# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

# ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE LIGNOSSULFONATOS DE BAIXA MASSA MOLAR POR NANOFILTRAÇÃO

Autor: Denilton da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Leila Peres

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Dezembro, 2007

# FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Si38e

Silva, Denilton da

a Estudo do mas

Estudo da recuperação de lignossulfonatos de baixa massa molar por nanofiltração / Denilton da Silva.-- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Leila Peres

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Separação de membrana. 2. Lignocelulose. 3. Nanofiltração. 4. Filtros de membranas. 5. Filtros e filtração. 6. Resíduos de papel – Reaproveitamento. 7. Resíduos industriais. 8. Polpação alcalina por sulfito. I. Peres, Leila. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Low molecular weight lignosulfonates recovery by nanofiltration Palavras-chave em Inglês: Lignosulfonate, polymeric membrane, nanofiltration, filtration area, pulp mill effluent, sulphite process

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Lucia Helena Innocentini Mei, Vicelma Luiz Cardoso

Data da defesa: 17/12/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Denilton da Silva e aprovada em 17 de dezembro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos Doutores:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Leila Peres Orientadora

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lúcia Helena Innocentini Mei (FEQ - UNICAMP)

Profa. Dra. Vicelma Luiz Cardoso

(FEQ - UFU)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, defendida por Denilton da Silva e aprovada pela banca examinadora em 17 de dezembro de 2007.

Profa. Dra. Leila Peres

Orientadora

Dedico este trabalho,

A minha amada Maria Madalena

# **AGRADECIMENTOS**

A minha noiva Maria Madalena de Araújo, pela paciência, atenção, dedicação e amor demonstrados a todo instante.

Aos meus queridos pais Antonio e Joana<sup>†</sup>, e a minha amada madrasta Maria Rita, que me adotou e sempre me amou como um filho.

Aos meus irmãos Edilson, sua esposa Vânia e meu sobrinho Gabriel, e Flademir, sua esposa Sirlene e minha sobrinha Joana, e suas famílias.

Aos meus novos irmãos e irmãs, Fernando e Érika, e minha sobrinha Maria Rita, Wladimir e Maria Angélica, Mariane, e a Osmar e Rosa que me adotaram como um filho.

Aos meus amigos Antonio José e Luciano, pelos anos de amizade, sempre estaremos juntos, independente da distância.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Leila Peres, pela orientação, apoio, amizade, incentivo e confiança.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lúcia Helena Innocentini Mei pela sugestão do tema do trabalho.

A indústria Melbar Produtos de Lignina Ltda. pelo fornecimento das amostras para o desenvolvimento do trabalho.

Aos professores da Faculdade de Engenharia de Alimentos, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lireny A. Guaraldo Gonçalves (Departamento de Tecnologia de Alimentos) e Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto (Departamento de Engenharia de Alimentos), pela concessão das amostras de membranas poliméricas de nanofiltração, fornecidas pela empresa GE Osmonics, USA.

A Sr<sup>a</sup>. Letícia Jensen Borges, da empresa Dow, pela concessão das amostras de membranas poliméricas de nanofiltração da Filmtec Corporation – Dow Liquid Separations.

Ao Instituto de Geociências da Unicamp, pela utilização do instrumento de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Ao Laboratório de Físico-Química Orgânica do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da USP de São Carlos pelas análises de Cromatografia de Permeação em Gel.

Ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp pelas análises de Espectrofotometria.

Aos funcionários da Oficina da Faculdade de Engenharia Química, Waldemir, Daniel, Alexandre e Edgar, pelo apoio técnico e pela amizade.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos amigos e companheiros de laboratório, Aracélis, Fernanda, Paula, Ana Glaucia, Lílian, Carolina, Vanessa, Almenara e ao Dr. José Luiz, pela amizade e conhecimentos transmitidos.

Aos amigos Renato, Enéas, Ana Elisa, Patrícia, Lívia, Ângela, Virginia, Juliano, Maria Trindade, Kathleen e a todos que estiveram presentes e que conviveram comigo durante a realização deste trabalho.

# **RESUMO**

Na indústria de papel e celulose os processos de separação por membranas, como a ultrafiltração (UF) e a nanofiltração (NF), são utilizados para a recuperação de diversas espécies presentes nos resíduos da digestão da madeira que são atrativos para outras aplicações, tais como a lignina e açúcares, e em especial os lignossulfonatos, auxiliando também na recirculação de água do processo e na redução do teor poluente do efluente. Devido à sua gama de aplicações, existe hoje um mercado próprio de industrialização de lignossulfonatos obtidos a partir de subprodutos da indústria de papel, contexto em que se insere o interesse deste trabalho que teve como objetivo o estudo da recuperação por nanofiltração, no retentado, da fração de lignossulfonatos de baixa massa molar (<5000 g/mol) que não é recuperada pelo processo prévio de ultrafiltração do efluente de indústria de papel com processo sulfito, empregando membranas poliméricas comerciais NF e NF270, fornecidas pela Filmtec, Dow Liquid Separations, EUA. Os experimentos e as análises foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial 2º (duas variáveis, dois níveis), em duplicata, onde as variáveis de processo estudadas foram: tipo de membrana e a pressão. As variáveis de resposta estudadas foram: fluxo de permeado, retenção baseada nos sólidos totais e na absorbância UV-VIS, massa molar média, condutividade e pH. A temperatura utilizada foi de 45°C e a placa suporte com 43,7% de área perfurada. O planejamento experimental possibilitou a determinação de modelos matemáticos para a previsão do fluxo de permeado de água pura e fluxo de permeado de amostra de lignossulfonato em função das variáveis estudadas, e para estes parâmetros os melhores resultados foram alcançados com as variáveis em nível superior: membrana NF270 e pressão 24 bar. A avaliação da retenção de lignossulfonatos, tanto através da análise de sólidos totais (diminuição de até 51,79% no teor de sólidos totais), bem como através da leitura de absorbância UV 280 nm (diminuição de até 84,26%, na absorbância), apresentou os melhores resultados com as variáveis em nível inferior: membrana NF e pressão 18 bar, como era esperado. Na análise da massa molar média de lignossulfonatos, realizada por Cromatografia de

Permeação em Gel (GPC), o processo de nanofiltração apresentou capacidade de fracionamento, com Massa Molar Ponderal Média ( $\overline{M}_{_{W}}$ ) de 1994 g/mol para a alimentação, 2327 g/mol para o retentado e 1043 g/mol para o permeado. Para o estudo do conteúdo iônico (condutividade e pH) os resultados não apresentaram significância estatística. Estudo preliminar também foi realizado com o objetivo de avaliar a influência da área perfurada da placa-suporte da membrana no fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica, utilizando-se três diferentes tipos de placa metálica como suporte para as membranas, todas com área total filtrante de membrana de 15,90 cm², mas com diferentes áreas perfuradas em relação à área total filtrante: 25,3%, 36,5% e 43,7% de área perfurada, respectivamente. Este estudo apresentou melhores resultados de fluxo para a maior área perfurada, indicando que para comparações entre valores de fluxo de permeado obtidos em células de fluxo perpendicular, é fundamental a informação da área perfurada da placa-suporte.

**Palavras-chave:** lignossulfonato, membrana polimérica, nanofiltração, área filtrante, efluente de indústria de papel, processo sulfito.

#### **ABSTRACT**

Membrane separation processes like ultrafiltration (UF) and nanofiltration (NF) are used in the pulp and paper industry to the recovery of several species present in the wood digest waste that are interesting to other applications as lignin, sugars and specially lignosulfonates, improving the recirculation of the water in the pulping process and the reduction of the pollutants in the waste water as well. Due to their wide range of applications, there is presently a specific market for lignosulfonates obtained from paper industry as byproducts, context where this study is inserted. The main objective is to recover by nanofiltration (NF) the low molecular weight lignosulfonates fraction (<5000 g/mol) from the permeate produced in a previous current ultrafiltration process of the paper industry effluent with sulphite process, using polymeric membranes NF and NF270, supplied by Filmtec, Dow Liquid Separations, USA. The assays and the analysis where conducted according to a 22 full factorial design (two variables, two levels), where the studied independent variables were: type of membrane and pressure. The studied dependent variables were: permeate flux, retention based on total solids and on UV-VIS absorbance, average molecular weight, conductivity and pH. The temperature used was 45°C and the perforated area of the support plate was 43.7%. The used full factorial design enabled the determination of mathematical models to predict the permeate flux of pure water and of lignosulfonate samples as a function of the studied variables. The best results to these parameters were achieved with the variables at the superior level values: membrane NF270 and pressure of 24 bar. The evaluation of the lignosulfonates retention using the total solids data (decrease of up to 51.79% in total solids in the permeate) or using the UV 280 nm absorbance data (decrease of up to 84.26% in absorbance in the permeate), as expected presented the best results with the variables at the inferior level values: membrane NF and pressure of 18 bar. In the analysis of the averaged molecular weight of lignosulfonates obtained by Gel Permeation Chromatography (GPC), the nanofiltration process presented fractioning capacity with Averaged Molecular Weight  $(\overline{M}_{w})$  of 1994 g/mol to the sample, 2327 g/mol to the

concentrated and 1043 g/mol to the permeated. The results have not presented statistical significance to the ionic content (conductivity and pH). Preliminary study were also conducted to estimate the influence of perforated area (%) of metallic plates used to support the membranes in the permeate flux and hydraulic permeability, using three different types of metallic support plates, each one with a total filtration membrane area of 15.90 cm², but with different perforated areas (%) related to the total filtration area: 25.3%, 36.5% and 43.7%. This study presented better water permeate flux results to the biggest perforated area, indicating that when comparing permeate flux values obtained in perpendicular flux cells, the information of the perforated area (%) of the support plate is important.

**Key words:** lignosulfonate, polymeric membrane, nanofiltration, filtration area, pulp mill effluent, sulphite process.

# SUMÁRIO

<b>AGRAD</b>	ECIMENTOS	V
RESUM	O	VII
ABSTR.	ACT	IX
SUMÁR	IO	XI
LISTA [	DE FIGURAS	.XIII
LISTA [	DE TABELAS	XVI
NOMEN	CLATURA	XIX
LETRAS	S GREGAS	XXI
1 INT	RODUÇÃO	1
2 OB	JETIVO	5
3 RE	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 L	IGNOSSULFONATOS	6
3.1.1	Introdução	
3.1.2	Propriedades dos Lignossulfonatos	
3.1.3	Aplicações dos Lignossulfonatos	
3.1.4	Processo Sulfito para obtenção de Lignossulfonato	
	ROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	
3.2.1	Processos de Nanofiltração	
3.2.2	Processos de Nanofiltração para o Tratamento de Efluentes de Indústria de Papel	
3.2.3	Filtração Convencional (Fluxo Perpendicular) e em Escoamento Tangencial	
3.2.4	Fatores que afetam o fluxo de permeado e a retenção	
3.2.5	Membranas	
4 MA	TERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 M	ATERIAIS	36
4.1.1	Amostras de Permeado de Ultrafiltração de Lignossulfonato	
4.1.2	Membranas	
4.1.3	Equipamento de Nanofiltração	
4.1.4	Placas-Suporte Metálicas	
	ÉTODOS	42
4.2.1	Planejamento Experimental para Verificação do Efeito do Tipo de Membrana, da	
	o e da % Área Perfurada da Placa Suporte da Membrana no Fluxo de Permeado e na	
4.2.2	abilidade HidráulicaPlanejamental para Verificação do Efeito do Tipo de Membrana e da	42
	o na Recuperação de Lignossulfonato de Baixa Massa Molar	43
4.2.3	Procedimento para os Ensaios de Permeabilidade à Água	
4.2.4	Procedimento para os Ensaios de Nanofiltração de Amostras de Lignossulfonatos	
4.2.5	Cálculo do Fluxo de Permeado e da Permeabilidade Hidráulica	
4.2.6	Morfologia das Membranas	
4.2.7	Método para Determinação dos Sólidos Solúveis Totais	
4.2.8	Cálculo da Retenção (%) baseada nos Sólidos Totais	
4.2.9	Medida de Absorbância UV-VIS	
4.2.10	Cálculo da Retenção (%) baseada na Absorbância UV-VIS	
4.2.11 4.2.12	Massa Molar Média  Conteúdo Iônico	
7.4.14	OUTIGUO TOTIIGO	+0

5	RES	SULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.′ Pe	rfurada	studo do Efeito do Tipo de Membrana, da Pressão e do Tipo de Placa (% de Área a) no Fluxo de Permeado de Água e Permeabilidade Hidráulica Morfologia das Membranas	50
5.2	2 E	studo de Recuperação de Lignossulfonatos	65
	5.2.1	Resultados de Fluxo de Permeado	66
	5.2.2	Morfologia das Membranas NF e NF270	81
	5.2.3	Retenção de Sólidos Totais	84
	5.2.4	Retenção baseada na Absorbância UV-VIS	89
	5.2.5	Resultados de Massa Molar Média nos Ensaios com Lignossulfonatos	94
	5.2.6	Resultados de Conteúdo Iônico	101
	5.2.7	Estudo da Influência da Área Perfurada da Placa-Suporte no Fluxo de Permeado da	
	Amostr	а	109
6	CO	NCLUSÕES1	111
7	SU	GESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS1	114
8	REI	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS1	115

# **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1.	Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina (SANTOS, 2001)7
Figura 2.	Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina (SANTOS, 2001)7
Figura 3.	Modelo estrutural da macromolécula de lignina (SOARES, 1998) 8
Figura 4.	Precursores primários da lignina (KLOCK et al., 2005)9
Figura 5.	Estrutura química dos lignossulfonatos (FREDHEIM e CHRISTENSEN, 2003)
Figura 6.	Reação esquemática da introdução de grupos sulfônicos na lignina durante polpação pelo processo sulfito (BENAR, 1996)
Figura 7.	Comparação esquemática entre Filtração Convencional (Fluxo Perpendicular) e a Filtração em Escoamento Tangencial ou Filtração Tangencial (HABERT <i>et al.</i> , 2006)22
Figura 8.	Zona de polarização por concentração e formação da camada gel nos processos com membranas (SILVA, 2004, modificado de CHERYAN, 1998)
Figura 9.	Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas (HABERT <i>et al.</i> , 2006).
Figura 10.	Processos de separação por membranas – força motriz e transporte em membranas porosas e densas (HABERT <i>et al.</i> , 2006) 28
Figura 11.	Módulo Quadro e Placa (HABERT et al., 2006)31
Figura 12.	Módulo Espiral (WAGNER, 2001)32
Figura 13.	Esquema de escoamento e permeação em Módulo de Membrana Tubular (HABERT et al., 2006)33
Figura 14.	Módulos com Membranas na forma de Capilares e Fibras ocas (HABERT et al., 2006)
Figura 15.	Fábrica da Melbar Produtos de Lignina Ltda. (Melbar Produtos de Lignina Ltda., 2007)
Figura 16.	Célula de nanofiltração com fluxo perpendicular (SILVA, 2004) 39
Figura 17.	Base 01, 25,3% de área perfurada em relação à área total filtrante (SILVA e PERES, 2006)40
Figura 18.	Base 02, 36,5% de área perfurada em relação à área total filtrante (SILVA e PERES, 2006)41
Figura 19.	Base 03, 43,7% de área perfurada em relação à área total filtrante (SILVA e PERES, 2006)41
Figura 20.	Gráfico de Pareto para o Fluxo de Permeado55

Figura 21.	Gráfico de Pareto para a Permeabilidade Hidráulica56
Figura 22.	Superfície de Resposta para Fluxo de Permeado em função das variáveis: Tipo de Membrana e Pressão
Figura 23.	Superfície de Resposta para Permeabilidade Hidráulica em função das variáveis: Tipo de Membrana e Base
Figura 24.	Gráfico dos Valores Preditos versus Valores Observados para o Fluxo de Permeado
Figura 25.	Gráfico dos Valores Preditos versus Valores Observados para a Permeabilidade Hidráulica
Figura 26.	Fotomicrografia da superfície da membrana DK, amostra virgem, aumentada 30000 vezes
Figura 27.	Fotomicrografia da superfície da membrana DK, amostra de ensaio, região central da depressão, aumentada 30000 vezes
Figura 28.	Fotomicrografia da superfície da membrana DK, amostra de ensaio, região da borda da depressão, aumentada 30000 vezes
Figura 29.	Fotomicrografia da superfície da membrana DK, amostra de ensaio, região externa da depressão, aumentada 30000 vezes
Figura 30.	Fotomicrografia da fratura da membrana AK, seção transversal, aumentada 2000 vezes
Figura 31.	Fotomicrografia da fratura da membrana DK, seção transversal, aumentada 2000 vezes
Figura 32.	Fotomicrografia da fratura da membrana DL, seção transversal, aumentada 2000 vezes
Figura 33.	Gráfico de Pareto para o Fluxo de Permeado FAP <sub>a</sub>
Figura 34.	Gráfico de Pareto para o Fluxo de Permeado FPA73
Figura 35.	Gráfico de Pareto para o Fluxo de Permeado FAP <sub>d</sub>
Figura 36.	Gráfico de Pareto para a Redução de Fluxo de Permeado RFP <sub>fap</sub> 75
Figura 37.	Superfície de Resposta para Fluxo de Permeado FAP <sub>a</sub> em função das variáveis: Tipo de Membrana e Pressão76
Figura 38.	Superfície de Resposta para o Fluxo de Permeado FPA em função das variáveis: Tipo de Membrana e Pressão76
Figura 39.	Gráfico dos Valores Preditos versus Valores Observados para o Fluxo de Permeado FAP <sub>a</sub>
Figura 40.	Gráfico dos Valores Preditos versus Valores Observados para o Fluxo de Permeado FPA
Figura 41.	Gráfico de Fluxo de Permeado da Amostra de Lignossulfonato obtido nas primeiras 6h de ensaio79
Figura 42.	Gráfico de Fluxo de Permeado da Amostra de Lignossulfonato, 96h de ensaio

Figura 43.	Gráfico de Redução de Fluxo de Permeado de Água Pura (RFP <sub>fap</sub> ). Ensaios: 1- NF, 18bar; 2- NF270, 18bar; 3- NF, 24bar; 4- NF270, 24bar; 5- NF, 18bar; 6- NF270, 18bar; 7- NF, 24bar; 8- NF270, 24bar80
Figura 44.	Fotomicrografia da superfície da membrana NF, amostra virgem, aumentada 30000 vezes
Figura 45.	Fotomicrografia da superfície da membrana NF270, amostra virgem, aumentada 30000 vezes
Figura 46.	Fotomicrografia da fratura da membrana NF, seção transversal, aumentada 2000 vezes
Figura 47.	Fotomicrografia da fratura da membrana NF270, seção transversal, aumentada 2000 vezes
Figura 48.	Gráfico de Sólidos Totais na Alimentação, Retentado e Permeado. 85
Figura 49.	Gráfico de Porcentagem de Retenção de Sólidos Totais. Ensaios: 1-NF, 18bar; 2-NF270, 18bar; 3-NF, 24bar; 4-NF270, 24bar; 5-NF, 18bar; 6-NF270, 18bar; 7-NF, 24bar; 8-NF270, 24bar
Figura 50.	Gráfico de Pareto para Retenção baseada na Absorbância (RAB) 92
Figura 51.	Superfície de Resposta para Retenção baseada na Absorbância (R <sub>AB</sub> ) em função das variáveis: Tipo de Membrana e Pressão 92
Figura 52.	Gráfico de Retenção baseada na Absorbância (R <sub>AB</sub> ). Ensaios: 1-NF, 18bar; 2-NF270, 18bar; 3-NF, 24bar; 4-NF270, 24bar; 5-NF, 18bar; 6-NF270, 18bar; 7-NF, 24bar; 8-NF270, 24bar93
Figura 53.	Cromatograma de Massa Molar Média para Lignossulfonato (IR) no Retentado
Figura 54.	Cromatograma de Massa Molar Média para Lignossulfonato (IR) no Permeado
Figura 55.	Gráfico de Pareto para $\overline{M}_{\scriptscriptstyle n}$ de Lignossulfonatos no Permeado 99
Figura 56.	Superfície de Resposta para $\overline{M}_n$ de Lignossulfonatos no Permeado em função das variáveis: Tipo de Membrana e Pressão
Figura 57.	Gráfico de Condutividade, na Alimentação, no Permeado e no Retentado107
Figura 58.	Gráfico de pH, na Alimentação, no Permeado e no Retentado 107
Figura 59.	Gráfico de Fluxo de Permeado da Amostra para diferentes tipos de Placa-Suporte Metálica (Área Perfurada)

# **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1.	Composição elementar da lignina (KLOCK et al., 2005) 10
Tabela 2.	Processos de Separação por Membranas Comerciais (HABERT <i>e al.</i> , 2006)
Tabela 3.	Comparação da Densidade de Empacotamento dos diferentes tipos de Módulos (HABERT <i>et al.</i> , 2006)
Tabela 4.	Características da amostra de lignossulfonato ultrafiltrado (Melbar Produtos de Lignina Ltda., 2007)
Tabela 5.	Características das Membranas Utilizadas (AKOUM <i>et al.</i> , 2004; Dow Liquid Separations – Filmtec Membranes, 2007; GE Osmonics Product Information, 2005; MÄNTTÄRI <i>et al.</i> , 2004; NYSTRÖM <i>et al.</i> 2004)
Tabela 6.	Dados das placas-suporte
Tabela 7.	Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> completo 42
Tabela 8.	Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2º completo 43
Tabela 9.	Padrões utilizados na construção da curva de calibração para GPC
Tabela 10.	Resultados de Fluxo de Permeado e Permeabilidade Hidráulica para os Ensaios Propostos pelo Planejamento Fatorial
Tabela 11.	Materiais e Massa Molar de Corte das Membranas 51
Tabela 12.	Valores dos efeitos das variáveis e suas interações sobre o Fluxo de Permeado
Tabela 13.	Análise de Variância (ANOVA) para o Fluxo de Permeado 52
Tabela 14.	Valores dos efeitos das variáveis e suas interações sobre a Permeabilidade Hidráulica
Tabela 15.	Análise de Variância (ANOVA) para a Permeabilidade Hidráulica 53
Tabela 16.	Valores de Teste F para a Razão MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub> 53
Tabela 17.	Valores de Teste F para a Razão MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub> 53
Tabela 18.	Materiais e Massa Molar de Corte das Membranas utilizadas no Estudo de Recuperação de Lignossulfonatos
Tabela 19.	Resultados de Fluxo de Permeado no Estudo de Recuperação de Lignossulfonatos
Tabela 20.	Valores dos efeitos das variáveis sobre o FAP <sub>a</sub> 67
Tabela 21.	Análise de Variância (ANOVA) para o Fluxo de Permeado FAPa 67
Tabela 22.	Valores dos efeitos das variáveis e suas interações sobre o FPA 68
Tabela 23.	Análise de Variância (ANOVA) para o Fluxo de Permeado FPA 68
Tabela 24.	Valores dos efeitos das variáveis e suas interações sobre o FAP <sub>d</sub> . 69

Tabela 25.	Análise de Variância (ANOVA) para o Fluxo de Permeado FAP <sub>d</sub> 69
Tabela 26.	Valores dos efeitos das variáveis sobre o RFP <sub>fap</sub> 70
Tabela 27.	Análise de Variância (ANOVA) para a RFP <sub>fap</sub> 70
Tabela 28.	Valores de Teste F para as Razões MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub> e MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub> para FAP <sub>a</sub> 70
Tabela 29.	Valores de Teste F para as Razões MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub> e MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub> para o FPA71
Tabela 30.	Valores de Teste F para as Razões MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub> e MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub> para FAP <sub>d</sub> 71
Tabela 31.	Valores de Teste F para as Razões MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub> e MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub> para RFP <sub>fap</sub> 71
Tabela 32.	Resultados de Sólidos Totais e de Retenção baseada nos Sólidos Totais, R <sub>ST</sub> (%), nos Ensaios de Nanofiltração
Tabela 33.	Valores dos efeitos das variáveis sobre o ST <sub>R</sub> 85
Tabela 34.	Valores dos efeitos das variáveis sobre o ST <sub>P</sub> 85
Tabela 35.	Valores dos efeitos das variáveis sobre o R <sub>ST</sub> 86
Tabela 36.	Análise de Variância (ANOVA) para ST <sub>R</sub> 86
Tabela 37.	Análise de Variância (ANOVA) para ST <sub>P</sub> 87
Tabela 38.	Análise de Variância (ANOVA) para R <sub>ST</sub> 87
Tabela 39.	Resultados de Absorbância UV em 280 nm e de Retenção baseada na Absorbância (R <sub>AB</sub> ) nos Ensaios de Nanofiltração 89
Tabela 40.	Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Retenção (R <sub>AB</sub> )
Tabela 41.	Análise de Variância (ANOVA) para Retenção (R <sub>AB</sub> ) 90
Tabela 42.	Valores de Teste F para as Razões MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub> e MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub> para Retenção (R <sub>AB</sub> )
Tabela 43.	Resultados de Massa Molar Média no Retentado, no Permeado e na Alimentação – Índice de Refração95
Tabela 44.	Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta $\overline{M}_{\scriptscriptstyle n}$ de Lignossulfonatos no Permeado98
Tabela 45.	Análise de Variância (ANOVA) para $\overline{M}_{\scriptscriptstyle n}$ de Lignossulfonatos no Permeado
Tabela 46.	Valores de Teste F para as Razões $MQ_R/MQ_r$ e $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ para $\overline{M}_n$ de Lignossulfonatos no Permeado
Tabela 47.	Resultados de Conteúdo Iônico para a Amostra, Retentado e Permeado nos Ensaios de Nanofiltração101
Tabela 48.	Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Condutividade, no Retentado

Tabela 49.	Análise de Variância (ANOVA) para Condutividade no Retentado. 102
Tabela 50.	Valores de Teste F para as Razões MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub> e MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub> para Condutividade no Retentado
Tabela 51.	Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta pH, no Retentado103
Tabela 52.	Análise de Variância (ANOVA) para pH no Retentado 103
Tabela 53.	Valores de Teste F para as Razões MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub> e MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub> para pH no Retentado
Tabela 54.	Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável reposta Condutividade, no Permeado
Tabela 55.	Valores de Teste F para as Razões MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub> e MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub> para Condutividade no Permeado
Tabela 56.	Análise de Variância (ANOVA) para Condutividade no Permeado. 105
Tabela 57.	Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável reposta pH, no Permeado
Tabela 58.	Análise de Variância (ANOVA) para pH no Permeado 106
Tabela 59.	Valores de Teste F para as Razões MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub> e MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub> para pH no Permeado
Tabela 60.	Resultados de Fluxo de Permeado da Amostra para diferentes tipos de Placa-Suporte (Área Perfurada)110

# **NOMENCLATURA**

a Área Útil da Membrana (m²)

AB<sub>A</sub> Absorbância na Amostra

AB<sub>P</sub> Absorbância no Permeado

AB<sub>R</sub> Absorbância no Retentado

D Diálise

Da Dalton

ΔC Gradiente de Concentração

ΔE Gradiente de Potencial Elétrico

Δμ Gradiente de Potencial Químico

ΔP Gradiente de Pressão

DSC Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning

Calorimetric)

Δt Variação de Tempo (h)

ED Eletrodiálise

F<sub>calc</sub> Distribuição F calculada

F<sub>tab</sub> Distribuição F tabelada

FAP<sub>a</sub> Fluxo de Água Pura antes da NF da amostra

FAP<sub>d</sub> Fluxo de Água Pura depois da NF da amostra

FPA Fluxo de Permeado da Amostra de Lignossulfonatos

GPC Cromatografia de Permeação em Gel (Gel Permeation

Chromatography)

HPSEC Cromatografia de exclusão por tamanho de alto desempenho

(High performance size exclusion chromatography)

IR Índice de Refração

J Fluxo de Permeado (kg/m²h)

m Massa

MeOH Metanol

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electron

Microscopy)

MF Microfiltração

μm Micrômetro

 $\overline{M}_n$  Massa molar numérica média

MQ<sub>ep</sub> Média Quadrática do Erro Puro

MQ<sub>fai</sub> Média Quadrática da Falta de Ajuste

MQ<sub>R</sub> Média Quadrática da Regressão

MQ<sub>r</sub> Média Quadrática dos Resíduos

 $\overline{M}_{w}$  Massa molar ponderal média

 $\overline{M}_{\scriptscriptstyle W}/\overline{M}_{\scriptscriptstyle n}$  Polidispersividade

MWCO Massa Molar de Corte (Molecular Weight Cut-off)

μS Microsiemens

mS Milisiemens

NaNO<sub>3</sub> Nitrato de Sódio

NaOH Hidróxido de Sódio

NF Nanofiltração

nm Nanômetro

OI Osmose Inversa

PA Poliamida

PAp Polipiperazina baseada em Poliamida

PG Permeação de Gases

pH Potencial Hidrogeniônico

PHBV Poli (3-hidroxibutirato-co-3 hidroxivalerato)

PSSNa Poliestireno Sulfonado

PSU Polissulfona

PTFE Politetrafluoretileno

PV Pervaporação

PVA Poli (álcool vinílico)

PVDF Poli (fluoreto de vinilideno)

UF Ultrafiltração

RFP<sub>fap</sub> Redução de Fluxo de Permeado, fluxo de água pura

RMN Ressonância Magnética Nuclear

Retenção de Absorbância UV-VIS (%)

R<sub>ST</sub> Retenção de Sólidos Totais (%)

ST Sólidos Totais (%)

ST<sub>A</sub> Sólidos Totais na Amostra (%)

ST<sub>P</sub> Sólidos Totais no Permeado (%)

ST<sub>R</sub> Sólidos Totais no Retentado (%)

Tg Temperatura de transição vítrea (°C)

UV Ultravioleta

UV-VIS Espectroscopia no Ultravioleta - Visível

## **LETRAS GREGAS**

σ Condutividade elétrica

# 1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, nas indústrias dos diversos segmentos, além da busca pelo crescimento, com ganhos em produtividade e competitividade, a um menor custo, coloca-se fortemente a questão ambiental, levando as indústrias a um desenvolvimento tecnológico sustentável, em comum acordo com a preservação dos recursos naturais.

Na indústria de papel e celulose esta preocupação se faz presente devido a grande quantidade de efluente gerada no processo. Os processos de separação por membranas, em sistemas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF), apresentam-se como opções versáteis e economicamente viáveis para a recuperação de diversas espécies de interesse presentes nos resíduos da digestão da madeira que são atrativos para outras aplicações, tais como a lignina e açúcares, e em especial os lignossulfonatos, tendo-se ainda ganho adicional na recirculação de água do processo.

Comumente a lignina é utilizada como fonte de energia nas indústrias de papel e celulose, através de sua queima, perdendo-se seu grande potencial de mercado, pois há oferta de muitos outros usos de maior valor agregado; estima-se em torno de 2% em massa o uso da lignina em outras aplicações que não a queima (KOŠÍKOVÁ *et al.*, 2007).

Nos últimos anos diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de desenvolver aplicações viáveis para a lignina, visto que os processos de polpação geram grandes quantidades de licor negro, sendo que no ano de 2005 a produção mundial deste efluente foi de aproximadamente 500 milhões de toneladas (BAUMBERGER et al., 1997; CORRADINI et al., 1999; HUANG et al., 2007; KOŠÍKOVÁ et al., 2007; POUTEU et al., 2004).

Entre diversas aplicações industriais para a lignina, pode-se destacar a substituição de óleo cru na produção de resinas fenólicas (ALONSO *et al.*, 2005; BENAR *et al.*, 1999), sua utilização como um estabilizante (antioxidante) para plásticos e borrachas (ALEXY *et al.*, 2000; KADLA e KUBO, 2004), fabricação de

blendas poliméricas, materiais renováveis, biodegradáveis e biocompatíveis, formulação de dispersantes, adesivos e surfactantes (KADLA e KUBO, 2004).

A motivação deste trabalho originou-se a partir de resultados da parceria de pesquisadores do Instituto de Química, Prof. Dr. Nelson Durán e da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, Profa. Dra. Lucia H. I. Mei, no desenvolvimento de blendas biodegradáveis de polímeros naturais, com potencial para substituir alguns plásticos convencionais. Estas blendas são baseadas em (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV), poli termoplástico natural, biodegradável e biocompatível, associado à lignina, proveniente de cana de açúcar, ou a lignossulfonatos, oriundos do processo sulfito de polpação da madeira. O PHBV tem aplicação limitada em relação aos polímeros petroquímicos convencionais devido ao seu custo elevado, alto grau de cristalinidade, baixa resistência ao impacto, baixo alongamento, além de estreita janela de processamento (UNICAMP, 2006).

Em estudo utilizando a lignina proveniente de cana de açúcar e o PHBV como componentes da blenda, obteve-se um material susceptível à biodegradação por ação de fungos e que apresentou um bom potencial para utilização na área de engenharia, especialmente na área dos materiais, onde a porcentagem 50:50 para os componentes da blenda apresentou os melhores resultados (CAMARGO, 2003).

Em estudo, utilizando-se o lignossulfonato de massa molar média acima de 10000 g/mol, obtido no Brasil pela empresa Melbar Produtos de Lignina Ltda. por ultrafiltração, como componente adicional ao copolímero biodegradável PHBV, o produto obtido apresentou propriedades térmicas e mecânicas mais adequadas e custo competitivo, sem alterar a biodegradabilidade, apresentando potencial de aplicação na produção de matriz de sistemas de liberação controlada, agente biocida e embalagens biodegradáveis para mudas de plantas e também aplicações na área médica, aplicações em suturas, suporte para crescimento de tecidos, próteses e seringas (UNICAMP, 2006).

A utilização de lignossulfonatos de menor massa molar, como sugerido pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lucia H.I. Mei, do Departamento de Tecnologia de Polímeros se

mostrou como uma alternativa de interesse para obtenção de melhores ou diferentes propriedades termomecânicas destas blendas, o que desencadeou a realização do estudo desenvolvido neste trabalho de viabilidade de recuperação de lignossulfonatos de massa molar menor que 10000 g/mol, a partir da nanofiltração do ultrafiltrado fornecido pela empresa Melbar Produtos de Lignina Ltda.

A tecnologia de membranas, além de propiciar a recuperação de espécies de interesse nos resíduos da indústria de papel e celulose, se apresenta como alternativa para o tratamento de efluentes, se comparado a processos como flotação e evaporação e permite o reuso da água de processo. Os processos com membranas permitem que a água seja limpa com o grau de pureza desejado, tendo como grandes atrativos o baixo consumo de energia e a necessidade de pouco espaço para instalação, ajustando-se ao circuito de água existente na indústria (HUANG et al., 2007; NUORTILA-JOKINEN et al., 2004).

Em comparação, os processos antigos de fabricação de papel consumiam em torno de 60 metros cúbicos de água por tonelada de papel produzido, hoje, com o avanço da tecnologia de processo de separação por membranas, consomese em torno de 6 metros cúbicos de água por tonelada de papel produzido (MÄNTTÄRI *et al.*, 2004; NUORTILA-JOKINEN *et al.*, 2004).

No Laboratório de Desenvolvimento e Aplicação de Membranas, Filmes e Embalagens (DAMFE) do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, têm sido desenvolvidos vários trabalhos visando à aplicação da tecnologia de membranas em diferentes áreas da indústria, tais como na indústria alimentícia, em estudo em cooperação com o Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, da clarificação de sucos de acerola e abacaxi por ultrafiltração utilizando-se membranas comerciais de fibra oca de polissulfona e cerâmica tubular (BARROS, 2002); na indústria têxtil em trabalho em cooperação com o Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina onde foram preparadas e caracterizadas membranas de ultrafiltração de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e de outros polímeros que foram aplicadas na recuperação de goma têxtil, poli (álcool vinílico) (PVA), por ultrafiltração

(BASSETTI, 2002) ou em estudo realizado com membranas minerais comerciais CARBOSEP com a mesma finalidade, recuperação de goma têxtil (AMARAL *et al.*, 2003).

Em outros estudos na área têxtil, foram preparadas e caracterizadas membranas poliméricas de poli (fluoreto de vinilideno) para aplicação em ensaios de nanofiltração com efluente modelo para redução de cor e recuperação de corante reativo (SILVA, 2004). Em estudos mais recentes, realizados em colaboração com o Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, foram fabricadas membranas poliméricas assimétricas de nanofiltração, de poliamida e polissulfona, através da técnica de inversão de fases, para remoção de cor, corantes, em efluentes de etapa de tingimento em processo têxtil (OLIVEIRA et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2007).

Estes trabalhos e as necessidades da indústria de papel e celulose na economia e reuso da água, aliadas ao potencial mercado de lignossulfonatos, associando-lhe valor agregado, motivaram o início no DAMFE de uma nova linha de pesquisa em nanofiltração de efluentes da indústria de papel.

Para este trabalho de partida envolvendo a recuperação de lignossulfonatos, pela disponibilidade imediata do equipamento, optou-se pela realização de ensaios em célula de nanofiltração de fluxo perpendicular, com o objetivo de obter resultados que serão a base para os ensaios em equipamento de nanofiltração de fluxo tangencial, utilizado industrialmente.

# 2 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivos:

O estudo preliminar da influência da área total perfurada da placa metálica que suporta a membrana em relação à área total filtrante das membranas, no fluxo de permeado e na permeabilidade hidráulica de água destilada em célula de nanofiltração de fluxo perpendicular. Para tal, foi utilizado um planejamento fatorial 2³, empregando as seguintes variáveis em dois níveis: tipo de membrana, porcentagem de área perfurada da placa-suporte metálica e pressão, temperatura de 25°C.

O estudo da recuperação por nanofiltração, no retentado, da fração de lignossulfonatos de baixa massa molar que não é recuperada pelo processo prévio de ultrafiltração em indústria de beneficiamento de lignossulfonatos, através do uso de membranas poliméricas comerciais caracterizadas em laboratório, em célula de nanofiltração de fluxo perpendicular. Os experimentos e as análises foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial 2² (duas variáveis, dois níveis), em duplicata. As variáveis de processo estudadas foram: tipo de membrana e pressão, tendo como variáveis de resposta o fluxo de permeado, % de sólidos totais, massa molar média e distribuição de massa molar, absorbância UV-VIS, pH e condutividade. A temperatura foi de 45°C.

# 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 LIGNOSSULFONATOS

#### 3.1.1 Introdução

A lignina é um produto final do metabolismo da planta, ligada quimicamente aos polissacarídeos da madeira, sendo a segunda macromolécula natural mais abundante, após a celulose, estando presente na biomassa junto com polissacarídeos na composição de 20 a 30% em massa de lignina (35 a 40% do conteúdo energético) para 60 a 80% de polissacarídeos (ALEXY *et al.*, 2000; BAUMBERGER *et al.*, 1997; GLASSER *et al.*, 1983; KLOCK *et al.*, 2005; KUBO e KADLA, 2004; NADIF *et al.*, 2002; POUTEU *et al.*, 2004; ROHELLA *et al.*, 1996).

Em 1838, Anselme Payen definiu o termo lignina, do latim "lignum", que significa madeira, para designar o resíduo solúvel obtido no tratamento químico da madeira por ácido nítrico concentrado para obtenção de celulose, sem que, no entanto, se tivesse conhecimento específico de sua composição. Peter Klason, no período entre 1897 e 1917, através de seus estudos da decomposição da madeira pelo processo sulfito, analisando a composição dos produtos provenientes do mesmo, os lignossulfonatos, propôs primeiramente que a lignina era quimicamente relacionada com o álcool coniferílico e posteriormente propôs que a lignina era uma macromolécula, constituída de unidades de álcool coniferílico intercaladas por ligações do tipo éter (SANTOS, 2001; KLOCK *et al.*, 2005).

Estudos publicados em 1940, baseados em reações clássicas da química orgânica revelaram que a lignina é uma macromolécula tridimensional e amorfa, quimicamente complexa, constituída basicamente de unidades fenilpropanóides unidas por ligações éter (C-O-C) e carbono-carbono (C-C). Ela constitui uma estrutura ramificada que contém diversos grupos funcionais, sendo as principais ligações classificadas posteriormente em análise química dos resíduos obtidos em processos de polpação como  $\beta$ -O-4 (50%),  $\beta$ -5 (9-12%) e 5,5' (10-11%), conforme mostrado na Figura 1 (ALEXY *et al.*, 2000; BAUMBERGER *et al.*, 1997;

CORRADINI *et al.*, 1999; FREDHEIM e CHRISTENSEN, 2003; ROHELLA *et al.*, 1996; SANTOS, 2001).

Figura 1. Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina (SANTOS, 2001).

Estes estudos sofreram contestação por parte da comunidade científica durante certo tempo e somente em 1954, Lange, através de estudos de espectrofotometria ultravioleta (UV), mostrou que os espectros UV da madeira eram característicos de compostos aromáticos e de acordo com estudos desenvolvidos na década anterior, propõe a classificação das principais unidades aromáticas presentes na composição estrutural da lignina como *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila, conforme mostrado na Figura 2 (SANTOS, 2001).

$$p$$
-hidroxifenila guaiacila  $H_3$ CO  $OH$   $OCH_3$ 

Figura 2. Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina (SANTOS, 2001).

Em 1968, Freudenberg propôs a primeira fórmula química para o sistema macromolecular da lignina, a qual obteve confirmação de outros pesquisadores posteriormente. Hoje, no meio científico, é aceito que a lignina presente na

madeira é uma estrutura macromolecular na forma de uma rede polimérica tridimensional não cristalina, conforme mostrado na Figura 3 (SANTOS, 2001; SOARES, 1998).

Figura 3. Modelo estrutural da macromolécula de lignina (SOARES, 1998).

Estudos recentes com aplicação de técnicas modernas têm sido desenvolvidos, como o uso da ressonância magnética nuclear (RMN) na identificação e caracterização de subestruturas presentes na molécula de lignina (SANTOS, 2001). É bem aceito que a lignina seja originada na polimerização desidrogenativa, catalisada por enzimas via radical livre, dos seguintes

precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico, e álcool trans-para-cumárico, conforme mostrado na Figura 4 (KLOCK *et al.*, 2005).

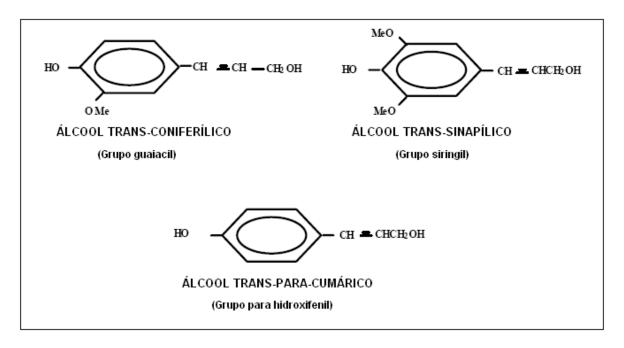


Figura 4. Precursores primários da lignina (KLOCK et al., 2005).

A lignina é um polímero aromático constituído de um sistema heterogêneo e ramificado sem nenhuma unidade monomérica repetidora definida, sendo totalmente amorfo. A lignina ocorre na maioria das plantas e sua composição não é idêntica entre elas, com as ligninas de coníferas (fibras longas), de folhosas (fibras curtas) e gramíneas apresentando estruturas diferentes, porém com os mesmos elementos básicos (KLOCK *et al.*, 2005).

Na composição química elementar da lignina ocorre carbono, hidrogênio e oxigênio, e o percentual destes elementos em sua composição varia de acordo com a origem e o método de isolamento, conforme mostrado na Tabela 1. O alto teor de carbono da lignina é uma indicação da sua natureza aromática. Dentre os grupos funcionais presentes na estrutura da lignina, podemos destacar os grupos metoxílicos (OCH<sub>3</sub>), sendo o grupo funcional que ocorre em maior quantidade, cerca de 90% dos grupos metoxílicos da madeira são da lignina (KLOCK *et al.*, 2005).

Nas coníferas a lignina apresenta em torno de 16% em massa de grupos metoxílicos, enquanto que na lignina das folhosas este teor está em torno de 22%.

Os grupos hidroxílicos (OH) presentes na estrutura da lignina representam cerca de 10% de sua massa para ambas as espécies. Outros grupos funcionais relevantes que ocorrem em menor quantidade na lignina são os grupos carboxílicos (COOH) e os grupos carbonilos (CO) (KLOCK *et al.*, 2005).

Tabela 1. Composição elementar da lignina (KLOCK et al., 2005).

Elementos	Coníferas (%)	Folhosas (%)
С	63 - 67	59 – 60
Н	5 - 6	6 - 8
0	27 - 32	33 - 34

# 3.1.2 Propriedades dos Lignossulfonatos

#### 3.1.2.1 Massa Molar

A massa molar para a lignina isolada ocorre numa faixa ampla, encontrando-se na literatura desde valores inferiores a  $10^3$  até valores acima de  $10^6$ , sendo que a maioria dos valores de massa molar encontra-se na faixa de 1000 a 1200 g/mol, tanto para ligninas alcalinas como para lignossulfonatos. No caso específico dos lignossulfonatos, estes apresentam viscosidade intrínseca na faixa de 2-12 mL/g, para uma massa molar média na faixa de 5000 a 400000 g/mol, sendo os lignossulfonatos comerciais estão situados na ampla faixa de distribuição de massa molar média ponderal,  $\overline{M}_{w}$ , 5000 a 60000 g/mol, com polidispersividade,  $\overline{M}_{w}/\overline{M}_{n}$ , variando de 3-12, a partir da estrutura química mostrada na Figura 5. A massa molar é um fator técnico importante para o bom desempenho dos derivados de lignina como colóides industriais, além da viabilidade devido ao seu baixo custo, podendo ser utilizados como dispersantes, adesivos, extensores e agentes gelificantes (FREDHEIM e CHRISTENSEN, 2003).

Figura 5. Estrutura química dos lignossulfonatos (FREDHEIM e CHRISTENSEN, 2003).

# 3.1.2.2 Transição Vítrea

A temperatura de transição vítrea (Tg) é o valor médio da faixa de temperatura em que pequenos segmentos das cadeias poliméricas da fase amorfa de um polímero adquirem mobilidade, durante o aquecimento. Abaixo desta temperatura estes pequenos segmentos de cadeia não apresentam energia suficiente para a movimentação de uma cadeia em relação à outra e o polímero apresenta-se rígido (CANEVAROLO, 2002). A lignina apresenta um ponto de transição vítrea que varia consideravelmente conforme a origem da madeira e o método de isolamento, variando entre temperaturas de 135 a 190°C (KLOCK *et al.*, 2005). Em trabalho de preparação de blendas de lignossulfonatos e amido, a Tg do lignossulfonato foi relatada em 130°C (BAUMBERGER, *et al.*, 1997).

Um fator importante na variação da Tg vítrea da lignina é a umidade, quanto maior o teor de umidade, menor a Tg. Outro fator importante e diretamente ligado à variação da Tg é a massa molar, quanto maior a massa molar, maior será a Tg (KLOCK *et al.*, 2005).

# 3.1.3 Aplicações dos Lignossulfonatos

Devido as suas propriedades intrínsecas, os lignossulfonatos apresentam vasta gama de aplicações em diversas áreas da indústria, sendo produzidos como subprodutos dos processos de polpação sulfito na produção de celulose.

A lignina tem sido incorporada a materiais poliméricos como carga de baixo custo, tornando-se alternativa em substituição aos produtos petroquímicos, reduzindo o consumo de energia e a geração de resíduos. Constitui importante componente para o desenvolvimento econômico, gerando uma nova classe de materiais renováveis e biodegradáveis, como por exemplo, a fabricação de plásticos biodegradáveis baseados em lignossulfonatos e proteína de soja e a produção de filmes biodegradáveis de blendas amido-lignossulfonato com vantagens sobre os materiais sintéticos, que podem ser aplicados na fabricação de embalagens (BAUMBERGER *et al.*, 1997; HUANG *et al.*, 2003; KADLA e KUBO, 2004; KUBO e KADLA, 2004; MORAIS *et al.*, 2005; POUTEU *et al.*, 2004).

A lignina é utilizada como um estabilizador, antioxidante, para plásticos e borrachas, ligninas modificadas podem ser aplicadas na reticulação de poliuretanos ou como um modificador de propriedades mecânicas para misturas de borracha (ALEXY *et al.*, 2000; HUANG *et al.*, 2003; KADLA e KUBO, 2004; KRAMÁROVÁ *et al.*, 2007).

No estudo e desenvolvimento de alternativas para substituir o óleo cru na produção de resinas fenólicas, uma das soluções encontradas foi a de utilizar lignossulfonatos. Em sua estrutura básica a lignina pode ser considerada um tipo de condensado fenólico, sendo apropriado o seu uso para a produção de resina, que tem melhores propriedades mecânicas e de selagem do que com o adesivo convencional fenol-formaldeído, redução significativa, cerca de 30%, no tempo de síntese da resina, com o uso de até 50% de lignina em substituição ao fenol (ALONSO et al., 2005; BENAR, 1996; BENAR et al., 1999).

Os lignossulfonatos são amplamente usados como agente de superfície ativa, tendo uso comprovado por suas propriedades de adesão e dispersão. Enquanto a aplicação de outras ligninas industriais como dispersante necessita de modificações para promover a sua solubilização, os lignossulfonatos são utilizados

como aglomerantes de partículas sólidas que não apresentam poder de adesão suficiente entre si; são altamente higroscópicos e com isto fornecem a propriedade de adesão quando incorporados. Do ponto de vista estrutural, possuem grupos sulfônicos funcionais altamente polares em uma estrutura hidrofóbica, que conferem solubilidade em água e propriedades de atividade de superfície, por outro lado, a estrutura hidrofóbica reflete as propriedades surfactantes dos lignossulfonatos (BAUMBERGER *et al.*, 1997; FREDHEIM e CHRISTENSEN, 2003; KOŠÍKOVÁ *et al.*, 2000).

Uma das principais aplicações dos lignossulfonatos é a sua utilização como plastificante em concreto ou em sulfato de cálcio hidratado, gesso, para manter a fluidez. Eles são utilizados na produção de aditivos redutores de água, aditivos que reduzem a quantidade de água necessária para se atingir determinada fluidez no concreto. O menor conteúdo de água confere uma maior resistência ao concreto (MATSUSHITA e YASUDA, 2005; NADIF *et al.*, 2002).

Um potencial campo de exploração para os biopolímeros, em especial os lignossulfonatos, é na fabricação de implantes médicos e em sistemas de liberação controlada de drogas, bem como na obtenção de insumos químicos e farmacêuticos, a partir de frações de baixa massa molar (GONÇALVES, 1991; KADLA e KUBO, 2004).

Outro campo promissor de aplicação para os lignossulfonatos vem do uso como matéria prima para a conversão em álcool e açúcar, bem como no uso para a formulação de suprimento animal (EL-GAMMAL *et al.*, 1998; VILLAS-BÔAS *et al.*, 2002).

## 3.1.4 Processo Sulfito para obtenção de Lignossulfonato

A constituição da macromolécula de lignina em termos de tipos de ligações e de grupos funcionais existentes na estrutura depende tanto do vegetal de origem como do método utilizado para o seu isolamento.

Atualmente, em todo o mundo, os processos de polpação geram grandes volumes de licor negro como efluentes, constituindo a mais abundante fonte de ligninas isoladas, denominadas ligninas técnicas. No ano de 1996, na Europa,

foram produzidos cerca de 50 milhões de toneladas de ligninas técnicas, sendo 3 milhões de toneladas de lignossulfonatos (ROHELLA *et al.*, 1996). No ano de 2005 a produção mundial de licor negro foi de aproximadamente 500 milhões de toneladas (HUANG *et al.*, 2007).

No processo de cozimento da madeira com sulfito ou bissulfito metálico e ácido sulforoso para a produção de celulose, a lignina é fragmentada e grupos sulfônicos hidrofílicos são introduzidos na cadeia polimérica, Figura 6, principalmente pela quebra das ligações do tipo éter, formando subprodutos solúveis chamados ácidos lignossulfônicos ou lignossulfonatos, enquanto os polissacarídeos permanecem insolúveis (BENAR, 1996).

A lignina, na forma de lignossulfonatos é recuperada a partir dos efluentes, em processo de separação por membranas, ultrafiltração ou nanofiltração, seguida de secagem por atomização (*Spray Dryer*). Estes produtos apresentam-se contaminados por açúcares provenientes dos polissacarídeos presentes na madeira, que podem ser retirados por tratamentos oxidativos aplicados ao licor antes do processo de secagem para se obter um produto de alto teor de pureza (BENAR, 1996; FREDHEIM e CHRISTENSEN, 2003; HUANG *et al.*, 2007; ROHELLA *et al.*, 1996).

Figura 6. Reação esquemática da introdução de grupos sulfônicos na lignina durante polpação pelo processo sulfito (BENAR, 1996).

#### 3.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

No início da década de 1970, o uso de membranas sintéticas como barreira seletiva surge como uma nova classe de processos de separação, em alternativa aos processos industriais clássicos, tais como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização dentre outros (HABERT *et al.*, 2006).

"De uma maneira geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases" (HABERT *et al.*, 2006).

Os processos de separação por membranas apresentam vantagens consistentes em relação aos processos clássicos de separação, proporcionam redução no consumo de energia, redução no número de etapas de um processamento, maior eficiência na remoção e alta qualidade do produto final (HABERT *et al.*, 2006).

As tecnologias de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI), diálise (D), eletrodiálise (ED), pervaporação (PV) e permeação de gases (PG) são conhecidas como processos com membranas. Estes processos envolvem a separação de componentes de uma solução ou suspensão através de membranas semipermeáveis especiais, permitindo assim, a concentração, o fracionamento e a purificação destes compostos (HABERT *et al.*, 2006).

Estes processos diferem entre si pelo tipo de membrana utilizada para a separação, as condições de operação do sistema e a força motriz promotora do movimento, que podem ser de natureza distinta, como gradiente de pressão ( $\Delta P$ ) e pressão de vapor, gradientes de concentração ( $\Delta C$ ) e gradientes de potencial elétrico ( $\Delta E$ ) (HABERT *et al.*, 2006).

Os processos de MF, UF, NF e OI são tecnologias similares entre si e tem o mesmo princípio da filtração clássica. Nestes processos uma solução contendo sólidos solúveis e ou em suspensão, é forçada através de uma membrana por um gradiente de pressão, o qual permite a passagem do solvente, retendo total ou parcialmente os solutos, sendo utilizados para concentrar e fracionar soluções

diluídas. Estes processos diferem pelo diâmetro da espécie a ser separada e pela diferença de pressão utilizada e pelo mecanismo de transferência de massa, sendo que para a NF e OI o mecanismo de sorção—difusão passa a ser preponderante. Os outros processos anteriormente citados diferem dos já comentados, MF, UF, NF e OI, porque a força motriz que os governam são diferentes e específicas de cada processo, sendo a diálise governada pelo gradiente de concentração, a ED pelo gradiente de potencial elétrico e a PV pelo gradiente de pressão de vapor (HABERT *et al.*, 2006). A Tabela 2 apresenta um resumo das características de cada processo.

#### 3.2.1 Processos de Nanofiltração

Membranas de ultrafiltração rejeitam moléculas com massa molar acima de 5000 g/mol, enquanto que membranas de osmose inversa rejeitam moléculas com massa molar menor que 300 g/mol, sendo necessária a introdução de um novo tipo de membrana para rejeitar moléculas na faixa intermediária entre UF e OI. Essas membranas têm a capacidade de rejeitar alguns sais e compostos orgânicos; este processo de separação por membranas foi chamado de nanofiltração, e a força motriz responsável pela separação é o gradiente de pressão (SFORÇA, 1999; SILVA, 2004).

As membranas utilizadas em nanofiltração permitem a passagem de espécies iônicas e moléculas de baixa massa molar. O princípio básico é o mesmo dos demais processos com gradiente de pressão como força motriz, onde a solução a tratar circula sob pressão em contato com uma membrana microporosa. Sob o efeito da pressão o solvente, em geral água, atravessa a membrana e dá origem ao fluxo permeado, carregando sais e moléculas de baixa massa molar, enquanto as moléculas de maior massa molar não permeiam a membrana (SILVA, 2004).

Os processos com nanofiltração apresentam características importantes como a capacidade de fracionamento de diferentes componentes orgânicos em solução aquosa como massa molar de corte na faixa de 300 a 1000 g/mol. E o

fracionamento de íons de baixa massa molar com tamanhos e valências diferentes (SFORÇA, 1999; SILVA, 2004).

Tabela 2. Processos de Separação por Membranas Comerciais (HABERT et al., 2006).

			Aplicações
ΔP (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão,	Água e sólidos	Esterilização bacteriana.
	bactérias.	dissolvidos.	Clarificação de vinhos e
	Massa molar > 500k Da		cervejas.
	(0,01μm).		Concentração de células.
			Oxigenação de sangue.
ΔP (1 – 7 atm)	Colóides,	Água (solvente), sais	Fracionamento e
	macromoléculas.	solúveis de baixa massa	concentração de proteínas.
	Massa molar > 5.000 Da.	molar.	Recuperação de pigmentos.
			Recuperação de óleos.
ΔP (5 – 25 atm)	Moléculas de massa	Água, sais e moléculas	Purificação de enzimas.
	molar média 500 < MM < 2.000 Da.	de baixa massa molar.	Bioreatores a membrana.
ΔP (15 – 80 atm)	Todo material solúvel em	Água (solvente).	Dessalinização de águas.
	suspensão.		Concentração de suco de frutas.
			Desmineralização de águas.
ΔC	Moléculas de massa	Íons e orgânicos de baixa	Hemodiálise; rim artificial.
	molar > 5.000 Da.	massa molar.	Recuperação de NaOH.
ΔΕ	Macromoléculas e	ĺons.	Concentração de soluções
ED ΔE	compostos não iônicos.		salinas.
			Purificação de águas.
$\Delta P \Rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável.	Gás mais permeável.	Recuperação de hidrogênio.
			Separação de CO₂ e CH₄.
			Fracionamento do ar.
Pressão de vapor	Líquido menos	Líquido mais permeável.	Desidratação de álcoois.
•	permeável.		Eliminação de VOC da água.
	$\Delta$ P (1 – 7 atm) $\Delta$ P (5 – 25 atm) $\Delta$ P (15 – 80 atm) $\Delta$ C $\Delta$ E $\Delta$ P $\Rightarrow$ $\Delta$ C	bactérias.  Massa molar > 500k Da (0,01μm).  ΔP (1 − 7 atm) Colóides, macromoléculas.  Massa molar > 5.000 Da.  ΔP (5 − 25 atm) Moléculas de massa molar média 500 < MM < 2.000 Da.  ΔP (15 − 80 atm) Todo material solúvel em suspensão.  ΔC Moléculas de massa molar > 5.000 Da.  ΔE Macromoléculas e compostos não iônicos.  ΔP ⇒ ΔC Gás menos permeável.	bactérias.  Massa molar > 500k Da (0,01μm).  ΔP (1 – 7 atm)  Colóides, macromoléculas.  Massa molar > 5.000 Da.  Moléculas de massa molar.  ΔP (5 – 25 atm)  Moléculas de massa de baixa massa molar.  2.000 Da.  ΔP (15 – 80 atm)  Todo material solúvel em suspensão.  ΔC  Moléculas de massa fons e orgânicos de baixa massa molar > 5.000 Da.  ΔC  Moléculas de massa fons e orgânicos de baixa massa molar.  ΔC  Moléculas de massa fons e orgânicos de baixa massa molar.  ΔΕ  Macromoléculas e fons.  Compostos não iônicos.  ΔP ⇒ ΔC  Gás menos permeável.  Gás mais permeável.

Obs.: Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF), Osmose Inversa (OI), Diálise (D), Eletrodiálise (ED), Pervaporação (PV) e Permeação de Gases (PG).

Para várias aplicações os processos de nanofiltração permitem um controle efetivo do meio ambiente, através da purificação de diferentes rejeitos. Membranas de NF podem ser encontradas na reciclagem de tintas eletroforéticas. no tratamento de água de esgotos, rejeitos aquosos e emulsões água/óleo usadas na limpeza de metais com óleos lubrificantes; na recuperação de efluentes contaminados com solventes; na purificação de água para indústrias farmacêuticas; na recuperação de complexos Cu-EDTA em processos farmacêuticos; na separação de nitrato em nascentes de água (<50 mg/L); na dessalinização de água do mar; na pré-concentração de proteínas existentes no leite; na dessalinização de soro de queijo; na recuperação de água na produção de óleos de oliva; na clarificação de sucos e vinhos e concentração de gelatinas; na separação de complexos ligantes de proteínas não complexadas; no tratamento de efluentes têxteis de tinturarias com recuperação de corantes; no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose (MANTTARI et al., 2004; MÄNTTÄRI e NYSTRÖM, 2003; NUORTILA-JOKINEN et al., 2004; OLIVEIRA et al., 2006; SFORÇA, 1999; SILVA, 2004).

OLIVEIRA et al. (2006) utilizaram o processo de nanofiltração para o tratamento de efluentes têxteis de tinturaria. Neste trabalho foram desenvolvidas membranas de poliamida e polissulfona, nas quais foram investigadas as propriedades de transporte e retenção das membranas a partir do tipo de polímero e sua concentração na solução de preparo das mesmas. Os resultados obtidos demonstraram a eficiência do processo de nanofiltração para o tratamento de efluentes têxteis, como por exemplo, a redução de cor do efluente, que foi de 100%.

SILVA (2004) preparou e caracterizou membranas poliméricas microporosas assimétricas através da técnica de inversão de fases, a partir de soluções poliméricas contendo diferentes concentrações de poli (fluoreto de vinilideno), PVDF. Estas membranas foram empregadas no estudo do tratamento de efluente têxteis modelo, através da porcentagem de redução de cor de soluções de corante reativo, em processo de nanofiltração em célula de fluxo perpendicular, apresentando redução de cor de 83 a 99%.

RIBEIRO (2005) em estudo para a recuperação de solvente em miscelas óleo de soja/hexano utilizou membranas poliméricas planas comerciais de nanofiltração de massa molar de corte igual a 300 Da, 500 Da e 1000 Da, compostas de polissulfona e poliamida e membrana de osmose inversa com retenção nominal de 99% de NaCl, composta por poliamida. O óleo de soja é obtido industrialmente a partir da extração com hexano, gerando uma miscela óleo/hexano que é submetida à destilação para recuperação do solvente. A tecnologia de membranas tem sido empregada para substituir ou complementar as operações tradicionais de remoção do solvente, apresentando baixo consumo de energia. Adicionalmente, o emprego desta tecnologia poderia resultar em concomitante desacidificação do óleo, como uma alternativa ao refino químico clássico. Neste trabalho foram avaliados os efeitos das condições de filtração, pressão e temperatura, com relação ao fluxo de permeado, retenção de óleo e separação de ácidos graxos livres. A maior retenção de óleo, 67,12%, ocorreu para condições de baixa pressão, 15 bar, e alta temperatura, 45°C. O estudo verificou também que o aumento de pressão favoreceu o fluxo de permeado e acarretou diminuição na retenção de óleo e ácidos graxos livres, maiores temperaturas apresentaram efeito positivo sobre o fluxo permeado, retenção de óleo e permeação de ácidos graxos livres.

Membranas usadas para NF são usualmente feitas de polímeros como éster celulósico, polissulfona, poli (álcool vinílico), poliamida, poli (fluoreto de vinilideno) e poli (éter imida) (SFORÇA, 1999).

# 3.2.2 Processos de Nanofiltração para o Tratamento de Efluentes de Indústria de Papel

A filtração por membranas, microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, oferecem uma opção competitiva para purificar água de processo antes da etapa de reciclo, e em especial recuperar espécies de interesse comercial. Os processos por membranas são muito versáteis e economicamente viáveis para a purificação de efluentes de papel e celulose se comparados, por exemplo, com flotação ou evaporação. O consumo de energia é baixo e necessita relativamente de pouco espaço para instalação (NUORTILLA-JOKINEN *et al.*, 2004).

Os processos de separação por membranas, aplicados ao tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose podem fornecer o grau de pureza desejado para a destinação das espécies químicas recuperadas e o reuso da água no processo. Sólidos suspensos são retirados por MF, polissacarídeos e espécies de lignina de alta massa molar são retidos por UF, enquanto que sais multivalentes são removidos por NF, esta última fornecendo um permeado de qualidade significativamente mais elevada. Os processos mais utilizados na indústria, UF e NF, podem apresentar altos valores de fluxo de permeado, de até 400 L/m²h para UF e de até 200 L/m²h para NF (NUORTILLA-JOKINEN, *et al.*, 2004).

Uma das primeiras plantas de NF foi instalada em 1993, para efluente de papel na Pacific Rim, Coréia, para a recuperação de espécies da produção de papel para impressão, com capacidade de 10000 m³ por dia (0,116 m³/s). Na Flórida, em 1995, uma planta de NF de 3000 m³ por dia foi instalada em uma indústria de papel. Na Finlândia, a M-Real Kirkniemi utiliza com sucesso, desde 1994, um sistema de filtros rotacionais para ultrafiltração, e em 1999 foi instalada uma planta de NF de 860 m³ por dia para a purificação do permeado de ultrafiltração para o sistema de circulação de água da indústria (MÄNTTÄRI *et al.*, 2004).

MÄNTTÄRI et al. (2004), utilizaram membranas comerciais nanofiltração, NF270 da Dow, no Laboratório de Tecnologia de Membranas da Universidade de Tecnologia de Lappeenranta, na Finlândia, no estudo em planta piloto para o tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose. Estas propriedades alta membranas apresentaram boas como retenção permeabilidade, sendo também hidrofílicas, porém a resistência à temperatura não é suficiente para todas as aplicações na indústria. Bons resultados foram alcançados, com fluxos de permeados acima de 100 L/m²h e retenções acima de 80% para condutividade e carbono total para efluentes da indústria de papel e celulose.

MÄNTTÄRI e NYSTRÖM (2004) realizaram estudos de ultrafiltração e nanofiltração para o tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose. O objetivo do trabalho foi encontrar membranas poliméricas de nanofiltração que

operassem em diferentes condições de alimentação mantendo um alto rendimento. As membranas foram avaliadas pela aferição do fluxo, da retenção e do *fouling*. Em condições de pH neutro foram obtidos altos valores de fluxo de permeado, em torno de 100 L/m²h, para as membranas de nanofiltração no reciclo da água da máquina de papel. No tratamento do efluente do processo foram obtidos fluxos da ordem de 150 L/m²h e uma concentração de fator 12. A melhor membrana de nanofiltração removeu acima de 80% do carbono orgânico e da condutividade e eliminou quase completamente a cor. Em meio ácido os fluxos e retenções foram significativamente menores. As membranas NF270 da Dow e Desal-5 da Osmonics apresentaram os fluxos mais altos e as melhores propriedades de retenção. A nanofiltração mostrou-se eficiente e passível de ser usada na indústria de papel e celulose sem o pré-tratamento da alimentação por ultrafiltração.

Uma boa membrana de nanofiltração para efluentes de indústria de papel e celulose deve ser hidrofílica, ter alta retenção e alta permeabilidade, e ser resistente ao *fouling* e ao aumento de temperatura, bem como a utilização em uma ampla faixa de pH, incluindo as limpezas alcalina e ácida e ser resistente mecanicamente. Evidentemente uma membrana com todas estas características ainda não é realidade, mas existem bons produtos no mercado, com excelentes propriedades, como por exemplo, membranas da GE Osmonics (Desal-5) e da Filmtec Dow (NF270) (MÄNTTÄRI *et al.*, 2004).

# 3.2.3 Filtração Convencional (Fluxo Perpendicular) e em Escoamento Tangencial

Umas das principais características dos processos de separação por membranas é que eles podem ser operados de forma clássica, por filtração frontal (fluxo perpendicular), ou por escoamento tangencial. Quando se tratar do solvente puro e sem interação com o material da membrana, o fluxo de permeado, para uma dada pressão de operação do sistema, deve ser constante em relação ao tempo para os dois modos de operação, Figura 7 (HABERT *et al.*, 2006).

Quando uma solução ou suspensão é processada em sistema convencional, fluxo perpendicular, o permeado passa através da membrana e o soluto, ou os materiais em suspensão, são retidos, acumulando-se na superfície da membrana. Este é um modo de operação fundamentalmente transiente, onde a concentração de soluto próximo à membrana aumenta com o tempo, este acúmulo pode se traduzir na formação de depósito, Figura 7 (HABERT *et al.*, 2006).

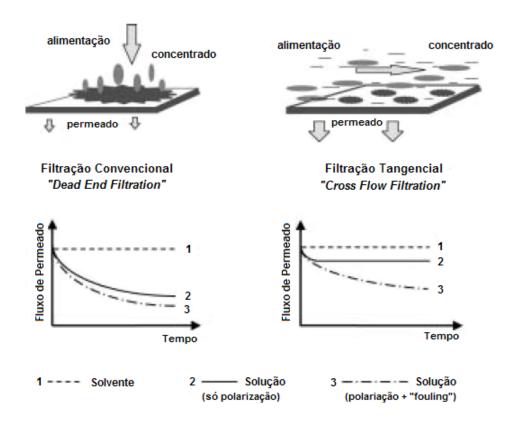


Figura 7. Comparação esquemática entre Filtração Convencional (Fluxo Perpendicular) e a Filtração em Escoamento Tangencial ou Filtração Tangencial (HABERT *et al.*, 2006).

Na filtração de escoamento tangencial a solução ou suspensão escoa paralelamente a superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. O escoamento paralelo à superfície da membrana limita o acúmulo do material retido sobre a mesma, o que permite uma operação do sistema em condições de regime de transferência de massa, Figura 7. O fluxo de permeado pode permanecer constante com o tempo, porém em um valor menor do que o obtido com o solvente puro, nas mesmas condições de operação, temperatura e pressão, uma vez que o aumento da concentração das espécies

retidas próximo à superfície da membrana provoca uma resistência adicional à transferência de massa do solvente. O aumento da concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana se apresenta nos dois sistemas de filtração, mas seu efeito pode ser minimizado, em particular, alterando-se a hidrodinâmica do escoamento da corrente de alimentação (HABERT *et al.*, 2006).

#### 3.2.4 Fatores que afetam o fluxo de permeado e a retenção

Nos processos de separação por membranas, quando em operação, observa-se inicialmente uma queda do fluxo de permeado com o tempo, sendo este decréscimo ocasionado por fenômenos que limitam o transporte de solvente: polarização por concentração, formação de camada gel, colmatagem e *fouling* (este se caracteriza pela associação de dois fenômenos, formação da camada gel e colmatagem).

#### 3.2.4.1 Polarização por Concentração

No processamento de uma solução, independente da operação ser perpendicular ou tangencial, ocorre um aumento da concentração de soluto na interface entre a membrana e a solução, estabelecendo um perfil de concentração de soluto desde a superfície da membrana até o seio da solução, Figura 8. O fenômeno de polarização por concentração se estabelece rapidamente, provocando uma queda brusca do fluxo de permeado nos instantes iniciais do processo de filtração (SILVA, 2004).

#### 3.2.4.2 Formação da Camada Gel

A partir da formação da polarização por concentração, um estado de equilíbrio ocorre quando a concentração do soluto próxima à superfície filtrante da membrana excede o seu limite de solubilidade, ocorrendo a gelificação, formação da camada gel, devido à precipitação por saturação. Na superfície da membrana forma-se então uma torta altamente viscosa e delgada, conhecida como camada gel ou membrana dinâmica secundária, que cria uma resistência adicional ao fluxo

de permeado, alterando o funcionamento hidrodinâmico do sistema. A resistência ao fluxo de permeado aumenta à medida que aumenta a espessura da camada de gel. A Figura 8 mostra de forma esquemática o perfil de concentração em um processo de filtração; a concentração de soluto na solução (C<sub>b</sub>), fora da zona de polarização, aumenta à medida que se caminha na zona de polarização, em direção à superfície filtrante, a concentração de soluto atinge um valor crítico junto à membrana (C<sub>q</sub>) (BASSETTI, 2002; SILVA, 2004).

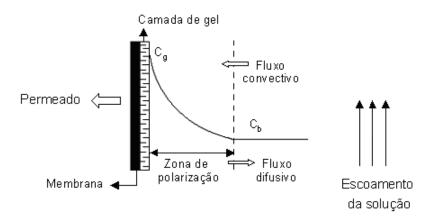


Figura 8. Zona de polarização por concentração e formação da camada gel nos processos com membranas (SILVA, 2004, modificado de CHERYAN, 1998).

#### 3.2.4.3 Colmatagem

O declínio do fluxo de permeado pode ocorrer devido também a colmatagem, que se trata da ação mecânica de bloqueio dos poros superficiais, internos, ou ambos, da membrana, dependendo da sua morfologia. Em membranas assimétricas esse fenômeno é geralmente superficial, devido às menores dimensões de poros se encontrarem na superfície.

A ocorrência deste fenômeno é função da distribuição dos tamanhos dos poros da membrana e dos solutos. Quando uma membrana apresenta distribuição de diâmetro de poros muito próxima a do diâmetro do soluto presente na solução, a colmatagem é favorecida (BASSETTI, 2002; SILVA, 2004).

#### 3.2.4.4 Fouling

Outro fator que influencia no fluxo é o *fouling*, este pode ser definido como uma deposição parcialmente irreversível de partículas retidas, colóides, macromoléculas, sais, etc., na superfície da membrana ou dentro da mesma, na parede do poro, que causa um declínio contínuo do fluxo. O *fouling* é um fenômeno que não pode ser revertido durante o processo. Uma redução na velocidade do fluido ou na pressão do sistema, o aumento na concentração ou na viscosidade, são fatores que causam um declínio do fluxo de permeado, sendo estes reversíveis, entretanto, a restauração das condições prévias de operação não restaura o fluxo de permeado se uma membrana está comprometida pelo *fouling* (NYSTRÖM *et al.*, 2004; SILVA, 2004).

#### 3.2.5 Membranas

#### 3.2.5.1 Morfologia, Força Motriz e Transporte

Membranas sintéticas comerciais, em geral, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas variadas, também são produzidas membranas de materiais inorgânicos, estas apresentam uma maior vida útil e maior resistência à temperatura e a agentes de limpeza mais agressivos em relação às membranas poliméricas, mas são mais caras, e normalmente na configuração tubular.

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que definem o tipo de aplicação e eficiência na separação. Morfologicamente as membranas poliméricas são dividas em membranas densas e membranas porosas (HABERT *et al.*, 2006).

Nas membranas densas o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana, enquanto que nas membranas porosas o transporte das espécies ocorre preferencialmente em uma fase fluída contínua, que preenche os poros da membrana. Tanto as membranas densas quanto as membranas porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas (HABERT *et al.*, 2006).

Membranas isotrópicas são aquelas que apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura e também são chamadas simétricas, podendo ser densas ou porosas. As membranas anisotrópicas caracterizam-se por apresentar uma região superior muito fina, equivalente a cerca de 1µm, mais fechada, podendo ou não apresentar poros; esta camada é chamada de pele, sendo suportada por uma estrutura porosa. Estas membranas também são chamadas de assimétricas. Quando ambas as regiões da membrana são constituídas de um único material, ela será anisotrópica integral, e quando a membrana apresenta diferentes materiais constituintes em cada região, a membrana será anisotrópica composta (HABERT *et al.*, 2006). A Figura 9 apresenta a representação esquemática da morfologia das membranas.

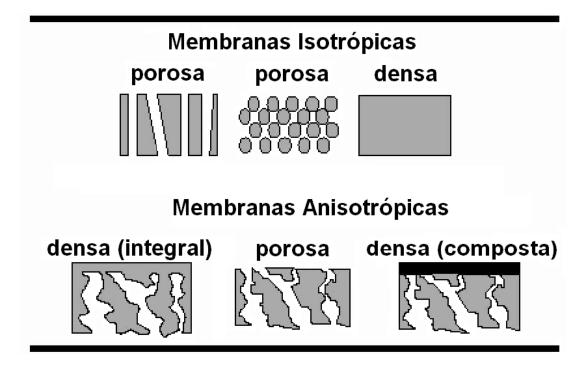


Figura 9. Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas (HABERT *et al.*, 2006).

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: os de natureza morfológica e os relativos à suas propriedades de transporte. Em membranas porosas características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas as características

físico-químicas do polímero utilizado, a espessura do filme polimérico e as características das espécies a serem separadas são parâmetros importantes, assim como as características do suporte poroso no caso de membranas compostas. Em geral, propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, bem como a capacidade seletiva são utilizados como parâmetros característicos do processo, independente do tipo de membrana (HABERT *et al.*, 2006).

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária à existência de uma força motriz atuando sobre a membrana, que pode ser o gradiente de potencial químico ( $\Delta\mu$ ) e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos membranas são, em geral, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso em termos do gradiente de pressão e de concentração, Figura 10. Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz do sistema, o transporte das espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de difusão, quanto pelo mecanismo de convecção, Figura 10 (HABERT *et al.*, 2006).

Em processos que utilizam membranas porosas a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes no meio e o tamanho dos poros da membrana, sendo este o caso dos seguintes processos: MF, UF, NF e D. Para membranas porosas, em função do tipo de força motriz aplicada, o transporte através da membrana pode ser tanto convectivo quanto difusivo. No caso dos processos de UF, MF e NF, nos quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo de permeado é fundamentalmente convectivo. No caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana e o fluxo de permeado é de natureza difusiva (HABERT et al., 2006).

Nos processos que utilizam membranas densas, a capacidade seletiva depende da afinidade das espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas através do filme polimérico, como ocorre nos processos de OI, PV e PG. O fluxo de permeado é sempre de natureza difusiva, independente do tipo de força motriz aplicada, pois a membrana não apresenta poros na superfície que se encontra em contato com a solução a ser processada (HABERT *et al.*, 2006).

## Processos de Separação por Membranas

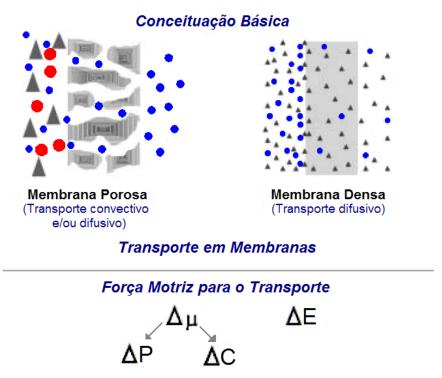


Figura 10. Processos de separação por membranas – força motriz e transporte em membranas porosas e densas (HABERT *et al.*, 2006).

A eletrodiálise, ED, emprega como força motriz um gradiente de potencial elétrico, podendo ser utilizada nos casos em que pelo menos uma das espécies apresente carga elétrica. Nos equipamentos de ED membranas com cargas positivas são posicionadas alternadamente com membranas de cargas negativas. O transporte das espécies iônicas ocorre pelo mecanismo de difusão (HABERT *et al.*, 2006).

#### 3.2.5.2 Membranas Poliméricas

Os processos de separação por membranas foram desenvolvidos no final do século XIX, tendo sido utilizados, basicamente, para concentrações e purificações, apenas em escala laboratorial. As membranas de nitrocelulose utilizadas na época não possuíam resistência química e mecânica, nem características de permeabilidade para aplicações industriais.

A moderna tecnologia de separação por membranas iniciou-se no século passado, na década de 60, quando Loeb e Sourirajan obtiveram a primeira membrana assimétrica de acetato de celulose. Atualmente, membranas feitas deste material ainda são utilizadas, sobretudo, devido ao seu baixo custo de produção e à sua resistência ao ataque por cloro. Porém, possuem algumas desvantagens, como por exemplo, baixas taxas de rejeição de sais, a estreita tolerância em relação à faixa de pH e o limite de temperatura de operação (HABERT *et al.*, 2006).

A partir dos anos 70, surgiu uma geração de membranas que atualmente domina o mercado, à base de diversos polímeros sintéticos. São comuns as membranas de poliamidas, poliacrilonitrilas, polissulfonas, policarbonatos, poliimidas, entre muitas outras, e mais recentemente as fluoradas (HABERT *et al.*, 2006).

#### 3.2.5.3 Materiais para Membranas

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de material: os materiais inorgânicos, como metais e cerâmicos, e os orgânicos, em sua grande maioria polímeros.

As membranas de natureza inorgânica apresentam uma vida útil maior e permitem limpezas mais eficientes. Entre os materiais inorgânicos e não poliméricos empregados na confecção de membranas comerciais destacam-se: cerâmica, carbono, óxidos metálicos e metais (HABERT *et al.*, 2006).

As membranas de natureza orgânica normalmente apresentam menor custo de produção em relação às membranas inorgânicas. Entre os materiais orgânicos poliméricos, alguns dos mais empregados no preparo de membranas comerciais são: acetato de celulose, polissulfona, poli (éter sulfona), poliacrilonitrila, poli (éter imida), policarbonato e polímeros para pele densa de membranas compostas, poli (álcool vinílico), poli (dimetil siloxano), poliuretana, etc. (HABERT et al., 2006).

#### 3.2.5.4 Configurações das Membranas

As membranas podem ser classificadas, quanto à configuração, em planas, tubulares, capilares e fibra oca, dependendo do processo de separação a que se destinam. Os principais aspectos a serem considerados na seleção da geometria são as variáveis do processo e as características da mistura a ser fracionada (HABERT *et al.*, 2006). A escolha de um módulo para uma determinada aplicação depende ainda de outros fatores, como tipo de separação, capacidade de processamento, flexibilidade requerida, facilidade de manutenção e operação. As primeiras pesquisas levaram ao desenvolvimento de módulos de membranas de películas planas, mas devido às suas reduzidas dimensões, suas aplicações se resumiram à escala laboratorial. O desenvolvimento de módulos que permitissem condições de escoamento adequadas e uma alta relação de área de membrana por volume de equipamento tornou viável o uso industrial (LAVEZO, 2006).

Os módulos com membranas de películas planas, quadro e placa, consistem de placas empilhadas alternadamente em placas-suporte porosas, e também em módulos espirais, que são os mais encontrados na indústria. Em módulos espirais utiliza-se a membrana entre dois espaçadores, um destes trabalha como canal coletor enquanto o outro fornece espaço para escoar a solução de alimentação. As membranas e os espaçadores são fixados e enrolados em torno de um duto coletor perfurado, para o qual o permeado escoa (BASSETTI, 2002).

As membranas tubulares são formadas por tubos de material polimérico, cerâmico ou de carbono, arranjadas em feixes dentro de módulos, com diâmetro variando de 0,5 a 1,0 cm. Nas membranas capilares e de fibra oca, a diferença entre elas é baseada no diâmetro, considerando-se membranas capilares quando o diâmetro externo encontra-se na faixa de 0,5 a 3,0 mm e membranas de fibra oca quando o diâmetro externo for inferior a 0,5 mm. Os cartuchos contêm cerca de 50 a 3000 capilares ou fibras, que são fabricadas de material polimérico. A excelente relação área de permeação/volume do módulo é a grande vantagem desta configuração, o que se constitui em um fator de redução de custos (BASSETTI, 2002).

#### 3.2.5.4.1 Módulo de Quadro e Placa

O projeto de módulo de quadro e placa é similar ao de filtros convencionais, Figura 11, com as membranas dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes. O suporte fornece resistência mecânica à membrana quando o sistema é submetido à pressão. A alimentação ocorre simultaneamente em todas as membranas, sendo o concentrado retirado por um duto central. Os módulos com esta configuração têm custo de fabricação elevado e possuem uma baixa relação entre área de permeação e o volume do módulo, de 400 a 600m²/m³. Porém as condições de escoamento da alimentação e do permeado são facilmente controladas, bem como a troca de membranas danificadas durante a operação é facilitada. Estes módulos são utilizados em quase todos os processos de separação por membranas, para pequenas e médias escalas (HABERT *et al.*, 2006).

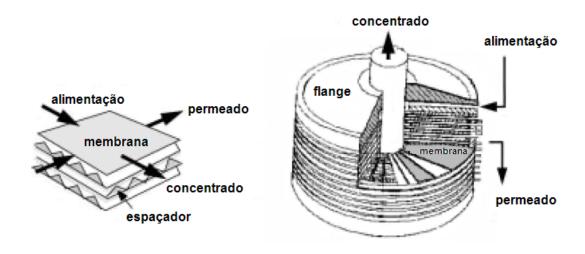


Figura 11. Módulo Quadro e Placa (HABERT et al., 2006).

#### 3.2.5.4.2 Módulo Espiral

No módulo espiral (Figura 12) utiliza-se a membrana entre dois espaçadores, um destes serve de canal coletor para o permeado, enquanto o outro fornece espaço para escoar a solução de alimentação. As membranas, em conjunto com os espaçadores, são enroladas em torno de um duto perfurado, para o qual o permeado escoa. O conjunto é selado externamente com resina epóxi. O custo de fabricação do módulo é relativamente baixo e apresenta uma relação

entre área de permeação e volume do módulo elevada, de 800 a 1000m²/m³. As condições de escoamento do permeado são inferiores às do módulo quadro-placa e para a alimentação dependem do tipo de espaçador utilizado. Esta concepção de módulo tem uso freqüente em processos como OI, PG e PV (HABERT *et al.*, 2006).

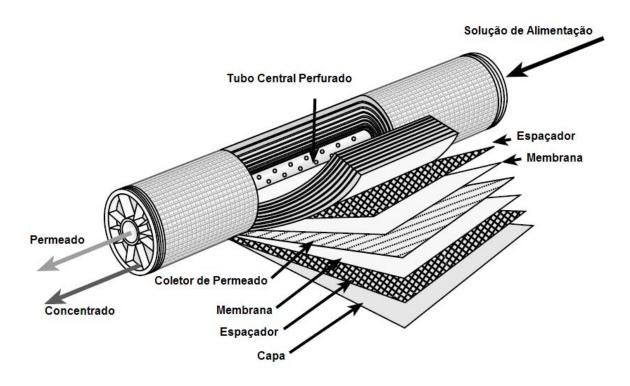


Figura 12. Módulo Espiral (WAGNER, 2001).

#### 3.2.5.4.3 Módulo de Membranas Tubulares

As membranas tubulares são produzidas depositando um filme de solução polimérica sobre a superfície de um tubo poroso e levando este filme à precipitação. O tubo poroso pode ser de material cerâmico.

Utilizando um êmbolo no interior do tubo, a solução é vertida e posicionase ao redor do êmbolo. Quando o tubo é deslocado em direção ao banho de precipitação, no espaço entre o êmbolo e a parede interna do tubo, um filme da solução é depositado na parede do tubo. A precipitação ocorre após a imersão e a secagem segue os mesmos procedimentos utilizados para as outras concepções 7de membranas (HABERT *et al.*, 2006). O módulo preparado a partir de membranas tubulares é similar ao de fibras-ocas e membranas capilares. Entretanto, o maior número de etapas envolvidas no processo de fabricação, a utilização de um suporte para fornecer resistência mecânica e a baixa relação entre área de permeação e volume de equipamento, de 20 a 30m²/m³, fazem com que o custo de fabricação seja mais elevado. Sua utilização só se justifica quando há necessidade de condições de escoamento muito bem controladas ou a alimentação contém material suspenso que poderia danificar outros tipos de módulo. Algumas aplicações, em pequena e média escala, ocorrem nos processos de MF, UF e OI. A Figura 13 apresenta o sistema de escoamento da alimentação e do fluxo de permeado em uma membrana tubular (HABERT et al., 2006).

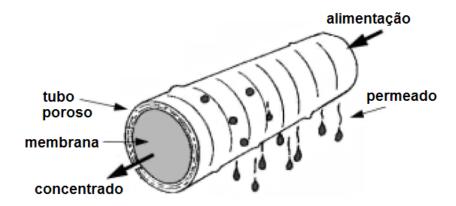


Figura 13. Esquema de escoamento e permeação em Módulo de Membrana Tubular (HABERT *et al.*, 2006).

#### 3.2.5.4.4 Módulo de Membrana de Fibras Ocas e Capilares

A divisão entre fibras-ocas e capilares é baseada no diâmetro, ou seja, considera-se fibra oca quando o diâmetro externo for inferior a 0,5 mm, e capilar quando o diâmetro externo se situar na faixa de 0,5 a 3,0 mm. A principal vantagem deste sistema é o fato das fibras dispensarem um suporte, o que reduz significativamente o custo de produção do módulo. A relação entre área de permeação e volume do módulo é elevada e depende do diâmetro da fibra ou capilar. Tipicamente, membranas capilares possuem relação entre área e volume de 800 a 1200 m²/m³, enquanto que para fibras ocas esta relação situa-se em torno de 10000 m²/m³. Membranas capilares têm sido utilizadas nos processos de

UF e PV, enquanto que fibras ocas são mais empregadas nos processos de Diálise, incluindo a hemodiálise, OI e PG. As condições de escoamento também são fortemente afetadas pelo diâmetro, pior é o controle sobre a transferência de massa na solução que escoa por dentro da fibra ou capilar. A Figura 14 apresenta módulos de fibras ocas e capilares (HABERT *et al.*, 2006).

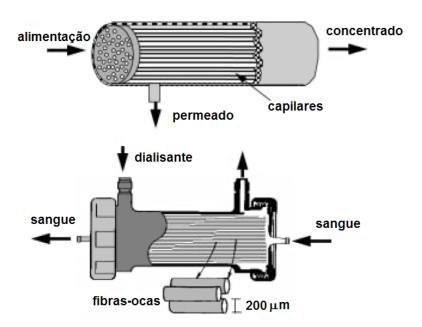


Figura 14. Módulos com Membranas na forma de Capilares e Fibras ocas (HABERT *et al.*, 2006).

#### 3.2.5.4.5 Comparação dos Tipos de Módulos

A utilização de membranas em processos industriais deve considerar o projeto do módulo de permeação de forma a permitir o "livre" escoamento da solução de alimentação e do permeado. Os requisitos básicos para os módulos são:

- Controle do escoamento.
- Facilidade de limpeza.
- Elevada relação entre a área de membrana e volume do módulo.
- Baixo custo de fabricação.

A Tabela 3 compara os diferentes tipos de módulos em termos da densidade de empacotamento, ou seja, a relação entre a área de membrana disponível para a permeação e o volume do módulo (HABERT *et al.*, 2006).

Tabela 3. Comparação da Densidade de Empacotamento dos diferentes tipos de Módulos (HABERT *et al.*, 2006).

Tipo de Módulo	Densidade de empacotamento (m²/m³)
Tubular	30
Quadro Placa	500
Espiral	900
Capilar	1000
Fibra oca	10000

### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 MATERIAIS

Neste capítulo são apresentados os materiais, os equipamentos e a metodologia empregada nos ensaios de nanofiltração, caracterização das amostras e membranas estudadas, bem como os cálculos dos parâmetros operacionais selecionadas para a pesquisa.

#### 4.1.1 Amostras de Permeado de Ultrafiltração de Lignossulfonato

Neste trabalho foi utilizada amostra de permeado de processo de ultrafiltração de lignossulfonato, Tabela 4, cedida pela empresa Melbar Produtos de Lignina Ltda., Figura 15, do grupo Borregaard Lignotech, única fabricante de lignossulfonatos da América do Sul. Com sede industrial em Cambará do Sul, RS, fabrica e comercializa lignossulfonatos a partir da lixívia, produto da deslignificação da madeira, proveniente da Cambara S/A, indústria de papel e celulose, única empresa no Brasil a empregar o processo sulfito no cozimento da celulose, tecnologia empregada nos países do Hemisfério Norte.



Figura 15. Fábrica da Melbar Produtos de Lignina Ltda. (Melbar Produtos de Lignina Ltda., 2007).

Tabela 4. Características da amostra de lignossulfonato ultrafiltrado (Melbar Produtos de Lignina Ltda., 2007).

Análise	Permeado
рН	7,69
Massa específica (g/cm³)	1,275
Sólidos totais (%)	41,00
Cinzas (%)	28,88
Cálcio (%)	0,10
Magnésio (%)	0,61
Ferro (%)	0,007
Sódio (%)	12,56
Substâncias redutoras totais (%)	26,04

#### 4.1.2 Membranas

Neste trabalho foram utilizadas membranas poliméricas de nanofiltração das empresas GE Osmonics e Filmtec Dow Liquid Separations.

#### 4.1.2.1 Membranas Osmonics

Nos experimentos realizados para estudo da permeabilidade à água e influência da área perfurada da placa metálica que suporta a membrana foram utilizadas membranas poliméricas de poliamida de osmose inversa, membrana AK, e membranas compostas de poliamida (PA) e polissulfona (PSU) de nanofiltração, membranas DK e DL, fornecidas pela GE Osmonics, EUA, e suas características são apresentadas na Tabela 5.

#### 4.1.2.2 Membranas Dow

Nos experimentos realizados para estudo da nanofiltração de amostra de permeado de processo de ultrafiltração de lignossulfonato, foram utilizadas membranas poliméricas de nanofiltração compostas de polipiperazina em camada superficial de poliamida (PAp) sobre suporte microporoso de polissulfona, membranas NF e NF270, fornecidas pela Filmtec, Dow Liquid Separations, EUA, suas características são apresentadas na Tabela 5 (AKOUM *et al.*, 2004; MÄNTTÄRI *et al.*, 2004; NYSTRÖM *et al.*, 2004).

Tabela 5. Características das Membranas Utilizadas (AKOUM *et al.*, 2004; Dow Liquid Separations – Filmtec Membranes, 2007; GE Osmonics Product Information, 2005; MÄNTTÄRI *et al.*, 2004; NYSTRÖM *et al.*, 2004).

Membranas	AK	DK	DL	NF	NF270
Fabricante	Osmonics	Osmonics	Osmonics	Filmtec Dow	Filmtec Dow
Tipo <sup>1</sup>	OI	NF	NF	NF	NF
Material	PA	PA e PSU	PA e PSU	PAp e PSU.	PAp e PSU.
Top. <sup>2</sup> (°C)	50	50	50	45	45
Faixa de pH	4 – 11,5	2 - 11	2 - 11	3 - 10	3 - 10
Pop. <sup>3</sup> (bar)	41	41	41	41	41
MWCO <sup>4</sup> (Dalton)	99% NaCl 500 mg/L	150 - 300	300 - 500	200 - 300	200 - 300

<sup>1 –</sup> Tipo: Osmose Inversa (OI); Nanofiltração (NF).

Conforme dados fornecidos pelos fabricantes, as membranas Osmonics apresentam características diferentes, sendo destinadas a diferentes aplicações, membrana AK (OI), apresenta 99% de rejeição de NaCI, membrana DK (NF), apresenta 98% de rejeição de MgSO<sub>4</sub>, membrana DL (NF), apresenta 96% de

<sup>2 -</sup> Top: temperatura máxima de operação.

<sup>3 -</sup> Pop: pressão máxima de operação.

<sup>4 -</sup> MWCO: Molecular weight cut off (Massa molar de corte).

rejeição de MgSO<sub>4</sub>, as membranas Dow são destinadas a diferentes aplicações, a membrana NF apresenta alta remoção de sal (90%), alta remoção de ferro, pesticida, remoção de herbicida e Carbono Orgânico Total, a membrana NF270 apresenta baixa remoção de sal, remoção mediana de cálcio (40-60%) e alta remoção de Carbono Orgânico Total (Dow Liquid Separations – Filmtec Membranes, 2007; GE Osmonics Product Information, 2005).

#### 4.1.3 Equipamento de Nanofiltração

Neste trabalho foi utilizada uma célula de nanofiltração de fluxo perpendicular em aço inoxidável AISI 316, com capacidade para 350 cm³, munida de termômetro interno e de circulação de água em camisa externa, para acompanhamento e controle de temperatura. A célula foi utilizada sobre manta de aquecimento munida de agitador magnético, pressurizada com nitrogênio, com a pressão controlada através de manômetro, conforme mostrado na Figura 16:

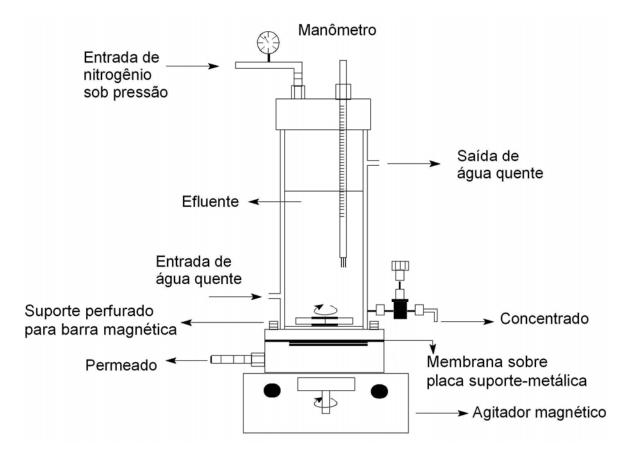


Figura 16. Célula de nanofiltração com fluxo perpendicular (SILVA, 2004).

### 4.1.4 Placas-Suporte Metálicas

Nos experimentos foram utilizadas placas-suporte metálicas em aço inoxidável AISI 316 com três diferentes áreas perfuradas em relação à área total filtrante da membrana, que é de 15,90 cm². Todas as peças apresentam espessura de 0,4 cm e diâmetro de furo de 0,2 cm, como mostra a Tabela 6 e as Figuras 17, 18 e 19 respectivamente (SILVA e PERES, 2006):

	Tabela 6.	Dados das	placas-suporte.
--	-----------	-----------	-----------------

Base	01	02	03
Área perfurada (cm²)	4,02 ± 0,01	5,50 ± 0,01	6,94 ± 0,01
% de área perfurada	$25,3 \pm 0,1$	$36,5 \pm 0,1$	43,7 ± 0,1
N°. de furos	128	185	221



Figura 17. Base 01, 25,3% de área perfurada em relação à área total filtrante (SILVA e PERES, 2006).

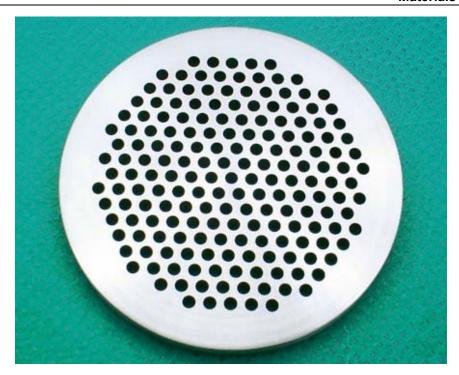


Figura 18. Base 02, 36,5% de área perfurada em relação à área total filtrante (SILVA e PERES, 2006).

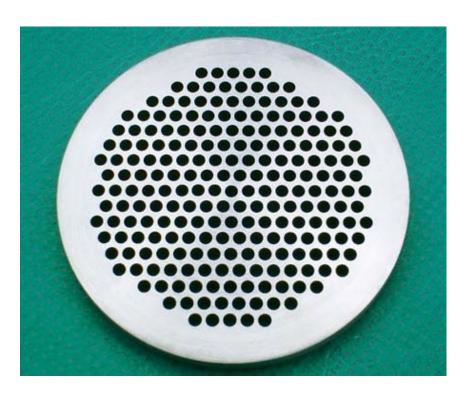


Figura 19. Base 03, 43,7% de área perfurada em relação à área total filtrante (SILVA e PERES, 2006).

#### 4.2 MÉTODOS

# 4.2.1 Planejamento Experimental para Verificação do Efeito do Tipo de Membrana, da Pressão e da % Área Perfurada da Placa Suporte da Membrana no Fluxo de Permeado e na Permeabilidade Hidráulica

Para se aperfeiçoar o rendimento do fluxo de permeado na célula de nanofiltração de fluxo perpendicular em escala laboratorial, realizou-se preliminarmente um estudo da influência da % área perfurada da placa metálica que suporta as membranas em relação à área total filtrante das membranas, realizado através de um planejamento fatorial 2³ completo, com repetição no ponto central, com três variáveis e dois níveis cada variável, onde as variáveis estudadas foram: tipo de membrana, pressão e tipo de placa-suporte metálica, sendo realizados ensaios sob diferentes condições operacionais, apresentadas na Tabela 7, à temperatura constante de 25°C, e agitação magnética padronizada (BARROS NETO *et al.*, 2003; RODRIGUES e IEMMA, 2005). As pressões de trabalho foram definidas com base em estudos anteriores realizados por SILVA (2004), levando também em conta as características operacionais das membranas, fornecidas pelo fabricante e a resistência mecânica da célula, aferida em teste hidrostático.

Tabela 7. Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2<sup>3</sup> completo.

Variável	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Tipo de Membrana	AK	DK	DL
Pressão (bar)	15 ± 0,5	18 ± 0,5	21 ± 0,5
Tipo de Placa	01	02	03

# 4.2.2 Planejamento Experimental para Verificação do Efeito do Tipo de Membrana e da Pressão na Recuperação de Lignossulfonato de Baixa Massa Molar

No estudo para recuperação por nanofiltração de lignossulfonatos de baixa massa molar a partir de amostra permeado de processo de ultrafiltração fornecido pela empresa Melbar, utilizando-se membranas poliméricas comerciais NF e NF270, foi utilizado um planejamento fatorial 2º completo, em duplicata, com duas variáveis e dois níveis cada variável, onde as variáveis estudadas foram: tipo de membrana e pressão, sob as condições experimentais apresentadas na Tabela 8, à temperatura constante de 45°C, e agitação magnética padronizada (BARROS NETO *et al.*, 2003; RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Tabela 8. Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2º completo.

Variável	Nível (-1)	Nível (+1)
Tipo de Membrana	NF	NF270
Pressão (bar)	18 ± 0,5	24 ± 0,5

## 4.2.3 Procedimento para os Ensaios de Permeabilidade à Água

Os ensaios de permeabilidade à água foram realizados em célula de nanofiltração de fluxo perpendicular, utilizando água destilada, seguindo as condições estabelecidas nos planejamentos experimentais mostrados nas Tabelas 7 e 8. O tempo total de cada ensaio foi de uma hora, sendo coletadas amostras de permeado a cada dez minutos, com tempo de coleta de dois minutos. As amostras de permeado foram pesadas em balança semi-analítica para quantificação do fluxo de permeado.

A temperatura utilizada nos ensaios para a primeira etapa do trabalho, estudo de permeabilidade à água para avaliação do efeito da % área perfurada da placa que suporta a membrana, foi de 25°C.

Na segunda etapa do trabalho, para a recuperação de lignossulfonatos de baixa massa molar, antes dos ensaios com as amostras, foram realizados ensaios de permeabilidade à água para a caracterização das membranas. Nesta etapa os ensaios foram realizados a 45°C, sendo esta a temperatura máxima de operação recomendada pelos fabricantes das membranas, e também próxima à temperatura de saída do permeado de UF de lignossulfonato na empresa, 50°C, o que permite bom aproveitamento energético.

# 4.2.4 Procedimento para os Ensaios de Nanofiltração de Amostras de Lignossulfonatos

Para os ensaios realizados com as amostras de permeado do processo de UF de lignossulfonatos, seguindo as condições estabelecidas no planejamento experimental, Tabela 8, o tempo total de ensaio foi de noventa e seis horas, com as amostras sendo coletadas a cada hora nas primeiras seis horas de experimento e posteriormente a intervalos de vinte e quatro horas até o término do ensaio. A temperatura de trabalho foi de 45°C, sendo esta a temperatura máxima de operação recomendada pelos fabricantes das membranas, e também próxima à temperatura de saída do permeado de UF de lignossulfonato na empresa, 50°C, o que permite bom aproveitamento energético. Agitação magnética padronizada foi utilizada em todos os ensaios.

Após o uso das membranas nos ensaios com amostras de lignossulfonato foi realizada a limpeza das mesmas com circulação de água destilada (350 cm³) em célula de nanofiltração com por 30 minutos, a 25°C, para a retirada da camada de polarização/camada gel sendo em seguida realizados novos ensaios de permeabilidade à água para verificar a qualidade da restauração do fluxo de permeado de água destilada original, com o objetivo de se ter uma avaliação do "fouling".

#### 4.2.5 Cálculo do Fluxo de Permeado e da Permeabilidade Hidráulica

O fluxo de permeado e a permeabilidade hidráulica avaliam a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo e de área,

estando relacionados à capacidade produtiva da membrana, e são dados pelas Equações 1 e 2, respectivamente:

$$J = \frac{m}{\Delta t \times a} \tag{1}$$

$$P = \frac{m}{\Delta t \times a \times p} \tag{2}$$

nas quais: J = fluxo de permeado (kg/m<sup>2</sup>h);

m = massa (kg);

 $\Delta t$  = variação de tempo (h);

a = área útil da membrana (m²);

P = permeabilidade hidráulica (kg/m²hbar);

p = pressão (bar).

#### 4.2.6 Morfologia das Membranas

Para a avaliação da morfologia da superfície e da seção transversal da membrana virgem antes e após a realização de alguns dos ensaios dos planejamentos experimentais mostrados nas Tabelas 7 e 8, nas regiões da membrana utilizadas em contato com a parte metálica da placa e sobre os furos, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O equipamento utilizado foi um aparelho da marca LEO modelo 430i da Oxford Instruments, do Instituto de Geociências da Unicamp. Para a análise as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro, uma vez que as membranas são preparadas a partir de materiais poliméricos que são maus condutores de elétrons.

#### 4.2.7 Método para Determinação dos Sólidos Solúveis Totais

Sólidos solúveis totais (ST) são o resíduo que resta na cápsula após a evaporação em banho-maria de uma porção de amostra e posterior secagem em estufa a 103-105°C até massa constante, sendo também denominado resíduo total. Os sólidos totais das amostras foram determinados segundo o Método Gravimétrico – Águas e Efluentes Domésticos e Industriais (10 a 2000 mg/L) (NBR 10664 / Abr. 1989).

#### 4.2.8 Cálculo da Retenção (%) baseada nos Sólidos Totais

A porcentagem de retenção de sólidos totais foi calculada comparando a concentração de sólidos totais no permeado com a concentração de sólidos totais na amostra de alimentação, através da Equação 3:

$$R_{ST}(\%) = \left(1 - \frac{ST_P}{ST_A}\right) \times 100 \tag{3}$$

na qual: R<sub>ST</sub> = Retenção de Sólidos Totais (%);

ST<sub>P</sub> = Sólidos Totais no Permeado (%);

ST<sub>A</sub> = Sólidos Totais na Amostra (%);

#### 4.2.9 Medida de Absorbância UV-VIS

Para a avaliação da porcentagem de retenção de lignossulfonato no processo também foi utilizada a técnica de espectrofotometria no ultravioleta/visível (UV-VIS). Na espectrofotometria UV-VIS, para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, esta é inserida no caminho ótico do aparelho, espectrofotômetro, então a luz em certo comprimento de onda, é passada pela amostra e o aparelho mede o quanto de luz foi absorvido pela amostra. Alguns aparelhos foram projetados apenas para a região do visível, outros são aplicáveis na região do ultravioleta e do visível, os aparelhos mais

sofisticados têm a capacidade de medida do ultravioleta até o infravermelho próximo, 185 a 3.000 nm (SKOOG et al., 2002). As medidas de absorbância UV-VIS das amostras de alimentação de lignossulfonatos, do permeado e do retentado foram realizadas através do método espectrofotométrico utilizando-se espectrofotômetro Varian-Cary 1G, do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. As análises foram efetuadas no comprimento de onda de 280nm, este comprimento de onda foi escolhido previamente através de varredura do espectro, na faixa de 200 a 500nm, segundo estudo de absorbância em lignossulfonatos (MÄNTTÄRI et al., 2004), correspondendo ao comprimento de onda no qual a absorbância foi máxima para a amostra.

#### 4.2.10 Cálculo da Retenção (%) baseada na Absorbância UV-VIS

A porcentagem de retenção de absorbância UV-VIS de lignossulfonatos foi calculada comparando a absorbância no permeado com a absorbância na amostra de alimentação, através da Equação 4:

$$R_{AB}(\%) = \left(1 - \frac{AB_P}{AB_A}\right) \times 100 \tag{4}$$

na qual: R<sub>AB</sub> = Retenção de Absorbância UV-VIS (%);

AB<sub>P</sub> = Absorbância no Permeado;

AB<sub>A</sub> = Absorbância na Amostra;

#### 4.2.11 Massa Molar Média

Para a determinação da massa molar média e a da polidispersividade de lignossulfonatos e de açúcares presentes nas amostras foi utilizada a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC – Gel Permeation Chromatography). A cromatografia é um método físico em que as espécies constituintes da amostra a

serem separadas são distribuídas em duas fases: estacionária e móvel. É uma técnica que permite isolar, separar e identificar os componentes de uma mistura de produtos químicos. As amostras podem ser substâncias sólidas, líquidas ou complexas. A cromatografia classificados em termos das propriedades da fase móvel (BOTTOLI *et al.*, 2003; SKOOG *et al.*, 2002).

As análises foram realizadas no Laboratório de Físico-Química Orgânica do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da USP de São Carlos, em Cromatógrafo Líquido HPSEC, marca Shimadzu, equipado com: Bomba modelo LC-10AD; Controlador de Sistema modelo SCL-10 A; Detector de Índice de Refração Diferencial modelo RID 6 A; Detector Espectrofotométrico UV-VIS modelo SPD-10AV; Forno para coluna modelo CTO-10 A; Processador de dados Cromatopac modelo C-R7AE; Injetor de amostras Rheodyne modelo 7125 de 20µL e velocidade de fluxo de 1,0mL/min; dados tratados com GPC Software para CLASS-LC10.

Os parâmetros utilizados para as análises foram os seguintes: utilizou-se uma Pré-coluna Shodex OHpak KB-G e duas colunas em série Shodex OHpak KB-806M da Showa Denko, Japão, com limite de exclusão de 1x10<sup>7</sup> (PEG) ou 2x10<sup>7</sup> (Pululam); como eluente foi utilizada solução aquosa de NaNO<sub>3</sub> 0,1N e Metanol (800mL/200mL); pressão de 38 Kgf/cm²; temperatura de 35°C; Detector UV a 254nm; as amostras foram filtradas em Millex LCR com membranas PTFE modificada 0,45µm (Millipore).

A curva de calibração foi preparada a partir de padrões monodispersos de Poliestireno Sulfonado (PSSNa), American Polymer, Celobiose e Xilose, Sigma, Glicose e Etilenoglicol, Synth, apresentados na Tabela 9.

#### 4.2.12 Conteúdo lônico

Para o estudo do conteúdo iônico das amostras utilizaram-se como parâmetros a medida da condutividade elétrica (σ) e a medida do pH, para verificar a seletividade das membranas às espécies iônicas presentes nas amostras e o efeito no pH após os ensaios. As análises foram aplicadas para as amostras de alimentação, retentado e permeado.

#### 4.2.12.1 Condutividade Elétrica ( $\sigma$ )

Para a medida de condutividade elétrica ( $\sigma$ ), as análises foram realizadas com condutivímetro da Hanna Instruments, modelo HI 9033 (Multi-range 199,9  $\mu$ S/cm - 1999  $\mu$ S/cm; 19,99 mS/cm - 199,9 mS/cm), do Instituto de Química da Unicamp. Realizou-se a calibração do instrumento com solução padrão HI 7030 de 12880  $\mu$ S/cm a 25°C.

#### 4.2.12.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Para a medida de pH foi utilizado um medidor de pH da Micronal, modelo B 374, calibrado com soluções tampão de pH 4,00; 7,00 e 9,00 ± 0,05 (Lafan Química Fina Ltda.), do Laboratório de Biomateriais do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Tabela 9. Padrões utilizados na construção da curva de calibração para GPC.

Padrão	M <sub>w</sub>	Fabricante	
PSSNa	2.850.000	American Polymer	
PSSNa	990.000	American Polymer	
PSSNa	555.000	American Polymer	
PSSNa	350.000	American Polymer	
PSSNa	148.000	American Polymer	
PSSNa	73.900	American Polymer	
PSSNa	41.000	American Polymer	
PSSNa	31.000	American Polymer	
PSSNa	17.000	American Polymer	
PSSNa	6.500	American Polymer	
PSSNa	4.800	American Polymer	
PSSNa	1.430	American Polymer	
Celobiose	342	Sigma	
Glicose	180	Synth	
Xilose	150	Sigma	
Etilenoglicol	62	Synth	

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

# 5.1 Estudo do Efeito do Tipo de Membrana, da Pressão e do Tipo de Placa (% de Área Perfurada) no Fluxo de Permeado de Água e Permeabilidade Hidráulica.

Foi utilizado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> completo, com 3 variáveis e 2 níveis cada variável, apresentado na Tabela 7.

A Tabela 10 mostra os resultados obtidos para o Fluxo de Permeado de Água e Permeabilidade Hidráulica, relacionando também as variáveis e suas condições para cada ensaio realizado. A Tabela 11 apresenta os dados referentes às membranas utilizadas no estudo.

Tabela 10. Resultados de Fluxo de Permeado e Permeabilidade Hidráulica para os Ensaios Propostos pelo Planejamento Fatorial.

Ensaio	Variáveis		Fluxo de	Permeabilidade	
_	Membrana	Pressão (bar)	Tipo de Placa	Permeado (kg/m²h)	Hidráulica (kg/m²hbar)
1	AK	15 ± 0,5	01	7,76 ± 3,87	0,52 ± 0,21
2	DL	15 ± 0,5	01	78,34 ± 3,87	5,22 ± 0,21
3	AK	21 ± 0,5	01	19,92 ± 3,87	0,95 ± 0,21
4	DL	21 ± 0,5	01	137,51 ± 3,87	6,55 ± 0,21
5	AK	15 ± 0,5	03	18,95 ± 3,87	1,26 ± 0,21
6	DL	15 ± 0,5	03	108,91 ± 3,87	7,26 ± 0,21
7	AK	21 ± 0,5	03	25,91 ± 3,87	1,23 ± 0,21
8	DL	21 ± 0,5	03	183,50 ± 3,87	8,74 ± 0,21
9	DK	18 ± 0,5	02	76,40 ± 3,87	$4,24 \pm 0,21$
10	DK	18 ± 0,5	02	76,37 ± 3,87	4,24 ± 0,21
11	DK	18 ± 0,5	02	66,91 ± 3,87	3,72 ± 0,21

Tabela 11. Materiais e Massa Molar de Corte das Membranas.

Membrana	Aplicação	Material	MWCO (Da)
AK	Osmose Inversa	PA	99% NaCl 500 mg/L
DK	Nanofiltração	PA e PSU	150 – 300
DL	Nanofiltração	PA e PSU	300 - 500

Pode-se observar na Tabela 10 que as repostas do Fluxo de Permeado e da Permeabilidade Hidráulica apresentam boa reprodutibilidade no ponto central, com alguma discrepância para um dos pontos. Os efeitos de cada variável e suas interações, os coeficientes dos polinômios ajustados, assim como a análise de regressão, foram calculados pelo software STATISTICA, versão 7.0 for Windows.

As Tabelas 12 e 13 mostram os resultados dos efeitos e da análise de variância (ANOVA), respectivamente, para o **fluxo de permeado**, com intervalo de confiança de 95%.

Tabela 12. Valores dos efeitos das variáveis e suas interações sobre o Fluxo de Permeado.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(2)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	72,77	1,65	44,12	0,00	65,67	79,87
(1) Membrana	108,93	3,87	28,16	0,00	92,28	125,57
(2) Pressão	38,22	3,87	9,88	0,01	21,57	54,86
(3) Base	23,43	3,87	6,06	0,03	6,79	40,08
(1) e (2)	28,66	3,87	7,41	0,02	12,02	45,31
(1) e (3)	14,85	3,87	3,84	0,06	-1,80	31,49
(2) e (3)	2,55	3,87	0,66	0,58	-14,09	19,20
(1), (2) e (3)	5,16	3,87	1,33	0,31	-11,49	21,80

Tabela 13. Análise de Variância (ANOVA) para o Fluxo de Permeado.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	29899,79	7	4271,40
Resíduos	60,71	3	20,24
Falta de ajuste	0,85	1	0,85
Erro puro	59,86	2	29,93
Total	29960,50	10	

% de variação explicada: 99,80%

% máxima de variação explicável: 99,80%

As Tabelas 14 e 15 mostram os resultados dos efeitos e da análise de variância (ANOVA), respectivamente, para a **permeabilidade hidráulica**, com intervalo de confiança de 95%.

Tabela 14. Valores dos efeitos das variáveis e suas interações sobre a Permeabilidade Hidráulica.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(2)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	3,99	0,09	44,12	0,00	3,60	4,38
(1) Membrana	5,95	0,21	28,04	0,00	5,04	6,87
(2) Pressão	0,80	0,21	3,78	0,06	-0,11	1,72
(3) Base	1,31	0,21	6,18	0,03	0,40	2,23
(1) e (2)	0,60	0,21	2,84	0,10	-0,31	1,52
(1) e (3)	0,80	0,21	3,78	0,06	-0,11	1,72
(2) e (3)	-0,08	0,21	-0,37	0,75	-0,99	0,84
(1), (2) e (3)	0,15	0,21	0,72	0,55	-0,76	1,07

Tabela 15. Análise de Variância (ANOVA) para a Permeabilidade Hidráulica.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	77,67	7	11,10
Resíduos	0,20	3	0,07
Falta de ajuste	0,02	1	0,02
Erro puro	0,18	2	0,09
Total	77,87	10	

% de variação explicada: 99,74%

% máxima de variação explicável: 99,77%

As Tabelas 16 e 17 apresentam os resultados de significância estatística da regressão e falta de ajuste, respectivamente, para as duas variáveis resposta.

Tabela 16. Valores de Teste F para a Razão MQ<sub>R</sub>/MQ<sub>r</sub>.

Variável	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>	Razão F <sub>calc</sub> /F <sub>tab</sub>
Fluxo de Permeado	211,04	8,89	23,74
Permeabilidade	164,57	8,89	18,51

Tabela 17. Valores de Teste F para a Razão MQ<sub>faj</sub>/MQ<sub>ep</sub>.

Variável	F <sub>calc</sub>	$F_tab$	Razão F <sub>tab</sub> /F <sub>calc</sub>
Fluxo de Permeado	0,03	18,51	617
Permeabilidade	0,24	18,51	77,13

Os efeitos estimados para o Fluxo de Permeado (Tabela 12) apresentaram significância estatística para as variáveis estudadas, tipo de membrana, pressão e base, como também para a interação entre tipo de membrana e pressão, com baixo valor de erro puro e valor de **p abaixo de 0,05**.

Para a Permeabilidade Hidráulica, os efeitos estimados, Tabela 14, apresentaram significância estatística para as variáveis: tipo de membrana e base, com valor de **p abaixo de 0,05**. As demais variáveis e interações não apresentaram significância estatística, com p acima de 0,05.

Podemos observar, através dos resultados apresentados nas Tabelas 13 e 15, de Análise de Variância para o Fluxo de Permeado e para a Permeabilidade Hidráulica, respectivamente, que o modelo linear adotado apresenta uma excelente porcentagem de variação explicada, o mesmo ocorrendo para a porcentagem máxima de variação explicável, sendo as variáveis (Fluxo de Permeado e a Permeabilidade Hidráulica) estatisticamente significativas.

Isto também pode ser confirmado pelos resultados do teste de significância estatística da regressão, teste F, ou seja, o valor da razão Média Quadrática da Regressão/Média Quadrática dos Resíduos ( $MQ_R/MQ_r$ ), na Tabela 16, que apresentou razão de Distribuição F calculada / Distribuição F tabelada,  $F_{calc}/F_{tab} = 23,74$  para o Fluxo de Permeado e  $F_{calc}/F_{tab} = 18,51$  para a Permeabilidade Hidráulica, satisfazendo a condição  $F_{calc} > F_{tab}$ , para esta razão.

A validade do modelo também é confirmada pelos resultados de significância estatística da falta de ajuste, teste F, sendo importante neste caso o valor da razão Média Quadrática da Falta de Ajuste/Média Quadrática do Erro Puro ( $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ ), na Tabela 17. O estudo apresentou razão  $F_{calc}/F_{tab}$  = 617 para o Fluxo de Permeado e = 77,13 para a Permeabilidade Hidráulica, satisfazendo a condição  $F_{calc}$  <  $F_{tab}$  para esta razão, confirmando que os modelos apresentam significância estatística e que não há evidências de falta de ajuste dos modelos.

As Figuras 20 e 21 apresentam os gráficos de Pareto para um intervalo de confiança de 95% para o Fluxo de Permeado e para a Permeabilidade Hidráulica, respectivamente.

No caso do fluxo de permeado (Figura 20) observa-se que os efeitos das variáveis estudadas, tipo de membrana, pressão e tipo de placa-suporte são significativos, assim como a interação entre o tipo de membrana e a pressão. As demais interações não são representativas. Os principais efeitos observados, como esperado, foram do tipo de membrana utilizado e da pressão, entretanto, o

tipo de placa-suporte também representou um efeito significativo, que normalmente não é levado em conta quando se comparam os resultados obtidos em diferentes estudos utilizando célula de fluxo perpendicular.

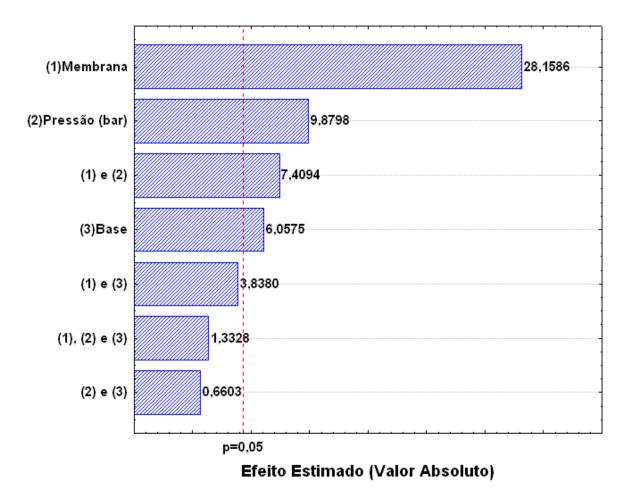


Figura 20. Gráfico de Pareto para o Fluxo de Permeado.

Para a Permeabilidade Hidráulica (Figura 21), cujo cálculo elimina o efeito da pressão, se observa que os efeitos das variáveis, tipo de membrana e tipo de placa-suporte são significativos, sendo as demais variáveis e interações não representativas.

Na Figura 22 é apresentada a Superfície de Resposta para o Fluxo de Permeado, em função das variáveis: tipo de membrana e pressão. Observa-se que o fluxo permeado apresenta um máximo quando as duas variáveis estão em seus níveis máximos, ou seja, membrana DL e pressão de 21 bar, decaindo quando observamos os níveis inferiores das variáveis.

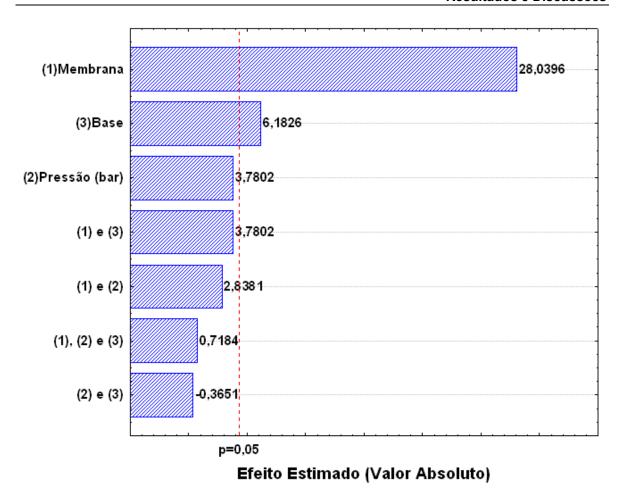


Figura 21. Gráfico de Pareto para a Permeabilidade Hidráulica.

Para estas condições de melhor desempenho (membrana DL e pressão de 21 bar) verifica-se que o fluxo de permeado e a permeabilidade hidráulica sofreram aumento de 25%, quando se utiliza a base 3 em comparação com a base 1 (valores em negrito na Tabela 10), indicando uma influência importante da % área perfurada da placa suporte na permeabilidade à água.

Comparando as condições de melhor desempenho (membrana DL, pressão 21 bar e base 3) do ensaio 8 com as condições de trabalho do ensaio 6 (membrana DL, pressão 15 bar e base 3) verifica-se que a variação de pressão para o mesmo tipo de membrana e base também indica uma influência significativa no fluxo de permeado, aumento de 41%, sendo este efeito menor para a permeabilidade hidráulica, aumento de 17%, cálculo este que elimina o efeito da pressão.

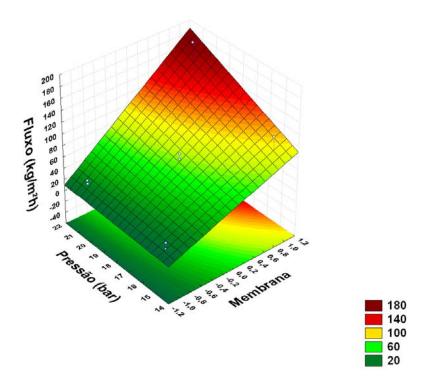


Figura 22. Superfície de Resposta para Fluxo de Permeado em função das variáveis: Tipo de Membrana e Pressão.

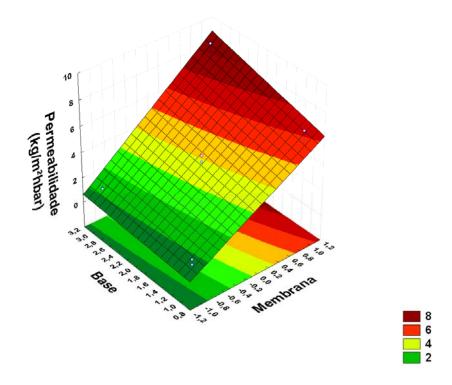


Figura 23. Superfície de Resposta para Permeabilidade Hidráulica em função das variáveis: Tipo de Membrana e Base.

A Figura 23 apresenta a Superfície de Resposta para a Permeabilidade Hidráulica em função das variáveis: tipo de membrana e base. Observa-se na permeabilidade hidráulica o mesmo tipo de comportamento verificado para o fluxo de permeado, ou seja, o valor máximo para a variável foi atingido com as variáveis em seus níveis máximos, membrana DL e base 03 (de maior área perfurada), apresentando o menor valor observado com as variáveis em seu nível inferior, membrana AK e base 01 (de menor área perfurada).

Os gráficos de Valores Preditos versus Valores Observados para o Fluxo de Permeado e para a Permeabilidade Hidráulica são apresentados nas Figuras 24 e 25, respectivamente. Em ambos os gráficos foi possível verificar o bom ajuste dos dados aos modelos propostos, confirmando a significância estatística do modelo linear aplicado, possibilitando a verificação de variáveis significativas no processo: tipo de membrana, pressão; tipo de placa e interação das variáveis 1 e 2 para o Fluxo de Permeado e tipo de membrana e tipo de placa para a Permeabilidade Hidráulica e tendências para a avaliação da influência de variação da % área perfurada da placa suporte para a membrana.

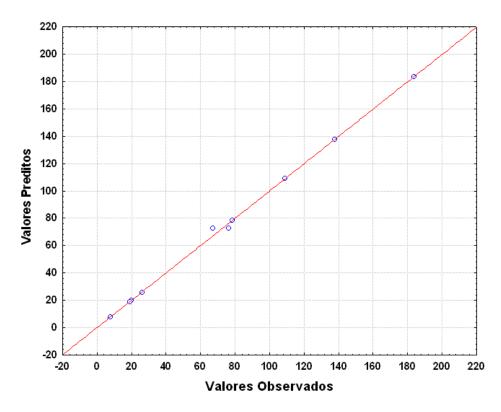


Figura 24. Gráfico dos Valores Preditos versus Valores Observados para o Fluxo de Permeado.

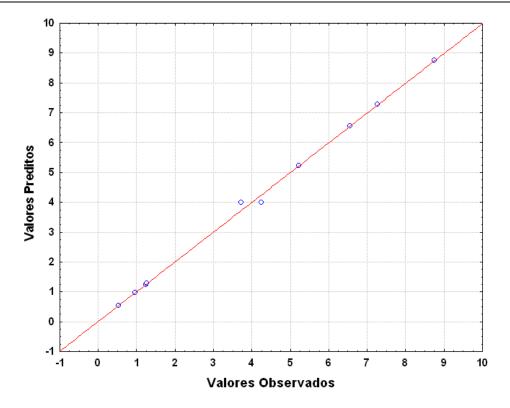


Figura 25. Gráfico dos Valores Preditos versus Valores Observados para a Permeabilidade Hidráulica.

A partir dos coeficientes de regressão foi possível obter os modelos para o Fluxo de Permeado e para a Permeabilidade Hidráulica com as variáveis codificadas, representados pelas Equações 5 e 6, respectivamente:

$$\hat{y} = 72,77 + 54,46x_1 + 19,11x_2 + 11,72x_3 + 14,33x_1x_2 + 7,42x_1x_3 + 1,28x_2x_3 + 2,58x_1x_2x_3$$
 (5)

$$\hat{y} = 3.99 + 2.98x_1 + 0.40x_2 + 0.66x_3 + 0.30x_1x_2 + 0.40x_1x_3 - 0.04x_2x_3 + 0.08x_1x_2x_3$$
 (6)

onde  $x_1$  é a variável tipo de membrana,  $x_2$  é a variável pressão e  $x_3$  é a variável tipo de placa suporte.

A partir destes modelos é possível estimar valores para o fluxo de permeado e para permeabilidade hidráulica nos intervalos de níveis das variáveis estudadas.

### 5.1.1 Morfologia das Membranas

As fotomicrografias para caracterização das membranas foram realizadas com magnitude de 30000 vezes, em três regiões diferentes a partir das depressões criadas pela ação da pressão sobre as membranas, uma fotomicrografia na região central da depressão, uma na região da borda da depressão e uma na região externa, além das micrografias das membranas virgens, para efeito de comparação.

Para as membranas AK e DL, as fotomicrografias da amostra virgem e de ensaio, para as três regiões, não apresentaram diferenças visíveis na conformação da estrutura superficial.

Para a membrana DK as fotomicrografias da **amostra virgem** e das **amostras de ensaio a 21 bar** apresentaram diferenças perceptíveis visualmente, dada a sua morfologia superficial de aspecto granular. Na amostra virgem, Figura 26, pôde-se identificar que os grânulos constituintes da superfície da membrana estão altamente agrupados, já para as amostras de ensaio foi possível identificar um afastamento dos grânulos, possivelmente indicando um estiramento, nas três regiões analisadas da membrana de ensaio: centro, borda e região externa da depressão, Figuras 27, 28 e 29, respectivamente, ocasionado pela ação da pressão sobre a membrana, porém não foi possível verificar diferenças entre as fotomicrografias da membrana de ensaio nas três regiões analisadas.

As fotomicrografias para caracterização das seções transversais das membranas foram realizadas com magnitude de 2000 vezes, o que possibilitou a visualização das subestruturas, pele filtrante, camada esponjosa e camada composta por macrocavidades.

A membrana AK (osmose inversa) apresentou estrutura constituída de camada de pele filtrante e subestrutura esponjosa, sem macrocavidades, Figura 30, o que influenciou diretamente no fluxo de permeado, sendo por definição a membrana com maior capacidade de retenção, tendo efeito inverso no fluxo de permeado, com o melhor resultado, fluxo de água de 25,91 kg/m²h, sendo alcançado no ensaio 5.

A membrana DK (nanofiltração) apresentou uma estrutura constituída da camada de pele filtrante, uma espessa região esponjosa e uma pequena camada de macrocavidades, caracterizando uma estrutura assimétrica, Figura 31. Devido à pequena espessura da camada de macrocavidades, o fluxo de permeado situouse em uma faixa intermediária, com fluxo médio de 73,23 kg/m²h.

A membrana DL (nanofiltração) apresentou uma estrutura assimétrica constituída da camada de pele filtrante e de espessa camada de macrocavidades, sem apresentar camada esponjosa, Figura 32, justificando o bom desempenho no fluxo de permeado. Esta membrana apresentou os melhores dados de fluxo de permeado, 183,50 kg/m²h, nas condições do ensaio 8.

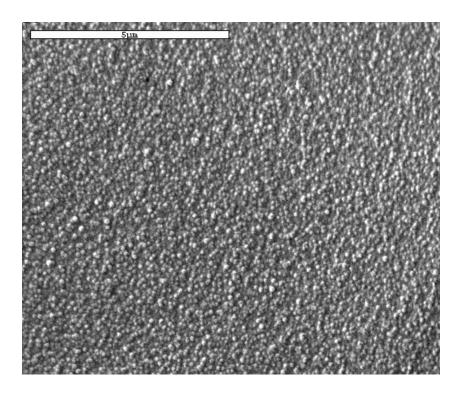


Figura 26. Fotomicrografia da superfície da membrana DK, amostra virgem, aumentada 30000 vezes.

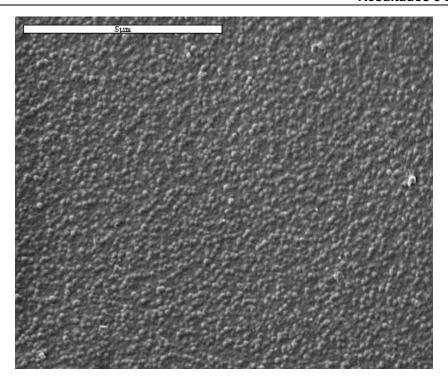


Figura 27. Fotomicrografia da superfície da membrana DK, amostra de ensaio, região central da depressão, aumentada 30000 vezes.

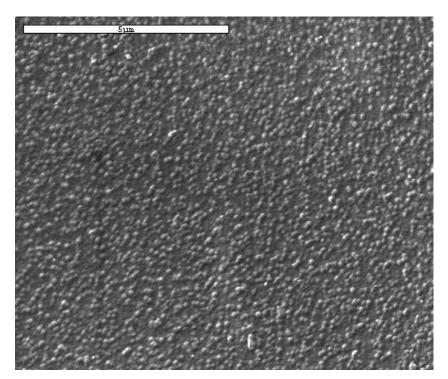


Figura 28. Fotomicrografia da superfície da membrana DK, amostra de ensaio, região da borda da depressão, aumentada 30000 vezes.

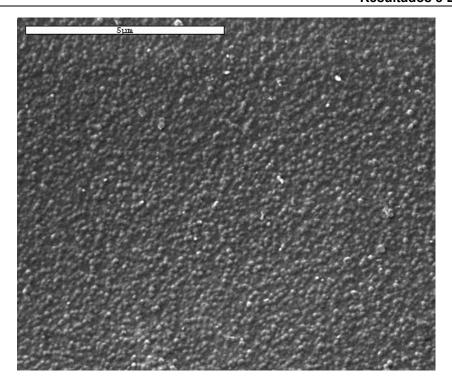


Figura 29. Fotomicrografia da superfície da membrana DK, amostra de ensaio, região externa da depressão, aumentada 30000 vezes.

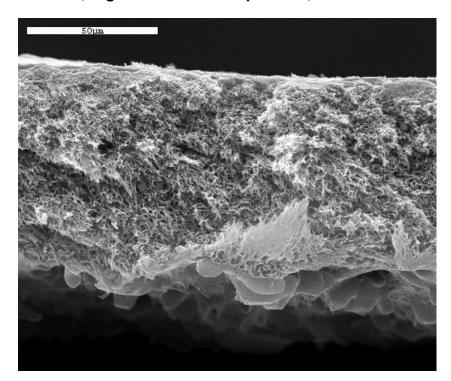


Figura 30. Fotomicrografia da fratura da membrana AK, seção transversal, aumentada 2000 vezes.

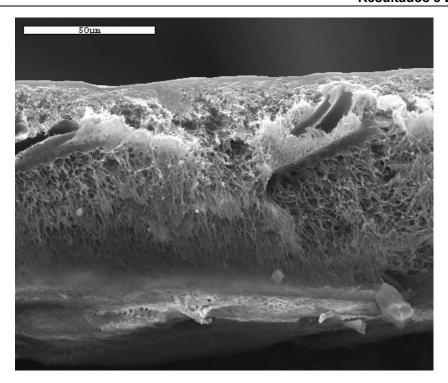


Figura 31. Fotomicrografia da fratura da membrana DK, seção transversal, aumentada 2000 vezes.

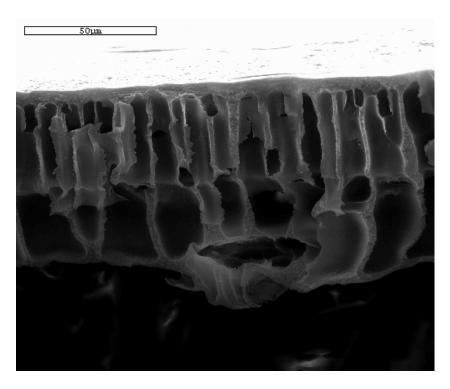


Figura 32. Fotomicrografia da fratura da membrana DL, seção transversal, aumentada 2000 vezes.

## 5.2 Estudo de Recuperação de Lignossulfonatos

Foi utilizado um planejamento fatorial 2º completo, em duplicata, com duas variáveis e dois níveis cada variável, onde as variáveis de processo estudadas foram: tipo de membrana e pressão, sob as condições experimentais apresentadas na Tabela 8, à temperatura constante de 45°C, utilizando-se a Base 3 e agitação magnética padronizada, tendo como variáveis de resposta o fluxo permeado de água pura, o fluxo de permeado da amostra, % de sólidos totais, massa molar média e distribuição de massa molar, absorbância UV-VIS, pH e condutividade.

No estudo de recuperação de lignossulfonatos foram utilizadas membranas Dow, diferentes das membranas GE Osmonics utilizadas no estudo preliminar; isto ocorreu devido à impossibilidade de obtenção de novas membranas GE Osmonics, tanto junto ao fabricante quanto ao representante. O objetivo inicial do estudo era realizar também uma avaliação do desempenho de membranas similares de diferentes fabricantes. Com relação à faixa de pressão utilizada, esta foi modificada de 15 a 21 bar para 18 a 24 bar devido ao estudo preliminar indicar aumento de fluxo de permeado e de permeabilidade hidráulica com o aumento da pressão, e se estar trabalhando com lignossulfonato ao invés de água.

A Tabela 18 apresenta os dados referentes às membranas utilizadas no estudo.

Tabela 18. Materiais e Massa Molar de Corte das Membranas utilizadas no Estudo de Recuperação de Lignossulfonatos.

Membrana	Aplicação	Material	MWCO (Da)	
NF	Nanofiltração	PAp e PSU	200 – 300	
NF270	Nanofiltração	PAp e PSU	200 – 300	

#### 5.2.1 Resultados de Fluxo de Permeado

A Tabela 19 mostra os resultados obtidos nos experimentos realizados para os fluxos de permeado de água pura antes e após os ensaios de Nanofiltração com a amostra e para o fluxo de permeado da amostra, relacionando também as variáveis e suas condições.

Tabela 19. Resultados de Fluxo de Permeado no Estudo de Recuperação de Lignossulfonatos.

Ensaio	Variáveis		FAP <sub>a</sub> (kg/m²h)	FPA (kg/m²h)	FAP <sub>d</sub> (kg/m²h)	RFP <sub>fap</sub> (%)
	Membrana	Pressão (bar)	•			
1	NF	18 ± 0,5	183,79 ± 35,92	1,44 ± 0,05	150,12 ± 30,64	18,32 ± 5,35
2	NF270	18 ± 0,5	293,67 ± 35,92	1,64 ± 0,05	175,03 ± 30,64	40,40 ± 5,35
3	NF	24 ± 0,5	342,26 ± 35,92	1,98 ± 0,05	160,12 ± 30,64	53,22 ± 5,35
4	NF270	24 ± 0,5	458,29 ± 35,92	2,63 ± 0,05	182,70 ± 30,64	60,13 ± 5,35
5	NF	18 ± 0,5	170,91 ± 35,92	1,31 ± 0,05	119,26 ± 30,64	30,22 ± 5,35
6	NF270	18 ± 0,5	373,21 ± 35,92	1,71 ± 0,05	186,03 ± 30,64	50,15 ± 5,35
7	NF	24 ± 0,5	328,41 ± 35,92	1,87 ± 0,05	182,99 ± 30,64	44,28 ± 5,35
8	NF270	24 ± 0,5	576,44 ± 35,92	2,62 ± 0,05	298,55 ± 30,64	48,21 ± 5,35

FAP<sub>a</sub> Fluxo de Água Pura antes da NF da amostra.

FPA Fluxo de Permeado da Amostra de Lignossulfonatos.

FAP<sub>d</sub> Fluxo de Água Pura depois da NF da amostra e lavagem com água.

RFP<sub>fap</sub> Redução de Fluxo de Permeado de água pura.

As Tabelas 20 e 21 apresentam os resultados dos efeitos e da análise de variância (ANOVA), respectivamente, para o fluxo de permeado de água pura antes da NF da amostra (FAP<sub>a</sub>), com intervalo de confiança de 95%.

Nos efeitos estimados para o FAP<sub>a</sub> (Tabela 20), as variáveis: tipo de membrana e pressão apresentaram significância estatística, com baixo valor de erro puro e valor de **p abaixo de 0,05**. A interação entre as variáveis não apresentou significância estatística.

Tabela 20. Valores dos efeitos das variáveis sobre o FAP<sub>a</sub>.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(4)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	340,87	17,96	18,98	0,00	291,01	390,74
(1) Membrana	169,06	35,92	4,71	0,01	69,33	268,79
(2) Pressão	170,96	35,92	4,76	0,01	71,23	270,68

Tabela 21. Análise de Variância (ANOVA) para o Fluxo de Permeado FAPa.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	115613,8	2	57806,9
Resíduos	10658,3	5	2131,7
Falta de ajuste	336,4	1	336,4
Erro puro	10321,9	4	2580,5
Total	126272,1	7	

<sup>%</sup> de variação explicada: 91,56%

As Tabelas 22 e 23 apresentam os resultados dos efeitos e da análise de variância (ANOVA), respectivamente, para **Fluxo de Permeado da Amostra de Lignossulfonatos (FPA)**, com intervalo de confiança de 95%.

Os efeitos estimados para o Fluxo de Permeado Fluxo de Permeado da Amostra de Lignossulfonatos (FPA) (Tabela 22) apresentaram significância estatística para as variáveis estudadas: tipo de membrana e pressão, com baixo valor de erro puro e valor de p abaixo de 0,05, como também para a interação entre as variáveis.

<sup>%</sup> máxima de variação explicável: 91,83%

Tabela 22. Valores dos efeitos das variáveis e suas interações sobre o FPA.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(4)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	1,9000	0,0231	82,4336	0,0000	1,8360	1,9640
(1) Membrana	0,5000	0,0461	10,8465	0,0004	0,3720	0,6280
(2) Pressão	0,7500	0,0461	16,2698	0,0001	0,6220	0,8780
(1) e (2)	0,2000	0,0461	4,3386	0,0123	0,0720	0,3280

Tabela 23. Análise de Variância (ANOVA) para o Fluxo de Permeado FPA.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1,6250	2	0,8125
Resíduos	0,0970	5	0,0194
Falta de ajuste	0,0800	1	0,0800
Erro puro	0,0170	4	0,0043
Total	1,7220	7	

% de variação explicada: 94,37%

% máxima de variação explicável: 99,01%

As Tabelas 24 e 25 apresentam os resultados dos efeitos e da análise de variância (ANOVA), respectivamente, para o **fluxo de permeado depois da NF da amostra de lignossulfonatos (FAP<sub>d</sub>)**, com intervalo de confiança de 95%.

Nos estudos dos efeitos estimados para  $FAP_d$  (Tabela 24), não houve significância estatística para as variáveis tipo de membrana e pressão, como também para a interação entre elas, com alto valor de erro puro e valor de  $\bf p$  acima de 0,05.

Tabela 24. Valores dos efeitos das variáveis e suas interações sobre o FAP<sub>d</sub>.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(4)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	181,85	15,32	11,87	0,00	139,32	224,38
(1) Membrana	57,46	30,64	1,88	0,13	-27,61	142,52
(2) Pressão	48,48	30,64	1,58	0,19	-36,58	133,54
(1) e (2)	11,62	30,64	0,38	0,72	-73,45	96,68

Tabela 25. Análise de Variância (ANOVA) para o Fluxo de Permeado FAP<sub>d</sub>.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	11302,77	2	5651,39
Resíduos	7778,62	5	1555,72
Falta de ajuste	269,82	1	269,82
Erro puro	7508,80	4	1877,20
Total	19081,39	7	

% de variação explicada: 59,23%

% máxima de variação explicável: 60,65%

As Tabelas 26 e 27 apresentam os resultados dos efeitos e da análise de variância (ANOVA), respectivamente, para o **redução de fluxo de permeado** (RFP<sub>fap</sub>), com intervalo de confiança de 95%.

Nos cálculos dos efeitos estimados para porcentagem de **redução de fluxo de permeado (RFP**<sub>fap</sub>) (Tabela 26), não houve significância estatística para a variável tipo de membrana e para a interação entre as variáveis, com alto valor de erro puro e valor de **p acima de 0,05**, enquanto que a variável pressão apresentou significância com valor de **p abaixo de 0,05**.

Tabela 26. Valores dos efeitos das variáveis sobre o RFP<sub>fap</sub>.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(4)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	43,12	2,68	16,11	0,00	35,68	50,55
(1) Membrana	13,21	5,35	2,47	0,07	-1,65	28,08
(2) Pressão	16,69	5,35	3,12	0,04	1,82	31,55

Tabela 27. Análise de Variância (ANOVA) para a RFP<sub>fap</sub>.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	906,08	2	453,04
Resíduos	350,79	5	70,16
Falta de ajuste	121,45	1	121,45
Erro puro	229,34	4	57,34
Total	1256,87	7	

<sup>%</sup> de variação explicada: 72,09%

As Tabelas 28, 29, 30 e 31 apresentam os resultados dos testes de significância estatística da regressão (razão  $MQ_R/MQ_r$ ) e dos testes de significância estatística da falta de ajuste (razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ ) para Fluxo de Permeado (FAP<sub>a</sub>), para Fluxo de Permeado (FAP<sub>d</sub>) e Redução de Fluxo de Permeado (RFP<sub>fap</sub>), respectivamente.

Tabela 28. Valores de Teste F para as Razões  $MQ_R/MQ_r$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  para FAP<sub>a</sub>.

Variável Fluxo	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>	Razão
Razão MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub>	27,12	19,30	$F_{calc}/F_{tab} = 1,41$
Razão MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub>	0,13	224,60	$F_{tab}/F_{calc} = 1727,69$

<sup>%</sup> máxima de variação explicável: 81,75%

Tabela 29. Valores de Teste F para as Razões  $MQ_R/MQ_r$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  para o FPA.

Variável Fluxo	F <sub>calc</sub>	$F_tab$	Razão
Razão MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub>	41,88	19,30	$F_{calc}/F_{tab} = 2,17$
Razão MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub>	18,60	224,60	$F_{tab}/F_{calc} = 12,08$

Tabela 30. Valores de Teste F para as Razões  $MQ_R/MQ_r$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  para FAP<sub>d</sub>.

Variável Fluxo	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>	Razão
Razão MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub>	3,63	19,30	$F_{calc}/F_{tab} = 0.19$
Razão MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub>	0,14	224,60	$F_{tab}/F_{calc} = 1604,29$

Tabela 31. Valores de Teste F para as Razões  $MQ_R/MQ_r$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  para RFP<sub>fap</sub>.

Variável Fluxo	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>	Razão
Razão MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub>	6,46	19,30	$F_{calc}/F_{tab} = 0.33$
Razão MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub>	2,12	224,60	$F_{tab}/F_{calc} = 105,94$

A análise de variância para o FAP $_a$  mostrou a boa representatividade estatística do modelo, mediante uma boa porcentagem de variação explicada, 91,56%, e boa porcentagem de variação explicável, 91,83%. Isto foi confirmado pelos resultados dos testes de significância estatística da regressão, testes F, ou seja, o valor da razão Média Quadrática da Regressão/Média Quadrática dos Resíduos (MQ $_R$ /MQ $_r$ ), Tabela 28, que apresentou razão de Distribuição F calculada / Distribuição F tabelada,  $F_{calc}$ / $F_{tab}$  = 1,41 para a variável resposta, ou seja,  $F_{calc}$  >  $F_{tab}$ . A validade do modelo também é confirmada pelos resultados de

significância estatística da falta de ajuste, teste F, sendo neste caso o valor da razão Média Quadrática da Falta de Ajuste/Média Quadrática do Erro Puro  $(MQ_{faj}/MQ_{ep})$ . O estudo apresentou razão  $F_{tab}/F_{calc}$  = 1727,69 para a variável resposta, ou seja,  $F_{calc} < F_{tab}$ .

Na análise de variância para o **FPA**, o resultado apresentou boa significância estatística do modelo, com porcentagem de variação explicada de 94,37% e porcentagem de variação explicável de 99,01%. Estes resultados foram confirmados pelo teste de significância estatística da regressão que apresentou razão de  $F_{calc}/F_{tab} = 2,17$  para a variável resposta, ou seja,  $F_{calc} > F_{tab}$ , e teste de significância estatística da falta de ajuste que apresentou razão  $F_{tab}/F_{calc} = 12,08$  para a variável resposta, ou seja,  $F_{calc} < F_{tab}$ , (Tabela 29).

Para o  $FAP_d$ , a análise de variância mostrou que o modelo não é representativo para este caso, sendo a porcentagem de variação explicada de 59,23%, enquanto que a porcentagem de variação explicável foi de 60,65%, valores muito baixos, e o teste de significância estatística da regressão não satisfaz a condição  $F_{calc} > F_{tab}$ , sendo  $F_{calc} = 3,63$  e o  $F_{tab} = 19,30$  (Tabela 30).

Na análise de variância do RFP<sub>fap</sub>, os resultados mostraram que o modelo também não é representativo para este caso, sendo a porcentagem de variação explicada de 72,09%, enquanto que a porcentagem de variação explicável foi de 81,75%, valores baixos, e o teste de significância estatística da regressão não satisfaz a condição  $F_{calc} > F_{tab}$ , sendo  $F_{calc} = 6,46$  e o  $F_{tab} = 19,30$  (Tabela 31).

A Figura 33 apresenta o gráfico de Pareto para um intervalo de confiança de 95% para o Fluxo de Permeado FAP<sub>a</sub>, onde se observa que os efeitos das variáveis estudadas, tipo de membrana e pressão, são significativos, sendo que a interação entre as duas variáveis não é significativa.

A Figura 34 apresenta o gráfico de Pareto para o Fluxo de Permeado da Amostra de Lignossulfonato, onde se observa que os efeitos das variáveis estudadas (tipo de membrana e pressão) são significativos, sendo que neste caso a interação entre as duas variáveis também é significativa.

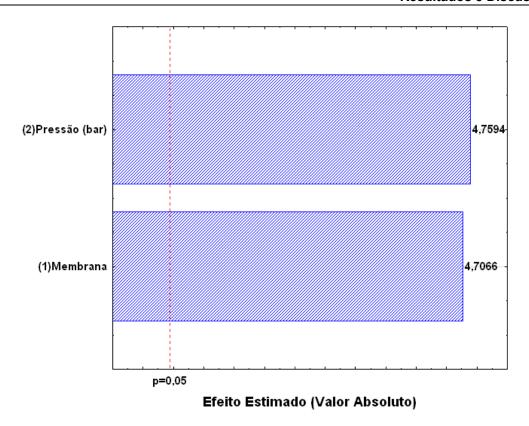


Figura 33. Gráfico de Pareto para o Fluxo de Permeado FAPa.

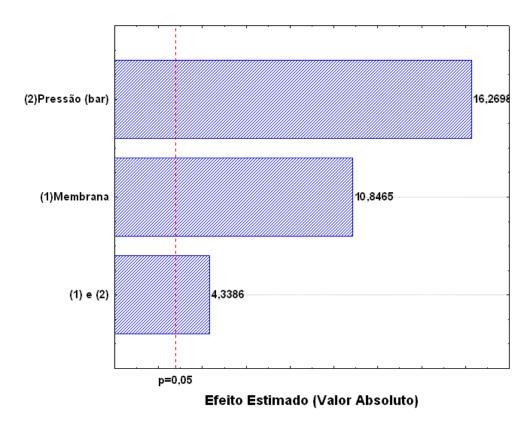


Figura 34. Gráfico de Pareto para o Fluxo de Permeado FPA.

O Fluxo de Permeado FAP<sub>d</sub> não apresentou significância estatística para as variáveis estudadas, como atestaram os dados da análise de variância, que também são apresentados no gráfico de Pareto da Figura 35.

A Redução de Fluxo de Permeado RFPfap apresentou significância estatística somente para a variável pressão, embora o modelo não seja significativo, como mostra a Figura 36.

As Figuras 37 e 38 apresentam as Superfícies de Resposta para o Fluxos de Permeados FAP<sub>a</sub> e FPA, respectivamente, em função das variáveis: tipo de membrana e pressão. Observa-se que o FAP<sub>a</sub> e o fluxo de permeado FPA apresentam um máximo quando as duas variáveis estão em seus níveis máximos, ou seja, membrana NF270 e pressão de 24 bar, decaindo quando observados os níveis inferiores das variáveis.

Os gráficos de Valores Preditos versus Valores Observados para os Fluxos de Permeado FAP<sub>a</sub> e FPA, apresentados respectivamente nas Figuras 39 e 40, mostram o bom ajuste dos dados ao modelo proposto, confirmando a significância estatística do modelo linear aplicado, o que possibilita a verificação das variáveis significativas no processo: tipo de membrana e pressão.

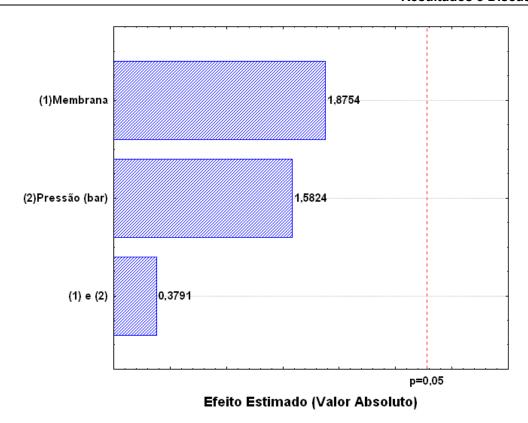


Figura 35. Gráfico de Pareto para o Fluxo de Permeado FAP<sub>d</sub>.

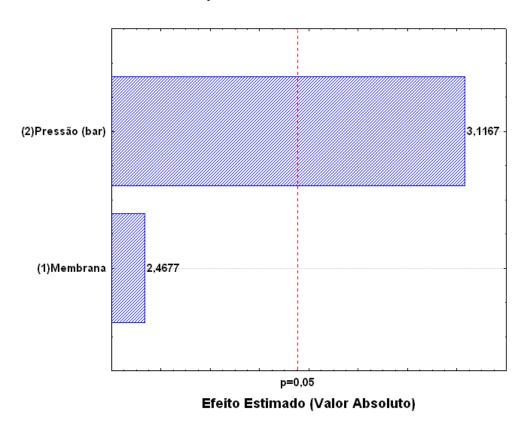


Figura 36. Gráfico de Pareto para a Redução de Fluxo de Permeado RFP<sub>fap</sub>.

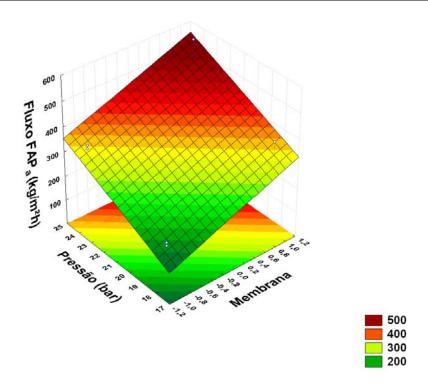


Figura 37. Superfície de Resposta para Fluxo de Permeado FAP<sub>a</sub> em função das variáveis: Tipo de Membrana e Pressão.

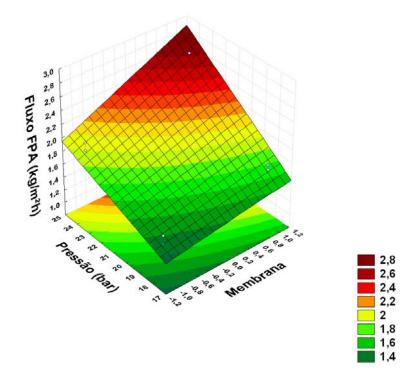


Figura 38. Superfície de Resposta para o Fluxo de Permeado FPA em função das variáveis: Tipo de Membrana e Pressão.

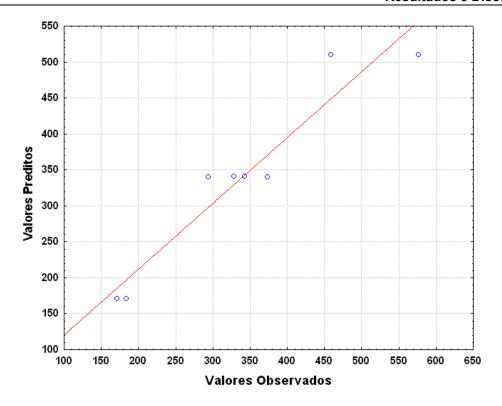


Figura 39. Gráfico dos Valores Preditos versus Valores Observados para o Fluxo de Permeado FAP<sub>a</sub>.

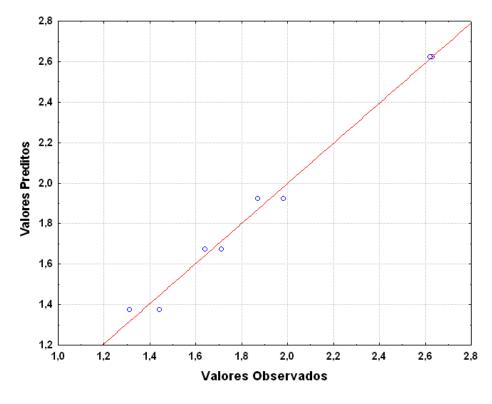


Figura 40. Gráfico dos Valores Preditos versus Valores Observados para o Fluxo de Permeado FPA.

A partir dos coeficientes de regressão foi possível obter os modelos para o Fluxo de Permeado FAP<sub>a</sub> e Fluxo de Permeado da Amostra de Lignossulfonatos (FPA) com as variáveis codificadas, Equações 7 e 8, respectivamente. A partir do modelo é possível estimar valores para o FAP<sub>a</sub> e o fluxo de permeado da amostra nos intervalos de níveis das variáveis estudadas:

$$\hat{\mathbf{y}} = 340,87 + 84,53x_1 + 85,48x_2 \tag{7}$$

$$\hat{y} = 1,900 + 0,250x_1 + 0,375x_2 + 0,100x_1x_2 \tag{8}$$

onde  $x_1$  é a variável tipo de membrana e  $x_2$  é a variável pressão.

As Figuras 41 e 42 mostram os gráficos de Fluxo de Permeado da Amostra de Lignossulfonatos (FPA), em relação ao tempo de processo de 6h e de 96h, respectivamente. Nestes gráficos pode-se verificar o declínio do fluxo de permeado em função do tempo, devido a fatores que afetam o fluxo de permeado, como a polarização por concentração, fenômeno estabelecido nos momentos iniciais do processo de NF e principalmente a colmatagem e o *fouling*, que causam a obstrução mecânica e a deposição parcialmente irreversível de partículas retidas, o que foi confirmado pelo Estudo da Redução de Fluxo de Permeado de Água Pura realizado, que mostrou para a membrana NF270, utilizada no ensaio 4, uma redução de até 60,13% como mostra o gráfico da Figura 43.

Através dos dados de **Redução de Fluxo de Permeado de Água Pura** (%) apresentados no gráfico da Figura 43, verifica-se que a membrana NF270 foi a que sofreu maior redução percentual de fluxo após a NF das amostras de lignossulfonatos em relação ao fluxo de permeado de água pura da membrana virgem. Isto se deve ao fato de que a membrana NF270 apresentou maior permeabilidade em relação à membrana NF, sofrendo maior redução percentual de fluxo devido possivelmente à obstrução por *fouling*.

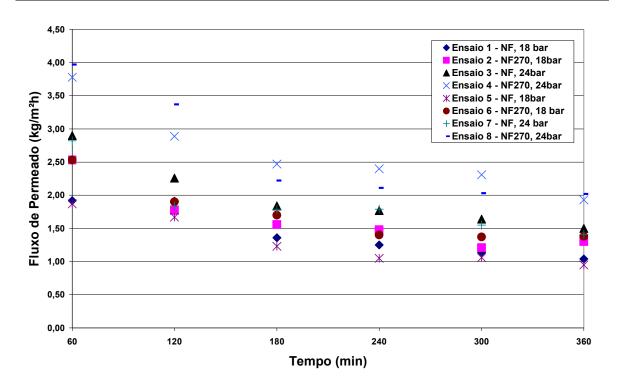


Figura 41. Gráfico de Fluxo de Permeado da Amostra de Lignossulfonato obtido nas primeiras 6h de ensaio.

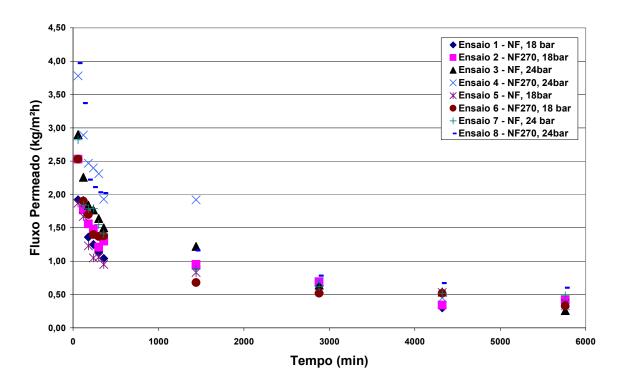


Figura 42. Gráfico de Fluxo de Permeado da Amostra de Lignossulfonato, 96h de ensaio.

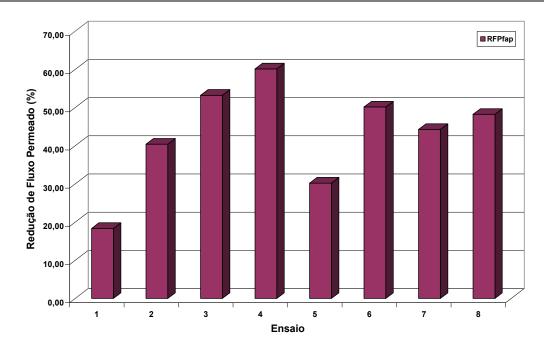


Figura 43. Gráfico de Redução de Fluxo de Permeado de Água Pura (RFP<sub>fap</sub>). Ensaios: 1- NF, 18bar; 2- NF270, 18bar; 3- NF, 24bar; 4- NF270, 24bar; 5- NF, 18bar; 6- NF270, 18bar; 7- NF, 24bar; 8- NF270, 24bar.

Os fluxos de permeado obtidos nos ensaios de nanofiltração de **fluxo perpendicular** realizados podem ser considerados muito baixos para uma aplicação economicamente viável, levando em conta a ordem de grandeza dos volumes que devem ser tratados, mas deve-se salientar que operações industriais são realizadas em instalações com **fluxo tangencial** que deve minimizar o efeito da camada de polarização e do *foulig*, aumentando significativamente o fluxo de permeado. Os dados de fluxo de permeado disponíveis para operações semelhantes se referem a escoamento tangencial da alimentação e, portanto não podem ser comparados.

## 5.2.2 Morfologia das Membranas NF e NF270

As fotomicrografias para caracterização da superfície das membranas foram realizadas com magnitude de 30000 vezes, tanto para a membrana NF, Figura 44, quanto para a membrana NF270, Figura 45. As fotomicrografias apresentaram uma superfície (camada de pele filtrante) densa, livre de poros visíveis. Nas fotomicrografias das seções transversais das membranas NF e NF270, obtidas em magnitude de 2000 vezes, respectivamente apresentadas nas Figuras 46 e 47, foi possível identificar uma estrutura assimétrica, com fina camada superficial de pele filtrante, e subestrutura de característica esponjosa e de macrocavidades, que exerce papel de sustentação mecânica da estrutura das membranas.

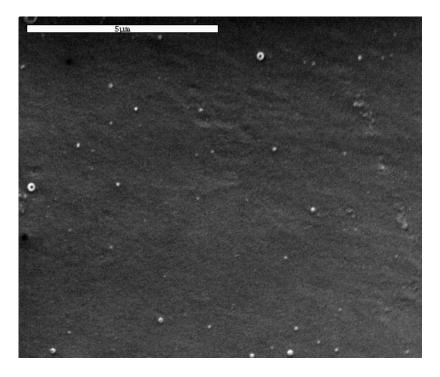


Figura 44. Fotomicrografia da superfície da membrana NF, amostra virgem, aumentada 30000 vezes.

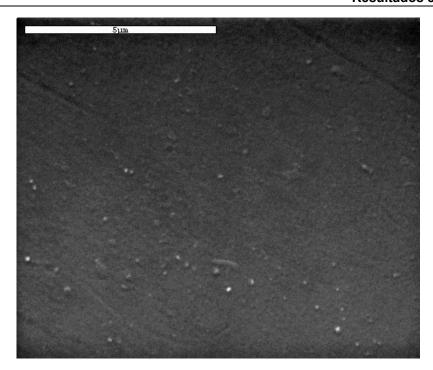


Figura 45. Fotomicrografia da superfície da membrana NF270, amostra virgem, aumentada 30000 vezes.

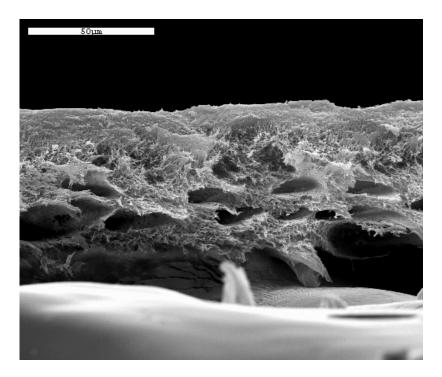


Figura 46. Fotomicrografia da fratura da membrana NF, seção transversal, aumentada 2000 vezes.

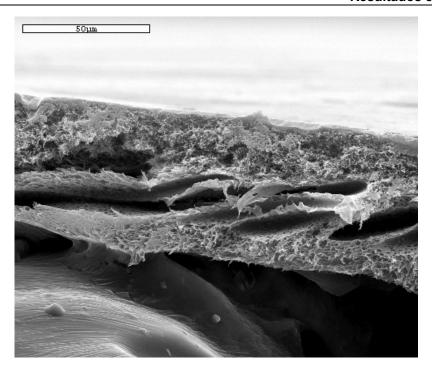


Figura 47. Fotomicrografia da fratura da membrana NF270, seção transversal, aumentada 2000 vezes.

# 5.2.3 Retenção de Sólidos Totais

A Tabela 32 mostra os resultados obtidos para sólidos totais na amostra inicial  $(ST_A)$ , no retentado  $(ST_R)$  e no permeado  $(ST_P)$ , como também a percentagem de retenção de sólidos totais  $(R_{ST})$ , relacionando as variáveis e suas condições.

Tabela 32. Resultados de Sólidos Totais e de Retenção baseada nos Sólidos Totais, R<sub>ST</sub> (%), nos Ensaios de Nanofiltração.

Ensaio	Variáveis		Sólidos	Sólidos Totais		
	Membrana	Pressão (bar)	ST <sub>R</sub> (%)	ST <sub>P</sub> (%)	R <sub>ST</sub> (%)	
1	NF	18 ± 0,5	8,12 ± 0,31	4,65 ± 0,61	33,48 ± 8,70	
2	NF270	18 ± 0,5	8,15 ± 0,31	5,52 ± 0,61	21,03 ± 8,70	
3	NF	24 ± 0,5	8,47 ± 0,31	4,70 ± 0,61	32,76 ± 8,70	
4	NF270	24 ± 0,5	9,08 ± 0,31	5,28 ± 0,61	24,46 ± 8,70	
5	NF	18 ± 0,5	8,06 ± 0,31	3,37 ± 0,61	51,79 ± 8,70	
6	NF270	18 ± 0,5	8,84 ± 0,31	3,46 ± 0,61	50,50 ± 8,70	
7	NF	24 ± 0,5	8,08 ± 0,31	4,55 ± 0,61	34,91 ± 8,70	
8	NF270	24 ± 0,5	8,11 ± 0,31	5,40 ± 0,61	22,75 ± 8,70	
Alime	Alimentação ST <sub>A</sub> (		(%)	6,99	± 0,23	

Através dos dados apresentados na Tabela 32 e no gráfico de Sólidos Totais, Figura 48, verificou-se que o ensaio 4 apresentou a maior porcentagem de sólidos totais no retentado, 9,08%. Com relação ao permeado, os ensaios 5 e 6 apresentaram as menores porcentagens de sólidos totais, 3,37 % e 3,46%, respectivamente, e apresentando, conseqüentemente, as maiores porcentagens de retenção de sólidos totais, 51,79% e 50,50%, respectivamente, em relação à alimentação, valores estatisticamente idênticos, considerando-se o erro associado.

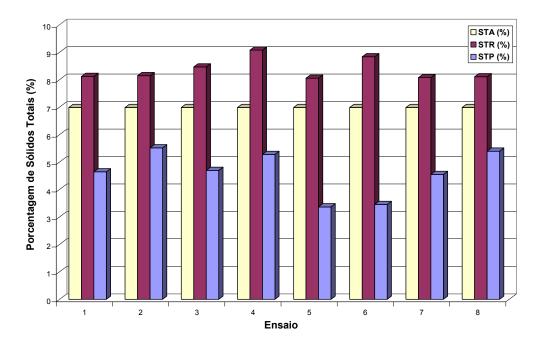


Figura 48. Gráfico de Sólidos Totais na Alimentação, Retentado e Permeado.

As Tabelas 33, 34 e 35 apresentam os resultados dos efeitos das variáveis independentes sobre as variáveis de resposta  $ST_R$ ,  $ST_P$  e  $R_{ST}$ , respectivamente, com intervalo de confiança de 95%.

Tabela 33. Valores dos efeitos das variáveis sobre o ST<sub>R</sub>.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(4)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	8,36	0,16	53,35	0,00	7,93	8,80
(1) Membrana	0,36	0,31	1,16	0,31	-0,51	1,23
(2) Pressão	0,14	0,31	0,45	0,67	-0,73	1,01

Tabela 34. Valores dos efeitos das variáveis sobre o ST<sub>P</sub>.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(4)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	4,62	0,30	15,18	0,00	3,77	5,46
(1) Membrana	0,60	0,61	0,98	0,38	-1,09	2,29
(2) Pressão	0,73	0,61	1,20	0,29	-0,96	2,42

Tabela 35. Valores dos efeitos das variáveis sobre o R<sub>ST</sub>.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(4)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	33,96	4,35	7,81	0,00	21,88	46,04
(1) Membrana	-8,55	8,70	-0,98	0,38	-32,71	15,61
(2) Pressão	-10,48	8,70	-1,20	0,29	-34,64	13,68

Os resultados dos efeitos estimados para  $ST_R$ ,  $ST_P$  e  $R_{ST}$  não apresentaram significância estatística para as variáveis testadas, com alto valor de erro puro e valor de p acima de 0,05.

As Tabelas 36, 37 e 38 apresentam os resultados da análise de variância (ANOVA) para resposta  $ST_R$ ,  $ST_P$  e  $R_{ST}$ , respectivamente, com intervalo de confiança de 95%.

Tabela 36. Análise de Variância (ANOVA) para ST<sub>R</sub>.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,3034	2	0,1517
Resíduos	0,7900	5	0,1580
Falta de ajuste	0,0036	1	0,0036
Erro puro	0,7864	4	0,1966
Total	1,0934	7	

% de variação explicada: 13,88%

% máxima de variação explicável: 28,08%

Tabela 37. Análise de Variância (ANOVA) para ST<sub>P</sub>.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1,787124	2	0,893562
Resíduos	2,987063	5	0,597413
Falta de ajuste	0,027613	1	0,027613
Erro puro	2,959450	4	0,739863
Total	4,774187	7	

% de variação explicada: 18,72%

% máxima de variação explicável: 38,01%

Tabela 38. Análise de Variância (ANOVA) para R<sub>ST</sub>.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	365,8658	2	182,9329
Resíduos	611,2866	5	122,2573
Falta de ajuste	5,6448	1	5,6448
Erro puro	605,6418	4	151,4105
Total	977,1524	7	

% de variação explicada: 18,72%

% máxima de variação explicável: 38,02%

A análise de variância mostrou que o modelo não foi representativo para os itens avaliados,  $ST_R$ ,  $ST_P$  e  $R_{ST}$ , não sendo as variáveis estudadas, tipo de membrana e pressão, significativas (Tabelas 36, 37 e 38, respectivamente). A porcentagem de variação explicada apresentou valores de 13,88%; 18,72%; 18,72% para  $ST_R$ ,  $ST_P$  e  $R_{ST}$ , respectivamente. A porcentagem de variação explicável apresentou valores de 28,08%; 38,01%; 38,02% para  $ST_R$ ,  $ST_P$  e  $R_{ST}$ , respectivamente.

A Figura 49 mostra o Gráfico de Retenção de Sólidos Totais, com destaque para as retenções de 51,79% para o ensaio 5 e 50,50% para o ensaio 6, ambos realizados com pressão de 18 bar, porém, o ensaio 5 foi realizado com membrana NF e o ensaio 6 com membrana NF270, não apresentando diferença estatística entre eles. Estes resultados diferem dos ensaios 1 e 2, duplicatas dos ensaios 5 e 6, respectivamente, que apresentaram uma diferença pronunciada de retenção entre ambos, 33,48% de retenção para o ensaio 1 e 21,03% para o ensaio 2. Para os ensaios com pressão de 24 bar, o melhor desempenho recaiu para os ensaios realizados com membrana NF, ensaios 3 e 7, com retenções de 32,76% e 34,91%, respectivamente, se comparados aos ensaios com membranas NF270, ensaios 4 e 8, com retenções de 24.46% e 22.75%, respectivamente. Tais resultados podem ter sido influenciados pela possível heterogeneidade das membranas usadas, já que a área usada em cada experimento é pequena (15,9 cm<sup>2</sup>). No geral o desempenho da membrana NF em termos de retenção foi superior ao da membrana NF270 nas duas pressões utilizadas, com o consequente melhor desempenho da membrana NF270 em termos de fluxo de permeado.

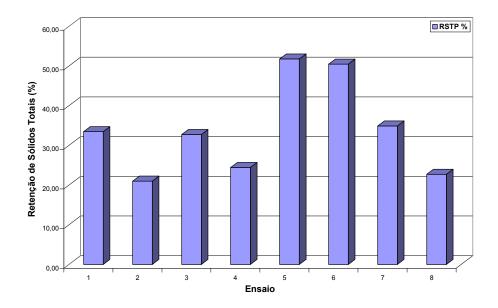


Figura 49. Gráfico de Porcentagem de Retenção de Sólidos Totais. Ensaios: 1- NF, 18bar; 2- NF270, 18bar; 3- NF, 24bar; 4- NF270, 24bar; 5- NF, 18bar; 6- NF270, 18bar; 7- NF, 24bar; 8- NF270, 24bar.

### 5.2.4 Retenção baseada na Absorbância UV-VIS

A Tabela 39 apresenta os resultados obtidos de absorbância UV em 280 nm para as amostras de retentado ( $AB_R$ ) e permeado ( $AB_R$ ), como também a porcentagem de retenção baseada na absorbância UV em 280 nm ( $R_{AB}$ ), relacionando ainda as variáveis e suas condições.

Através dos resultados de pôde-se verificar uma boa retenção, R<sub>AB</sub>, da ordem de 76% em média para os ensaios. Entre as membranas utilizadas, a membrana NF foi a que apresentou os melhores resultados, com retenção média em torno de 82%, com melhores resultados para os ensaios 5 e 7, com porcentagens de retenção de 84,26% e 83,04%, respectivamente, sendo estes realizados a diferentes pressões, 18 e 24 bar. A análise das médias dos ensaios em duplicata com membrana NF revelou um melhor desempenho para pressão em nível superior, 24 bar, ensaios 3 e 7, com retenção média de 82,51%, em relação aos ensaios com pressão em nível inferior, 18 bar, ensaios 1 e 5, com retenção média de 81,30%.

Tabela 39. Resultados de Absorbância UV em 280 nm e de Retenção baseada na Absorbância (R<sub>AB</sub>) nos Ensaios de Nanofiltração.

Ensaio	Vari	áveis	Absorbância l	JV-VIS 280 nm	Retenção
	Membrana	Pressão (bar)	Retentado AB <sub>R</sub>	Permeado AB <sub>P</sub>	R <sub>AB</sub> (%)
1	NF	18 ± 0,5	0,3997	0,1248	78,33 ± 2,59
2	NF270	18 ± 0,5	0,4144	0,1577	72,61 ± 2,59
3	NF	24 ± 0,5	0,4454	0,1038	81,97 ± 2,59
4	NF270	$24 \pm 0.5$	0,4356	0,1569	72,76 ± 2,59
5	NF	18 ± 0,5	0,4015	0,0907	84,26 ± 2,59
6	NF270	18 ± 0,5	0,4328	0,2023	64,87 ± 2,59
7	NF	$24 \pm 0.5$	0,3755	0,0977	83,04 ± 2,59
8	NF270	24 ± 0,5	0,3936	0,1762	69,41 ± 2,59
Alimentação, AB <sub>A</sub> Absor		bância UV-VIS em	280 nm	0,5758	

Para a membrana NF270 a retenção média ficou em torno de 70%, com melhor resultado para o ensaio 4, com porcentagem de retenção de 72,76%; para as variáveis em seus níveis superiores, membrana NF270 e pressão 24 bar.

A membrana NF apresentou uma retenção média 12% superior a retenção da membrana NF270.

As Tabelas 40 e 41 apresentam os resultados dos efeitos das variáveis independentes sobre a variável resposta Retenção de Lignossulfonatos e análise de variância (ANOVA), respectivamente, com intervalo de confiança de 95%.

Tabela 40. Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Retenção (R<sub>AB</sub>).

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(4)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	75,9063	1,2957	58,5848	0,000001	72,5036	79,5036
(1) Membrana	-11,9875	2,5913	-4,6260	0,0098	-19,1822	-4,7928
(2) Pressão	1,7775	2,5913	0,6859	0,5304	-5,4172	8,9722

Tabela 41. Análise de Variância (ANOVA) para Retenção (R<sub>AB</sub>).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	293,7194	2	146,8597
Resíduos	54,3640	5	10,8728
Falta de ajuste	0,6441	1	0,6441
Erro puro	53,7199	4	13,4300
Total	348,0834	7	

<sup>%</sup> de variação explicada: 84,38%

<sup>%</sup> máxima de variação explicável: 84,57%

Para os efeitos estimados para a Retenção de Lignossulfonatos, a variável tipo de membrana apresentou significância estatística, com baixo erro puro e valor de p abaixo de 0,05, a variável pressão e a interação entre as variáveis não apresentaram significância estatística, apresentando alto valor de desvio padrão (erro puro) e altos valores de p (Tabela 40).

A análise de variância dos resultados (Tabela 40) não apresentou um resultado satisfatório de significância estatística para o modelo adotado, com porcentagem de variação explicada de 84,38% e porcentagem máxima de variação explicável de 84,57%. O teste F de significância estatística confirmou a falta de ajuste para o modelo adotado, Tabela 42, com  $F_{calc} < F_{tab}$  para a razão  $MQ_R/MQ_r$ , condição inversa a necessária para que ocorra a validação do modelo.

Tabela 42. Valores de Teste F para as Razões  $MQ_R/MQ_r$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  para Retenção ( $R_{AB}$ ).

Variável Retenção	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>	Razão
Razão MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub>	13,51	19,30	$F_{calc}/F_{tab} = 0.70$
Razão MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub>	0,05	224,60	$F_{tab}/F_{calc} = 4492$

A Figura 50 apresenta o gráfico de Pareto para Retenção de Lignossulfonatos, onde se verifica que a variável tipo de membrana apresentou significância estatística, o que não ocorreu para a variável pressão.

A Figura 51 apresenta a Superfície de Resposta para Retenção de Lignossulfonatos, e através de sua análise verificou-se uma boa retenção, independente da pressão utilizada nos ensaios, para a membrana NF, e a menor retenção para a membrana NF270, também independente da pressão. Com isto pôde-se definir as principais características de cada membrana, maior retenção e menor fluxo de permeado para a membrana NF e menor retenção e maior fluxo de permeado para a membrana NF270, como era esperado visto tais parâmetros serem normalmente inversamente proporcionais.

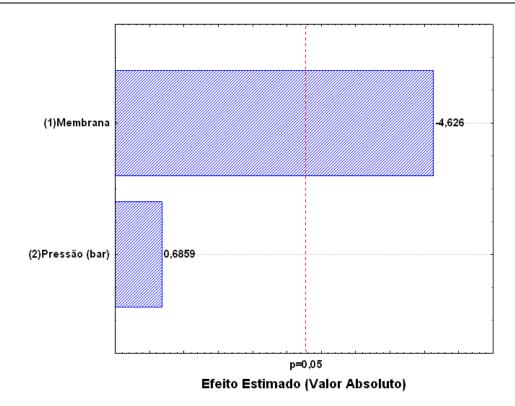


Figura 50. Gráfico de Pareto para Retenção baseada na Absorbância (RAB).

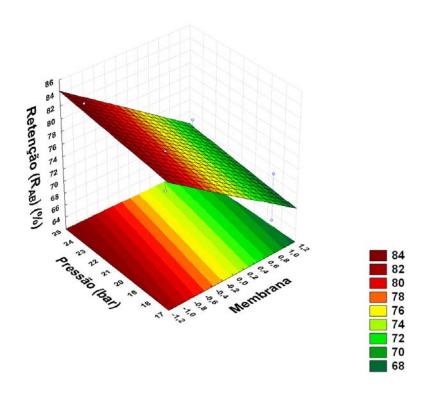


Figura 51. Superfície de Resposta para Retenção baseada na Absorbância (R<sub>AB</sub>) em função das variáveis: Tipo de Membrana e Pressão.

A Figura 52 apresenta o gráfico de porcentagem de Retenção de Lignossulfonatos, onde diferenciam-se claramente os ensaios com maior retenção, membrana NF, ensaios 1, 3, 5 e 7, em relação aos ensaios realizados com membrana NF270, ensaios 2, 4, 6 e 8.

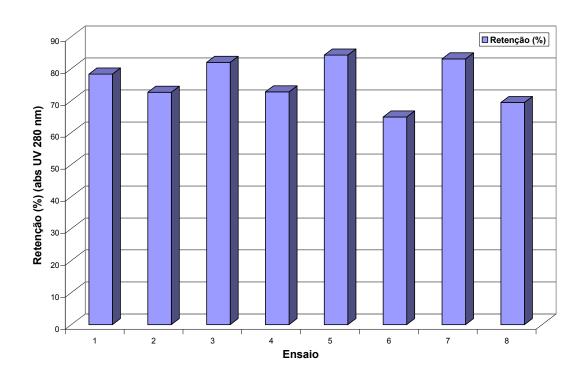


Figura 52. Gráfico de Retenção baseada na Absorbância (R<sub>AB</sub>). Ensaios: 1- NF, 18bar; 2- NF270, 18bar; 3- NF, 24bar; 4- NF270, 24bar; 5- NF, 18bar; 6- NF270, 18bar; 7- NF, 24bar; 8- NF270, 24bar.

## 5.2.5 Resultados de Massa Molar Média nos Ensaios com Lignossulfonatos

Para a análise dos resultados dos ensaios foi utilizado um planejamento fatorial 2º completo, com 2 variáveis e 2 níveis cada variável, em duplicata, onde as variáveis estudadas foram: tipo de membrana e pressão.

A Tabela 43 mostra os resultados obtidos para Massa Molar Ponderal Média  $(\overline{M}_{\scriptscriptstyle W})$ , Massa Molar Numérica Média  $(\overline{M}_{\scriptscriptstyle n})$  e Polidispersividade  $(\overline{M}_{\scriptscriptstyle W}/\overline{M}_{\scriptscriptstyle n})$  nos experimentos de nanofiltração, para alimentação, retentado e permeado.

Os valores de  $\overline{M}_{w}$ ,  $\overline{M}_{n}$ e a  $\overline{M}_{w}/\overline{M}_{n}$  de cada ensaio, no retentado e no permeado, estão apresentados na Tabela 43 e foram obtidos a partir dos cromatogramas com detector Índice de Refração (IR), mostrados respectivamente nas Figuras 53 e 54.

A partir dos dados pôde-se verificar que para o lignossulfonato no retentado, os menores valores registrados para  $\overline{M}_w$  (2007) e  $\overline{M}_n$  (1111) ocorreram para o ensaio 1, com as variáveis em nível inferior (membrana NF e pressão 18 bar), com  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  em um valor médio, 1,86. Os maiores valores de  $\overline{M}_w$  (2327) e  $\overline{M}_n$  (1192) para o lignossulfonato no retentado ocorreram no ensaio 6, como também a maior  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ , 1,95; indicando maior distribuição de massas molares na amostra, nas condições do ensaio, membrana NF270 e pressão 18 bar. No geral a distribuição de massa molar do retentado dada pela polidispersividade, foi semelhante à da alimentação.

Os resultados de  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  para o lignossulfonato no permeado (Tabela 43), mostraram correspondência com os resultados no retentado. Os maiores valores de massa molar também foram registrados para o ensaio 6, com  $\overline{M}_w$  = 1043,  $\overline{M}_n$  = 824 e  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  = 1,26. A distribuição de massa molar dos lignossulfonatos foi mais estreita para o permeado, em relação à distribuição apresentada na alimentação e no retentado, mostrando que para ambas as membranas a massa molar média de corte se situou por volta de 1000 g/mol.

Tabela 43. Resultados de Massa Molar Média no Retentado, no Permeado e na Alimentação – Índice de Refração.

Ensaio	Ensaio Variáveis				Reten	tado					Perm	eado		
	Membrana	Pressão	Lig	nossulf	onatos		Açúca	res	Ligi	nossul	fonatos	Açúcares		
		(bar)	$\overline{M}_{\scriptscriptstyle W}$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_{w}/\overline{M}_{n}$	$\overline{M}_{\scriptscriptstyle W}$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_{w}/\overline{M}_{n}$	$\overline{M}_{\scriptscriptstyle W}$	$\overline{M}_{\scriptscriptstyle n}$	$\overline{M}_{\scriptscriptstyle W}$ / $\overline{M}_{\scriptscriptstyle n}$	$\overline{M}_{\scriptscriptstyle W}$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_{\scriptscriptstyle W}$ / $\overline{M}_{\scriptscriptstyle n}$
1	NF	18 ± 0,5	2007	1111	1,86	241	222	1,08	964	776	1,24	235	219	1,07
2	NF270	18 ± 0,5	2024	1148	1,76	230	213	1,08	973	797	1,22	228	212	1,07
3	NF	24 ± 0,5	2113	1157	1,82	239	221	1,08	934	746	1,25	235	217	1,08
4	NF270	24 ± 0,5	2140	1182	1,81	236	219	1,08	1001	809	1,24	232	216	1,07
5	NF	18 ± 0,5	2025	1131	1,79	239	222	1,08	969	789	1,23	225	211	1,07
6	NF270	18 ± 0,5	2327	1192	1,95	240	223	1,08	1043	824	1,26	235	219	1,07
7	NF	24 ± 0,5	2049	1127	1,82	236	219	1,08	922	761	1,21	228	213	1,07
8	NF270	24 ± 0,5	2156	1160	1,86	234	217	1,07	1031	821	1,26	233	218	1,07
	Alimentação	)			$\overline{M}_{\scriptscriptstyle W}$			$\overline{M}_n$				$\overline{M}_{\scriptscriptstyle W}$	$/\overline{M}_n$	
L	ignossulfona	tos		1	994			1096	6			1,	85	
	Açúcares			2	239			224 1,07						

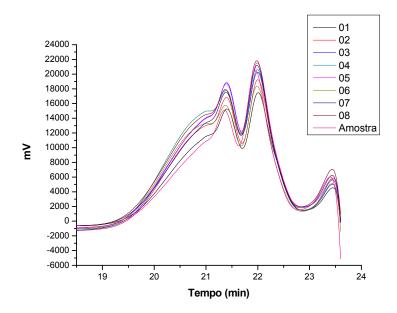


Figura 53. Cromatograma de Massa Molar Média para Lignossulfonato (IR) no Retentado.

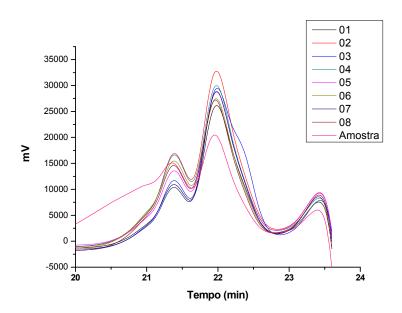


Figura 54. Cromatograma de Massa Molar Média para Lignossulfonato (IR) no Permeado.

O valor médio de  $\overline{M}_w$  para o lignossulfonato no permeado foi de 980 g/mol, havendo uma redução de 47% em relação à média obtida para o  $\overline{M}_w$  de lignossulfonato no retentado, 2105 g/mol.

Para os açúcares, os valores de  $\overline{M}_{w}$ ,  $\overline{M}_{n}$  e  $\overline{M}_{w}/\overline{M}_{n}$  apresentados foram muito próximos, tanto para o retentado quanto para o permeado (Tabela 43), em relação aos verificados na alimentação, com polidispersividade muito baixa, indicando estreita distribuição de massas molares e que não houve retenção dos açúcares por nanofiltração.

A análise estatística dos resultados revelou que não houve significância estatística para as variáveis estudadas, tipo de membrana e pressão, na análise de Massa Molar Média de lignossulfonatos e açúcares, tanto no retentado quanto no permeado, exceto para o caso de  $\overline{M}_n$  de lignossulfonatos no permeado, cujos resultados são apresentados a seguir.

A Tabela 44 apresenta os resultados dos efeitos estimados para o  $\overline{M}_n$  de Lignossulfonatos no Permeado que mostra que a variável tipo de membrana apresentou significância estatística, com erro puro (desvio padrão) em torno de 20% do valor do efeito para a variável e **p com valor abaixo de 0,05**.

A variável pressão e a interação entre as duas variáveis não apresentaram significância estatística, com alto valor de erro puro em relação ao efeito e alto valor de p.

A análise de variância dos resultados (Tabela 45) não apresentou um resultado satisfatório de significância estatística para o modelo adotado, com porcentagem de variação explicada de 78,28% e porcentagem máxima de variação explicável de 88,48%. O teste F de significância estatística confirmou a falta de ajuste para o modelo adotado, Tabela 46, com  $F_{calc} < F_{tab}$  para a razão  $MQ_R/MQ_r$ , condição inversa a necessária para que ocorra a validação do modelo.

Tabela 44. Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta  $\overline{M}_n$  de Lignossulfonatos no Permeado.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(4)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	790,3750	4,4494	177,6376	0,0000	778,0216	802,7284
(1) Membrana	44,7500	8,8987	5,0288	0,0073	20,0431	69,4569
(2) Pressão	-12,2500	8,8987	-1,3766	0,2407	-36,9569	12,4569
(1) e (2)	16,7500	8,8987	1,8823	0,1329	-7,9569	41,4569

Tabela 45. Análise de Variância (ANOVA) para  $\overline{M}_{\scriptscriptstyle n}$  de Lignossulfonatos no Permeado.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	4305,250	2	2152,625
Resíduos	1194,625	5	238,925
Falta de ajuste	561,125	1	561,125
Erro puro	633,500	4	158,375
Total	5499,875	7	

<sup>%</sup> de variação explicada: 78,28%

Tabela 46. Valores de Teste F para as Razões  $MQ_R/MQ_r$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  para  $\overline{M}_n$  de Lignossulfonatos no Permeado.

Variável $\overline{M}_{\scriptscriptstyle n}$	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>	Razão
Razão MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub>	9,01	19,30	$F_{calc}/F_{tab} = 0,47$
Razão MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub>	3,54	224,60	$F_{tab}/F_{calc} = 63,45$

<sup>%</sup> máxima de variação explicável: 88,48%

As Figuras 55 e 56 apresentam os Gráficos de Pareto e Superfície de Resposta para  $\overline{M}_n$  de Lignossulfonatos no Permeado, respectivamente. No Gráfico de Pareto pôde-se verificar que somente a variável tipo de membrana apresentou significância estatística e a Superfície de Resposta possibilitou verificar que houve um aumento de  $\overline{M}_n$  para as condições de nível superior, membrana NF270 e pressão 24 bar, com  $\overline{M}_n$  = 815, para a média dos ensaios 4 e 8, enquanto que para membrana NF ocorreram os menores valores para  $\overline{M}_n$ , com média de 783 g/mol para os ensaios 1 e 5 (18 bar) e média de 753 g/mol para os ensaios 3 e 7 (24 bar), sendo, portanto necessário se trabalhar com a membrana NF para uma maior eficiência na separação. O uso de uma pressão maior para a membrana NF270 parece ter aumentado a permeação de cadeias de massa molar mais alta, afetando o  $\overline{M}_n$  de forma mais importante que o  $\overline{M}_w$  que tem um valor maior.

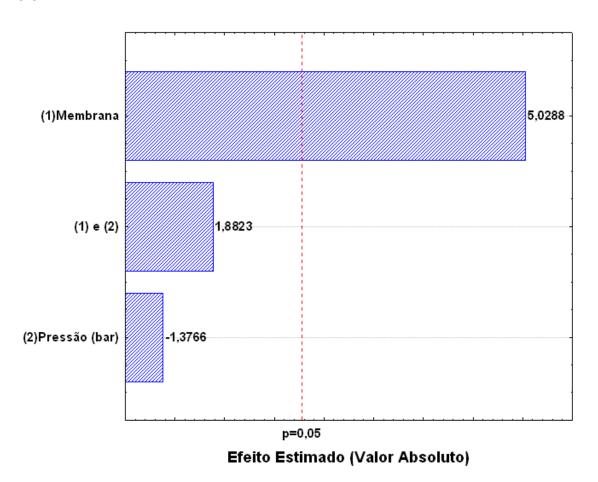


Figura 55. Gráfico de Pareto para  $\overline{M}_{\scriptscriptstyle n}$  de Lignossulfonatos no Permeado.

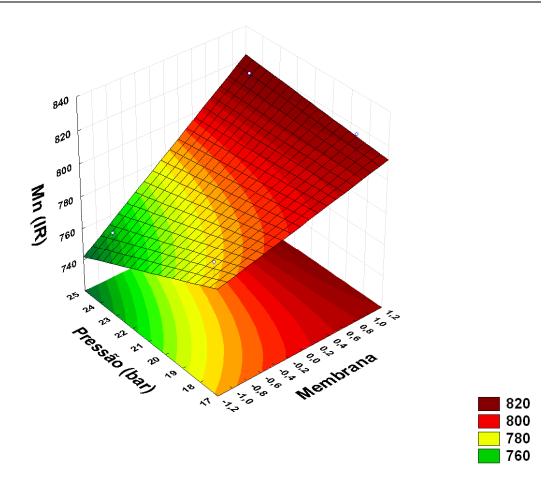


Figura 56. Superfície de Resposta para  $\overline{M}_n$  de Lignossulfonatos no Permeado em função das variáveis: Tipo de Membrana e Pressão.

#### 5.2.6 Resultados de Conteúdo Iônico

A Tabela 47 apresenta os resultados das análises de conteúdo iônico, envolvendo condutividade e pH, na amostra, no retentado e no permeado.

Tabela 47. Resultados de Conteúdo Iônico para a Amostra, Retentado e Permeado nos Ensaios de Nanofiltração.

Ensaio	Tipo de	Pressão	Rete	ntado	Perm	neado	
	Membrana	(bar)	σ (mS/cm)	рН	σ (mS/cm)	рН	
1	NF	18 ± 0,5	21,3 ± 0,1	7,45 ± 0,01	17,4 ± 0,1	7,82 ± 0,01	
2	NF270	18 ± 0,5	20,8 ± 0,1	$7,08 \pm 0,01$	18,5 ± 0,1	7,74 ± 0,01	
3	NF	24 ± 0,5	21,2 ± 0,1	7,35 ± 0,01	14,0 ± 0,1	7,78 ± 0,01	
4	NF270	24 ± 0,5	20,9 ± 0,1	7,44 ± 0,01	18,2 ± 0,1	7,84 ± 0,01	
5	NF	18 ± 0,5	20,6 ± 0,1	$7,39 \pm 0,01$	12,8 ± 0,1	7,86 ± 0,01	
6	NF270	18 ± 0,5	20,6 ± 0,1	7,37 ± 0,01	18,7 ± 0,1	7,75 ± 0,01	
7	NF	24 ± 0,5	20,9 ± 0,1	$7,35 \pm 0,01$	16,2 ± 0,1	7,88 ± 0,01	
8	NF270	24 ± 0,5	20,9 ± 0,1	7,39 ± 0,01	16,4 ± 0,1	7,75 ± 0,01	
	Alimentação		σ (m	σ (mS/cm)		рН	
			19,7 ± 0,1		7,79 :	± 0,01	

σ condutividade

A Tabela 48 apresenta os resultados dos efeitos estimados para a condutividade no Retentado, apenas a média apresentou significância estatística, com baixo erro puro e valor de p abaixo de 0,05, todas as variáveis testadas e a interação entre elas não apresentaram significância estatística, apresentando alto valor de desvio padrão (erro puro) e altos valores de p.

A análise de variância dos resultados (Tabela 49) também mostrou que não houve significância estatística para o modelo adotado, apresentando baixa porcentagem de variação explicada, 28,41%. Isto foi confirmado pelo teste F de significância estatística, Tabela 50, que apresentou  $F_{calc}$  <  $F_{tab}$  para a razão  $MQ_R/MQ_r$ , condição inversa a necessária para que haja significância estatística.

Tabela 48. Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta Condutividade, no Retentado.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(4)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	20,90	0,10	212,34	0,00	20,63	21,17
(1) Membrana	-0,20	0,20	-1,02	0,37	-0,75	0,35
(2) Pressão	0,15	0,20	0,76	0,49	-0,40	0,70
(1) e (2)	0,05	0,20	0,25	0,81	-0,50	0,60

Tabela 49. Análise de Variância (ANOVA) para Condutividade no Retentado.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,1250	2	0,0625
Resíduos	0,3150	5	0,0630
Falta de ajuste	0,0050	1	0,0050
Erro puro	0,3100	4	0,0775
Total	0,4400	7	

<sup>%</sup> de variação explicada: 28,41%

Tabela 50. Valores de Teste F para as Razões  $MQ_R/MQ_r$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  para Condutividade no Retentado.

Variável σ	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>	Razão
Razão MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub>	0,99	19,30	$F_{calc}/F_{tab} = 0.05$
Razão MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub>	0,07	224,60	$F_{tab}/F_{calc} = 3208,57$

<sup>%</sup> máxima de variação explicável: 29,55%

As Tabelas 51, 52 e 53 apresentam os resultados dos efeitos estimados, da análise de variância e de teste F, respectivamente, para o pH no Retentado. Neste caso também se verificou que somente a média apresentou significância estatística, apresentando baixos valores de erro puro (desvio padrão) e p, as variáveis testadas e sua interação apresentaram altos valores de erro puro e de p (Tabela 51). Os resultados foram confirmados pela análise de variância, que apresentou baixa porcentagem de variação explicada, 16,55% (Tabela 52). Este resultado foi confirmado pelo teste F, que apresentou  $F_{calc} < F_{tab}$  para a razão  $MQ_R/MQ_r$ , condição inversa a necessária para que haja significância estatística (Tabela 53).

Tabela 51. Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável resposta pH, no Retentado.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(4)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	7,35	0,04	195,85	0,00	7,25	7,46
(1) Membrana	-0,07	0,08	-0,87	0,44	-0,27	0,14
(2) Pressão	0,06	0,08	0,80	0,47	-0,15	0,27
(1) e (2)	0,13	0,08	1,73	0,16	-0,08	0,34

Tabela 52. Análise de Variância (ANOVA) para pH no Retentado.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,0157	2	0,0078
Resíduos	0,0789	5	0,0158
Falta de ajuste	0,0338	1	0,0338
Erro puro	0,0451	4	0,0113
Total	0,0946	7	

<sup>%</sup> de variação explicada: 16,55%

<sup>%</sup> máxima de variação explicável: 52,30%

Tabela 53. Valores de Teste F para as Razões  $MQ_R/MQ_r$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  para pH no Retentado.

Variável pH	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>	Razão
Razão MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub>	0,50	19,30	$F_{calc}/F_{tab} = 0.03$
Razão MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub>	3,00	224,60	$F_{tab}/F_{calc} = 74,87$

Na análise das amostras de Permeado, não houve significância estatística para a condutividade, como mostram os resultados dos efeitos estimados, Tabela 54, apenas a média apresentou baixos valores de erro puro (desvio padrão) e p, as variáveis testadas e sua interação apresentaram alto valor de erro puro e p (acima de 0,05). Este resultado foi confirmado pela análise de variância (Tabela 56), que apresentou baixa porcentagem de variação explicada, 52,46%, e pelo teste F, que apresentou  $F_{calc} < F_{tab}$  para a razão  $MQ_R/MQ_r$ , condição inversa a necessária para que haja significância estatística (Tabela 55).

Tabela 54. Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável reposta Condutividade, no Permeado.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(4)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	16,53	0,68	24,43	0,00	14,65	18,40
(1) Membrana	2,85	1,35	2,11	0,10	-0,91	6,61
(2) Pressão	-0,65	1,35	-0,48	0,66	-4,41	3,11
(1) e (2)	-0,65	1,35	-0,48	0,66	-4,41	3,11

Tabela 55. Valores de Teste F para as Razões MQ<sub>R</sub>/MQ<sub>r</sub> e MQ<sub>faj</sub>/MQ<sub>ep</sub> para Condutividade no Permeado.

Variável σ	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>	Razão
Razão MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub>	2,76	19,30	$F_{calc}/F_{tab} = 0,14$
Razão MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub>	0,23	224,60	$F_{tab}/F_{calc} = 976,52$

Tabela 56. Análise de Variância (ANOVA) para Condutividade no Permeado.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	17,09	2	8,55
Resíduos	15,49	5	3,10
Falta de ajuste	0,85	1	0,85
Erro puro	14,64	4	3,66
Total	32,58	7	

% de variação explicada: 52,46%

% máxima de variação explicável: 55,06%

As Tabelas 57, 58 e 59 apresentam os resultados dos efeitos estimados, da análise de variância e de teste F, respectivamente, para o pH no Permeado. Os efeitos das variáveis testadas e suas interações apresentaram altos valores de erro puro e de p (acima de 0,05; Tabela 57). Os resultados foram confirmados pela análise de variância (Tabela 58), que apresentou baixa porcentagem de variação explicada, 44,15%. Este resultado foi confirmado pelo teste F, que apresentou F<sub>calc</sub> < F<sub>tab</sub> para a razão MQ<sub>R</sub>/MQ<sub>r</sub>, condição inversa a necessária para que haja significância estatística (Tabela 59).

Tabela 57. Valores dos Efeitos Principais das variáveis independentes na variável reposta pH, no Permeado.

Fator	Efeitos	Erro Puro	t(4)	р	L.C. (-95%)	L.C. (+95%)
Média	7,80	0,02	443,60	0,00	7,75	7,85
(1) Membrana	-0,07	0,04	-1,85	0,14	-0,16	0,03
(2) Pressão	0,02	0,04	0,57	0,60	-0,08	0,12
(1) e (2)	0,03	0,04	0,85	0,44	-0,07	0,13

Tabela 58. Análise de Variância (ANOVA) para pH no Permeado.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	N° de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,0093	2	0,0046
Resíduos	0,0117	5	0,0023
Falta de ajuste	0,0018	1	0,0018
Erro puro	0,0099	4	0,0025
Total	0,0210	7	

% de variação explicada: 44,15%

% máxima de variação explicável: 57,04%

Tabela 59. Valores de Teste F para as Razões  $MQ_R/MQ_r$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  para pH no Permeado.

Variável pH	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>	Razão
Razão MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub>	1,98	19,30	$F_{calc}/F_{tab} = 0,10$
Razão MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub>	0,73	224,60	$F_{tab}/F_{calc} = 307,67$

As Figuras 57 e 58 apresentam os gráficos de condutividade e pH na alimentação, no permeado e no retentado, respectivamente. Ao verificar a Tabela 47 e o Gráfico de Condutividade, Figura 57, pôde-se perceber que houve um pequeno acréscimo nos valores de condutividade do retentado em relação à alimentação, 6% em média, com o maior valor de condutividade, 21,3 mS/cm, apresentado no ensaio 1, este realizado com as variáveis tipo de membrana e pressão em seus níveis inferiores. Com relação ao pH, ao analisar os dados da Tabela 47 e do Gráfico de pH, Figura 58, verificou-se um pequeno decréscimo em relação à alimentação, decréscimo médio de 5%, com menor valor registrado no ensaio 2, pH 7,08. Este comportamento de condutividade e pH no retentado se explica pelo aumento da concentração de íons do sal bissulfito utilizados no processo de polpação da madeira, aumentando a condutividade da solução de retentado, e pelo aumento de concentração, retenção, do ácido lignossulfônico

(lignossulfonato) formado no processo de polpação, que propiciou uma pequena alteração, queda, dos valores pH.

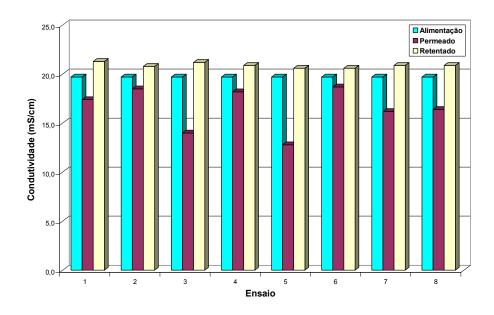


Figura 57. Gráfico de Condutividade, na Alimentação, no Permeado e no Retentado.

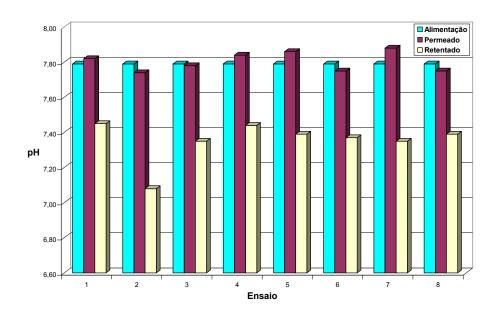


Figura 58. Gráfico de pH, na Alimentação, no Permeado e no Retentado.

Para o pH, os valores apresentados na Tabela 47 e na Figura 58 revelaram que para o permeado o pH permaneceu equivalente ao da amostra em natura, enquanto que a condutividade apresentou um decréscimo médio de 16% em relação à alimentação, com o menor valor apresentado no ensaio 5, 12,8 mS/cm, este realizado com as variáveis tipo de membrana e pressão em seus níveis inferiores, membrana NF e pressão de 18 bar. Isto se deve pela redução da concentração das espécies iônicas presentes na amostra em relação à alimentação, através do processo de nanofiltração, reduzindo com isto a condutividade do meio.

# 5.2.7 Estudo da Influência da Área Perfurada da Placa-Suporte no Fluxo de Permeado da Amostra

No estudo de permeabilidade à água e permeabilidade hidráulica, onde se estudou o efeito das variáveis: tipo de membrana, pressão e do tipo de placa (área perfurada), foi comprovada a influência da porcentagem de área perfurada da placa-suporte metálica em relação à área total filtrante da membrana. Neste estudo foram realizados somente ensaios com água pura destilada. A partir dos resultados obtidos foi selecionada a base 03, placa-suporte com área perfurada de 6,94 cm² (43,7% de área perfurada em relação à área total filtrante da membrana de 15,90 cm²) para os trabalhos no estudo de recuperação de lignossulfonatos de baixa massa molar, por apresentar os melhores resultados de fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica, permanecendo fixo este parâmetro.

Com intuito de verificar o comportamento do fluxo de permeado da amostra em relação à área perfurada da placa-suporte, foram realizados ensaios de 6 horas de duração com as três bases confeccionadas, Tabela 60, com as demais condições de ensaio fixas: membrana NF270, pressão 24 bar, temperatura 45°C e agitação magnética padronizada. O tipo de membrana e a pressão utilizada foram selecionados com base nos resultados do estudo de recuperação de lignossulfonatos, sendo estas as condições que apresentaram os valores máximos de fluxo de permeado da amostra.

Os resultados dos ensaios revelaram que o fluxo de permeado para a amostra segue o mesmo comportamento que o fluxo de permeado de água pura em relação à área total perfurada da placa suporte, como mostra os resultados apresentados na Tabela 60 e no gráfico de fluxo de permeado, Figura 59.

A Base 03 apresentou um fluxo de permeado médio de 2,62 kg/m²h, 29,01% maior que o fluxo médio da Base 02, de 1,86 kg/m²h, e 33,97% maior que o fluxo médio da Base 01, de 1,73 kg/m²h.

Tabela 60. Resultados de Fluxo de Permeado da Amostra para diferentes tipos de Placa-Suporte (Área Perfurada).

Área perfurada	FI	Fluxo de Permeado (kg/m²h)				
(cm²)	4,02 ± 0,01	5,50 ± 0,01	6,94 ± 0,01			
(%)	25,3 ± 0,1	36,5 ± 0,1	43,7 ± 0,1			
Tempo (min)	Base 01	Base 02	Base 03			
60	3,34 ± 0,01	3,57 ± 0,01	3,97 ± 0,01			
120	1,70 ± 0,01	1,75 ± 0,01	3,37 ± 0,01			
180	1,65 ± 0,01	1,53 ± 0,01	2,22 ± 0,01			
240	1,42 ± 0,01	1,52 ± 0,01	2,11 ± 0,01			
300	1,22 ± 0,01	1,45 ± 0,01	2,03 ± 0,01			
360	1,04 ± 0,01	1,37 ± 0,01	2,02 ± 0,01			
Média	1,73 ± 0,01	1,86 ± 0,01	2,62 ± 0,01			

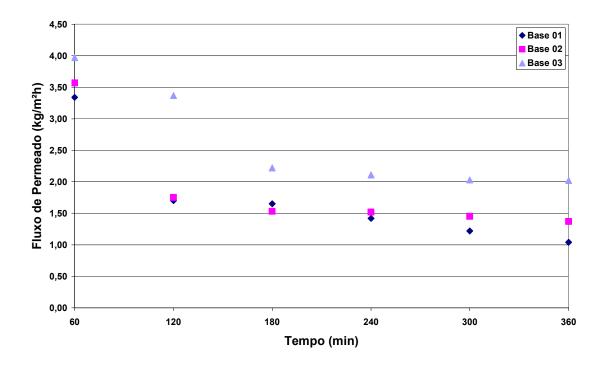


Figura 59. Gráfico de Fluxo de Permeado da Amostra para diferentes tipos de Placa-Suporte Metálica (Área Perfurada).

## 6 CONCLUSÕES

O estudo preliminar da Permeabilidade à Água e Permeabilidade Hidráulica mostrou que para o intervalo de valores dos parâmetros (pressão, tipo de membrana e de placa) utilizados há influência da porcentagem de área perfurada da placa-suporte metálica no fluxo de permeado obtido, concluindo-se que quanto maior a área perfurada da placa-suporte, maiores o fluxo de permeado e a permeabilidade hidráulica obtidos. Os melhores resultados de fluxo de permeado e permeabilidade hidráulica foram alcançados com todas as variáveis em nível superior: pressão 21 bar, membrana DL e base 03 (com 43,7% de área perfurada). Um aumento de 42% na área perfurada (base 03 em relação à base 01) apresentou um aumento de 25% no fluxo de permeado de água e na permeabilidade hidráulica, razão pela qual a base 03 foi escolhida para a realização dos ensaios com as amostras de lignossulfonatos.

Em estudo posterior realizado com a amostra de lignossulfonato, as melhores condições de operação determinadas (membrana NF270 e 24bar) e os três tipos de base disponíveis, mostrou o mesmo comportamento observado no estudo com água pura. O ensaio realizado com a base 03 apresentou um fluxo de permeado médio de 2,62 kg/m²h, 29,01% maior que o fluxo médio apresentado pela base 02, de 1,86 kg/m²h e 33,97% maior que o fluxo médio apresentado pela base 01, de 1,73 kg/m²h. Tais resultados confirmam a influência da área total perfurada da placa suporte nos resultados de fluxo de permeado e a importância do conhecimento deste parâmetro na comparação de resultados obtidos em trabalhos de diferentes pesquisadores, usando célula de fluxo perpendicular.

No estudo de Recuperação de Lignossulfonatos no intervalo de valores dos parâmetros utilizados concluiu-se que:

 As variáveis tipo de membrana e pressão influenciam positivamente o fluxo de permeado de água pura antes da NF da amostra, FAP<sub>a</sub>, sendo o melhor resultado de 576,44 kg/m²h de fluxo de permeado de água observado para as variáveis em seus níveis superiores, membrana NF270 e pressão 24 bar;

- Para o fluxo de permeado da amostra os resultados apresentaram a mesma correlação que para o fluxo de permeado FAP<sub>a</sub>, com efeito positivo para as variáveis estudadas, com melhor resultado em seus níveis superiores (membrana NF270 e pressão 24 bar), com a obtenção de 2,63 kg/m²h de fluxo permeado da amostra. Concluiu-se que a membrana NF270 apresenta maior permeabilidade que a membrana NF, em todas as condições de ensaio;
- Para os ensaios com água pura e membrana virgem as variáveis apresentaram significância equivalente, enquanto que para os ensaios com amostra a variável pressão apresentou maior significância que a variável tipo de membrana, possivelmente devido aos fenômenos de polarização por concentração e Fouling;
- A % Redução de Fluxo de Permeado de Água Pura após o ensaio com a amostra (maior valor observado de 60,13%) foi mais importante para os ensaios onde maiores fluxos de amostra foram obtidos, possivelmente devido ao fenômeno de Fouling;
- Na análise Retenção (%) baseada nos sólidos totais, a membrana NF apresentou em média dos ensaios os melhores resultados, com 51,79% de retenção em relação à alimentação, como já esperado visto esta membrana proporcionar menores fluxos de permeado que a NF270 e estes parâmetros serem normalmente inversamente proporcionais. A Retenção (%) baseada nos sólidos totais não apresentou significância estatística, não sendo possível estabelecer tendências para este caso;
- Na análise Retenção (%) baseada na absorbância UV em 280 nm para lignossulfonato na amostra, pôde-se concluir que as membranas utilizadas foram eficientes na retenção de lignossulfonatos, com retenção média de 76% para os ensaios, no permeado. A membrana NF apresentou os melhores resultados, em concordância com os resultados de Retenção (%) baseada nos sólidos totais, com porcentagem de retenção máxima de 84,26%;

- Na análise de Massa Molar Média de Lignossulfonatos pôde-se concluir que houve fracionamento das macromoléculas de lignossulfonato presentes na amostra, com as frações de maior massa molar retidas pelas membranas, porém com aumento da distribuição de massa molar, como mostrou o aumento da polidispersividade no retentado. As frações presentes no permeado apresentaram  $\overline{M}_{w}$  por volta de 1000 g/mol, abaixo dos valores apresentados pela alimentação e pelo retentado, em torno de 2000 g/mol, com distribuição das massas molar mais estreita conforme atestado pela polidispersividade mais próxima de 1. Com relação aos açúcares, não houve diferença significativa de massa molar entre as amostras de alimentação, retentado e permeado, com estreita faixa de distribuição de massas molares, confirmada pela baixa polidispersividade, sendo necessária uma análise quantitativa de açúcares para atestar a seletividade das membranas em relação aos mesmos;
- A análise de conteúdo iônico não revelou significância estatística para as variáveis estudadas, tipo de membrana e pressão, para os resultados obtidos nas amostras de retentado e permeado. Estes resultados apresentaram pequena diferença para os dados de condutividade e pH em relação à alimentação, com aumento da condutividade e redução de pH. No permeado, não houve alteração do pH em relação à alimentação, enquanto que a condutividade apresentou redução média de 16% em relação à alimentação, podendo-se concluir que as membranas apresentaram baixa seletividade em relação às espécies iônicas presentes na amostra.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar estudo de nanofiltração utilizando as membranas comerciais em sistema de escoamento tangencial para a minimização da polarização por concentração e *fouling*. Verificar também, através deste estudo, a influência da área total perfurada do suporte para membrana em relação à área total filtrante em sistema de escoamento tangencial, caso sejam usadas membranas planas suportadas por placas perfuradas.

Realizar estudo utilizando membranas comerciais de diferentes fabricantes para comparação de desempenho (exemplo: membranas Dow e membranas GE Osmonics).

Realizar estudo de modificação de superfície em membranas comerciais para aumento de seletividade e eficiência de fluxo de permeado.

Preparar e caracterizar membranas de nanofiltração em laboratório para estudo em sistema de escoamento tangencial.

Realizar análise quantitativa dos açúcares nas amostras para avaliar a seletividade das membranas em relação a estas espécies e estudar seu possível aproveitamento.

Realizar análise térmica das amostras de lignossulfonatos para determinar propriedades como a Tg.

Realizar estudos para a aplicação de lignossulfonatos com massa molar da ordem de 2000 g/mol e 1000 g/mol, respectivamente.

# 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKOUM, O.; JAFFRIM, M. Y.; DING, L. H.; FRAPPART, M. Treatment of dairy process waters using a vibrating filtration system and NF and RO membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 235, p. 111-122, 2004.

ALEXY, P.; KOŠÍKOVÁ, B.; PODSTRÁNSKA, G. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties. *Polymer*, v. 41, n. 13, p. 4901-4908, 2000.

ALONSO, M. V.; OLIET, M.; RODRÍGUEZ, F.; GARCÍA, J.; GILARRANZ, M. A.; RODRÍGUEZ, J. J. Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins. *Bioresource Technology*, v. 96, n. 9, p. 1013-1018, 2005.

AMARAL, I. O. G.; PERES, L.; ZBOROWISK SOBRINHO, L.; CASSOLA, L. S. Aplicação da ultrafiltração com membrana mineral na recuperação de poli (álcool vinílico) de efluente modelo, típico da indústria têxtil. In: *IV Congresso Ibero Americano em Ciência e Tecnologia de Membranas*, Florianópolis, 2003.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.* 2. ed. Campinas, SP, Editora da Unicamp, 2003.

BARROS, S. T. D. Clarificação dos sucos de acerola e abacaxi por ultrafiltração: Modelagem e simulação do fluxo de permeado e determinação dos mecanismos de fouling. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2002. Tese (Doutorado).

BASSETTI, F. J. *Preparação, caracterização* e *aplicação* de *membranas poliméricas microporosas assimétricas.* Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2002. Tese (Doutorado).

BAUMBERGER, S.; LAPIERRE, C.; MONTIES, B.; LOURDIN, D.; COLONNA, P. Preparation and properties of thermally moulded and cast lignosulfonates-starch blends. *Industrial Crops and Products*, v. 6, n. 3-4, p. 253-258, 1997.

BENAR, P.; GONÇALVES, A. R.; MANDELLI, D.; SCHUCHARDT, U. Eucalyptus organosolv lignins: study of the hydroxymethylation and use in resols. *Bioresource Technology*, v. 68, n. 1, p. 11-16, 1999.

BENAR, P. Ligninas acetosolv e formacell de eucalipto e de bagaço de cana: isolamento, fracionamento, caracterização e uso como componente de resinas fenólicas do tipo resol. Campinas: Instituto de Química, Unicamp, 1996. Tese (Doutorado).

BOTTOLI, C. B.; JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, C. H. Cromatografia líquida de alta eficiência. In: CANEVAROLO, S. V. (Ed.). *Técnicas de caracterização de polímeros.* São Paulo, SP, Artiliber Editora, 2003. p. 95-115.

CAMARGO, F. A. *Obtenção, caracterização* e estudo de biodegradação de blendas de poli (3-hidroxibutirato-co-valerato)/(PHBV) com lignina de bagaço de cana de açúcar. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2003, Dissertação (Mestrado).

CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.* São Paulo, SP, Artliber Editora, 2002.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook.** University of Illinois-Urbana, USA. CRC Press, 1998.

CORRADINI, E.; PINEDA, E. A. G.; HECHENLEITNER, A. A. W. Lignin-poly (vinyl alcohol) blends studied by thermal analysis. *Polymer Degradation and Stability*, v. 66, n. 2, p. 199-208, 1999.

Dow Liquid Separations - Filmtec Membranes - Product Information. Disponível em <a href="http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh\_0350/09002f1380350393.pdf?filepatheliquidseps/pdfs/noreg/609-00204.pdf&fromPage=GetDoc">h=liquidseps/pdfs/noreg/609-00204.pdf&fromPage=GetDoc</a>>, acesso em: 30 de ago. de 2007.

EL-GAMMAL, A.; KAMEL, Z.; ADEEB, Z.; HELMY, S. M. Biodegradation of lignocellulosic substances and production of sugars and lignin degradation intermediates by four selected microbial strains. *Polymer Degradation and Stability*, v. 61, p. 535-542, 1998.

FREDHEIM, G. E.; CHRISTENSEN, B. E. Polyelectrolyte complexes: interactions between lignosulfonate and chitosan. *Biomacromolecules*, v. 4, p. 232-239, 2003.

GE Osmonics Product Information. Disponível em < <a href="http://www.gewater.com">http://www.gewater.com</a>>, acesso em: 30 ago. de 2005.

GLASSER, W. G.; BARNETT, C. A.; MULLER, P. C.; SARKANEN, K. V. The chemistry of several movel bioconversion lignins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 31, n. 5, p. 921-930, 1983.

GONÇALVES, A. R. *Obtenção de insumos químicos e farmacêuticos a partir da lignina hidrolítica de eucalipto.* Campinas: Instituto de Química, Unicamp, 1991. Tese (Mestrado).

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de separação com membranas.* Rio de Janeiro, RJ, E-papers, 2006.

HUANG, G.; SHI, J. X.; LANGRISH, T. A. G. A new pulping process for wheat straw to reduce problems with the discharge of black liquor. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2829-2835, 2007

HUANG, J.; ZHANG, L.; CHEN, F. Effects of lignin as a filler on properties of soy protein plastics. I. Lignosulfonate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 88, p. 3284-3290, 2003.

KADLA, J. F.; KUBO, S. Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin-synthetic polymer blends. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 35, n. 3, p. 395-400, 2004.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. *Química da Madeira*. Manual Didático. 3. Ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2005.

KOŠÍKOVÁ, B.; ĎURIŠ, M.; DEMIANOVÁ, V. Conversion of lignin biopolymer into surface-active derivatives. *European Polymer Journal*, v. 36, p. 1209-1212, 2000.

KOŠÍKOVÁ, B.; GREGOROVÁ, A.; OSVALD, A.; KRAJČOVIČOVÁ, J. Role of lignin filler in stabilization of natural rubber-based composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, p. 1226-1231, 2007.

KRAMÁROVÁ, Z.; ALEXY, P.; CHODÁK, I.; ŠPIRK, E.; HUDEC, I.; KOŠÍKOVÁ, B.; GREGOROVÁ, A.; ŠÚRI, P.; FERANC, J.; BUGAJ, P.; ĎURAČKA, M. Biopolymers as fillers for rubber blends. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 18, p. 135-140, 2007.

KUBO, S.; KADLA, J. F. Poly (ethylene oxide)/organosolv lignin blends: relationship between thermal properties, chemical structure, and blend behavior. *Macromolecules*, v. 37, n. 18, p. 6904-6911, 2004.

LAVEZO, A. E. *Estudo da minimização do custo de um processo de separação de misturas gasosas multicomponentes através da membrana de fibra oca.* Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2006. Dissertação (Mestrado).

MÄNTTÄRI, M.; NYSTRÖM, M. A new promising membrane for water treatment in the paper industry. In: *IMSTEC 03: The Fifth International Membrane Science & Technology Conference*, 2003.

MÄNTTÄRI, M.; NYSTRÖM, M. Ultrafiltration and nanofiltration in the pulp and paper industry using cross-rotational (CR) filters. *Water Science and Technology*, v. 50, n. 3, p. 229-238, 2004.

MÄNTTÄRI, M.; PEKURI, T.; NYSTRÖM, M. NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry. *Journal of Membrane Science*, v. 242, p. 107-116, 2004.

MATSUSHITA, Y.; YASUDA, S. Preparation and evaluation of lignosulfonates as a dispersant for gypsum paste from acid hydrolysis lignin. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 465-470, 2005.

Melbar Produtos de Lignina Ltda. Disponível em < <a href="http://www.melbar.com.br">http://www.melbar.com.br</a>>, acesso em: 21 jun. de 2007.

MORAIS, L. C.; CURVELO, A. A. S.; ZAMBON, M. D. Thermoplastic starch-lignosulfonate blends. 1. Factorial planning as a tool for elucidating new data from high performance size-exclusion chromatography and mechanical tests. *Carbohydrate Polymers*, v. 62, n. 2, p. 104-112, 2005.

NADIF, A.; HUNKELER, D.; KÄUPER, P. Sulfur-free lignins from alkaline pulping tested in mortar for use as mortar additives. *Bioresource Technology*, v. 84, p. 49-55, 2002.

NUORTILA-JOKINEN, J.; MÄNTTÄRI, M.; HUUHILO, T.; KALLIOINEN, M.; NYSTRÖM, M. Water circuit closure with membrane technology in the pulp and paper industry. *Water Science and Technology*, v. 50, n. 3, p. 217-227, 2004.

NYSTRÖM, M.; BUTYLINA, S.; PLATT, S. NF retention and critical flux of small hydrophilic/hydrophobic molecules. *Membrane Technology*, v. 2004, n. 10, p. 5-8, 2004.

OLIVEIRA, E. H. P.; PERES, L.; LAPOLLI, F. R. Development of nanofiltration asymmetric membranes for the treatment of textile effluents from dyeing operations. In: *World Polymer Congress – Macro 2006 – 41<sup>st</sup> International Symposium on Macromolecules Proceedings*, Rio de Janeiro, Brazil, 2006.

OLIVEIRA, E. H.; PERES, L.; LAPOLLI, F. R. Estudo da compactação de membranas assimétricas de poliamida-imida (PAI) submetidas ao processo de nanofiltração a diferentes pressões. In: *VI Congresso Íbero-Americano em Ciências e Tecnologia de Membrana*, Campina Grande, Brasil, 2007.

POUTEU, C.; BAUMBERGER, S.; CATHALA, B.; DOLE, P. Lignin-polymer blends: evaluation of compatibility by image analysis. *Comptes Rendus Biologies*, v. 327, n. 9-10, p. 935-943, 2004.

RIBEIRO, A. P. B. *Recuperação de solvente em miscelas óleo de soja/hexano utilizando tecnologia de membranas.* Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, 2005. Dissertação (Mestrado).

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos.* Campinas, SP, Casa do Pão Editora, 2005.

ROHELLA, R. S.; SAHOO, N.; PAUL, S. C.; CHOUDHURY, S.; CHAKRAVORTTY, V. Thermal studies on isolated and purified lignin. *Thermochimica Acta*, v. 287, p. 131-138, 1996.

SANTOS, H. F. Análise conformacional de modelos de lignina. *Química Nova*, v. 24, n. 4, p. 480-490, 2001.

SFORÇA, M. L. *Membranas poliméricas preparadas a partir de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.* Campinas: Instituto de Química, Unicamp, 1999. Tese (Doutorado).

SILVA, A. F. *Preparação, caracterização e aplicação de membranas de poli* (fluoreto de vinilideno) para a redução de cor de efluente têxtil modelo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 2004. Dissertação (Mestrado).

SILVA, D.; PERES, L. Estudo de permeabilidade à água em módulo de nanofiltração perpendicular utilizando membranas poliméricas – influência da área perfurada da placa metálica que suporta a membrana. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 16., 2006, Santos, SP. *Resumos*, pg. 166, 2006. 1 CD-ROM, pg. 4171-4178, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. Porto Alegre, RS, Bookman, 2002.

SOARES, C. H. L. *Estudos mecanísticos da degradação de efluentes de indústrias de papel e celulose por fungos basidiomicetos degradadores de madeira.* Campinas: Instituto de Química, Unicamp, 1998. Tese (Doutorado).

UNICAMP. Instituto de Química e Faculdade de Engenharia Química (Campinas, SP). Nélson Eduardo Durán Caballero, Lúcia Helena Innocentini Mei, Ana Paula Lemes. *Compostos biodegradáveis baseados em poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)* e *lignossulfonatos.* BR n. Pl 0603305-9, 31 de jul. de 2006.

VILLAS-BÔAS, S. G.; ESPOSITO, E.; MITCHELL, D. A. Microbial conversion of lignocellulosic residues for production of animal feeds. *Animal Feed Science and Technology*, v. 98, p. 1-12, 2002.

WAGNER, J. *Membrane Filtration Handbook – Practical Tips and Hints.*Osmonics Filtration and Separation Group, Second Edition, Revision 2, Nov. 2001.