

Purificação e Fracionamento de Concentrados de Hemiceluloses Obtidos por Ultrafiltração

Felipe Farina da Silva

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadores: Prof.^a Doutora Ana Maria de Figueiredo Brites Alves (IST)

Eng. António Paulo Mendes de Sousa (RAIZ)

Co-Orientadora: Prof.^a Doutora Maria de Lurdes dos Santos Serrano (IST)

Júri

Presidente: Prof. Doutor José Madeira Lopes

Orientadora: Prof.^a Doutora Ana Maria de Figueiredo Brites Alves (IST)

Vogal: Prof.^a Doutora Maria Cristina de Carvalho Silva Fernandes (IST)

Dezembro 2015

Agradecimentos

Esta dissertação de mestrado não seria possível sem a ajuda de pessoas que estiveram presentes comigo nesta jornada.

Começando pela minha orientadora Prof.^a Doutora Ana Maria Alves, gostaria de agradecer pela oportunidade que me foi dada e por toda a ajuda ao longo do trabalho. A amizade e o ambiente criado fizeram com que tudo fosse facilitado. Aprendi muito durante todo este período.

À minha co-orientadora Prof.^a Doutora Maria de Lurdes Serrano, que muito me ensinou. Obrigado pela ajuda durante a elaboração desta dissertação e mais do que isso, pela amizade e confiança depositada em mim. Obrigado também por me ajudar no momento mais delicado durante este trabalho, sem a oportunidade da bolsa de estudos, tudo seria muito mais difícil.

Ao RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e do Papel, nomeadamente, Engenheiro António Mendes de Souza, pela disponibilidade sempre demonstrada.

À Prof.^a Doutora Joana Neiva Correia, pela disponibilização do laboratório e de equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos Adriano e Enio, sempre presentes no meu dia-a-dia e que me ajudaram indiretamente com elevadas doses de bom humor.

Aos meus amigos e colegas Diogo, Flávio, Raquel, Daniela e Lucélia pelos bons momentos passados juntos durante este percurso académico.

Ao meu grande amigo Quim, o meu mentor no mundo não científico.

À Ana Marques, sempre disposta a ajudar, transmitindo a sua experiência e suporte em muitos momentos durante o trabalho.

À Maria, por todo o apoio, carinho e a paciência que tem comigo. Sua paz de espírito sempre trouxe harmonia aos dias mais stressantes.

Aos meus amados pais, Márcia e Agmar, por todo o sacrifício e esforço durante estes anos para que eu pudesse chegar até aqui. Não existem palavras para demonstrar minha gratidão. Sem eles nada disso seria possível.

Resumo

A incerteza que se tem em relação à evolução do consumo futuro de papel faz com que seja cada vez mais atraente o desenvolvimento de um processo economicamente viável para a obtenção de produtos de valor acrescentado, a partir da pasta de celulose, que seja capaz de responder a possíveis variações negativas na indústria de papel e desta forma escoar possíveis excessos de pasta produzida que não seja destinada a fabricação de papel. Esta alternativa pode passar pela produção de xilanas a partir da pasta de *kraft*. A grande variedade em termos de aplicações destas hemiceluloses tornam sua produção muito atraente. As xilanas podem ser facilmente extraídas a partir da pasta de papel recorrendo a extração com NaOH, de onde se obtém um filtrado alcalino rico em xilanas.

Este trabalho teve como principal objetivo estudar as mais-valias criadas no processo de isolamento das xilanas pela implementação de um processo de concentração prévio do filtrado alcalino rico em xilanas, obtido a partir da pasta kraft, por ultrafiltração, que antecede a precipitação. A aferição do processo de concentração por UF combinado com a precipitação por anti-solventes foi realizada com base em dados de referência relativos ao isolamento direto, por precipitação, das xilanas dissolvidas no filtrado alcalino.

A membrana utilizada na etapa de concentração, UFX5pHt, apresentou um fluxo médio de 30 L/h.m² para as condições ótimas de velocidade (1 m.s⁻¹) e pressão (6 bar) determinadas a partir de ensaios paramétricos à temperatura ambiente. Observou-se uma diminuição no fluxo de permeação para todos os ensaios de concentração.

As xilanas foram isoladas a partir do concentrado da UF por precipitação com adição de dois tipos de anti-solventes: HNO₃ (7,5 N) (onde ocorre uma neutralização) e metanol a diferentes volumes (20, 30 e 50%). Devido a impurezas presentes nos precipitados recorreu-se à lavagem destes com dois métodos distintos. O primeiro foi a lavagem com água, para o qual se obtiveram produtos com elevados graus de pureza, independente do antisolvente utilizado no isolamento. A lavagem com metanol, outra opção estudada, conduziu a produtos de alta pureza para xilanas isoladas por neutralização com HNO₃. O mesmo não se verificou no caso em que se recorreu a precipitações por adição de metanol, tendo sido obtido, nestes casos, produtos com baixa pureza (em média 71%).

Com a concentração por ultrafiltração foi possível estimar uma redução de ≈ 61% no consumo de ácido nítrico na precipitação. Houve também uma melhoria notável no desempenho da lavagem com metanol dos precipitados obtidos por neutralização do concentrado com HNO₃ devido ao menor teor de hidróxido de sódio no concentrado.

Os pesos moleculares das xilanas isoladas foram determinados por SEC estando compreendidos entre 24100 e 31000 Da, notando-se maiores pesos moleculares consoante a diminuição do teor de metanol utilizado na precipitação.

Palavras-chave: Xilanas, hemiceluloses, SEC, Eucalyptus Globulus, ultrafiltração, precipitação

Abstract

The uncertainty about the future evolution of the paper consumption suggests the necessity of the development of a new process that would produce value-added products using *kraft* wood pulp, the raw material from the paper industry. This would be an alternative way to use the possible excess of this material, created by a negative variation in the paper production. A possible alternative is the production of xylans from the kraft pulp. The fabrication of these hemicelluloses is interesting because of its large applicability in many industrial fields. Xylans can be easily extracted from kraft pulp with a NaOH solution, from which an alkaline filtrate rich in xylans is obtained.

In this work the principal goal was the analysis of the advantages achieved by implementation of a process of concentration through ultrafiltration from the alkaline filtrate rich in xylans, before proceeding to their isolation. These advantages were shown by comparison with the reference data obtained from immediate isolation of the xylans dissolved in the alkaline filtrate.

The membrane used in the concentration step, UFX5pHt (MWCO = 5 kDa), showed an average flux of 30 L/h.m² for perfect conditions of speed (1 m.s⁻¹) and of pressure (6 bar), determined by parametric tests at room temperature. A decrease in the flux of the permeate was observed in all concentration tests.

The xylans were isolated from the concentrate using two different methods: neutralization with HNO₃ (7,5 N), and precipitation with different volumes of methanol (20, 30, and 50%). Due to impurities in the precipitates, two different methods of washing were applied. The first method was the washing with water, which resulted in highly pure products, regardless of the antisolvent used in the isolation process. The second method, washing with methanol, resulted in products of high purity only when the xylans were isolated by neutralization with HNO₃. On the other hand, when precipitation with methanol was used, products of low purity were obtained.

With concentration by ultrafiltration it was possible to estimate a reduction of $\approx 61\%$ in the consumption of nitric acid for the precipitation. There was also a noticeable improvement in the performance of the washing with methanol for the precipitates obtained by neutralization of the concentrate with HNO₃, due to a lower level of sodium hydroxide in the concentrate.

The molecular weights of the obtained xylans were determined by SEC and measured between 24100 and 31000 Da. Higher values were obtained for lower amounts of methanol in the precipitation.

keywords: Xylans, hemicelluloses, SEC, Eucalyptus Globulus, ultrafiltration, precipitation, bleached kraft pulp

Índice

| | | |
|-------|---|----|
| 1. | Introdução | 1 |
| 1.1 | Justificação do Projeto | 1 |
| 1.2 | Objetivo..... | 2 |
| 1.3 | Metodologia | 2 |
| 1.4 | Contexto | 2 |
| 1.5 | Matéria-prima - Produção de Polpa de papel..... | 3 |
| 1.5.1 | Processo Kraft | 3 |
| 1.6 | Produto final – Xilanas..... | 5 |
| 1.6.1 | Hemiceluloses | 5 |
| 2. | Processos com membranas..... | 8 |
| 2.1 | Breve Introdução sobre os Processos de separação com Membranas | 8 |
| 2.2 | Classificação das membranas..... | 9 |
| 2.2.1 | Classificação morfológica..... | 9 |
| 2.2.2 | Classificação Química | 10 |
| 2.2.3 | Configurações modulares..... | 10 |
| 2.3 | Processos conduzidos pela diferença de pressão | 12 |
| 2.3.1 | Ultrafiltração..... | 13 |
| 2.3.2 | Nanofiltração..... | 13 |
| 2.3.3 | Caracterização das membranas..... | 14 |
| 2.4 | Fenómenos envolvidos nos Processos de Separação com Membranas por diferença de pressão..... | 15 |
| 2.4.1 | Polarização por Concentração | 15 |
| 2.4.2 | Fouling | 16 |
| 2.5 | Modelação dos processos de separação por membranas em estado estacionário | 17 |
| 2.5.1 | Modelo das Resistências em Série | 17 |
| 2.5.2 | Modelo do Poro | 18 |
| 2.5.3 | Modelo da pressão osmótica..... | 18 |
| 2.6 | Modos de Operação | 18 |
| 2.6.1 | Separação, concentração e purificação | 18 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.6.2 | Diafiltração..... | 19 |
| 3. | Revisão bibliográfica | 21 |
| 3.1 | Processo de extração das hemiceluloses | 21 |
| 3.2 | Tratamento do filtrado resultante da extração..... | 21 |
| 3.2.1 | Precipitação e lavagem | 21 |
| 3.3 | Processos de separação com membranas no isolamento de hemiceluloses | 22 |
| 3.3.1 | Ultrafiltração e Diafiltração | 23 |
| 3.3.2 | Nanofiltração..... | 25 |
| 3.3.3 | Influência da temperatura e viscosidade no fluxo de permeação | 27 |
| 3.3.4 | Precipitação e isolamento das hemiceluloses contidas nos concentrados dos PSM | 27 |
| 3.4 | Métodos Analíticos | 28 |
| 3.4.1 | Pesos moleculares das xilanas | 28 |
| 4. | Materiais e Métodos | 30 |
| 4.1 | Matéria-prima..... | 30 |
| 4.2 | Membranas..... | 30 |
| 4.2.1 | Características da instalação de membranas | 30 |
| 4.2.2 | Metodologia Aplicada nos processos de separação com Membranas | 31 |
| 4.3 | Descrição do processo proposto para a obtenção de xilanas | 33 |
| 4.3.1 | Extração..... | 34 |
| 4.3.2 | Concentração por UF e NF | 34 |
| 4.3.3 | Precipitação do concentrado da ultrafiltração | 34 |
| 4.3.4 | Lavagem com água | 35 |
| 4.3.5 | Secagem do produto final..... | 35 |
| 4.4 | Métodos analíticos..... | 35 |
| 4.4.1 | Análise de cinzas..... | 35 |
| 4.4.2 | Análise de Infravermelhos | 36 |
| 4.4.3 | Carbono Orgânico Total | 36 |
| 4.4.4 | Determinação dos pesos moleculares | 36 |
| 5. | Resultados e discussão | 38 |
| 5.1 | Aferição dos dados de referência..... | 38 |
| 5.1.1 | Confirmação do baixo teor de cinzas na precipitação com HNO ₃ | 38 |

| | | |
|-------|--|----|
| 5.1.2 | Consumo HNO ₃ gasto na precipitação..... | 40 |
| 5.1.3 | Volume de metanol utilizado na lavagem vs eliminação de sais do precipitado | 40 |
| 5.1.4 | Quantidade de FTQ necessário para cada grama de precipitado seco orgânico..... | 42 |
| 5.2 | Tratamento do Filtrado tal e qual por Ultrafiltração | 42 |
| 5.2.1 | Degradação das xilanas no Filtrado tal e qual | 43 |
| 5.2.2 | Permeabilidade Hidráulica da Membrana UFX5pHt | 43 |
| 5.2.3 | Ensaio Paramétricos..... | 44 |
| 5.2.4 | Ensaio de Concentração (C) e Concentração seguido de Diafiltração (DF)..... | 45 |
| 5.2.5 | Coeficiente de rejeição da membrana ao Carbono Orgânico Total | 48 |
| 5.2.6 | Recuperação da membrana | 49 |
| 5.3 | Purificação, por Nanofiltração, do Permeado obtido na Ultrafiltração | 50 |
| 5.3.1 | Ensaio de determinação da permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração .. | 51 |
| 5.3.2 | Ensaio Paramétricos..... | 51 |
| 5.3.3 | Ensaio de nanofiltração para purificação do permeado da ultrafiltração | 52 |
| 5.3.4 | Rejeição da membrana de nanofiltração ao carbono orgânico..... | 53 |
| 5.3.5 | Rejeição da membrana ao hidróxido de sódio | 54 |
| 5.3.6 | Recuperação da solução de NaOH..... | 54 |
| 5.4 | Tratamento dos concentrados obtidos por Ultrafiltração | 55 |
| 5.4.1 | Precipitação e lavagem | 55 |
| 5.5 | Métodos Analíticos | 63 |
| 5.5.1 | Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR)..... | 63 |
| 5.5.2 | Peso molecular das xilanas isoladas..... | 67 |
| 5.5.3 | Carbono Orgânico Total | 70 |
| 5.6 | Comparação entre a obtenção de xilanas com e sem concentração por ultrafiltração | 70 |
| 5.6.1 | Consumo de HNO ₃ para precipitação | 71 |
| 5.6.2 | Filtrado tal e qual vs concentrado da ultrafiltração | 71 |
| 5.6.3 | Influência do metanol de lavagem na pureza dos precipitados ácidos | 72 |
| 5.6.4 | Economia no consumo do metanol usado na precipitação de um concentrado da UF | 73 |
| 6. | Conclusões e Perspetivas de trabalho futuro | 74 |
| 7. | Referências bibliográficas | 77 |
| 8. | Anexos | 81 |

| | | |
|-----|---|----|
| 8.1 | Anexo 1. Massas Pesadas para extração | 81 |
| 8.2 | Anexo 2. Massas das diferentes correntes nos ensaios de concentração por ultra e nanofiltração..... | 81 |
| 8.3 | Anexo 3. Resultados de COT para as diferentes correntes..... | 82 |
| 8.4 | Anexo 4. Relação linear entre a concentração de COT no permeado e na alimentação dos ensaios..... | 82 |
| 8.5 | Anexo 5. Pesos moleculares nos diferentes ensaios e tipos de precipitação. | 83 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1. Vantagens e Desvantagens do processo kraft (Carvalho, 1999). | 5 |
| Tabela 2.1. Processos com Membranas mais significativos (Rautenbach, 1989; Schafer et al., 2005). 9 | |
| Tabela 3.1. Valores de pesos moleculares das xilanas encontrados na literatura. | 29 |
| Tabela 4.1 Características da matéria-prima. | 30 |
| Tabela 4.2 Membranas Testadas..... | 30 |
| Tabela 4.3 Condições operatórias utilizadas nos ensaios de UF e NF. | 31 |
| Tabela 5.1 Dados gerais dos ensaios de referência..... | 39 |
| Tabela 5.2 Velocidade de degradação das xilanas em NaOH. | 43 |
| Tabela 5.3 Características dos ensaios realizados nos processos de membranas. | 45 |
| Tabela 5.4 Coeficientes de rejeição nos diferentes ensaios de UF. | 49 |
| Tabela 5.5 Valores de PWP para cada ensaio e recuperação da membrana por lavagem química. .. | 50 |
| Tabela 5.6 Coeficiente de rejeição da membrana MPF-34 ao carbono orgânico total..... | 53 |
| Tabela 5.7 Coeficiente de Rejeição da membrana MPF-34 ao hidróxido de sódio..... | 54 |
| Tabela 5.8 Distribuição do NaOH nas correntes de UF e NF. | 54 |
| Tabela 5.9 Dados gerais dos ensaios de Concentração. | 56 |
| Tabela 5.10 Quantidade de água gasta nas lavagens por grama de precipitado seco nos diferentes tipos de ensaios..... | 59 |
| Tabela 5.11 Quantidade de Concentrado da UF necessário para cada grama de precipitado seco orgânico..... | 60 |
| Tabela 5.12 Tipos de ligações encontradas nos espectros analisados..... | 64 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Esquema do processo kraft para a obtenção da pasta de papel. | 4 |
| Figura 1.2 Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses (Morais et al., 2005). | 6 |
| Figura 1.3 Estrutura química parcial das O-acetil-4-Metilglucurono-xilana (Magaton et al., 2008). | 6 |
| Figura 2.1 Esquema de funcionamento de uma membrana. (Mulder (1997) citado em Carvalho (2008)) | 8 |
| Figura 2.2 Tipos de configurações de membranas: (a) tipo plano, (b) espiral, (c) tubulares, (d) fibras ocas. | 11 |
| Figura 2.3 Processos com membranas conduzidos por diferença de pressão. | 12 |
| Figura 2.4 Número de publicações de UF, OI, NF entre 1992-2002 (Schafer et al., 2005). | 13 |
| Figura 2.5 Perfil de concentração em estado estacionário - Polarização de concentração (Habert et al., 2006). | 15 |
| Figura 2.6 Modo de operação para ensaio de concentração em modo descontínuo, sendo Q_r o caudal de concentrado que é recirculado e Q_p o caudal de permeado que é removido. | 19 |
| Figura 4.1 Módulo de Membranas Labstak M20. | 31 |
| Figura 4.2 Esquemática do processo proposto para a obtenção de xilanas. | 33 |
| Figura 5.1 Consumo de ácido (HNO_3 , 7,5 N) em função da quantidade de matéria orgânica de precipitado obtido. | 40 |
| Figura 5.2 Influência do volume de metanol utilizado na lavagem em relação a pureza do produto final obtido para FTQ precipitado com HNO_3 | 41 |
| Figura 5.3 Quantidades de FTQ necessárias para obter-se um grama de precipitado seco orgânico para os diferentes ensaios. | 42 |
| Figura 5.4 Membrana UFX5pHt: Fluxo de permeação da água pura (J_w) em função da pressão imposta. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 1,1\text{ m/s}$ | 44 |
| Figura 5.5 Membrana UFX5pHt: Fluxo de permeação J vs. ΔP (bar), para diferentes velocidades. Ensaio paramétrico a $25\text{ }^\circ\text{C}$, e uma carga de alimentação de 1350 g de FTQ. | 44 |
| Figura 5.6 Membrana UFX5pHt: Fluxo de Permeação vs. Tempo. Ensaio 1, 2, 7 e 9, $FC = 3,6$, $T = 25$ $^\circ\text{C}$, $\Delta P = 6\text{ bar}$, $v = 1\text{ m/s}$ | 46 |
| Figura 5.7 Membrana UFX5pHt: J VS. Tempo. Ensaio 3 e 6, $FC = 3,6$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta P = 6\text{ bar}$, $v = 1$ m/s | 47 |
| Figura 5.8 Membrana UFX5pHt: J vs. Tempo. Ensaio 4 e 5, $FC = 4,6$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta P = 6\text{ bar}$, $v = 1\text{ m/s}$ | 48 |
| Figura 5.9 Membrana MPF-34: J_w VS. ΔP (bar). Ensaio de Permeabilidade hidráulica, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $v =$ $1,1\text{ m/s}$ | 51 |
| Figura 5.10 Membrana MPF-34: Ensaio paramétrico, J vs. ΔP (bar), $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, Carga de alimentação na instalação: 2263,2 g de Permeado da UF. | 52 |
| Figura 5.11 Membrana MPF-34: Ensaio de Purificação por concentração do Permeado da UF, J vs. Tempo (min), $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta P = 25\text{ bar}$, $v = 1\text{ m/s}$, Carga de alimentação: 2263,2 g de Permeado da UF Ensaio 9. | 53 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.12 Consumo de ácido nítrico utilizado na precipitação das xilanas presentes num concentrado da UF. | 57 |
| Figura 5.13 Influência do volume de metanol de lavagem na pureza do precipitado (pp). | 58 |
| Figura 5.14 Suspensão obtida após precipitação ácida das xilanas - “papa”. Ensaio 4. | 61 |
| Figura 5.15 Sobrenadantes obtidos após 1ª centrifugação dos precipitados. a) Metanol 20% b) Metanol 30%. | 62 |
| Figura 5.16 Diferenças entre as xilanas isoladas. | 63 |
| Figura 5.17 Análise aos permeados. Permeado UF (Azul), Permeado DF (Preto), Permeado NF (Verde), Concentrado NF (Vermelho), Água (Rosa), Nitrato de Sódio (Azul claro). | 64 |
| Figura 5.18 Análise de infravermelhos das xilanas precipitadas com HNO ₃ . Influência da lavagem. Xilana comercial (verde). Ensaio 1-Lavagem com água (preto), Ensaio 2- Lavagem com Metanol (vermelho)..... | 65 |
| Figura 5.19 Comparação dos espectros de amostras precipitadas com Metanol. Ensaio 6 -Precipitado metanol 20% lavado com metanol (vermelho), Ensaio 6 Precipitado metanol 20% lavado com água (preto), Ensaio 6 -Precipitado metanol 50% lavado com água (verde). | 66 |
| Figura 5.20 Comparação dos espectros entre xilanas obtidas a partir de um FTQ e de um Concentrado. Ensaio 5 – FTQ (preto), Ensaio 5 – Concentrado (vermelho). | 67 |
| Figura 5.21 Cromatogramas das xilanas isoladas a partir do FTQ do ensaio 7 (esquerda) e do concentrado do ensaio 5 (direita). | 69 |
| Figura 5.22 Cromatogramas de xilanas precipitadas com diferentes volumes de metanol e lavadas com água. a) Metanol 20%, b) Metanol 30%, c) Metanol 50%. | 69 |
| Figura 5.23 Consumo de ácido nítrico quando se atua sobre um FTQ (primeira barra) e sobre um concentrado por UF. | 71 |
| Figura 5.24 Diferença da quantidade de xilana isolada a partir de um FTQ ou um Concentrado. | 72 |
| Figura 5.25 Metanol de lavagem vs pureza para precipitados ácidos. | 73 |

Lista de abreviaturas e Nomenclatura

| Abreviatura | Descrição | Abreviatura | Descrição |
|------------------------------------|--|---------------------------|--|
| HMF | Hidroximetilfurfural | R_{total} | Resistência total |
| FTQ | Filtrado tal e qual | R_a | Resistência da adsorção |
| UF | Ultrafiltração | R_p | Resistência do entupimento dos poros |
| NaOH | Hidróxido de sódio | R_G | Resistência da camada de gel |
| HNO₃ | Ácido nítrico | R_{pc} | Resistência da polarização de concentração |
| MWCO | Molecular weight cut-off | R_c | Resistência da formação de bolo |
| PSM | Processos de separação com membranas | Δπ | Gradiente de pressão osmótica |
| CA | Acetato de celulose | FC | Fator de concentração |
| NF | Nanofiltração | V_F | Volume inicial da alimentação |
| OI | Osmose inversa | V_c | Volume de concentrado |
| MF | Microfiltração | V_p | Volume de permeado recuperado |
| NaCl | Cloreto de Sódio | Q_r | Caudal de concentrado recirculado |
| PWP | Pure Water Permeability | Q_p | Caudal de permeado removido |
| L_p | Permeabilidade hidráulica da membrana | DF | Diafiltração |
| J_w | Fluxo de permeação da água pura | KOH | Hidróxido de potássio |
| ΔP | Gradiente de Pressão | P | Pressão |
| μ_w | Viscosidade da água | T | Temperatura |
| R_M | Resistência intrínseca da membrana | v | Velocidade |
| f | Coefficiente de rejeição | PTFE | Politetrafluoretileno |
| C_p | Concentração do soluto no permeado | O₂ | Oxigênio |
| C_o | Concentração do soluto na alimentação | SEC | Size exclusion chromatography |
| C_m | Concentração do soluto na membrana | LiBr | Brometo de Lítio |
| J_d | Movimento difusivo | LiCl | Cloreto de lítio |
| J | Fluxo de permeação | DMSO | Dimetilsulfóxido |
| k | Coefficiente de transferência de massa | H₂O | Água |
| f_A' | Fator de rejeição intrínseco | Mw | Peso molecular médio |
| Sh | Número de Sherwood | DMA | Dimetilacetamida |
| ΔP | Pressão aplicada | °SR | Schopper Riegler |
| HPLC | High Performance Liquid Chromatograph | COT | Carbono orgânico total |
| H₂SO₄ | Ácido sulfúrico | ISQ | Instituto de Soldadura e Qualidade |
| HCl | Ácido clorídrico | FTIR | Fourier Transform Infrared Spectroscopy |
| HCOOH | Ácido fórmico | MeOH | Metanol |
| MetOH | Metanol | CH₃COOH | Etanol |
| pp | Precipitado | H | Humidade |

1. Introdução

1.1 Justificação do Projeto

A força motriz desta investigação está relacionada com duas fontes de interesse distintas. Primeiramente, tem-se a incerteza relativa ao consumo futuro de papel. Estudos indicam que houve de fato uma diminuição do consumo de papel nos últimos anos na maioria dos países do norte do globo, possivelmente decorrente do aumento da tecnologia e do uso de ficheiros em formato digital. Por outro lado, o consumo de papel em países de economias emergentes, como a China, tem aumentado, fazendo com que se torne ainda mais difícil estimar uma tendência realista da evolução dos mercados e respetiva variação na produção global futura, sem se ter um conhecimento exato de como a evolução tecnológica irá interferir nesses mercados de consumo (Hetemäki, 2013). Com todas essas incertezas, desenvolver um processo economicamente viável para a obtenção de produtos de valor acrescentado a partir da pasta de papel, como as xilanas, é extremamente importante para que se tenha uma alternativa que possa responder a possíveis variações negativas no consumo futuro de papel e dessa forma escoar possíveis excessos de pasta. De entre as possíveis aplicações para as xilanas, pode-se citar, por exemplo:

- A produção de etanol a partir da hidrólise das pentosanas para pentoses (xilose e arabinose).
- Produção de hidroximetilfurfural (HMF)
- Produção de xilitol
- Produção de furfural

As hemiceluloses também podem ser convertidas em biopolímeros com aplicações muito variadas, como modificadores de viscosidade e embalagens alimentares. Ainda há na literatura referências de estudos para aplicações de hemiceluloses com intuítos medicinais, no tratamento de úlceras, tosse, tumores e para fins de estimulação ao sistema imunitário (Peng, 2012; Peng et al., 2012).

Numa segunda abordagem, a produção de xilanas isoladas pode ser também interessante para as próprias indústrias de papel relativamente ao seu consumo in loco, uma vez que a utilização das xilanas no processo produtivo do papel pode conferir a este melhores propriedades, por exemplo o aumento na resistência à tração do papel, que é um fator muito importante na qualidade do papel (Kabel et al., 2007; Manfredi et al., 2012).

Tendo em conta essas oportunidades de mercado, graças às variadas aplicações das xilanas, juntamente com o avanço das novas tecnologias e o desenvolvimento de novos materiais, a introdução de um processo de separação por membranas após a extração das xilanas, a partir da pasta, é um interessante elemento de estudo. Recorrendo aos processos de membranas é possível não só melhorar a qualidade do produto final que se pretende obter, mas também reutilizar os reagentes utilizados no processo, sendo esse um fator de grande impacto tanto em termos económicos como ambientais.

1.2 Objetivo

O principal objetivo deste trabalho é estudar e otimizar a aplicação de processos de separação com membranas ao isolamento das hemiceluloses (xilanas) contidas na pasta de papel obtida pelo processo “Kraft”. Este estudo inclui as etapas que vão desde a obtenção da matéria-prima a alimentar às membranas (filtrado tal e qual, aqui designado por FTQ), até à obtenção do pó purificado, que constitui o produto final – xilanas, recorrendo à técnica de precipitação com anti-solventes (agentes da precipitação).

1.3 Metodologia

Para atingir o objetivo proposto foram incluídas, neste estudo, as seguintes etapas:

- Extração alcalina das xilanas contidas na pasta de papel obtendo-se o FTQ.
- Concentração, por ultrafiltração (UF), do FTQ.
- Precipitação, a partir da neutralização do concentrado com ácido ou por adição de álcool, das xilanas obtidas no concentrado da UF.
- Lavagem e secagem do precipitado ácido ou alcoólico.
- Caracterização do produto final recorrendo a diferentes métodos analíticos.

No final deste estudo, espera-se poder dar respostas a questões relativas à pureza do permeado obtido no processo de ultrafiltração, à pureza do produto final (xilana seca) e à possibilidade de recuperação e reutilização do NaOH, usado na extração alcalina. Uma análise da viabilidade, em termos económicos, do processo estudado será também efetuada.

1.4 Contexto

O estudo aqui efetuado surge no contexto de dois trabalhos anteriores, focando um deles a precipitação do FTQ e lavagem do precipitado (Marques, 2014) e o outro a concentração, por ultrafiltração, do FTQ (Serigado, 2014). Devido a grandes limitações experimentais, em que os resultados experimentais anteriormente obtidos foram em escasso número, sobretudo no que diz respeito aos da concentração por UF, no trabalho agora desenvolvido, são devidamente aprofundados e completados na procura de novas alternativas para a obtenção de xilanas de mais elevado grau de pureza, com menor consumo do agente precipitante.

Tal como no trabalho apresentado por Marques em 2014, também aqui o isolamento das xilanas foi realizado a partir do FTQ obtido por extração alcalina da pasta Kraft em idênticas, condições às aí utilizadas. Nos estudos desenvolvidos na referência citada, recorreu-se a diferentes tipos de ácidos e álcoois como agentes de precipitação, tendo-se concluído ser o HNO₃ e o Metanol, respetivamente, o ácido e o álcool ensaiados como melhores resultados. De igual modo foram aplicados diferentes métodos de lavagem.

Assim, neste trabalho a precipitação das xilanas foi conseguida pela utilização daqueles dois anti-solventes, em condições similares, procedendo-se de igual modo à lavagem do precipitado com os métodos aí descritos. Numa fase inicial procurou-se obter informação adicional há já existente, para a precipitação do FTQ (Marques, 2014), tendo como objetivo não só a confirmação de algumas das

conclusões aí obtidas e torná-las mais representativas, mas também colmatar alguns aspetos relacionados com a lavagem dos precipitados, nomeadamente no que se refere às quantidades de solventes consumidas na lavagem.

Os resultados retirados da totalidade dos ensaios, anteriores e atuais, foram adotados como referência para os obtidos no estudo da precipitação a partir do concentrado da UF, de modo a ser possível comparar a influência da utilização das membranas no processo global de obtenção das xilanas. Neste contexto a quantidade de álcool e de ácido consumidos no processo de precipitação (obtenção) das xilanas são parâmetros de aferição aplicados na comparação referida.

Relativamente à lavagem do precipitado, que no trabalho mencionado é feita com a adição de metanol, 10 ml por 3 vezes intervaladas por centrifugação e separação do sobrenadante, ou de água (numa quantidade que leve a pH neutro para precipitações com metanol ou à condutividade da água para a precipitação com HNO₃), e que tem como objetivo a purificação do produto final, pretende-se avaliar os consumos de metanol e de água gastos na obtenção xilanas de elevado grau de pureza e compará-los com os respetivos dados de referência.

No que diz respeito aos estudos empreendidos por Serigado em 2014, no âmbito da aplicação de processos de separação por membranas na concentração prévia do FTQ, foram realizados ensaios de concentração e diafiltração com membranas de diferentes cut-off, sendo que, algumas membranas foram logo descartadas devido aos baixos fluxos obtidos. O compromisso entre o fluxo de permeação e a rejeição da membrana é um ponto-chave desse processo. A membrana anteriormente estudada tinha um “cut-off” (MWCO) de 2 kDa. A decisão de escolher um MWCO tão baixo foi tomada tendo como objetivo a obtenção de um permeado puro que pudesse ser diretamente reciclado ao processo. Os baixos fluxos de permeação atingidos com a membrana de 2 kDa fizeram com que na proposta atual de trabalho fosse dado enfoque a uma membrana de maior MWCO (cut-off 5 kDa). Desta forma é esperado obter maiores fluxos de permeação, mesmo para elevados fatores de concentração, de maneira a criar um processo mais atrativo em termos económicos.

1.5 Matéria-prima - Produção de Polpa de papel

Para que se obtenha a pasta de papel é necessário recorrer à separação das frações lignocelulósicas da madeira. Essa separação pode ser realizada a partir de diferentes processos:

- Processos Mecânicos
- Processos Físicos
- Processos Biotecnológicos
- Processos Químicos

Entre os processos possíveis, será sucintamente descrito o processo químico denominado processo *kraft*, uma vez que a matéria-prima utilizada neste trabalho é resultante do mesmo.

1.5.1 Processo Kraft

O processo *kraft*, também conhecido como processo ao sulfato, está inserido no grupo dos processos químicos e é um dos mais utilizados e conhecidos no mundo na produção de pasta de papel.

Tendo como ponto de partida a madeira, esse processo ocorre de acordo com os seguintes passos: descascamento, picagem, classificação, cozimento, depuração, branqueamento e recuperação do licor. A esquematização deste processo encontra-se na figura 1.1.

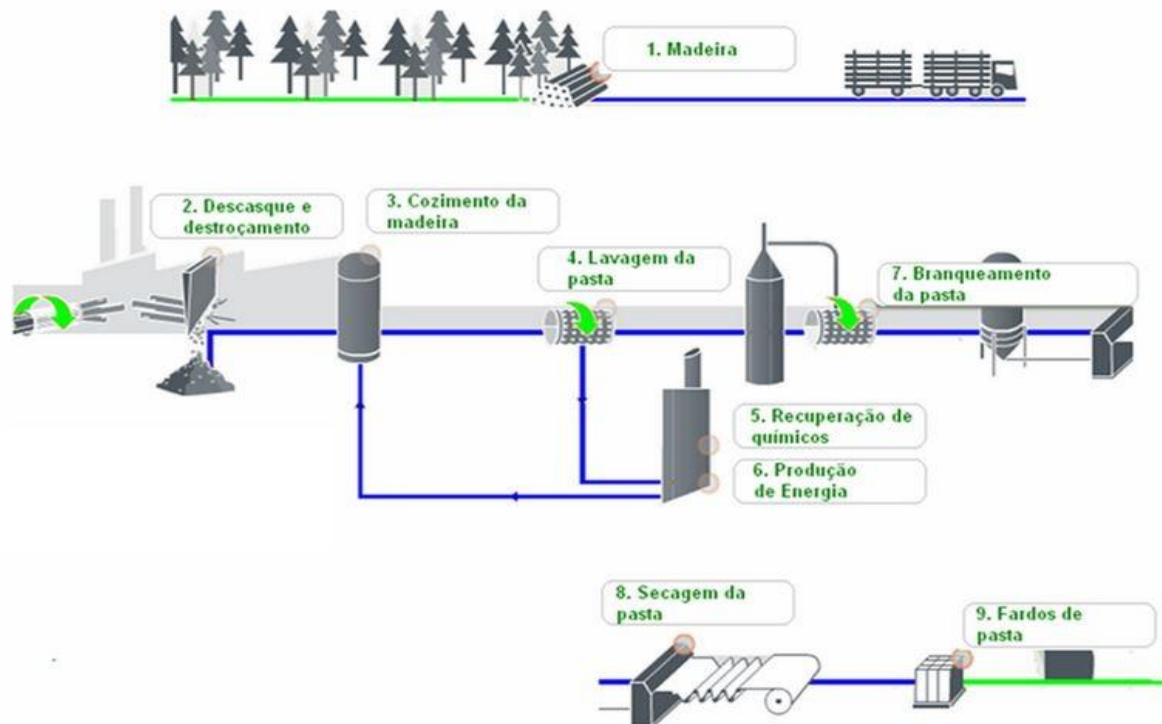


Figura 1.1 Esquema do processo kraft para a obtenção da pasta de papel.¹

A utilização da madeira de *Eucalyptus globulus*, combinada com o processo *kraft* e branqueamento, tem sido alvo de grande interesse devido à elevada qualidade da polpa e do papel obtido (Pinto et al., 2002).

1.5.1.1 Vantagens e desvantagens do processo Kraft

Primeiramente, ao comparar-se os processos químicos com os outros tipos de processo, tem-se que devido a fatores como custos elevados (processos mecânicos) ou o facto de a implementação industrial ainda estar em desenvolvimento (biológicos) os processos químicos são ainda os dominantes nesse ramo da indústria.

Na tabela 1.1 estão representadas algumas vantagens e desvantagens do processo *kraft*.

¹ http://www.pofc.qren.pt/ResourcesUser/2014/Imagens/Polypulp_Esquema.jpg

Tabela 1.1. Vantagens e Desvantagens do processo kraft (Carvalho, 1999).

| Vantagens | Desvantagens |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none">• Maior resistência físico-mecânica dos papéis produzidos;• Ciclos de cozimentos mais curtos em relação a outros métodos;• Produção de pastas de alto rendimento;• Possibilidade de permitir a presença de madeira com casca;• Viabilidade econômica devido em grande parte a eficiência em termos de recuperação dos produtos químicos utilizados no cozimento. | <ul style="list-style-type: none">• Baixo rendimento de polpação;• Custo elevado no processo de branqueamento• Elevado custo de capital inicial |

1.6 Produto final – Xilanas

1.6.1 Hemiceluloses

Da última etapa do processamento da matéria-prima propriamente dita (branqueamento), obtém-se uma pasta branqueada rica em hemicelulose, que são polissacarídeos presentes em grande abundância na natureza. Juntamente com a celulose e a lenhina, as hemiceluloses são os principais componentes, macromoleculares, da parede celular da madeira.

A quantidade de cada um desses três elementos, em termos de razão, varia entre as diferentes espécies de plantas. No caso da madeira proveniente do *eucalyptus globulus*, estima-se que a quantidade de hemiceluloses seja pouco superior a 20% (Evtuguin and Pascoal Neto, 2007).

Os principais monómeros que constituem a cadeia polimérica desses polissacarídeos são as pentoses (xilose, arabinose), hexoses (glucose, manose, galactose) e os ácidos urónicos (ácido glucurónico, ácido galacturónico, ácido metilglucorónico).

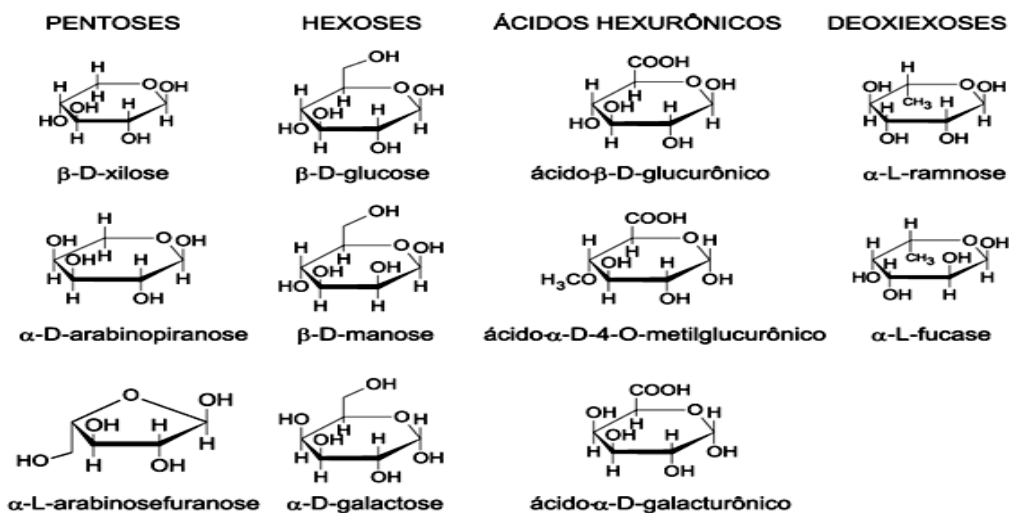


Figura 1.2 Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses (Morais et al., 2005).

Numa visão mais geral, as hemiceluloses são divididas em 4 grupos: xilanas, mananas, glucanas e galactanas. Esses grupos diferem de acordo com os tipos de unidades presentes na cadeia principal (Ebringerová and Heinze, 2000).

A pasta de papel utilizada como matéria-prima deste trabalho é proveniente da madeira do eucalipto. Nela, o principal tipo de hemicelulose encontrada é oriunda de ligações entre pentoses, denominadas pentosanas (Palmeiras et al., 2010). Essas pentoses são em sua maioria xiloses, que se repetem em ligações em cadeias que originam as xilanas.

1.6.1.1 Xilanas

As xilanas são polímeros que se assemelham à celulose, tendo como principal diferença o fato de serem constituídas por diferentes açúcares e de possuírem um grau de polimerização inferior.

Por poderem ser constituídas por diferentes açúcares, é possível encontrar xilanas com conformidades distintas, para além dos diferentes substituintes que se podem encontrar ligados à cadeia principal. Na madeira de *eucalyptus globulus*, a principal estrutura encontrada é a *O-4-metilglucurono-xilana*.

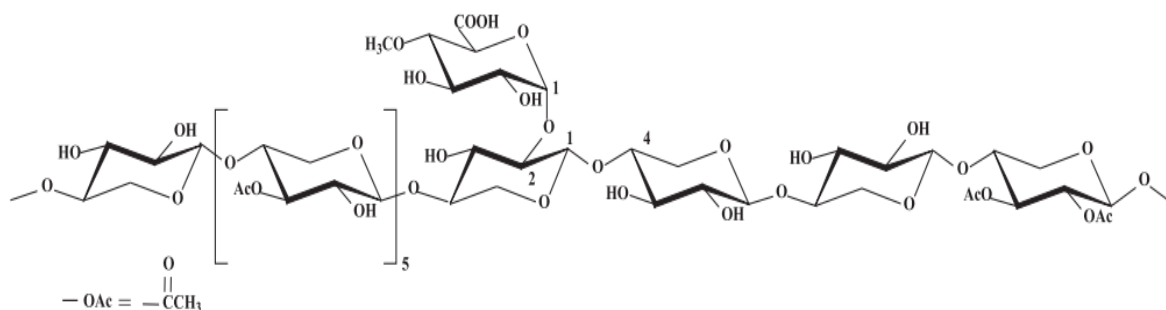


Figura 1.3 Estrutura química parcial das O-acetil-4-Metilglucurono-xilana (Magaton et al., 2008).

Esta molécula apresenta um grau de polimerização de, em média, 160 e pesos moleculares que podem variar entre 25,6 – 36,3 kDa (Evtuguin et al., 2003; Shatalov et al., 1999).

De entre outras técnicas possíveis, o isolamento das xilanas a partir da pasta pode fazer-se por extração alcalina desta. A solubilidade das xilanas em meio alcalino, deve-se ao facto desses compostos terem uma estrutura amorfa com grandes quantidades de grupos ácidos, fazendo com que as reações com bases sejam favorecidas (Serigado, 2014).

2. Processos com membranas

2.1 Breve Introdução sobre os Processos de separação com Membranas

Os processos de separação com membranas (PSM) têm vindo a ser alvo de grande atenção nas últimas décadas tendo-se tornado uma realidade em aplicações industriais, principalmente nos últimos 40 anos. Com esta grande expansão em aplicações industriais, e graças à obtenção de resultados bastante satisfatórios, tornou-se usual que, na ocorrência de um problema de separação envolvendo fluidos, a solução passe por, pelo menos, equacionar a possibilidade de implementação de um processo de separação com membranas (Rautenbach, 1989). Uma das razões desta aceitação dos PSM reside no facto de que para cada tipo de fluido, com características específicas, haver a possibilidade de se encontrar o tipo de membrana mais adequado nomeadamente no que se refere à dimensão dos poros a utilizar e aos materiais em que são construídas, traz consigo inúmeras possibilidades de escolha.

Podendo ser considerados processos de filtração, os PSM diferem, contudo, significativamente de um processo de filtração simples. Numa filtração clássica, as macromoléculas retidas vão formando um bolo que aumenta cada vez mais com o tempo de operação, gerando uma resistência à filtração. No caso da separação por membranas, não existe a formação deste bolo devido ao escoamento tangencial do fluido.

Uma membrana pode ser considerada uma barreira seletiva que separa duas fases e limita o transporte de um ou vários componentes, presentes num determinado meio, de modo específico. Este transporte pode ser realizado tanto por difusão quanto por convecção e é induzido por um gradiente de potencial químico (pressão, temperatura e concentração) ou potencial elétrico. Estes gradientes são denominados forças eletromotrizes.

A figura 2.1 esquematiza o funcionamento de uma membrana conforme descrito anteriormente.

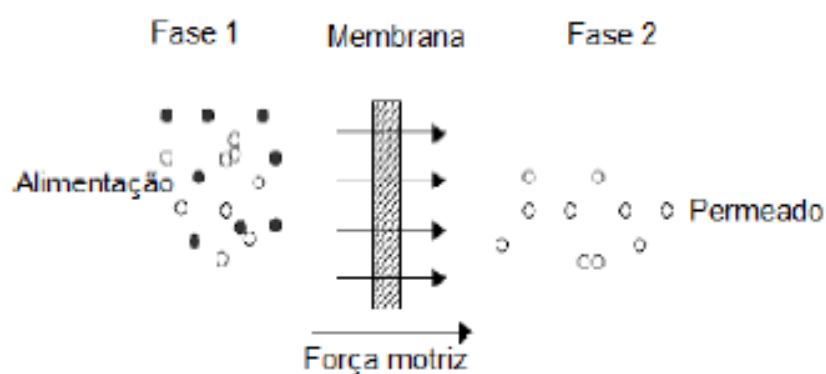


Figura 2.1 Esquema de funcionamento de uma membrana. (Mulder (1997) citado em Carvalho (2008))

O fluxo de permeação através da membrana está relacionado diretamente à força motriz que induz o transporte de massa através desta.

Na tabela a seguir tem-se um resumo dos processos de membranas mais significativos existentes atualmente incluindo a descrição das respectivas forças motrizes e potenciais de aplicação para diferentes tipos de fluidos.

Tabela 2.1. Processos com Membranas mais significativos (Rautenbach, 1989; Schafer et al., 2005).

| Tipo de Processo | Potencial de separação para: | Força motriz conduzida por: |
|---------------------------------------|--|--|
| Osmose Inversa | Separação de sais monovalentes | Diferença de pressão (≤ 100 bar) |
| Nanofiltração | Soluções aquosas orgânicas ou com baixo peso molecular / sais divalentes | Diferença de pressão (≤ 40 bar) |
| Ultrafiltração | Soluções macromoleculares/Emulsões | Diferença de pressão (≤ 10 bar) |
| Microfiltração (fluxo cruzado) | Suspensões / Emulsões | Diferença de pressão (≤ 5 bar) |
| Permeação gasosa | Misturas gasosas, vapor d'água – Misturas gasosas | Diferença de pressão (≤ 80 bar) |
| Pervaporação | Misturas orgânicas/ Misturas orgânicas aquosas | Lado do permeado: razão entre a pressão parcial e a pressão de saturação |
| Técnica membrana líquida | Soluções aquosas com baixo peso molecular / soluções aquosas – orgânicas | Diferença de Concentração |
| Osmose | Soluções aquosas | Diferença de Concentração |
| Diálise | Soluções aquosas | Diferença de Concentração |
| Eletrodialise | Soluções aquosas | Campo elétrico |

Na breve apresentação que segue sobre PSM será dada ênfase aos processos conduzidos pela diferença de pressão por serem os utilizados neste trabalho.

2.2 Classificação das membranas

As membranas, de uma forma simplificada, podem ser classificadas de acordo com suas características morfológicas e químicas e suas configurações modulares.

2.2.1 Classificação morfológica

A classificação morfológica de uma membrana baseia-se em dois parâmetros fundamentais: as dimensões dos poros e a estrutura da sua matriz.

As dimensões dos poros de uma membrana são conotadas com um parâmetro universal designado por MWCO (Molecular Weight Cut-Off). Este parâmetro é definido como o tamanho de soluto, em Dalton, para o qual a membrana apresenta um coeficiente de rejeição de 95%.

As membranas porosas, as utilizadas neste trabalho, dividem-se em dois tipos: simétricas ou isotrópicas e assimétricas ou anisotrópicas.

As membranas simétricas estão subdivididas em membranas microporosas, densas e carregadas eletricamente. Para todos estes tipos de membranas simétricas tem-se como principal característica o facto de estas possuírem uma distribuição dos tamanhos de poros constante ao longo da espessura da membrana, fazendo com que se tenha uma densidade sensivelmente constante. Sua espessura pode variar desde 100 a 200 μm .

As membranas assimétricas, ao contrário das simétricas, apresentam um gradiente de porosidade ao longo de sua espessura. Outra diferença está no facto destas membranas apresentarem duas camadas diferentes em sua estrutura. A primeira é denominada camada de superfície ativa. Tendo uma espessura fina (0,1 a 1 μm) e homogênea, esta é a responsável pela seletividade da membrana. A outra é denominada camada de suporte. Com uma estrutura porosa e mais espessa (100 a 200 μm), esta providencia resistência mecânica à membrana. O desenvolvimento deste tipo de membrana possibilitou a consolidação dos PSM em aplicações a nível industrial, visto que associa a alta seletividade apresentada pela camada ativa, com a possibilidade de permear altos fluxos através da estrutura porosa que proporciona integridade mecânica à camada seletiva (Mulder, 1996).

2.2.2 Classificação Química

A classificação química remete ao tipo de material utilizado na sintetização das membranas. Conforme dito no ponto um deste capítulo, atualmente existe um número cada vez maior de pesquisas e trabalhos visando a inovação e o melhoramento dos materiais de fabrico das membranas. Atualmente, as membranas utilizadas nos PSM com filtração tangencial têm sido contruídas a partir de diversos tipos de materiais, por exemplo, polímeros sintéticos, inorgânicos ou cerâmicos e metálicos. O acetato de celulose (CA) foi um dos primeiros materiais a ser utilizado na fabricação de membranas. Hoje em dia, membranas sintéticas feitas com polissulfona e polietersulfona, por exemplo, estão entre as mais utilizadas na indústria. A utilização destes novos materiais vieram a introduzir variadas melhorias aos PSM, como uma resistência muito maior em termos de pH, temperatura e durabilidade, em comparação às primeiras membranas feitas com CA.

Novos produtos produzidos a partir de materiais cerâmicos, que possuem um maior tempo de vida útil e uma grande gama de operação, têm sido alvos de grande apreciação nos últimos anos. A maior desvantagem destas novas membranas reside nos seus custos, que ainda são mais elevados que as membranas citadas anteriormente.

2.2.3 Configurações modulares

As membranas são geralmente produzidas com duas geometrias distintas, podendo apresentar uma geometria plana (folha) ou adotarem uma forma cilíndrica (membranas tubulares e fibras de fibras ocas). Estas diferentes geometrias irão determinar a geometria do módulo que se pode utilizar.

Uma vez produzidas, as membranas podem ser montadas de acordo com quatro configurações modulares principais, nomeadamente: tubular, tipo plano, fibra oca e em espiral (ver Figura 2.2)

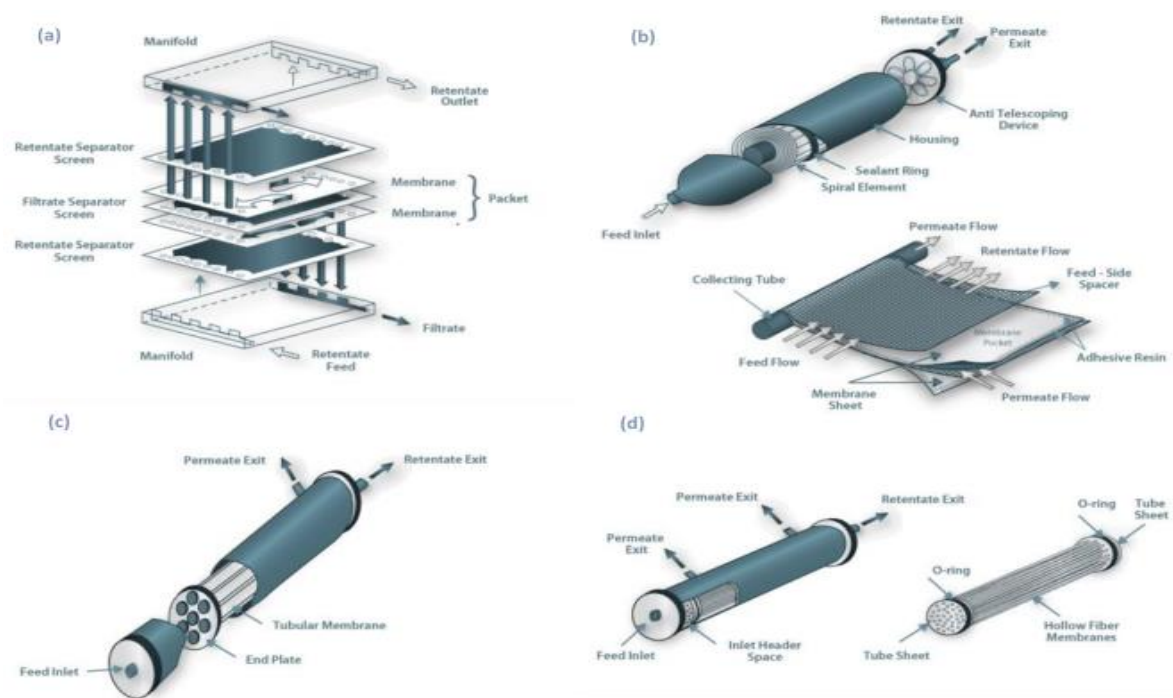


Figura 2.2 Tipos de configurações de membranas: (a) tipo plano, (b) espiral, (c) tubulares, (d) fibras ocas.

Na configuração tipo plano as membranas são montadas paralelamente umas às outras sendo separadas por espaçadores e suportes porosos. A alimentação a estes módulos é efetuada a partir de um canal com espessura muito pequena, limitando o escoamento ao regime laminar. Esta configuração tem como principal desvantagem o facto de possuir uma pequena área de camada ativa por unidade de volume.

Na imagem (b) da figura 2.1 pode ver-se um módulo em espiral. Este tipo de configuração, constituído por membranas planas possui como principal vantagem a sua elevada densidade de empacotamento. As folhas de membranas planas, os suportes e os espaçadores são fixados e compactados em espiral à volta de um tubo central no qual flui o permeado. No caso dos processos de NF, UF e OI, esta é uma das configurações mais utilizada em escala industrial (Schafer et al., 2005).

Nos módulos de geometria cilíndrica (ou tubular), as membranas têm superfície da sua camada ativa no interior de tubos que possuem geralmente um diâmetro típico de 10 mm (variável entre 5 a 25 mm). Estes módulos são similares a um permutador de calor de caixa e tubos. A solução inicial é alimentada pelo interior destes tubos e o permeado é recolhido a partir do seu exterior. O concentrado segue pelo interior do tubo até o fim do percurso.

As membranas constituídas por fibras ocas também possuem geometria tubular. Estas são densamente acondicionadas e consistem em fibras extrudadas com uma pequena parte oca. Estas fibras possuem um diâmetro interno que varia entre 100 a 500 μm e sua aplicabilidade tem vindo a ser bem recebida em termos industriais.

2.3 Processos conduzidos pela diferença de pressão

Os processos de separação que possuem como força motriz a diferença de pressão têm sido vastamente utilizados quando se pretende concentrar, fracionar e/ou purificar soluções diluídas.

Neste grupo específico encontram-se os processos de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). Basicamente, a principal diferença entre estes 4 processos está no tipo dos mecanismos de transporte de massa que têm lugar através das membranas, na pressão aplicada em cada operação e na dimensão dos seus poros (MWCO) que vão, por sua vez, determinar o tipo de solutos que são permeados através delas.

Por ordem decrescente de MWCO tem-se a MF com membranas mais “abertas” seguida pelas UF, NF e OI. Esta ordem está representada na figura 2.3, assim como as aplicações mais usuais para cada tipo de processo.

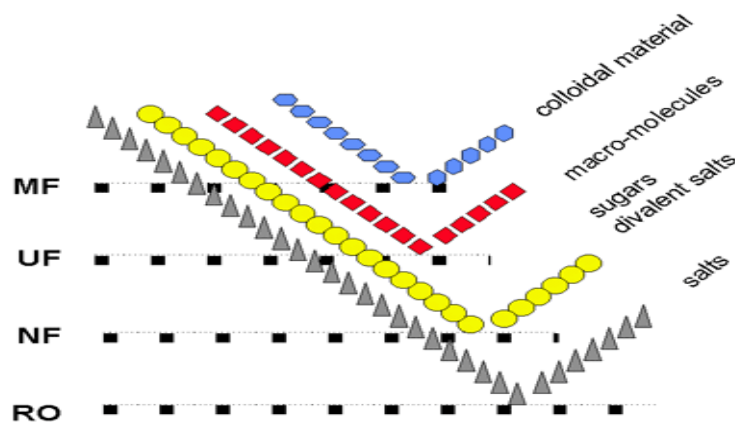


Figura 2.3 Processos com membranas conduzidos por diferença de pressão.²

De uma forma muito geral e algo simplificada, tem-se que:

- As membranas de MF estão particularmente aconselhadas quando se pretende separar materiais coloidais;
- As membranas de UF são mais aplicadas quando se pretende separar, por concentração ou fracionamento, macromoléculas (como proteínas e polissacarídeos);
- As membranas de NF são usadas, em geral, quando se pretende separar açúcares e sais divalentes;
- As membranas de OI têm uma grande aplicação na separação de sais monovalentes (por exemplo, dessalinização da água do mar).

Os processos de ultrafiltração e de nanofiltração serão descritos mais ao pormenor por terem sido os processos utilizados neste trabalho atual.

² <http://www.membranespecialists.com/membrane-solutions.php>

2.3.1 Ultrafiltração

O processo de ultrafiltração, conforme dito anteriormente, é geralmente aplicado quando se pretende reter macromoléculas. Proteínas, polímeros, partículas coloidais e emulsões são exemplos de macromoléculas que são tipicamente separadas por UF. Nestas operações, a pressão imposta está geralmente entre 1 a 10 bar (tabela 2.1), sendo que o fluxo de permeação é diretamente proporcional a pressão aplicada.

As membranas de UF apresentam poros entre 1 e 100 nm que realizam uma espécie de peneiração aos solutos presentes em solução. A rejeição obtida para uma determinada espécie depende maioritariamente do seu tamanho e estrutura molecular (10^3 - 10^6 Dalton). Estas membranas são normalmente especificadas consoante a sua retenção nominal (MWCO).

2.3.2 Nanofiltração

A nanofiltração pode ser definida como um processo que se encontra entre a ultrafiltração e a osmose inversa (Schafer et al., 2005). Sua aplicação tem sido uma das que sofreram um maior crescimento nos últimos anos entre os PSM conduzidos pela diferença de pressão. O rápido crescimento no número de trabalhos publicados num passado recente, no qual se utilizaram nanomembranas é mostrado na figura 2.4 e ilustra esta afirmação.

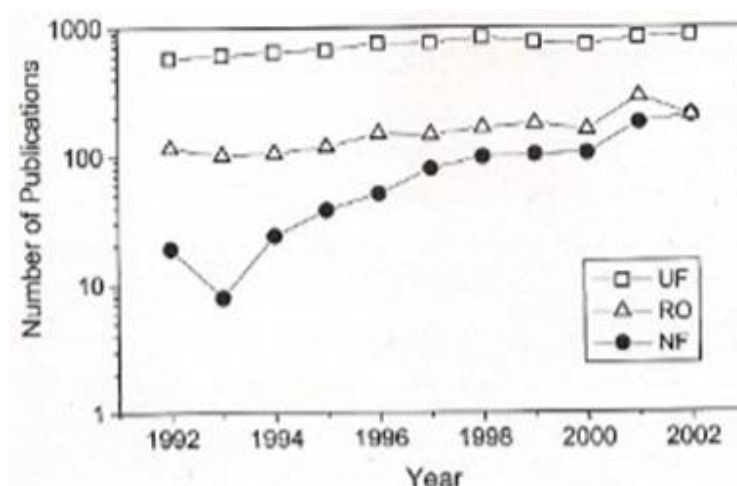


Figura 2.4 Número de publicações de UF, RO, NF entre 1992-2002 (Schafer et al., 2005).

As membranas de NF possuem, em média, um MWCO entre 200 e 1000 Da e diferem das membranas de UF e MF não só pelo valor daquele parâmetro mas sobretudo no que diz respeito ao mecanismo de transporte de massa que lhes está associado. Assim, enquanto que para as membranas de UF e MF a rejeição a um determinado soluto é baseada unicamente na dimensão de seus poros (exclusão de tamanhos), no caso das membranas de NF, tem-se também uma rejeição regulada pela interação, de natureza electrostática, entre as cargas presentes na superfície da membrana e as dos íons presentes em solução. Para determinadas membranas de NF é possível obter rejeições entre 0 - 70% ao NaCl, 0 - 90% ao cloreto de cálcio e de até 99% ao sulfato de sódio (Schafer et al., 2005). Estes sais, apesar de serem menores que o MWCO das membranas, são rejeitados devido à interação entre

suas cargas elétricas e às cargas presentes na camada ativa destas membranas. Este mecanismo de transporte é denominado por mecanismo de separação por exclusão dielétrica.

2.3.3 Caracterização das membranas

A caracterização de uma membrana consiste na obtenção de um conjunto de parâmetros que são importantes para avaliar a possibilidade de efetuar a separação desejada. De entre os parâmetros mais relevantes que caracterizam uma membrana, podem-se destacar os parâmetros morfológicos e os de desempenho.

Relativamente a morfologia, três são os parâmetros mais relevantes: a porosidade, a espessura e o diâmetro dos poros.

A porosidade de uma membrana é definida como a razão entre o volume dos poros e o volume da membrana e está diretamente ligada ao fluxo de permeação. Quanto maior é a porosidade de uma membrana, menor é a resistência à transferência de massa e maior o fluxo de permeação.

A espessura de uma membrana traduz-se numa resistência ao transporte de solutos e de solvente através dela, influenciando o fluxo. Membranas mais espessas tendem a ter uma maior resistência intrínseca e menores fluxos de permeação e vice-versa.

O diâmetro dos poros, que está diretamente relacionado com o MWCO, é, nos casos das membranas de MF e UF, a característica mais utilizada para se definir uma membrana. Para o caso das membranas de NF, esta característica é mais significativa quando se pretende separar solutos não carregados, como açúcares. As membranas de NF são, em geral, caracterizadas de acordo com a rejeição a iões mono e bivalentes.

O desempenho de uma membrana é geralmente avaliado de acordo com a sua permeabilidade. Esta característica varia com as condições operatórias de trabalho (p.e temperatura, pressão, velocidade) e também com a natureza da alimentação. O fluxo de permeação à água pura, designado por PWP é um parâmetro universalmente utilizado para avaliar o estado físico de uma membrana. O PWP é obtido medindo, com água, a variação do fluxo de permeação em função da pressão. A relação entre estas duas variáveis é linear, e o seu declive é designado por permeabilidade hidráulica da membrana, L_P . Este é um parâmetro exclusivo da membrana e que é dependente apenas de suas características intrínsecas. Desta forma é possível calcular a permeabilidade hidráulica de uma membrana usando a equação 1, obtida a partir da Lei de Darcy, adaptada para PSM.

$$J_w = L_p \frac{\Delta p}{\mu_w} \quad (1)$$

Sendo J_w o fluxo de permeação da água pura ($m^3/m^2.s$), μ_w a viscosidade da água para a temperatura de trabalho (Pa.s), ΔP a pressão aplicada na membrana (Pa) e L_P o coeficiente de permeabilidade hidráulica da membrana (m).

A permeabilidade hidráulica da membrana é inversamente proporcional à resistência intrínseca, $R_M [m^{-1}]$, da mesma. Assim, a partir de L_P é possível se obter a resistência intrínseca da membrana de acordo com a equação 2.

$$R_M = \frac{1}{L_p} \quad (2)$$

Ainda relativamente ao desempenho de uma membrana, outro parâmetro que é sempre utilizado é o coeficiente de rejeição, f , da membrana. Este coeficiente, que permite quantificar a seletividade da membrana em relação a determinado soluto, indicando a eficiência da separação é definido por:

$$f = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad (3)$$

onde C_p é a concentração do soluto no permeado e C_o a concentração do soluto na alimentação.

2.4 Fenómenos envolvidos nos Processos de Separação com Membranas por diferença de pressão

2.4.1 Polarização por Concentração

Num PSM, quando se processa uma solução com uma concentração C_o num determinado soluto, a seletividade (rejeição) da membrana em relação a este soluto faz com que haja um aumento da concentração deste junto à superfície da membrana (C_m). Esta acumulação de soluto faz com que se gere um movimento difusivo (J_d) deste em direção ao seio da solução. Num sistema com escoamento tangencial e em estado estacionário existe um equilíbrio entre a quantidade de soluto arrastado pelo solvente em direção à superfície da membrana e a quantidade que é difundida em direção ao seio da solução. Este equilíbrio conduz a um perfil de concentração junto a superfície da membrana, que é independente do tempo e que está representado na Figura 2.3. Este fenómeno denominado por *polarização de concentração* e que se em qualquer processo de transporte de massa seletivo é o principal responsável pelo abaixamento (por vezes dramático) do fluxo de permeação em muitos PSM.

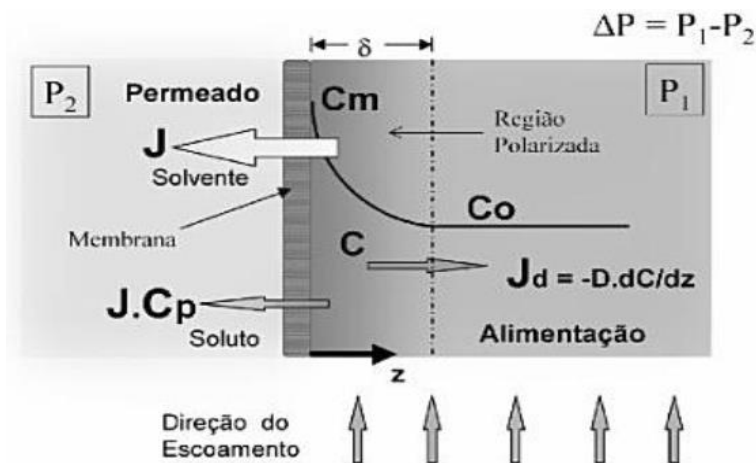


Figura 2.5 Perfil de concentração em estado estacionário - Polarização de concentração (Habert et al., 2006).

Considerando o esquema representado na figura 2.3 a integração, com as condições fronteira adequadas, da equação diferencial que resulta do balanço de massa ao soluto, em condições estacionárias, para um elemento diferencial de volume no seio da camada de polarização conduz a:

$$J = k \ln \frac{C_m - C_p}{C_o - C_p} \quad (4)$$

sendo J o fluxo de permeação, C_m , C_p e C_o a concentração do soluto na membrana, no permeado e na alimentação, respectivamente, e k o coeficiente de transferência de massa (Wijmans et al., 1985).

A importância da polarização de concentração num PSM pode ser avaliada calculando o fator de rejeição intrínseco (f_A') definido a partir da concentração do soluto na superfície da membrana (C_m):

$$f_A' = \frac{C_m - C_p}{C_m} \quad (5)$$

Para a instalação de membranas utilizada neste trabalho, Lab Stak 20 (Alfa Laval), foi desenvolvida uma correlação de transferência de massa específica que permite calcular o coeficiente de transferência de massa, k , a partir do número de Sherwood (Sh) (Morão et al., 2008).

$$Sh = 0,142 \times Re^{0.46} Sc^{0.37} \quad (6)$$

Uma das consequências mais importantes da polarização por concentração é a ocorrência *do fluxo limite*. Conforme dito em 2.1 o aumento da pressão (força motriz) causa um aumento direto no fluxo de permeação que tem como consequência um maior transporte de soluto para a superfície da membrana originando aí uma maior acumulação daquele (*polarização por concentração*). Esta camada de soluto cresce até que se atinja um ponto para o qual, independentemente do aumento de pressão, o fluxo tende a ser constante atingindo-se, para este, um valor que se designa por fluxo limite.

Sendo assim, é certo dizer que a polarização de concentração é fortemente afetada pelas condições de escoamento da alimentação. Ela pode ser minimizada ou mesmo eliminada com a alteração de alguns parâmetros operacionais que aumentem a dispersão do soluto na solução, sendo um dos mais importantes a velocidade de circulação.

2.4.2 Fouling

De acordo com Koros et al. (1996) o *fouling* é “o processo a partir do qual através da acumulação de substâncias suspensas ou dissolvidas, na camada de superfície da membrana, mais especificamente na abertura ou dentro dos poros, resulta uma diminuição gradual da performance da membrana.”

Este fenómeno, consequência da polarização por concentração e do qual resulta um decréscimo contínuo no fluxo só pode ser revertido recorrendo à lavagem da membrana com produtos químicos. O aparecimento do *fouling* pode ocorrer como resultado de vários mecanismos. De entre estes, os de maior relevância são:

- Adsorção de partículas de soluto na superfície da membrana;
- Consolidação da polarização de concentração;
- Precipitação de substâncias que atingem seus limites de solubilidade durante a operação;

- Colonização de bactérias.

A maneira mais simples de verificar a existência de *fouling* é através da medição do fluxo de permeação à água pura antes e após a realização de um ensaio. Um decréscimo no fluxo pode indicar a ocorrência deste fenómeno.

2.5 Modelação dos processos de separação por membranas em estado estacionário

Num PSM, conduzido por diferença de pressão transmembranar, existem vários parâmetros que podem influenciar, de forma complexa, o escoamento da solução resultando em decréscimos significativos dos fluxos de permeação durante a operação. Estes parâmetros podem ser, por exemplo, a pressão transmembranar, a velocidade, a distribuição do tamanho das partículas suspensas, os efeitos de superfície, entre outros.

Dada esta complexidade, e numa tentativa de compreender a fim de minimizar as quedas de fluxos de permeação observadas, foram criados inúmeros modelos matemáticos que pretendem descrever os mecanismos de transporte através das membranas. Alguns dos modelos mais utilizados, na previsão do fluxo de permeado em estado estacionário, são apresentados seguidamente de forma resumida.

2.5.1 Modelo das Resistências em Série

Neste modelo, para além da resistência intrínseca da membrana, (R_m), tem-se em conta outros fenómenos que podem contribuir como resistências adicionais à permeação na membrana. O somatório de todas estas resistências é denominado resistência total. Este fator é inversamente proporcional ao fluxo, que para os processos conduzidos pelo gradiente de pressão, é definido como:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \times R_{total}} \quad (7)$$

onde ΔP é a pressão aplicada, J o fluxo de permeação e R_{total} é a soma de várias resistências que podem acontecer em simultâneo ou individualmente: resistência causada pela adsorção (R_a), por entupimento dos poros (R_p), por formação de uma camada de gel (R_G), por polarização de concentração (R_{pc}) e por formação de bolo (R_C).

De uma forma muito resumida, os fenómenos que originam estas resistências dão-se como:

- Adsorção: resulta da adsorção de soluto na superfície da membrana.
- Camada de gel: a formação de uma camada de gel dá-se devido à precipitação de solutos na camada superficial da membrana, resultante de um aumento da concentração deste pelo fenómeno de polarização por concentração.
- Entupimento dos poros: resistência causada pela deposição de solutos no interior dos poros da membrana. Provoca uma redução do fluxo por perda de poros efetivos disponíveis.
- Formação de bolo: a formação de bolo acontece quando existe uma acumulação de solutos, com tamanho superior aos poros da membrana, na superfície desta.

No caso da permeação à água pura, por existir apenas a resistência intrínseca da membrana, o parâmetro R_{total} da equação 2 é igual a R_m .

2.5.2 Modelo do Poro

Este modelo tem como principal característica a sua simplicidade. Neste o processo de separação é baseado apenas num mecanismo de exclusão molecular, não tendo em conta, por exemplo, os fenómenos de polarização por concentração e *fouling*.

Este modelo é mais indicado para processos de UF, MF, e para membranas de NF não carregadas.

2.5.3 Modelo da pressão osmótica

O aumento da concentração do soluto na superfície da membrana devido à polarização por concentração originar aí o desenvolvimento de pressões osmóticas significativas, $\Delta\pi$ sobretudo para solutos de baixa massa molecular e iões. Sendo assim, é necessário que a pressão externa imposta para a separação seja superior ao gradiente de pressão osmótica, $\Delta\pi$. A diferença entre a pressão imposta externamente e a pressão osmótica é denominada de gradiente de pressão efetivo. Este modelo é descrito pela equação 8:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\mu \times R_{total}} \quad (8)$$

sendo $\Delta\pi$ a diferença da pressão osmótica através da membrana.

Este modelo tem maior aplicabilidade nos processos de separação que recorrem a OI, pois no caso de processos como a UF e a MF, o efeito da pressão osmótica é normalmente desprezado devido ao facto dos solutos serem de peso molecular mais elevados.

2.6 Modos de Operação

2.6.1 Separação, concentração e purificação

Quando o objetivo de um PSM é apenas o de separar existe uma alimentação a entrar na instalação, em contínuo ou durante um intervalo de tempo, e duas correntes de saída, uma de permeado e outra de alimentação tratada. O objetivo pode ser simplesmente separar a mistura nos seus componentes (fracionamento) ou purificar a alimentação caso os solutos que permeiam sejam indesejáveis. Neste caso, estamos perante uma operação de purificação.

Um outro objetivo bastante comum em PSM é o de concentrar um determinado soluto contido numa solução diluída. Num PSM em modo de concentração, o soluto que se pretende concentrar fique retido pela membrana enquanto o solvente, e solutos de menores dimensões que se pretendem separar, passam através desta membrana e sejam recolhidos no permeado. A extensão da concentração obtida é medida pelo fator de concentração, FC, definido por:

$$FC = \frac{V_F}{V_c} \quad (9)$$

sendo, V_F o volume inicial da alimentação e V_c o volume de concentrado, no tanque da instalação de membranas.

As operações de concentração podem ser efetuadas de forma contínua ou descontínua, sendo que modo em contínuo é o mais utilizado em escala industrial. Neste caso a corrente de concentrado é, geralmente, recirculada de forma parcial à alimentação. O modo em descontínuo é mais utilizado em instalações pilotos e em escalas laboratoriais, nestes ensaios o permeado é recolhido de forma contínua e o concentrado é totalmente reciclado ao tanque de alimentação. A figura 2.7 demonstra como é realizado a operação em modo descontínuo, técnica utilizada neste presente trabalho.

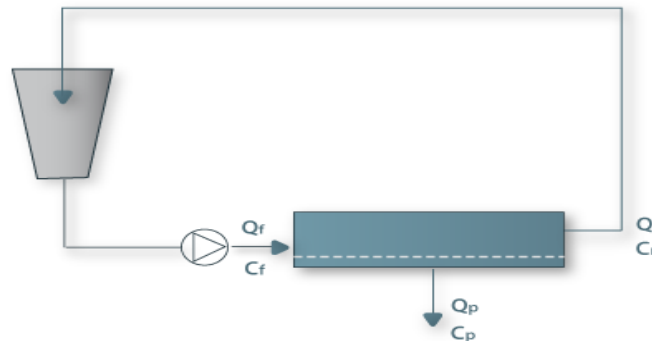


Figura 2.6 Modo de operação para ensaio de concentração em modo descontínuo, sendo Q_r o caudal de concentrado que é recirculado e Q_p o caudal de permeado que é removido³.

2.6.2 Diafiltração

Os processos de concentração por PSM são invariavelmente acompanhados por uma operação designada por diafiltração (DF). A diafiltração nada mais é do que uma de lavagem do concentrado obtido a montante da membrana com o objetivo de aumentar o grau de pureza do soluto (produto final) nele contido. Nesta lavagem, efetuada por adição de água ao concentrado, removem-se, para o permeado, pequenos compostos “aprisionados” no concentrado que sendo menores que os poros das membranas não foram, contudo, removidos durante o ensaio de concentração. Na operação de DF, quanto maior for a permeabilidade destes compostos (proporcional ao tamanho das moléculas), menor será o volume de solvente necessário para se purificar determinado soluto. Embora seja mais aplicada em sistemas de UF e MF, a diafiltração também pode ser utilizada com membranas de NF (Habert et al., 2006).

A DF pode ser operada em dois regimes:

- Contínuo: Quando se opera neste regime, a adição do solvente é efetuada de forma gradual. O solvente a ser utilizado é introduzido na alimentação com o mesmo caudal do permeado que é recolhido. Este processo é realizado até que se obtenha a pureza desejada do produto final. Uma operação de concentração deste soluto purificado também pode ser efetuada após o término da diafiltração.

³http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view#5a

- Semicontínuo: Neste modo o solvente é adicionado por etapas. A amostra é diluída, com uma determinada quantidade de solvente, e depois concentrada até ao seu volume inicial. Esta operação repete-se até que seja atingida a pureza pretendida.

A escolha sobre qual modo de operação a ser adotado deve ter em conta com uma série de fatores, como, tecnologia disponível, concentração final necessária, tamanho do reservatório, entre outras. A diafiltração em modo contínuo tem como principal vantagem a estabilidade do produto. Esta estabilidade deve-se facto de, em modo contínuo, a concentração do soluto não variar.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Processo de extração das hemiceluloses

Como já foi dito, a extração de materiais hemicelulósicos a partir de diferentes materiais orgânicos é alvo de constante estudo. Muitas vezes, para uma mesma matéria-prima, é possível encontrar, na bibliografia, diversas formas possíveis de se efetuar a extração das hemiceluloses contidas numa determinada espécie.

O procedimento mais recorrente na literatura quando se pretende efetuar a extração de hemiceluloses passa-se por uma extração alcalina. Nesta técnica, reagentes como o NaOH e o KOH são utilizados em concentrações variáveis e postos em contato com a matéria-prima, do qual se pretende extrair as hemiceluloses, por um determinado período de tempo (em média uma hora). As concentrações destes compostos alcalinos geralmente variam entre 5 a 10% (Ebringerová and Heinze, 2000; Laine et al., 2015). Desta extração resulta uma suspensão alcalina que é filtrada obtendo-se uma solução, o FTQ, já referido.

No presente trabalho o processo de extração, a partir da pasta de papel, foi uma variável já definida e otimizada anteriormente pelo grupo RAIZ.

3.2 Tratamento do filtrado resultante da extração

Após o processo de extração, é necessário proceder à precipitação do filtrado para que as hemiceluloses possam ser depois isoladas.

3.2.1 Precipitação e lavagem

A precipitação das hemiceluloses, que estão dissolvidas em solução, é uma etapa que requer particular atenção quando se propõe um processo para a obtenção destes produtos.

A escolha do antisolvente a utilizar na precipitação deve tomar em consideração fatores que vão desde o impacto que este causa na própria hemicelulose extraída (alguns ácidos, por exemplo, podem modificar a estrutura do produto) até ao posterior tratamento a que aquele composto tem de ser submetido, após a sua separação do produto que é precipitado. Esta etapa de recuperação (quando possível) do antisolvente utilizado conduz a custos de produção, que são adicionados ao custo do próprio agente precipitante (ou antisolvente), e que juntos, podem tornar-se um fator de peso quando se pretende obter um produto com um preço competitivo no mercado.

Tendo o agente precipitante toda esta relevância, tanto no processo como no produto final, diferentes técnicas de precipitação já foram estudadas anteriormente, sendo que algumas já têm a sua aplicabilidade bastante consolidada. A precipitação a partir da neutralização com ácidos (Lisboa et al., 2005) ou através da adição de álcoois (Puls et al., 2006) ou ainda usando misturas de ácidos e álcoois (Pinto et al., 2005) são as técnicas mais recorrentes na literatura.

Para além do objetivo de isolamento total das hemiceluloses extraídas, a opção de fracionamento destes polímeros, por precipitação, também é uma possibilidade. Esta técnica baseia-se no princípio de que as hemiceluloses tendem a precipitar gradualmente conforme a diminuição da sua solubilidade

em determinado meio. Nesta precipitação gradual, os polissacarídeos com maiores pesos moleculares tendem a precipitar antes dos que possuem um menor tamanho. Esta a técnica consiste na adição sucessiva de pequenas quantidades de álcool seguido de centrifugação e isolamento do sólido obtido. O processo é repetido com o sobrenadante resultante da centrifugação até a precipitação total de todas as hemiceluloses em solução (Peng et al., 2010). Apesar dos resultados serem consistentes, o controlo deste processo, devido a sua complexidade, e a grande quantidade de passos envolvidos, faz com que a sua aplicabilidade, em termos industriais, deva ser ponderada.

Marques (2014) estudou diferentes espécies de ácidos e álcoois na precipitação das xilanas presentes numa solução alcalina, resultante da extração da pasta *Kraft* branqueada, de eucalipto, com NaOH a 10%. Neste trabalho a autora concluiu que o ácido nítrico era o ácido com resultados mais promissores quando se pretende obter xilanas com graus mais elevados de pureza. Esta conclusão baseou-se no facto de o teor de cinzas, no produto final obtido a partir da precipitação com HNO₃, ser menor quando se utiliza este ácido em comparação com todos os outros ácidos analisados. Os resultados obtidos foram justificados com base na solubilidade relativa dos sais em água (de entre os ácidos estudados, os sais de sódio do ácido nítrico são mais solúveis e por isso mantêm-se em solução). Quanto aos resultados obtidos com os álcoois (metanol e etanol) revelaram-se semelhantes, apontando contudo o uso preferencial do metanol por razões económicas (o custo do metanol é inferior ao do etanol).

Quanto à lavagem dos precipitados obtidos por precipitação com ácidos ou álcoois, são poucos os trabalhos em que é dedicado um estudo aprofundado deste processo. Na maioria dos artigos publicados na literatura são executadas lavagens com metanol, com volumes constantes, seguidas de centrifugação. Esta operação é repetida, na maioria dos casos, entre 3 a 5 vezes (Evtuguin et al., 2003; Lisboa et al., 2005; Marques, 2014; Pinto et al., 2005; Xue et al., 2012).

A utilização da água, numa sequência de lavagens sucessivas, com o objetivo de purificar as xilanas precipitadas, aparenta ser uma técnica promissora. Recorrendo a este método, é possível obter produtos finais com graus de pureza muito elevados, em torno de 99% (Marques, 2014).

3.3 Processos de separação com membranas no isolamento de hemiceluloses

Como referido no capítulo 2, desde o seu aparecimento os PSM tiveram uma evolução muito rápida e sua aceitação e utilização é cada vez mais frequente em termos industriais. Este facto faz com que haja, conseqüentemente, um crescente número de pesquisas e publicações sobre suas implementações em diferentes campos de atuação.

No caso dos processos de isolamento das hemiceluloses não é diferente. Nesta aplicação os trabalhos encontrados na bibliografia debruçam-se, basicamente, sobre dois aspetos que são o isolamento das hemiceluloses contidas nas soluções provenientes de uma extração alcalina daquelas ou o seu isolamento a partir de efluentes industriais.

Na primeira abordagem as matérias-primas podem ser muito variadas. Assim, alguns estudos têm sido realizados com soluções alcalinas, contendo hemiceluloses dissolvidas, que são provenientes da extração de diferentes espécies de vegetais, por exemplo, o farelo de trigo (Arkell et al., 2013b), a casca de cevada (Nygren, 2009), e a espiga de milho (YANG et al., 2003). Para além da utilização

destes produtos vegetais, existem pesquisas em que se usam os PSM no processamento de soluções obtidas através da extração de hemiceluloses presentes na pasta de papel. A pasta de papel proveniente de bétula (Laine et al., 2007) e eucalipto (Serigado, 2014) são exemplos de matérias-primas que têm sido alvo de atenção.

Na segunda abordagem, anteriormente referida, encontram-se publicações que visam a utilização dos PSM na recuperação de hemiceluloses presentes em correntes de efluentes industriais, como o licor negro (Wallberg et al., 2006) e em águas residuais provenientes do tratamento termomecânico das madeiras no processo de obtenção da pasta de papel (Persson et al., 2005).

Para além da concentração de soluções contendo hemiceluloses, com o intuito de se reduzir o consumo de agentes precipitantes, o fracionamento das hemiceluloses é outra mais-valia importante que pode ser conseguida através da utilização de PSM. A possibilidade de se ter hemiceluloses em *batch's* com produtos de diferentes tamanhos moleculares, é importante uma vez que o peso molecular destes biopolímeros é uma característica muito relevante para determinadas aplicações em que são utilizados. De maneira a obter produtos com diferentes pesos moleculares, González-Muñoz et al. (2013) fracionou diretamente uma corrente proveniente da extração de hemiceluloses (com água quente), contidas na madeira de pinheiro bravo. Neste processo foram utilizadas membranas com MWCO de 10, 5, 3, 1 e 0,3 kDa. Em algumas etapas, após o processo de concentração, foi feita a diafiltração do concentrado, com o objetivo de conseguir a obtenção de um concentrado final mais puro.

Swennen et al., (2005) estudou os dois métodos de fracionamento citados, adição gradual de álcool (ver 1.2.1) e o fracionamento com PSM, com o objetivo de se proceder o isolamento de oligossarídeos de arabinoxilanas. Em seu trabalho, chegou-se a conclusão que, apesar dos dois métodos apresentarem diferentes produtos com diferentes graus de polimerização, indicando que o fracionamento foi bem-sucedido nos dois casos, na precipitação gradual com etanol, o produto final apresentava uma maior homogeneidade.

3.3.1 Ultrafiltração e diafiltração

A utilização da UF no isolamento de hemiceluloses já vem sendo estudado há algum tempo. Jorda et al. (2002) propôs o uso da UF para se concentrar uma solução alcalina diluída, contendo hemiceluloses, proveniente da extração do farelo de trigo com NaOH. Esta proposta tinha como objetivo uma redução do consumo do álcool utilizado no processo de precipitação das hemiceluloses. Uma vez que normalmente se utiliza uma razão de 1:1 em termos de quantidade de álcool e de solução alcalina contendo estes biopolímeros, é expectável que, ao se atuar numa solução mais concentrada a redução no consumo de álcool seja diretamente proporcional ao fator de concentração que se consegue obter na ultrafiltração. Neste trabalho, estudou-se 3 membranas de diferentes materiais e com MWCO de 6 e 10 kDa. Para cada uma das membranas foram obtidos diferentes fluxos de permeação quando utilizadas determinadas condições operatórias ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1 - 3\text{ bar}$, $v = 2\text{ m/s}$).

Com todas as membranas estudadas, foi possível atingir um fator de concentração de 2,4 e chegou-se à conclusão que a membrana com um MWCO de 6 kDa era a que apresentava os melhores resultados.

Seguindo esta tendência, muitos outros trabalhos têm sido publicados, partindo de diferentes matérias-primas, mas recorrendo ainda a extração alcalina para a obtenção de um filtrado rico em hemiceluloses. O denominado FTQ do atual trabalho.

A combinação do processo de UF seguido por DF foi proposto por Fuhrmann et al. (2009). Neste trabalho, que teve como matéria-prima a pasta branqueada de bétula, utilizou-se uma membrana com um *cut-off* de 1 kDa e após a concentração da solução, foi feito a DF do concentrado recorrendo a adição de água desionizada ao sistema, de forma a se purificar o concentrado final obtido. A possibilidade de reutilização de 87% da solução de NaOH, obtida no permeado da UF, foi uma mais-valia referida neste trabalho. O produto final obtido foi um concentrado, rico em xilana, apresentado sob a forma de uma “papa”.

Partindo de uma solução alcalina, obtida da extração das xilanas contidas numa pasta *kraft* de bétula, Laine (2015) também propôs o uso da DF na ultrafiltração. Neste trabalho, foi adicionada água, na mesma proporção de permeado que ia sendo removido, até que a condutividade do produto retido pela membrana fosse inferior a 1 mS/cm. É ainda relatado que conforme o pH da solução baixava, consoante a adição de água, a solubilidade das xilanas em solução foi se tornando cada vez menor e, no fim do processo, foi possível observar a presença de um concentrado “leitoso”, podendo ser esse, um indicador da precipitação das xilanas na solução. Neste estudo, a membrana UFX5pHT (5 kDa, AlfaLaval) foi utilizada numa gama de pressões de 5 a 13 bar e de temperaturas de 25 a 40 °C. Para um ΔP de 6 bar e uma temperatura de aproximadamente 30 °C foram obtidos, para FC de 10,5, fluxos de 40 L/h.m².

Nestes trabalhos, o papel da diafiltração na purificação do concentrado, tem como principal propósito a redução da quantidade de sais e monossacarídeos no concentrado final (Persson et al., 2006).

Ainda dentro da aplicação da diafiltração, tem-se que, partindo de uma solução, rica em hemiceluloses, obtida após o tratamento de cascas de cevada por *steam explosion* (solução não alcalina), Krawczyk et al. (2008) utilizou uma membrana polimérica (MWCO 10 kDa) para a separação das arabinoxilanas extraídas. No seu estudo, para uma redução volumétrica (razão entre o volume de permeado obtido e o volume de alimentação inicial) de 0,85, foi obtido, durante a concentração um fluxo médio de 90 L/h.m² (P = 8 bar, T = 60 °C, v = 0,5 m/s). No processo de DF foi adicionado água em quantidade igual a de volume de permeado recolhido com o tempo, perfazendo, no fim, um total de 5 vezes a quantidade de concentrado recolhido. Para as mesmas condições do ensaio de concentração, no ensaio de DF, um fluxo médio de 50 L/h.m² foi obtido. Após a diafiltração, foi conseguido um aumento de 30% em termos de quantidade de polissacarídeos presentes na fração de sólidos. Este aumento está diretamente relacionado a pureza do produto, uma vez que indica uma menor presença de sais e outros sólidos que não sejam xilanas no produto final.

No trabalho efetuado por González-Muñoz et al. (2013), a diafiltração também demonstrou ser eficiente em termos de purificação. Chegou-se à conclusão que os concentrados obtidos após a diafiltração tinham uma razão de polissacarídeos / monossacarídeos maior do que a solução inicial (concentrado sem DF), indicando assim um aumento na pureza do produto final.

Quando se olha para os exemplos de trabalhos citados anteriormente, nota-se que, para o mesmo objetivo (isolamento de hemiceluloses), foram utilizadas membranas com diferentes MWCO (10, 6, 5, 1 kDa). Esta variação, em termos do tamanho dos poros das membranas utilizadas, deve-se a um conjunto de fatores. O facto de as hemiceluloses, apresentarem uma variação no seu peso molecular médio, consoante a matéria-prima e a forma como são extraídas, é por si só um fator a ter em conta na altura de escolher o melhor *cut-off* da membrana. Além disto, na ultrafiltração de biopolímeros, tem-se que o volume hidrodinâmico destas espécies não está diretamente ligado aos seus pesos moleculares, e, uma vez que a ramificação e a flexibilidade dos compostos influenciam no padrão de escoamento da membrana, a previsão de qual o melhor MWCO a utilizar em cada situação é ainda mais dificultada (Zeitoun et al., 2010).

Assim, apesar de se encontrar na literatura a utilização de membranas com diferentes tamanhos, chega-se à conclusão que, mesmo quando se utiliza membranas com MWCO's mais elevados, o fluxo de permeação não aumenta necessariamente, e, em alguns casos, o fluxo através destas membranas chega a ser inferior aos obtidos com membranas mais fechadas. Esta conclusão torna-se visível quando se olha para o trabalho realizado por Zeitoun et al. (2010), no qual se obtiveram fluxos entre 22-15 L/h.m² e FC de 1,8 a 1,4 bar e 25 °C tendo sido utilizada uma membrana de 30 kDa em poliétersulfona. Estes fluxos estão na mesma gama que fluxos obtidos em outros trabalhos, em condições semelhantes, com membranas de MWCO inferiores (Jorda et al., 2002; Krawczyk et al., 2008; Laine et al., 2015).

No trabalho agora proposto por se tratar de um processo com uma solução alcalina de pH muito elevado, a variedade de membranas adequadas, devido à necessidade de materiais que sejam resistentes a essas condições extremas, é muito mais reduzida. O MWCO escolhido foi aquele que se acredita ser capaz de proporcionar uma elevada rejeição em termos de hemiceluloses e, ao mesmo tempo, um fluxo de permeação elevado.

3.3.2 Nanofiltração

Nas operações de recuperação e isolamento de hemiceluloses, o processo de nanofiltração pode ser de muitíssima utilidade. Tendo as membranas de NF, em média, um MWCO entre 200 e 1000 Da. (ver capítulo 2) a sua aplicação torna-se interessante devido à capacidade destas membranas de rejeitar moléculas com pesos moleculares relativamente baixos, por exemplo, oligómeros, conduzindo a um permeado de elevado grau de pureza.

Apesar de alguns trabalhos sugerirem que o permeado da UF pode ser reciclado diretamente ao processo de extração de hemiceluloses (Fuhrmann and Krogerus, 2009), outros (Arkell et al., 2013b; Nygren, 2009; Schlesinger et al., 2006) sugerem que a NF desse permeado é necessária devido à grande quantidade de impurezas (como moléculas derivadas da degradação das xilanas) que passam através das membranas de UF. Em pequena escala estas impurezas podem não ser relevantes, mas quando se pretende propor um processo numa escala industrial, a qualidade da corrente de recirculação passa a ser muito importante de forma a evitar acumulações de subprodutos no sistema.

Nos trabalhos consultados que abordam a utilização da NF (para purificar o permeado da UF), o objetivo consiste na obtenção de um permeado final (NaOH) com pureza elevada que permita a sua recirculação ao processo.

Arkell et al. (2013) realizou um estudo económico para avaliar a viabilidade da utilização da NF na recuperação de hidróxido de sódio (existente na corrente de permeado da UF efetuada com uma membrana cerâmica de 10 kDa). O objetivo era garantir a recirculação do NaOH ao processo de extração de hemiceluloses contidas no farelo de trigo. Neste trabalho, 7 membranas, resistentes a soluções com pH elevado, foram estudadas em ensaios paramétricos e, baseado nos resultados obtidos, duas destas membranas (MPF036 e NP010) prosseguiram para um estudo mais detalhado. A avaliação económica foi proposta simulando a utilização da membrana NP010 (fluxo operativo de permeação de 190 L/h.m²), para tratar 10 m³/h de solução, até uma redução de volume de 0,8. As conclusões deste trabalho apontam para um retorno do investimento, ao utilizar uma instalação de NF, de menos de 2 meses, num sistema em contínuo, e de 7 meses quando se utilizasse apenas 25% da capacidade da instalação.

Ainda em relação a análise económica realizada por Arkell et al. (2013) é importante ressaltar que, nesta análise, alguns fatores podem ser alvo de discussão. Primeiramente, tem-se que os elevados fluxos de permeação obtidos são otimistas (190 L/h.m²) quando comparados a fluxos de permeação já citados anteriormente em outros trabalhos. Ainda no mesmo trabalho, é possível deparar-se com membranas que apresentaram fluxos cinco vezes mais baixos (p.e MPF034 de 200 Da com um fluxo $J = 25$ L/h.m²) e que, apesar destes serem resultados dentro da ordem de grandeza de resultados encontrados na literatura para membranas de NF (Nygren, 2009; Schlesinger et al., 2005) e também do próprio fluxo estimado pelo fornecedor (60 L/h.m² para 30 bar e 30 °C, para água com 3% sacarose), estas membranas foram rejeitadas pelo autor por terem fluxos demasiado baixos. Também foi assumido que a solução inicial de alimentação já está a uma temperatura de 80 °C, não sendo contabilizada, nos cálculos demonstrados no artigo, a energia que seria gasta caso se pretendesse aquecer esta solução antes de seu processamento na instalação das membranas. Outro dado importante é o facto da membrana MPF034 ter apresentado o permeado com maior grau de pureza, tendo demonstrado uma rejeição de 99,9% dos açúcares contidos na solução de alimentação, indicando que, quando se pretende obter uma solução de NaOH praticamente pura, esta seria a melhor opção.

Tendo em conta o que já foi feito em trabalhos anteriores e os resultados apresentados, conclui-se que a aplicação da nanofiltração, dentro de um processo de obtenção de xilanas, pode ser interessante uma vez que permite a obtenção de permeados de alta pureza, prontos a serem reutilizados no processo de extração.

A utilização de membranas de NF no processamento direto do filtrado inicial extraído, sem UF, foi estudado por Serigado (2014). Ao utilizar uma membrana MPF034 de 200 Da os baixos fluxos de permeação obtidos fizeram com que esta opção fosse descartada. Chega-se assim à conclusão que, por existirem várias opções na escolha de por qual caminho optar, na proposta de um processo produtivo de xilanas, é então necessário, definir de forma precisa, o objetivo final pretendido. Só assim se poderá fazer uma escolha mais adequada.

3.3.3 Influência da temperatura e viscosidade no fluxo de permeação

Quando se trabalha com soluções viscosas, é sabido que esta propriedade tem uma influência direta no fluxo de permeação. (Pritchard et al., 1995).

Em soluções aquosas contendo hidróxido de sódio e hemiceluloses (FTQ), a tendência é que se forme uma solução com alta viscosidade, consoante a variação da concentração de cada um desses componentes. Arkell et al. (2013a) estudou a influência que a redução da viscosidade destas soluções por ação da temperatura tem no fluxo de permeação obtido para ensaios de UF. Neste trabalho, foi utilizado uma membrana cerâmica de 10 kDa e feita com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, revestida com PTFE, preparada para resistir a altos valores de temperatura e pH. Os autores concluíram que a redução na viscosidade através de um aquecimento da solução a 80 °C por 7 dias, de 4,5 para 2,9 mPa.s (causada provavelmente pela degradação de hemiceluloses com elevado peso molecular), não conduzia a um aumento significativo nos fluxos de permeação. Desta forma, apesar da redução de aproximadamente 25% da viscosidade, o fluxo de permeação aumentou “apenas” cerca de 30%, sendo este um resultado abaixo do expectável pelos autores. Este aumento conseguido não justificaria os custos que são acrescentados ao processo com o aquecimento da solução até temperaturas tão elevadas. Outro detalhe interessante deste trabalho foi o facto da degradação das hemiceluloses, para valores de massas moleculares inferiores a 10 kDa devido ao aquecimento da alimentação do processo por 7 dias, não ter sido tão relevante em termos de rejeição da membrana às hemiceluloses que atingiu os 98%. Esta elevada rejeição é atribuída pelos autores à formação de uma camada de gel na superfície da membrana. Esta poderia ter bastante influência no processo de UF já que poderia ser uma barreira importante à passagem daqueles polissacarídeos através dos poros da membrana, mesmo quando têm dimensões bem inferiores ao MWCO da membrana utilizada.

Finalmente, para além da relevância da temperatura, Krawczyk et al. (2013) demonstrou que o pré-tratamento do filtrado (FTQ), que é depois processado na instalação de membranas, tem grande influência no fluxo de permeação que se obtém na UF. Com a utilização de dois tipos de pré filtração, (microfiltração e filtração utilizando um filtro de prensa com diâmetro dos poros de 10 μm) foi substancialmente reduzida a viscosidade do filtrado inicial.

Esta redução de viscosidade, conseguida através dos pré-tratamentos referidos, conduziu a um aumento significativo no fluxo de permeação de 75 para 155 L/h.m² quando utilizadas as mesmas condições de operação.

3.3.4 Precipitação e isolamento das hemiceluloses contidas nos concentrados dos PSM

Quando se faz uma análise ao que já foi feito em termos de trabalhos envolvendo o tratamento de hemicelulose através dos PSM, chega-se à conclusão que não existem trabalhos que abordem o processo de obtenção de xilanas como um todo. De facto, é excecional encontrar um trabalho que exprima com clareza qual o processo total de isolamento e purificação a que é submetido o produto final recolhido após a concentração por membranas.

A maioria dos trabalhos publicados nesta área focam-se apenas no desempenho das membranas que são utilizadas e em todos os parâmetros envolvidos no processo. Nos trabalhos de

Jorda et al. (2002), Krawczyk et al. (2008) e Persson and Jönsson (2010), por exemplo, encontra-se informação detalhada relativa ao funcionamento dos processos com membranas mas, posteriormente a isto, não existem referências nem trabalhos executados em relação ao isolamento das hemiceluloses contidas nestes concentrados obtidos no fim das separações.

Sendo assim, apesar de o processo de ultrafiltração por si só não alterar a estrutura das moléculas, fisicamente, tem-se uma diferença óbvia quando se atua sobre uma solução mais diluída ou sobre uma concentrada. Estas diferenças podem não ser muito relevantes quando se trabalha em pequena escala, mas em um nível industrial podem vir a ter um grande impacto. É então necessário que exista um maior cuidado e estudo em relação ao tratamento do concentrado obtido pois as conclusões a que se chega em termos de precipitação de uma solução alcalina diluída, podem não vir a ser as mesmas quando se atua sobre um concentrado.

3.4 Métodos Analíticos

3.4.1 Pesos moleculares das xilanas

O peso molecular das xilanas obtidas como produto final, conforme referido anteriormente, é um parâmetro de grande importância, devido ao facto de, por exemplo, para uma dada aplicação, se pretender obter xilanas com determinado grau de polimerização. O caso da utilização de xilanas na produção de filmes resistentes à passagem de O₂, é um bom exemplo: xilanas com elevados pesos moleculares conduzem a melhores produtos (Krawczyk et al., 2013).

A distribuição da massa molecular média destes polissacarídeos é geralmente determinada por SEC (size exclusion chromatography). Esta técnica permite separar, identificar e quantificar os constituintes de uma determinada amostra

Decorrente da vasta utilização da cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), na caracterização das xilanas encontra-se descrita na literatura uma variedade imensa de sistemas com diferentes tipos de colunas a utilizar, e fases móveis. A escolha do solvente (fase móvel) para esta aplicação tem uma enorme importância devido à baixa solubilidade das xilanas na maior parte dos solventes disponíveis e que são compatíveis com as colunas comercializadas.

Dentre as opções conhecidas, alguns solventes têm uma utilização bastante recorrente. Misturas de dimetilacetamida e sais de lítio (LiBr e LiCl) fazem parte das fases móveis mais utilizadas que são referidas na literatura (Hakala et al., 2013; Magaton et al., 2008). Porém, esta mistura tem algumas desvantagens. Para além de, em muitos casos, não haver uma dissolução completa das amostras, o facto de serem potencialmente corrosivas faz com que possam contribuir, a longo prazo, para a danificação dos equipamentos.

Saake et al. (2001) estudou diferentes tipos de fases móveis (p.e DMSO puro e DMSO com diferentes frações de H₂O) e maneiras de dissolver amostras de xilanas para determinação dos pesos moleculares das mesmas. Dado que estas xilanas foram obtidas a partir de diferentes métodos de extração da palha de trigo, foi também proposta, neste trabalho, uma comparação entre a técnica de extração e a massa molecular da xilana obtida. No que se refere à escolha do solvente, o autor chegou à conclusão que o dimetilsulfóxido (DMSO) é uma boa alternativa à dimetilacetamida (DMA). Os

melhores resultados foram obtidos quando foi utilizada uma mistura de DMSO e água numa proporção de 90:10.

O autor relata ainda que para os ensaios efetuados utilizando DMSO puro como fase móvel, maiores valores de massa molecular (M_w) foram obtidos quando comparados ao uso de outras fases móveis (M_w 50-90% mais elevado do que quando se utiliza DMSO+H₂O). Este aumento no peso molecular obtido pode ter sua origem no facto de terem ocorrido possíveis interações entre as xilanas que estavam dissolvidas em DMSO e o material de enchimento da coluna.

Finalmente, sendo as xilanas moléculas que podem ter diferentes estruturas (consoante sua origem, extração, isolamento) e, sabendo que quando se pretende calcular a massa molecular destes compostos existem variados procedimentos, é expectável que se encontre na literatura valores de massas moleculares diversos para amostras de xilanas. Na tabela a seguir, são enumerados alguns trabalhos em que foram efetuadas análises de SEC de xilanas assim como os valores de M_w que foram obtidos.

Tabela 3.1. Valores de pesos moleculares das xilanas encontrados na literatura.

| Autor / Ano | Tipo de Coluna | Tipo de fase móvel / Solvente para dissolução da amostra | Matéria-Prima | Peso Molecular, M_w (Da) |
|-----------------------------|--|---|---|--|
| Fuhrmann and Krogerus, 2009 | n.d* | n.d* | Pasta <i>kraft</i> de bétula | 26000 |
| Magaton et al., 2008 | 4 Colunas PL-gel Mixed B (Polymer Lab.) | 0,5% LiCl em dimetilacetamida (DMA) / 8% LiCl em DMA | Madeira de <i>Eucalyptus Urograndis</i> | 34900 - 29300 |
| Lisboa et al., 2005 | 2 Colunas Plgel 10 µm MIXED B (Polymer Lab.) | 0,1 M (w/v) LiCl em DMA / 10% LiCl em DMA | Pasta <i>kraft Eucalyptus Globulus</i> | 25000 – 27400 |
| Hakala et al., 2013 | 2 Colunas PL-gel MiniMixed A | 0,8% LiCl em DMA / 8% LiCl em DMA | Pasta <i>kraft</i> | 36300 - 41300 |
| Evtuguin et al., 2003 | 2 Colunas Plgel 10 µm MIXED B (Polymer Lab.) | 0,1 M (w/v) LiCl em DMA / 10% LiCl em DMA | Madeira de <i>Eucalyptus Globulus</i> | 36000 |
| Saake et al., 2001 | GRAM 100 (PSS) | DMSO:Água (90:10) com 0,05 M LiBr / DMSO | Madeira de <i>Fagus sylvatica</i> | Entre 14700 - 25400 |

*n.d – não disponível

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo faz-se a descrição dos vários materiais usados no decurso do trabalho, nomeadamente matérias-primas e membranas, referindo as suas propriedades mais importantes. De igual modo é aqui apresentada a metodologia adotada na realização dos ensaios experimentais bem como as técnicas de análise usadas na caracterização do produto final.

4.1 Matéria-prima

A matéria-prima base deste trabalho é a pasta de eucalipto, conforme dito anteriormente. Esta pasta branqueada, fornecida pelo grupo RAIZ, é submetida a uma remoção do excesso de humidade antes de chegar às instalações do Instituto Superior Técnico (IST). Durante o trabalho foram utilizados duas pastas de lotes diferentes, cujas características se encontram na tabela 4.1. Como se pode constatar não existe variabilidade apreciável nas suas propriedades.

Tabela 4.1 Características da matéria-prima.

| nº Amostra | Teor de pentosanas (%) | °SR | Teor de Humidade (%) |
|------------|------------------------|-----|----------------------|
| 1 | 16,44 | 66 | 70,6 |
| 2 | 17,20 | 66 | 69,0 |

4.2 Membranas

Neste trabalho recorreu-se a dois tipos de membranas diferentes, sendo uma de UF e outra de NF. As características das referidas membranas são apresentadas na tabela 4.2. De salientar que as membranas escolhidas estão adaptadas às características fortemente alcalinas do filtrado, resultante do ataque alcalino à pasta *kraft* branqueada, e possuem um MWCO adequado à separação pretendida.

Tabela 4.2 Membranas Testadas.

| Tipo de Membrana | Modelo | Fabricante | Material | MWCO (Da) | T _{máx} (°C) | P _{máx} (bar) | pH |
|------------------|---------|------------|----------------------------|-----------|-----------------------|------------------------|------|
| UF | UFX5pHt | Alfa Laval | Polissulfona (hidrofílica) | 5000 | 75 | 15 | 1-13 |
| NF | MPF-34 | Koch | Polissulfona | 200 | 70 | 35 | 0-14 |

4.2.1 Características da instalação de membranas

As membranas foram montadas aos pares numa instalação LabStak M20 da Alfa Laval, Denmark, Nakskov, (configuração plana), Figura 4.1. Para cada par de membranas instalado a área

ativa de permeação é de 0,036 m². A alimentação ao sistema foi feita através de uma bomba de deslocamento positivo modelo G/M13 (Hydra-Cell) em sentido *cross-flow*.

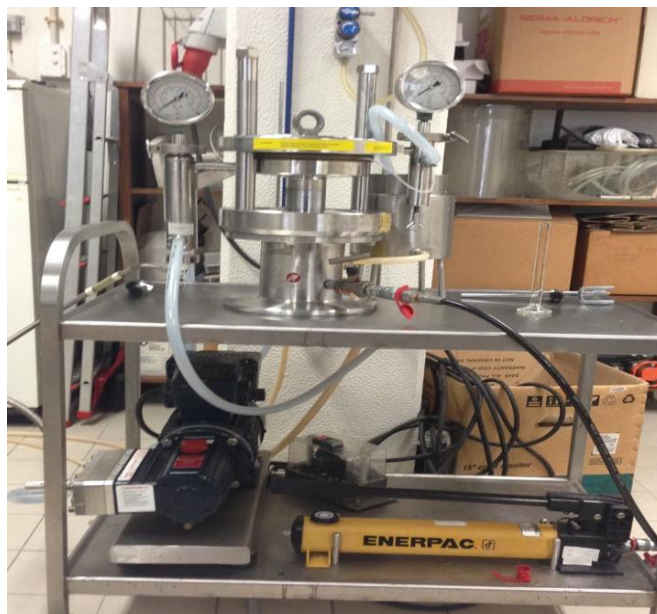


Figura 4.1 Módulo de Membranas Labstak M20

4.2.2 Metodologia Aplicada nos processos de separação com Membranas

Após a montagem das membranas no módulo da instalação Labstak M20, foi necessário proceder a uma sequência de vários passos experimentais, com o objetivo de adequar as membranas às separações pretendidas. Assim, antes da sua utilização todas as membranas foram sujeitas a processos de compactação e lavagem. Após estes procedimentos preliminares, realizou-se uma série de ensaios com água, que levaram à determinação da permeabilidade hidráulica das membranas em uso, seguindo-se os ensaios paramétricos com FTQ, que permitiram definir as condições operatórias mais adequadas a utilizar nos ensaios das separações em causa. Procedeu-se também à calibração da bomba.

4.2.2.1 Compactação das membranas

A compactação da membrana tem por missão estabilizar a sua estrutura, impondo uma pressão superior à pressão normalmente utilizada, isto para que não haja variações no fluxo quando se efetuam os ensaios experimentais. Neste processo, o solvente utilizado foi água destilada e as condições operatórias utilizadas na UF e na NF encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Condições operatórias utilizadas nos ensaios de UF e NF.

| Tipo de Membrana | T (°C) | Pressão (bar) | Velocidade (m/s) | Tempo de compactação (h) |
|------------------|--------|---------------|------------------|--------------------------|
| UF | 25 | 20 | 1,1 | 2 |
| NF | 25 | 35 | 1,1 | 2 |

4.2.2.2 Pré-lavagem das membranas

A lavagem inicial da membrana tem como objetivo remover possíveis químicos vestigiais presentes na membrana. Esta etapa foi efetuada utilizando Ultrasil 10 (0,25%) a uma pressão de 2 e 20 bar, respetivamente para a membrana de UF e NF, durante 30 minutos à temperatura ambiente. A remoção do agente de limpeza foi realizada com adição de água até à obtenção de pH neutro na água final da lavagem.

4.2.2.3 Ensaios de permeabilidade hidráulica

Com esta série de ensaios pretende-se obter a permeabilidade hidráulica (L_P) da membrana. Este parâmetro, já descrito em 2.3.3 é obtido experimentalmente medindo a permeação da membrana à água pura, para diferentes pressões de operação. A variação do fluxo de permeado (água pura) em função da pressão da operação é linear e o declive dessa reta é a permeabilidade hidráulica (ver equação 1).

4.2.2.4 Ensaios Paramétricos

Como já foi referido, a realização dos ensaios paramétricos permite determinar as melhores condições operatórias. Com estes ensaios obtém-se, também, outra informação importante relacionada com a ocorrência ou não de fluxo limite (ver 2.4.1).

O procedimento experimental consiste em processar o FTQ em circuito fechado (permeado e concentrado em modo de reciclo), para diferentes pressões e velocidades. As condições (pressão e velocidade) a utilizar nos ensaios de concentração e DF serão aquelas que corresponderem aos fluxos de permeação mais elevados desde que estes estejam suficientemente aquém do fluxo limite, se este ocorrer.

4.2.2.5 Ensaios de Concentração

Os ensaios de concentração do FTQ (UF) e do permeado da ultrafiltração (NF) foram conduzidos de acordo com as condições operatórias pré-determinadas nos ensaios paramétricos. No procedimento experimental adotado recolheu-se o permeado durante o tempo de realização do ensaio enquanto o concentrado era recirculado na sua totalidade ao tanque de alimentação do módulo de membranas até à obtenção do FC, máximo possível (ensaio 1, 4), ou desejável (ensaio restantes).

4.2.2.6 Lavagem após ensaios de concentração

Após cada ensaio de UF ou NF, as membranas foram lavadas com água desionizada até pH neutro. Concluído este processo, procedeu-se à determinação do fluxo de água pura para uma determinada pressão e velocidade da bomba. O fluxo assim obtido, também designado por PWP, é então comparado com o valor da permeabilidade inicial da membrana e, caso fosse inferior, seria necessário recorrer a lavagem química. Nestas lavagens utilizou-se Ultrasil 10 a 0,25%, que é um detergente fortemente alcalino, e foram efetuadas a pressões de 2 e 20 bar (UF e NF respetivamente) durante 30 minutos. Após este tempo segue-se nova lavagem das membranas com adição de água ao

sistema até pH neutro e posterior medição da permeabilidade à água pura. Caso o fluxo continue inferior ao esperado, este ciclo é repetido.

4.3 Descrição do processo proposto para a obtenção de xilanas

Na Figura 4.2 encontram-se esquematizados todos os passos do processo proposto para o isolamento, separação e purificação das xilanas contidas na pasta branqueada, para um melhor acompanhamento da sua descrição. Na referida figura podem ser identificadas duas zonas bem distintas correspondendo a primeira ao isolamento das xilanas a partir da pasta e concentração do filtrado obtido (FTQ) e a segunda às diferentes abordagens de tratamento do concentrado obtido por UF.

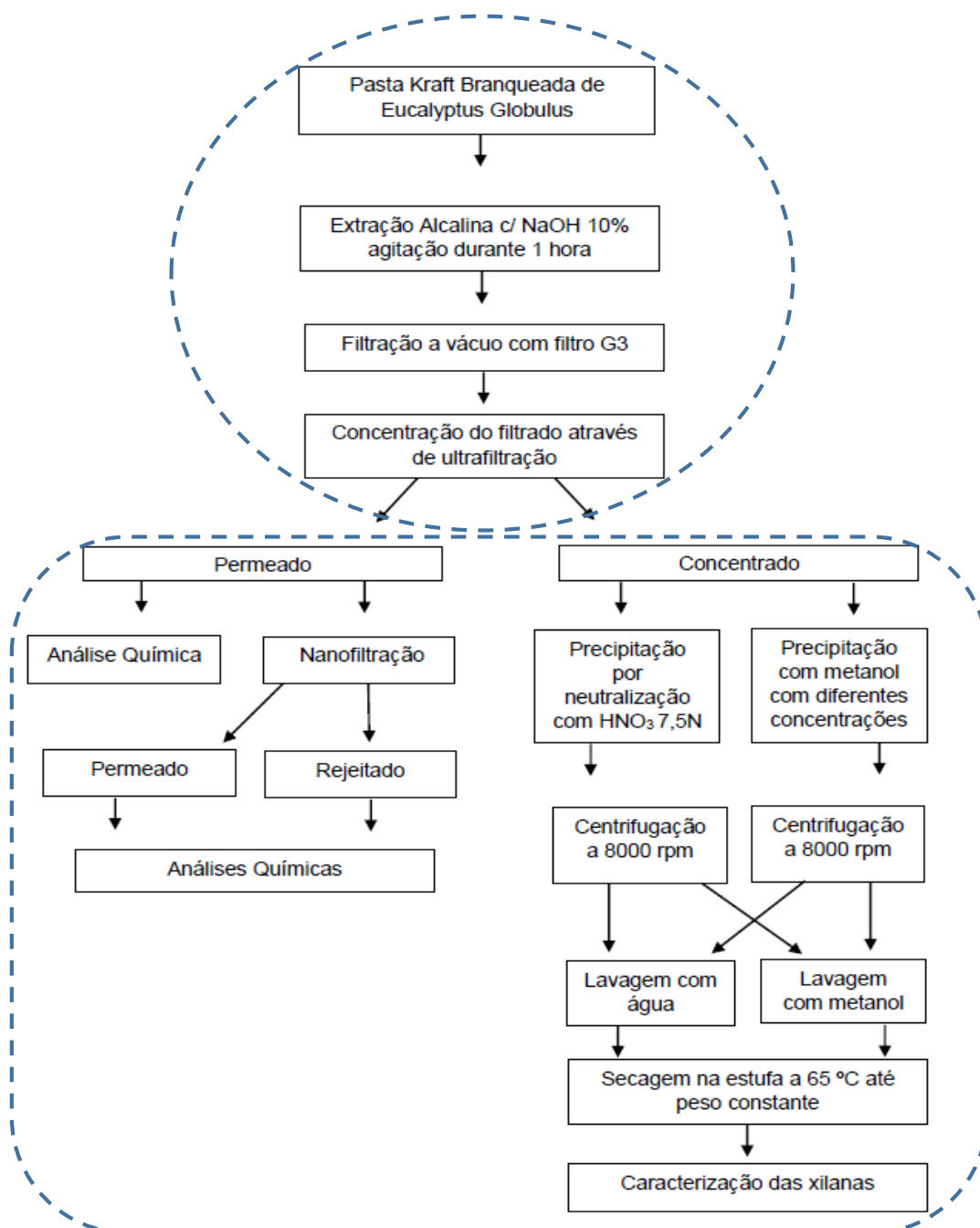


Figura 4.2 Esquematização do processo proposto para a obtenção de xilanas.

4.3.1 Extração

O processo de obtenção de xilanas inicia-se com a extração alcalina que, como já foi referido no ponto 3.1, foi previamente otimizada e protocolada nas instalações do RAIZ.

Assim, para a extração, a pasta de papel foi colocada sob agitação (agitador Heidolph RZR 1), à temperatura ambiente, durante 1 hora numa solução aquosa de NaOH (Panreac, 98%) a 10% e borohidreto (Sigma-Aldrich, 99,5%) com 10 mg/100g suspensão. Esta mistura (suspensão) possui uma consistência de 5%.

No final do período de agitação as xilanas extratadas, existentes na parte líquida da suspensão obtida, foram separadas recorrendo a um processo de filtração a vácuo, com filtros de porosidade G3. Todas as extrações efetuadas foram programadas tendo como ponto de partida uma determinada quantidade de pasta seca. A partir do teor de humidade da pasta e da consistência pretendida, foram calculados a quantidade de água e reagentes a pesar. A água, o hidróxido de sódio e a pasta de papel foram pesados numa balança técnica (Mettler Toledo PB 3002-S, precisão 0,01 g) e o borohidreto foi pesado numa balança analítica (Mettler Toledo AB204, precisão 0,0001 g).

4.3.2 Concentração por UF e NF

Após a filtração, o FTQ obtido é introduzido numa instalação de ultrafiltração para ser submetido a um processo de concentração.

Do processo de UF, que pode ser ou não efetuado com diafiltração, resultam dois produtos: um permeado rico em NaOH mas que pode, eventualmente, conter outros componentes, e que nesse caso pode ser submetido a uma purificação por NF, e um concentrado que fica retido pela membrana. Neste concentrado encontram-se as xilanas de elevada massa molecular.

4.3.3 Precipitação do concentrado da ultrafiltração

O concentrado recolhido após a UF foi submetido a precipitação com adição de dois tipos de anti-solventes: i) precipitação por neutralização com adição de HNO₃ (7,5 N) até à obtenção de um valor de pH = 7 (medidor: METROHM 632) e ii) precipitação por adição de metanol em diferentes concentrações (20, 30 e 50%).

Em ambos os casos, o precipitado obtido na forma de suspensão foi isolado, recorrendo a sucessivas (número variável) centrifugações (B.Braun Sigma 4K10) por 20 minutos a 8000 rpm e lavagens subsequentes do precipitado. Após a primeira centrifugação dá-se início ao processo de lavagem do precipitado (purificação da xilana precipitada), após ter sido separado do sobrenadante. O número de lavagens/centrifugações que se seguem à primeira varia de caso para caso, de acordo com critérios pré-definidos.

As lavagens dos precipitados foram realizadas utilizando água destilada ou metanol (Fischer Scientific, 99,9%).

4.3.4 Lavagem com água

Para o caso dos produtos obtidos a partir da neutralização com ácido, a lavagem com água foi conduzida controlando-se a condutividade (condutímetro Crison GLP 32) da solução resultante de sua adição. Assim, após se adicionar determinada quantidade de água, deixa-se a mistura sob agitação até que o valor de condutividade lido seja constante. Depois disto, centrifuga-se a solução, separando o precipitado do sobrenadante. Este procedimento é repetido até que a solução diluída em água apresente uma condutividade igual à da água, o que indica que o produto final se encontra isento de sais e conseqüentemente com um elevado grau de pureza.

No caso das soluções precipitadas com metanol, o processo de lavagem com água foi idêntico sendo, contudo o controle do grau de pureza realizado de um modo diferente. Neste caso, a adição de água foi efetuada até à obtenção de pH neutro, indicando desta forma a remoção total do hidróxido de sódio no produto final e conduzindo a que este tenha um elevado grau de pureza.

4.3.4.1 Lavagem com metanol

A lavagem dos precipitados com metanol foi executada a partir da adição de volumes constantes deste álcool ao precipitado. Esta adição foi realizada por três vezes, sendo que após cada adição a suspensão obtida era agitada e centrifugada, rejeitando-se o sobrenadante resultante de cada centrifugação.

4.3.5 Secagem do produto final

Após os processos de lavagem serem dados como concluídos procedeu-se à secagem, dos precipitados contendo as xilanas, numa estufa a 65 °C até peso constante, sendo posteriormente moídos e submetidos a métodos analíticos para sua caracterização.

4.4 Métodos analíticos

As amostras de pó secas obtidas pelo processo descrito em 4.3 provenientes do tratamento direto do FTQ e do concentrado da UF bem assim como amostras dos permeados da UF foram sujeitas a diferentes métodos analíticos, tendo como objetivo a sua caracterização. Estes métodos são descritos de forma sucinta nos subcapítulos a seguir apresentados, pondo em evidência a sua relevância na caracterização do produto final.

4.4.1 Análise de cinzas

O teor de cinzas é um parâmetro importante na caracterização das amostras de pó, pois permite que se quantifique o total de sais dessa amostra, determinando assim de forma aproximada o grau de pureza das xilanas nela contidas. O teor de cinzas foi calculado recorrendo ao procedimento regulamentado pela norma TAPPI T211 om-02.

Resumidamente, a análise de cinzas foi feita de acordo com os seguintes passos:

- Pesagem de 1 g de amostra num cadinho de porcelana.
- Programação de uma rampa de aquecimento na mufla (Nabertherm Controller P320). Esta rampa consiste num primeiro aquecimento durante 1 hora até que se atinja a temperatura de

100 °C, seguido por 1h30min de aquecimento até que se atinja a temperatura de 525 °C e, ao ser estabelecida esta temperatura, a amostra é mantida nesta condição por 5 horas. Este processo faz com que toda a matéria orgânica da amostra seja incinerada, permanecendo apenas as cinzas no cadinho de porcelana.

- Arrefece-se a amostra até à temperatura ambiente, após o que é submetida a pesagem.

O teor de cinzas da amostra é calculado através da equação (3):

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{\text{Massa final amostra após ir a Mufla}}{\text{Massa inicial da amostra}} \times 100 \quad (10)$$

4.4.2 Análise de Infravermelhos

Para a obtenção dos espectros de infravermelho das amostras, foram feitas análises de FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Estas foram realizadas recorrendo a um espectrofotómetro da marca ABB, modelo: FTLA 2000 Analyzer, varrendo a gama entre 4000 a 500 cm⁻¹, utilizando o *software* GRAMS™ Spectroscopy.

Foram realizadas análises às amostras de pó obtidas nos diferentes ensaios efetuados, bem assim como a uma amostra de xilana comercial da Sigma-Aldrich e também a amostras dos permeados obtidos. A utilização desta técnica permitiu tirar conclusões sobre a pureza do produto final obtido, sendo possível inclusive, com o auxílio do *software spekWin32- Spectroscopy 1.71.6.1*, sobrepor os espectros das amostras isoladas neste trabalho com os espectros da xilana comercial. Desta forma pôde fazer-se uma comparação direta entre os espectros de uma xilana comercial e o produto obtido neste trabalho.

Como referido anteriormente, foram também efetuadas análises aos permeados obtidos no processo de concentração por UF e NF para que fosse possível averiguar, da existência ou não de xilanas, nessas amostras, podendo deste modo fazer uma avaliação qualitativa da pureza destes permeados.

4.4.3 Carbono Orgânico Total

As análises de carbono orgânico total (COT) foram realizadas no Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ). Ao contrário das análises de FTIR, estas análises permitem efetuar determinações quantitativas. Recolhendo amostras de diferentes etapas do processo (FTQ, concentrado, permeado) foi possível calcular a rejeição das membranas nos ensaios de UF e NF. Com os resultados obtidos pela análise do COT é possível também estimar a pureza dos permeados obtidos.

4.4.4 Determinação dos pesos moleculares

A determinação da massa molecular foi realizada apenas para os pós provenientes do tratamento direto do FTQ e dos concentrados de UF, não tendo sido possível efetuá-las para os permeados de UF e NF.

Foi usado um equipamento de HPLC – SEC constituído por:

- Auto Sampler (Waters, W717 plus)
- Bomba (Waters W600)
- Forno de aquecimento da coluna (Waters, model: CHM)
- Pré-coluna (Agilent, PLgel 5 µm MiniMIX-D Guard, 4.6 x 50 mm)
- Coluna (Agilent, PLgel 5 µm MiniMIX-D, 4.6 x 250 mm)
- Detetor índice de refração (Gilson, Model 133)

A reta de calibração foi calculada no *software* Empower recorrendo a padrões de pululanos (Shodex) com pesos moleculares de 5900, 11800, 22700, 44800, 212000 Da.

As amostras foram dissolvidas em DMSO (Fischer Scientific, 99,9% HPLC Grade), perfazendo uma concentração de 0,2%, e colocadas sob agitação por 24h. Após a dissolução, o conteúdo foi filtrado com filtros de 0,20 µm e depois inserido num vial.

As injeções das amostras foram efetuadas, de modo automático, com um volume de 20 µL e o eluente utilizado foi o DMSO com um caudal de 0,3 mL/min a uma temperatura de 80 °C, devido à elevada viscosidade do eluente.

5. Resultados e discussão

O trabalho experimental realizado no decurso do presente estudo é apresentado neste capítulo, onde os resultados obtidos são analisados por forma a poder-se avaliar da mais-valia introduzida pelo recurso aos processos de separação por membranas, mais concretamente a UF e a NF.

5.1 Aferição dos dados de referência

Conforme explicado no ponto 1.3, procurou-se neste trabalho obter informação adicional à que foi apresentada por Marques em 2014. Assim partindo do FTQ procedeu-se à realização de alguns ensaios de precipitação com HNO_3 e com metanol em idênticas condições às aí utilizadas. Também no que se refere à lavagem do precipitado, esta foi efetuada do mesmo modo tendo-se aqui, no entanto, alargado a pesquisa à determinação da influência da quantidade de solvente de lavagem quando esta é conseguida pelo uso de metanol, realizando-se para isso ensaios em que se variou aquela quantidade. De referir, novamente, que toda esta série de ensaios teve por objetivo a comparação entre os resultados da precipitação realizada com o concentrado da UF e os que resultam de uma atuação direta sobre o FTQ.

Os resultados dos ensaios, na sua globalidade, são tratados em termos do teor de cinzas no precipitado, da quantidade de agente de precipitação utilizado e da quantidade de solvente de lavagem gasto (água e metanol) por grama de precipitado seco obtido. É nos subcapítulos seguintes que é feita a apresentação e a análise dos valores obtidos para as grandezas mencionadas.

5.1.1 Confirmação do baixo teor de cinzas na precipitação com HNO_3

Os estudos de precipitação a partir do FTQ, descritos em (Marques, 2014), foram conduzidos com um elevado número de ácidos, por exemplo: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , CH_3COOH , HCOOH , levando à conclusão que em idênticas condições o HNO_3 originava um precipitado com menor teor de cinzas, indiciando, portanto, uma maior pureza. Quanto às lavagens do precipitado estas foram efetuadas nuns ensaios com água noutros com metanol, tendo-se concluído que as lavagens com água conduziam invariavelmente a um grau de pureza muito elevado (teor de cinzas próximo de 1%), ao contrário do que acontecia com o metanol. De salientar que no primeiro caso eram feitas adições sucessivas até a condutividade da solução sobrenadante ser semelhante à da água, e que no segundo caso a quantidade de metanol usada era na sua totalidade muito pequena. Atendendo a estas conclusões, no trabalho em curso, e na sequência da precipitação do FTQ por neutralização com ácido nítrico, procedeu-se à lavagem do precipitado obtido com metanol, procurando-se variar a quantidade deste solvente, por forma não só a comparar resultados mas também a complementar o trabalho citado. Assim, nestes estudos prévios de aferição, a lavagem do precipitado com água foi descartada visto que o teor de cinzas para essas condições é sempre muito baixo (próximo de 1%) fazendo com que não haja necessidade de obtenção de dados acrescidos.

Na Tabela 5.1 são apresentados, num contexto global, os resultados dos ensaios agora efetuados, assim como os que foram obtidos anteriormente (Marques, 2014).

Tabela 5.1 Dados gerais dos ensaios de referência

| Ensaio | Pasta seca (g) | FTQ (g) | Filtrado t.q / Pasta seca (g/g) | Agente de Precipitação | Massa FTQ precipitado (g) | V ácido /Álcool (mL) | m (g) pp*** seco obtido após secagem a 65°C (i) | Lavagem c/ Água | | | Lavagem c/ Metanol | | | |
|----------------------------|----------------|---------|---------------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------|---|------------------|-----------|------------|----------------------|-----------|--|------------|
| | | | | | | | | g H2O/ g pp seco | nº Ciclos | Pureza (%) | mL MetOH / g pp seco | nº Ciclos | H (%) (ii) | Pureza (%) |
| 5 | 250 | 212,9* | - | HNO ₃ | 212,9 | 74,45 | 1,897 | - | - | - | 158,11 | 3 | 9,68 | 94,58 |
| 6 | 250 | 215,4* | - | HNO ₃ | 215,4 | 76,25 | 1,817 | - | - | - | 165,08 | 3 | 7,92 | 97,22 |
| 7 | 250 | 220,0* | - | HNO ₃ | 220,0 | 77,55 | 2,317 | - | - | - | 129,44 | 3 | 10,60 | 95,3 |
| 8 | 50 | 699,9** | 14,0 | HNO ₃ (a) | 211,5 | 74,70 | 1,943 | - | - | - | 46,31 | 3 | 9,85 | 89,19 |
| | | | | HNO ₃ (b) | 213,5 | 75,80 | 2,159 | - | - | - | 69,46 | 3 | 10,66 | 93,14 |
| | | | | MetOH 50% (c) | 217,6 | 50% | 3,880 | - | - | - | 54,12 | 3 | 9,89 | 62,66 |
| Ensaio Marques 2014 | | | | | | | | | | | | | | |
| 16 | 25 | 413,5 | 16,5 | HNO ₃ | 413,5 | 125,4 | 1,50 ⁽¹⁾ 2,68 ⁽²⁾ | 800,83 | 3 | 99,89 | 44,78 | 3 | 20,3 ⁽¹⁾ 10,2 ⁽²⁾ | 87,55 |
| 17 | 25 | 418,9 | 16,8 | HNO ₃ | 418,9 | 128,9 | 1,48 ⁽¹⁾ 2,44 ⁽²⁾ | 869,79 | 3 | 98,53 | 49,18 | 3 | 20,0 ⁽¹⁾ 12,1 ⁽²⁾ | 87,12 |
| 19f | 50 | 810,8** | 16,2 | MetOH 30% | 372,5 | 30% | - | 1242,61 | 4 | 98,35 | - | - | - | - |
| | | | | MetOH 50% | 373,8 | 50% | - | 975,31 | 4 | 98,98 | - | - | - | - |

* Nos ensaios 5, 6 e 7 o FTQ recolhido não corresponde a quantidade total obtida que na sua maioria foi concentrada na UF. Ver tabela 5.3.

** O FTQ obtido foi dividido em 2 ou 3 partes para que se analisasse diferentes de agentes de precipitação e várias condições de lavagens.

*** pp = precipitado.

(1) - Lavagem com água; (2) – lavagem com metanol

(i) - Os pp obtidos por Marques em 2014 foram levados a secar a 40°C até peso constante;

(ii) - % de H foi determinada levando a amostra a 105°C durante 4 horas (norma TAPPI).

A análise atenta da tabela permite concluir de imediato que a utilização de ácido nítrico na neutralização do filtrado alcalino conduz a um produto de grau elevado de pureza, sendo agora, de um modo geral, superior.

5.1.2 Consumo de HNO₃ gasto na precipitação

Prosseguindo com a obtenção de dados de referência, foi calculado o consumo de ácido nítrico utilizado na precipitação das xilanas. Para que os resultados fossem normalizados em termos de massa (precipitados mais puros conduzem a menores massas de produto final, devido a menor quantidade de sais presente), foi subtraída a quantidade de cinzas (sais) à massa do precipitado final seco, tendo-se assim apenas os valores de precipitado orgânico. Dessa forma calculou-se o consumo de ácido em função da quantidade de matéria orgânica no precipitado obtido.

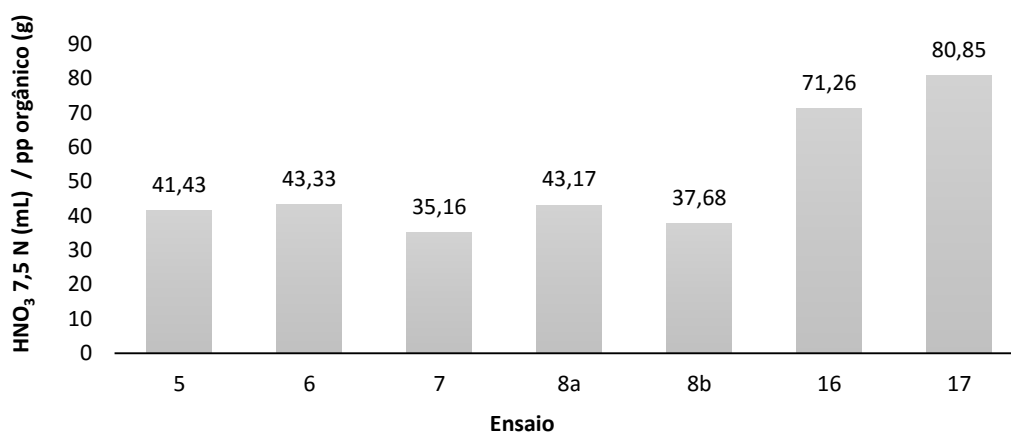


Figura 5.1 Consumo de ácido (HNO₃, 7,5 N) em função da quantidade de matéria orgânica de precipitado obtido.

Como se pode constatar na Tabela 5.1 os ensaios realizados por Marques em 2014 evidenciam a utilização de quantidades superiores de FTQ, levando conseqüentemente à utilização de maiores quantidades de agente precipitante (neste caso HNO₃). No entanto, em termos comparativos, obteve-se aí menos precipitado, o que se traduz numa relação [HNO₃/ pp obtido] superior, Figura 5.1. Duas questões podem ser levantadas: ou as extrações levadas a cabo no presente trabalho tiveram maiores rendimentos, e/ou perdeu-se menos precipitado nas lavagens. De facto são dois parâmetros muito sensíveis que dependem de vários fatores, entre eles a separação do FTQ da pasta, da centrifugação, separação entre o precipitado e o sobrenadante e até o próprio operador. Com base nos valores obtidos estima-se como valor de referência um consumo médio de 40,15 mL de HNO₃ (7,5 N) por grama de precipitado seco orgânico.

5.1.3 Volume de metanol utilizado na lavagem vs. eliminação de sais do precipitado

Devido à escassez de resultados obtidos por (Marques, 2014), não foi possível sustentar qualquer conclusão sobre a influência que o volume de metanol usado na lavagem sobre a pureza do produto final. Esta lacuna foi aqui colmatada pela realização de ensaios, em que se fez variar a

quantidade de metanol na lavagem do precipitado, de maneira a perceber o impacto destes volumes na eliminação dos sais presentes no produto final.

Os resultados obtidos podem também ser observados na tabela 5.1 e estão representados no gráfico da figura 5.2, onde está patente a relação entre a quantidade de metanol utilizada na lavagem e a pureza que se obtém.

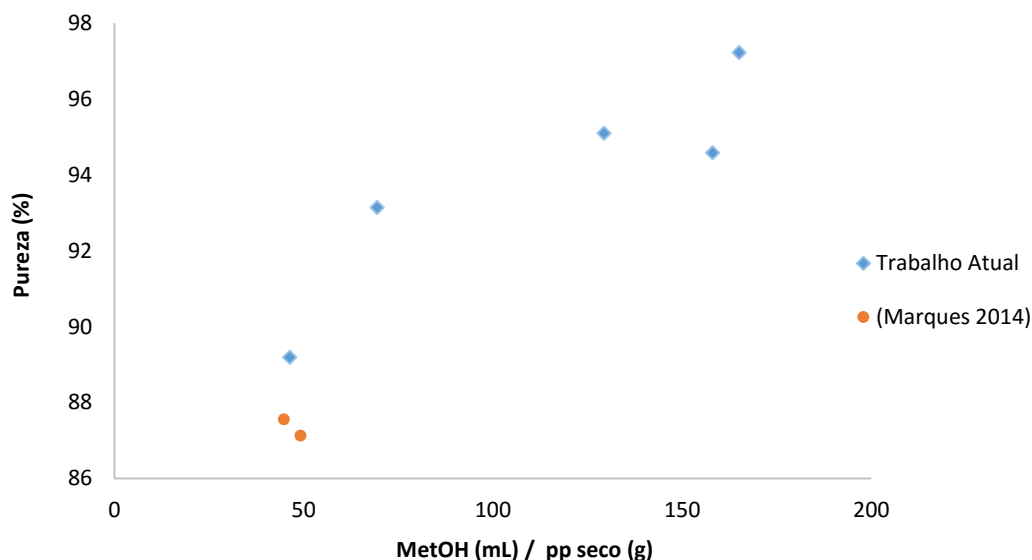


Figura 5.2 Influência do volume de metanol utilizado na lavagem em relação a pureza do produto final obtido para FTQ precipitado com HNO_3 .

Analisando a figura 5.2 é possível concluir, como seria de esperar, que há uma relação clara entre a quantidade de metanol utilizada na lavagem e a pureza do produto final. Esta conclusão é importante pois indica que, utilizando uma quantidade de metanol adequada, é possível obter xilanas com elevado grau de pureza.

Como já referido anteriormente, o precipitado de hemiceluloses (maioritariamente xilana) pode também ser lavado com água (Marques, 2014). Muito embora esta alternativa se tenha revelado muito interessante devido à elevada pureza do produto final, sua aplicabilidade é dificultada pela necessidade de grandes quantidades de água no processo de lavagem. Sendo assim, comparativamente às lavagens com água, a lavagem com metanol tem algumas vantagens diretas:

- É necessário uma massa menor de metanol nas lavagens, o que implica ciclos de lavagem (ver materiais e métodos) com menores quantidades de massa a processar. Esta redução acarreta menores custos de reagentes e de equipamento.
- O metanol pode ser facilmente reciclado ao processo por destilação, obviamente acarretando menores custos energéticos devido a sua menor entalpia de vaporização comparativamente à água.

Outro ponto importante a ressaltar é o facto de as xilanas serem muito mais insolúveis em metanol do que em água, tornando a separação por centrifugação entre o sobrenadante e o precipitado sólido lavado muito mais fácil, conduzindo a menores perdas durante esse processo.

5.1.4 Quantidade de FTQ necessário para cada grama de precipitado seco orgânico

É importante poder estimar uma quantidade real de produto final que se pode obter teoricamente, quando se parte de uma determinada quantidade de FTQ, para que posteriormente seja possível comparar a mais-valia, em termos de rendimento, que se pode obter quando se atua sobre uma solução concentrada previamente por PSM. Essa estimativa é efetuada tomando como base a massa de FTQ obtida em todos os ensaios realizados e calculando a sua média. Este valor irá posteriormente servir de comparação aos estudos posteriores de precipitação a partir de concentrados de UF.

Na figura 5.3 são mostradas as quantidades de FTQ que, nos diferentes ensaios, levam à obtenção de um grama de precipitado seco orgânico.

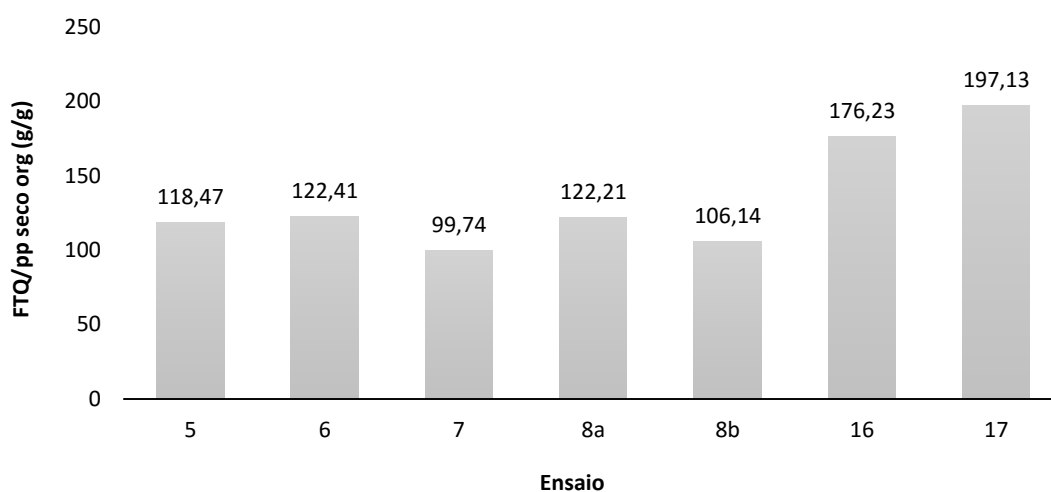


Figura 5.3 Quantidades de FTQ necessárias para obter-se um grama de precipitado seco orgânico para os diferentes ensaios.

Em termos comparativos entre as duas séries de ensaios (Marques 2014 e presente trabalho) os resultados evidenciados na figura estão de acordo com o comentário (pag.7) relacionado com os valores apresentados na Figura 5.1. A partir das relações [FTQ/ pp orgânico] obtidas nos ensaios agora realizados estima-se que é necessário, em média, 114 g de FTQ para a obtenção de 1 grama de precipitado orgânico seco.

5.2 Tratamento do Filtrado tal e qual por ultrafiltração

Conforme referenciado no ponto 1.3 o FTQ obtido após a extração alcalina foi tratado por ultrafiltração. Nesta etapa, foram realizados ensaios de concentração (C) e de concentração seguidos de diafiltração (C+DF).

Antes, contudo, de se proceder a estes ensaios foi efetuado um conjunto de procedimentos preliminares nomeadamente avaliação da integridade do FTQ, ensaios para obtenção da permeabilidade hidráulica com vista à caracterização da membrana (UFX5pHt) e ensaios paramétricos para definição das condições operatórias a aplicar, conforme descrito em 4.2.2.4.

5.2.1 Degradação das xilanas no Filtrado tal e qual

Devido a limitações do equipamento, a obtenção de maiores quantidades de FTQ é uma tarefa demorada (algumas horas). Por esse facto, nos ensaios em que foi necessário um maior volume de FTQ (ensaios 5, 6, 7 e 9), a extração teve que ser realizada 24 horas antes da etapa de concentração por UF. Devido a este facto, que se verificou para alguns ensaios, a integridade química (degradação das xilanas) do FTQ, naquele intervalo de tempo, foi posta em causa tendo sido realizado um breve estudo sobre a degradação das xilanas contidas no FTQ, em função do tempo. Este estudo assentou no pressuposto da existência de uma relação direta entre a degradação das xilanas e o seu peso molecular.

As xilanas analisadas foram precipitadas, 24 e 96 horas após a extração, por neutralização do FTQ com HNO_3 a 7,5 N. As lavagens foram feitas com água como descrito em 4.3.3.1.

A determinação do peso molecular médio (M_w) foi realizada por SEC utilizando as condições experimentais apresentadas no ponto 4.4.4.

Tabela 5.2 Velocidade de degradação das xilanas em NaOH.

| Precipitação - Tempo após a extração (horas) | Pureza (%) | M_w (Da) | Polidispersividade |
|--|------------|------------|--------------------|
| 0 | 99,0 | 27500 | 1,36 |
| 24 | 99,1 | 26900 | 1,36 |
| 96 | 98,9 | 24400 | 1,37 |

A análise a tabela 5.2 permite reconhecer que de fato existe alguma degradação das xilanas em NaOH, sendo que, para uma precipitação realizada 96 horas depois da extração alcalina, o peso molecular da xilana obtida foi 11,2% menor que o seu valor inicial. No entanto, para o intervalo de 24 horas, a diminuição do M_w não é tão significativa, representando uma redução de apenas 2,2%. Sendo assim, a opção de se realizar a extração e processar o FTQ na instalação de membranas no dia seguinte, não conduz a interferências significativas na qualidade do produto final.

Os resultados de M_w obtidos para estes ensaios estão dentro da gama encontrada na literatura, como se pode confirmar na tabela 3.1.

5.2.2 Permeabilidade Hidráulica da Membrana UFX5pHt

Os ensaios para a determinação da permeabilidade hidráulica foram executados conforme descrito em 4.2.2.3. O coeficiente de permeabilidade hidráulica, L_p , é dado pelo declive da reta de permeação da água pura (desionizada), PWP, em função da pressão imposta.

Para a velocidade de 1,1 m/s foram varridas as pressões de 2, 5, 10, 15 e 20 bar. O resultado obtido encontra-se na figura 5.4.

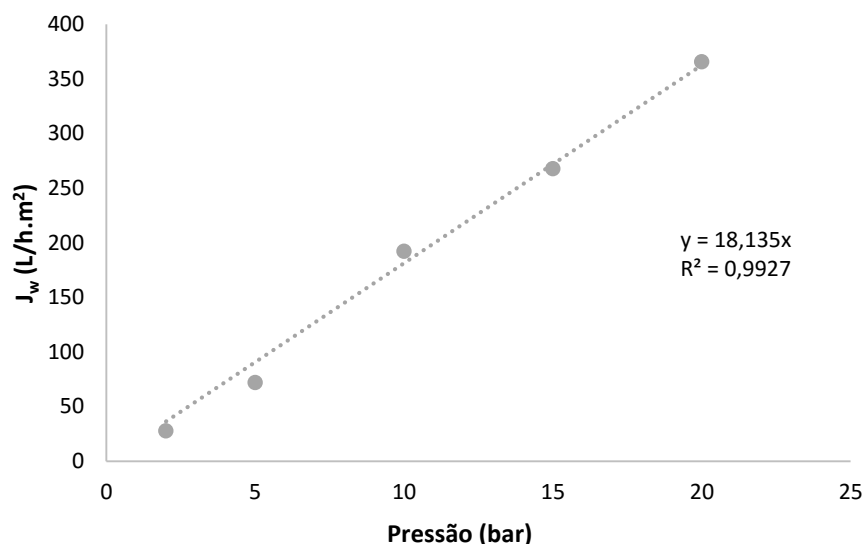


Figura 5.4 Membrana UFX5pHt: Fluxo de permeação da água pura (J_w) em função da pressão imposta. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 1,1\text{ m/s}$.

Sendo assim, o coeficiente de permeabilidade hidráulica da membrana UFX5pHt é igual a 18,1 L/h.m².bar.

5.2.3 Ensaios Paramétricos

Com o objetivo de se definir as condições operatórias em que decorre a UF foram feitos, com FTQ, ensaios paramétricos que permitiram estabelecer a pressão e a velocidade de trabalho nos ensaios de concentração e diafiltração. O procedimento experimental adotado encontra-se descrito em 4.2.2.4. Os fluxos obtidos em função das pressões e velocidades impostas estão representados na figura 5.5. De acordo com os resultados obtidos pode concluir-se que a velocidade de circulação não tem qualquer influência no fluxo de permeação ao contrário do que acontece com a pressão. As pressões mais elevadas correspondem maiores fluxos de permeação mas, para pressões superiores a 6 bar começa a esboçar-se uma tendência para fluxo limite (definido em 2.4.1).

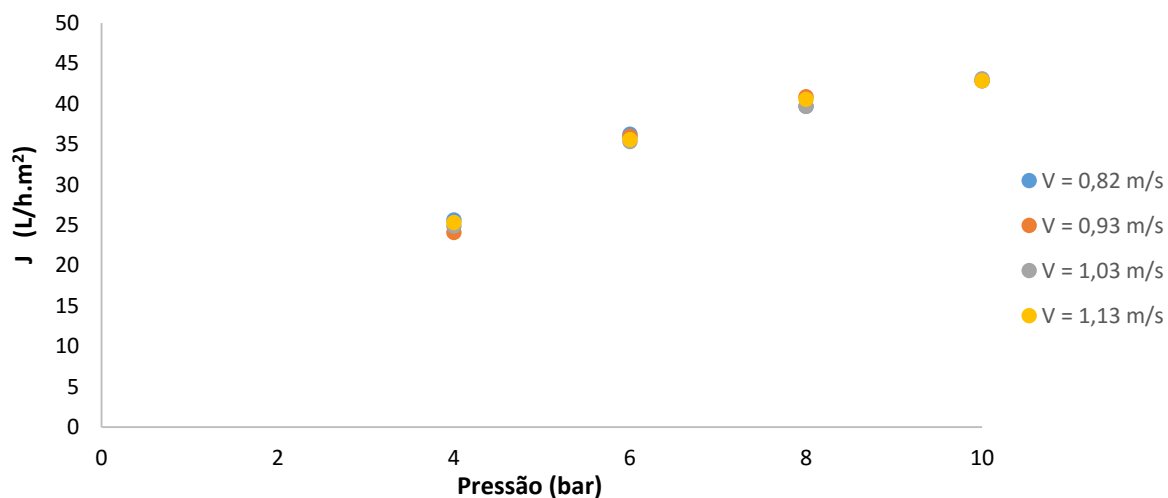


Figura 5.5 Membrana UFX5pHt: Fluxo de permeação J vs. ΔP (bar), para diferentes velocidades. Ensaios paramétricos a $25\text{ }^\circ\text{C}$, e uma carga de alimentação de 1350 g de FTQ.

Com base nestes resultados, optou-se por trabalhar a uma pressão de 6 bar (bastante distante da pressão máxima recomendada pelo fabricante) e a uma velocidade de 1 m/s.

5.2.4 Ensaios de Concentração (C) e Concentração seguido de Diafiltração (DF)

Os ensaios de concentração (C) e concentração seguido de diafiltração (C+DF) foram realizados de forma a estudar diferentes variáveis como, o fator de concentração (FC), o tipo de ensaio e a massa de filtrado na alimentação. Os dados relativos a cada ensaio que foi efetuado encontram-se apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 Características dos ensaios realizados nos processos de membranas.

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Tipo de Ensaio | C | C | C+DF | C | C | C+DF | C | C |
| Carga de alimentação (g) | 1600,00 | 1632,51 | 1741,11 | 7183,27 | 3384,24 | 3458,11 | 3350,00 | 3269,40 |
| FC | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 4,6 | 4,6 | 3,6 | 3,6 | 3,6 |
| Fluxo médio (L/h/m ²) | 40,04 | 36,72 | 37,22 | 24,85 | 30,53 | 29,52 | 30,85 | 29,81 |

Os fluxos médios obtidos para esta membrana, embora apresentem algumas variações, encontram-se na mesma gama dos fluxos publicados na literatura em trabalhos que utilizam os PSM para tratar soluções alcalinas contendo hemiceluloses. Por exemplo, como referido no capítulo 3, Laine et al. (2015) obteve, para a mesma membrana, um fluxo médio de 40 L/ h.m² e Jorda et al. (2002), para uma membrana com MWCO = 6 kDa, registou um fluxo medio 15 L/ h.m², todos para condições muito semelhantes às utilizadas neste trabalho.

5.2.4.1 Fluxo de permeação dos ensaios 1, 2, 7 e 9. Ensaios de Concentração

Os fluxos de permeação obtidos para os ensaios 1, 2, 7 e 9 encontram-se representados na figura 5.6. Estes ensaios foram agrupados por serem ensaios apenas de concentração e possuírem um mesmo FC de 3,6 sendo desta forma comparáveis entre si.

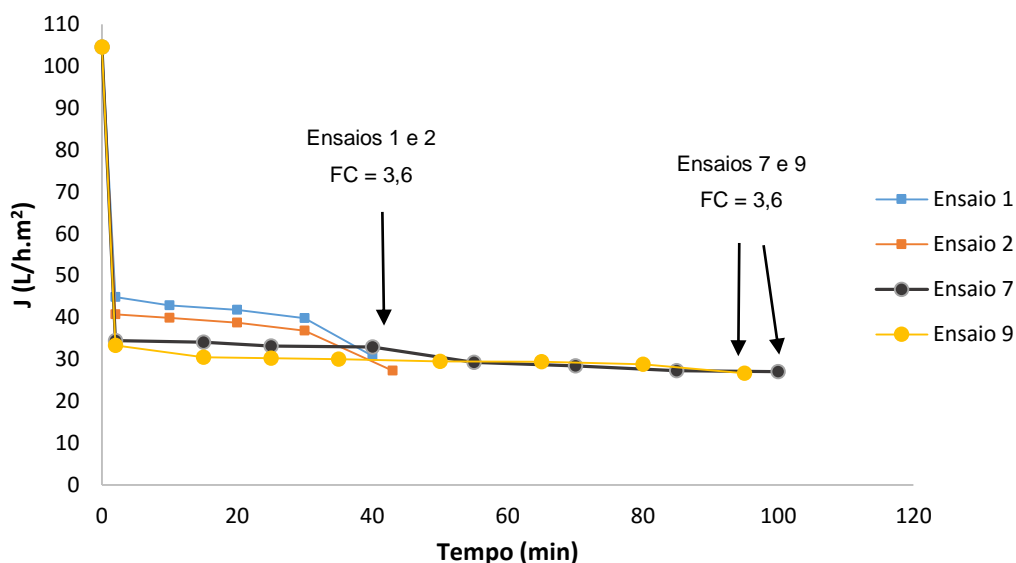


Figura 5.6 Membrana UFX5pHt: Fluxo de Permeação vs. Tempo. Ensaio 1, 2, 7 e 9, FC = 3,6, T = 25 °C, ΔP = 6 bar, v = 1 m/s.

Analisando a figura 5.6 é possível concluir que o fluxo de permeação tende a estabilizar com o tempo. Nos trinta minutos iniciais, o fluxo é mais elevado nos ensaios 1 e 2. Nestes a carga de alimentação foi muito inferior relativamente aos ensaios 7 e 9, como se pode ver na tabela 5.2. Uma vez que a instalação de membranas possui sempre uma quantidade de água em seu interior, que corresponde ao “volume morto” da instalação, é provável que ao se utilizar menores quantidades de FTQ, a diluição causada por esta água venha a ser mais significativa, conduzindo a uma alimentação inicial menos viscosa e apresentando assim, conseqüentemente, maiores fluxos de permeação.

5.2.4.2 Fluxo de permeação dos ensaios 3 e 6. Concentração mais Diafiltração

Seguindo a mesma lógica apresentada no ponto anterior, os fluxos de permeação dos ensaios 3 e 6 estão representados juntos na figura 5.7 por possuírem condições operatórias e metodologia semelhantes. A principal diferença destes ensaios em relação aos apresentados no ponto 5.2.4.1 reside na existência de uma operação de diafiltração após a etapa de concentração. Outros parâmetros como diferença de pressão, velocidade de circulação e fator de concentração mantiveram-se constantes.

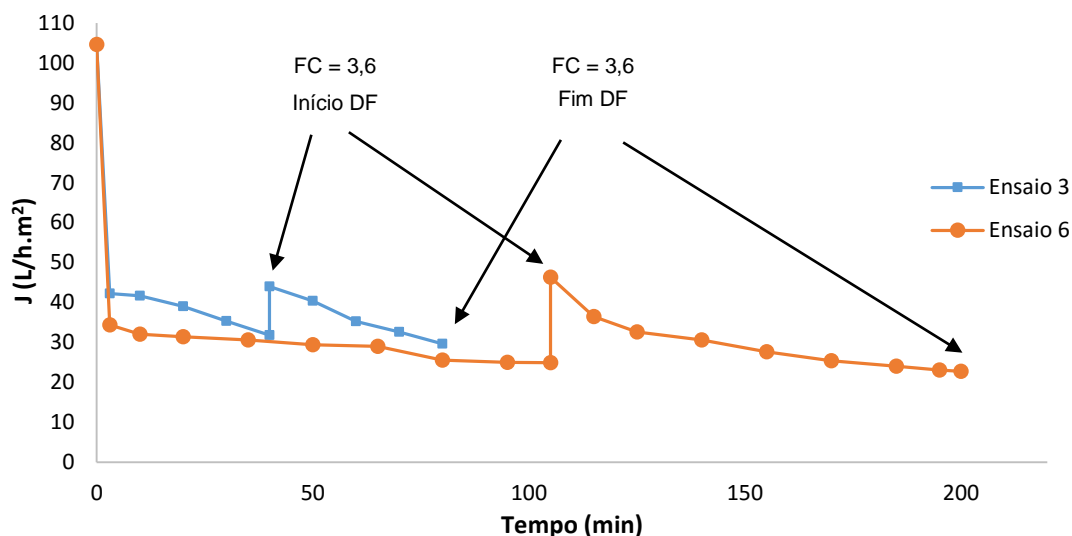


Figura 5.7 Membrana UFX5pHt: J VS. Tempo. Ensaios 3 e 6, FC = 3,6, T = 25 °C, ΔP = 6 bar, v = 1 m/s.

A observação da figura 5.7 permite reforçar o que foi dito anteriormente, sustentando assim que a carga de alimentação (única diferença entre os ensaios 3 e 6) é um parâmetro que influencia o fluxo de permeação para os ensaios mostrados.

5.2.4.3 Fluxo de permeação dos ensaios 4 e 5 Influência da qualidade do filtrado

O ensaio número 4 ocorreu em condições muito diferentes dos ensaios anteriores. O FTQ utilizado foi fornecido pelo grupo RAIZ e o seu processo de extração difere do processo adotado neste trabalho. A principal diferença está na maneira como o filtrado é separado do bolo húmido. Este filtrado é obtido por centrifugação ao invés da filtração sob vácuo com filtros G3. O FTQ utilizado no de ensaio 4, possuía uma cor mais escura que os FTQ habituais e também aparentava ser mais viscoso.

No ensaio 5 procurou-se reproduzir as condições operatórias registadas no ensaio 4 (FC = 4,6), utilizando desta vez o FTQ habitual, a fim de se comparar a qualidade do filtrado no desempenho da separação. Os fluxos de permeação destes dois ensaios podem ser observados na figura 5.8.

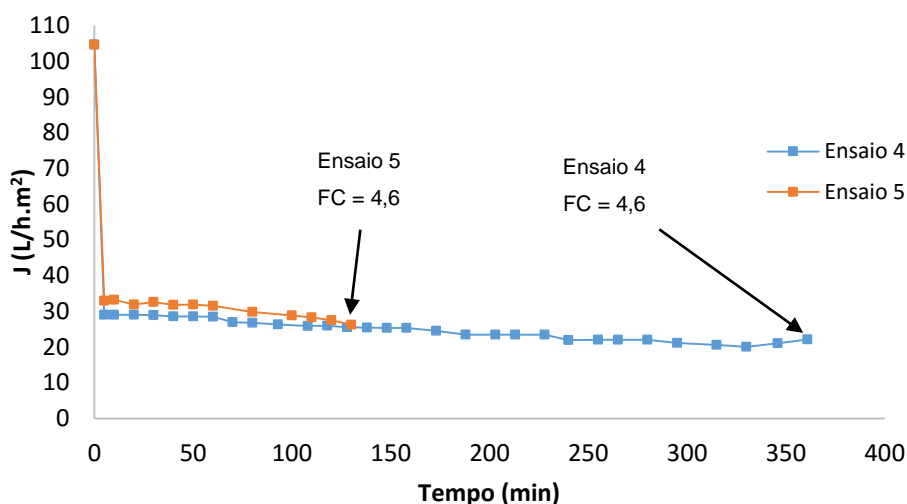


Figura 5.8 Membrana UFX5pHt: J vs. Tempo. Ensaios 4 e 5, FC = 4,6, T = 25 °C, ΔP = 6 bar, v = 1 m/s.

Mantendo-se a mesma tendência do ponto anterior, nestes ensaios também houve uma variação relativamente ao fluxo inicial (fluxo inicial do ensaio 5 maior que o ensaio 4). Mas neste caso a diferença deve-se a qualidade do filtrado e não a diluição do sistema visto que nos dois ensaios trabalhou-se com cargas elevadas de FTQ.

É possível ainda concluir que a membrana apresentou um desempenho dentro do expectável ao processar um FTQ mais viscoso, tendo sido obtido um fluxo de permeação médio um pouco mais baixo comparativamente a todos os outros ensaios.

5.2.5 Coeficiente de rejeição da membrana ao Carbono Orgânico Total

Para além do desempenho da membrana em termos de fluxos de permeação, é importante também conhecer o seu coeficiente de rejeição em relação à matéria orgânica especialmente a de pesos moleculares mais elevados. Assim, o coeficiente de rejeição da membrana foi calculado recorrendo aos valores de concentração obtidos por análise de COT para as correntes de alimentação às membranas e dos permeados obtidos, conforme referido no ponto 4.4.3. De notar que estes coeficientes foram determinados em relação ao carbono orgânico total, e não especificamente as xilanas, devido a dificuldade em quantificar as hemiceluloses que passam através da membrana para o permeado, pois seu isolamento não é tão simples como no caso do concentrado. A elevada alcalinidade da solução de permeado ($\text{pH} \geq 13$) também reduz as opções em termos de métodos analíticos pois muitos equipamentos não possuem resistência para trabalhar com gamas tão altas de pH. Na tabela a seguir encontram-se os valores obtidos para o carbono orgânico total na alimentação e no permeado dos diferentes ensaios. Através da equação 3 calculou-se os coeficientes de rejeição.

Tabela 5.4 Coeficientes de rejeição nos diferentes ensaios de UF.

| Ensaio | COT (mg C / L) | | Rejeição (%) |
|--------|----------------|-----------------------|--------------|
| | Calimentação | C _{permeado} | |
| 1 | 10000 | 1400 | 86 |
| 2 | 7600 | 960 | 87 |
| 3 | n.d* | n.d* | n.d* |
| 4 | 15000 | 2300 | 85 |
| 5 | 16000 | 600 | 96 |
| 6 - C | 7700 | 460 | 94 |
| 6 - DF | 4500 | 240 | 95 |
| 7 | 5100 | 390 | 92 |
| 9 | 5800 | 550 | 91 |

*n.d – não disponível.

Como se pode se observar na tabela 5.4, os valores registados para os coeficientes de rejeição nos diferentes ensaios, demonstram que, de uma forma global, a membrana UFX5pHt apresentou uma boa seletividade em termos de rejeição ao carbono orgânico total com uma rejeição, em média, superior a 90%. Contudo, observa-se também a existência, não desprezável, de matéria orgânica no permeado.

Entretanto, é importante ressaltar que os resultados apresentados possuem uma gama de valores de COT muito ampla, principalmente para as correntes de alimentação à instalação das membranas (5100 a 16000 mg C/L). Tendo em conta que todas as extrações, que resultaram no FTQ, foram realizadas sob as mesmas condições operatórias (excetuando o ensaio 4), questiona-se a sensibilidade do método dada esta variação elevada na concentração de carbono orgânico total nos diferentes ensaios.

5.2.6 Recuperação da membrana

No fim de cada ensaio de concentração as membranas foram lavadas com água para a remoção do hidróxido de sódio e das hemiceluloses que ficam no volume morto do sistema. Esta lavagem foi realizada até que se fosse atingido pH 7, verificando-se assim a remoção do hidróxido de sódio do sistema. Após esta etapa, a lavagem química com uma solução alcalina de Ultrasil10 a 0,25%, só foi efetuada caso houvesse uma grande diminuição do PWP.

Esta etapa da lavagem das membranas é bastante importante não só porque é fundamental para assegurar que a membrana volta ao seu estado inicial mas também porque é, em muitos processos, uma etapa onde os consumos de água e de detergentes químicos podem ser muito significativos. Pelas razões apresentadas a sua avaliação é muito importante. Na tabela 5.5 encontram-se coligidos os dados obtidos relativamente às lavagens efetuadas após os ensaios de UF anteriormente descritos.

Tabela 5.5 Valores de PWP para cada ensaio e recuperação da membrana por lavagem química.

| Ensaio | PWP inicial (L/h.m ²) | Água Lavagem (L) | J após lavagem c/ água a seguir ensaio (L/h.m ²) | nº Ciclos Lavagem Química | PWP após lavagem química |
|--|-----------------------------------|------------------|--|---------------------------|--------------------------|
| 1 | 192,31 | n.d** | 192,31 | 0 | - |
| 2 | 189,87 | n.d** | 187,50 | 0 | - |
| 3 | 189,87 | n.d** | 189,87 | 1 | 189,87 |
| 4 | 189,87 | n.d** | 136,36 | 3 | 170,45 |
| Paragem por 36 dias* Redução do PWP | | | | | |
| 5 | 107,14 | 16 | 166,67 | 0 | - |
| 6 | 166,67 | 12 | 98,03 | 1 | 159,57 |
| 7 | 159,57 | 17 | 156,25 | 0 | - |
| 9 | 182,92 | 17 | 163,04 | - | - |

*A membrana ficou em uma solução de metabissulfito de sódio (0,1%) durante este tempo. Mesmo após 3 ciclos de lavagem química, esta ficou com um PWP baixo de 107,14 L/h.m². ** n.d – não disponível.

Analisando as lavagens nota-se que, na maioria dos casos, não foi necessário recorrer a lavagem química. A diminuição no fluxo e a dificuldade de recuperação do PWP da membrana após o ensaio 4 é notável. Isto corrobora o que foi dito no ponto 5.2.4.3 sobre o aspeto “carregado” do filtrado trazido pelo grupo RAIZ.

Nota-se também que no ensaio 5 houve uma espécie de autorregeneração da membrana. Possivelmente, devido ao tempo de paragem da membrana, que entretanto havia ficado em metabissulfito. Desconhece-se a relação causa-efeito desse mecanismo.

Em relação ao consumo de água para a lavagem da membrana, sendo o volume da instalação sempre o mesmo, estes são muito semelhantes devido a capacidade de regeneração da membrana, isto é, o volume de água de lavagem foi sempre o suficiente apenas para se atingir pH neutro. No caso em que houve diafiltração, por ocorrer uma diluição prévia, este consumo foi mais reduzido.

5.3 Purificação, por Nanofiltração, do Permeado obtido na Ultrafiltração

A proposta de purificação do permeado da UF através de uma operação de NF apresenta-se com o objetivo de se estudar uma solução que permita a recirculação do NaOH ao sistema, com um elevado grau de pureza. Esta ideia vem na sequência do que foi referido no ponto 3.3.2, onde alguns autores (Arkell et al., 2013b; Nygren, 2009; Schlesinger et al., 2006) sugerem a necessidade da purificação do permeado da UF por NF caso seja pretendido um hidróxido de sódio com mais qualidade. Esta sugestão adequa-se perfeitamente ao trabalho em curso devido ao facto, já referido em 5.2.5, do conteúdo em COT dos permeados apresentarem valores expressivos (ver Tabela 5.4).

A metodologia adotada nesta secção é semelhante a do ponto 5.2 e está descrita no ponto 4.2.2.

5.3.1 Ensaio de determinação da permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração

Os ensaios para a determinação da permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração, MPF-34, foram realizados de acordo com o procedimento descrito em 5.2.2 para a membrana de ultrafiltração.

Para a velocidade de 1,1 m/s foram varridas as pressões de 5, 10, 15, 20 e 25 bar. Os valores de fluxos de permeação em função das pressões impostas encontram-se representados graficamente na figura 5.9.

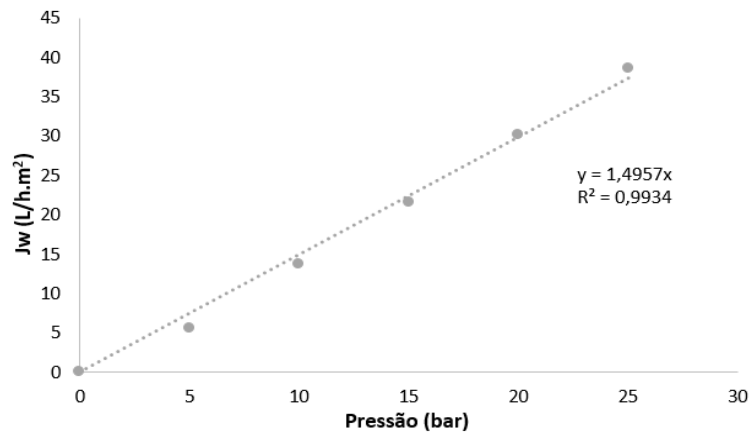


Figura 5.9 Membrana MPF-34: J_w VS. ΔP (bar). Ensaio de Permeabilidade hidráulica, T = 25 °C, v = 1,1 m/s.

A permeabilidade hidráulica determinada para a membrana MPF-34 é de 1,5 L/h.m².bar. É notável a diferença entre o valor obtido para esta membrana e o da permeabilidade hidráulica da membrana de UF (18,1 L/h.m².bar). Este menor valor de L_P era esperado pois a resistência intrínseca desta membrana de NF é muito mais elevada, devido a dimensão muito mais reduzida dos seus poros.

5.3.2 Ensaio Paramétricos

Tal como descrito em 5.2.3, para a UF, os ensaios paramétricos para a NF tiveram por objetivo determinar as condições operatórias a utilizar no ensaio de concentração. Foram varridas as pressões de 15, 20, 25, 30 e 35 bar para as velocidades de 0,9, 1 e 1,1 m/s como pode ser observado na figura 5.10. O fluxo limite não foi atingido para nenhuma das pressões e velocidades estudadas. Da mesma forma que na membrana UFX5pHt, a variação da velocidade não apresentou grande influência em termos de fluxo.

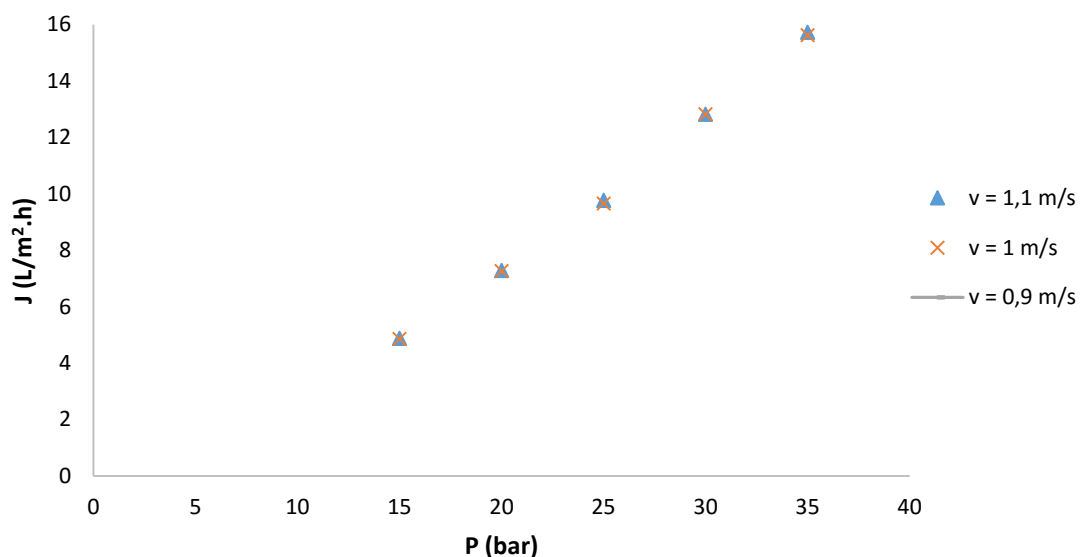


Figura 5.10 Membrana MPF-34: Ensaio paramétrico, J vs. ΔP (bar), T = 25 °C, Carga de alimentação na instalação: 2263,2 g de Permeado da UF.

Face aos resultados, optou-se por trabalhar a uma pressão de 25 bar. A esta pressão, que é inferior à máxima recomendada pelo fabricante (35 bar), obtém-se um fluxo de permeação. Por outro lado apesar de não ter sido detetada qualquer tendência para se atingir o fluxo limite convém prever a sua ocorrência já que se vai proceder a uma concentração.

5.3.3 Ensaio de nanofiltração para purificação do permeado da ultrafiltração

O ensaio de purificação do permeado da UF foi realizado aplicando a mesma metodologia referida em 4.2.2.5. Neste ensaio o procedimento é idêntico a um ensaio de concentração. A única diferença reside no componente que se pretende purificar (neste caso NaOH) que é recolhido no permeado, ao contrário do que acontecia na UF onde as xilanas ficavam retidas no concentrado.

Tendo por objetivo a obtenção da máxima quantidade possível de hidróxido de sódio purificado, o ensaio de purificação, apresentado na figura 5.11, prolongou-se até se obter o fator de concentração mais alto possível. Em termos experimentais este ponto é identificado quando se tem pouca solução no tanque da alimentação e quando, por esse facto o ΔP na instalação se torna instável. O permeado de UF processado foi obtido a partir do ensaio de concentração número 9, tendo uma quantidade de 2263,2 kg.

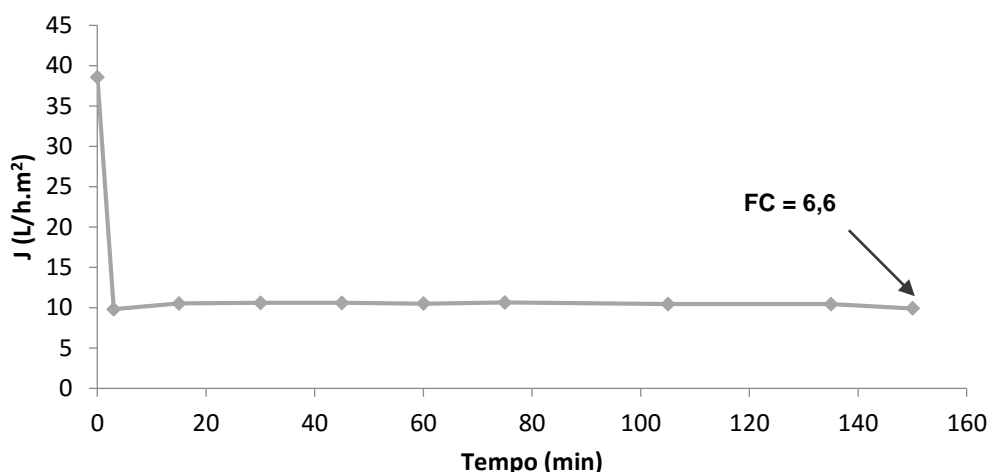


Figura 5.11 Membrana MPF-34: Ensaio de Purificação por concentração do Permeado da UF, J vs. Tempo (min), T = 25 °C, ΔP = 25 bar, v = 1 m/s, Carga de alimentação: 2263,2 g de Permeado da UF Ensaio 9.

O fluxo médio para as condições estudadas, foi de 10,4 L/h.m². Este fluxo encontra-se dentro do expectável. Conforme referido em 3.3.2, para uma velocidade de 0,9 m/s e um ΔP = 15 bar, Arkell et al. (2013) obteve um fluxo de 25 L/h.m² durante o processamento de uma solução com mesma natureza. Contudo, é de supor que o facto de este autor ter obtido um fluxo mais elevado se deve à alta temperatura em que se realizaram os ensaios (60 °C). Schlesinger et al. (2006) ao trabalhar com uma pressão de 35 bar e a temperatura ambiente conseguiu fluxos em torno de 11 L/h.m², valor muito semelhante ao alcançado neste trabalho.

5.3.4 Rejeição da membrana de nanofiltração ao carbono orgânico

Tal como referido anteriormente, o ensaio de NF foi efetuado com o objetivo de avaliar a possibilidade de reutilizar o seu permeado, na extração. Para poder ser reutilizado aquele permeado só deve conter NaOH pelo que se torna obviamente importante avaliar o seu grau de pureza. Esta avaliação foi efetuada através do coeficiente de rejeição calculado a partir do COT, como já descrito em 5.2.5. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.6.

Tabela 5.6 Coeficiente de rejeição da membrana MPF-34 ao carbono orgânico total.

| Ensaio | COT (mg C / L) | | Rejeição (%) |
|-------------------------------|----------------|------------|--------------|
| | C alimentação | C permeado | |
| Purificação do Permeado da UF | 820* | 490 | 40,2 |

* Diferente do valor na tabela 5.4 pois é medido novamente antes de se realizar o ensaio de NF.

A rejeição obtida para a nanofiltração ficou aquém do que se esperava. De facto, dado o MWCO da membrana de NF seria de esperar que esta membrana permeasse apenas NaOH e, eventualmente, algumas outras pequenas moléculas existentes no permeado da UF, que constitui a alimentação da NF. A concentração elevada de matéria orgânica no permeado e, portanto, a sua baixa rejeição não está de acordo com o que seria expectável nem com o que é referido nos trabalhos encontrados na literatura. Nestes trabalhos, cujo objetivo é a purificação de hemiceluloses, a mesma membrana apresentara rejeições a açúcares e xilanas superiores a 90% indicando um elevado grau de pureza no

permeado da NF (Arkell et al., 2013b; Schlesinger et al., 2006). Uma explicação possível pode ser o facto de dadas as características fortemente alcalinas das soluções o COT não ser um método de análise adequado (questionado em 5.2.5).

5.3.5 Rejeição da membrana ao hidróxido de sódio

Tendo em conta o objetivo da NF, a situação ideal seria a retenção de todos os componentes presentes na solução de alimentação com exceção do hidróxido de sódio. Sendo assim, a retenção da membrana de NF ao hidróxido de sódio deve ser baixa. O coeficiente de rejeição foi calculado a partir da equação 3 e encontra-se representado na tabela 5.7.

Tabela 5.7 Coeficiente de Rejeição da membrana MPF-34 ao hidróxido de sódio.

| C alimentação NaOH (mol/L) | C permeado NaOH (mol/L) | Coeficiente de Rejeição (%) |
|----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 2,41 | 2,25 | 6,5 |

O valor de retenção ao NaOH na membrana é baixo, sendo este um dado bastante positivo, contrastando com o resultado obtido por Arkell et al. (2013) onde se obteve uma rejeição de 30% ao hidróxido de sódio não explicada pelo autor. A principal diferença pode estar na qualidade do permeado que, enquanto neste trabalho é conseguido a partir de uma membrana com MWCO de 5 kDa, no trabalho de Arkell et al. (2013) o permeado é obtido através de um processo de ultrafiltração com uma membrana de MWCO 10 kDa.

5.3.6 Recuperação da solução de NaOH

A utilização da nanofiltração, como já referido, tem como objetivo a obtenção de um permeado rico em NaOH pronto a ser recirculado ao processo. Desta forma, procurou-se estimar a quantidade de hidróxido de sódio que pode ser recuperada tendo como base o ensaio experimental realizado.

Na tabela 5.8 estão apresentados os dados referentes ao ensaio experimental para o qual se calculou a recuperação do NaOH.

Tabela 5.8 Distribuição do NaOH nas correntes de UF e NF.

| Corrente | Massa de solução (g) | Concentração NaOH (mol/L) |
|----------------|----------------------|---------------------------|
| Alimentação NF | 2263,2 | 2,41 |
| Permeado NF | 1022,7 | 2,25 |

*Adotou-se um valor de densidade das soluções de 1,09 g/cm³ medido durante os ensaios experimentais.

A partir das correntes de alimentação e de permeado da NF estimou-se a taxa de recuperação do permeado na nanofiltração. Esta foi calculada a partir da equação 11.

$$\text{Taxa de recuperação NF (\%)} = 100 \times \frac{\text{Permeado NF (g)}}{\text{Alimentação NF (g)}} \quad (11)$$

Desta forma, obteve-se uma recuperação de aproximadamente 45% da solução inicial processada para um FC = 6,6. É importante salientar que esta recuperação poderia ser maior caso fosse alcançado um maior FC, gerando desta forma mais quantidade de permeado recuperado na NF. A estabilidade alcançada para o fluxo de permeação faz nos prever que seria aceitável a obtenção de maiores fatores de concentração. Este não foi conseguido devido a limitações da instalação. Entretanto, considerando uma taxa constante de 93,5% de passagem do NaOH pela membrana (inverso da rejeição de 6,5% calculada no ponto 5.3.5), obviamente que quanto maior a taxa de recuperação de permeado da NF, maior será a quantidade de NaOH recuperada.

5.4 Tratamento dos concentrados obtidos por Ultrafiltração

Já foi referido, no ponto 1.3, que os concentrados obtidos por ultrafiltração foram submetidos a um tratamento de isolamento e purificação que inclui etapas de precipitação, lavagem e secagem, e cujo objetivo é prepará-las para poderem ser analisadas quantitativa e qualitativamente.

5.4.1 Precipitação e lavagem

Os processos de precipitação e lavagem foram conduzidos de acordo com o procedimento apresentado em 4.3.3. A partir dos resultados obtidos nesta etapa é possível tirar conclusões importantes sobre as diferentes técnicas utilizadas bem como reforçar algumas conclusões, anteriormente obtidas com o tratamento direto do FTQ.

Na tabela 5.9 são apresentados os dados mais relevantes, referentes a estas técnicas, obtidos nos diferentes ensaios.

Da análise atenta a tabela 5.9, é possível chegar a algumas conclusões importantes. De uma forma imediata percebe-se que, independente do agente precipitante utilizado, a lavagem com água dos precipitados obtidos, a partir de um concentrado da ultrafiltração, conduz a um produto final com elevado grau de pureza. Estes resultados corroboram a conclusão de Marques (2014) relativamente à elevada pureza obtida nas lavagens com água de precipitados obtidos diretamente do FTQ.

Relativamente à pureza dos precipitados lavados com metanol é os resultados mostram que nas precipitações por adição de álcool se obteve produtos menos puros comparativamente aos precipitados com ácido. No entanto é de realçar que as quantidades de metanol utilizadas são bastante inferiores às de água [de (1/25) a (1/10)].

Tabela 5.9 Dados gerais dos ensaios de Concentração.

| Ensaio | Pasta seca (g) | FTQ (g) | FTQ / Pasta seca (g/g) | Tipo de ensaio | FC | Massa de concentrado recolhida p/ precipitar (g) | Agente de Precipitação | V ácido ou Álcool (mL) | Lavagem c/ água | | | | | Lavagem c/ Metanol | | | | |
|--------|----------------|---------|------------------------|----------------|-----|--|------------------------|------------------------|-------------------|-----------|---------|------------|-------------------------|----------------------|-----------|---------|------------|-------------------------|
| | | | | | | | | | g H2O/ g pp* seco | nº Ciclos | H** (%) | Pureza (%) | pp seco 65°C obtido (g) | mL MetOH / g pp seco | nº Ciclos | H** (%) | Pureza (%) | pp seco 65°C obtido (g) |
| 1 | 125 | 1600,00 | 12,8 | C | 3,6 | 324,0 | HNO ₃ 7,5 N | 79,00 | 829,00 | 7 | 13,8 | 99,00 | 2,184 | - | - | - | - | - |
| 2 | 125 | 1632,51 | 13,1 | C | 3,6 | 324,0 | HNO ₃ 7,5 N | 88,00 | - | - | - | - | - | 114,74 | 3 | 5,0 | 97,00 | 3,486 |
| 3 | 125 | 1741,11 | 13,9 | C+DF | 3,6 | 324,0 | HNO ₃ 7,5 N | 43,50 | 1237,23 | 4 | 8,0 | 97,15 | 1,720 | 138,18 | 3 | 11,5 | 75,72 | 2,171 |
| 4 | - | 7183,27 | - | C | 4,6 | 1403,0* | HNO ₃ 7,5 N | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 5 | 250 | 3384,24 | 13,5 | C | 4,6 | 234,7 | MeOH 30% | 30% | 1034,00 | 4 | 12,4 | 99,23 | 2,128 | 91,97 | 3 | 9,7 | 81,56 | 2,344 |
| | | | | | | 239,9 | HNO ₃ 7,5 N | 72,30 | 1558,00 | 6 | 11,2 | 99,10 | 1,416 | 127,98 | 3 | 7,1 | 98,58 | 3,262 |
| 6 | 250 | 3458,11 | 13,8 | C+DF | 3,6 | 403,1 | MeOH 20% | 20% | 2551,46 | 5 | 11,3 | 99,00 | 0,821 | 192,3 | 3 | 14,5 | 92,64 | 1,560 |
| | | | | | | 403,1 | MeOH 50% | 50% | 941,10 | 5 | 11,7 | 97,30 | 2,360 | 85,53 | 3 | 12,0 | 85,95 | 3,500 |
| 7 | 250 | 3350,00 | 13,4 | C | 3,6 | 409,3 | MeOH 20% | 20% | 1297,12 | 4 | 17,7 | 97,73 | 1,526 | 48,00 | 3 | 16,5 | 55,44 | 6,253 |
| | | | | | | 409,3 | MeOH 50% | 50% | 802,80 | 5 | 9,2 | 95,57 | 2,990 | 94,93 | 3 | 16,2 | 74,96 | 4,741 |
| 9 | 250 | 3468,00 | 13,9 | C | 3,6 | 409,2 | MeOH 20% | 20% | - | - | - | - | - | 26,00 | 3 | 13,2 | 61,16 | 11,529 |
| | | | | | | 282,9 | MeOH 30% | 30% | - | - | - | - | - | 33,40 | 3 | 8,3 | 63,82 | 8,966 |
| | | | | | | 110,9 | HNO ₃ 7,5 N | 36,95 | - | - | - | - | - | 67,20 | 3 | 12,9 | 93,80 | 2,231 |

*pp- precipitado

** - Teor de Humidade

5.4.1.1 Quantidade de HNO₃ gasto

A estimativa do consumo de antisolvente (agente de precipitação) gasto no processo de precipitação das xilanas a partir de um concentrado obtido por PSM ou a partir simplesmente de um FTQ é um dado importante. Este dado permite determinar, ainda que de forma muito aproximada, a redução em solvente que se consegue ao utilizar os PSM na concentração do FTQ.

De forma a tentar eliminar a influência da lavagem no produto final, foi utilizada a mesma metodologia de cálculo apresentada em 5.1.2, segundo o qual se multiplicou as massas dos precipitados finais pelas respetivas purezas, ficando assim apenas com a quantidade orgânica de produto obtido. O consumo de HNO₃ foi avaliado em função desta quantidade assim calculada.

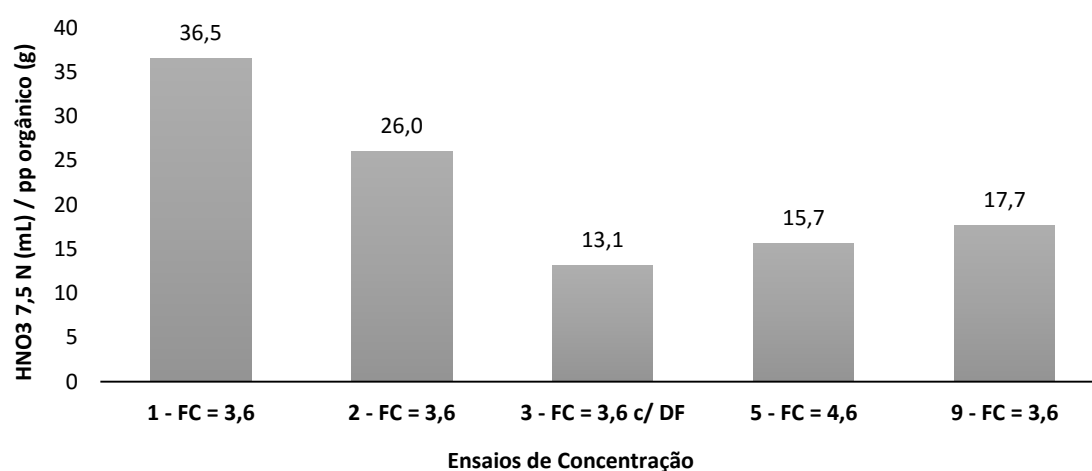


Figura 5.12 Consumo de ácido nítrico utilizado na precipitação das xilanas presentes num concentrado da UF.

A partir dos valores apresentados, nota-se que o ensaio 3 (com diafiltração), apresenta a menor razão [Ácido/pp orgânico] em virtude do consumo de ácido ter sido o menor. Isto porque, com a adição de água (quantidade igual a do permeado recolhido no ensaio de concentração) na etapa de DF a concentração de hidróxido de sódio na solução de concentrado final é reduzida a metade, implicando, obviamente, uma menor quantidade de HNO₃ necessária para a neutralização.

Para o ensaio 1, obteve-se a razão mais elevada comparativamente a todos os restantes. Esta discrepância pode ser explicada por alguns motivos. Primeiramente, tem-se que, por ser o primeiro ensaio realizado, houve uma certa dificuldade no domínio das técnicas experimentais. A outra questão está relacionada com a lavagem do precipitado. Este foi lavado em sua totalidade com água num total de 7 ciclos (ver 4.3.3.1). Um número tão elevado de lavagens é totalmente desaconselhado porque conduz, inevitavelmente, a uma perda considerável de xilanas que ficam no sobrenadante após cada centrifugação, visto que estas são parcialmente solúveis em água.

Ao comparar o ensaio 2 e 9 (com igual FC) cuja lavagem foi feita apenas com metanol, os valores da referida razão são diferentes, o que poderá ser explicado pela baixa carga de alimentação no ensaio 2, onde a influência causada pela diluição (devida ao “volume morto” da instalação, já referido)

é mais significativa. Assim, ao concentrar duas soluções com diluições diferentes para um FC igual, o teor de xilanas será maior no concentrado obtido a partir da solução menos diluída.

Em relação a diferença no fator de concentração (ensaio 5 e 9), conclui-se que quanto maior é o FC obtido, maior é economia em termos de ácido (para ensaios sem DF). Contudo, dependendo da qualidade do filtrado, a obtenção de FC muito elevados podem conduzir a dificuldades no processo de separação das xilanas após a precipitação, devido à natureza da suspensão obtida que se apresenta muito consistente. Uma análise a esta situação é feita no ponto 5.4.1.5.

5.4.1.2 Influência do volume de metanol de lavagem na pureza do precipitado

No ponto 5.4.1 concluiu-se que, no caso dos precipitados lavados com metanol, se obtêm produtos mais puros quando a precipitação é efetuada com ácido. A informação que permite chegar a esta conclusão e que está contida na tabela 5.9 está representada graficamente na figura 5.13, onde se correlaciona a pureza das xilanas em função de cada tipo de precipitação e volume de metanol utilizado nas lavagens.

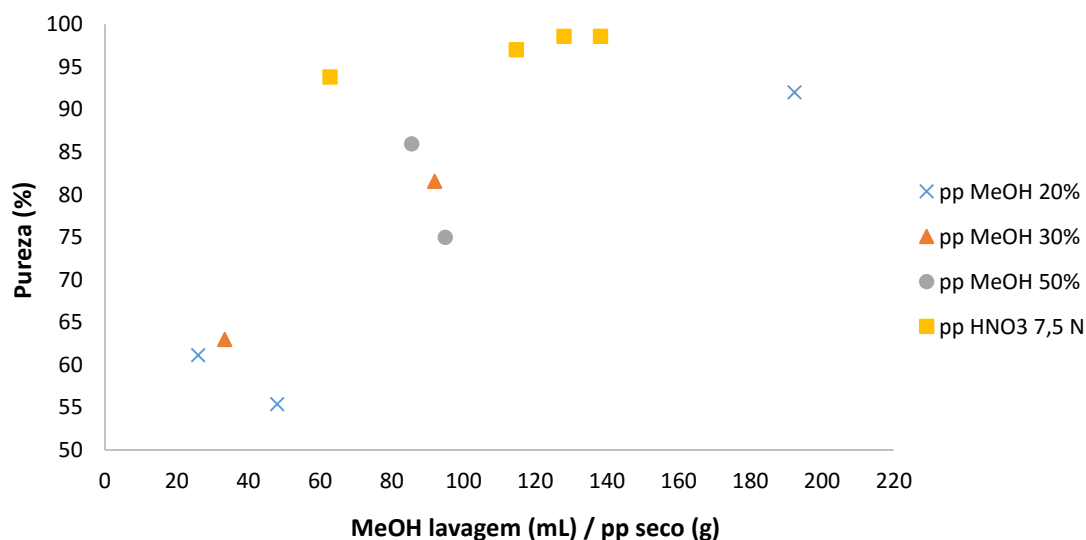


Figura 5.13 Influência do volume de metanol de lavagem na pureza do precipitado (pp).

No caso dos precipitados ácidos, que contêm nitrato de sódio (formado após a neutralização do NaOH), a pureza mais elevada conseguida a partir de menores quantidades de álcool de lavagem deve-se à maior eficiência do metanol na remoção daquele sal. Nos precipitados obtidos a partir do metanol a lavagem com este álcool tem como objetivo o arraste do hidróxido de sódio ainda presente no precipitado, não sendo tão eficiente. Na série referente à precipitação com metanol a 20% (figura 5.13), no último ponto, onde a razão de metanol de lavagem por grama de precipitado seco é a mais elevada (192 mL/g pp seco), a pureza conseguida (92%) ainda é, contudo, inferior às dos produtos precipitados com ácido.

5.4.1.3 Quantificação da água de lavagem

A estimativa da quantidade de água utilizada nas lavagens com o objetivo de se obter xilanas puras é importante na perspetiva da implementação desta técnica a nível industrial. Os dados relativos

à massa média de água gasta por grama de precipitado seco para diferentes tipos de ensaios estão compilados na tabela 5.10.

Tabela 5.10 Quantidade de água gasta nas lavagens por grama de precipitado seco nos diferentes tipos de ensaios.

| Tipo de Ensaio | Agente de precipitação | Massa de água/ pp seco orgânico (g/g) |
|---|------------------------|---------------------------------------|
| Concentração FC = 3,6 | HNO ₃ | 837,4 |
| | MeOH 20% | 1327,3 |
| | MeOH 50% | 840,0 |
| Concentração FC = 4,6 | HNO ₃ | 1572,1 |
| | MeOH 30% | 1042,0 |
| Concentração + Diafiltração FC = 3,6 | HNO ₃ | 1273,5 |
| | MeOH 20% | 2577,2 |
| | MeOH 50% | 967,2 |

Analisando as quantidades de água gasta nos diferentes tipos de ensaio é difícil chegar a uma conclusão muito precisa sobre este consumo. Sendo a variabilidade de ensaios nas membranas e os tipos de precipitação muito ampla, as conclusões aqui obtidas carecem de uma amostragem maior, que conduziria a resultados mais representativos.

Tendo isso em conta, é possível afirmar que os consumos, de uma forma bastante aproximada, não variam muito no que diz respeito ao tipo de ensaio e o antisolvente utilizado na precipitação, excetuando o ensaio de (C+DF, FC=3,6) com 20% de metanol onde se obtém o valor de 2551,2. De referir também, que nos ensaios precipitados com 20 e 50% de metanol em idênticas condições de C e C+DF se nota uma tendência para um aumento da quantidade de água com o teor de álcool, explicada pela maior quantidade de produto precipitado a 50% de metanol e idênticos valores de pH.

Contrariamente ao que era esperado, a diafiltração não resultou num menor consumo de água por quantidade de precipitado seco. O impacto da DF no precipitado final pode não ter sido notado devido ao volume de água adicionado. Este foi provavelmente insuficiente para que seu efeito na remoção de impurezas (neste caso NaOH) fosse sentido. A quantidade de água de diafiltração foi uma variável não estudada neste trabalho.

5.4.1.4 Quantidade de concentrado da ultrafiltração necessário para obtenção de 1 grama de precipitado seco orgânico

Dada a variedade dos procedimentos adotados para a precipitação e lavagem das xilanas, a informação sobre a estimativa da quantidade de concentrado, em massa, necessária para que se obtenha uma grama de produto seco orgânico foi organizada, na tabela 5.11, de acordo com: o tipo de ensaio na instalação das membranas, e o fator de concentração, o agente precipitante e o método de lavagem.

Tabela 5.11 Quantidade de Concentrado da UF necessário para cada grama de precipitado seco orgânico.

| Agente Precipitante | Tipo de Ensaio - FC | Tipo de Lavagem | Concentrado UF / pp seco orgânico (g/g) |
|------------------------|---------------------|-----------------|---|
| HNO₃ | C – FC = 4,6 | Água | 85,48 |
| | C – FC = 4,6 | Metanol | 37,30 |
| | C – FC = 3,6 | Metanol | 52,98 |
| Metanol 20% | C – FC = 3,6 | Água | 137,22 |
| | C – FC = 3,6 | Metanol | 59,03 |
| | C + DF – FC = 3,6 | Água | 247,94 |
| | C + DF – FC = 3,6 | Metanol | 139,45 |
| Metanol 30% | C – FC = 4,6 | Água | 55,57 |
| | C – FC = 4,6 | Metanol | 61,38 |
| | C – FC = 3,6 | Metanol | 49,44 |
| Metanol 50% | C – FC = 3,6 | Água | 71,57 |
| | C – FC = 3,6 | Metanol | 57,83 |
| | C + DF – FC = 3,6 | Água | 87,76 |
| | C + DF – FC = 3,6 | Metanol | 66,99 |

Devido à baixa quantidade de FTQ processada nos ensaios 1,2 e 3 gerando uma significativa diluição da solução na instalação de membranas (5.2.4), os resultados destes ensaios em termos de precipitação não foram considerados para o estudo que se segue por poderem indicar um consumo erróneo.

Como referido anteriormente, no ponto 5.1.3, a afirmação de que a lavagem com água conduz a maiores perdas de xilana é nítida ao se observar a tabela 5.9. Regra geral, excetuando a precipitação com metanol a 30% para FC = 4,6, nos casos em que se recorreu a lavagem com metanol foi necessário sempre uma menor quantidade de concentrado para a obtenção de 1 g de precipitado seco orgânico.

Numa análise aos agentes precipitantes, a escolha da melhor opção é dificultada devido aos resultados obtidos serem, em sua maioria, muito próximos uns dos outros. A precipitação com ácido nítrico seguido de lavagem com metanol foi a opção que conduziu a um maior rendimento quando comparado a precipitação com diversos volumes de álcoois. A opção menos viável passa por utilizar a precipitação com metanol a 20% seguido de lavagem com água ou da utilização deste mesmo volume de metanol na precipitação das xilanas após ensaios de diafiltração.

Sabendo que a possibilidade de recuperação dos materiais é um fator muito importante num processo, podendo trazer vantagens económicas e ambientais, a utilização do metanol na precipitação seria a escolha mais óbvia, pois na precipitação ácida o agente precipitante é perdido na neutralização do concentrado, juntamente com o NaOH.

De entre as 3 opções de precipitação com metanol estudadas, a utilização de menores volumes pareceu ser mais promissora do que o uso de metanol a 50%. Para além da economia direta de agente precipitante a se utilizar, obteve-se ainda xilanas com maiores pesos moleculares. Para volumes menores de metanol, existe ainda a possibilidade de se precipitar as xilanas de menores pesos moleculares que ficam no sobrenadante após a primeira centrifugação (não precipitadas devido ao volume de metanol ser insuficiente) como referido no ponto 3.2. Devido a inconsistência dos resultados obtidos com o metanol a 20%, chega-se à conclusão que a precipitação com metanol a 30% é possivelmente a escolha que apresenta uma melhor solução.

Por último, é importante salientar que, caso se deseje produzir xilanas puras, tem-se a necessidade de uma etapa adicional de purificação dos precipitados que possuem uma pureza mais baixa (precipitados e lavados com metanol).

5.4.1.5 Análise qualitativa do processo de precipitação e lavagem

Nos processos em que se recorreu a precipitação por neutralização do concentrado, apenas um ensaio se revelou diferente de todos os anteriores. No ensaio número 4, onde se trabalhou com o FTQ fornecido pelo grupo RAIZ, a ocorrência simultânea de um elevado FC obtido na UF juntamente com a viscosidade mais elevada do filtrado fez com que a precipitação por adição de ácido não fosse bem-sucedida, como se pode ver na figura 5.14.

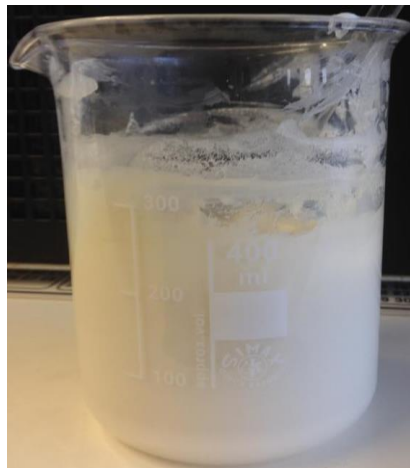


Figura 5.14 Suspensão obtida após precipitação ácida das xilanas - “papa”. Ensaio 4.

Durante o processo de neutralização, a solução foi se transformando numa “papa” até se atingir um ponto para o qual não se conseguia mais agitar de forma eficiente o concentrado e o controlo do pH foi perdido. Devido a este acontecimento, que não se verificou para nenhuma das outras precipitações, não existem resultados referentes aos precipitados deste ensaio na tabela 5.7.

No caso das precipitações com metanol, é sabido que a percentagem utilizada pode influenciar o peso molecular da xilana final, sendo que, para menores volumes maior é o peso molecular médio das xilanas precipitadas (Bian et al., 2010). Esta precipitação seletiva conduziu, inevitavelmente, a maiores perdas de produtos para menores quantidades de metanol utilizadas. Estas perdas são visíveis nos sobrenadantes, figura 5.15, obtidos após a centrifugação das xilanas a seguir ao processo de precipitação.

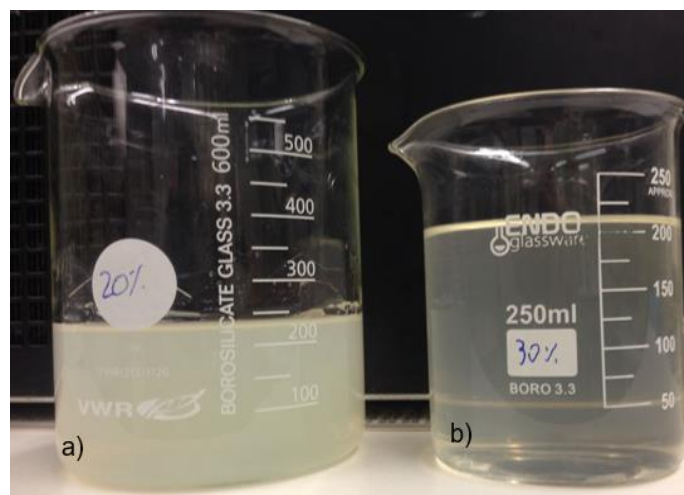


Figura 5.15 Sobrenadantes obtidos após 1ª centrifugação dos precipitados. a) Metanol 20% b) Metanol 30%.

Observando a imagem nota-se que na precipitação a 20% (a) o sobrenadante é muito mais turvo comparativamente a imagem (b) obtida para metanol a 30%. Esta turbidez indica que a precipitação não foi total, havendo uma grande quantidade ainda em solução que vai precipitando, por exemplo, por variação da temperatura da solução (a evaporação do metanol ocorre com diminuição da temperatura da solução). Também devido à grande alcalinidade da solução, as xilanas que não precipitaram, de maior peso molecular, quebram adquirindo pesos moleculares menores o que leva à sua contínua precipitação (turvação da solução). No caso das amostras precipitadas com metanol a 50%, as soluções de sobrenadantes eram transparentes, indicando que toda a xilana tinha precipitado (sobrenadante isento de xilanas).

No processo de lavagem, a principal conclusão a que se chega é relativa à utilização da água. O procedimento proposto neste trabalho, apesar de cumprir o objetivo (xilanas com elevado grau de pureza) conduziu a maiores perdas no produto final comparativamente as lavagens com metanol. Devido a solubilidade das xilanas precipitadas em água, grande parte destas continuavam dissolvidas no sobrenadante resultante das centrifugações não sendo separadas e ficando perdidas, caso que não acontece quando se efetua lavagens com metanol.

5.4.1.6 Diferenças no aspeto dos pós das xilanas isoladas

Na etapa final do procedimento experimental, as xilanas foram secas a 65 °C até atingirem peso constante 4.3.4. Após a secagem, procedeu-se à moagem (por esmagamento em almofariz) dos precipitados e, como se mostra na figura 5.14, obtiveram-se produtos que diferiam, visivelmente entre si.

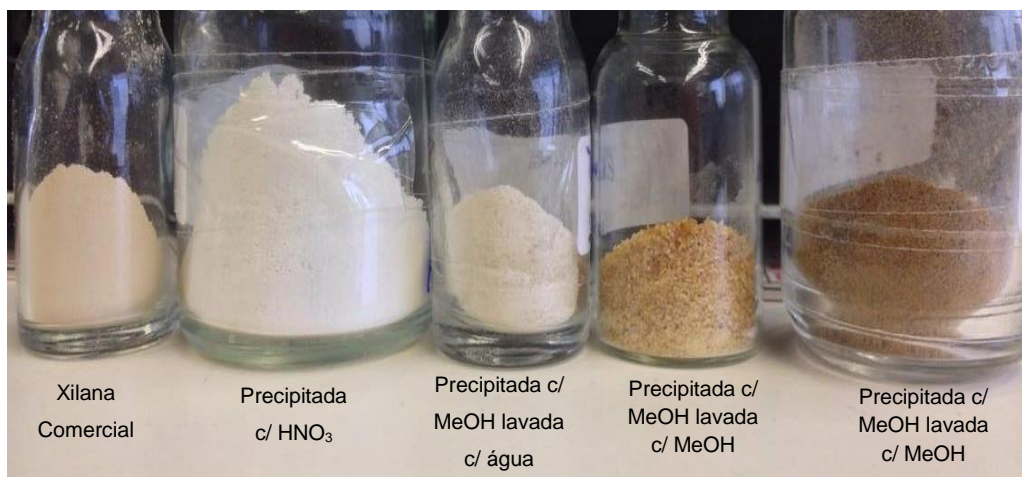


Figura 5.16 Diferenças entre as xilanas isoladas.

A diferente coloração das xilanas é um fenómeno já mencionado por Ebringerová & Heinze (2000), sendo as cores (branco, cinza, castanho e escuro) dos produtos finais atribuídas, por exemplo, aos reagentes utilizados na extração.

Neste trabalho experimental, como referido, as variáveis foram os antisolventes utilizados na precipitação e o tipo de lavagem. As xilanas provenientes das precipitações com ácido nítrico, independente do tipo de lavagem, apresentaram sempre uma cor branca e um pó muito fino. Nas amostras precipitadas com metanol, as lavagens com água conduziram a um pó fino e um produto com uma cor marfim, muito semelhante à amostra de xilana comercial (bétula) apresentada na figura 5.16. Por último, as xilanas precipitadas com metanol e lavadas com metanol, formaram sempre um pó de coloração mais escura, caramelo/castanho, de dureza mais elevada que as outras amostras sendo muito mais difícil a sua moagem.

5.5 Métodos Analíticos

5.5.1 Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR)

A espectroscopia de infravermelhos (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) comumente designada por FTIR é uma técnica qualitativa que tem como objetivo identificar a composição de uma determinada espécie, através das ligações químicas que a compõe. A identificação das ligações baseia-se no princípio de que certas espécies tendem a absorver energia para um comprimento de onda específico (frequência).

Neste trabalho experimental foram analisadas amostras de diferentes permeados e de xilanas isoladas por FTIR. Também foram feitas análises a compostos que serviram de referência como a xilana comercial (extraída a partir bétula), a água e o nitrato de sódio.

Antes de se iniciar uma discussão sobre as análises, é conveniente descrever brevemente as vibrações mais importantes encontradas nas amostras e que serão imprescindíveis na perceção dos espectros. No caso das xilanas, a banda característica que as define encontra-se a 1043 cm^{-1} . Nesta zona estão presentes as vibrações do anel glicosídico, deformação angular C-O-H, deformação axial C-O e C-O-C referente às unidades de xilose. A vibração com intensidade elevada centrada em 3450 cm^{-1} corresponde a zona de vibração das ligações O-H referentes a água, assim como em 1640 cm^{-1} .

Em 2933 e 2883 cm^{-1} tem-se as bandas correspondentes às vibrações das ligações C-H alifáticas (Luo et al., 2012; Magaton et al., 2008; Peng et al., 2012, 2010).

Para facilitar o processo de interpretação dos espectros, as informações descritas anteriormente encontram-se compiladas na tabela 5.12.

Tabela 5.12 Tipos de ligações encontradas nos espectros analisados.

| Tipo de Ligação | Comprimento de onda característico (cm^{-1}) |
|--|---|
| O-H (referente a água) | 3450 e 1640 |
| C-H carbonos alifáticos | 2933 e 2883 |
| C-O-H; C-O; C-O-C (ligações características das xilanas/cadeias de xilose) | 1043 |
| Na-NO ₃ (nitrato de sódio) | 1340 |

5.5.1.1 Análise aos Permeados

A análise aos permeados obtidos durante todos os ensaios permite estimar de maneira qualitativa a sua composição. Na análise aos espectros, figura 5.17 verificou-se que independentemente do ensaio, os espectros de todos os permeados se encontravam sobrepostos. Os dois espectros que apresentam picos de grande intensidade (rosa e azul claro) são espectros de referência para a água e o nitrato de sódio puros.

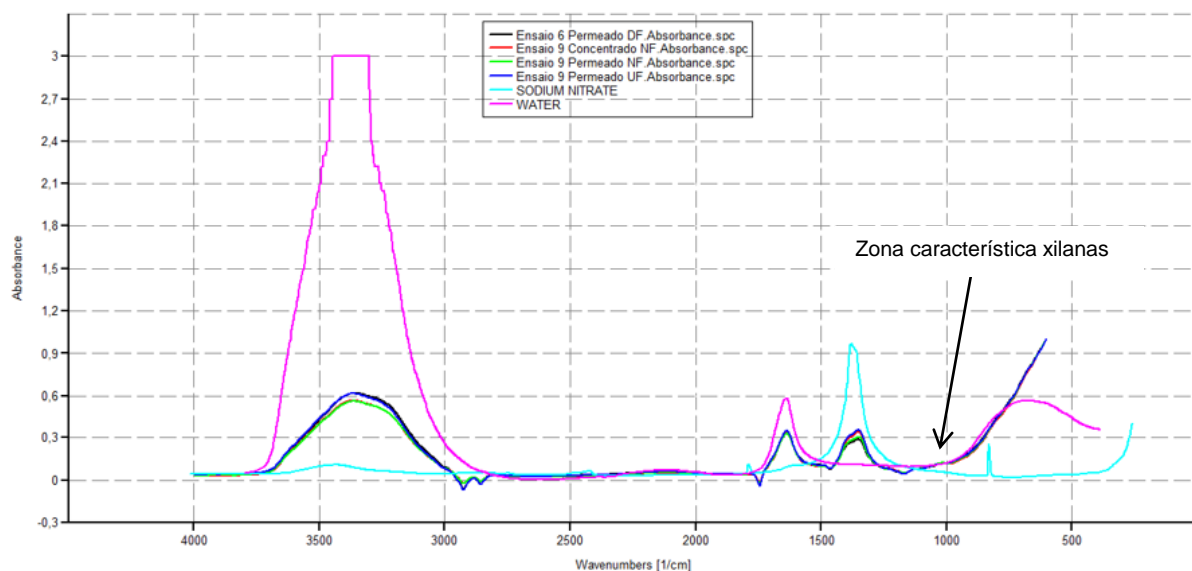


Figura 5.17 Análise aos permeados. Permeado UF (Azul), Permeado DF (Preto), Permeado NF (Verde), Concentrado NF (Vermelho), Água (Rosa), Nitrato de Sódio (Azul claro).

É possível concluir que não existem xilanas, detetáveis, em nenhum dos permeados analisados. Esta afirmação reside no facto de não se verificar a presença de nenhum pico na zona de 1043 cm^{-1} , característica das xilanas. As bandas com vibrações mais altas estão em 3450, 1640 e 1340 cm^{-1} , sendo as duas primeiras referentes a água e a última ao nitrato de sódio (os permeados tiveram que

ser neutralizados com HNO_3 para as análises, devido sua alta alcalinidade, formando assim nitrato de sódio). Estas associações podem ser claramente observadas uma vez que também estão representados os espectros destes dois compostos puros. Tem-se ainda em 2883 cm^{-1} um pico com intensidade muito pequena referente a ligação C-H alifático. Apesar de se saber que o permeado da NF é muito mais puro que o permeado da UF, o facto de este conter matéria orgânica que passa pela membrana, faz com que ainda exista uma quantidade de carbonos alifáticos (possíveis moléculas resultantes da degradação das xilanas) na amostra suficiente para que sejam detetados no espectro.

5.5.1.2 Influência da lavagem nos precipitados com HNO_3

A influência do tipo de lavagem das xilanas está patente quando se analisa os espectros. No caso das precipitações com ácido nítrico, estas diferenças são mais nítidas pois o nitrato de sódio que fica no produto final quando se lava com metanol é facilmente notado, como se pode observar na figura 5.18 na zona de 1340 cm^{-1} .

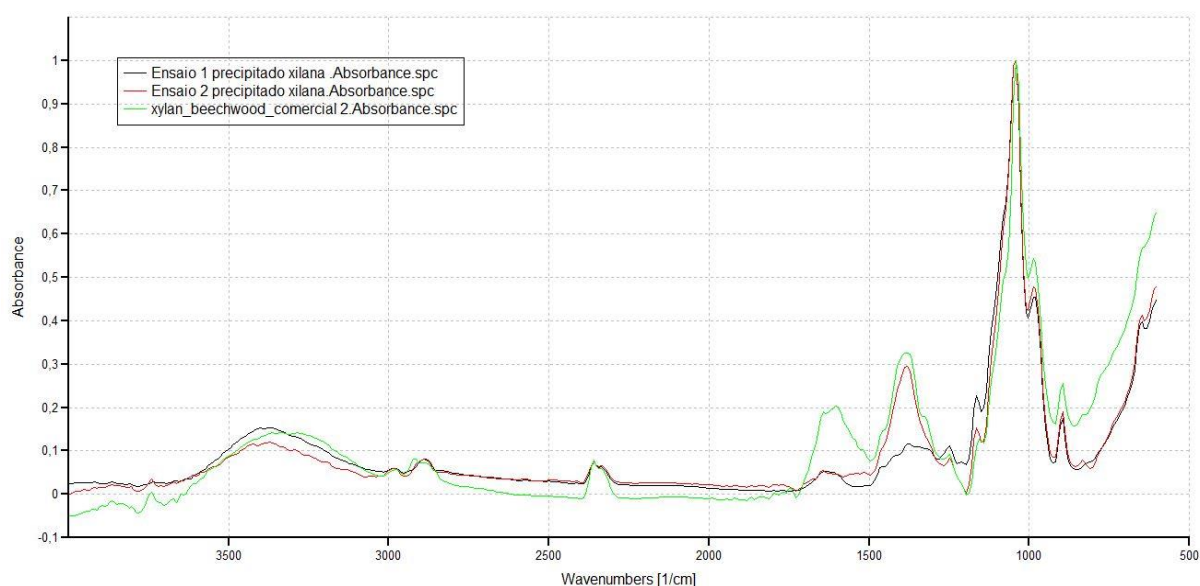


Figura 5.18 Análise de infravermelhos das xilanas precipitadas com HNO_3 . Influência da lavagem. Xilana comercial (verde). Ensaio 1-Lavagem com água (preto), Ensaio 2- Lavagem com Metanol (vermelho).

Comparando os espectros, nota-se claramente em 1340 cm^{-1} um pico (nitrato de sódio) presente na amostra de xilana lavada com metanol (espectro vermelho) que não existe no espectro da xilana lavada com água (espectro preto). A não existência deste pico indica que no caso em que a amostra foi lavada com água, o precipitado final encontra-se praticamente isento de sais. É possível confirmar que as duas amostras são xilanas a partir da sobreposição dos espectros com o espectro da xilana comercial onde para todos os casos se tem a vibração da banda característica da xilana em 1043 cm^{-1} . Os restantes picos, já foram mencionados na análise da figura 5.17 e correspondem às bandas correspondentes à água e aos carbonos alifáticos, localizadas respetivamente em $3450-1640$ e 2883 cm^{-1} .

5.5.1.3 Precipitação com Metanol

Nas amostras que foram precipitadas com metanol (independentemente do volume utilizado) a principal diferença está, mais uma vez, no espectro daquelas que não foram lavadas com água. Analisando a figura 5.19, é possível perceber que a diferença fundamental está nas bandas em 2933 e 2883 cm^{-1} , onde no caso da amostra lavada com metanol, estas vibrações possuem picos muito maiores (espectro vermelho). Conforme referido na tabela 5.12, as vibrações nesta zona são referentes a ligações de carbonos alifáticos, indicando que ainda existem vestígios de metanol na amostra em quantidade muito superior quando comparadas às amostras que foram lavadas com água (espectros verde e preto figura 5.19) e tiveram todo o metanol removido durante o processo.

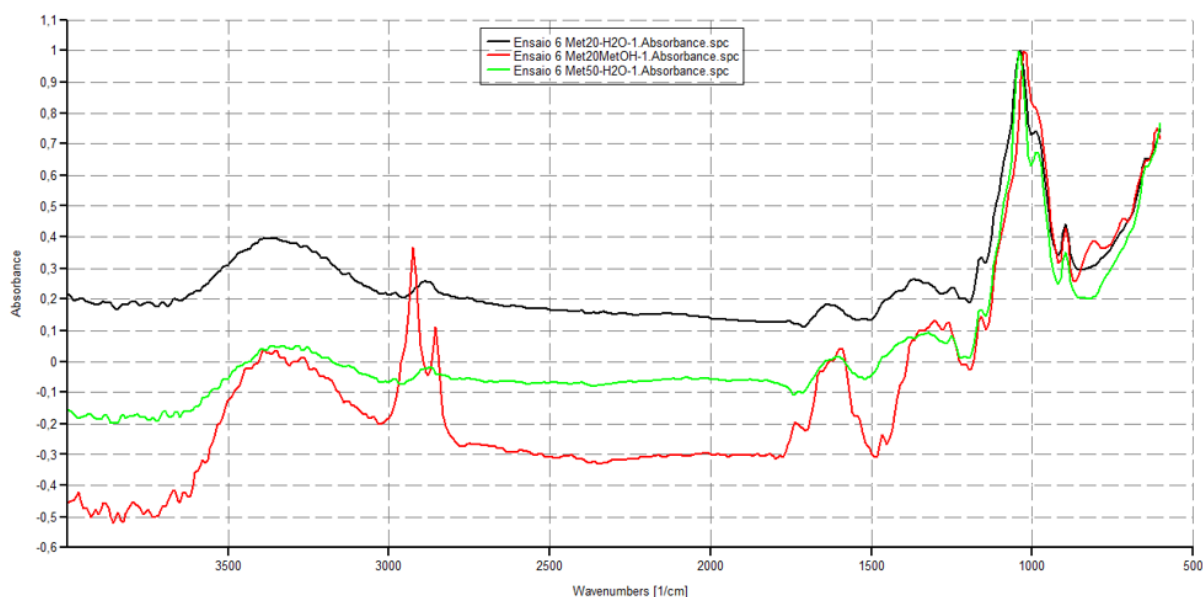


Figura 5.19 Comparação dos espectros de amostras precipitadas com Metanol. Ensaio 6 -Precipitado metanol 20% lavado com metanol (vermelho), Ensaio 6 Precipitado metanol 20% lavado com água (preto), Ensaio 6 -Precipitado metanol 50% lavado com água (verde).

As restantes vibrações são comuns às dos espectros apresentados no ponto 5.5.1.3, sendo típicas das xilanas e da água (humidade) presentes nas amostras.

5.5.1.4 Filtrado tal e qual vs. concentrado

Finalmente, também se procurou investigar a existência ou não de alguma diferença entre as vibrações das ligações de xilanas obtidas a partir da precipitação de um concentrado por UF em comparação com as xilanas precipitadas diretamente do FTQ. As amostras comparadas, figura 5.20, foram isoladas de acordo com a mesma metodologia, sendo que ambas foram precipitadas com ácido nítrico e lavadas com quantidades muito próximas de metanol tendo assim graus de pureza semelhantes ($\pm 95\%$).

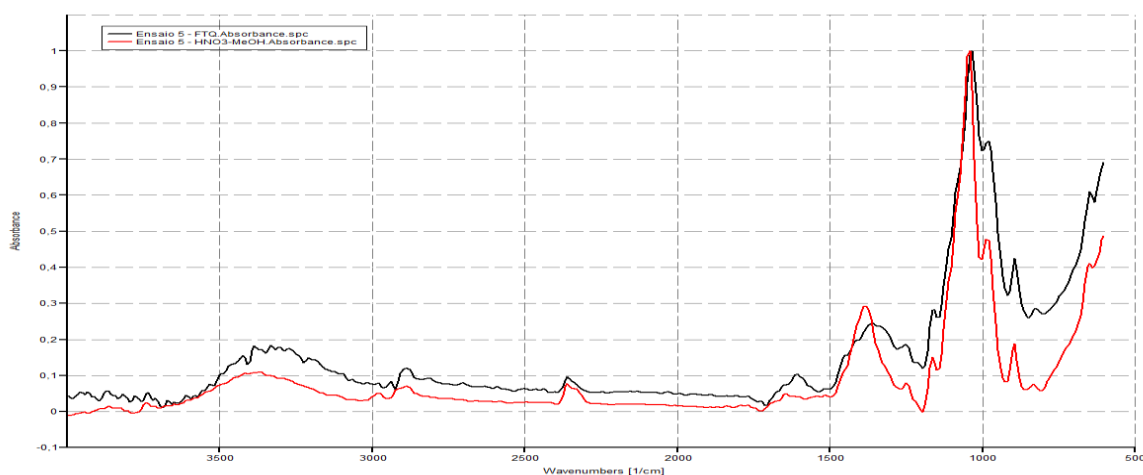


Figura 5.20 Comparação dos espectros entre xilanas obtidas a partir de um FTQ e de um Concentrado. Ensaio 5 – FTQ (preto), Ensaio 5 – Concentrado (vermelho).

Da análise aos espectros conclui-se que não é possível identificar nenhuma diferença em termos de bandas nas duas amostras. Em ambos os registos obtidos são visíveis as vibrações típicas das xilanas (1043 cm^{-1}), do nitrato de sódio (1340 cm^{-1}) dos carbonos alifáticos (2933 e 2883 cm^{-1}) e da água (3450 e 1640 cm^{-1}).

5.5.2 Peso molecular das xilanas isoladas

Um parâmetro muito importante na caracterização das xilanas obtidas é o seu peso molecular já que, como foi dito anteriormente, para muitas aplicações é desejado que estas hemiceluloses tenham o maior peso molecular possível (ver 3.4.1). Sendo assim, para determinar a gama dos pesos moleculares das xilanas isoladas neste trabalho, recorreu-se à técnica de SEC, (*size exclusion chromatograph*) denominada por cromatografia por exclusão de tamanhos. O procedimento utilizado e os parâmetros operacionais podem ser consultados em 4.4.4.

5.5.2.1 Gama de pesos moleculares obtidas

É possível afirmar que, de modo geral, as xilanas isoladas não apresentaram grandes variações em termos de pesos moleculares consoante a técnica de precipitação e lavagem, salvo algumas exceções que serão analisadas com mais detalhe. De todos os ensaios realizados, o peso molecular mais baixo obtido foi de 24100 Da referente a uma amostra de xilana precipitada com metanol a 30% e lavada com o mesmo (ensaio 5).

Os maiores pesos moleculares, 31000 Da , foram encontrados, conforme esperado e justificado anteriormente, nas amostras de xilanas precipitadas com metanol a 20% e lavadas com água.

As principais conclusões das análises por SEC, são:

- Nas precipitações, com HNO_3 , dos concentrados de UF não foi possível detetar diferenças nos pesos moleculares das amostras lavadas com água ou metanol. Isto era esperado pois ao neutralizar-se o NaOH , fica-se livre da degradação causada por meio alcalino. As xilanas apresentaram em média um peso molecular de 26600 Da .

- Para as xilanas obtidas por precipitação direta do FTQ obteve-se um peso molecular médio de 27000 Da. Esta diferença pode estar relacionada ao menor tempo de contato das xilanas com o NaOH, uma vez que não existe o processo de concentração nas membranas. Durante a concentração por UF pode ocorrer alguma degradação das xilanas por estas estarem concentradas. Nesta abordagem registaram-se ainda casos em que nos precipitados de FTQ se obteve dois picos no cromatograma. Esta ocorrência será discutida posteriormente.
- Na precipitação com metanol, de maneira geral, as xilanas lavadas com água apresentaram maiores pesos moleculares. Foram obtidos valores médios de Mw de 28800, 25100 e 26300 Da, respetivamente para as precipitações com metanol a 20, 30 e 50%.

Os resultados de todos os pesos moleculares obtidos nos diferentes ensaios podem ser consultados no anexo 5.

5.5.2.2 Xilanas de um filtrado tal e qual vs xilanas de um concentrado

Nos cromatogramas de xilanas obtidas a partir da precipitação direta do FTQ observou-se, em alguns casos (ensaio 6, 7 e 9), a presença de dois picos, sendo que deles um apresenta um tempo de retenção igual ao das xilanas e o segundo um tempo de retenção mais elevado. O tempo de retenção deste segundo pico ($t_r = 11,232$) é ainda mais elevado que o da amostra padrão de menor peso molecular (Pululano 5900 Da, $t_r = 9,983$). Esta observação pode indicar que existe uma grande quantidade de oligómeros ou xilanas de baixo peso molecular na amostra que, estando desta forma fora da reta de calibração, torna impossível a determinação do seu Mw. A presença de dois picos distintos não foi observada em nenhuma amostra obtida a partir dos concentrados da UF, obtidos nas mesmas condições de precipitação e lavagem dos anteriores, indicando que a concentração por membranas, para o MWCO utilizado, conduz a produtos com distribuições moleculares mais bem definidas, eliminando as moléculas de pesos moleculares mais baixos que passarão para o permeado.

Nos cromatogramas mostrados abaixo na figura 5.21, veem-se claramente as diferenças referidas acima, sendo que à esquerda tem-se a amostra de xilana referente ao FTQ do ensaio 7 e a direita um concentrado do ensaio 5.

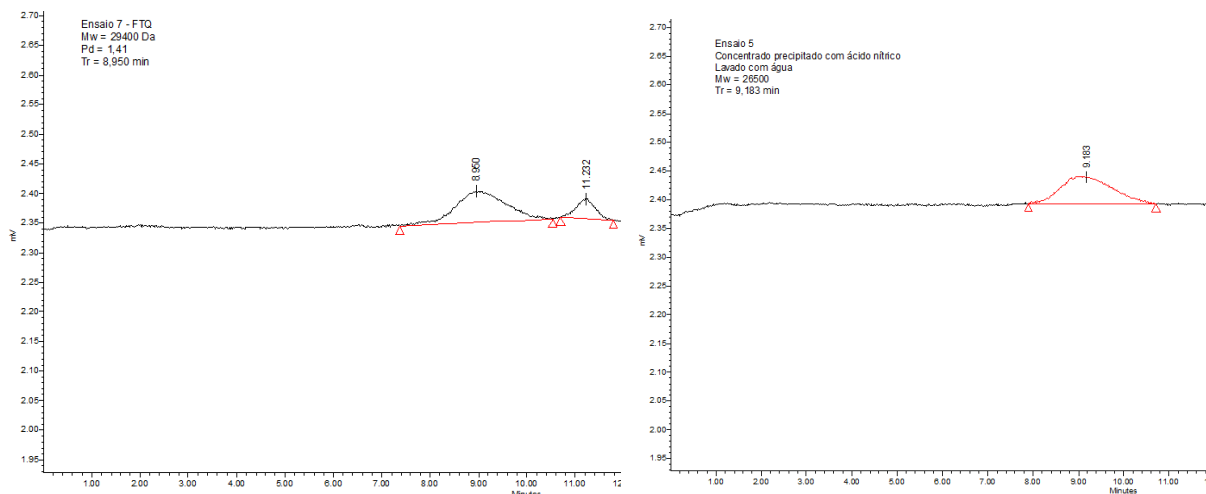


Figura 5.21 Cromatogramas das xilanas isoladas a partir do FTQ do ensaio 7 (esquerda) e do concentrado do ensaio 5 (direita).

5.5.2.3 Influência, nos pesos moleculares, do volume de metanol utilizado na precipitação

No que se refere à influência do volume de metanol, utilizado na precipitação, nos pesos moleculares das xilanas, foi possível observar que a precipitação com menores volumes de metanol conduz a xilanas com pesos moleculares mais elevados, como referido por Peng et al. (2012). Esta ocorrência é mais nítida no caso das amostras lavadas com água, por serem mais puras. Nas amostras precipitadas com metanol e lavadas com metanol, a possível degradação causada pelo NaOH, conforme dito anteriormente, pode ter influenciado os resultados. Na figura a seguir, estão representados 3 cromatogramas diferentes relativos à precipitação com 20, 30 e 50% de metanol e lavagem com água.

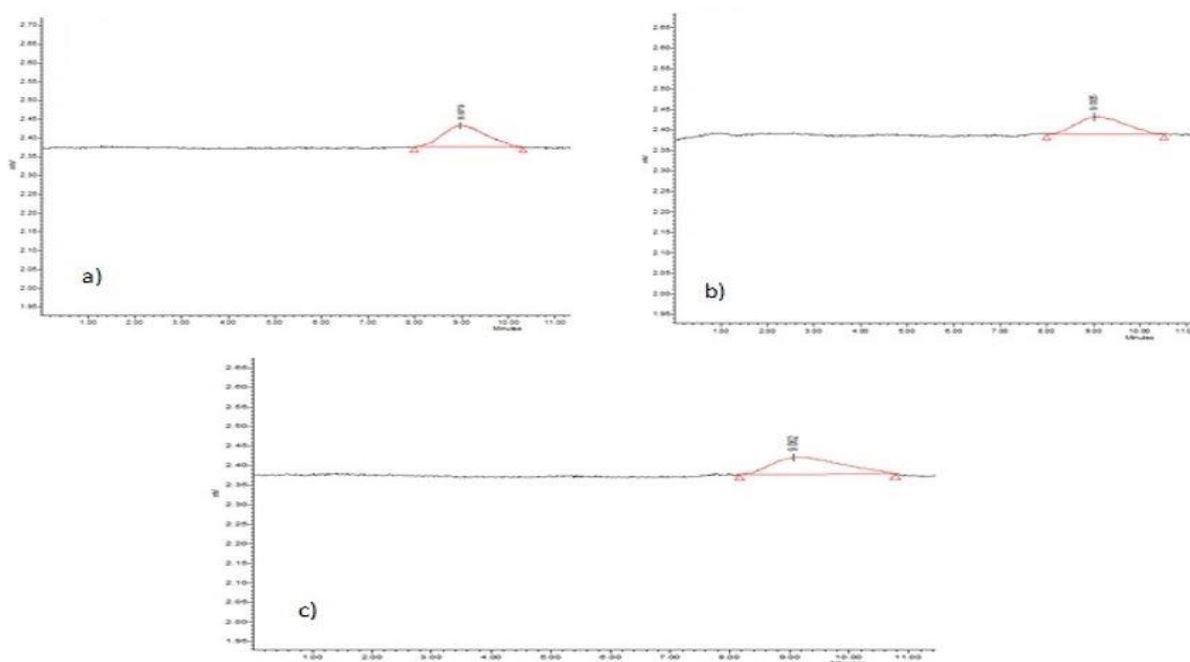


Figura 5.22 Cromatogramas de xilanas precipitadas com diferentes volumes de metanol e lavadas com água. a) Metanol 20%, b) Metanol 30%, c) Metanol 50%.

Na análise aos 3 cromatogramas, percebe-se que há um alargamento progressivo do pico conforme se utiliza mais volume de metanol, indicando assim uma maior variabilidade de pesos moleculares na amostra. Estes resultados eram expectáveis. Assim, no caso em que se utiliza metanol a 50%, teoricamente todas as moléculas presentes no concentrado precipitam, independentemente do seu tamanho. No outro extremo, ao usar-se metanol a 20% apenas as xilanas maiores precipitam porque são as menos solúveis. Os valores de Mw foram de 28300, 26000 e 25500 Da com tempos de retenção de 8,979, 9,0 e 9,062 minutos para a precipitação com 20, 30 e 50% respetivamente.

Apesar de nestas amostras específicas os pesos moleculares serem mais elevados para menores volumes de metanol (como esperado), em alguns casos, principalmente entre os volumes 30% e 50%, não se notou este comportamento. De facto, foram analisadas amostras em que o valor do Mw foi mais alto para as xilanas precipitadas com o maior volume de metanol, contrastando com o expectável. Para justificar esta discrepância podem propor-se algumas explicações. A primeira é uma possível variação de amostragem (xilanas com maiores pesos moleculares extraídas em determinado ensaio) e a segunda pode ser fruto de uma pequena degradação das xilanas no ensaio 5 (ensaio em que se precipitou com metanol a 30%) e para o qual se chegou a um FC = 4,55. Para a obtenção deste fator de concentração, mais alto que todos os outros, é necessário uma maior duração do processamento na instalação das membranas fazendo com que as xilanas fiquem mais tempo em contato com o NaOH.

Finalmente, ao se abordar o pico do cromatograma como uma Curva de Gauss, percebe-se que o alargamento do pico no caso da precipitação com 50% representa, aproximadamente, apenas 3% da distribuição de pesos moleculares, não sendo tão notado no valor do Mw que é dado como uma média.

Este facto também explica o porque das xilanas obtidas a partir de concentrados da UF, em geral, apresentarem um peso molecular semelhante ao das que são obtidas por precipitação direta do FTQ mesmo tendo picos muito mais bem definidos e menos dispersos.

5.5.3 Carbono Orgânico Total

A análise ao carbono orgânico total (COT) teve como objetivo principal não só a possibilidade de calcular a rejeição das membranas estudadas neste trabalho, como apresentado nos pontos 5.2.5 e 5.3.4, mas também o de avaliar a distribuição da matéria orgânica nas diferentes correntes do processo.

Uma tabela com os respetivos resultados encontra-se no anexo 3 onde se pode observar que a matéria orgânica se distribuiu de forma coerente entre todas as correntes do processo nos diferentes ensaios, quando se analisa as variações presentes nas quantidades de matéria orgânica (anexo 4).

5.6 Comparação entre a obtenção de xilanas com e sem concentração por ultrafiltração

A utilização de processos de separação com membranas para processar o FTQ deve ser cuidadosamente avaliada tendo em conta as vantagens que a sua implementação pode trazer ao processo.

Os resultados obtidos neste trabalho não são em número e qualidade suficiente para que se possa efetuar uma avaliação económica detalhada e credível sobre a vantagem de utilizar estes processos. Contudo é possível tirar conclusões importantes que nos permitem apontar caminho futuro

nomeadamente no que diz respeito à demonstração da necessidade e utilidade de efetuar trabalho à escala piloto.

Assim, com base nos resultados obtidos, pode apresentar-se, naquilo que constitui uma primeira aproximação, um conjunto de comparações efetuadas que demonstram as vantagens de se incorporar um processo de separação por membranas no isolamento e obtenção de xilanas a partir da pasta branqueada.

5.6.1 Consumo de HNO_3 para precipitação

Relativamente ao consumo de ácido utilizado na precipitação das xilanas é feita, na figura 5.23 uma comparação entre os valores obtidos (ver 5.1.2) para um caso em que se atua diretamente sobre o FTQ (tomados como referência) e os provenientes de uma atuação sobre concentrados de UF.

Pelas razões anteriormente explicadas (ver 5.4.1.1) os resultados dos ensaios para o qual se processou uma quantidade baixa de FTQ na instalação das membranas (1, 2 e 3) não foram considerados.

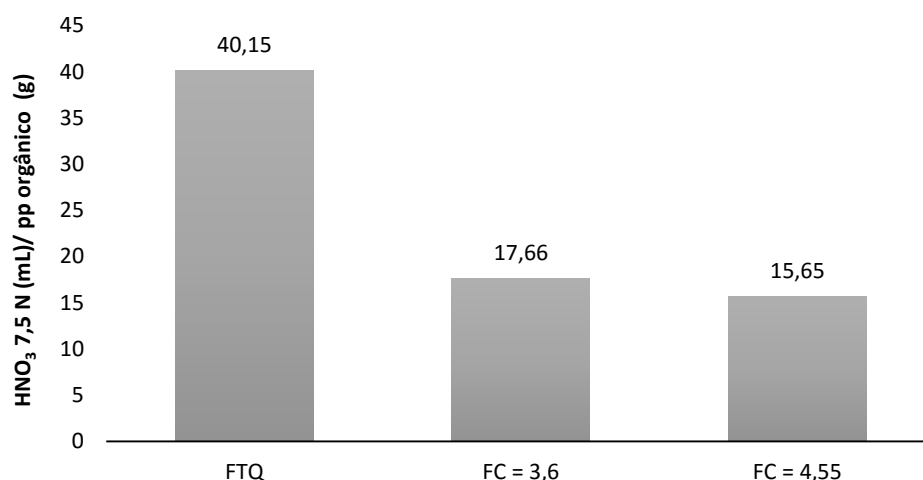


Figura 5.23 Consumo de ácido nítrico quando se atua sobre um FTQ (primeira barra) e sobre um concentrado por UF.

Comparando os resultados apresentados na figura 5.23 é notável a economia que se tem em termos de consumo de ácido para precipitação quando se faz a concentração por UF. É assim possível verificar que, para o caso de se concentrar até um FC = 3,6, se tem uma redução de 56% do consumo. Esta redução chega a 61% quando se concentra até FC = 4,6 mas este valor pode ser ainda mais reduzido quando se recorre a DF. Nestes casos, havendo uma proporcionalidade direta entre a quantidade de água que se adiciona e a redução da concentração de NaOH no concentrado final, há um menor volume de ácido consumido na neutralização.

5.6.2 Filtrado tal e qual vs. concentrado da ultrafiltração

Seguindo a metodologia anterior fez-se o mesmo tipo de comparação relativamente à quantidade de FTQ usado para obter um grama de precipitado orgânico nos casos em que se atuou diretamente sobre FTQ e sobre concentrado de UF. Sendo que os dados de referência (ver 5.1.4) estão disponíveis

apenas para precipitação com HNO_3 e lavagem com metanol, a comparação é realizada com ensaios de concentrados que foram precipitados e lavados nestas condições.

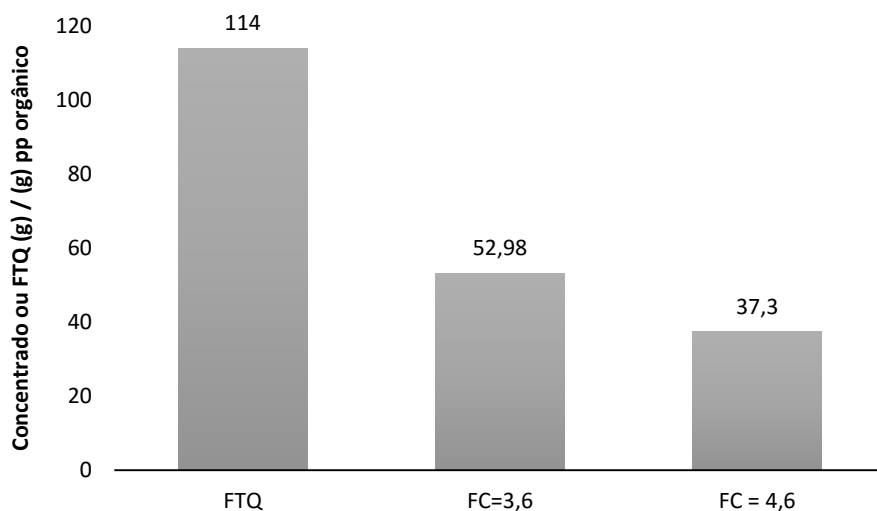


Figura 5.24 Diferença da quantidade de xilana isolada a partir de um FTQ ou um Concentrado.

Também neste caso, a implementação da etapa de concentração do FTQ por UF mostra-se muito promissora. Na figura 5.24. pode verificar-se que, ao se atuar sobre um FTQ concentrado, a quantidade de xilanas que precipitam é muito maior. Precipitando diretamente o FTQ é necessário, em média, 114 g de solução para que se obtenha 1 grama de precipitado seco orgânico. Recorrendo à concentração por PSM, é necessário menos 53% para um FC = 3,6 e menos 67 % quando se atinge um FC = 4,6.

A possibilidade de obter um maior número de xilanas num menor volume de solução é importante industrialmente conduzindo a menores quantidades de massa processadas em cada passo, certamente, diminuindo os custos de uma possível instalação.

5.6.3 Influência do metanol de lavagem na pureza dos precipitados ácidos

Na figura 5.25 estão representados os resultados obtidos para a pureza do produto final (precipitado com HNO_3) em função do volume de metanol que foi usado nas lavagens por cada grama de precipitado seco. Esta comparação é feita para FTQ submetido e não submetido (ver 5.1.3) a concentração por UF.

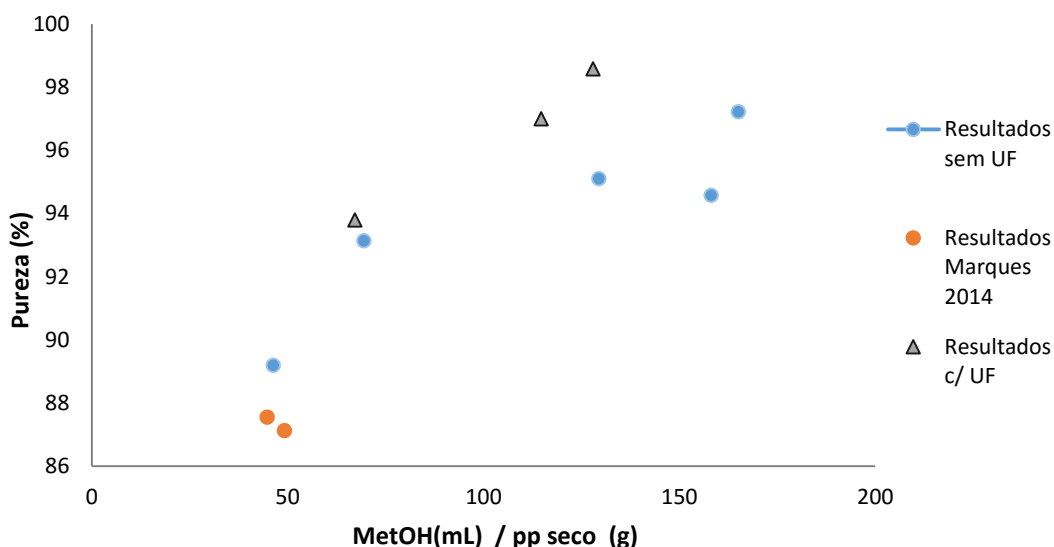


Figura 5.25 Metanol de lavagem vs pureza para precipitados ácidos.

Da análise ao gráfico, observa-se que, para um dado volume de metanol, ao se atuar sobre o precipitado de um concentrado da UF obtém-se um produto com maior grau de pureza, quando comparado com um FTQ não submetido a UF. Este melhoramento do processo decorre da presença de um menor teor (mássico) de NaOH no concentrado (conduzindo a uma menor quantidade de sais após neutralização), isto é, apesar da relação água/hidróxido de sódio se manter constante durante a concentração (membrana não é seletiva a estes componentes), o mesmo não acontece na fração mássica NaOH/Xilanas que está reduzida visto que se tem uma maior quantidade de soluto por massa de solução. Esta conclusão é importante pois indicia mais uma vantagem clara dos PSM no processo de obtenção das xilanas.

5.6.4 Economia no consumo do metanol usado na precipitação de um concentrado da UF

Seria desejável e vantajoso efetuar um pequeno estudo sobre a economia que se conseguiria relativamente ao consumo de metanol na etapa de precipitação direta do FTQ. Contudo tal não é exequível por falta de dados para esta precipitação. Ainda assim a economia que se poderia obter pode ser estimada aproximadamente. De facto, sendo a quantidade de metanol a adicionar definida em função da massa da solução em que as xilanas se encontram dissolvidas (FTQ ou concentrado UF) é óbvio que ao se reduzir o FTQ a uma solução concentrada, esta terá uma menor massa. A redução mássica da solução no qual as xilanas encontram-se dissolvidas é dependente do FC obtido conduzindo a que a economia no consumo de metanol esteja desta forma ligada diretamente a este parâmetro.

6. Conclusões e Perspetivas de trabalho futuro

De uma forma geral é possível afirmar que foram alcançados todos os objetivos inicialmente propostos neste trabalho.

Foram abordados dois temas principais, nomeadamente os processos de separação com membranas e a precipitação, lavagem e caracterização da xilana.

O estudo efetuado sobre a precipitação e a lavagem das xilanas, isoladas a partir de um concentrado obtido por Ultrafiltração, é inovador já que os resultados obtidos e as conclusões interessantes a que se chegou não se encontram em nenhum trabalho antes publicado.

Iniciando a discussão pelos ensaios paramétricos, anteriores aos ensaios de concentração, a sua realização é de extrema importância na medida em que, permitem definir, para todas as membranas estudadas, as melhores condições operatórias. Obteve-se nos dois casos uma variação do fluxo de permeação proporcional à pressão imposta, não se atingindo o fluxo limite para nenhuma das membranas estudadas.

A utilização da técnica de concentração das xilanas por ultrafiltração, mostrou-se eficiente e bastante promissora como técnica a ser implementada. Os fluxos de permeação conseguidos com a membrana UFX5pHt (em média 30 L/h.m²) foram bastante satisfatórios, levando a crer que esta membrana, com um MWCO de 5 kDa, é a mais adequada para este tipo de separação. A utilização desta membrana resolveu o problema reportado no trabalho realizado anteriormente por Serigado (2014) em que se obtiveram separações satisfatórias mas com fluxos de permeação demasiado baixos ao ser utilizada uma membrana com um MWCO de 2 kDa. Por outro lado, no que respeita ao processo de lavagem e recuperação da membrana UFX5pHt, esta demonstrou ser de fácil recuperação do PWP sendo que após a maioria dos ensaios não foram necessárias lavagens químicas. Contudo, com o filtrado proveniente do RAIZ (ensaio 4, FTQ separado por centrifugação, ver 5.2.4), o fluxo de permeação foi um pouco abaixo da média (24,8 L/h.m²) tendo-se registado ainda uma queda do PWP da membrana sendo que este só foi recuperado após 3 ciclos de lavagem química. Questiona-se a causa destas diferenças e a possível influência do modo de obtenção (técnica de extração) do FTQ no desempenho das membranas. As rejeições ao carbono orgânico total, estimadas para a UF, foram elevadas ($\geq 90\%$ em média) indicando uma elevada retenção das xilanas em solução. Foram ainda conseguidos elevados fatores de concentração sem que o fluxo fosse comprometido, permitindo assim a possibilidade de recuperação de grande parte do hidróxido de sódio que é processado. Sobre a utilização da diafiltração, conclui-se que este é um parâmetro que necessita de ser estudado com mais detalhe. Apesar de se ter indicação que esta técnica pode reduzir significativamente a quantidade de ácido na precipitação (5.4.1.1), não se conseguiu, neste trabalho, determinar a sua influência na qualidade da precipitação e na pureza final das xilanas.

Em relação à proposta de implementação de uma operação de nanofiltração para a purificação do hidróxido de sódio, a membrana MPF-34 estudada apresentou fluxos de permeação que, embora mais baixos que os de UF, estão dentro do expectável tendo como base os fluxos referenciados na literatura. Na determinação da pureza do permeado obtido, a membrana de NF apresentou uma baixa

rejeição ao COT (40,2%), conduzindo a uma situação inesperada. Isto porque na literatura esta membrana é muitas vezes referenciada por produzir um permeado bastante puro. Face a estes valores de COT a sensibilidade desta técnica e a sua adequabilidade para analisar o tipo de amostras em questão passam a ser bastante questionáveis.

A possibilidade de recuperação de 45% do hidróxido de sódio no processo de NF indica uma economia significativa deste composto. Os resultados conduziram a boas expectativas em relação ao uso da nanofiltração mas carecem ainda de um maior número de ensaios. Para trabalho futuro será interessante fazer o estudo do desempenho de diferentes membranas, assim como de variáveis operatórias tais como, por exemplo, a temperatura, que pode conduzir à obtenção de maiores fluxos de permeação. Com base num maior número de ensaios, é fundamental efetuar uma análise económica detalhada para se poder decidir sobre a viabilidade efetiva e vantagem da implementação do processo de nanofiltração do permeado da ultrafiltração.

Na etapa de precipitação e lavagem, confirmou-se que a utilização da lavagem com água para se obter xilanas puras, proposto por Marques (2014), de facto conduz a produtos com elevado grau de pureza. Contudo, as perdas que se observaram durante as centrifugações nos ciclos de lavagem fazem com que se pondere algumas modificações a esta técnica. Um trabalho futuro em que se estude a lavagem do precipitado com soluções de metanol diluídas pode ser interessante. Esta seria uma tentativa para diminuir a solubilidade das xilanas na solução de lavagem conduzindo a uma melhor separação e menores perdas na etapa de centrifugação.

De entre os diferentes antisolventes testados para a precipitação das xilanas dissolvidas no concentrado da UF, dois apresentaram resultados bastantes satisfatórios: o HNO_3 e o metanol a 30%. A escolha de qual a opção mais vantajosa passa mais uma vez por uma análise económica, pois para cada um dos casos há vantagens e desvantagens. A utilização do ácido nítrico traz como vantagem a possibilidade de se obter um produto final com elevado grau de pureza recorrendo apenas à lavagem com metanol. Entretanto, sabe-se que este ácido é uma substância perigosa (muito tóxico e corrosivo) e que sua utilização acarreta muito mais riscos quando comparado ao metanol. Outro aspeto negativo na utilização da precipitação ácida é a eliminação da possibilidade de recuperação do antisolvente e do hidróxido de sódio presente no concentrado uma vez que ambos são convertidos a sais após a neutralização. Por outro lado, a precipitação com metanol a 30% tem como principais vantagens as desvantagens que a precipitação ácida traz, ou seja, ao se utilizar metanol, existe a possibilidade de recuperação de todos os reagentes (NaOH e o próprio metanol). Como desvantagem aponta-se a baixa pureza, em média 71%, obtida para o precipitado final. A necessidade de se realizarem lavagens com água ou de se recorrer a uma outra técnica para a purificação dos precipitados pode trazer custos adicionais ao processo.

Uma outra conclusão importante é a possibilidade de se obter xilanas com um grau de pureza muito elevado recorrendo apenas a lavagens com quantidades reduzidas de metanol (comparativamente à lavagem com água), dos precipitados oriundos da neutralização do concentrado com HNO_3 . Este procedimento oferece uma boa alternativa às lavagens com água para obtenção de xilanas de elevada pureza.

Na comparação, quantitativa, entre os resultados conseguidos a partir de um concentrado da UF e os dados de referência, relativos à precipitação direta das xilanas existentes no FTQ, demonstrou-se de forma clara algumas das vantagens que a incorporação de um PSM pode trazer a este processo. A redução do consumo de antisolventes na precipitação como, por exemplo a redução até 61% (FC = 4,55) que se consegue para o HNO₃ e uma economia de metanol diretamente proporcional à concentração que se alcança na UF, são bons exemplos.

Os métodos analíticos permitiram caracterizar e quantificar os diferentes tipos de amostra. A partir da análise de infravermelhos (FTIR) foi possível identificar as vibrações de ligações típicas das xilanas nos pós de precipitado. A sobreposição dos espectros ao espectro de uma xilana comercial, confirmaram a qualidade do precipitado obtido. Nas análises aos diferentes permeados não foram encontradas xilanas detetáveis. Entretanto, verificou-se a existência de carbonos alifáticos nas amostras, estando em concordância com as análises de COT que indicaram a presença de carbono orgânico nos permeados.

Os pesos moleculares determinados por SEC para as xilanas isoladas, situam-se entre 24100 e 31000 Da, sendo que, no caso dos precipitados obtidos com diferentes volumes de metanol, verificou-se que de facto esta variável tem influência na distribuição dos pesos moleculares. Nas amostras precipitadas com metanol a 20% obtiveram-se valores mais elevados de Mw. Esta conclusão vai de encontro ao que era esperado pois as moléculas de xilanas maiores são menos solúveis e precipitam primeiro conforme a adição gradual de antisolventes.

Como trabalho futuro e tendo em conta certas dificuldades deparadas neste trabalho, refere-se a necessidade premente de introduzir algumas melhorias nos métodos analíticos usadas bem como procurar e implementar novas técnicas. As análises de COT revelaram-se insatisfatórias por apresentaram algumas discrepâncias e, sobretudo no caso da NF, concluiu-se que este método analítico não é o mais indicado para se quantificar o tipo de amostras geradas nestes processos de separação. Uma vez que nos permeados de NF é expectável que apareça moléculas de baixa massa molecular como, por exemplo, açúcares, a implementação de um método de quantificação de açúcares por HPLC, seria o mais adequado.

Em relação às lavagens, existem ainda muitas variáveis por estudar, por exemplo a influência do tempo, da temperatura e da agitação, que podem trazer uma maior eficiência e menores consumos de solventes.

Quer a ultrafiltração usada para concentrar o FTQ quer a nanofiltração proposta como processo de purificação do permeado da UF para posterior recirculação deste carecem de um muito maior número de ensaios e de testes com uma maior variedade de membranas e numa gama mais ampla de variáveis operatória. Os ensaios efetuados à escala laboratorial devem ser encarados apenas como uma etapa exploratória. Num trabalho futuro os ensaios devem ser preferencialmente efetuados em instalação piloto estando assim a uma escala muito mais próxima da realidade industrial.

7. Referências bibliográficas

- Arkell, A., Krawczyk, H., Jönsson, A.-S., 2013a. Influence of heat pretreatment on ultrafiltration of a solution containing hemicelluloses extracted from wheat bran. *Sep. Purif. Technol.* 119, 46–50.
- Arkell, A., Krawczyk, H., Thuvander, J., Jönsson, a. S., 2013b. Evaluation of membrane performance and cost estimates during recovery of sodium hydroxide in a hemicellulose extraction process by nanofiltration. *Sep. Purif. Technol.* 118, 387–393.
- Bian, J., Peng, F., Peng, P., Xu, F., Sun, R.C., 2010. Isolation and fractionation of hemicelluloses by graded ethanol precipitation from *Caragana korshinskii*. *Carbohydr. Res.* 345, 802–809.
- Carvalho, J.M., 2008. Recuperação de Ácido Láctico por Filtração Tangencial. Instituto Superior Técnico.
- Carvalho, M. da G.V.S., 1999. Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*. Universidade de Coimbra.
- Ebringerová, A., Heinze, T., 2000. Xylan and xylan derivatives - Biopolymers with valuable properties, 1: Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties. *Macromol. Rapid Commun.* 21, 542–556.
- Evtuguin, D. V., Pascoal Neto, C., 2007. Recent advances in eucalyptus wood chemistry: structural features through the prisms of technological response.
- Evtuguin, D. V., Tomás, J.L., Silva, A.M.S., Neto, C.P., 2003. Characterization of an acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydr. Res.* 338, 597–604.
- Fuhrmann, A., Krogerus, B., 2009. Xylan from Bleached Hardwood Kraft Pulp – New Opportunities, in: Apresentação Conferência.
- González-Muñoz, M.J., Rivas, S., Santos, V., Parajó, J.C., 2013. Fractionation of extracted hemicellulosic saccharides from *Pinus pinaster* wood by multistep membrane processing. *J. Memb. Sci.* 428, 281–289.
- Habert, A.C., Borges, C.P., Nobrega, R., 2006. Processos de Separação por Membranas. E-papers Serviços Editoriais Ltda.
- Hakala, T.K., Liitiä, T., Suurnäkki, A., 2013. Enzyme-aided alkaline extraction of oligosaccharides and polymeric xylan from hardwood kraft pulp. *Carbohydr. Polym.* 93, 102–108.
- Hetemäki, L.; H.R.; M.A., 2013. Markets and market forces for pulp and paper products, in: *The Global Forest Sector*. pp. 99–128.
- Jorda, J., Marechal, P., Rigal, L., Pontalier, P.Y., 2002. Biopolymer purification by ultrafiltration. *Desalination* 148, 187–191.
- Kabel, M. a., van den Borne, H., Vincken, J.P., Voragen, a. G.J., Schols, H. a., 2007. Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. *Carbohydr. Polym.* 69, 94–105.
- Koros, W.J., Ma, Y.H., Shimizu, T., 1996. Terminology for membranes and membrane processes - IUPAC recommendations 1996. *J. Memb. Sci.* 120, 149–159.
- Krawczyk, H., Arkell, a., Jönsson, a.-S., 2013. Impact of prefiltration on membrane performance during isolation of hemicelluloses extracted from wheat bran. *Sep. Purif. Technol.* 116, 192–198.
- Krawczyk, H., Persson, T., Andersson, a., Jönsson, a. S., 2008. Isolation of hemicelluloses from barley husks. *Food Bioprod. Process.* 86, 31–36.
- Laine, C., Kemppainen, K., Kuutti, L., Varhimo, A., Asikainen, S., Grönroos, A., Määttänen, M., Buchert, J., Harlin, A., 2015. Extraction of xylan from wood pulp and brewer's spent grain. *Ind. Crops Prod.* 70, 231–237.
- Laine, C., Pekkala, O., Fuhrmann, A., 2007. Extraction of xylan from birch kraft pulp, in: *Analysis*. pp. 1–17.
- Lisboa, S. a., Evtuguin, D. V., Neto, C.P., Goodfellow, B.J., 2005. Isolation and structural characterization of polysaccharides dissolved in *Eucalyptus globulus* kraft black liquors. *Carbohydr. Polym.* 60, 77–85.

- Luo, Q., Peng, H., Zhou, M., Lin, D., Ruan, R., Wan, Y., Zhang, J., Liu, Y., 2012. Alkali extraction and physicochemical characterization of hemicelluloses from young bamboo (*Phyllostachys pubescens* Mazel). *BioResources* 7, 5817–5828.
- Magaton, A. da S., Piló-Veloso, D., Colodette, J.L., 2008. Caracterização das O-Acetil-(4-O-Metilglucurono)Xilanas Isoladas da Madeira de *Eucalyptus Urograndis*. *Quim. Nova* 31, 1085–1088.
- Manfredi, M., Oliveira, R.C., Silva, J.C., 2012. Melhoramento das propriedades de papéis reciclados através da ultrassonificação das fibras e adição de xilanas. *Rev. Árvore* 777–785.
- Marques, A., 2014. Isolamento de Xilanas por Precipitação com Antisolventes. Instituto Superior Técnico.
- Morais, S.A.L., Nascimento, E.A., Melo, D.C., 2005. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Rev. Árvore* 29, 461–470.
- Morão, A.I.C., Alves, A.M.B., Geraldes, V., 2008. Concentration polarization in a reverse osmosis/nanofiltration plate-and-frame membrane module. *J. Memb. Sci.* 325, 580–591.
- Mulder, M., 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed.
- Nygren, C., 2009. Recovery of chemicals in xylan extraction process Recovery of chemicals in xylan extraction process.
- Palmeiras, L.P.S., Magaton, a S., Colodette, J.L., Carvalho, a M.M.L., 2010. Comparative Analysis between Several Methods of Quantification of *Eucalyptus* Wood Hemicelluloses. *Quim. Nova* 33, 1569–1571.
- Peng, F., 2012. Isolation and Fractionation of Hemicelluloses From *Salix Psammophila*. *Cellulose* 46, 177–184.
- Peng, F., Peng, P., Xu, F., Sun, R.C., 2012. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. *Biotechnol. Adv.* 30, 879–903. doi:10.1016/j.biotechadv.2012.01.018
- Peng, F., Ren, J.L., Xu, F., Bian, J., Peng, P., Sun, R.C., 2010. Fractionation of alkali-solubilized hemicelluloses from delignified *populus gansuensis*: Structure and properties. *J. Agric. Food Chem.* 58, 5743–5750.
- Persson, T., Jönsson, a.-S., 2010. Isolation of hemicelluloses by ultrafiltration of thermomechanical pulp mill process water—Influence of operating conditions. *Chem. Eng. Res. Des.* 88, 1548–1554.
- Persson, T., Jönsson, A.-S., Zacchi, G., 2005. Fractionation of Hemicelluloses by Membrane Filtration, in: 14th European Biomass Conference. pp. 1693–1696.
- Persson, T., Matusiak, M., Zacchi, G., Jönsson, A.-S., 2006. Extraction of hemicelluloses from process water from the production of masonite. *Desalination* 199, 411–412.
- Pinto, P.C., Evtuguin, D. V., Neto, C.P., Silvestre, A.J.D., Amado, F.M.L., 2002. Behavior of *Eucalyptus Globulus* Lignin During Kraft Pulping . li . Analysis By Nmr , Esi / Ms , and Gpc. *J. Wood Chem. Technol.* 22, 109–125.
- Pinto, P.C., Evtuguin, D. V., Neto, C.P., 2005. Structure of hardwood glucuronoxylans: Modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping. *Carbohydr. Polym.* 60, 489–497.
- Pritchard, M., Howell, J. a., Field, R.W., 1995. The ultrafiltration of viscous fluids. *J. Memb. Sci.* 102, 223–235.
- Puls, J., Schröder, N., Stein, A., Janzon, R., Saake, B., 2006. Xylans from oat spelts and birch kraft pulp. *Macromol. Symp.* 232, 85–92.
- Rautenbach, R.; A.R., 1989. *Membrane Processes*. John Wiley & Sons Ltd.
- Saake, B., Kruse, T., Puls, J., 2001. Investigation on molar mass, solubility and enzymatic fragmentation of xylans by multi-detected SEC chromatography. *Bioresour. Technol.* 80, 195–204.
- Schafer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D., 2005. *Nanofiltration - Principles and Applications*. Elsevier Ltd.
- Schlesinger, R., Götzinger, G., Sixta, H., Friedl, A., Harasek, M., 2006. Evaluation of alkali resistant nanofiltration membranes for the separation of hemicellulose from concentrated alkaline process liquors. *Desalination* 192, 303–314.
- Schlesinger, R., Röder, T., Götzinger, G., Sixta, H., Harasek, M., Friedl, a., 2005. Influence of

- hemicellulose aggregate and gel layer formation on flux and retention during nanofiltration of alkaline solutions. *Desalination* 175, 121–134.
- Serigado, S., 2014. Recuperação de xilanas por processos de separação com membranas. Instituto Superior Técnico.
- Shatalov, A.A., Evtuguin, D. V, Neto, C.P., 1999. (2- O - a - D -Galactopyranosyl-4- O -methyl- a - D - glucurono) - D -xylan from *Eucalyptus globulus* Labill, Elsevier.
- Swennen, K., Courtin, C., Vanderbruggen, B., Vandecasteele, C., Delcour, J., 2005. Ultrafiltration and ethanol precipitation for isolation of arabinoxylooligosaccharides with different structures. *Carbohydr. Polym.* 62, 283–292.
- Wallberg, O., Linde, M., Jönsson, A.-S., 2006. Extraction of lignin and hemicelluloses from kraft black liquor. *Desalination* 199, 413–414.
- Wijmans, J.G., Nakao, S., Van Den Berg, J.W. a, 1985. Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layers in ultrafiltration. *J. Memb. Sci.* 22, 117–135.
- Xue, B.L., Wen, J.L., Xu, F., Sun, R.C., 2012. Structural characterization of hemicelluloses fractionated by graded ethanol precipitation from *Pinus yunnanensis*. *Carbohydr. Res.* 352, 159–165.
- YANG, F., FANG, Z., XU, Y., MAO, L., YU, S., ZHU, Q., 2003. Solvent flux of the ultrafiltration of xylan alkali extractives. *J. Cent. South Univ. Technol.* 1.
- Zeitoun, R., Pontalier, P.Y., Marechal, P., Rigal, L., 2010. Twin-screw extrusion for hemicellulose recovery: Influence on extract purity and purification performance. *Bioresour. Technol.* 101, 9348–9354.

8. Anexos

8.1 Anexo 1. Massas Pesadas para extração.

| Ensaio | Pasta Seca (g) | Pasta Pesada (g) | Massa de NaOH (98%) Pesada | Massa de H ₂ O (g) | NaBH ₄ (g) |
|----------------|----------------|------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Paramétrico UF | 125 | 428,80 | 255,10 | 1815,83 | 0,25 |
| 1 | 125 | 428,87 | 255,10 | 1815,81 | 0,25 |
| 2 | 125 | 428,83 | 255,09 | 1815,83 | 0,25 |
| 3 | 125 | 428,82 | 255,06 | 1815,84 | 0,25 |
| 4 | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d |
| 5 | 250 | 857,62 | 510,15 | 3631,69 | 0,50 |
| 6 | 250 | 857,70 | 510,16 | 3631,44 | 0,50 |
| 7 | 250 | 857,61 | 510,17 | 3631,70 | 0,50 |
| 8 | 50 | 161,76 | 102,06 | 736,12 | 0,10 |
| 9* | 250 | 808,83 | 510,76 | 3680,63 | 0,50 |

*2º Lote de pasta, diferente humidade.

8.2 Anexo 2. Massas das diferentes correntes nos ensaios de concentração por ultra e nanofiltração.

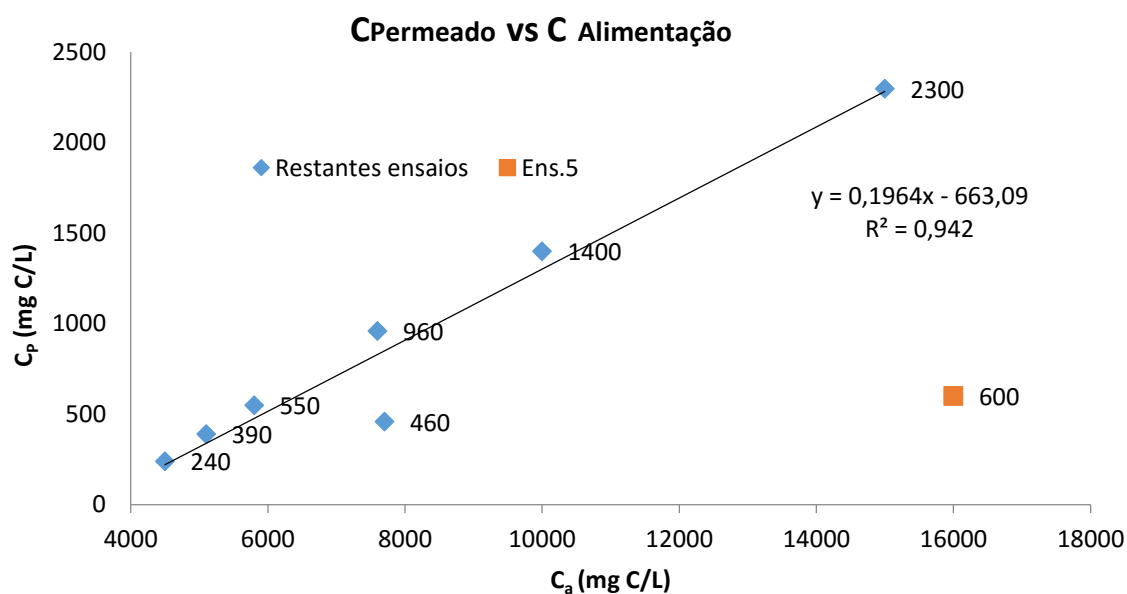
| Ensaio | m Alimentação (g) | m Concentrado* (g) | m Permeado (g) |
|--------|-------------------|--------------------|----------------|
| 1 | 1600 | 324.0 | 1008,1 |
| 2 | 1632.51 | 324.0 | 1057,6 |
| 3 | 1741.11 | n.d | 1030 |
| 3 - DF | n.d | 324.0 | 1030 |
| 4 | 7183.27 | 1403.0 | 5606,8 |
| 5 | 3384.24 | 480 | 2386,5 |
| 6 | 3458.11 | - | 1992,6 |
| 6 - DF | n.d | 806.2 | 1992,5 |
| 7 | 3350.00 | 818.6 | 1891,4 |
| 9 | 3269.40 | 803 | 1927,1 |
| NF | 2263.2 | 163,43 | 1022,7 |

8.3 Anexo 3. Resultados de COT para as diferentes correntes.

| Ensaio | COT (mg C/L) | | | | | |
|--------|-------------------|-------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | B | C | D | E | F | G |
| 1 | 1×10^4 | | $1,4 \times 10^3$ | - | - | - |
| 2 | $7,6 \times 10^3$ | $1,1 \times 10^4$ | $9,6 \times 10^2$ | - | - | - |
| 3 | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d |
| 4 | $1,5 \times 10^4$ | $3,5 \times 10^4$ | $2,3 \times 10^3$ | - | - | - |
| 5 | $1,6 \times 10^4$ | $1,7 \times 10^4$ | $3,1 \times 10^2$ (i) | - | - | - |
| | | | 6×10^2 * | | | |
| 6 | $7,7 \times 10^3$ | $8,0 \times 10^3$ | $4,6 \times 10^2$ | $4,5 \times 10^3$ | $9,5 \times 10^3$ | $2,4 \times 10^2$ |
| 7 | $5,1 \times 10^3$ | $1,0 \times 10^4$ | $3,9 \times 10^2$ | - | - | - |
| 9 | $5,8 \times 10^3$ | $7,9 \times 10^3$ | $5,5 \times 10^2$ | - | - | - |
| NF | $8,2 \times 10^2$ | $5,3 \times 10^2$ | $3,2 \times 10^2$ (i) | - | - | - |
| | | | $6,6 \times 10^2$ (ii) | | | |
| | | | $4,9 \times 10^2$ * | | | |

B – Alimentação; C – Concentrado; D – Permeado; E – Alimentação DF; F – Concentrado DF; G – Permeado DF. (i, ii) – Permeado ao longo do tempo. * - COT final do permeado.

8.4 Anexo 4. Relação linear entre a concentração de COT no permeado e na alimentação dos ensaios.



8.5 Anexo 5. Pesos moleculares nos diferentes ensaios e tipos de precipitação.

| Ensaio | Antisolvente precipitação – Tipo de lavagem | M _w (Da) | M _n (Da) | M _p (Da) | Pd |
|--------|---|---------------------|---------------------|---------------------|------|
| 1 | HNO ₃ -H ₂ O | 27224 | n.d | 24450 | 1.35 |
| 2 | HNO ₃ -MeOH | 26179 | n.d | 24873 | 1.33 |
| 3 | HNO ₃ -H ₂ O | 27074 | n.d | 23337 | 1.37 |
| | HNO ₃ -MeOH | 26979 | n.d | 27866 | 1.36 |
| 4 | - | - | - | - | - |
| 5 | FTQ HNO ₃ -MeOH | 27101 | 19073 | 28706 | 1.41 |
| | FTD HNO ₃ -MeOH | 27396 | 19417 | 26400 | 1.40 |
| | HNO ₃ -H ₂ O | 26600 | 18645 | 23615 | 1.40 |
| | HNO ₃ -MeOH | 26117 | 18323 | 27452 | 1.41 |
| | MeOH-H ₂ O | 26100 | 18453 | 24385 | 1.41 |
| | MeOH-MeOH | 24160 | 17046 | 22507 | 1.41 |
| 6 | FTQ HNO ₃ -MeOH | 27085 | 18943 | 25266 | 1.42 |
| | FTD HNO ₃ -MeOH | 26262 | 18323 | 24404 | 1.42 |
| | 1° concentrado HNO ₃ -MeOH | 26236 | 18191 | 25086 | 1.43 |
| | Alimentação DF HNO ₃ -MeOH | 29079 | 19638 | 30089 | 1.47 |
| | MeOH 20%-H ₂ O | 31014 | 21540 | 28934 | 1.42 |
| | MeOH 20%-MeOH | 26689 | 18782 | 28593 | 1.41 |
| | MeOH 50%-H ₂ O | 27915 | 19559 | 27849 | 1.42 |
| | MeOH 50%-MeOH | 24790 | 17247 | 22714 | 1.43 |
| 7 | FTQ HNO ₃ -MeOH | 29142 | 20717 | 28263 | 1.37 |
| | FTD HNO ₃ -MeOH | 27984 | 20112 | 27535 | 1.38 |
| | MeOH 20%-H ₂ O | 27951 | 20302 | 28177 | 1.36 |
| | MeOH 20%-MeOH | n.d | n.d | n.d | n.d |
| | MeOH 50%-H ₂ O | 25664 | 17011 | 26951 | 1.50 |
| | MeOH 50%-MeOH | 27062 | 19214 | 24621 | 1.40 |
| 8-9 | -- | - | - | - | - |