No. 9: 1811-1820. doi: 10.19026/rjaset.7.466.
- [104] Silva E. A, Silva G. G, Figueiredo K. C. S. (2017) Polydimethylsiloxane Membranes Containing Multi-walled Carbon Nanotubes for Gas Separation. *Materials Research*, Vol. 20, No. 6: 1454-1460. doi: 10.1590/1980-5373-mr-2016-0825.
- [105] Arockiasamy D. L, Alam J. (2013) Carbon nanotubes-blended poly(phenylene sulfone) membranes for ultrafiltration applications. *Applied Water Science, Springer*, Vol. 3, No. 1: 93-103. doi: 10.1007/s13201-012-0063-0.
- [106] Atieh M, Bakather O. Y, Al-Tawbini B, Bukhari A. A, Abuilawi F. A, Fettouhi M. B. (2010) Effect of Carboxylic Functional Group Functionalized on Carbon Nanotubes Surface on the Removal of Lead from Water. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, Vol. 2010: 1-9. doi: 10.1155/2010/603978.
- [107] Abuilawi F. A, Laoui T, Al-Harhi M, Atieh M. A. (2010) Modification and Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNT) Via Fischer Esterification. *The Arabian Journal for Science and Engineering, Research Gate*, Vol. 35, No. 1C. doi: 10.13140/2.1.3447.3925.
- [108] Volponi A, Filho S.G. (2015) Carbon dioxide sensing at near infrared using zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) absorbers. *30th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)*. doi: 10.1109/sbmicro.2015.7298116.
- [109] Kondyurin A, Sadikov Y. (2002) Time dependent FTIR spectra of mineral waters after contact with air. XXVI European Congress on Molecular Spectroscopy EUCMOS XXVI. link: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1008/1008.4824.pdf>
- [110] Kittu A. T, Bulut R, Puckette J. (2014) Effects of Surface Roughness on Contact Angle Measurements on a Limestone Aggregate. *Recent Developments in Evaluation of Pavements and Paving Materials*. doi: 10.1061/9780784478493.001.

- [111] Prajitno D. H, Maulana A, Syarif D. G. (2016) Effect of Surface Roughness on Contact Angle Measurement of Nanofluid on Surface of Stainless Steel 304 by Sessile Drop Method. *Journal of Physics: Conference Series* 739. doi: 10.1088/1742-6596/739/1/012029.
- [112] Hu Y, Yang Y, Wang X, Ngo H, Sun Q, Li S, Tang J, Yu Z. (2017) Effects of powdered activated carbon addition on filtration performance and dynamic membrane layer properties in a hybrid DMBR process. *Chemical Engineering Journal, Elsevier*. Vol. 327: 39-50. doi: 10.1016/j.cej.2017.06.072.
- [113] Shao S, Cai L, Li K, Li J, Du X, Li G, Liang H. (2017) Deposition of powdered activated carbon (PAC) on ultrafiltration (UF) membrane surface: influencing factors and mechanisms. *Journal of Membrane Science, Elsevier*. Vol. 530: 104-111.
- [114] Lee N, Amy G, Croué J, Buisson H. (2004) Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). *Water Research, Elsevier*. Vol. 38, No. 20: 4511-4523. doi: 10.1016/j.watres.2004.0.

APÊNDICE A – RISCOS E SEGURANÇA

Tabela A.1- Riscos e segurança dos reagentes utilizados.

Fórmula química	Propriedades		Classificação	Perigos existentes	Segurança	Manuseamento e Armazenamento	Estabilidade e Reatividade
[C ₆ H ₄ -4-C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄ -4-OC ₆ H ₄ -4-SO ₂ C ₆ H ₄ -4-O] n	Forma	Granulado	O produto não requer classificação	Nenhum risco conhecido quando respeitadas as indicações de manuseamento e armazenamento	Usar roupa de proteção, inclusive luvas e óculos	Após o uso de luvas, lavar a pele e aplicar creme hidratante; Proteger contra a humidade; Manter o recipiente bem fechado; Embalagens adequadas de polietileno, alumínio ou aço carbono	Estável em condições normais de armazenamento
	Cor	Amarelo claro/acastanhado					
	pH	-					
	ρ (g/cm ³)	1,20-1,20 (20°C)					
(C ₆ H ₉ NO) n	Forma	Sólido	Irritante	Provoca irritação moderada à pele	Usar roupa de proteção, inclusive luvas e óculos	Depois de manusear, lavar cuidadosamente a pele; manter o recipiente fechado e longe do calor e chamas; Separar de substâncias alcalinas; Embalagens adequadas de aço inox, polietileno ou polipropileno	Estável em condições normais de armazenamento
	Cor	Branco ou amarelado					
	pH	1,16-1,28 (20°C)					
	ρ (g/cm ³)	-					
C ₄ H ₉ NO	P.E (°C)	10000-40000 (25°C)	Tóxico Nocivo	Pode prejudicar o feto; Nocivo se inalado; nocivo em contacto com a pele	Usar roupa de proteção, inclusive luvas, óculos e máscara; trabalhar na hotte	Evitar a formação de vapores/aerossóis; recipiente hermeticamente fechado; manter a 15-25 °C; trabalhar na hotte	As misturas vapor/ar são explosivas sob aquecimento intenso; reações violentas com agentes oxidantes fortes, hidrocarbonetos halogenados e nitratos
	μ (mPa.s)	-					
	Forma	Líquido					
	Cor	Amarelo claro					
	pH	4 (20 °C)					
NaOH	ρ (g/cm ³)	0,94 (20°C)	Corrosivo	Corrosivo para os metais; corrosão cutânea	Usar roupa de proteção, inclusive luvas, óculos e máscara; trabalhar na hotte	Recipiente hermeticamente fechado; trabalhar na hotte	Risco de inflamação ou formação de gases e vapores inflamáveis; reações violentas com composto de amónio, cianetos, substâncias orgânicas inflamáveis, fenóis, metais alcalinos terrosos em pó, ácidos e magnésio
	P.E (°C)	165-166					
	μ (mPa.s)	1,02 (20°C)					
	Forma	Sólido					
	Cor	Branco					
pH	14 (20 °C)						
ρ (g/cm ³)	2,13 (20°C)						
P.E (°C)	1,39						
μ (mPa.s)	-						

H ₂ SO ₄	Forma Cor pH ρ (g/cm ³) P.E (°C) μ (mPa.s)	Líquido Incolor 0,3 (25°C) 1,84 (20°C) - 24 (20°C)	Corrosivo	Corrosivo para os metais; corrosão cutânea	Usar roupa de proteção, inclusive luvas, óculos e máscara; trabalhar na hotte; em contacto com os olhos, lavar com muita água	Recipiente hermeticamente fechado; não usar recipientes metálicos; trabalhar na hotte	Reações violentas com metais alcalinos e alcalinos terrosos, amoníaco, aldeídos, óxidos de fósforo, hidretos, nitratos, permanganatos, solventes orgânicos, cloratos, percloratos e peróxido de hidrogénio
C ₆ H ₅ OH	Forma Cor pH ρ (g/cm ³) P.E (°C) μ (mPa.s)	Sólido cristalino Incolor 5 (20°C) 1,07 (20°C) 181,8 3,44 (50°C)	Tóxico Corrosivo Perigoso para o ambiente aquático Mutagenicidade em células germinativas	Toxicidade aguda por inalação, oral e dérmico; corrosão cutânea	Usar roupa de proteção, inclusive luvas, óculos e máscara; trabalhar na hotte; em contacto com os olhos, lavar com muita água e com a pele lavar com água e sabão	Recipiente hermeticamente fechado; guardar em local arejado e ao abrigo da luz; armazenar longe de calor e chamas; trabalhar na hotte	Temperaturas elevadas podem levar à formação de misturas explosivas; reações exotérmicas com alumínio, aldeídos, halogénios, peróxido de hidrogénio, ácidos fortes, bases fortes e formaldeído; perigo de explosão na presença de nitritos, nitratos, sais de oxoácidos halídricos e compostos peroxidados
C ₄ H ₈ O ₂	Forma Cor pH ρ (g/cm ³) P.E (°C) μ (mPa.s)	Líquido Incolor 6-8 (20°C) 1,03 (20°C) 101,5 1,32 (20°C)	Tóxico Carcinogénico Irritante Inflamável	Irritação ocular; carcinogenicidade; toxicidade do sistema respiratório	Usar roupa de proteção, inclusive luvas, óculos e máscara; trabalhar na hotte; em contacto com os olhos, lavar com muita água; trabalhar na hotte	Recipiente hermeticamente fechado; armazenar em local ventilado; evitar a formação de vapores e aerossóis; manter longe do calor e chamas; trabalhar na hotte	Vapores podem formar misturas explosivas com o ar; reações exotérmicas com oxidantes trióxido de enxofre e ácidos; perigo de explosão com níquel, hidrogénio, ácido nítrico e percloratos

APÊNDICE B – ENSAIOS PRELIMINARES DE FILTRAÇÃO COM MEMBRANA IMPREGNADA DE CARVÃO ATIVADO

Na Figura B.1 está presente a variação do fluxo de água em função da PTM aplicada, para a membrana comercial impregnada com carvão ativado. A partir do declive da reta foi obtido um valor da permeabilidade, L_p , de 14,349 L/m²h. O comportamento do fluxo de permeado de uma solução de lenhina a 60°C, para diferentes pressões ao longo do tempo, encontra-se na Figura B.2, e os valores de rejeição da lenhina na Figura B.3. É de salientar que estes ensaios foram efetuados recolhendo-se um volume fixo de permeado num determinado tempo, daí que os tempos na Figura B.2 e B.3 não estejam concordantes entre si. Para além disso, a membrana não foi limpa a seguir a cada ensaio para cada PTM, tal como é suposto.

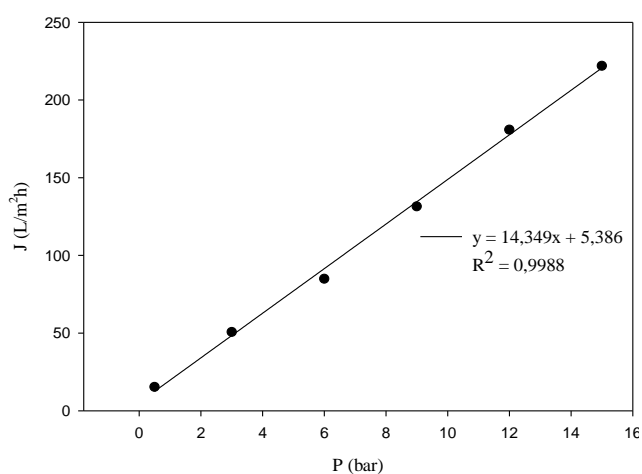


Figura B.1- Variação do fluxo de água destilada ao longo do tempo, para cada PTM, na membrana de NF impregnada com CA.

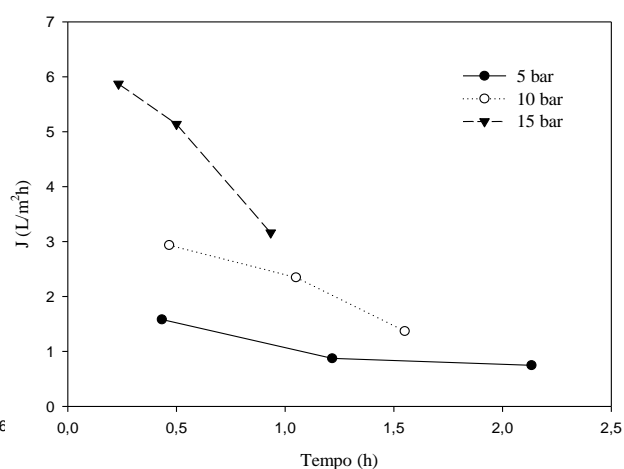


Figura B.2- Comportamento do fluxo de permeado de solução de lenhina, para cada PTM ao longo do tempo, da membrana de NF impregnada com CA.

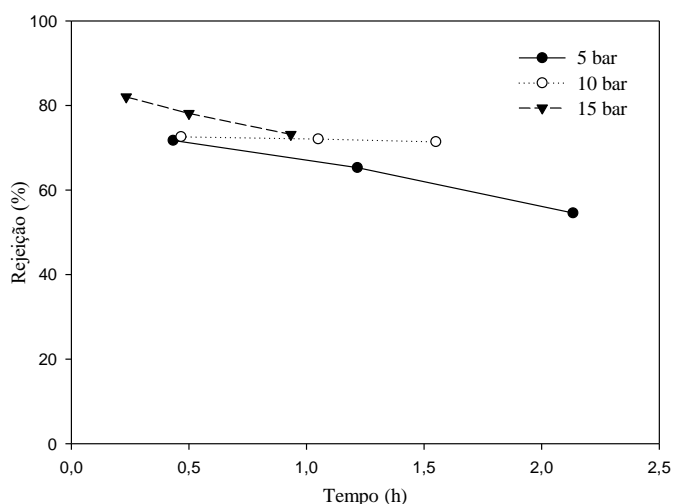


Figura B.3- Composições das frações de permeado de uma solução de lenhina para cada PTM, ao longo do tempo, da membrana comercial de NF impregnada com CA.

APÊNDICE C – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS HEMICELULOSES E LENHINA

Nas secções 4.5.1 e 4.5.2, está presente a metodologia de determinação do teor de hemiceluloses e lenhina, respetivamente, no licor negro *Kraft*. De maneira a converter o valor da absorvência em concentração, foi necessária a realização de duas curvas de calibração, para as hemiceluloses e lenhina, a partir do método espectrofotómetro. Este, é baseado na absorvência da lei de Beer (equação C.1), num dado comprimento de onda:

$$\text{Absorvência} = a \times b \times C \quad (C.1)$$

em que a corresponde à absorvidade em $\text{g.L}^{-1} \text{ cm}$, b a espessura do meio absorvente, 1 cm, e C a concentração correspondente em g.L^{-1} . O espectrofotómetro utilizado foi o V-550 UV/Vis *Spectrophotometer* da JASCO.

Curva de calibração das hemiceluloses

As hemiceluloses foram determinadas em termos de xilose, em mg/L equivalente de xilose, a um comprimento de onda de 480 nm. A curva de calibração correspondente está representada na Figura C.1, e a fórmula de determinação dos açúcares totais na equação C.2. Esta foi desenvolvida através do método fenol-sulfúrico, descrito na secção 4.5.1.

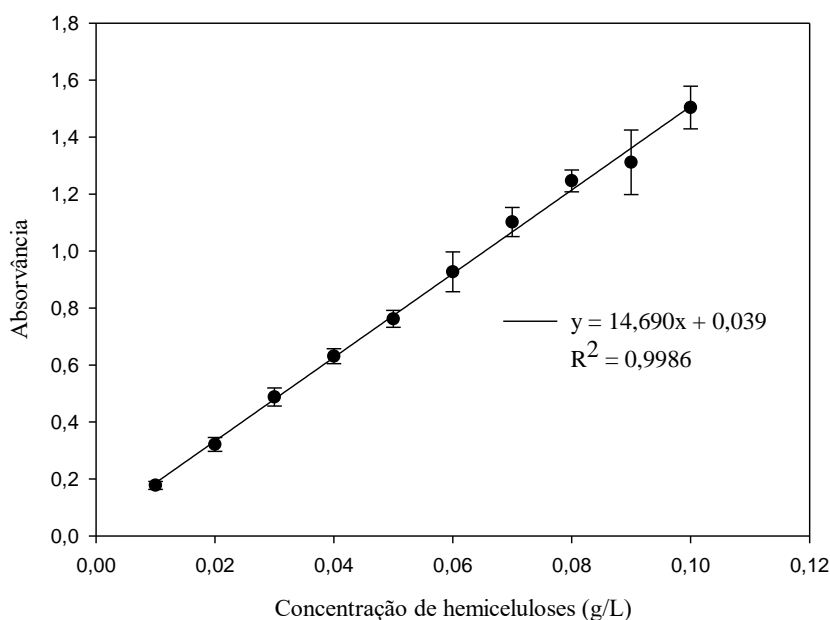


Figura C.1- Curva de calibração das hemiceluloses.

$$\text{Açúcares Totais (g.L}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Absorvência} - 0,039}{14,690}; R^2 = 0,9986 \quad (C.2)$$

Curva de calibração da lenhina

A curva de calibração da lenhina, presente na Figura C.2, foi desenvolvida através do uso de lenhina pura, fornecido pelo RAIZ e obtida através do processo *Lignoboost*. Para tal, pesou-se 10 mg de lenhina pura seguida de uma dissolução com 10 mL de dioxano e 10 mL de NaOH (0,5 M). A partir desta, diluiu-se 4 mL num balão volumétrico de 50 mL, perfazendo-se o restante volume com a solução de NaOH a 0,5 M. Esta solução apresentava uma concentração de 0,08 g/L, tendo sido realizadas sucessivas diluições a partir desta. A equação C.3 é representativa da obtenção da concentração de lenhina a partir da absorvância obtida no espectrofotómetro.

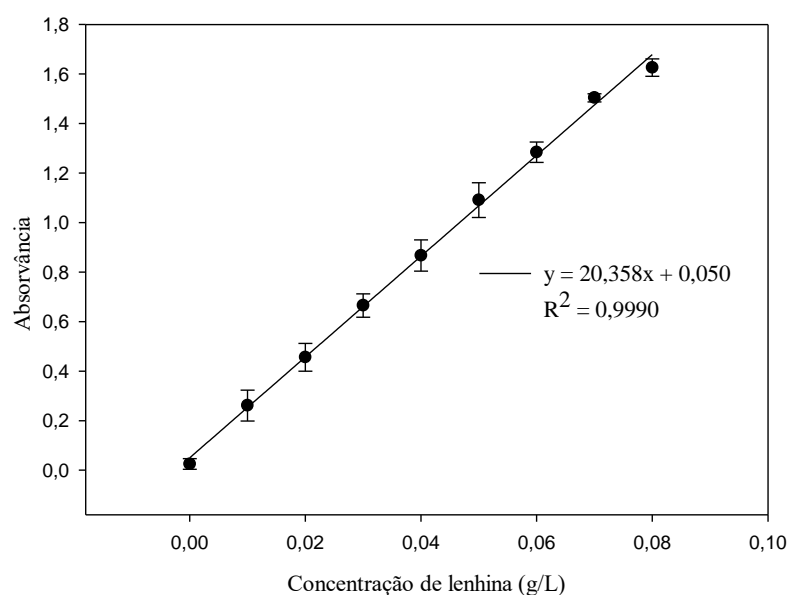


Figura C.2- Curva de calibração da lenhina.

$$\text{Lenhina (g.L}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Absorvância} - 0,050}{20,358}; R^2 = 0,9990 \quad (\text{C.3})$$

APÊNDICE D – ENSAIOS DE FILTRAÇÃO NA MEMBRANA COMERCIAL DE ULTRAFILTRAÇÃO

Na Figura D.1 está presente a variação do fluxo de água em função da PTM aplicada, para a membrana comercial de ultrafiltração. A partir do declive da reta foi obtido um valor da permeabilidade, L_P , de $39,292 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. O comportamento do fluxo de permeado de uma amostra de LN a 60°C , para uma pressão de 4 bar, ao longo do tempo, encontra-se na Figura D.2. Aqui, é visível um decaimento inicial no fluxo de permeado, tal como aconteceu nas membranas de NF.

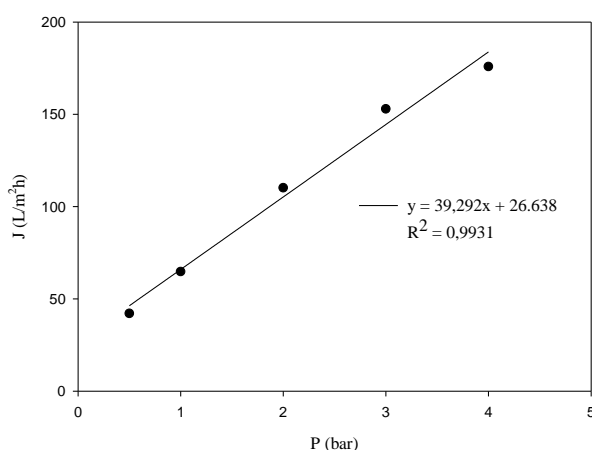


Figura D.1- Variação do fluxo de água destilada ao longo do tempo, para cada PTM, na membrana comercial de UF.

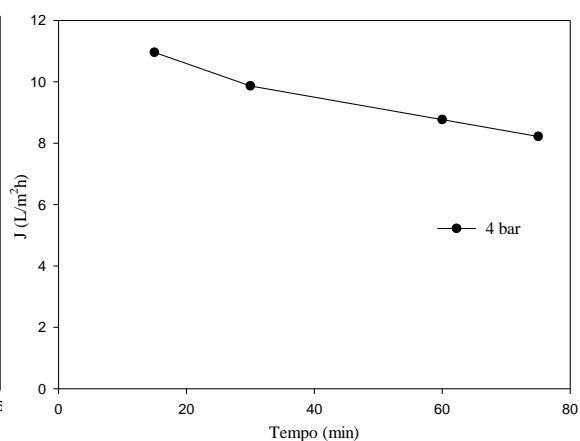


Figura D.2- Comportamento do fluxo de permeado de LN para uma PTM de 4 bar, ao longo do tempo, da membrana comercial de UF.

Por último, na Figura D.3, é possível observar os valores de rejeição da lenhina e hemiceluloses.

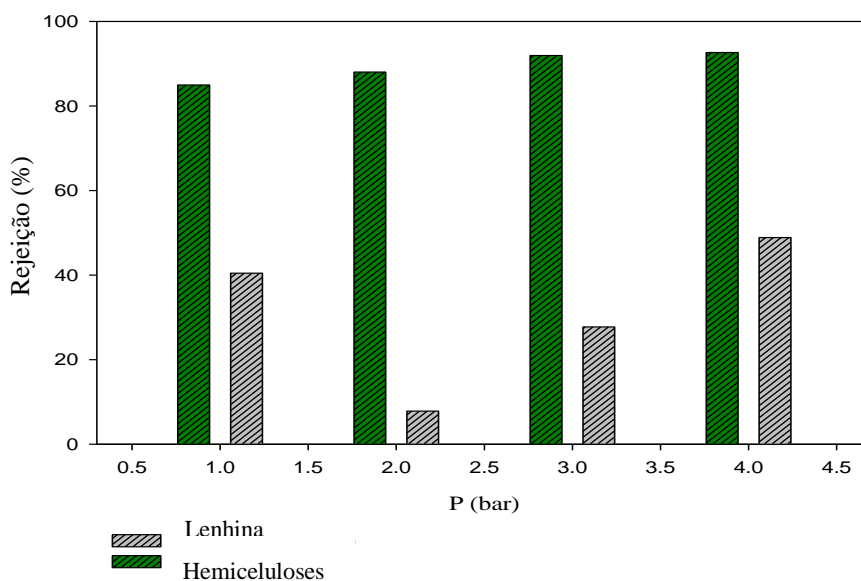


Figura D.3- Rejeição da lenhina e hemiceluloses para a membrana comercial de UF, para diferentes pressões.