UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

RAFAEL GARCIA CANDIDO

Produção de membranas a partir do bagaço de cana-de-açúcar e sua
utilização na detoxificação do hidrolisado hemicelulósico

Lorena
2015

RAFAEL GARCIA CANDIDO

Produção de membranas a partir do bagaço de cana-de-açúcar e sua
utilização na detoxificação do hidrolisado hemicelulósico

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Ciências
do Programa de Pós-Graduação em
Biotecnologia Industrial na área de
Conversão de Biomassa.

Orientador: Dr. Adilson Roberto Gonçalves

Versão reimpressa e corrigida

Lorena
Abril, 2015

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Garcia Candido, Rafael

Produção de membranas a partir do bagaço de cana-de-açúcar e sua utilização na detoxificação do hidrolisado hemicelulósico / Rafael Garcia Candido; orientador Adilson Roberto Gonçalves - ed. reimp., corr. - Lorena, 2015.
226 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2015
Orientador: Adilson Roberto Gonçalves

1. Processos de separação por membrana. 2. Acetato de celulose. 3. Poliamida 66. 4. Bagaço de cana. 5. Detoxificação. I. Título. II. Gonçalves, Adilson Roberto, orient.

*Dedico essa dissertação aos meus pais,
Miguel e Eva (in memorian), por todo
incentivo e apoio ao longo de todos esses anos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que sempre me fez ter forças para enfrentar cada desafio que por ventura apareceu em meu caminho.

Aos meus pais, Miguel e Eva e à minha irmã Ana Carolina e à toda minha família por todos os esforços realizados para que eu pudesse concluir meu trabalho. Mãe, mesmo ausente fisicamente, eu sinto que sempre está ao meu lado, me ajudando em minhas conquistas.

Ao meu orientador, Dr. Adilson Roberto Gonçalves, primeiramente pela oportunidade me dada há dez anos na iniciação científica, e por acreditar e confiar que eu fosse capaz de desenvolver, continuar e concluir minhas atividades.

Ao Dr. Ranil Wickramasinghe pela generosa oportunidade de estágio científico em seu laboratório nos EUA e pelas fundamentais sugestões para que o trabalho pudesse ser concluído com sucesso.

Ao Dr. Mahdi Malmali pelo apoio e pelos ensinamentos, que foram fundamentais durante o estágio nos EUA.

Aos técnicos do GCBM, Cibele e José Carlos pela amizade e grande apoio nas análises necessárias ao cumprimento do projeto.

Aos meus companheiros de laboratório, Naila, Patrícia, Bruno, Fernanda, Karen, Juliana, Susane, Laís, Filipe, Mariana e Vivian pela divertido convívio e grande companheirismo.

Ao Guilherme pela essencial ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Em especial a uma pessoa que escolhi como minha irmã da vida, Priscila, pelo apoio, conselhos e cumplicidade. Obrigado por me permitir fazer parte da sua vida.

Ao William pela paciência e convivência na república durante esses anos.

Às amigas japas Claudia e Thamiris, pela sabedoria oriental que muito me ajudou.

Aos amigos que fiz no EUA, Alex, Robert, Anuj, Vu, Jerry, Zizhao, Sunny, Ees, Hadis e Shelly por tornar essa experiência muito prazerosa e agradável.

À FAPESP pelas bolsas e pelo auxílio financeiro das viagens realizadas.

RESUMO

CANDIDO, R. G. **Produção de membranas a partir do bagaço de cana-de-açúcar e sua utilização na detoxificação do hidrolisado hemicelulósico**. 2015. 226f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia Química de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

Os processos de separação por membrana (PSM) vêm ganhando destaque em aplicações industriais por conta de suas vantagens, principalmente o baixo custo de implementação e o baixo consumo de energia para sua operação. A utilização de subprodutos agrícolas na obtenção de materiais é uma tendência crescente, sendo os seus maiores atrativos a grande disponibilidade desses subprodutos e por serem uma matéria-prima barata. O presente trabalho teve como principais objetivos a produção de membranas sua utilização na detoxificação do hidrolisado hemicelulósico originado do tratamento ácido do bagaço de cana-de-açúcar. Para tanto foram produzidos dois tipos de membranas a partir de três polímeros diferentes, o acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana, o acetato de celulose comercial e a poliamida 66. Na produção de acetato a partir do bagaço foi realizado um estudo exploratório para extrair a celulose, matéria-prima do acetato, de uma maneira que se obtivesse um material com alto grau de pureza e que as perdas de celulose durante o processo fossem minimizadas. Para a produção das membranas foi utilizada a técnica de inversão de fases. No caso das membranas de acetato de celulose, foi realizada uma variação dos parâmetros utilizados no processo de confecção das membranas (tempo de evaporação do solvente, temperatura do banho de coagulação e tratamento térmico), com o intuito de se estabelecer as melhores variáveis do processo, enquanto que para a poliamida 66, foram utilizadas condições previamente determinadas por outros estudos. Depois de prontas, as membranas foram caracterizadas fisicamente e pelas suas propriedades de fluxo de água pura, fluxo de vapor de água, rejeição de sais, rejeição de açúcares e rejeição de compostos tóxicos. Finalmente, as membranas foram aplicadas no processo de detoxificação do hidrolisado hemicelulósico para testar sua capacidade de remoção de furfural, hidroximetilfurfural (HMF), ácido acético e compostos fenólicos. No estudo de extração da celulose do bagaço, as melhores condições produziram uma celulose com pureza de 84,01%. O acetato produzido apresentou um grau de substituição de 2,52, podendo ser classificado como um triacetato de celulose. Em comparação, o acetato comercial apresentou um grau de substituição de 2,85. Fisicamente, todas as membranas apresentaram uma morfologia que intercalava a presença de poros com regiões nodulares. As membranas de bagaço de cana apresentaram uma considerável fragilidade, por isso nos testes de permeação sob pressão, elas foram suportadas por uma membrana de polissulfona comercial. Todas as membranas de acetato de bagaço e membrana de poliamida apresentaram fluxo de água pura, enquanto que apenas algumas membranas de acetato comercial conseguiram permear água pura. As membranas apresentaram diferentes resultados nos experimentos de rejeição de compostos, resultado das diferenças estruturais entre elas. No ensaio de detoxificação, a membrana que alcançou o melhor desempenho foi a membrana obtida a partir do acetato comercial. Essa membrana conseguiu remover 89,92% de HMF, 91,99% de furfural, 51,52% de ácido acético e 8,35% de compostos fenólicos. As membranas produzidas a partir do bagaço de cana alcançaram uma remoção de 71,66 de HMF, 60,87% de furfural, 91,79% de ácido acético e 10,86% de fenólicos.

Palavras-chave: processos de separação por membrana – acetato de celulose – poliamida 66 – bagaço de cana – detoxificação – hidrolisado hemicelulósico.

ABSTRACT

CANDIDO, R. G. **Production of membranes from sugarcane bagasse and its application in the detoxification of hemicellulosic hidrolizate.** 2015. 226f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia Química de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

Membrane separation processes (MSP) have been highlighted at industrial processes because of their advantages, mainly the low cost of implementation and the low energy consumption during their operation. The utilization of agriculture co-products for the obtainment of material is a increasing trend, wherein the main attractive are the high availability and the low cost of these co-products. The aims of this work were to produce membranes and to investigate their utilization in the detoxification of the hemicellulosic hydrolysis originated from the acid treatment of sugarcane bagasse. For that, two types of membranes were produced from three different types of polymers, cellulose acetate obtained from sugarcane bagasse, commercial cellulose acetate and polyamide 66. For the production of the sugarcane bagasse cellulose acetate it was conducted an exploratory study in order to extract cellulose, raw-material of the acetate, in a manner that the final material possessed high purity degree and the losses of cellulose during the process were minimized. The technique of phase inversion was utilized to produce the membranes. In the case of cellulose acetate membranes, the variation of the membrane production parameters (time of solvent evaporation, temperature of coagulation bath and thermal treatment) was performed for the purpose of establishing the best process parameters, whereas it was utilized previously established conditions found in the literature for the polyamide membrane production. The membranes were characterized physically and for their properties of pure water flux, vapor water flux, salt rejection, sugar rejection and toxic compound rejection. Finally, the membranes were applied in the process of hemicellulosic hydrolysis detoxification for testing their capacity of furfural, hydroxymethylfurfural (HMF), acetic acid and phenolic compound removal. The best conditions of cellulose extraction from sugarcane bagasse were able to produce cellulose with 84.01% of purity. The sugarcane cellulose acetate presented a substitution degree of 2.52, being classified as cellulose triacetate. In comparison, commercial cellulose acetate presented a substitution degree of 2,85. Physically, all membranes possessed a morphology that interspersed the presence of porous and nodular regions. Due to their fragility, sugarcane bagasse membranes were supported by a polysulfone commercial membrane in the tests of permeation under pressure. All sugarcane bagasse membranes and polyamide membrane achieved pure water flux. Nevertheless, just some commercial cellulose acetate membranes could permeate pure water. In the assays of compound rejection, the membranes reached different results, on behalf of their structural differences. The membrane that obtained the best performance in the detoxification process was the membrane produced from commercial cellulose acetate. This membrane was able to remove 89.92% of HMF, 91.99% of furfural, 51.52% of acetic acid and 8.35% of phenolic compounds. The membranes produced from sugarcane bagasse reached a removal of 71.66 of HMF, 60.87% of furfural, 91.79% of acetic acid and 10,86% of phenolics.

Key-words: membrane separation processes — cellulose acetate – polyamide 66 — sugarcane bagasse – detoxification - hemicellulosic hydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema macroestrutural da celulose	26
Figura 2	Esquema do modelo fibrilar de franjas da estrutura da celulose	27
Figura 3	Projeções estruturais da celulose I_α e da celulose I_β	28
Figura 4	Esquema do polimorfismo da celulose	29
Figura 5	Representação esquemática de uma xilana de gramínea com seus grupos substituintes	32
Figura 6	Esquema de utilização da hemicelulose num conceito de biorrefinaria	33
Figura 7	Unidades precursoras da lignina	34
Figura 8	Modelo da lignina de palha de cana	35
Figura 9	Ilustração do princípio de ação do pré-tratamento na estrutura do material lignocelulósico	37
Figura 10	Reação de despolimerização dos polissacarídeos e de condensação da lignina em meio ácido	39
Figura 11	Mecanismo de degradação da lignina em meio alcalino com eliminação no carbono alfa e mecanismo de degradação da lignina em meio alcalino com eliminação no carbono gama	41
Figura 12	Mecanismo da reação de “peeling”	42
Figura 13	Esquema do processo de inversão de fases	49
Figura 14	Membranas simétricas e membranas assimétricas	50
Figura 15	Mecanismo de acetilação da celulose	53
Figura 16	Reação de polimerização da poliamida 66	54
Figura 17	Estrutura química da poliamida aromática	55
Figura 18	Fluxograma das etapas que foram realizadas no desenvolvimento do projeto	64
Figura 19	Esquema da técnica de inversão de fases	73
Figura 20	Esquema utilizado na medição do fluxo de água pura	76
Figura 21	Esquema do copo de Payne	77
Figura 22	Gráfico da perda de massa em função do tempo de reação para o tratamento do bagaço de cana com ácido sulfúrico	83
Figura 23	Gráfico da perda de componentes em função do tempo durante o tratamento do bagaço de cana com ácido sulfúrico	85
Figura 24	Gráfico da eficiência catalítica em função do tempo para o tratamento ácido do bagaço de cana	90
Figura 25	Gráfico da perda de massa em função do tempo na etapa de extração alcalina	92
Figura 26	Gráfico com perfis de perda dos componentes em função do tempo no tratamento do bagaço de cana com NaOH	94
Figura 27	Gráfico da comparação entre os valores de número kappa encontrados experimentalmente e encontrados pelo modelo ajustado	96
Figura 28	Gráfico da comparação entre os valores de viscosidade encontrados experimentalmente e encontrados pelo modelo ajustado	96
Figura 29	Imagens dos materiais obtidos após o tratamento ácido, extração alcalina e branqueamento químico nas melhores condições obtidas	99
Figura 30	Gráfico com os espectros de infravermelho do bagaço in natura	

	e do material branqueado	100
Figura 31	Difratometria de raio-x do do bagaço in natura e da celulose branqueada	101
Figura 32	Gráfico da análise de DSC da celulose extraída do bagaço de cana	103
Figura 33	Gráfico da análise de TGA da celulose extraída do bagaço de cana	104
Figura 34	Gráfico com os espectros de infravermelho da celulose branqueada e do material acetilado	106
Figura 35	Gráfico com os espectros de infravermelho do acetato celulose de bagaço e do acetato de celulose comercial	107
Figura 36	Gráfico com as análises de DSC do acetato celulose de bagaço e do acetato de celulose comercial	108
Figura 37	Gráfico com as análises de TGA do acetato celulose de bagaço e do acetato de celulose comercial	110
Figura 38	Membrana produzida utilizando acetona como solvente	112
Figura 39	Infravermelho da membrana preparada utilizando acetona como solvente	112
Figura 40	Membrana preparada utilizando como relação polímero:solvente o valor de 6%	113
Figura 41	Imagens das membranas obtidas a partir de acetato de celulose de bagaço de cana	114
Figura 42	Micrografias obtidas na análise de AFM das membranas de acetato de bagaço	115
Figura 43	Gráficos das análises de DSC das membranas feitas com o acetato de bagaço	117
Figura 44	Gráficos das análises de TGA das membranas feitas com acetato de bagaço	120
Figura 45	Gráficos do fluxo de vapor água para as mebranas produzidas utilizando diclorometano como solvente	121
Figura 46	Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana B1	123
Figura 47	Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana B1	123
Figura 48	Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana B2	124
Figura 49	Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana B2	124
Figura 50	Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana B3	125
Figura 51	Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana B3	125
Figura 52	Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana B4	126
Figura 53	Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana B4	126
Figura 54	Rejeição de NaCl pelas membranas de acetato de bagaço	128
Figura 55	Rejeição de MgCl ₂ pelas membranas de acetato de bagaço	128
Figura 56	Rejeição de MgSO ₄ pelas membranas de acetato de bagaço	129
Figura 57	Rejeição de Na ₃ PO ₄ pelas membranas de acetato de bagaço	129
Figura 58	Gráfico da rejeição de açúcares para as membranas B3 e B4	131
Figura 59	Rejeição de compostos tóxicos para as membranas B3 e B4	133
Figura 60	AFM das membranas preparadas com acetato de celulose comercial	135
Figura 61	AFM das membranas preparadas com acetato de celulose comercial	136

Figura 62	AFM das membranas preparadas com acetato de celulose comercial	137
Figura 63	AFM das membranas preparadas com acetato de celulose comercial	138
Figura 64	Perfil do fluxo de vapor de água para as membranas 1, 2, 3 e 4	142
Figura 65	Perfil do fluxo de vapor de água para as membranas 5, 6, 7 e 8	143
Figura 66	Perfil do fluxo de vapor de água para as membranas 9, 10, 11 e 12	143
Figura 67	Perfil do fluxo de vapor de água para as membranas 13, 14, 15 e 16	144
Figura 68	Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 6	147
Figura 69	Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana 6	147
Figura 70	Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 8	148
Figura 71	Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana 8	148
Figura 72	Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 12	149
Figura 73	Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana 12	149
Figura 74	Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 13	150
Figura 75	Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana 13	150
Figura 76	Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 14	151
Figura 77	Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana 14	151
Figura 78	Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 15	152
Figura 79	Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 16	153
Figura 80	Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana 16	153
Figura 81	Rejeição de NaCl pelas membranas de acetato comercial	156
Figura 82	Rejeição de $MgCl_2$ pelas membranas de acetato comercial	157
Figura 83	Rejeição de $MgSO_4$ pelas membranas de acetato comercial	157
Figura 84	Rejeição de Na_3PO_4 pelas membranas de acetato comercial	158
Figura 85	Rejeição de açúcares para a membrana 6.....	160
Figura 86	Rejeição de compostos tóxicos para a membrana 6	162
Figura 87	Membrana de poliamida	163
Figura 88	AFM da membrana de poliamida 6	164
Figura 89	Perfil do fluxo de vapor de água para a membrana de poliamida	165
Figura 90	Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana de poliamida	166
Figura 91	Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana de poliamida	167
Figura 92	Rejeição de sal pela membrana de poliamida	168
Figura 93	Rejeição de açúcares para a membrana de poliamida	169
Figura 94	Rejeição de compstos tóxicos para a membrana de poliamida	170
Figura 95	Comparação dos resultados dos ensaios de detoxificação	173
Figura 96	Gráfico de comparação de remoção do HMF no hidrolisado hemicelulósico e no meio sintético	175
Figura 97	Gráfico de comparação de remoção do furfural no hidrolisado hemicelulósico e no meio sintético	176

Figura 98	Gráfico de comparação de remoção do ácido acético no hidrolisado hemicelulósico e no meio sintético	179
------------------	--	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comparação da composição química de diferentes subprodutos agrícolas	25
Tabela 2	Exemplos de aplicações dos PSM	46
Tabela 3	Classificação dos PSM quanto à força motriz	46
Tabela 4	Trabalhos consultados na literatura que utilizaram combinação de técnicas no processo de detoxificação do hidrolisado lignocelulósico	62
Tabela 5	Condições de realização dos ensaios para determinação dos melhores parâmetros da etapa de branqueamento químico das polpas deslignificadas	66
Tabela 6	Condições de preparo das membranas de acetato de celulose de bagaço de cana	74
Tabela 7	Condições de preparo das membranas de acetato de celulose comercial	75
Tabela 8	Composição química do hidrolisado utilizado nos testes de detoxificação	80
Tabela 9	Composição química do bagaço “in natura”	81
Tabela 10	Valores de rendimento e perda de massa nos diferentes tempos utilizados no tratamento ácido do bagaço de cana	82
Tabela 11	Composição dos materiais produzidos no tratamento do ácido do bagaço de cana em diferentes tempos de reação	83
Tabela 12	Caracterização dos hidrolisados obtidos nos tratamentos do bagaço de cana com ácido sulfúrico	85
Tabela 13	Análise da perda de massa de hemicelulose em função das massas dos açúcares solubilizados nos hidrolisados	87
Tabela 14	Análise da perda de massa de celulose em função das massas dos açúcares solubilizados nos hidrolisados	88
Tabela 15	Representatividade da perda de hemicelulose e de celulose na perda de massa total	89
Tabela 16	Eficiência catalítica do tratamento ácido do bagaço de cana	89
Tabela 17	Rendimento e perda de massa nos diferentes tempos de extração alcalina do bagaço pré-tratado com ácido sulfúrico	91
Tabela 18	Composição dos materiais produzidos no tratamento do ácido do bagaço de cana em diferentes tempos de reação	93
Tabela 19	Número kappa e viscosidade dos materiais obtidos nos ensaios de branqueamento químico	95
Tabela 20	Resultados da análise multivariável realizada na etapa de branqueamento químico	95
Tabela 21	Caracterização química dos materiais obtidos nos melhores ensaios de branqueamento	97
Tabela 22	Caracterização química do material obtido utilizando as condições otimizadas	99
Tabela 23	Índice de cristalinidade das amostras de bagaço in natura e de celulose branqueada	101
Tabela 24	Representatividade de cada evento encontrado na análise de TGA na perda de massa total para a celulose de bagaço	104

Tabela 25	Representatividade de cada evento encontrado na análise de TGA na perda de massa total para os dois acetatos utilizados	111
Tabela 26	Novas condições de preparo das membranas de acetato de celulose	114
Tabela 27	Porcentagem de porosidade das membranas de acetato de bagaço	116
Tabela 28	Temperaturas dos eventos térmicos encontrados na análise de DSC das membranas de acetato de bagaço	118
Tabela 29	Porcentagem de massa perdida nos eventos térmicos encontrados na análise de TGA das membranas de acetato de bagaço	120
Tabela 30	Fluxo de vapor de água para as membranas de acetato de bagaço	122
Tabela 31	Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana B1	123
Tabela 32	Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana B2	124
Tabela 33	Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana B3	125
Tabela 34	Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana B4	126
Tabela 35	Porcentagem de porosidade das membranas obtidas a partir do acetato de celulose comercial	139
Tabela 36	Composição química da superfície das membranas obtidas a partir do acetato de celulose comercial	141
Tabela 37	Fluxo de vapor de água para as membranas preparadas a partir do acetato de celulose comercial	144
Tabela 38	Resultados de fluxo de água pura para as membranas de acetato comercial a pressões entre 20 e 80 psi	145
Tabela 39	Resultados de fluxo de água pura para as membranas de acetato comercial a pressões acima de 200 psi	146
Tabela 40	Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 6	147
Tabela 41	Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 8	148
Tabela 42	Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 12	149
Tabela 43	Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 13	150
Tabela 44	Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 14	151
Tabela 45	Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 15	152
Tabela 46	Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 16	153
Tabela 47	Fluxo de vapor de água para a membrana de poliamida	165
Tabela 48	Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana de poliamida	166
Tabela 49	Resultados do ensaio de detoxificação do hidrolisado hemicelulósico para a membrana B3	172

Tabela 50	Resultados do ensaio de detoxificação do hidrolisado hemicelulósico para a membrana B4	172
Tabela 51	Resultados do ensaio de detoxificação do hidrolisado hemicelulósico para a membrana 6	172
Tabela 52	Resultados do ensaio de detoxificação do hidrolisado hemicelulósico para a membrana PA	172
Tabela 53	Comparação dos resultados de detoxificação obtidos no presente trabalho com resultados de trabalhos consultados na literatura	181

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. Bagaço de cana-de-açúcar	24
2.2. Celulose	25
2.3. Hemicelulose	30
2.4. Lignina	33
2.5. Cinzas e extrativos	36
2.6. Reações de pré-tratamento	36
2.7. Pré-tratamento ácido	38
2.8. Pré-tratamento alcalino	40
2.9. Branqueamento com peróxido de hidrogênio	42
2.10. Processos de separação por membranas	44
2.11. Membranas poliméricas	51
2.12. Acetato de celulose	52
2.13. Poliamida 66	54
2.14. Aplicação dos processos de separação por membranas num conceito de biorrefinaria	55
2.15. Inibidores do metabolismo microbiano	57
2.16. Processos de detoxificação	60
3 OBJETIVOS	63
4 MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1. Extração e caracterização da celulose de bagaço de cana	64
4.1.1. Tratamento ácido	64
4.1.2. Eficiência catalítica	65
4.1.3. Deslignificação alcalina	65
4.1.4. Quelação	65
4.1.5. Branqueamento químico das polpas deslignificadas	66
4.1.6. Ajuste multivariável	66
4.1.7. Número kappa	67
4.1.8. Viscosidade	67
4.1.9. Caracterização química	67
4.1.10. Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos	68
4.1.11. Determinação de furfural e hidroximetilfurfural	68
4.1.12. Determinação de lignina solúvel e fenólicos totais	68
4.1.13. Determinação de lignina insolúvel em meio ácido	69
4.1.14. Determinação do teor de cinzas da lignina	69
4.1.15. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	70
4.1.16. Difractometria de Raio-X	70
4.1.17. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA)	71
4.2. Obtenção e caracterização do acetato de celulose	71
4.2.1. Obtenção do acetato de celulose	71
4.2.2. Determinação do grau de substituição do TAC	71
4.3. Preparação e caracterização das membranas	72
4.3.1. Membranas de acetato de celulose de bagaço	73
4.3.2. Membranas de acetato de celulose comercial	74
4.3.3. Membranas de poliamida	75
4.3.4. Determinação do fluxo de água pura	75
4.3.5. Fluxo de vapor de água	76

4.3.6. Ensaio de rejeição de sal	77
4.3.7. Ensaio de rejeição de açúcares	78
4.3.8. Ensaio de rejeição de compostos tóxicos	78
4.3.9. Determinação da porosidade da membrana	79
4.3.10. Microscopia de Força Atômica (AFM)	79
4.3.11. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS)	79
4.4. Ensaio de detoxificação	80
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1. Tratamento ácido	81
5.2. Extração alcalina	90
5.3. Branqueamento químico	94
5.4. Extração da celulose nas condições otimizadas	98
5.5. Caracterização física da celulose de bagaço	100
5.5.1. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	100
5.5.2. Difractometria de Raio -X (DRX)	101
5.5.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	102
5.5.4. Análise Termogravimétrica (TGA)	104
5.6. Caracterização do acetato de celulose	105
5.7. Membranas de acetato de celulose de bagaço	111
5.7.1. Preparação das membranas	111
5.7.2. Caracterização física das membranas de acetato de bagaço	114
5.7.2.1. Microscopia de Força Atômica (AFM)	114
5.7.2.2. Medida da porosidade	116
5.7.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA)	117
5.7.3. Determinação das propriedades de fluxo das membranas de acetato de bagaço	121
5.7.3.1. Fluxo de vapor de água	121
5.7.3.2. Fluxo de água pura	122
5.7.3.2.1. Membrana B1	123
5.7.3.2.2. Membrana B2	124
5.7.3.2.3. Membrana B3	125
5.7.3.2.4. Membrana B4	126
5.7.3.3. Rejeição de sal	128
5.7.3.3.1. NaCl	128
5.7.3.3.2. MgCl ₂	128
5.7.3.3.3. MgSO ₄	129
5.7.3.3.4. Na ₃ PO ₄	129
5.7.3.4. Rejeição de açúcares	131
5.7.3.5. Rejeição de compostos tóxicos	133
5.8. Membranas de acetato de celulose comercial	134
5.8.1. Preparação das membranas	134
5.8.2. Caracterização física das membranas de acetato de bagaço	134
5.8.2.1. Microscopia de Força Atômica (AFM)	134
5.8.2.2. Medida da porosidade	138
5.8.2.3. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS)	140
5.8.3. Determinação das propriedades de fluxo das membranas de acetato comercial	142
5.8.3.1. Fluxo de vapor de água	142
5.8.3.2. Fluxo de água pura	145

5.8.3.2.1.	Membrana 6	147
5.8.3.2.2.	Membrana 8	148
5.8.3.2.3.	Membrana 12	149
5.8.3.2.4.	Membrana 13	150
5.8.3.2.5.	Membrana 14	151
5.8.3.2.6.	Membrana 15	152
5.8.3.2.7.	Membrana 16	153
5.8.3.3.	Rejeição de sal	156
5.8.3.3.1.	NaCl	156
5.8.3.3.2.	MgCl ₂	157
5.8.3.3.3.	MgSO ₄	157
5.8.3.3.4.	Na ₃ PO ₄	158
5.8.3.4.	Rejeição de açúcares	159
5.8.3.5.	Rejeição de compostos tóxicos	161
5.9.	Membranas de poliamida	163
5.9.1.	Preparação da membrana	163
5.9.2.	Caracterização física das membranas de acetato de bagaço	163
5.9.2.1.	Microscopia de Força Atômica (AFM)	163
5.9.3.	Determinação das propriedades de fluxo das membranas de poliamida	164
5.9.3.1.	Fluxo de vapor de água	164
5.9.3.2.	Fluxo de água pura	166
5.9.3.3.	Rejeição de sal	168
5.9.3.4.	Rejeição de açúcares	169
5.9.3.5.	Rejeição de compostos tóxicos	170
5.10.	Ensaio de detoxificação	171
6	CONCLUSÕES	183
	REFERÊNCIAS	186

1 INTRODUÇÃO

A indústria química é, fundamentalmente, uma indústria de transformação e para se chegar aos produtos finais com as especificações desejadas é necessário separar, concentrar e purificar as espécies químicas presentes nas diferentes correntes resultantes dessas transformações. Este, sem dúvida, tem sido um dos maiores desafios da indústria química, desde os seus primórdios. No início da década de 70, em adição aos processos clássicos de separação, surgiu uma nova classe de processos denominados processos de separação com membranas (PSM) que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas. Os PSM possuem como maiores vantagens o menor gasto de energia para serem realizados e a facilidade de sua aplicação.

A utilização da biomassa vegetal como fonte de matéria-prima para a produção de novos materiais vem despertando grande interesse devido a sua abundância e pelo fato de existirem muitas reservas renováveis. Os resíduos lignocelulósicos provenientes da exploração florestal e agrícola constituem a biomassa mais abundante disponível na Terra e o desenvolvimento de processos eficientes e economicamente viáveis, com o intuito de converter essa biomassa em produtos de alto valor comercial, pode proporcionar substanciais benefícios econômicos, ambientais e sociais. No Brasil, ao produzir álcool e açúcar, o processamento da cana gera vários resíduos agrícolas, como a palha, o bagaço, a torta de filtro, a vinhaça e águas residuárias, sendo o bagaço considerado o principal dentre eles. E o que fazer com esse resíduo vem sendo objeto de muitos estudos e experiências em um setor que, nos últimos anos, destacou-se pela capacidade de transformar restos em subprodutos valorizados, como a energia elétrica.

A utilização dos hidrolisados hemicelulósicos para produção de etanol é dificultada pela presença de compostos tóxicos ao metabolismo microbiano, os quais são provenientes do processo de hidrólise ácida da biomassa. Devido às altas temperaturas e condições ácidas empregadas neste procedimento, furfural, hidroximetilfurfural, ácidos alifáticos e compostos fenólicos são produzidos atuando de maneira negativa na fermentação, afetando no crescimento celular, reduzindo a atividade enzimática e biológica das células microbianas. A fim de minimizar a toxicidade do hidrolisado de bagaço de cana muitos métodos tem sido propostos para transformar compostos inibidores em compostos inativos ou para reduzir a concentração destes. Nesse caso, os PSM aparecem como uma importante ferramenta, podendo ser utilizados na detoxificação do hidrolisado hemicelulposico, a qual é importante para que a fermentação ocorra com o mínimo de sustentabilidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Bagaço de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é uma gramínea pertencente ao gênero *Saccharum*, originária da Índia e introduzida no Brasil na época colonial logo após seu descobrimento (SANTIAGO et al., 2006). É considerada uma planta com alta capacidade energética e é largamente cultivada em terras relativamente planas em países com clima tropical (SOCCOL et al., 2010). O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, seguido de China, Índia, Tailândia e Austrália (ANDRADE; COLODETTE, 2014). Estruturalmente, a cana consiste de vários tipos de tecidos, tais como o córtex (ou casca), tecido parenquimatoso e hastes fibrovasculares. O córtex é composto de fibras muito lignificadas, sendo caracterizado pela espessura da parede celular, comprimento e rigidez de suas fibras. Este tecido confere proteção contra efeitos mecânicos externos servindo de suporte para a planta. A parte inferior do talo é constituída por um tecido parenquimatoso (medula) de caráter não fibroso o qual possui como principal função o armazenamento do suco adocicado produzido pela planta. Imerso dentro deste tecido encontram-se as hastes fibrovasculares, compostas de fibras curtas e vasos que atuam na sustentação e condução dos alimentos e outros produtos ao longo da planta (PATURAU, 1989 e GOMEZ et al., 1997). Após sua moagem, o principal subproduto gerado é o bagaço. Estima-se que para cada tonelada de cana processada há a geração de 140 kg de bagaço (massa seca) (CTC, 2012) e que por ano, sejam produzidas cerca de 540 milhões de toneladas de bagaço mundialmente (SATYANARAYANA et al., 2008). Embora uma considerável porção do bagaço seja queimada na própria usina para geração de energia e calor, ainda há um excedente que pode ser utilizado para produção de materiais ou compostos químicos de alto valor agregado (GEDDES et al., 2011). O uso adequado para o bagaço de cana confere um maior valor ao material e uma solução para o problema da remoção do excedente desse resíduo que é gerado dentro das usinas, além de aumentar o rendimento econômico do processo. Com isso, é obtido um efeito duplo, um de cunho econômico e outro de cunho ecológico. Devido a sua versatilidade e a sua composição, diversos processos e produtos têm sido reportados por utilizarem o bagaço de cana como matéria-prima e acabam sendo considerados produtos e processos ecologicamente corretos. Entre eles, geração de eletricidade, polpa e papel, ração animal, produtos resultados de processos fermentativos e novos materiais (REDDY et al., 1993; PANDEY et al., 2000, HERNÁNDEZ-SALAS et al., 2009; NAKANISHI et al., 2011). A utilização do bagaço de cana na produção e nos processos ecológicos é favorecida pelo seu baixo custo de produção, sua abundante

disponibilidade, fácil reposição, e pelo baixo custo de seu pré-tratamento (LOH et al., 2013).

Para tal uso, o maior entendimento da estrutura vegetal e dos principais constituintes do bagaço de cana se fez necessário para se atingir o objetivo de separação seletiva. Quimicamente, o bagaço é constituído por aproximadamente 40% de celulose, 25% de lignina, 24% de hemicelulose e o restante de materiais inorgânicos e extrativos (SAHA, 2003). Devido à estrutura de rede tridimensional da parede celular do bagaço, juntamente com as ligações covalentes entre a lignina e os polissacarídeos, o fracionamento desses três compostos não é um processo de simples realização (ARGYROPOULOS et al., 2006; DOHERTY et al., 2011). Para fins de comparação, a Tabela 1 apresenta a composição de outros subprodutos agrícolas também estudados como matéria-prima na obtenção de produtos de valor agregado.

Tabela 1 - Comparação da composição química de diferentes subprodutos agrícolas.

Subproduto	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Referência
Bagaço de cana	40	25	24	ROCHA et al. (2012)
Palha de trigo	33-40	20-34	13-18	RUIZ et al. (2012)
Palha de cevada	36	12-29	8-15	PARK;KIM (2012)
Palha de arroz	35-37	16-22	12-15	YADAV et al. (2011)
Sabugo de milho	37-39	23-31	14-18	SAHA et al. (2013)
Talo de girassol	34-42	19-21	12-30	DIAZ et al. (2011)

2.2 Celulose

O termo celulose foi reportado pela primeira vez em 1838 pelo químico francês Anselme Payen. Essa descoberta ocorreu com o objetivo preliminar de caracterização de um resistente material fibroso obtido pelo processo de extração de vários tecidos vegetais, cuja fórmula molecular foi determinada, por análise elementar, como sendo $C_6H_{10}O_5$. Posteriormente, com a observação da isomeria desse material com o amido, complementou-se a sua caracterização, designando-se celulose (PAYEN, 1838; KLEMM et al., 2005). A celulose é um dos mais importantes polímeros naturais existentes e é a maior constituinte das plantas, correspondendo de um terço até a metade de sua massa

seca, e respondendo por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera, sendo o material sintetizado naturalmente mais abundante (HIRATA; NISHIMOTO, 1991). Sua produção global anual gira em torno de 1×10^{11} toneladas, sendo que aproximadamente 6×10^9 toneladas são processadas somente pelas indústrias de papel, têxtil, de materiais e química (SIMON et al., 1998; SAMIR et al., 2005; HABIB et al., 2010).

Quimicamente, a celulose é um homopolímero linear constituído por unidades de glicose, ligadas por uma ligação glicosídica do tipo $\beta(1,4)$, sendo a celobiose a unidade repetitiva do polímero. Seu grau de polimerização pode variar de 100 até 20000, dependendo da fonte de onde é extraída. Não apresenta cheiro e possui uma densidade relativa de 1,5 (MARSH, 1942; LAVOINE et al., 2012). Contudo, a celulose não ocorre na natureza de uma forma simples, como uma molécula individual. Ela se encontra nos vegetais na forma de conjuntos de fibras de celulose. A hierarquia morfológica é definida por fibrilas elementares de celulose, que se unem formando unidades maiores chamadas microfibrilas, as quais se agrupam dando origem às fibras de celulose (FENGEL; WEGENER, 1989; HABIB et al., 2010). O esquema macroestrutural da celulose é ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Esquema macroestrutural da celulose.

Fonte: LAVOINE et al., 2012.

Cada unidade de glicose possui três hidroxilas livres, com diferenças de reatividade, uma secundária no carbono 2, uma secundária no carbono 3 e uma primária no carbono 6. Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes) e intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) (KADLA; GILBERT, 2000). Essas ligações de hidrogênio são responsáveis por conferir importantes propriedades à celulose, como por exemplo, a manutenção de sua

estrutura fibrilar, sua conformação da região cristalina e sua natureza altamente coesiva (sua T_g é maior do que sua temperatura de degradação) (LAVOINE et al., 2012). No que se diz respeito à função de cada tipo de ligação, as intramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia de celulose, enquanto que as ligações intermoleculares permitem que a cadeia celulósica mantenha a conformação linear (KLEEM et al., 2005)

Dentro das fibrilas de celulose existem regiões em que as cadeias poliméricas estão arranjadas de uma maneira organizada, denominada região cristalina, e regiões em que essa organização é mais desordenada, denominada região amorfa, fazendo com que a celulose seja classificada como um polímero semi-cristalino (MOON et al., 2011). Muitos estudos já foram realizados para se determinar a forma como a região cristalina e a região amorfa estão dispostas dentro da estrutura da celulose. Atualmente, o modelo de organização dessas regiões mais aceito é o modelo fibrilar de franjas. Nesse modelo, as fibras de celulose não são consideradas cristais simples, mas sim um arranjo menos estruturado de segmentos de cristais não uniformes acompanhados por partes amorfas tanto longitudinalmente quanto lateralmente. (HEARLE, 1958; FINK;PHILIPP 1985; LENZ et al., 1993; FINK et al., 1995), O modelo fibrilar de franjas é representado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema do modelo fibrilar de franjas da estrutura da celulose.

Fonte: KLEMM et al., 1998.

A celulose possui um polimorfismo considerável. Ela apresenta quatro polímeros: a celulose I, a celulose II, a celulose III e a celulose IV. A celulose I é a forma cristalina nativa e predominante na natureza (SIQUEIRA et al., 2011). Ela apresenta duas conformações, a celulose I_α e a celulose I_β . A celulose I_α possui uma estrutura triclinica de

uma cadeia e está presente em bactérias e algas, enquanto que a celulose I_β possui uma estrutura triclinica de duas cadeias e é encontrada em plantas (ATALLA;VANDERHART, 1984). Essa diferença pode ser visualizada no esquema da Figura 3.

Figura 3 – Projeções estruturais da celulose I_α (esquerda) e da celulose I_β (direita).

Fonte: NISHIYAMA et al., 2003.

A celulose II, ou celulose regenerada, é produzida a partir da recristalização ou mercerização, utilizando hidróxido de sódio, da celulose I. A diferença estrutural entre essas duas conformações da celulose, é que a celulose I possui uma orientação paralela de suas cadeias, enquanto que as cadeias na celulose II apresentam orientação antiparalela. Outra diferença, é que o cristal da celulose II é mais estável do que o cristal da celulose I (LENNHOLM ;IVERSEN, 1995; AULIN et al., 2009; SIQUEIRA et al., 2010). A celulose III é obtida pelo tratamento com amônia tanto da celulose I quanto da celulose II. E a partir da modificação da celulose III é possível obter a celulose IV (LAVOINE et al., 2012). Um esquema que representa o polimorfismo da celulose é ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema do polimorfismo da celulose.

Fonte: KROON-BATENBURG et al., 1996.

A celulose representa um vasto potencial como matéria-prima para um variado número de aplicações industriais, o que vem aumentando o seu interesse em pesquisas que mostrem qual o melhor caminho para aproveitar esse potencial (SUN et al., 2004). O grande desafio de se explorar o tal potencial reside no fato de que muitas aplicações requerem a dissolução da celulose. Entretanto, devido à complexidade da cadeia polimérica, à natureza semicristalina e às interações não-covalentes entre as cadeias poliméricas que constituem sua estrutura, a celulose não é solúvel na maioria dos solventes orgânicos comumente utilizados, o que torna o seu processamento químico difícil. Além do mais, as moléculas de celulose possuem uma natureza anisotrópica, com claras diferenças de polaridade ao longo da mesma cadeia polimérica (MARSH, 1942; KRASSIG, 1993; BIERMANN et al., 2001; YAMANE et al., 2006; MIYAMOTO et al., 2009). Segundo especialistas da área, a chave para conseguir dissolver a celulose reside na capacidade do solvente de quebrar a rede formada pelas interações intra e intermoleculares e superar a barreira criada pelas interações hidrofóbicas entre as moléculas de celulose (ZHANG et al., 2002; MEDRONHO; LINDMAN, 2014).

Uma série de produtos ou derivados pode ser obtida a partir da celulose quando o grupo hidroxila reage com outro grupamento químico. As propriedades químicas e físicas do produto final dependem do: tipo do grupo substituinte (metil, acetil, etc), grau de substituição (o número relativo de grupos hidroxilas substituídos e livres) e a uniformidade

do produto (o comprimento das moléculas de celulose e o grau de substituição) (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991). Durante a formação de qualquer derivado de celulose, as propriedades físicas e químicas são determinadas pelo grau de substituição (GS) e grau de polimerização (GP). O termo GS é usado para mostrar a extensão da reação e é definido como o número médio de grupos OH substituídos na unidade de anidroglicose. Como há apenas 3 posições possíveis para se inserir grupos substituintes em cada unidade de glicose pode-se então conseguir um GS máximo de três. Outro fator que afeta fortemente as propriedades físicas e químicas dos derivados de celulose é o comprimento médio da cadeia (GP). Isso pode ser controlado pela alta seleção do tipo de polpa de dissolução e pelo controle das condições de reação durante a formação dos derivados de celulose (HON, 1996).

Entre as aplicações da celulose extraída de resíduos lignocelulósicos estão a produção de derivados, como o acetato de celulose (FAN et al., 2013), a carboximetilcelulose (BISWAS et al., 2014) e a metilcelulose (RODRIGUES FILHO, et al., 2007) e, utilizando processos fermentativos, a obtenção de etanol (MAEHARA et al., 2013), de ácido láctico (XU;XU, 2014), de acetona (BELLIDO et al., 2014) e de butanol (LU et al., 2012).

2.3 Hemicelulose

Originalmente, as hemiceluloses foram consideradas como compostos intermediários do processo de biossíntese da celulose. Entretanto, já se sabe que, na verdade, as hemiceluloses pertencem a um grupo de polissacarídeos que são formados por rotas biossintéticas diferentes das que dão origem à celulose (SJÖSTRÖM, 1981). O termo hemicelulose foi introduzido por E. Schulze (SCHULZE, 1891) para designar uma grande variedade de polissacarídeos presentes na parede celular das plantas que podiam ser extraídos por soluções alcalinas. Contudo, foi verificado que esses mesmos compostos também podem ser extraídos com água. Com isso, atualmente, utiliza-se esse termo (ou polioses) para designar uma mistura de polissacarídeos presentes na parede celular vegetal que podem ser extraídos por água ou por soluções alcalinas (WHISTLER, 1993; GABRIELII et al., 2000; GLASSER et al., 2000). As hemiceluloses possuem uma natureza muito heterogênea, sendo consideradas heteropolímeros amorfos (MAMMAN et al., 2008), de baixa massa molar com um grau de polimerização na faixa de 80-200 (JIANG et al., 2014), variando suas composições químicas e estruturais (EBRINGEROVA, 2006). Elas podem ser constituídas por pentoses (β -D-xilose, α -L-arabinose), hexoses (β -D-

manose, β -D-glicose, α -D-galactose), ácidos urônicos (ácido α -D-glucorônico, ácido α -D-4-O-metilgalactoglucorônico, ácido α -D-galacturônico) e grupos acetil (GÍRIO et al., 2010). A maneira como essas moléculas estão agrupadas e quais moléculas estão presentes na estrutura da cadeia hemicelulósica é que vão determinar em qual dos cinco grupos a hemicelulose presente na planta é classificada. As hemiceluloses são divididas em 5 grupos: as glucomananas, as galactomananas, as xilanas, as β -D-glucanas e as xiloglucanas (SJÖSTRÖM, 1981). Uma outra característica utilizada para classificar as hemiceluloses é sua solubilidade. De acordo com essa classificação existem dois tipos de hemiceluloses, a hemicelulose A, que possui massa molar menor que 25.000 g/mol e só é solúvel em água em pH maior que 10, e a hemicelulose B, que possui uma massa molar maior do que 500.000 g/mol e apresenta alta solubilidade em água em qualquer faixa de pH (CELEBIOGLU et al., 2012).

As xilanas são as hemiceluloses mais abundantes encontradas na parede celular de gramíneas, como a cana-de-açúcar (LINDER et al., 2003). Uma representação esquemática de uma xilana de gramínea é mostrada na Figura 5. Elas exercem, dentre outras funções, a de atuar como interface ou agente de ligação entre as moléculas de celulose e lignina. Essa interface é dada por formação de moléculas emaranhadas e com grandes números de ligações de hidrogênio formadas, conferindo rigidez à parede vegetal (FENGEL; WEGENER, 1989; PENG; SHE, 2014).

Figura 5 - Representação esquemática de uma xilana de gramínea com seus grupos substituintes, em que: Xyl = D-xilanopirose, Ara = L-arabinofuranose, (4Me)-GlcA = ácido (4-O-metil)-D-glicopiranurônico, Ac = acetil, FA = ácido ferúlico, DDFA = ácidodesidroferúlico.

Fonte: McDOUGALL et al., 1993.

As hemiceluloses são o segundo biopolímero mais abundante na natureza, só perdendo para a celulose (JIANG et al., 2014). Contudo, elas ainda são bastante mal aproveitadas nas cadeias industriais baseadas na utilização de biomassa vegetal, como a indústria de polpa e celulose, que chega a queimar a porção de hemicelulose gerada durante a polpação e está presente no licor negro, mesmo com os carboidratos liberando somente cerca da metade da energia que a lignina libera durante a queima (McKENDRY, 2002), a indústria de etanol celulósico e a indústria de resinas à base de lignina/formaldeído (PENG et al., 2014). O maior aproveitamento das hemiceluloses é em processos fermentativos. Elas são facilmente hidrolisadas em monômeros de açúcar e então, fermentadas a etanol ou xilitol, que são os principais produtos dos processos fermentativos das hemiceluloses. Entretanto, a indústria fermentativa das hemiceluloses ainda não alcançou um custo-benefício favorável (RAGAUSKAS et al., 2006).

O crescente crescimento no interesse do aproveitamento da biomassa num modelo de biorrefinaria e as excelentes propriedades físicas das hemiceluloses, como a biodegradabilidade, biocompatibilidade e bioatividade (PENG et al., 2014), vêm aumentando os estudos para um aproveitamento maior das hemiceluloses como matéria-prima na obtenção de produtos de alto valor agregado (RAGAUSKAS et al., 2006). Dentre as possíveis aplicações estudadas para a hemicelulose estão biomateriais (filmes poliméricos, hidrogel, polímeros iônicos e biocompósitos) (JAIN et al., 2001; LINDBLAD

et al., 2001; HANSEN; PLACKETT, 2008; LI; PAN, 2010; SIMKOVIC et al., 2011; EGÜÉS et al., 2013; SUN et al., 2013; TATAR et al., 2014), produtos químicos especiais (aditivos para indústria química, reguladores de crescimento de plantas) e fármacos (EBRINGEROVA, 2006), no caso da utilização da cadeia polimérica de hemicelulose, e acetona, butanol, furfural e hidrogênio (MATEO et al., 2012; GÜRBÜZ et al., 2013; OLCAY et al., 2013) no caso da utilização dos monômeros obtidos após a quebra da cadeia hemicelulósica. A Figura 6 apresenta um esquema de aproveitamento da hemicelulose num modelo de biorrefinaria.

Figura 6 - Esquema de utilização da hemicelulose num conceito de biorrefinaria.

Fonte: PENG et al., 2012.

2.4 Lignina

A lignina é a macromolécula aromática mais abundante disponível no planeta (LORA; GLASSER, 2002). Ela se encontra na parede celular vegetal desempenhando um papel fundamental na sua arquitetura (CHEN; SARKANEN, 2010). Ela contribui para a força de compressão no caule dos vegetais, aumentando a resistência mecânica das plantas (FENGEL; WEGENER, 1989), e na impermeabilidade das células traqueídes e dos elementos de vaso no interior do xilema que atuam no transporte de água e minerais (SARKANEN; LUDWIG, 1971). Além disso, a lignina também atua como uma camada protetora das moléculas de celulose e de hemicelulose, criando uma complexa rede de macromoléculas, limitando o acesso a esses polissacarídeos, e age como uma cola, conferindo coesão e rigidez ao conjunto de células na estrutura dos vegetais (FENGEL; WEGENER, 1989; RUBIN, 2008; ABRAMSON et al., 2010). A lignina possui uma estrutura amorfa e tridimensional, sendo que sua biossíntese na parede vegetal ocorre com a ligação entre os seus três possíveis precursores: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e

álcool sinapílico, que podem ser classificados como moléculas do tipo fenilpropanóides ou alcoóis p-hidroxi-cinâmílicos (FREUDENBERG;NEISH, 1968; BRUNOW et al., 1999). As estruturas desses três compostos são apresentadas na Figura 7.

Figura 7 - Unidades precursoras da lignina.

Fonte: FENGEL;WEGENER, 1989.

O processo de biossíntese da lignina começa com a desidrogenação enzimática do grupo hidroxila do anel fenólico da estrutura dos precursores, que produz radicais do tipo fenoxi, que são estabilizados por ressonância e podem se ligar uns aos outros de forma aleatória. Esses radicais podem se ligar de dez maneiras diferentes, sendo que as ligações mais comuns são do tipo β -O-aril éter ou β -O-4, bifeniléter ou 4-O-5, carbono-carbono, como a 1,2-diáril propano ou β -1, a resinol ou 5-5 e a bifenil ou 5-5', e fenilcumarano, como a β -5 e α -O-4 (SJÖSTRÖM, 1981, RALPH et al., 1998).

A composição final, a estrutura e a distribuição da lignina na parede celular variam de planta para planta e dentro da própria planta (WANG et al., 2012). Por pertencer à família das gramíneas, a cana-de-açúcar apresenta uma lignina do tipo GHS, ou seja, em sua estrutura estão presentes os três precursores (SAAKE;LEHNEM, 2007), além de estar associada, por meio de ligações do tipo éter e éster, com ácidos p-hidroxiamínicos como o ácido ferúlico e ácido p-cumárico (RALPH, 2010). Um modelo de lignina de palha de cana proposto por Gambarato (2014) é apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Modelo da lignina de palha de cana.

Fonte: GAMBARATO, 2014.

Atualmente, a lignina é obtida principalmente do licor negro oriundo do processo de polpação na indústria de polpa e papel. Contudo, essa lignina é diretamente usada como combustível na geração de energia dentro da própria planta industrial, um procedimento que permite além da obtenção de energia, a recuperação dos reagentes de polpação (LORA;GLASSER, 2002). Apenas uma pequena quantidade dessa lignina é utilizada como matéria-prima para obtenção de produtos de valor agregado, chegando a um percentual de 2% de utilização (GOSSELINK et al., 2004), alcançando uma produção global de materiais baseados em lignina de mais de 50 milhões de tonelada por ano (NORGREN; EDLUND, 2014). A limitada aplicação industrial da lignina é amplamente atribuída a sua complexa estrutura aromática tridimensional a sua heterogeneidade (LI;McDONALD, 2014), uma vez que os métodos utilizados para a extração de lignina produzem materiais com propriedades físico-químicas muito diferentes (VANDERGHEM et al., 2011)

Entre os potenciais de aplicação da lignina estão: a) valorização na cadeia de produção de biocombustíveis e energia a partir da biomassa vegetal que não seja madeira; b) aplicação como matéria-prima de produtos poliméricos; c) produção de monômeros aromáticos (GANDINI;BELGACEM, 2008; SAHOO et al., 2011), sendo a primeira alternativa a considerada de aplicação comercial mais plausível e de maior mercado (MANARA et al., 2014). Para se conseguir extrair todo o potencial da lignina, vários estudos vêm sendo realizados no sentido de modificar a estrutura da lignina para melhorar suas propriedades. Esses estudos envolvem técnicas de substituição (LI et al., 1997;

FOX;McDONALD, 2010; McDONALD;MA, 2012) ou de incorporação de polímeros sintéticos (LI e SARKANEN, 2000; GANDINI;BELGACEM, 2008; CHUNG; WASHBURN, 2013; POHJANLEHTO et al., 2014). Entre as aplicações investigadas para lignina estão a liberação controlada de fertilizantes e herbicidas (MULDER et al., 2011; WANG;ZHAO, 2013), bioplásticos (STEWART, 2008), biocompósitos (KAPLISZEWSKI et al., 2013), adsorventes (GUO et al., 2008; HE et al., 2013), fibra de carbono (KADLA et al., 2002; BAKER;RIALS, 2013), vanilina (SILVA et al., 2009), produtos fenólicos (YOSHIKAWA et al., 2014), resinas (VÁZQUEZ et al., 1999; CETIN;OZMEN, 2002) e poliuretanos (CINELLI et al., 2013).

2.5 Cinzas e extrativos

Junto aos componentes da parede celular existem numerosas substâncias que são chamadas de materiais adicionais ou complementares não estruturais dos materiais lignocelulósicos. Estes materiais são responsáveis muitas vezes por certas propriedades desses materiais, tais como: cheiro, cor, gosto. Também possuem um papel importante na proteção contra pragas e no metabolismo das plantas, mas não têm uma contribuição positiva aos processos de conversão de biomassa e sim um efeito inibitório. Estas substâncias pertencem a classes muito diferentes em termos de composição química e, portanto, há dificuldades em se encontrar um sistema claro e compreensivo de classificação, sendo divididos de forma geral em material orgânico (extrativos) e inorgânico (cinzas) (FENGEL;WEGENER, 1989; KLOCK;MUÑIZ, 1998).

2.6 Reações de pré-tratamento

Independente da aplicação dos materiais lignocelulósicos, é necessário um processamento preliminar para separar as três frações macromoleculares. A esse processo de separação dá-se o nome de pré-tratamento (FERNANDEZ, 1996). No caso da utilização da celulose presente na biomassa vegetal, o objetivo das reações de pré-tratamento é modificar a estrutura tanto da lignina quanto das hemiceluloses, culminando em suas remoções, (MOSIER et al., 2005; ZHANG et al., 2009; GOVUMONI et al., 2013). Ao mesmo tempo, é essencial que, durante o pré-tratamento, a degradação ou perda de celulose seja a mínima possível (THULLURI et al., 2013). A Figura 9 ilustra um esquema da ação do pré-tratamento sobre a estrutura dos materiais lignocelulósicos.

Figura 9 - Ilustração do princípio de ação do pré-tratamento na estrutura do material lignocelulósico.

Fonte: MOOD et al., 2013.

As características desejadas de um pré-tratamento eficiente são (WYMAN, 1999; ARSLAN; EKEN-SARACOGLY, 2010; ZHU; PAN, 2010; CHIRAMONTI et al., 2012) :

- a) Eficiente balanço de energia;
- b) Baixos custos operacionais, de capital, de matéria-prima (biomassa) e dos processos de *downstream*;
- c) Baixa demanda de energia;
- d) Fácil operação
- e) Apropriados design e dimensão do reator de pré-tratamento;
- f) Mínima perda dos componentes lignocelulósicos.

Atualmente, estima-se que para o aproveitamento industrial da biomassa vegetal, a etapa de pré-tratamento represente no mínimo 20% do total dos custos de produção (YANG; WYMAN, 2008). Por isso muitos estudos têm sido realizados no intuito de melhorar a eficiência dos processos e diminuir os custos (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; ALVIRA et al., 2010).

Usualmente, os diferentes métodos de pré-tratamento são classificados em físicos (moagem), físico-químicos (explosão a vapor, auto-hidrólise), químicos (ácidos

inorgânicos, hidróxidos, solventes orgânicos) e biológicos (BALAT et al., 2011). A escolha de qual tipo de pré-tratamento utilizar depende da biomassa empregada e da finalidade do processo. No caso da utilização da celulose, a técnica que apresenta o melhor resultado é a combinação do pré-tratamento com ácido inorgânico seguido do pré-tratamento com bases, também chamado de extração alcalina. Juntos, eles conseguem desempenhar um papel mais eficiente na extração da celulose do que quando utilizados sozinhos (KIM et al., 2012). Essa combinação de pré-tratamentos remove em grande quantidade as hemiceluloses e a lignina, produzindo um material mais puro em celulose (ZHANG et al., 2010).

2.7 Pré-tratamento ácido

Cada componente estrutural do material lignocelulósico se comporta de maneira diferente em meio ácido. Com os açúcares, ocorre a quebra das ligações glicosídicas e o mecanismo dessa reação compreende três etapas: primeiramente o ácido interage rapidamente com o oxigênio glicosídico que liga duas unidades de açúcar, formando o ácido conjugado. Essa etapa é seguida por uma clivagem da ligação C-O formando um carbocátion cíclico, estabilizado por ressonância. Finalmente uma molécula de água é adicionada ao carbocátion, resultando em um produto final estável. Em meio ácido, a degradação da lignina é produzida por reações de substituição e quebra de ligações, geralmente acompanhadas por reações de condensação. As reações de condensação acabam fazendo com que não ocorra a dissolução da lignina e, conseqüentemente, que ela seja eliminada em pequenas proporções. Por isso, o principal objetivo do pré-tratamento ácido é solubilizar a fração hemicelulósica da biomassa (FENGEL;WEGENER, 1989; HENDRIKS;ZEEMAN, 2009; PERDERSEN et al., 2011). As reações que ocorrem com os polissacarídeos e com a lignina em meio ácido são esquematizadas na Figura 10.

Figura 10 - Reação de despolimerização dos polissacarídeos (A) e de condensação da lignina (B) em meio ácido.

Fonte: FENGEL e WEGENER, 1989.

As condições empregadas para o pré-tratamento ácido dependem da concentração do ácido, do tipo de ácido utilizado, da relação sólido/líquido e da temperatura (CHIRAMONTI et al., 2012).

Tanto soluções de ácidos concentrados quanto soluções de ácidos diluídos podem ser empregadas para o pré-tratamento ácido da biomassa. Contudo, a utilização de ácido concentrado não é muito atrativa, já que uma solução concentrada de ácido inorgânico possui potencial tóxico, é corrosiva, sua manipulação é perigosa, o reator a ser utilizado nesse caso deve ser construído com material resistente à corrosão, encarecendo o processo, e a formação de produtos de degradação dos polissacarídeos (MEHMOOD et al., 2009; TALEBNIA et al., 2010; BRODEUR, et al., 2011). Logo, dá-se opção à utilização de ácido diluído, que tem se mostrado ser mais eficiente devido ao uso de condições menos severas, não apresentando os problemas citados na utilização do ácido concentrado (KUMAR et al., 2009).

Vários ácidos têm sido reportados para serem utilizados no pré-tratamento com ácido diluído, incluindo o ácido sulfúrico (BALLESTEROS et al., 2008; GIL et al., 2010), ácido nítrico (SALVI et al., 2010), ácido clorídrico (KURAKAKE, 2005), ácido fosfórico (GOSHADROU et al., 2011), ácido acético (CARRASCO et al., 1994), ácido peracético (ZHAO et al., 2008) e ácido oxálico (SCORDIA et al., 2011). Entre todos esses ácidos, o ácido sulfúrico é o mais utilizado e mais estudado por sua alta reatividade, grande

disponibilidade e baixo custo (KARIMI et al, 2006; AGBOGBO;WENGER, 2006; WANG et al., 2011; CHENDEL et al., 2011). O fator baixo custo do ácido sulfúrico torna-se essencial, uma vez que o preço dos ácidos tem crescido tremendamente nos últimos anos (KUMAR;MURTHY, 2011; LIANG et al., 2013).

2.8 Pré-tratamento alcalino

O tratamento alcalino de materiais lignocelulósicos foi desenvolvido na Inglaterra por Burges e Watts, quando eles utilizaram apenas hidróxido de sódio (NaOH) na polpação da madeira como uma alternativa à polpação kraft, a qual produz odores (mercaptanas) indesejáveis e tóxicos durante o processo (MINOR, 1996). Atualmente, não só o NaOH é utilizado em estudos do pré-tratamento alcalino, mas também o hidróxido de potássio (SHARMA et al., 2013), hidróxido de cálcio (ZU et al., 2014) e o hidróxido de amônia (SHERMAN, et al., 2012). Apesar disso, o NaOH ainda é o mais utilizado por conta de sua alta capacidade de deslignificação (McINTOSH;VANCOV, 2010; BINOD et al., 2012), alta taxa de reatividade (CUI et al., 2012) e a não geração de produtos inibitórios (SHAIBANI et al., 2011).

O mecanismo de ação do hidróxido na estrutura do material lignocelulósico começa com as reações de solvatação e saponificação das ligações cruzadas intermoleculares existentes entre a lignina e a hemicelulose. Com isso, essas ligações são rompidas, tornando o material mais poroso e aumentando o acesso do álcali à lignina e aos polissacarídeos (LAUREANO-PEREZ et al., 2005; LEUSTEAN, 2009). Assim como ocorre no pré-tratamento ácido, no pré-tratamento alcalino os componentes da parede vegetal se comportam de forma diferente. O pré-tratamento alcalino solubiliza apenas uma parte dos polissacarídeos, sendo bem mais eficiente na remoção da lignina (GÍRIO et al., 2010). No caso da lignina, as reações em meio alcalino geralmente têm início na desprotonação de um OH fenólico, dando origem a uma metileno quinona, através da clivagem no carbono alfa ou a estruturas do tipo estilbeno por eliminação do carbono gama (FENGEL;WENEGER, 1989), como ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Mecanismo de degradação da lignina em meio alcalino com eliminação no carbono alfa (A) e mecanismo de degradação da lignina em meio alcalino com eliminação no carbono gama (B).

Fonte: FENGEL; WEGENER, 1989.

Em relação à celulose e à hemicelulose, em meio alcalino elas são bem menos removidas do que em meio ácido (CARVALHEIRO et al., 2008). A principal reação desses compostos é a hidrólise alcalina, que promove a degradação de uma pequena parte da cadeia polimérica do polissacarídeo (BERGGREN et al., 2003), e no caso das hemiceluloses, também ocorre a remoção dos grupos acetil e dos ácidos urônicos presentes como grupos pendentes na estrutura hemicelulósica (YANG et al., 2012). Porém, se o pré-tratamento alcalino ocorrer em condições severas (acima de 100°C), a perda de polissacarídeos aumenta. Nessas condições ocorrem as reações de “peeling”, em que as unidades de açúcar com extremidades redutoras das cadeias de polissacarídeos são removidas numa alta taxa de velocidade de reação, causando uma redução drástica na massa molar dos açúcares. Além disso, os carboidratos removidos são convertidos em

diversos ácidos orgânicos hidroxilados, os quais reduzem a concentração de álcali efetivo no licor de cozimento, prejudicando o processo (FENGEL;WEGENER, 1989; BERGGREN et al., 2003). Um esquema da reação de “peeling” é mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Mecanismo da reação de “peeling”.

Fonte: FENGEL e WENGENER, 1989.

Estudos mostram que a efetividade do pré-tratamento alcalino depende da biomassa utilizada e das condições de reação (GALBE;ZACCHI, 2012). A grande vantagem desse método é que numa aplicação industrial ele não requer equipamentos especializados, já que os hidróxidos não são tão corrosivos quanto os ácidos e a uma reação eficaz pode ser realizada não requer altas pressões (GAO et al., 2013).

2.9 Branqueamento com peróxido de hidrogênio

A fim de se diminuir a utilização do cloro, novas substâncias passaram ser utilizadas como agentes branqueadores, entre eles o peróxido de hidrogênio, que começou a ser usado nos processos de branqueamento para completar a ação do oxigênio (LACHENAL;PAPADOPOULOS, 1997). Se aplicado sob condições apropriadas, o peróxido de hidrogênio pode se tornar um agente branqueador de alta eficiência (SÜSS et al., 1996).

O mecanismo de ação do H_2O_2 se baseia na sua decomposição em radicais intermediários altamente reativos que reagem com a biomassa, eliminando compostos cromóforos, aumentando a alvura do material. Uma das condições para que o peróxido de hidrogênio possa agir, é que o meio reacional esteja alcalino. Em meio alcalino, o peróxido de hidrogênio sofre a seguinte reação de decomposição (SÜSS et al., 1996):

Nessa reação de decomposição ocorre a formação do ânion perhidroxil (HOO^-), um intermediário nucleofílico, que é o principal responsável pelas reações que culminam na oxidação e remoção dos cromóforos. Essa reação de eliminação de cromóforos se baseia na eliminação de unidades da lignina do tipo aldeídos α - β insaturados, α - β -carbônol e quinonas (GIERER, 1982; BACKMAN; GELLERSTEDT, 1993; SÜSS et al, 1996).

Durante o processo de branqueamento por peróxido de hidrogênio, além da eliminação dos cromóforos acarretando no aumento da alvura do material, também pode ocorrer reações de deslignificação, que eliminam a lignina residual ainda existente no material (BACKMAN; GELLERSTEDT, 1993). O mecanismo de reação da deslignificação também se baseia na ação de radicais formados pela decomposição do H_2O_2 . Nesse caso, essa decomposição ocorre de duas formas. A primeira é a decomposição do H_2O_2 pelo ânion perhidroxil, formado na decomposição do peróxido em meio alcalino (SÜSS et al., 1996):

Os radicais formados reagem com os anéis aromáticos da estrutura fenólica da lignina ocasionando uma decomposição oxidativa e aumentando a hidrofilicidade e a solubilidade da lignina no meio reacional, resultando em sua remoção (BACKMAN; GELLERSTEDT, 1993).

A outra rota de deslignificação no processo de branqueamento com peróxido é dependente da presença de metais:

Ocorre a formação dos mesmos radicais (compostos em negrito) e o mecanismo de reação de eliminação da lignina é o mesmo descrito anteriormente.

Esses dois radicais também podem reagir com a celulose e degradá-la, e, quando estão em alta concentração no meio reacional, a reatividade desses radicais com a lignina e

com a celulose não é muito diferente, ou seja, eles perdem a seletividade pela lignina. Por isso, para evitar a perda de celulose, a formação desses radicais no meio reacional deve ser controlada. O procedimento mais utilizado para isso é a eliminação dos metais presentes no material lignocelulósico antes da etapa de branqueamento com peróxido, o que evitaria uma formação descontrolada dos radicais. A técnica mais utilizada para isso é a quelação, que consiste na utilização de agentes quelantes fortes, como o EDTA, os quais se ligam a esses metais, tornando-os solúveis e de fácil remoção por um simples processo de lavagem do material após a etapa de quelação. Esses metais já estão presentes na amostra in natura e no pré-tratamento alcalino, eles são reduzidos ao serem convertidos em hidróxidos, que são insolúveis e conseguem se ligar fortemente à estrutura lignocelulósica (SÜSS et al., 1989; BACKMAN; GELLERSTEDT, 1993; BOUCHARD et al., 1995; LAPIERRE et al., 1995).

2.10 Processos de separação por membranas

A partir do início da década de 1970, em adição aos processos clássicos de separação como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva. As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade. O desenvolvimento de processos de separação por membranas (PSM) e suas aplicações industriais são considerados relativamente recentes, principalmente levando-se em conta que fenômenos envolvendo membranas vêm sendo estudados há mais de um século. Na realidade o primeiro registro do qual se tem notícia sobre um estudo relativo a fenômenos que ocorrem com membranas, data de 1748 e se deve a um abade francês de nome Nollet (HABERT et al., 2006). Em sua experiência, Nollet emerge em água pura um copo cheio de um destilado de vinho (considerado uma simples mistura de água e etanol), vedado com uma membrana (bexiga) de origem animal. Após certo tempo ele observou que a bexiga se estufou, chegando mesmo a romper em alguns casos. Esta experiência evidenciou, pela primeira vez, as características de permeabilidade e seletividade de uma membrana. A interpretação desse fenômeno é relativamente simples hoje: a diferença de potencial químico da água entre os dois lados da membrana (bexiga animal) determina um fluxo preferencial da água para dentro do copo. Como a bexiga é elástica, no início ela se expande, mantendo a pressão dentro do copo constante e, aproximadamente, igual à pressão atmosférica. Numa etapa posterior, sua elasticidade já é menor e a pressão no interior do copo começa a aumentar, fazendo com

que o potencial químico da água aumente. Caso a membrana resista a essa pressão sem se romper, o potencial químico da água no interior do copo pode se igualar ao potencial químico da água do recipiente externo ao copo, atingindo-se assim, o equilíbrio termodinâmico. A fundamentação teórica para essa explicação, no entanto, é bem mais recente (HABERT et al., 2006).

Os PSM começaram, realmente, a deixar de ser uma curiosidade científica e de laboratório no final da década de 50. Nesta época os EUA decidiram investir em projetos de pesquisa que tinham por objetivo principal a dessalinização de águas. A partir de então, o interesse sobre o assunto aumentou consideravelmente, pois a melhoria na seletividade e a redução da resistência ao transporte das espécies permeantes representavam alterações que poderiam tornar os PSM, em geral, e não somente a dessalinização de águas, mais competitivos do que os processos de separação tradicionais. Então, no final da década de 60, os PSM, tais como, a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), e osmose inversa (OI), consolidaram-se como uma alternativa importante em nível industrial e tornaram-se técnicas de separação viáveis e seguras quando comparadas aos processos de separação tradicionais (SALEM et al., 1995; GUO et al., 2010). Os PSM apresentam como principais atrativos, comparados aos processos convencionais de separação, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação, alta qualidade do produto final, baixo impacto ambiental e pequeno capital de investimento (ARTHANAREESWARAN et al., 2004; BAKER, 2004; MOHAMMADI et al., 2008). Estes processos têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividades da indústria e suas principais aplicações são apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2 - Exemplos de aplicações dos PSM (adaptado de HABERT et al, 2006).

Área	Aplicações	Referências
Química	Quebra do azeótropo benzeno/hexano	(DIESTEL et al., 2012)
	Recuperação de H ₂	(CHEN et al., 2014)
	Fracionamento CO ₂ /CH ₄	(WU et al., 2014)
	Desidratação de etanol	(ZHAO et al., 2013)
Biotecnologia e Farmacêutica	Purificação de enzimas	(MÖNSTER et al., 2013)
Alimentícia e Bebidas	Fracionamento de Proteínas	(VOSWINKEL;KULOZIK, 2014)
	Biorreatores a membranas	(BASU et al., 2014)
	Concentração do soro de queijo	(HINKOVA et al., 2012)
	Concentração de suco de frutas	(SOUZA et al., 2013)
	Clarificação e desalcoholização de vinhos e cervejas	(SEVERO Jr. et al., 2007)
Tratamento de Águas	Dessalinização de águas	(SALCEDO-DIAZ et al., 2014)
	Eliminação de traços de orgânicos	(NGUYEN et al., 2013)
	Água ultrapura	(KHAJAVI et al, 2010)

Para que ocorra o transporte de uma espécie química através de uma membrana é necessário que uma força motriz atue sobre a mesma, a qual pode ser um gradiente de concentração, de pressão ou elétrico (SMOLDERS, et al, 1976) como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Classificação dos PSM quanto à força motriz (adaptado de SCOTT, 1995).

Processos	Força Motriz	Tamanho de poro	Aplicações
Microfiltração (MF)	Pressão (0,1 - 2 bar)	0,1–10 µm	Esterilização, clarificação
Ultrafiltração (UF)	Pressão (1 - 7 bar)	1–100 nm	Concentração de macromoléculas
Nanofiltração (NF)	Pressão (5 - 20 bar)	2 nm	Separação de compostos orgânicos e sais
Osmose Inversa (OI)	Pressão (10 - 100 bar)	< 2 nm	Dessalinização de águas
Pervaporação	Pressão de vapor	Não porosa	Separação de misturas de líquidos voláteis
Permeação de gases	Pressão ou gradiente de concentração	<1 µm	Separação de misturas de gases
Eletrodialise	Potencial elétrico	Não porosa	Separação de íons

Conforme os dados da Tabela 3, para os processos que utilizam gradiente de pressão como força motriz (MF, UF, NF e OI), observa-se um aumento desse gradiente à medida que o tamanho de poro diminui, ou seja, o tamanho de partícula a ser retida também diminui. De acordo com Coutinho et al.(2009), a MF separa moléculas com massa molar entre 0,025 e 10 μm , a UF entre 1 e 300 kDa, a NF entre 350 e 1000 Da, enquanto a OI separa partículas com massa molar abaixo de 350 Da.

A eficiência de uma membrana é determinada por sua seletividade e seu fluxo de permeado (MULDER, 1991). O fluxo é o volume de permeado por unidade de tempo e área de membrana. No caso de misturas aquosas diluídas contendo um solvente e um soluto, a seletividade diz respeito à retenção. No caso de misturas gasosas e líquidas, a seletividade diz respeito ao fator de separação, que é o quociente entre a relação da composição dos componentes no permeado e sua relação na corrente de alimentação. O fator de enriquecimento é definido pela relação entre a concentração da espécie mais permeável no permeado e na alimentação. A seletividade à passagem de solutos presentes em soluções homogêneas está relacionada com as dimensões da molécula ou partícula, o tamanho dos poros da membrana, a difusividade do soluto no material que constitui a membrana e as cargas elétricas associadas.

Diferentes tipos de materiais podem ser utilizados na preparação de membranas, desde materiais inorgânicos como as cerâmicas, metais e vidros, bem como os materiais orgânicos que incluem vários tipos de polímeros.

Diferentes técnicas são utilizadas na preparação das membranas sintéticas (HABERT et al., 2006). Entre as técnicas mais importantes temos:

- a) sinterização: moldagem e/ou fusão incipiente de pós metálicos, óxidos ou polímeros;
- b) estiramento de filmes: estiramentos de filmes poliméricos semi-cristalinos dando origem a microporos;
- c) inversão de fases (IF): a solução polimérica é induzida a separação de fases. A principal vantagem é assimetria na seção transversal da membrana e a variedade na morfologia que pode ser obtida;
- d) coating: polimerização a plasma, interfacial ou *in-situ*.

Embora se conheçam alguns métodos para a preparação de membranas, o espalhamento da solução polimérica sobre um suporte adequado e a imersão em um banho de não-solvente é o mais comum para preparação de membranas poliméricas conhecido como inversão de fases (IF) (MULDER, 1991). O processo de formação de membranas

pela técnica de IF pode ser realizado a partir de três componentes: solvente e polímero são usados para preparar a solução e um não solvente é usado no banho de coagulação. Alguns parâmetros específicos de preparo podem influenciar diretamente as propriedades de separação das membranas (REUVERS et al., 1987), como, por exemplo:

- a) tipo de polímero e sua concentração;
- b) solvente utilizado;
- c) técnica de aplicação da solução polimérica;
- d) condições de evaporação do solvente;
- e) condições do banho de IF e
- f) adição de componentes extras tais como, aditivos à solução polimérica ou ao banho de coagulação.

Através da escolha destes parâmetros são formadas membranas simétricas ou assimétricas com diversas estruturas de poros (BINDAL et al., 1996). O processo de IF pode ser realizado a partir de diferentes técnicas, tais como, a evaporação do solvente, precipitação em atmosfera de vapor e precipitação por imersão. Devido à troca de solvente e não-solvente presente no banho de coagulação ou na atmosfera, a composição no filme polimérico varia e a separação de fases é induzida (KOOLS, 1998). A maioria das membranas obtidas por IF são preparadas através da precipitação por imersão, onde ocorre a troca de massa entre o banho de precipitação e a solução polimérica (HABERT et al., 2006). Neste processo, a solução polimérica homogênea é separada em duas fases: uma fase sólida rica em polímero, a qual forma a matriz da membrana e uma fase líquida pobre em polímero a qual forma a estrutura porosa (BARZIN; SADATNIA, 2008). Após a imersão do filme polimérico no banho de coagulação contendo o não-solvente, este irá difundir para a solução polimérica, indicado pelo fluxo de não-solvente J_{NS} , enquanto o solvente irá difundir para o banho, indicado pelo fluxo de solvente J_s , como ilustrado na Figura 13. A força motriz para este processo é a diferença de potencial químico existente entre o filme e o banho. A transferência de massa entre o solvente e o não solvente é um fator determinante na morfologia das membranas e na compreensão dos fenômenos envolvidos na síntese das mesmas (CARVALHO et al., 2001).

Figura 13 - Esquema do processo de inversão de fases (J_s = fluxo de solvente; J_{NS} = fluxo de não-solvente).

Fonte: CARVALHO et al., 2001.

Durante a IF, a separação da solução polimérica pode ser induzida através da sorção de não-solvente da atmosfera, evaporação do solvente a partir do filme, troca de solvente e não-solvente com o banho de coagulação, ou a combinação destes. Geralmente, o não solvente utilizado para o polímero no processo de IF é a água, pois apresenta baixa massa molar e baixa viscosidade o que facilita o processo de separação, devido à rápida transferência de massa entre solvente e não solvente (HAN et al., 2009).

A estrutura morfológica das membranas tem um grande efeito no seu comportamento e na sua resistência mecânica. As membranas podem ser classificadas em simétricas ou assimétricas dependendo da sua estrutura como mostra a Figura 14. Membranas simétricas apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. Membranas assimétricas que se caracterizam por uma região superior muito fina, de aproximadamente 1 μm , chamada pele ou *toplayer*, suportada por uma estrutura porosa, a qual oferece menor resistência a passagem do permeado. Quando ambas as estruturas são constituídas do mesmo material são chamadas de integrais, e caso sejam formadas por materiais diferentes são chamadas de compósitas. Ainda do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser divididas em duas categorias distintas: densas e porosas. São consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve um estágio de dissolução e difusão através do material que a constitui, e porosa quando o transporte ocorre de forma contínua através de seus poros (MULDER, 1996).

Figura 14 – Membranas simétricas (a) e membranas assimétricas (b).

Fonte: HABERT et al., 2006.

Modificações na morfologia e nas propriedades de transporte das membranas podem ser realizadas por meio de variações nas suas condições de preparo (HABERT et al., 2006).

a) Tempo e temperatura de evaporação do solvente: A técnica de precipitação por evaporação pode ser baseada na evaporação do solvente presente na solução polimérica para promover a IF. Para a formação da membrana, o solvente é evaporado a partir da solução polimérica, aumentando a concentração do polímero até a obtenção da membrana na forma de um filme fino. A exposição do filme à temperatura induz o sistema ao processo de IF (KESTING, 1985).

b) Composição do banho de coagulação: Quando solvente é adicionado ao banho de coagulação, o gradiente de força para ocorrer a troca entre solvente e não-solvente é reduzido, ou seja, aumenta a resistência a transferência de massa (WEINBERG, 1988).

c) Uso de aditivos: Geralmente, os aditivos formam membranas de estruturas esponjosas, reduzem a formação de nódulos e melhoraram a formação dos poros e sua interconectividade, com consequente aumento de sua permeabilidade. Esses aditivos, tais como, o poli(vinil pirrolidona) (PVP) e o poli(etileno glicol) (PEG), são utilizados como agentes precipitantes e agentes formadores de poros (CHAKRABARTY et al., 2008; SALJOUGHY et al., 2009).

d) Concentração do polímero: Aumentando a concentração de polímero na solução, a viscosidade também aumenta, ocorrendo redução na taxa de troca entre solvente/não-solvente no banho de separação, o que influencia fortemente a estrutura final da membrana (BARZIN; SADATNIA, 2007).

2.11 Membranas poliméricas

O desenvolvimento das membranas poliméricas passou por três estágios ao longo da história (LEE et al., 2011):

- a) Busca pelo polímero ideal por meio de métodos empíricos utilizando a técnica da tentativa e erro;
- b) Seleção de reagentes de polimerização adequados baseada nas propriedades químicas do polímero;
- c) Monitoramento preciso da morfologia da membrana empregando técnicas de caracterização avançadas.

As membranas poliméricas começaram a ser empregadas em processos de separação a partir do relato de Reid e Breton em 1953, que produziram uma membrana simétrica fina de acetato de celulose e mostraram que essa membrana apresentava uma eficaz retenção salina, alcançando 90% de rejeição, quando utilizadas em sistemas de osmose inversa. Contudo, essa membrana apresentava um fluxo muito baixo, da ordem de 10 ml/m²*h (REID;BRETON, 1959). Já na década de 60, Loeb e Sourirajan revolucionaram os processos de separação por membrana quando desenvolveram membranas, também de acetato de celulose pelo método de inversão de fase, porém, com morfologia assimétrica. Estas membranas, consideradas de segunda geração, se caracterizavam por apresentarem na superfície uma camada fina (200 nm) e densa, responsável pela seletividade, a qual era sustentada por uma estrutura porosa, que garantia resistência mecânica. Tal morfologia resultou em membranas com características excelentes de separação como, alto fluxo de permeado e alta seletividade (LOEB; SOURIRAJAN, 1963). Uma década após Loeb e Sourirajan reportarem seus estudos, surgiram mais pesquisas a fim de se aprimorar a preparação e as propriedades de transporte membranas de acetato de celulose a fim de se levar essa tecnologia a uma escala industrial (CADOTTE, 1985). O acetato apresentou-se como o melhor em mais utilizado polímero para a fabricação de membranas até 1969. Entretanto, a susceptibilidade dos grupos acetil à hidrólise tanto em meio ácido quanto em meio alcalino e a alta sensibilidade à contaminação microbológica, limitavam a durabilidade e o portfólio de aplicação das membranas de acetato de celulose (EDGAR, et al., 2001). Com isso, era necessário encontrar um polímero mais resistente e estável quimicamente para produzir membranas (LEE et al., 2011).

A primeira membrana assimétrica polimérica que não foi preparada com acetato de celulose a ganhar atenção foi desenvolvida por Hoehn e Richter. Era uma membrana

assimétrica de fibra oca preparada com poliamida aromática (HOEHN;RICHTER, 1980). Essa membrana foi comercializada pela DuPont sob a marca B-9 Permasep e foi utilizada na dessalinização de água salobra. Apesar de apresentar baixo fluxo e baixa retenção salina, a estabilidade, a durabilidade e a versatilidade dessa membrana de poliamida eram maiores do que as das membranas de acetato de celulose que já existiam no mercado (KIRSH;POPKOV, 1988). Desde então, membranas compósitas e na forma de filmes finos têm sido desenvolvidas visando alcançar alta seletividade, permeabilidade, resistência química, estabilidade térmica e mecânica. As membranas mais utilizadas para os processos de separação são produzidas a partir de polímeros sintéticos tais como: poli(amida), poli(uretano), poli(acrilonitrila), poli(sulfona), entre outros (MULDER, 1996).

2.12 Acetato de Celulose

O acetato de celulose é um dos ésteres de ácidos orgânicos derivados de celulose de grande importância comercial (FAN et al., 2014). É um material versátil e vem atraindo atenção devido ao seu excelente desempenho e características, como elevadas dureza e biocompatibilidade, boa capacidade de dessalinização, baixo custo e biodegradabilidade, devido à labilidade biológica da ligação éster que ocorre entre o grupo acetil e a cadeia de celulose (FERJANI et al., 2002; HAYAMA et al., 2004; IDRIS;YET, 2006; EDGAR et al., 2011), além de ser obtido a partir de fontes renováveis, o que o torna um produto sustentável e ecologicamente correto (HADDAD et al., 2004). Como fibra, o acetato é empregado como aditivo em tecidos por conferir ao produto final maciez, conforto, brilho e sensação natural (MATAMÁ;CAVACO-PAULO, 2010), como aditivo em tintas e revestimentos (EDGAR, et al., 2001), em filtros de cigarro para remover partículas durante o consumo (CZAYKA;FISCH, 2012), na produção de filmes poliméricos (RICHARD et al., 2014), compósitos (WU, 2014), produtos médicos e farmacêuticos (CASTILLO-ORTEGA et al., 2011; HUANG et al., 2012).

Seu preço é cerca de US\$ 4,00/kg (CHENG et al., 2010) e a estimativa de produção anual global é de quase 700 milhões de toneladas (BISWAS et al., 2009). O acetato é produzido pela substituição dos grupos hidroxilas das unidades de glicose por grupos acetila, como mostra a Figura 15. Assim, é possível se obter matérias com diferentes graus de substituição (GS), o qual pode variar de zero (celulose pura), até três (triacetato de celulose). Industrialmente, a madeira e o algodão são as matérias-primas mais utilizadas na fabricação do acetato de celulose (STEINMEIER, 2004; RODRIGUES et al., 2008). Contudo, devido principalmente ao seu baixo-custo e a sua alta disponibilidade em grandes

quantidades por conta do cultivo em escala global, os resíduos lignocelulósicos se tornaram um grande atrativo como matéria-prima na produção de acetato de celulose (FAN et al., 2013) e diversos estudos vêm sendo realizados para consolidar essa nova tendência (BISWAS et al., 2006; SHAIKH et al., 2009; FAN et al., 2013; DAS et al., 2014).

Figura 15 - Mecanismo de acetilação da celulose.

Fonte: Arquivo pessoal.

Hoje em dia, o processo de produção comercial de acetatos de celulose mais difundido é o Processo Ácido Acético. Nesse processo, polpas de celulose são acetiladas em meio ao ácido acético, sendo utilizado anidrido acético como agente acetilante e ácido sulfúrico como catalisador (KUO;BOGAN, 1997; STEINMEIER, 2004). Para se conseguir um grau de substituição maior do que 2,5 (obtenção de triacetato) são empregadas condições rigorosas e um controle de processo minucioso (FAN et al., 2014)

Dentre as aplicações para o acetato de celulose na sua forma trissubstituída, está a produção de membranas, sejam de osmose reversa, de microfiltração, de ultrafiltração, de nanofiltração ou para separação de gases (PANDEY;CHAUHAN, 2001; BASTA et al., 2003; QUIN et al., 2003; CHOI et al., 2007; SOSSNA et al., 2007). Essas membranas podem ser utilizadas em processos de separação como, por exemplo, dessalinização (HADDAD et al., 2004), hemodiálise (LIAO et al., 2005) e liberação controlada de drogas (WANG et al., 2002).

2.13 Poliamida 66

A poliamida 6.6 (PA 66), produzida sinteticamente a partir de 1,6-hexametileno diamina e ácido adípico (Figura 16), é considerada um importante termoplástico de engenharia. É um material semicristalino de baixo custo, o qual possui boa estabilidade térmica e resistência mecânica (ALBANO et al., 2001; TOHGO et al., 2001; MURTHY, et al., 2002; LIN et al., 2006), características que influenciam diretamente na escolha do polímero como material para preparação de membranas.

Figura 16 - Reação de polimerização da poliamida 66.

Fonte: Arquivo pessoal

A poliamida é um material de característica hidrofílica. A PA 66 pura pode absorver até 8,5% do seu peso quando imerso em água e 2,5% em um ambiente com 50% de umidade relativa. Além disso, apresenta propriedades de barreira moderadas ao oxigênio e ao dióxido de carbono, sendo um material adequado para extrusão de embalagens para alimentos. Os filmes poliméricos produzidos a partir PA 66 apresentam alta resistência térmica e boas propriedades de barreira, sendo que a taxa de permeação dos filmes depende da espessura, grau de cristalinidade, temperatura e pressão (KOHAN, 1995). Em geral, membranas de poliamida 66 possuem excelente estabilidade química, são resistentes ao ataque biológico e tem elevada retenção salina podendo operar numa faixa de temperatura entre 0 e 35°C e pH entre 4 e 11 (BETTIOL, 2004). Podem ser aplicadas em processos que operam a altas pressões, como a osmose inversa (AKIN;TEMELLI, 2012), ou em processos de microfiltração (HAN et al., 2012), ultrafiltração (HOSCH; STAUDE, 1996) ou nanofiltração (ZHU et al., 2011).

Apesar da grande utilização da poliamida 66 na preparação de membranas, as membranas comerciais de poliamida geralmente são produzidas a partir de poliamida aromática (Figura 17), como por exemplo, as membranas FILMTEC produzidas pela GE Osmonics. Essa linha de elementos filtrantes, comercializada internacionalmente, possui um filme fino de poliamida aromática que é preparado via polimerização interfacial (PACIFRICO, 2010). São membranas compósitas que consistem de três camadas: uma camada ultrafina de poliamida que atua como barreira seletiva, uma camada intermediária microporosa de polissulfona e um suporte não tecido de poliéster. A camada de poliamida promove alto fluxo de água, alta rejeição salina e apresenta elevada resistência química.

Figura 17: Estrutura química da poliamida aromática.

Fonte: DUTTA et al., 2003.

Dentre as aplicações das membranas de poliamida estão a dessalinização (LA et al., 2013), tratamento de efluentes (SWAMY, et al., 2013), separação de misturas orgânicas (KOPEC et al., 2013), no ramo de bebidas (FUENMAYOR et al., 2014) e no ramo farmacêutico (STUMPO et al., 2013).

2.14 Aplicações dos processos de separação por membranas num conceito de biorrefinaria

Atualmente, nosso suprimento de energia e de produtos químicos depende fortemente da atividade petrolífera. Entretanto, as atuais estimativas reportam que as reservas de petróleo vêm decrescendo rapidamente, e como o petróleo é uma fonte não renovável, é preciso encontrar alternativas para a substituição desse material como matéria-prima. Entre essas alternativas, a que vem ganhando maior destaque é a utilização de

subprodutos agrícolas como matéria-prima na produção de energia e produtos químicos num conceito de biorrefinaria (ZONDERVAN et al., 2011). O termo biorrefinaria é originário do conceito das refinarias de petróleo e se refere ao aproveitamento da biomassa vegetal (subprodutos agrícolas) em combustíveis (energia) e produtos químicos e bioquímicos de alto valor agregados utilizando processos limpos, que não causem impacto ao meio-ambiente (OCTAVE;THOMAS, 2009; CHERUBINI;ULGIATI, 2010). Para a implementação desse conceito em escala industrial é necessário o desenvolvimento de processos que permitam que a biorrefinaria tenha um baixo custo e seja competitiva com o mercado atual (RUIZ et al., 2013). Por conta das vantagens já discutidas anteriormente, os processos de separação por membranas possuem grande potencial para serem utilizados em uma biorrefinaria. Vários estudos vêm sendo realizados para determinar em quais etapas dos processos, quais modalidades dos PSM e quais os tipos de membrana podem ser empregados numa biorrefinaria. Entre os resultados já reportados, os PSM possuem potencial na utilização nos processos de pervaporação para a recuperação do furfural, que é um produto de grande valor econômico, presente nos hidrolisados lignocelulósicos, (GHOSH et al., 2010; LIU et al., 2013), de compostos fenólicos, que servem de matéria-prima na obtenção de diversos produtos químicos e que também presentes nos hidrolisados lignocelulósicos (SAGEHASHI et al., 2007), e de etanol (GAYKAWAD et al., 2013) e butanol (CAI et al., 2013) após a fermentação. Utilizando processos de extração por membranas pode-se extrair ácido láctico (TONG et al., 1998), etanol (CHANG et al., 1992), biossurfactantes (CHEN;JUANG, 2008) e hormônios (BERRIOS et al., 2010) do meio fermentativo. Nos processos de separação que utilizam a pressão como força motriz, as membranas podem ser utilizadas em praticamente todas as etapas de produção de biodiesel (CAO et al., 2007; DUBÉ et al., 2007; CAO et al., 2008; CHENG et al., 2009; SALEH, et al., 2010), na produção de sacarose a partir da cana-de-açúcar (GHOSH et al., 2000; BHATTACHARYA et al., 2001; HAMACHI et al., 2003), na recuperação do etanol do meio fermentativo (NOMURA et al., 2002; LEWANDOWICZ et al., 2011; SUKITPANEENIT;CHUNG, 2011; VANE et al., 20012), na separação da glicose após a hidrólise enzimática da celulose em processo contínuo (HENLEY et al., 1980; GAN et al., 2002; BELAFI-BAKO et al., 2006), na recuperação dos solventes utilizados nos pré-tratamentos (ALRIOLS et al., 2010), na recuperação da lignina que está solubilizada no hidrolisado após a etapa de pré-tratamento e pode ser utilizada na síntese de outros produtos (WALLBERG;JÖNSSON, 2006; JÖNSSON et al., 2008; TOLEDANO et al., 2010), na purificação de proteínas (HWANG;WU, 2007; LEBERKNIGHT et al., 2011) e

na etapa de detoxificação do hidrolisado lignocelulósico que precede a fermentação (SAGEHASHI et al., 2007; LIU et al., 2008; CHEN et al., 2013).

2.15 Inibidores do metabolismo microbiano

Um aspecto importante na produção de produtos fermentativos a partir da biomassa é o fato de que durante a fase de pré-tratamento do resíduo agroindustrial para produzir o hidrolisado que será utilizado na etapa de fermentação, além da solubilização dos polissacarídeos na forma de seus monômeros e da lignina, é comum ocorrer a formação de outros compostos químicos que podem ser tóxicos aos microrganismos que realizarão o processo de fermentação. Esses compostos tóxicos podem ser divididos em: furanos, que são provenientes da degradação dos açúcares, compostos gerados a partir da hidrólise da estrutura lignocelulósica, compostos fenólicos originários da degradação da lignina e íons metálicos (OLSSON;HAHN-HÄGERDAL, 1996; PARAJO et al., 1998; JÖNSEN et al., 2013; MONLAU et al., 2014). Os compostos tóxicos podem estressar os microrganismos fermentadores a um ponto em que a eficiência da utilização dos açúcares é diminuída e a formação dos produtos fermentativos é reduzida (MUSSATO;ROBERTO, 2004). O potencial de toxicidade desses compostos está diretamente ligado as suas concentrações no hidrolisado. Além disso, as variáveis do processo fermentativo, tais como as condições fisiológicas das células, a concentração de oxigênio dissolvido no meio e o pH do meio, também estão associadas ao potencial toxicológico desses compostos, sendo que em muitos casos, acentuam esse potencial (TAHERZADEH et al., 2000).

A composição do hidrolisado em relação aos compostos tóxicos depende principalmente do tipo de biomassa utilizada bem como do tipo de pré-tratamento e da severidade em que ele é conduzido (PANAGIOTOPOULOS et al., 2011). A geração dos produtos tóxicos já foi reportada ao se utilizar grande variedade de pré-tratamentos, como por exemplo, microondas (JACKOWIAK et al., 2010), explosão a vapor (DI GIROLAMO et al., 2013), água líquida a quente (SAMBUSITI et al., 2013), água subcrítica (FOX et al., 2003), oxidação úmida (DU et al., 2010) e ácido diluído (RAJAN;CARRIER, 2014). Os compostos tóxicos podem inibir o processo fermentativo para obtenção de diversos produtos, como o etanol (LEE et al., 2013), o xilitol (KELLY et al., 2008), o hidrogênio (CAO et al., 2009) e o butanol (WANG;CHEN, 2011). Recentemente, PANAGIOTOPOULOS et al. (2011) criaram um método para avaliar se um hidrolisado lignocelulósico é adequado para servir como substrato de um processo. Segundo os autores

a razão $\Sigma(\text{concentração de açúcares})/\Sigma(\text{concentração de inibidores})$, denominada eficiência catalítica, deve ser maior que 1.

Entre os compostos furânicos que podem ser gerados, os principais são o furfural, que é resultado da reação de desidratação das pentoses (xilose e arabinose), e o hidroximetilfurfural (HMF), o qual é originado pela reação de desidratação das hexoses (glicose, galactose e manose) (RASMUSSEN et al., 2014). A formação desses compostos é favorecida sob condições extremas de reação (altas concentrações de ácido, altas temperaturas e pressões), principalmente baixo pH (MONLAU et al., 2012). O furfural é considerado mais tóxico do que o HMF porque na grande maioria das vezes está em maior concentração. A baixa concentração de HMF nos hidrolisados é atribuída a dois fatores: 1) a hemicelulose, por conta das condições empregadas na maioria dos pré-tratamentos, é mais hidrolisada do que a celulose, e como em sua estrutura as hexoses aparecem em pouca quantidade, não há muita matéria-prima disponível para a geração de HMF; 2) alta reatividade do HMF (PALMQVIST;HAHN-HÄGERDAL, 2000b). O mecanismo de inibição desses dois compostos é bastante semelhante. Eles podem inibir o crescimento celular, induzir o dano da estrutura do DNA, inibir a ação de enzimas que participam da via glicolítica, diminuir o rendimento de ATP por massa de célula ou inibir a síntese de RNA (BOYER et al., 1992; PALMQVIST;HAHN-HÄGERDAL, 2000b; LIU et al., 2005; ALMEIDA et al., 2009).

Os compostos fenólicos, como a vanilina e o seringaldeído, são gerados principalmente a partir da degradação da lignina (BARAKAT et al., 2012). Ao contrário dos compostos furânicos, sua formação é facilitada em condições alcalinas (NASEERUDDIN et al., 2013). Os compostos fenólicos são considerados os mais tóxicos de todos os inibidores (PARAJÓ et al., 1998), sendo que os compostos fenólicos de baixa massa molar são mais tóxicos do que os de alta massa molar (PALMQVIST;HAHN-HÄGERDAL, 2000b; KLINKE et al., 2004). Seu mecanismo de inibição ocorre na membrana celular. Os compostos fenólicos são capazes de danificar a membrana. Eles causam a partição e a eliminação da integridade da estrutura membranal, culminando na perda da seletividade e da permeabilidade da membrana. Com isso, os componentes intracelulares podem passar para o meio exterior, prejudicando o funcionamento da célula. Além disso, ocorre a inativação das enzimas utilizadas nas vias metabólicas presentes na membrana, o que acaba por diminuir drasticamente o crescimento celular e a síntese do produto de interesse (HEIPIEPER et al., 2009; PALMQVIST;HAHN-HÄGERDAL, 2000b; CAMPOS et al., 2009; HIERHOLTZER et al., 2013).

O principal composto inibitório gerado a partir da hidrólise da estrutura lignocelulósica é o ácido acético, que é proveniente da hidrólise dos grupos acetil, presentes como grupos pendentes na cadeia hemicelulósica (PANAGIOTOPOULOS et al., 2011). O ácido acético é capaz de inibir principalmente o crescimento celular. O pKa do ácido acético é 4,75 e, como os hidrolisados obtidos geralmente apresentam pH abaixo de 4,75, o ácido acético se encontra em sua forma não-dissociada. Nessa conformação o ácido acético é lipossolúvel e consegue permear para dentro da célula ficando acumulado no citoplasma. O interior da célula apresenta um pH de 7,4, ou seja, maior do que o pKa do ácido acético, fazendo com que ocorra a dissociação desse ácido no interior da célula. Com isso, há um aumento da concentração de H^+ , e consequentemente, há a diminuição do pH intracelular. É de fundamental importância para a célula manter o pH interno, pois essa diminuição do pH intracelular acaba por inibir as atividades celulares, podendo em alguns casos, levar à morte da célula (PAMPULHA;LOUREIRO-DIAS, 1989; VERDUYN et al., 1992; AXE;BALEY, 1995; IMAI;OHONO, 1995; LAWFORDE;ROUSSEAU, 1998). Outros ácidos orgânicos também podem causar inibição da mesma maneira que o ácido acético, como o ácido fórmico e o ácido levulínico. Mas ao contrário do ácido acético, eles não são gerados pela hidrólise da estrutura lignocelulósica, mas sim a partir da degradação do furfural e do HMF sob condições severas (PALMQVIST;HAHN-HÄGERDAL, 2000; JÖNSSON et al., 2003)

Os íons metálicos, principalmente ferro, cromo, níquel e cobre, são provenientes da corrosão dos equipamentos utilizados para realizar o pré-tratamento e acabam se solubilizando no hidrolisado. Seu potencial inibitório está ligado ao fato de que eles podem inibir a ação das enzimas que participam das vias metabólicas realizadas pelas células (WATSON et al., 1984).

A concentração máxima de cada inibidor no hidrolisado sem que ele cause algum efeito inibitório não pode ser estabelecida de uma maneira generalizada com precisão, pois a capacidade inibitória dos compostos citados anteriormente, não depende somente de suas concentrações no hidrolisado, mas também do tipo de microrganismo empregado e sua capacidade de adaptação ao meio contendo inibidores, mas acima de tudo, o efeito sinérgico entre esses compostos impede tal determinação (MUSSATO;ROBERTO, 2004). Essa teoria foi reportada por ZALDIVAR et al. (2000), que demonstraram que a toxicidade do hidrolisado hemicelulósico obtido depois do pré-tratamento ácido da biomassa é resultado das interações entre os efeitos inibitórios dos compostos tóxicos, e não da ação individual de cada composto. Um exemplo disso é que tanto os furanos quanto os

compostos fenólicos são capazes de gerar espécies reativas de oxigênio (H_2O_2 , O_2^- e OH^-), as quais interferem negativamente o metabolismo celular, induzindo a célula ao processo de apoptose. Porém, a geração desses compostos só é prejudicial à célula se furanos e fenólicos estiverem presentes no hidrolisado, pois a ação sinérgica potencializa a produção das espécies reativas de hidrogênio. Quando não há a presença dos dois inibidores, esse efeito inibitório não existe (IBRAHEEM;NDIMBA, 2013).

Os microrganismos possuem mecanismos para se adaptar e crescer em meios com os compostos tóxicos, podendo evitar ou reparar os danos causados por esses compostos (LEE et al., 2012; IBRAHEEM;NDIMBA, 2013). Contudo, o ideal é que os compostos tóxicos sejam eliminados antes do início da fermentação. A técnica mais utilizada para isso são os processos de detoxificação.

2.16 Processos de detoxificação

A fermentação de hidrolisados lignocelulósicos não detoxificados apresenta uma cinética mais lenta e rendimento e produtividade menores ao se comparar com a fermentação de meios sintéticos ou de hidrolisados lignocelulósicos detoxificados (MUSSATTO, 2012). Existem quatro procedimentos que são utilizados para reduzir ou eliminar a presença dos compostos inibitórios (TAHERZADEH et al., 2000):

- a) Evitar ou reduzir a formação dos compostos tóxicos durante o processo de hidrólise;
- b) Detoxificar o hidrolisado lignocelulósico, eliminando ou reduzindo os compostos tóxicos;
- c) Desenvolver espécies de microrganismos mais resistentes à presença de inibidores;
- d) Converter os compostos tóxicos em compostos que não interfiram no metabolismo dos microrganismos.

A detoxificação é o processo mais utilizado para minimizar o efeito negativo dos compostos inibitórios. A finalidade dos processos de detoxificação é transformar os compostos tóxicos em compostos inativos no ponto de vista da toxicidade ou reduzir sua concentração no hidrolisado. Eles são divididos em três modalidades: biológicos, físicos e químicos. A efetividade de um processo de detoxificação depende do tipo de hidrolisado lignocelulósico, uma vez que cada tipo de hidrolisado apresenta um grau de toxicidade diferente, e da espécie de microrganismo que será utilizada como agente fermentador, pois a capacidade tolerante aos compostos tóxicos é diferente para cada microrganismo (LARSSON et al., 1999). Em geral, antes de se escolher o processo de detoxificação que

será empregado, é importante identificar os principais inibidores presentes no hidrolisado lignocelulósico para tentar minimizar os custos e alcançar uma alta eficiência (MUSSATO; ROBERTO, 2004).

Os métodos biológicos envolvem basicamente o emprego de enzimas, como a lacase e a peroxidase, ou microrganismos, como bactérias e fungos, os quais atuam nos compostos tóxicos, transformando-os em compostos inativos (PALMQVIST;HAHN-HÄGERDAL, 2000a OKUDA et al., 2008; YU et al., 2011; MORENO et al., 2012; ZHANG et al., 2013). Outro tratamento de detoxificação biológica que pode ser utilizado é a adaptação do microrganismo ao hidrolisado contendo os compostos tóxicos. Essa técnica é baseada em sucessivas fermentações, em que o inóculo utilizado na próxima fermentação é o microrganismo utilizado na fermentação anterior (SENE et al., 2001).

Entre os métodos físicos de detoxificação, o mais utilizado é a evaporação a vácuo. Nessa técnica ocorre a diminuição da concentração ou a eliminação dos compostos tóxicos voláteis (furanos, ácidos orgânicos e vanilina). Contudo, uma desvantagem dessa técnica, é que simultaneamente ocorre a concentração dos compostos tóxicos não voláteis (compostos fenólicos) (PARAJÓ et al., 1997; LARSSON et al., 1999; CONVERTI et al., 2000). Outro método físico de detoxificação utilizada é a extração com solventes orgânicos como o dietil éter (WILSON et al., 1989) e acetato de etila (CLARK;MACKIE, 1984).

Os métodos químicos são os mais utilizados nos processos de detoxificação. Os mais comuns são a alteração de pH do hidrolisado e métodos de adsorção. A técnica de alteração de pH do hidrolisado se baseia em dois princípios: na precipitação de alguns inibidores que são insolúveis em determinadas faixas de pH, podendo ser possível eliminá-los posteriormente numa etapa de centrifugação, e na ionização dos inibidores, o que causa a inativação do seu potencial tóxico (VAN ZYL et al., 1998; MARTINEZ et al., 2001). O procedimento de alteração de pH pode ser realizado de duas maneiras, somente utilizando um reagente alcalino, geralmente NaOH, Ca(OH)_2 ou CaO, para elevar o pH até a faixa de 9-11, ou em duas etapas, em que a primeira consiste na elevação do pH procedida de uma diminuição do pH utilizando um ácido inorgânico, geralmente H_2SO_4 ou H_3PO_4 (MILLATI et al., 2002; CHI et al., 2013; MATEO et al., 2013). É considerado um método de baixo custo operacional e remove principalmente os furanos e os compostos fenólicos, não sendo muito efetivo na remoção do ácido acético (ROBERTO et al., 1991, MARTINEZ et al., 2001). Entre os métodos de adsorção, o mais empregado e estudado é a adsorção em carvão ativado (KAMAL et al., 2011; LEE et al., 2011; KLASSON et al., 2013). Essa técnica de é baixo custo e apresenta uma alta eficiência da remoção de todos

os inibidores. Sua efetividade é dependente de fatores como pH, temperatura, tempo de contato e concentração de carvão ativado (MUSSATO;ROBERTO, 2001). A adsorção em resina de troca iônica também é bastante utilizada e possui maior eficiência na remoção dos inibidores do que o carvão ativado (MANCILHA;KARIM, 2003; CANILHA et al., 2004; VILLAREAL et al., 2006). Porém, é uma técnica considerada muito cara, o que diminui a viabilidade de sua utilização (LEE et al., 1999). Uma nova ferramenta utilizada para a detoxificação são os processos oxidativos avançados (SILVA, et al., 2013a; SILVA et al., 2013b). Os processos de separação por membranas são técnicas relativamente novas empregadas na detoxificação de hidrolisados lignocelulósicos que vêm apresentando resultados promissores. Praticamente, no processo detoxificação, são empregados os diversos tipos de membranas e modalidades existentes dessa técnica (WICKRAMASINGHE;GRZENIA, 2008; GRZENIA et al., 2012; BRÁS et al., 2014; JEONG et al., 2014; LEE et al., 2014; MALMALI et al., 2014; TRINH et al., 2014).

As combinações dos diferentes métodos de detoxificação também são bastante empregadas. É bastante comum a utilização de mais de uma etapa de detoxificação, uma vez que a eficácia de remoção de cada componente pode variar para cada técnica. Ou seja, a combinação das técnicas é utilizada para garantir que todos os inibidores presentes no hidrolisado lignocelulósico sejam removidos. A Tabela 4 apresenta trabalhos consultados na literatura que utilizaram a combinação de técnicas, bem como as técnicas que esses trabalhos utilizaram.

Tabela 4 - Trabalhos consultados na literatura que utilizaram combinação de técnicas no processo de detoxificação do hidrolisado lignocelulósico.

Métodos utilizados	Referência
Biológico + evaporação a vácuo	PALMQVIST et al. (1997)
Carvão ativado + evaporação a vácuo	RODRIGUES et al. (2001)
Carvão ativado + resina	VILLAREAL et al. (2006)
Mudança de pH + evaporação a vácuo + resina	HUANG et al. (2009)
Evaporação a vácuo + mudança de pH	ZHAO;XIA (2010)
Membrana + mudança de pH	SUN;LIU (2012)
Mudança de pH + Carvão ativado	GONÇALVES et al. (2013)
Membrana + Carvão ativado + Resina	TRINH et al. (2014)

3 OBJETIVOS

Os principais objetivos desse trabalho foram estudar produção de membranas e sua utilização na detoxificação do hidrolisado hemicelulósico obtido após o tratamento ácido do bagaço de cana.

Como objetivos específicos:

- ✓ Estabelecer um protocolo de extração da celulose do bagaço a fim de se obter um material mais puro e minimizar as perdas de celulose durante o processo;
- ✓ Caracterizar a celulose obtida química e fisicamente;
- ✓ Estudar três diferentes tipos de polímeros na produção das membranas: acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana, acetato de celulose comercial e poliamida 66;
- ✓ Aperfeiçoar as condições de preparação das membranas de acetato de celulose;
- ✓ Caracterizar as membranas quanto as suas propriedades de fluxo e rejeição de compostos químicos;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado no projeto foi gentilmente fornecido pela Cia Açucareira Vale do Rosário – Orlândia – SP.

O bagaço de cana foi retirado diretamente do balcão de armazenamento do mesmo. Após transporte à Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP, ele foi seco ao ar livre até redução de sua umidade a valores inferiores a 10%. Por fim, o bagaço seco foi armazenado em sacos de plástico de capacidade de 50 L.

Abaixo, segue o fluxograma que ilustra a metodologia empregada no desenvolvimento do presente trabalho de doutorado.

Figura 18 - Fluxograma das etapas que foram realizadas no desenvolvimento do projeto.

Fonte: Arquivo pessoal.

4.1 Extração e caracterização da celulose de bagaço de cana

4.1.1 Tratamento ácido

Em um béquer de polipropileno com capacidade de 4 L, foram colocados o bagaço (15 g) e H_2SO_4 a 10 % (v/v), sob uma consistência de 10% (m/v). Cada reação foi realizada em banho térmico, sob agitação mecânica, com rampa de aquecimento e quando a temperatura atingiu 100°C começou a contagem do tempo. A fim de se determinar o

melhor tempo de reação, esse parâmetro foi variado e foram utilizados os tempos de reação de 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. Ao final de cada reação, o material obtido foi filtrado, o hidrolisado obtido foi recolhido para determinação de sua composição química e a fração sólida restante foi lavada até pH neutro.

4.1.2 Eficiência catalítica

A eficiência catalítica do tratamento do bagaço de cana com ácido sulfúrico foi calculada utilizando-se a equação 7 (adaptado de RODRÍGUEZ-CHONG et al., 2004 por LAOPAIBOON et al., 2010)

$$E = \Sigma S / (1 + \Sigma I) \quad (7)$$

Onde: E = eficiência catalítica

ΣS = soma da concentração dos açúcares (g/L)

ΣI = soma da concentração dos inibidores (g/L)

Como inibidores foram considerados o furfural, o hidroximetilfurfural, o ácido acético e os compostos fenólicos.

4.1.3 Deslignificação alcalina

Em um béquer de polipropileno com capacidade de 4 L, foram colocados o bagaço pré-tratado com ácido (15 g) na melhor condição estabelecida e NaOH a 5 % (m/v), sob uma consistência de 10% (m/v). Cada reação foi realizada em banho térmico, sob agitação mecânica, com rampa de aquecimento e quando a temperatura atingiu 100°C começou a contagem do tempo. A fim de se determinar o melhor tempo reação, esse parâmetro foi variado e foram utilizados os tempos de reação de 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. Ao final de cada reação, o material obtido foi filtrado e lavado até pH neutro.

4.1.4 Quelação

Foram adicionados a um béquer de polipropileno com capacidade de 2 L, o material pré-tratado com ácido e deslignificado, EDTA (0,5% m/m em relação à massa do material) e água para se alcançar uma consistência do meio reacional de 10% (m/v). A mistura foi colocada em um banho termostatizado a 100°C por 1 h. Ao término da reação, o material obtido foi filtrado e lavado até pH neutro.

4.1.5 Branqueamento químico das polpas deslignificadas

Para a escolha dos melhores parâmetros do estágio de branqueamento foram realizados 8 ensaios, nos quais foram variados 3 parâmetros: tempo de reação (45 e 60 min), concentração de peróxido de hidrogênio (5 e 10% v/v) e consistência do meio reacional (5 e 10% m/v). Todos os ensaios foram realizados utilizando 15 g do material tratado nas melhores condições já estabelecidas do tratamento com H_2SO_4 seguido do tratamento com NaOH e pelo processo de quelação. Na preparação das soluções de H_2O_2 , foi utilizada uma solução original de H_2O_2 30 volumes. O material e o peróxido foram colocados em bolsas de polipropileno, o meio reacional foi acertado para faixa de pH entre 11-12 com NaOH concentrado e a bolsa de polipropileno foi imersa em banho termostatizado a 70°C. Após o final das reações, o material foi filtrado e lavado até pH neutro. Como variáveis de resposta, foram utilizados os valores de número kappa (quantidade de lignina residual) e viscosidade (tamanho da cadeia polimérica da celulose). A Tabela 5 apresenta as condições de realização dos ensaios.

Tabela 5 – Condições de realização dos ensaios para determinação dos melhores parâmetros da etapa de branqueamento químico das polpas deslignificadas.

Ensaio	Tempo (min)	[H_2O_2] (%v/v)	Consistência (m/v)
1	45	5	5
2	60	5	5
3	45	10	5
4	60	10	5
5	45	5	10
6	60	5	10
7	45	10	10
8	60	10	10

Após a otimização do processo de extração da celulose, o material obtido nas melhores condições estabelecidas foi caracterizado quanto a sua composição química, por espectroscopia de infravermelho, por difratometria de raio-X e por calorimetria exploratória diferencial e análise termogravimétrica, para determinas suas propriedades térmicas.

4.1.6 Ajuste multivariável

Os resultados dos ensaios de branqueamento foram validados realizando-se um ajuste multivariável segundo o modelo polinomial:

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + + a_mx_m \quad (8)$$

Os parâmetros do modelo foram determinados utilizando o método dos mínimos quadrados.

4.1.7 Número kappa

O número kappa (medida de lignina residual na polpa) foi determinado pela oxidação por permanganato de potássio e titulação com tiosulfato de sódio, seguindo metodologia padrão (TAPPI, 1982a).

4.1.8 Viscosidade

A viscosidade (medida do tamanho da cadeia da celulose na polpa) foi determinada pela dissolução da polpa em etilenodiaminacúprica seguindo metodologia padrão (TAPPI, 1982b).

4.1.9 Caracterização química

A caracterização química das amostras obtidas em todas as etapas de obtenção de celulose foi realizada empregando-se a metodologia analítica para bagaço de cana validada por Gouveia et al. (2009). Amostras de 2 g (massa seca) de material lignocelulósico moído a 20 mesh (<0,84 mm) foram pesadas com precisão de 0,1 mg e transferidas para um béquer de 100 mL para serem tratadas com 10 mL de H₂SO₄ 72%, sob vigorosa agitação, em um banho termostatizado a 45,0 ± 0,5°C por 7 min. A reação foi interrompida com a adição de 50 mL de água destilada, sendo a amostra transferida quantitativamente para um frasco erlenmeyer de 500 mL, elevando-se o volume de água a 275 mL. Para uma hidrólise completa dos oligômeros restantes, o erlenmeyer foi fechado com papel alumínio e autoclavado por 30 min a uma pressão de 1,05 bar, a 121°C. Após a descompressão da autoclave, o erlenmeyer foi retirado, resfriado à temperatura ambiente, sendo a mistura reacional filtrada e transferida para um balão volumétrico de 500 mL que foi completado com a água de lavagem do material retido no filtro. A fração sólida foi analisada para determinação do teor de lignina insolúvel e cinzas, enquanto que a fração líquida foi analisada para determinação do teor de carboidratos, ácidos orgânicos, lignina solúvel, furfural e hidroximetilfurfural.

4.1.10 Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos

Os hidrolisados e soluções obtidos nos itens 4.1.9, 4.3.8, 4.3.9 e 4.4 foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), empregando-se uma coluna Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm, Bio-Rad Laboratories Ltd) em um cromatógrafo Shimadzu LC-10AD, utilizando como fase móvel H_2SO_4 0,005 mol/L com fluxo de 0,6 ml/min, a 45 °C.

Os compostos foram monitorados com um detector de índice de refração Shimadzu RID-6 A, sendo os compostos fenólicos presentes nas amostras removidos por cartuchos de extração sólida Sep-Pak C_{18} (Waters).

Os cromatogramas das amostras foram comparados com os padrões dos açúcares e ácidos orgânicos a serem analisados, sendo a quantificação feita por curvas de calibração de cada composto.

4.1.11 Determinação de furfural e hidroximetilfurfural

Furfural e hidroximetilfurfural foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), em uma coluna LiChrospher 100 RP-18 (5 μm) de 125 x 4 mm (Hewlett-Packard), utilizando-se acetonitrila/água 1:8 (v/v) com 1% de ácido acético como fase móvel, a uma vazão de 0,8 mL/min, a temperatura de 25 °C.

Os hidrolisados e soluções obtidos nas etapas 4.1.9, 4.3.9 e 4.4 foram filtrados em membrana de diâmetro de poro de 0,47 μm (Milipore), para total remoção de partículas sólidas das amostras, e injetados com uma válvula Rheodyne equipada com alça de injeção de 20 μl . Os compostos foram detectados em 276 nm por um detector UV-visível Shimadzu SPD-10. As concentrações de furfural e hidroximetilfurfural foram determinadas a partir das curvas de calibração obtidas com os compostos puros.

4.1.12 Determinação de lignina solúvel e fenólicos totais

A quantidade de lignina solúvel e fenólicos totais foi determinada pela medida de absorbância a 280 nm em um espectrofotômetro UV-visível Perkin Elmer modelo Lambda 25. Uma alíquota de 5 mL do hidrolisado ou soluções obtidas nos itens 4.1.9 e 4.4 foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, juntamente com 50 mL de água destilada e 2 mL de NaOH 6,5 N (pH final próximo a 12).

Após agitação, o volume foi completado com água destilada e essa mistura resultante foi analisada no espectrofotômetro. A equação abaixo foi utilizada para determinar a concentração de lignina solúvel no hidrolisado:

$$C_{Lig} = \frac{(A_{280nm} - \epsilon_{HMF} \cdot C_{HMF} - \epsilon_{Furf} \cdot C_{Furf})}{A} \quad (9)$$

Onde: C_{Lig} : Concentração de lignina solúvel no hidrolisado (g/L);

A_{280nm} : Absorbância do hidrolisado em 280 nm;

ϵ_{HMF} : Absortividade do hidroximetilfurfural (114 L/g);

$\epsilon_{Furfural}$: Absortividade do furfural (146,85 L/g);

C_{HMF} : Concentração de hidroximetilfurfural no hidrolisado (g/L);

$C_{Furfural}$: Concentração de furfural no hidrolisado (g/L).

A : absortividade da lignina de bagaço 19,98 (L/g)

4.1.13 Determinação de lignina insolúvel em meio ácido

O material insolúvel retido no papel de filtro proveniente da etapa de hidrólise ácida para caracterização química (item 4.1.9) foi lavado com aproximadamente 1,5 L de água destilada, para remoção de ácido residual (até pH próximo de 7), e seco em estufa à temperatura de 105 °C até massa constante. A porcentagem de lignina insolúvel em meio ácido foi calculada em relação à massa de material lignocelulósico seco descontando-se a massa de cinzas presente na lignina.

4.1.14 Determinação do teor de cinzas da lignina

Os materiais resultantes da etapa de determinação de lignina insolúvel foram colocados em cadinho de porcelana previamente calcinado e tarado. Posteriormente, estes materiais foram inicialmente pré-calcinados à temperatura de 400°C, por aproximadamente 1 h, com os cadinhos tampados, e em seguida, a tampa foi removida e o material foi calcinado por 2 h a 800°C. Após a calcinação, o cadinho foi resfriado em dessecador e a massa de cinzas determinada.

A massa obtida foi utilizada para subtrair do teor de lignina descrito no item 4.1.13 e então se obter a massa real de lignina insolúvel.

Para a determinação da porcentagem de celulose foram somadas as porcentagens encontradas para a celobiose, glicose e hidroximetilfurfural. No caso da porcentagem de hemicelulose, foram somadas as porcentagens encontradas para a xilose, arabinose, ácido acético e furfural. E para a porcentagem de lignina, foram somadas as porcentagens de lignina insolúvel e lignina solúvel.

4.1.15 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Amostras dos materiais lignocelulósicos foram previamente secas em estufa a 60°C, juntamente com KBr, sendo posteriormente resfriadas por 30 min em dessecador com P₂O₅ sob vácuo. Pastilhas de KBr foram preparadas contendo 250 mg de KBr e 1,5 mg de amostra, e compactadas a uma pressão de 10 kgf/cm² sob vácuo.

O mesmo foi feito para a referência, contendo apenas KBr. Em seguida, foram medidos os espectros na região de 4000 a 400 cm⁻¹ em um espectrofotômetro Spectrum One Perkin Elmer. Foi feita a normalização dos espectros a fim de se comparar as amostras, pré-tratada e deslignificada com a amostra “in natura”, para cada material lignocelulósico.

4.1.16 Difratometria de Raio-X

Com o propósito de se avaliar a mudança de cristalinidade, amostras de bagaço in natura e de celulose de bagaço foram preparadas para a análise de difratometria de raios X, utilizando um difratômetro de raios X de marca Shimadzu, modelo XRD – 6000, com um tubo de cobre gerador de raios X com filamento de tungstênio ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite no intervalo angular de 5° a 80° (ângulo de Bragg - 2θ), passo angular de 0,05° e tempo de contagem de 1s (equipamento disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP)).

O índice de cristalinidade dos materiais lignocelulósicos foi calculado pela Equação 10 (CAO e TAN, 2002; THYGESEN et al., 2005)

$$I_c = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad (10)$$

Onde: I_c : Índice de cristalinidade (%);

I_{002} : Intensidade do pico no plano cristalino 002 ($2\theta = 22,6^\circ$);

I_{am} : Intensidade do pico na fase amorfa ($2\theta = 19,0^\circ$)

4.1.17 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras foram analisadas na Universidade Nacional de Brasília (UNB), em um analisador térmico simultâneo TGA/DSC da TA-Instruments, modelo SDT Q600, com

uma razão de aquecimento de 10°C/min, com fluxo de nitrogênio de 100 mL/min no intervalo de temperatura entre 30 a 650°C utilizando aproximadamente 10 a 20 mg de cada amostra em cadinho de platina. A partir das curvas de TGA obtidas, a estabilidade térmica, degradação e eventos térmicos associados à decomposição das amostras foram determinados. Através das curvas de DSC podem-se determinar os picos de temperaturas de evaporação, fusão e entalpias do processo.

4.2 Obtenção e caracterização do acetato de celulose

4.2.1 Obtenção do acetato de celulose

Uma amostra de 10 g de celulose branqueada foi adicionada a 24,0 mL de ácido acético (PA) e a mistura foi colocada em banho-maria a $37,8 \pm 2,0^\circ\text{C}$ por 1 h. Em seguida, 40,0 mL de ácido acético (PA) e 0,08 mL de ácido sulfúrico (PA) com agitação constante por 45 min. Após esse tempo, o banho foi resfriado para $18,3 \pm 2,0^\circ\text{C}$ e foram adicionados 27,0 mL de anidrido acético (PA). Depois de mais um resfriamento para $15,6 \pm 2,0^\circ\text{C}$ foram adicionados 0,6 mL de ácido sulfúrico (PA) e 1,2 mL de anidrido acético (PA). Em seguida a temperatura foi elevada a 32-35°C e a mistura foi agitada por 1,5 h. Então, pouco a pouco, uma solução preparada com 10,0 mL de água e 20,0 mL de ácido acético (PA), foi adicionada por 1 h, mantendo-se agitação constante e a temperatura em $37,8 \pm 2,0^\circ\text{C}$. Ao final desse tempo, o produto obtido foi lavado exaustivamente com água destilada até pH neutro e o odor de ácido acético ter desaparecido. O acetato de celulose foi caracterizado quanto ao seu grau de substituição e por espectrometria de infravermelho (item 4.1.15).

4.2.2 Determinação do grau de substituição do acetato de celulose (TAC)

Foram adicionados 5,0 mL de NaOH 0,25 M e 5,0 mL de etanol a 0,1 g de TAC e a mistura repousou por 24 h. Em seguida, se agregou à mistura 10,0 mL de HCl 0,25 M e o meio reacional permaneceu em repouso por mais 30 min. Após esse tempo, se titulou a mistura obtida com NaOH 0,25 M padronizado, utilizando-se como indicador fenolftaleína. O procedimento foi realizado em triplicata.

Para o cálculo do grau de substituição, se utilizaou a Equação 11:

$$\%GA = \frac{[(V_{bi} + V_{bt}) \cdot \mu_b - (V_a \cdot \mu_a)] \cdot M \cdot 100}{mac} \quad (11)$$

Onde: %GA: porcentagem de grupos acetila

Vbi: volume de NaOH adicionado antes da titulação em L

Vbt: volume de NaOH utilizado na titulação em L

μ_b : molaridade do NaOH

Va: volume de HCl adicionado antes da titulação em L

μ_a : molaridade do HCl

M: massa molar dos grupos acetila (43 g/mol)

mac: massa do triacetato utilizada em g

4.3 Preparação e caracterização das membranas

Foram utilizados três polímeros na confecção das membranas, a poliamida 66 (amostra comercial), o acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana e o acetato de celulose comercial. A técnica utilizada nos dois casos foi a inversão de fases, a qual está demonstrado esquematicamente na Figura 19.

Figura 19 - Esquema da técnica de inversão de fases (IF).

Fonte: Arquivo pessoal.

As membranas foram testadas quanto à capacidade de fluxo de água pura, fluxo de vapor de água, rejeição de sais, rejeição de açúcares e rejeição de compostos tóxicos. Todas foram caracterizadas utilizando microscopia de força atômica. Foi determinada a porosidade das membranas de acetato de celulose, tanto de bagaço quanto comercial. As membranas de acetato de bagaço foram analisadas quanto as suas propriedades térmicas (item 4.1.17), enquanto que as membranas de acetato comercial foram analisadas pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X.

4.3.1 Membranas de acetato de celulose de bagaço

No caso das membranas de acetato de celulose de bagaço foram estudados alguns parâmetros na obtenção das membranas. Na Tabela 6 encontram-se as condições nas quais foram preparadas as membranas. A solução polímero/solvente ficou sob agitação por 3 horas e então foi degaseada em banho de ultrassom por 10 min para a retirada de bolhas de ar. Em seguida, a solução foi espalhada em uma placa de vidro que após o tempo de evaporação do solvente foi imersa no banho de coagulação até o desprendimento da membrana da placa de vidro.

Tabela 6 - Condições de preparo das membranas de acetato de celulose de bagaço de cana utilizando uma solução com solução polímero/solvente de 6% (m/v).

Ensaio	Membrana	Solvente	Tempo de evaporação (min)	Temperatura do banho de coagulação (°C)
9	B1	Diclorometano	1,0	5,0
10	B2	Diclorometano	1,0	20,0
11	B3	Diclorometano	5,0	5,0
12	B4	Diclorometano	5,0	20,0
13	B5	Acetona	1,0	5,0
14	B6	Acetona	1,0	20,0
15	B7	Acetona	5,0	5,0
16	B8	Acetona	5,0	20,0

4.3.2 Membranas de acetato de celulose comercial

As membranas de acetato comercial também foram preparadas a partir da variação dos parâmetros de obtenção, conforme mostra a Tabela 7. O acetato de celulose comercial utilizado foi da marca Sigma. Assim como para a obtenção das membranas de acetato de bagaço, na preparação das membranas de acetato comercial a solução polímero/solvente ficou sob agitação por 3 horas e então foi degaseada em banho de ultrassom por 10 min para a retirada de bolhas de ar. Em seguida, a solução foi espalhada em uma placa de vidro que após o tempo de evaporação do solvente foi imersa no banho de coagulação. A membrana obtida foi então, de acordo com o planejamento utilizado, tratada termicamente em banho térmico com água destilada a 60°C ou não.

Tabela 7 - Condições de preparo das membranas de acetato de celulose comercial utilizando uma solução com solução polímero/solvente de 6% (m/v).

Ensaio	Membrana	Solvente	Tempo de evaporação (min)	Temperatura do banho de coagulação (°C)	Tratamento térmico após o banho de coagulação
17	1	Diclorometano	1,0	5,0	Sim
18	2	Diclorometano	1,0	20,0	Sim
19	3	Diclorometano	5,0	5,0	Sim
20	4	Diclorometano	5,0	20,0	Sim
21	5	Acetona	1,0	5,0	Sim
22	6	Acetona	1,0	20,0	Sim
23	7	Acetona	5,0	5,0	Sim
24	8	Acetona	5,0	20,0	Sim
25	9	Diclorometano	1,0	5,0	Não
26	10	Diclorometano	1,0	20,0	Não
27	11	Diclorometano	5,0	5,0	Não
28	12	Diclorometano	5,0	20,0	Não
29	13	Acetona	1,0	5,0	Não
30	14	Acetona	1,0	20,0	Não
31	15	Acetona	5,0	5,0	Não
32	16	Acetona	5,0	20,0	Não

4.3.3 Membranas de poliamida

Em relação às membranas de poliamida, elas foram obtidas por metodologia desenvolvida por Poletto (2010). A poliamida utilizada foi da marca Sigma. Foi preparada uma solução de poliamida 66/ácido fórmico na concentração de 20% (m/v) que permaneceu em agitação por 8 horas a 25°C até a obtenção de uma solução homogênea. A solução foi espalhada sobre um suporte de vidro e o filme resultante foi exposto à evaporação do solvente por 5 minutos em seguida imerso no banho de coagulação por 120 min a 20°C, com posterior tratamento térmico a 60°C.

4.3.4 Determinação do fluxo de água pura

Para a determinação do fluxo de água pura foi utilizado o sistema de filtração mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Esquema utilizado na medição do fluxo de água pura.

Fonte: Arquivo pessoal.

Nos testes, foi utilizada água deionizada. Esse sistema consistia em um módulo do tipo “dead-end” (Sterlitech Dead-End cell HP4750) com capacidade de 300 mL, acoplado a um cilindro de nitrogênio (mangueira laranja). Os testes foram realizados à pressão de 10 a 40 psi para as membranas de acetato de bagaço, de 20 a 500 psi para as membranas de acetato comercial e de 15 a 30 psi para a membrana de poliamida. No caso das membranas de bagaço, por conta de sua fragilidade, elas foram suportadas por uma membrana comercial, para aumentar a resistência dessas membranas. Como suporte, foi utilizada uma membrana de polietersulfona com poros de 0,65 μm adquirida da Pall Company. Os testes foram realizados no laboratório do Grupo de Membranas da Universidade do Arkansas – EUA.

O fluxo de água pura ao final dos experimentos foi calculado de acordo com a Equação 12:

$$J_w = Q / A \cdot \Delta T \quad (12)$$

Onde: J_w : fluxo de água (L/h.m^2)

Q : volume de permeado (L)

A : área da membrana (m^2)

ΔT : tempo de permeação (h).

4.3.5 Fluxo de vapor de água

A determinação da taxa de permeação do vapor de água, segundo método do copo de Payne, foi descrita por Rodrigues Filho et al. (2000) e realizado conforme esquema da Figura 21.

Figura 21 - Esquema do copo de Payne.

Fonte: Arquivo pessoal.

As amostras cortadas em forma de discos com diâmetro igual ao interno do copo de Payne. O sistema do copo de Payne foi montado utilizando água destilada no seu interior, pesado e colocado no dessecador, contendo sílica (SiO_2), como agente secante. A variação da massa do sistema foi acompanhada, pesando-se o conjunto em intervalos de uma hora.

Foi construído um gráfico da variação de massa em função do tempo. Através da análise de regressão linear foi obtida a equação da reta na forma $y = ax + b$, onde o valor de “a”, o qual representa a variação de massa em função do tempo foi utilizado para calcular o fluxo de vapor de água pela equação 13:

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \times \frac{1}{A} \quad (13)$$

Onde: J: fluxo de vapor de água ($\text{mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$)

Δm : variação de massa (mg)

Δt : variação do tempo (h)

A: área da membrana (cm^2)

4.3.6 Ensaio de rejeição de sal

As membranas foram testadas quanto sua capacidade de rejeição de sais inorgânicos. Foi utilizado o mesmo aparato utilizado na determinação do fluxo de água pura (Figura 20), sob agitação. A pressão empregada nos testes foi a na qual a membrana apresentou o melhor fluxo. Foram testadas soluções de NaCl, MgCl_2 , MgSO_4 e Na_3PO_4 a 0,1 mol/L. Os testes foram realizados até a obtenção de 10 mL de permeado. Ao final dos testes, foi medida a condutividade das soluções do permeado e da alimentação, e com essas

medidas, foi determinada a capacidade de rejeição salina de cada membrana testada utilizando a Equação 14. Os testes foram realizados no laboratório do Grupo de Membranas da Universidade do Arkansas – EUA.

$$\% \text{Rejeição de sal} = [1 - (C_p/C_f)] * 100 \quad (14)$$

Onde: C_p : condutividade da solução do permeado

C_f : condutividade da solução da alimentação.

4.3.7 Ensaio de rejeição de açúcares

As membranas foram testadas quanto sua capacidade de rejeição de açúcares. Foi utilizado o mesmo aparato utilizado na determinação do fluxo de água pura (Figura 20), sob agitação. A pressão empregada nos testes foi a na qual a membrana apresentou o melhor fluxo. Foi testada uma solução contendo glicose e xilose ambas a 0,02 mol/L. Os testes foram realizados até a obtenção de 10 mL de permeado. Ao final dos testes, as soluções do permeado e da alimentação foram analisadas para determinação da concentração dos dois açúcares conforme descrito no item 4.1.10, e com essas medidas, foi determinada a capacidade de rejeição de açúcares de cada membrana testada utilizando a Equação 15. Os testes foram realizados no laboratório do Grupo de Membranas da Universidade do Arkansas – EUA.

$$\% \text{Rejeição de açúcares} = [1 - (C_p/C_f)] * 100 \quad (15)$$

Onde: C_p : concentração do açúcar no permeado

C_f : concentração do açúcar na alimentação.

4.3.8 Ensaio de rejeição de compostos tóxicos

As membranas foram testadas quanto sua capacidade de rejeição de compostos tóxicos a processo fermentativos. Foi utilizado o mesmo aparato utilizado na determinação do fluxo de água pura (Figura 20), sob agitação. A pressão empregada nos testes foi a na qual a membrana apresentou o melhor fluxo. Foi testada uma solução contendo furfural, HMF e ácido acético, todos a 0,02 mol/L. Os testes foram realizados até a obtenção de 10 mL de permeado. Ao final dos testes, as soluções do permeado e da alimentação foram analisadas para determinação da concentração do ácido acético conforme descrito no item 4.1.10 e do furfural e do HMF conforme descrito no item 4.1.11, e com essas medidas, foi determinada a capacidade de rejeição de açúcares de cada membrana testada utilizando a

Equação 16. Os testes foram realizados no laboratório do Grupo de Membranas da Universidade do Arkansas – EUA.

$$\% \text{Rejeição de compostos tóxicos} = [1 - (C_p/C_f)] * 100 \quad (16)$$

Onde: C_p = concentração do composto tóxico no permeado

C_f = concentração do composto tóxico na alimentação.

4.3.9 Determinação da porosidade da membrana

Para a determinação da porosidade das membranas pequenos quadrados (cerca de 4 cm²) foram recortados e impregnados com água destilada. Então, foram secos superficialmente em papel toalha e pesados. Em seguida, eles foram colocados em pesa-filtros sem tampa e levados para a estufa a 80°C por 24 h para que secassem totalmente. Após o período de estufa, os quadrados de membrana foram pesados novamente. A porosidade das membranas foi então calculada utilizando-se a Equação 17 (SCOTT, 1995; ZHENG et al., 2006):

$$P(\%) = [(Q_0 - Q_1) / A * h] * 1000 \quad (17)$$

Onde: P: porosidade (%)

Q_0 : massa da membrana úmida (g)

Q_1 : massa da membrana seca (g)

A: área da membrana (cm²)

h: espessura da membrana (mm)

4.3.10 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A morfologia da superfície das membranas foi determinada pela análise de AFM. Foi utilizado um microscópio de varredura com sonda óptica, modelo Dimension Icon, da marca Bucker TM. Pequenos quadrados (aproximadamente 1 cm²) foram recortados a partir das membranas, alocados no porta amostra e suas superfícies foram escaneadas produzindo imagens de 1 µm × 1 µm e 0.5 µm x 0.5 µm. As análises foram realizadas no laboratório do Grupo de Membranas da Universidade do Arkansas – EUA

4.3.11 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS)

A composição química, em relação à porcentagem de carbono e oxigênio, da superfície de algumas membranas de acetato comercial foi determinada pela análise de XPS. Foi utilizado um aparelho do modelo VersaProbe da marca Physical Electronics

(PHI). A análise foi realizada por um monocromador de raio-X de varredura que proporciona um desempenho analítico micro-espectroscópico. As análises foram realizadas no laboratório do Grupo de Nanotecnologia da Universidade do Arkansas – EUA

4.4 Ensaio de detoxificação

Os ensaios de detoxificação foram realizados utilizando o mesmo aparato utilizado na determinação do fluxo de água pura (Figura 20), sob agitação. A pressão empregada nos testes foi a na qual a membrana apresentou o melhor fluxo. O hidrolisado testado foi obtido na etapa de tratamento ácido, já sob as condições otimizadas. A Tabela 8 apresenta a composição do hidrolisado que foi detoxificado.

Tabela 8 - Composição química do hidrolisado utilizado nos testes de detoxificação.

Componente	Concentração (g/L)
Glicose	1,78
Xilose	12,31
Arabinose	1,54
Furfural	0,76
Hidroximetilfurfural	0,19
Ácido Acético	2,81
Fenólicos Totais	0,77

Antes dos ensaios de detoxificação, o hidrolisado foi filtrado para a retirada de partículas sólidas que poderiam estar presente. Após a filtração, o pH do hidrolisado foi acertado para 5,0 com uma solução de NaOH concentrado.

Ao final dos testes, as soluções do permeado e da alimentação foram analisadas para determinação da concentração de ácido acético conforme descrito no item 4.1.10, do furfural e do HMF conforme descrito no item 4.1.11, e dos compostos fenólicos conforme descrito no item 4.1.12. Com essas medidas, foi determinada a capacidade de detoxificação de cada membrana testada para da componente inibitório, utilizando a Equação 18:

$$\% \text{Detoxificação} = [1 - (C_f/C_p)] * 100 \quad (18)$$

Onde: C_f : concentração do componente inibitório na alimentação.

C_p : concentração do componente inibitório no permeado

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 9 mostra a composição química do bagaço utilizado no presente trabalho.

Tabela 9 - Composição química do bagaço “in natura” (massa seca).

Material	Celulose (%)	Lignina (%)	Hemicelulose (%)	Cinzas (%)
Bagaço “in natura”	46,42 ± 0,35	28,09 ± 0,53	23,97 ± 0,33	1,52 ± 0,78

Os valores encontrados para composição química do bagaço de cana estão próximos a valores encontrados na literatura cujas porcentagens ficaram entre 40-48% de celulose, 19-30% de hemicelulose e 17-31% de lignina (GUO et al., 2009; MESA et al., 2011; ROCHA et al., 2011; CHEN et al., 2012; ROCHA et al., 2012).

5.1 Tratamento ácido

A primeira avaliação feita após cada reação de tratamento com ácido sulfúrico foi o rendimento, que é um parâmetro para a classificação dos processos e depende fundamentalmente da matéria-prima e das condições empregadas no tratamento. O rendimento total foi avaliado como a relação percentual entre a massa de material obtida após a etapa de tratamento e a massa inicial utilizada. Industrialmente é mais adequado avaliar o rendimento classificado ou depurado, ou seja, o rendimento em material após a remoção de rejeitos (material não desfibrado) e impurezas de origem vegetal (areia, pedras e metais) (KOGA, 1988). No entanto, no presente trabalho, devido, principalmente, à pequena massa utilizada no início de cada processo, foi determinado somente o rendimento total dos tratamentos, isto é, levou-se em consideração a quantidade de rejeitos.

A Tabela 10 apresenta os resultados de rendimento e perda de massa de cada reação de tratamento do bagaço de cana com ácido sulfúrico nos diferentes tempos utilizados.

Tabela 10 - Valores de rendimento e perda de massa nos diferentes tempos utilizados no tratamento ácido do bagaço de cana.

Tempo de reação (min)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento (%)	Perda de massa (%)
0	15,00	13,35	88,99	11,01
5	15,00	12,07	80,44	19,56
10	15,00	11,58	77,23	22,77
20	15,00	11,30	75,36	24,64
30	15,00	11,24	74,91	25,09
40	15,00	10,89	72,62	27,38
50	15,00	10,55	70,30	29,70
60	15,00	10,41	69,37	30,63

Analisando a Tabela 10, verificou-se que houve uma diminuição do rendimento, e, portanto, um aumento de perda de massa em função do tempo de reação. Em outras palavras, um maior tempo de reação, proporcionou uma maior remoção de componentes. No entanto, esta perda de massa pode ser considerada pequena quando comparada com outros tratamentos que utilizam outros compostos químicos, como o processo soda que utiliza o NaOH ou o processo kraft, cuja perdas de massa pode atingir cerca de 50%. Isto indica que o pré-tratamento ácido é mais seletivo do que os outros processos. Em meio ácido ocorre, de preferência, a remoção de hemiceluloses. Elas têm menor massa molar e estão presentes em menor quantidade do que os outros componentes majoritários dos materiais lignocelulósicos, a celulose e a lignina. Isto significa que a sua remoção não afeta significativamente o rendimento final, explicando a menor taxa de perda de massa nas reações de pré-tratamento ácido.

O gráfico da Figura 22 deixa claro o fenômeno de perda de massa em função do tempo. Ele mostra que a relação entre a perda de massa e tempo de reação não foi linear, principalmente por causa da complexidade estrutural apresentada pela bagaço. A maneira pela qual os componentes da parede celular estão organizados e as suas estruturas físicas não permitem que as suas eliminações sigam um padrão definido, principalmente por conta do acesso diferenciado a estes componentes pelo ácido sulfúrico. Por outro lado, considerando um mecanismo próximo ao de primeira ordem para a decomposição de macromoléculas e plotando-se o $\ln$ (perda de massa) em função do tempo, descartando-se o valor a $t = 0$ min, verifica-se um comportamento quase linear, com $r^2 = 0,93$. Isso dá uma indicação de que a aproximação de decomposição macromolecular de primeira ordem é válida, mas precisaria ser melhor avaliada em outras temperaturas, o que não foi objetivo deste trabalho.

Figura 22 - Gráfico da perda de massa em função do tempo de reação para o tratamento do bagaço de cana com ácido sulfúrico.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 11 apresenta os resultados de caracterização química para determinação de componentes dos materiais obtidos nos diferentes tempos de reação do tratamento ácido.

Tabela 11 - Composição dos materiais produzidos no tratamento ácido do bagaço de cana em diferentes tempos de reação.

Tempo de reação (min)	Celulose (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)	Hemicelulose (%)
0	47,44	23,43	7,31	21,20
5	50,17	23,47	6,38	18,38
10	51,98	24,58	6,55	15,96
20	53,88	26,02	5,72	13,93
30	53,96	26,18	5,59	12,68
40	54,78	25,90	6,87	10,57
50	55,06	29,57	5,71	9,18
60	53,21	28,37	6,07	11,37

A caracterização química dos materiais mostra que houve um declínio constante na percentagem de hemicelulose e, apenas no último tempo testado (60 min), essa percentagem aumentou, indicando que não houve mais perda desse componente. Tal comportamento foi diferente para celulose e lignina, cujos valores percentuais apresentaram um perfil crescente até 50 min, havendo um decréscimo com 60 min de

reação. Com isso, é possível afirmar que após 50 min a estrutura do bagaço já estava bem desorganizada, permitindo uma maior ação do ácido sulfúrico sobre a celulose e a lignina. A falta de semelhança estrutural entre os três componentes também pode ser considerada responsável pela diferença de comportamento apresentada. O mesmo perfil de comportamento, diminuição do teor de celulose e aumento no teor de lignina e celulose após o tratamento do bagaço com ácido, foi encontrado em trabalhos consultados na literatura (CHEN et al., 2011; VASCONCELOS et al., 2013).

Chen et al. (2011), num estudo do pré-tratamento do bagaço de cana com ácido sulfúrico, mostraram que em até 10 minutos de reação não houve uma modificação significativa na porcentagem dos componentes, só ocorrendo tal fato em tempos de reação mais altos. Esses autores utilizaram 1% (v/v) de ácido sulfúrico. No presente trabalho, a concentração utilizada foi 10 vezes maior, o que permitiu que logo nos primeiros minutos de reação ocorresse uma mudança efetiva na composição do material tratado.

As hemiceluloses foram mais facilmente degradadas por ácido sulfúrico, porque elas são moléculas amorfas e com estrutura ramificada pouco resistente à hidrólise (TAHERZADEH; KARIMI, 2008; ALVIRA et al., 2010). A celulose tem um carácter majoritariamente cristalino e por isso a sua estrutura não é tão facilmente quebrada por um ácido mineral. A pequena remoção de lignina foi causada pelas reações de condensação que ocorrem sob condições ácidas. Essas reações são indesejáveis porque evitam a solubilização de lignina em meio ácido. Prova disso foi que o teor de lignina insolúvel apresentou perfil crescente e o de lignina solúvel decrescente na maioria dos tempos estudados, resultando numa relação lignina solúvel/lignina insolúvel praticamente linear, o que significa que a estrutura global da lignina não foi muito modificada durante o tratamento com ácido sulfúrico. Isto culminou em uma maior perda da hemicelulose do que de celulose e de lignina, como pode ser observado na Figura 23.

A perda de hemiceluloses atingiu mais de 70% (50 e 60 min), enquanto que para os outros dois componentes, a maior perda foi de aproximadamente 20%, também em maiores tempos de reação empregados. Considerando o propósito deste trabalho, a perda de celulose pode ser considerada satisfatória até o tempo de 50 min, uma vez que com 60 min houve uma maior perda, que, até então, mantinha-se praticamente constante. Por outro lado, não houve alteração no valor de perda de lignina após 40 min de reação, isto é, este é o limite de tempo para que ocorra a remoção de lignina. Reações com um maior tempo não removeriam lignina. Considerando a lignina como a principal barreira no processo de

obtenção de celulose e o consumo de energia do processo, para o estágio de tratamento do bagaço de cana com ácido sulfúrico, o tempo de reação de 40 min seria o ideal.

Figura 23 - Gráfico da perda de componentes em função do tempo durante o tratamento do bagaço de cana com ácido sulfúrico.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 12 mostra a caracterização dos hidrolisados obtidos nos diferentes tempos de reação do tratamento ácido, ressaltando-se que os volumes de cada amostra são diferentes. A avaliação preliminar foi feita em termos de concentração porque esse é um parâmetro importante quando o hidrolisado é avaliado como substrato para uma fermentação posterior.

Tabela 12 - Caracterização dos hidrolisados obtidos nos tratamentos do bagaço de cana com ácido sulfúrico.

Tempo de reação (min)	Volume do hidrolisado (mL)	Glicose (g/L)	Xilose (g/L)	Arabinose (g/L)	Ácido acético (g/L)	Furfural (g/L)	Fenólicos totais (g/L)
0	100	0,68	1,91	1,96	1,97	0,00	0,32
5	52	1,51	10,70	3,80	5,74	0,36	1,61
10	50	1,80	21,73	4,36	7,64	0,45	2,39
20	36	2,59	41,24	5,25	8,72	0,68	2,81
30	32	3,10	51,54	5,82	9,17	0,74	3,02
40	27	4,37	64,31	6,50	9,19	1,06	3,20
50	24	9,91	81,23	6,89	9,25	2,30	3,35
60	26	15,10	81,50	7,04	9,31	2,60	3,47

Os resultados na Tabela 12 confirmam o que foi observado na análise de perda de componentes (Figura 23). A concentração de xilose nos hidrolisados foi sempre maior do

que a dos outros componentes, mostrando realmente que ocorreu uma maior perda de hemicelulose do que de celulose e lignina durante o tratamento com ácido sulfúrico. Tendo em conta que o ácido acético, a arabinose e o furfural também são gerados pelo colapso das cadeias de hemicelulose, esta diferença é ainda maior.

Foi observado que a concentração de xilose aumenta de forma relativamente rápida, até 50 min. Este período foi interpretado como representando a hidrólise da fração hemicelulósica mais susceptível ao ataque do ácido sulfúrico (easy-to-hydrolysis fraction). Então, após esse intervalo de tempo, a hidrólise prosseguiu a uma taxa mais lenta, mas ainda mensurável. Esse período foi interpretado como o de hidrólise da fração menos susceptível ao ataque ácido da cadeia hemicelulósica (hard-to-hydrolysis fraction) (LAVARACK et al., 2002). Este fato confirma que a partir de 50 min de reação a cadeia hemicelulósica não é mais afetada de uma maneira eficaz. O mesmo fenômeno pode também ser notado nos resultados obtidos para arabinose e ácido acético, cujas concentrações também permaneceram quase constantes após esse tempo. A concentração de ácido acético, que é gerada para a hidrólise dos grupos acetil das cadeias laterais das hemiceluloses, mostrou um aumento rápido no início da hidrólise (até 30 min) e, em seguida, diminuiu.

No caso da glicose, com 50 min de reação, a sua concentração dobrou; com outro grande aumento deste valor em 60 min. Esse comportamento permite afirmar com mais certeza de que o melhor tempo de reação, visando a uma baixa remoção de celulose concomitantemente com a maior remoção possível da hemicelulose, é de 40 min. O mesmo fenômeno foi observado por Rocha et al. (2014) no tratamento ácido do bagaço de caju. Os autores reportaram um aumento na concentração de glicose e uma diminuição na concentração de xilose no hidrólise nos maiores tempos de reação.

O furfural é um dos produtos da decomposição da arabinose e da xilose. No presente trabalho, a formação de furfural foi baixa nos primeiros tempos de reação, não sendo possível a quantificação no tempo de 0 min. No entanto, após 30 min, a taxa de formação de furfural começou a aumentar mais rapidamente, indicando que a degradação de xilose e arabinose é maior em maiores tempos de tratamento com ácido, o que também explica o menor crescimento da concentração desses açúcares nos tempos mais elevados de reação. Não foi detectada a presença de hidroximetilfurfural nos limites de concentração do método ($< 0,001$ g/L). Isso mostra que as condições de reação empregadas não foram severas o suficiente para levar à degradação da glicose.

A concentração de fenólicos totais, compostos gerados a partir da degradação da lignina, também foi baixa em todos os tempos estudados, confirmando a baixa perda de lignina na etapa de tratamento ácido.

Nas Tabelas 13 e 14 são mostrados os resultados da caracterização do hidrolisados em função da massa dos açúcares gerados e, por consequência, das perdas reais de massa de hemicelulose e celulose, uma vez que se considera que a massa perdida esteja principalmente solubilizada no hidrolisado.

Para gerar os resultados em massa, multiplicou-se o volume do hidrolisado (em litros) pela concentração de cada açúcar. Para calcular a perda real de hemicelulose, somaram-se as massas de xilose, arabinose, ácido acético e furfural. E para a perda real de celulose, considerou-se a massa de glicose. A perda teórica de hemicelulose e de celulose foi calculada levando-se em consideração a perda de componente (Figura 23), os valores de composição do material (Tabela 11) e massa inicial e final dos tratamentos (Tabela 10).

Tabela 13 - Análise da perda de massa de hemicelulose em função das massas dos açúcares solubilizados nos hidrolisados.

Tempo de reação (min)	Xilose (g)	Arabinose(g)	Ácido acético (g)	Furfural (g)	Perda real de hemicelulose (g)	Perda teórica de hemicelulose (g)
0	0,19	0,20	0,20	0,00	0,58	0,77
5	0,56	0,20	0,30	0,02	1,07	1,38
10	1,09	0,22	0,38	0,02	1,71	1,75
20	1,49	0,19	0,31	0,02	2,01	2,03
30	1,65	0,19	0,29	0,02	2,15	2,17
40	1,74	0,18	0,25	0,03	2,19	2,24
50	1,95	0,16	0,22	0,06	2,39	2,41
60	2,12	0,18	0,24	0,07	2,61	2,63

Tabela 14 - Análise da perda de massa de celulose em função das massas dos açúcares solubilizados nos hidrolisados.

Tempo de reação (min)	Glicose(g)	Perda real de celulose (g)	Perda teórica de celulose (g)
0	0,07	0,63	1,65
5	0,08	0,91	2,93
10	0,09	0,94	3,42
20	0,09	0,89	3,70
30	0,10	1,09	3,78
40	0,12	1,10	4,11
50	0,24	1,16	4,45
60	0,39	1,42	4,59

Os resultados da Tabela 13 mostram que a partir de 10 min, a perda real de hemicelulose foi praticamente a mesma que a perda teórica, indicando que praticamente toda hemicelulose degradada estava contida no hidrolisado. As únicas exceções, foram para os tempos de 0 e 5 minutos, cuja relação perda real/perda teórica foi de 76,27% e 77,88% respectivamente. No caso da celulose (Tabela 14), essa relação apresentou valores muito baixos, alcançando no máximo 30%. Uma das hipóteses para tal fenômeno é que na degradação da celulose ocorreu a formação de oligômeros, e não de monômeros (glicose) ou dímeros (celobiose). A coluna utilizada na cromatografia de alta eficiência para caracterizar os hidrolisados não permite a separação desses oligômeros, os quais não puderam ser quantificados. Uma comprovação dessa hipótese é fazer uma pós-hidrólise mais drástica dos hidrolisados e avaliar se houve aumento da quantidade de monômeros.

Com os resultados obtidos nas Tabelas 13 e 14 foi possível dimensionar a representatividade da perda de hemicelulose e de celulose na perda total de massa. Esses resultados são mostrados na tabela 15.

Tabela 15 - Representatividade da perda de hemicelulose e de celulose na perda de massa total.

Tempo de reação (min)	Perda de massa total (g)	Perda real de hemicelulose (g)	Perda de hemicelulose/Perda total (%)	Perda real de celulose (g)	Perda de celulose/Perda total (%)
0	1,65	0,58	35,35	0,63	38,18
5	2,93	1,07	36,51	0,91	31,05
10	3,42	1,71	50,03	0,94	27,49
20	3,70	2,01	54,43	0,89	24,01
30	3,76	2,15	57,21	1,09	28,99
40	4,11	2,19	53,29	1,10	26,76
50	4,45	2,39	53,66	1,16	26,07
60	4,59	2,61	56,85	1,42	30,93

Mesmo sem realizar as mesmas análises para a lignina, com os resultados da Tabela 15 foi possível confirmar a análise preliminar de perda de componentes. A hemicelulose é o componente que mais foi degradado durante o tratamento do bagaço de cana com ácido sulfúrico.

A Tabela 16 mostra os resultados de eficiência catalítica dos diferentes tempos de tratamento ácido do bagaço de cana.

Tabela 16 - Eficiência catalítica do tratamento ácido do bagaço de cana.

Tempo de reação (min)	Soma da concentração de açúcares (g/L)	Soma da concentração de inibidores(g/L)	Eficiência catalítica (E)
0	4,55	2,29	1,38
5	16,01	7,71	1,83
10	27,89	10,48	2,42
20	49,08	12,21	3,71
30	60,46	12,93	4,34
40	75,18	13,45	5,20
50	98,03	14,90	6,17
60	103,64	15,38	6,33

Todos os valores de eficiência catalítica foram maiores do que 1,0. Isso confirma que em todos os casos os hidrolisados apresentavam uma maior concentração de açúcares do que de inibidores. Quanto maior for o valor de E, mais bem sucedida é a hidrólise do material em meio ácido, pois há uma maior geração de açúcares. O valor de E apresentou perfil crescente em função do tempo de reação, como pode ser observado no gráfico da Figura 24., indicando que a liberação de açúcares é influenciada pelo tempo de reação. A correlação obtida foi linear ($E = 0,0869 t + 1,5881$, $r^2 = 0,9788$). Lapaiboon et al. (2010)

também utilizou esse parâmetro para analisar a hidrólise do bagaço de cana com ácido sulfúrico e alcançou como melhor resultado o valor de 15,33, utilizando uma concentração de ácido de 0,5% (v/v), bem menor do que o presente trabalho, mostrando que uma maior concentração de ácido leva a uma maior formação de inibidores. Banerji et al. (2013) mostraram que a eficiência catalítica do tratamento ácido também é função da temperatura e da severidade do processo. Segundo os autores, maiores valores de eficiência catalítica são alcançados quando a temperatura utilizada for menor do que 122 °C e a severidade maior do que 1,5. É válido ressaltar que o valor da eficiência não pode ser relacionado com o grau de toxicidade do hidrolisado; ele é somente uma medida de quanto açúcar foi liberado. Mesmo hidrolisados com altos valores de eficiência vão precisar passar por uma etapa de detoxificação por conta da concentração de inibidores.

Figura 24 - Gráfico da eficiência catalítica em função do tempo para o tratamento ácido do bagaço de cana.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2 Extração alcalina

A Tabela 17 apresenta os resultados de rendimento e perda de massa de cada reação nos diferentes tempos utilizados na extração alcalina do material tratado previamente na melhor condição com H_2SO_4 .

Tabela 17 - Rendimento e perda de massa nos diferentes tempos de extração alcalina do bagaço pré-tratado com ácido sulfúrico.

Tempo de reação (min)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento (%)	Perda de massa (%)
0	15,00	12,18	81,18	18,82
5	15,00	11,36	75,71	24,29
10	15,00	10,57	70,47	29,53
20	15,00	10,11	67,43	32,57
30	15,00	9,54	63,63	36,37
40	15,00	9,52	63,49	36,51
50	15,00	9,45	62,97	37,03
60	15,00	9,40	62,63	37,37

No tratamento com NaOH, o rendimento apresentou um perfil decrescente, ou seja, quanto maior o tempo de reação, maior a perda de massa. Na comparação com o tratamento ácido, o perfil obtido seguiu mesma tendência, mas a intensidade da perda no tratamento alcalino foi maior. Apesar disso, os resultados obtidos para o rendimento nos diferentes tempos da extração alcalina ficaram acima dos resultados encontrados na literatura. Khuong et al. (2014) reportaram como 49,00% o rendimento do pré-tratamento do bagaço de cana com 5% (m/v) de NaOH por 60 min. Esse valor menor está relacionado com o fato de extração alcalina ter sido realizada após o tratamento com ácido. O tratamento com NaOH também causa significativa remoção de hemiceluloses quando é utilizado como etapa única de pré-tratamento (GAO et al., 2013; KHUONG et al., 2014;), mas quando é antecedido por uma etapa de tratamento ácido, sua ação fica concentrada majoritariamente apenas na remoção da lignina, deixando a perda de massa restrita basicamente à perda de lignina. E como o percentual de lignina na amostra após o tratamento ácido era de 32,77%, eram esperados perdas de massa na etapa de extração alcalina em torno desse valor.

A Figura 25 apresenta o gráfico do perfil de perda de massa em função do tempo na extração alcalina.

Figura 25 - Gráfico da perda de massa em função do tempo na etapa de extração alcalina.

Fonte: Arquivo pessoal.

Assim como para o tratamento ácido, na extração alcalina o perfil de perda de massa em função do tempo não mostrou uma tendência linear. Observando o gráfico da Figura 25 foi possível verificar que até os primeiros 30 minutos de reação ocorreu um aumento gradativo de perda de massa e que a partir desse tempo, esse valor não se alterou significativamente. Maryana et al. (2014) realizaram um estudo do pré-tratamento alcalino do bagaço de cana e, ao contrário do presente trabalho, obtiveram baixa remoção de componentes nos menores tempos de reação. Segundo os autores, isso ocorreu porque a ligação química entre a lignina e a celulose ainda era muito forte. A remoção de componentes só foi efetiva a partir de 30 minutos. O trabalho citado utilizou o tratamento com NaOH como única etapa de pré-tratamento. Isso mostra a contribuição do tratamento ácido realizado previamente à extração alcalina no presente trabalho. A reação com ácido sulfúrico propiciou um enfraquecimento nas ligações entre a celulose e a lignina residuais, permitindo com que elas fosse rompidas mais facilmente no tratamento com NaOH, não necessitando grandes tempos para que a lignina começasse a ser removida.

A Tabela 18 apresenta os valores de composição química dos materiais obtidos nos diferentes tempos utilizados na reação de extração alcalina.

Tabela 18 - Composição dos materiais produzidos no tratamento do ácido do bagaço de cana em diferentes tempos de reação.

Tempo de reação (min)	Celulose (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Solúvel (%)	Hemicelulose (%)
0	73,58	7,66	8,20	8,85
5	75,78	5,90	8,09	9,08
10	75,85	5,11	7,78	9,15
20	76,30	5,29	7,60	8,76
30	78,47	3,91	7,54	7,91
40	79,40	3,67	7,37	8,05
50	78,93	3,15	7,63	8,03
60	79,25	1,93	8,42	7,74

Os resultados da Tabela 18 mostram que houve uma constante diminuição no teor de lignina ao longo do tempo, confirmando que esse componente foi o de remoção majoritária no tratamento com hidróxido de sódio. Em meio alcalino a lignina sofre um processo intenso de dissolução. O NaOH pode também atacar a lignina rompendo essa macromolécula em unidades de baixa massa molar que são solúveis no licor. Foi possível observar também que o teor de lignina solúvel sempre foi maior do que o de lignina insolúvel, assinalando que ao mesmo tempo em que removeu a lignina, o tratamento alcalino modificou a estrutura da lignina residual. O fato da porcentagem de lignina solúvel permanecer praticamente constante ao longo do tempo e o teor de lignina solúvel sempre diminuir indica que essa modificação foi bastante efetiva. Praticamente toda a lignina residual foi modificada estruturalmente.

O teor de hemicelulose não sofreu grandes alterações no seu valor, mas apresentou perfil decrescente ao longo do tempo. A extração de hemiceluloses em condições alcalinas envolve a hidrólise alcalina das ligações éster e éter que constituem o complexo lignina-hemicelulose, promovendo sua liberação no meio (EBRINGEROVÁ; HEINZE, 2000). Já a celulose praticamente não foi afetada, ocorrendo uma pequena diminuição de sua concentração somente após 50 min. Como as condições, principalmente de temperatura, não foram muito severas, a celulose foi mais preservada, pois sob condições agressivas em meio alcalino, a celulose é muito degradada, diminuindo o rendimento do processo.

O perfil de perda da concentração de cada componente na etapa de tratamento com NaOH está ilustrado no gráfico da figura 26.

Figura 26 - Gráfico com perfis de perda dos componentes em função do tempo no tratamento do bagaço de cana com NaOH.

Fonte: Arquivo pessoal.

Analisando os dados do gráfico da Figura 26, foi possível confirmar que a lignina foi o componente que apresentou a maior perda, alcançando cerca de 80% de remoção, seguido da hemicelulose, que chegou a uma remoção de 50%. A perda de celulose foi muito baixa, atingindo menos de 10%, mostrando que as condições utilizadas foram favoráveis a sua preservação. Os dados de perda de componentes na etapa de extração alcalina para o presente trabalho foram similares aos encontrados na literatura. Gao et al., (2013) e Khuong et al., (2014) também obtiveram uma grande perda de lignina e de hemicelulose combinada com uma pequena perda de celulose.

Com os dados obtidos, foi escolhido o tempo de 60 min, pois foi o tempo de maior remoção de lignina, não havendo perdas significativas de celulose.

5.3 Branqueamento químico

A Tabela 19 apresenta os resultados de número kappa e viscosidade alcançados pelos materiais obtidos nos ensaios de branqueamento químico que foram previamente tratados com ácido sulfúrico, hidróxido de sódio e passaram pelo processo de quebração.

Tabela 19 – Número kappa e viscosidade dos materiais obtidos nos ensaios de branqueamento químico.

Ensaio	Número kappa	Viscosidade (mPa.s)	Seletividade (viscosidade/kappa)
1	17,00	6,26	0,37
2	18,11	3,41	0,19
3	20,55	3,59	0,17
4	16,46	5,93	0,36
5	26,67	4,10	0,15
6	22,50	6,28	0,28
7	27,61	6,09	0,22
8	20,12	2,77	0,14

Os resultados da análise multivariável para calibração do método encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados da análise multivariável realizada na etapa de branqueamento químico.

Variável resposta	Modelo matemático	r^2
Número kappa	$Y = 24,47 - 0,24x_1 + 0,02x_2 + 1,24x_3$	0,84
Viscosidade	$Y = 6,86 - 0,03x_1 + 0,08x_2 + 1,0,003x_3$	0,05

(x_1 = tempo (min); x_2 = concentração de H_2O_2 (v/v); x_3 = consistência (m/v))

Os coeficientes de correlação encontrados nos dois casos mostram que os modelos matemáticos obtidos não foram capazes de descrever os dados com validade estatística satisfatória. Vale ressaltar que as duas técnicas utilizadas para a obtenção dos valores das variáveis respostas são imprecisas. São técnicas adaptadas da análise de polpas oriundas da madeira empregadas para estimar parâmetros de materiais obtidos a partir de uma gramínea (cana-de-açúcar). Essa imprecisão pode ter levado aos baixos valores de correlação encontrados.

Mesmo assim, no caso do número kappa, esse valor pode ser considerado satisfatório, pois numa comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os valores obtidos pelo modelo, a diferença não é tão significativa, como mostra o gráfico da Figura 27. Já no caso da viscosidade, essa diferença é bem representativa, como mostra o gráfico da figura 28.

Figura 27 - Gráfico da comparação entre os valores de número kappa encontrados experimentalmente e encontrados pelo modelo ajustado.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 28 - Gráfico da comparação entre os valores de viscosidade encontrados experimentalmente e encontrados pelo modelo ajustado.

Fonte: Arquivo pessoal.

Outro fato que pode ser considerado, é que no caso da viscosidade o modelo que rege o fenômeno pode ser diferente do utilizado para validar o método. A análise estatística realizada utilizou uma análise multivariável polinomial de ordem 1, porque o estudo realizado contava com apenas dois níveis dos parâmetros e um grau de liberdade baixo (4). Para realizar outro tipo de ajuste seria necessário variáveis com mais níveis ou mesmo a realização de experimentos em duplicatas. Ou seja, o modelo de ajuste não é linear.

Levando em consideração o que as medidas de número kappa e de viscosidade fornecem, seria escolhido o ensaio que apresentasse a maior viscosidade, por não possuir uma cadeia celulósica muito degradada, conjuntamente com o menor número kappa possível, ou seja, um menor teor de lignina residual. Observando os resultados da Tabela 19, poderiam ser escolhidos os ensaios 1, 4, 6 e 7,. Apesar de apresentar um dos maiores valores de viscosidade, o ensaio 7 foi descartado por possuir um número kappa maior do que os dos outros ensaios que poderiam ser escolhidos. Os valores das variáveis de resposta dos ensaios restantes (1, 4 e 6) são muito parecidos entre si e se encaixam no perfil esperado, então, para a escolha das melhores condições, foi realizada a caracterização química dos materiais obtidos nos 3 ensaios, cujos resultados são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 - Caracterização química dos materiais obtidos nos melhores ensaios de branqueamento.

Ensaio	Celulose (%)	Lignina (%)	Hemicelulose (%)
1	85,78	5,05	7,90
4	84,20	6,68	7,80
6	85,10	5,80	7,83

Os três materiais possuíam uma composição química muito semelhante. Contudo o material do ensaio 1 apresentou a maior porcentagem de celulose e a menor de lignina. Concomitantemente, o ensaio 1 foi realizado nas condições menos severas (Tabela 5), o que permite uma economia de tempo, energia e reagentes. Dussan et al. (2014) também encontraram 5,0% como o melhor valor de concentração de H_2O_2 no estudo que realizaram para encontrar as melhores condições para o tratamento do bagaço de cana empregando peróxido de hidrogênio. Foi reportado que nessa concentração ocorreu a maior remoção de lignina. Su et al. (2014) mostraram em seu estudo que no fracionamento da biomassa utilizando peróxido de hidrogênio a lignina foi removida rapidamente nos primeiros 30 min e que, a partir desse período de tempo, a remoção de lignina já não foi significativa, assinalando que tempos elevados para esse tratamento não são efetivos quanto à remoção de lignina.

Com esses dados, optou-se por escolher o ensaio 1 como o que apresentou as melhores condições para a realização do branqueamento com peróxido. Outro dado para reforçar a escolha do ensaio 1 foi a seletividade, que é o resultado da divisão do valor da

viscosidade pelo valor do número kappa. Como se buscou um material com alta viscosidade e baixo número kappa, quanto maior o valor da seletividade, mais apropriado é o material. E analisando os resultados, o ensaio que apresentou maior seletividade foi o 1.

Os valores de viscosidade encontrados para a celulose de bagaço são muito menores quando comparados com a viscosidade de celulose de madeira. Entretanto, para a finalidade do presente trabalho, essa menor viscosidade é um ponto positivo, uma vez que uma baixa viscosidade pode ser útil na produção de derivados de celulose. A alta viscosidade afeta o processo de derivatização da celulose. A baixa viscosidade permite uma maior reatividade e uma maior acessibilidade à cadeia celulósica (HENRIKSSON et al., 2005; KVARNLOF et al., 2006). Apesar de uma menor viscosidade promover uma melhor reação na produção do derivado de celulose, no presente trabalho optou-se pelos ensaios que apresentaram os maiores valores de viscosidade visando a aplicação do acetato de celulose. Celulose com viscosidade muito baixa produz membranas com baixas propriedades mecânicas, já que a cadeia polimérica apresenta um tamanho muito pequeno.

5.4 Extração da celulose nas condições otimizadas

Com os resultados obtidos nos estudos de extração de celulose do bagaço de cana, optou-se pelas seguintes condições de experimentos para a continuidade do trabalho, na seguinte ordem:

1. Tratamento ácido: ácido sulfúrico a 10% (v/v), 100°C e consistência de 10% (m/v) por 40 min;
2. Extração alcalina: NaOH a 5% (m/v), 100°C, consistência de 10% (m/v) por 60 min;
3. Quelação: EDTA (0,5% m/m em relação à massa do material), 100°C e consistência de 10% (m/v) por 60 min;
4. Branqueamento químico: H₂O₂ a 5% (m/v), 70°C, consistência de 5% (m/v), pH 11-12, por 45 min.

Com as condições otimizadas, foram realizados experimentos em maior escala, utilizando 100g de bagaço. A Tabela 22 apresenta caracterização química do material obtido nas condições otimizadas.

Tabela 22 - Caracterização química do material obtido utilizando as condições otimizadas.

Material	Celulose (%)	Lignina (%)	Hemicelulose (%)
Celulose de bagaço	84,01±0,45	6,05±0,12	8,64±0,81

A Figura 29 mostra as imagens dos materiais obtidos após as etapas de tratamento ácido, extração alcalina e branqueamento, já realizadas com as melhores condições experimentais.

Figura 29 - Imagens dos materiais obtidos após o tratamento ácido (à esquerda), extração alcalina (ao centro) e branqueamento químico (à direita) nas melhores condições obtidas.

Fonte: Arquivo pessoal.

Foi possível perceber que após o processo de branqueamento químico com H_2O_2 em meio alcalino foi obtido um material com uma coloração mais clara, resultado da eliminação de compostos cromóforos que conferiam cor ao material. Numa tentativa de explicar como ocorre esse fenômeno durante o processo de branqueamento com peróxido de hidrogênio é aceito que o peróxido de hidrogênio, em meio alcalino, se decompõe, dando origem a radicais livres que são os responsáveis pelas reações que ocorrem durante o branqueamento químico da biomassa, podendo afetar suas três frações da composição (ANDRADE; COLODETTE, 2014). O ânion peridroxil (HOO^-) é a espécie ativa mais importante envolvida na eliminação de cromóforos originários da estrutura de lignina. Por outro lado, o radical hidroxil ($HO^\cdot$) e o íon superóxido ($O_2^{\cdot-}$), que podem ser produzidos a partir da decomposição exotérmica do peróxido de hidrogênio durante o processo de branqueamento, podem participar no processo de degradação da lignina residual e das hemiceluloses, contribuindo também para o desaparecimento de cor no material tratado (XIANG; LEE, 2000; WOJCIAK et al., 2002).

5.5 Caracterização física da celulose de bagaço

5.5.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O gráfico da Figura 30 apresenta os espectros de infravermelho do bagaço in natura e do material depois do branqueamento, o que seria a celulose.

Figura 30 - Gráfico com os espectros de infravermelho do bagaço in natura e do material branqueado (celulose).

Fonte: Arquivo pessoal.

Os gráficos de infravermelho mostram que houve uma grande remoção de lignina, pois no espectro da celulose branqueada há uma menor intensidade dos picos a 1510 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , característico da estrutura fenólica da lignina (SUN et al., 2004), bem como a diminuição da banda em torno de 1200 cm^{-1} , correspondente à hemicelulose (FAN et al., 20014). Ao mesmo tempo foi possível observar um aumento na intensidade do pico a 3400 cm^{-1} , resultado da maior exposição dos grupamentos OH presentes nos anéis de glicose da cadeia de celulose. Ambos os espectros apresentam picos em torno de 1100 cm^{-1} , correspondente à vibração da ligação C-O-C do anel piranosídico e picos na região de 900 cm^{-1} que representa a ligação $\beta(1-4)$ que une os monômeros de glicose (PAPPAS et al., 2002). No bagaço, esse pico possui menor intensidade, provocada pela barreira que a lignina e a hemicelulose fazem na estrutura da celulose (CHEN et al., 2011). Há também picos relacionados com os grupamentos CH_2 (1400 cm^{-1}), característicos de carboidratos e com os grupamentos C-C e C-O da estrutura da celulose (1300 cm^{-1}) (PASTAROVA et al., 1994). O aumento da intensidade dos picos mencionados está relacionado diretamente com o aumento da pureza da celulose no material.

5.5.2 Difratometria de Raio –X (DRX)

Os gráficos de difratometria de raio-x do bagaço in natura e da celulose branqueada são mostrados no gráficos da Figura 31.

Figura 31 - Difratometria de raio-x do do bagaço in natura e da celulose branqueada.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 23 apresenta os dados de índice de cristalinidade das amostras de bagaço in natura e de celulose branqueada.

Tabela 23 - Índice de cristalinidade das amostras de bagaço in natura e de celulose branqueada.

Material	Índice de Cristalinidade (%)
Bagaço in natura	43,99
Celulose branqueada	51,93

Os dados da Tabela 23 mostram que o índice de cristalinidade da celulose branqueada foi maior do que o do bagaço in natura, resultado da maior exposição da celulose no material branqueado após a remoção da hemicelulose e da lignina. Os resultados do índice de cristalinidade para o bagaço in natura e para a celulose branqueada alcançados no presente trabalho, quando comparado com outros trabalhos que realizaram a mesma análise para o bagaço de cana e outros subprodutos agrícolas, em alguns casos foi menor (MILEO, 2011; YU et al., 2013) e em outros foi maior (GAO et al., 2013; MARYANA et al., 2014). O bagaço in natura apresentava um teor de celulose de 46,42%. Considerando a celulose como único componente estrutural que apresenta cristalinidade, o

índice de cristalinidade em teoria, deveria apresentar um valor próximo ao do teor de celulose, o que de fato ocorreu. A pequena diferença entre os valores é atribuída à presença da parte amorfa da estrutura celulósica. Fazendo a mesma correlação para a celulose branqueada, em teoria, seu índice de cristalinidade deveria ser em torno de 84,01%. Contudo, o valor obtido foi bem menor. Uma explicação para tal fato, é que a sequência de tratamentos utilizada no presente trabalho afetou significativamente a natureza da celulose por conta de uma modificação estrutural e morfológica na cadeia celulósica, fazendo com que ela perdesse seu caráter cristalino, aumentando sua natureza amorfa. Maryana et al. (2014) mostraram que após o tratamento do bagaço de cana com NaOH o pico correspondente à cristalinidade diminuiu. Segundo os autores, durante o tratamento alcalino, a cadeia de celulose se expande devido à difusão do álcali na parte cristalina da celulose fazendo com que a cadeia celulósica seja submetida a rearranjos que causam danos à estrutura cristalina da celulose. Esses danos fazem com que a estrutura cristalina se torne amorfa, aumentando a amorficidade e diminuindo o índice de cristalinidade do material.

5.5.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O gráfico da Figura 32 mostra o resultado obtido na análise de DSC da celulose extraída do bagaço.

Figura 32 - Gráfico da análise de DSC da celulose extraída do bagaço de cana.

Fonte: Arquivo pessoal.

O gráfico da análise de DSC da celulose de bagaço apresentou dois eventos principais, uma endoterma com pico a 360°C e uma exoterma com pico a aproximadamente 395°C. A endoterma representa a despolimerização e a decomposição da cadeia de celulose, causadas pela desintegração das interações intramoleculares existentes na cadeia celulósica (SUN et al., 2004; SINGH et al., 2013) e o pico dessa endoterma representa a temperatura de degradação da celulose, no caso 360°C. Durante a decomposição da cadeia polimérica ocorre a formação do levoglucosano e a exoterma encontrada representa a decomposição desse composto (SINGH et al., 2013).

Foi possível observar também uma endoterma, não muito definida, com pico a 293°C. Essa endoterma é associada à degradação da hemicelulose, que também está presente na composição da celulose extraída do bagaço.

Miranda et al. (2013) encontraram 350°C como temperatura de degradação de uma amostra comercial de celulose microcristalina. Esse resultado mostra que a celulose extraída do bagaço no presente trabalho apresenta propriedades térmicas muito similares com a de uma amostra comercial, que possui um maior grau de pureza, e que a presença de hemicelulose e lignina na sua constituição não causou mudanças significativas em sua estabilidade térmica.

5.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

O gráfico obtido na análise de TGA da celulose extraída do bagaço de cana encontra-se na Figura 33.

Figura 33 - Gráfico da análise de TGA da celulose extraída do bagaço de cana.

Fonte: Arquivo pessoal.

O gráfico de TGA da celulose de bagaço mostrou 3 patamares:

- 1 – Perda de água (30 – 250°C)
- 2 – Decomposição das cadeias de celulose (250 – 370°C)
- 3 – Carbonização dos produtos degradados (370 – 600°C)

Pela análise de TGA a temperatura de decomposição da celulose de bagaço é 370°C, valor que não difere muito da temperatura de decomposição encontrada na análise de DSC, 360°C.

A Tabela 24 apresenta a porcentagem de massa perdida em cada evento na análise da celulose de bagaço.

Tabela 24 - Representatividade de cada evento encontrado na análise de TGA na perda de massa total para a celulose de bagaço.

Material	Perda de peso na desorção de água e voláteis (%)	Perda de peso na decomposição (%)	Perda de peso na carbonização (%)	Total (%)
Bagaço	3	79	5	87

Os dados da Tabela 24 mostraram que a decomposição da cadeia celulósica foi a responsável pela maior perda de peso na análise de TGA. O mesmo perfil foi encontrado

por Miranda et al., (2013) para a celulose extraída da palha de milho, com a diferença de que a celulose de bagaço apresentou uma maior temperatura de decomposição. O mesmo trabalho fez uma análise de TGA de uma amostra de celulose comercial microcristalina e reportou que não houve significativas diferenças entre os resultados de TGA da celulose da palha de milho e da celulose comercial.

A análise de TGA não detectou a presença de hemicelulose e lignina, uma vez que o gráfico de TGA apresentou um único estágio de decomposição, corroborando com a análise de DSC em que foi mostrado que a presença de hemicelulose e lignina na composição da celulose de bagaço não alterou a estabilidade térmica da mesma.

5.6 Caracterização do acetato de celulose

De acordo com Puleo et al. (1989), um triacetato é caracterizado por possuir um grau de substituição (GS) maior que 2,50, sendo que o triacetato comercial apresenta em média um grau de substituição de 2,88, o que corresponde a uma porcentagem de grupos acetila de 43,50%. Foi encontrado o valor de 2,52 para o grau de substituição no acetato de celulose obtido neste trabalho, caracterizando-o como um triacetato. O acetato comercial utilizado no presente trabalho apresentou um GS de 2,85.

Com o material acetilado a partir da celulose de bagaço foi feito um espectro de FTIR a fim de se verificar as transformações ocorridas e caracterizar fisicamente o material após o processo de acetilação. A Figura 34 apresenta o gráfico da comparação dos espectros de FTIR da celulose de bagaço branqueada e do acetato de celulose obtido a partir dessa celulose.

Figura 34 - Gráfico com os espectros de infravermelho da celulose branqueada e do material acetilado.

Fonte: Arquivo pessoal.

Ao se analisar os espectros obtidos, na comparação entre o material acetilado e o não-acetilado, formado principalmente por celulose, observou-se quatro grandes mudanças na estrutura do material acetilado comparado com a celulose:

- 1- Diminuição da banda em torno de 3400 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da função OH livre presente na cadeia de celulose;
- 2- Aumento da banda em torno de 1750 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento da ligação C=O, característica do estiramento da carbonila de éster;
- 3- Aumento da banda em torno de 1360 cm^{-1} , que corresponde à vibração da ligação C-H;
- 4- Aumento da banda em torno de 1220 cm^{-1} , que corresponde à vibração da ligação C-O;

A diminuição da banda correspondente ao OH livre celulósico foi causada pela substituição dessa função pelo grupo acetil na cadeia celulósica. Em consequência, houve o aparecimento as ligações presentes na estrutura do grupo acetil (C=O e C-H) e o tipo de ligação entre a cadeia de celulose e o grupamento acetil (C-O), causando o aumento da vibração ou do estiramento das bandas correspondentes.

Outra mudança verificada na análise dos espectrômetros da celulose e do acetato, mas com menor intensidade, foi ao redor da banda de 1650 cm^{-1} . Essa banda corresponde à absorção de água pelo material analisado (BARUD et al., 2008). Após a acetilação, essa banda diminuiu, mostrando que o acetato de bagaço produzido possui uma natureza mais hidrofóbica do que a celulose.

Além disso, notam-se bandas fortes em torno de 1200 cm^{-1} e outra em torno de 1032 cm^{-1} , correspondentes às ligações $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$, características da hibridação sp^2 do acetato de celulose.

Não foram observados picos ao redor de $1840\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ e 1700 cm^{-1} na análise de FTIR do acetato de bagaço. Esses picos estão relacionados com o anidrido acético e com o ácido acético (FAN et al., 20014), usados na reação de acetilação da celulose. A presença desses resíduos na estrutura do acetato é indesejável, pois acarretaria numa má formação das membranas. Por isso, faz-se necessário uma lavagem efetiva do acetato logo após a reação de acetilação para esses resíduos sejam eliminados.

Foi realizada a análise de FTIR do acetato comercial que foi utilizado no presente trabalho. O resultado foi comparado com o obtido na mesma análise para o acetato de bagaço. O gráfico com a comparação do FTIR dos dois acetatos está presente na Figura 35.

Figura 35 - Gráfico com os espectros de infravermelho do acetato celulose de bagaço e do acetato de celulose comercial.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os dois acetatos apresentaram perfil semelhantes, com diferença apenas nas intensidades dos picos. Essa diferença foi atribuída há uma natureza mais pura do acetato comercial e por um maior grau de substituição do acetato comercial em relação ao acetato

de bagaço. O pico representativo do grupamento OH livre na cadeia celulósica (3400 cm^{-1}) foi bem maior no acetato comercial. Contudo, esse resultado foi causado pela umidade da amostra analisada, e não pela presença desse grupamento na estrutura do acetato comercial.

Os dois acetatos também foram caracterizados quanto as suas propriedades térmicas. O gráfico com as análises de DSC do acetato de bagaço e do acetato comercial é mostrado na Figura 36.

Figura 36 - Gráfico com as análises de DSC do acetato celulose de bagaço e do acetato de celulose comercial.

Fonte: Arquivo pessoal.

A análise dos gráficos de DSC do acetato de bagaço e do acetato comercial mostrou que o perfil de comportamento térmico entre eles é muito parecido até 200°C. Nessa faixa de temperatura, os dois acetatos apresentaram apenas um fenômeno térmico em temperaturas muito semelhantes, uma endoterma representando o processo de transição vítrea do material (T_g) por volta de 32°C;

O acetato de bagaço continha em sua composição lignina e hemicelulose, uma vez que a celulose extraída do bagaço não era totalmente pura. Por essa razão, era de se esperar que os valores de T_g do acetato de bagaço fosse menor do que o do acetato comercial. Mas essa diferença foi mínima (T_g do acetato de bagaço = 31,97°C; T_g do acetato comercial = 33,07°C), demonstrando que nesse caso, a presença da lignina e da hemicelulose não alterou significativamente essa propriedade térmica do acetato de bagaço.

A partir de 200°C as diferenças de comportamento térmico dos dois tipos de acetato analisados começaram a aparecer.

Em torno de 200°C, foi possível notar uma exoterma no termograma do acetato de bagaço. Esse fenômeno térmico está associado à cristalização de uma fração da cadeia de acetato durante a análise de DSC (SHAIKH et al., 2009). A análise de DRX da celulose extraída do bagaço mostrou que ela possuía uma significativa porção amorfa (48,07%). Descontando a porcentagem de lignina e de hemicelulose, a porção de celulose amorfa representa aproximadamente 40% da composição da cadeia celulósica. E foi essa porção amorfa que deu origem a fração amorfa da cadeia do acetato de celulose e sofreu o processo de cristalização durante a análise de DSC. O acetato comercial não apresentou tal exoterma, o que permite dizer que foi preparado a partir de uma cadeia de celulose com alto grau de cristalinidade.

A aproximadamente 217°C, o acetato de bagaço apresentou uma endoterma que pode ser atribuída a decomposição térmica da celulose que não foi acetilada durante o processo de acetilação (BARUD et al., 2008). O acetato produzido no presente trabalho apresentou um grau de substituição de 2,52, um pouco acima do limite inferior (2,50) para ser considerado um triacetato. Em outras palavras, esse acetato ainda possuía partes da celulose que não foram acetiladas e sua presença foi confirmada pela análise de DSC. O acetato comercial não apresentou esse comportamento, mostrando que possui uma cadeia altamente acetilada.

Por volta de 300°C há o começo de uma exoterma no termograma do acetato de bagaço. Essa exoterma representa a degradação da cadeia do acetato de bagaço (BARUD et al., 2008). Como o acetato de bagaço não é puro, essa exoterma também representa a degradação da lignina e da hemicelulose presentes na constituição do acetato, o que explica o grande arco formado pela exoterma e não permite uma precisão na determinação da temperatura de degradação do acetato de bagaço. Já para o acetato de celulose comercial, essa exoterma apresentou-se com menor extensão e mais definida a aproximadamente 380°C, sendo esta a temperatura de degradação do acetato comercial.

O resultado da análise de TGA do acetato de bagaço e do acetato comercial é mostrado no gráfico da Figura 37.

Figura 37 - Gráfico com as análises de TGA do acetato de celulose de bagaço e do acetato de celulose comercial.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os gráficos de TGA mostram que os dois acetatos analisados apresentam 3 patamares, representando 3 diferentes eventos fenômenos térmicos:

- 1 – Desorção de água absorvida na estrutura do acetato de celulose e evaporação de compostos voláteis (30 – 260°C)
- 2 – Decomposição das cadeias de acetato de celulose, isto é, pirólise do esqueleto polimérico, seguido pela desacetilação do acetato de celulose (200 – 380°C)
- 3 – Carbonização dos produtos degradados (380 – 600°C)

A diferença entre os acetatos está na extensão da faixa de temperatura em que esses fenômenos térmicos ocorrem e na representatividade de cada fenômeno na perda de massa total.

A perda de água e voláteis no acetato de bagaço termina por volta de 200°C quando já se inicia a degradação da cadeia de celulose. No caso do acetato de celulose comercial, a degradação da cadeia só se inicia a 260°C. Em outras palavras, o acetato comercial possui uma estabilidade térmica maior do que o acetato de bagaço. A estabilidade térmica do acetato de celulose está diretamente ligada a sua cristalinidade, numa relação, geralmente, diretamente proporcional (SHAIKH et al., 2009). Como a celulose que deu origem ao acetato de bagaço não era 100% cristalina, acarretou na formação de um acetato com menor estabilidade térmica que o esperado.

A Tabela 25 apresenta a porcentagem de massa perdida em cada evento para os dois acetatos analisados.

Tabela 25 - Representatividade de cada evento encontrado na análise de TGA na perda de massa total para os dois acetatos utilizados.

Acetato	Perda de peso na desorção de água e voláteis (%)	Perda de peso na decomposição e desacetilação (%)	Perda de peso na carbonização (%)	Total (%)
Bagaço	6	69	9	84
Comercial	5	78	6	89

A desorção de água apresentou pouca representatividade na perda de massa total nos dois casos e na análise de DSC não foi possível afirmar com clareza a presença um fenômeno que representasse a perda de água, ao contrário de alguns estudos que reportaram como relevante a perda de água na análise térmica de seus acetatos (BARUD et al., 2008; FAN et al., 20014). Confirmando o que foi obtido na análise de FTIR (Figura 34), o acetato de bagaço e o acetato comercial utilizado no presente trabalho possuem uma natureza hidrofóbica. Das et al. (2014) produziram acetato de celulose a partir da casca de arroz e também reportaram o mesmo perfil de comportamento térmico em relação à presença de água na estrutura do acetato.

Em ambos os casos, a decomposição da cadeia polimérica e a desacetilação tiveram uma maior representatividade na perda de massa total. Sendo que o acetato de bagaço apresentou um valor maior para a perda nessa etapa. Isso pode ser explicado pelo fato de que o acetato comercial era mais puro e mais acetilado do que o acetato de bagaço, o que levou a uma maior estabilidade térmica. Tal fato também explica porque o total de massa perdida para o acetato comercial ser maior do que o do acetato de bagaço. A presença de mais grupos acetil na estrutura do acetato comercial aumenta sua massa molar, logo haverá mais massa para ser decomposta (FAN et al., 2014).

5.7 Membranas de acetato de celulose de bagaço

5.7.1 Preparação das membranas

Todas as membranas que foram planejadas para serem feitas usando acetato de bagaço de cana (Tabela 6) foram confeccionadas. Entretanto, não foram obtidas de forma apropriada as membranas que deveriam ser feitas utilizando acetona como solvente. Os filmes não foram formados como deveriam. Na maioria dos casos (ensaios 14, 15 e 16), ao se colocar os filmes na água, eles se desfizeram. Somente no ensaio 13 foi possível obter algum tipo de material, conforme mostra a foto da Figura 38.

Figura 38 - Membrana produzida utilizando acetona como solvente (ensaio 13).

Fonte: Arquivo pessoal.

Para um melhor entendimento do porquê não houve formação de membrana, foi realizada a análise dos dois lados da membrana por espectroscopia de infravermelho. Os gráficos obtidos estão apresentados na Figura 39.

Figura 39 - Infravermelho da membrana preparada utilizando acetona como solvente.

Fonte: Arquivo pessoal.

O lado claro corresponde à superfície da membrana e o lado escuro, à parte inferior. Analisando os gráficos de FTIR da membrana do ensaio 13 não foi possível observar alguma diferença significativa entre os dois lados da membrana a qual poderia explicar a formação irregular da membrana.

Consultando a literatura, foi verificado que alguns trabalhos utilizaram a formamida para melhorar a formação de membranas de acetato de celulose empregando acetona como

solvente (CARTER et al., 1973; TWEDDLE;SOURIRAJAN, 1978; SU et al., 2010; NGUYEN et al., 2013). Em virtude disso, na tentativa de se produzir membranas de acetato de celulose utilizando acetona como solvente, foi testada a adição do aditivo formamida durante a solubilização do polímero no solvente a fim de obter melhores membranas ou pelo menos para que ocorresse a formação do filme polimérico. Mesmo assim, apesar uma melhora significativa na dissolução do material na acetona, não foi possível a preparação das membranas.

Quanto aos ensaios em que foi utilizado diclorometano como solvente, em todos os casos houve a formação de filmes e foi possível realizar o processo de inversão de fases em água sem que eles se desfizessem. Em um primeiro momento, o planejamento proposto foi que se utilizasse uma relação polímero:solvente de 6%. Porém, a membrana obtida com esse valor apresentou-se muito quebradiça, por conta da grande quantidade de material que não foi dissolvido pelo diclorometano (Figura 40). A dissolução do polímero no solvente é fundamental no processo de preparação de uma membrana. Uma vez que o polímero esteja bem dissolvido no solvente, suas cadeias ficam fortemente separadas e estendidas, aumentando seu volume dinâmico e a viscosidade da solução (GRULKE, 1999), além do mais isso leva a uma forte interação entre as moléculas do polímero e o solvente (MILLER-CHOU;KOENIG, 2003), o que acelera a difusão do não solvente pela matriz polimérica no banho de coagulação (TIRAFERRI et al., 2011), tornando a inversão de fases instantânea, formando a membrana de uma maneira apropriada (MULDER, 1996). Por isso, optou-se por diminuir essa relação para 3%. Outro problema encontrado no planejamento original foi em relação ao tempo de evaporação do solvente. Com apenas 1 min de repouso ao ar, não foi possível todo o solvente evaporar. Então, os tempos de evaporação utilizados passaram de 1 e 5 min, para 5 e 10 min.

Figura 40 - Membrana preparada utilizando como relação polímero:solvente o valor de 6%.

Fonte: Arquivo pessoal.

Com isso a tabela de planejamento de ensaios das membranas utilizando diclorometano como solvente ficou assim:

Tabela 26 - Novas condições de preparo das membranas de acetato de celulose.

Ensaio	Membrana	Solvente	Relação Polímero/Solvente (%m/v)	Tempo de evaporação (min)	Temperatura do banho de coagulação (°C)
17	B1	Diclorometano	3,0	5,0	5,0
18	B2	Diclorometano	3,0	5,0	20,0
19	B3	Diclorometano	3,0	10,0	5,0
20	B4	Diclorometano	3,0	10,0	20,0

As membranas B1, B2 , B3 e B4 estão nas fotos da Figura 41.

Figura 41 - Imagens das membranas obtidas a partir de acetato de celulose de bagaço de cana, onde: A = B1; B = B2; C = B3; D = B4.

Fonte: Arquivo pessoal.

As membranas produzidas com 3% de relação polímero/solvente e maiores tempos de evaporação do solvente apresentaram menos material particulado na superfície. Contudo, foi possível perceber que ainda possuíam certa fragilidade, possivelmente por possuírem uma baixa resistência mecânica.

5.7.2 Caracterização física das membranas de acetato de bagaço

5.7.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Figura 42 apresenta as micrografias obtidas na análise de AFM das membranas produzidas a partir do acetato de bagaço.

Figura 42 - Micrografias obtidas na análise de AFM das membranas de acetato de bagaço, onde: A = membrana B1; B = membrana B2; C = membrana B3; D = membrana B4; escala das micrografias: 1 μm .

Fonte: Arquivo pessoal.

Nas imagens acima, a área mais brilhante representa os pontos mais altos ou nódulos, presentes na superfície das membranas, e a região mais escura indica a existência de poros ou vales (RAJESH et al., 2011). Nos quatro casos, foi possível verificar a presença de poros largos (área escura) na superfície das membranas, mesclados com a parte nodular (área mais clara) de menor tamanho, onde não há poros, indicando que as membranas produzidas a partir do bagaço de cana possuíam uma natureza porosa. As membranas também apresentaram uma superfície rugosa, a qual combinada com as características mencionadas anteriormente permite que a membrana apresente um fluxo alto e uma baixa rejeição (MANSOURPANAH et al., 2009).

Os resultados obtidos na análise de AFM para as membranas de acetato de bagaço foram diferentes dos encontrados na literatura. Xiarchos e Doulia (2006) e Ghaemi et al. (2012) reportaram que a membrana de acetato de celulose puro apresenta uma superfície lisa, densa e com poucos poros. Han et al. (2013), estudaram o papel de aditivos na preparação de membranas de acetato de celulose e verificaram que a presença de aditivos na formulação das membranas acarretou na mudança das superfícies das mesmas, tornando-as mais rugosas e mais porosas.

No presente trabalho, não foi utilizado nenhum tipo de aditivo. Porém, o acetato de celulose obtido do bagaço não era puro. Por serem mais hidrofílicos do que o acetato, a

lignina e a hemicelulose aumentam a instabilidade termodinâmica da solução polímero/solvente e promovem um processo de separação de fases instantâneo no banho de coagulação (HAN et al., 2013).

5.7.2.2 Medida da porosidade

A Tabela 27 apresenta os resultados da porcentagem de porosidade das membranas obtidas a partir do acetato de bagaço. A análise de porosidade apenas inferiu sobre a quantidade de poros, e não no tamanho dos mesmos. Em outras palavras, no presente trabalho, o resultado de porcentagem de poros não está relacionado com o tamanho deles.

Tabela 27 - Porcentagem de porosidade das membranas de acetato de bagaço.

Membrana	Porosidade (%)
B1	$18,52 \pm 0,64$
B2	$23,70 \pm 0,75$
B3	$19,81 \pm 3,06$
B4	$13,70 \pm 1,79$

Os resultados da Tabela 27 mostram que as membranas B1, B2 e B3 não apresentam uma grande diferença em suas porcentagens de porosidade. Já a membrana B4 destoou das outras membranas e apresentou a menor porção porosa. Analisando os parâmetros de preparação das membranas e levando em consideração que as membranas B1 e B3 apresentaram praticamente a mesma porcentagem de porosidade, é possível afirmar que a temperatura de evaporação de solvente foi o parâmetro que exerceu maior influência. Um menor tempo de evaporação do solvente propiciou uma maior formação de poros.

A temperatura do banho de coagulação não mostrou significativa influência na porosidade das membranas de acetato de bagaço. É usualmente aceito que a formação de poros em uma membrana assimétrica é controlada pela interação líquido-líquido que ocorre entre o solvente e o não-solvente no processo de inversão de fases que acontece no banho de coagulação (MULDER, 1996) e que esse fenômeno é fortemente ligado às propriedades termodinâmicas (REUVERS, 1987) e à cinética de difusão do sistema (KANG et al., 1991), que por sua vez, são fortemente dependentes da temperatura. Como a diferença entre as temperaturas utilizadas não foi muito elevada, o fenômeno de interação líquido-líquido foi praticamente o mesmo em todos os casos e o parâmetro temperatura de banho de coagulação acabou não sendo determinante para a formação de poros na estrutura das membranas.

5.7.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA)

O gráfico da Figura 43 apresenta os termogramas obtidos na análise de DSC das quatro membranas obtidas a partir do bagaço de cana.

Figura 43 - Gráficos das análises de DSC das membranas feitas com o acetato de bagaço.

Fonte: Arquivo pessoal.

A análise dos termogramas obtidos por DSC mostrou que as 4 membranas apresentaram um perfil muito parecido, com destaque para a ocorrência de 4 fenômenos térmicos:

- 1 – Uma endoterma representando o processo de transição vítrea do material (T_g) por volta de 30°C;
- 2 – Uma exoterma por volta de 220°C, que representa a cristalização da parte amorfa da cadeia do acetato de celulose durante a realização da análise de DSC (KAMIDE;SAITO, 1985; HE et al., 2009);
- 3 – Uma endoterma em torno de 265°C, caracterizando o ponto de fusão do material (KAMIDE;SAITO, 1985; MARK, 1998; HE et al., 2009);
- 4 – Uma exoterma ao redor de 370°C, referente ao processo de degradação da lignina acetilada, dos derivados da hemicelulose e do acetato de celulose (RODRIGUES FILHO et al., 2009).

As diferenças apresentadas pelas membranas foram nos valores das temperaturas apresentadas em cada evento. Essas temperaturas estão apresentadas na Tabela 28.

Tabela 28 - Temperaturas dos eventos térmicos encontrados na análise de DSC das membranas de acetato de bagaço.

Membrana	T _g (°C)	Temperatura de Cristalização (°C)	Temperatura de Fusão (°C)	Temperatura de Degradação (°C)
B1	30,94	221,74	263,34	366,61
B2	38,20	219,44	252,80	368,95
B3	36,01	227,06	268,05	370,23
B4	34,48	231,10	276,40	372,31

A presença de hemicelulose e de lignina na estrutura do acetato de bagaço fez com que o valor da T_g apresentado pelas membranas fosse menor do que o reportado para membranas de acetato de celulose puro, que é de por volta de 55 a 85°C (SHIEH;CHUNG, 1998; ZAFAR et al., 2012). Esse mesmo trabalho reportou uma T_g para membranas de acetato de celulose com aditivo da ordem de 66°C. Essas membranas foram produzidas com acetato oriundo de madeira, ou seja, o acetato possui uma cadeia polimérica maior do que o acetato de bagaço. Isto mostra que o menor valor de T_g apresentado pelas membranas de bagaço se deveu, também, ao fato da cadeia polimérica do acetato de bagaço ser menor do que a do acetato de madeira.

Como a celulose de bagaço utilizada nesse trabalho apresentou um índice de cristalinidade de 51,93%, havia uma considerável presença de material amorfo na estrutura do acetato dela obtido, o que acarretou na presença de uma exoterma bem definida que representou a cristalização dessa porção amorfa durante a análise de DSC. Esse pico, também foi apresentado por outros trabalhos, mas em menor intensidade por utilizarem um material com maior índice de cristalinidade (KAMIDE;SAITO, 1985; RODRIGUES FILHO et al., 2000; HE et al., 2009).

A celulose normalmente se decompõe antes de atingir a temperatura do ponto de fusão, mas a exoterma de decomposição do acetato de celulose apareceu depois do processo de fusão. Isso significa que, embora a estrutura cristalina seja conservada após o processo de acetilação, fazendo com que fosse mantida a tendência da decomposição ocorrer antes da fusão (DOYLE;PETHRICK, 1987; SASSI;CHANZY, 1995), a inversão dessa tendência possa ser atribuída ao arranjo espacial dos grupos acetil agregados à celulose no processo de acetilação (RODRIGUES FILHO et al., 2000). Esse arranjo

mudou estruturalmente a cadeia polimérica, sendo necessário uma maior quantidade de energia para que seja decomposta, ou seja, uma maior temperatura.

Segundo dados da literatura (LUCENA et al., 2003), a degradação térmica do acetato de celulose puro começa partir de 260°C. No presente trabalho, a temperatura de degradação das membranas ficou em torno de 370°C. Logo, a presença de hemicelulose e lignina no acetato de bagaço utilizado para produzir as membranas aumentou a resistência térmica das mesmas.

Ao contrário de outros trabalhos que também produziram membranas de acetato de celulose (RODRIGUES FILHO et al., 2000; SHAIKH et al., 2009; RODRIGUES FILHO et al., 2011), não foi observado uma endoterma por volta de 100°C que representaria à evaporação de água, a qual pode estar presente na estrutura do acetato.

Associando as condições de preparo das membranas com os resultados de da análise de DSC, foi possível observar que as temperaturas dos picos das endotermas e exotermas geradas na análise para as membranas B3 e B4 na maioria das vezes foi maior do que para as membranas B1 e B2. Tal fato pode ser atribuído ao tempo de evaporação do solvente no processo de preparo das membranas. Para as membranas 3 e 4, esse tempo foi maior. Isso fez com que o polímero ficasse mais compactado, acarretando numa maior interação entre as cadeias poliméricas, o que exige uma energia maior para que essa interação seja quebrada, acarretando numa maior temperatura de fusão e degradação, e principalmente, uma maior diferença na temperatura de cristalização, a qual está diretamente envolvida no arranjo espacial da molécula.

O gráfico da Figura 44 contém os resultados obtidos na análise de TGA das membranas.

Figura 44 - Gráficos das análises de TGA das membranas feitas com acetato de bagaço.

Fonte: Arquivo pessoal.

Conforme mostra o gráfico da Figura 43, as quatro membranas apresentaram perfis semelhantes na análise de TGA, sendo obtidos 3 patamares, cada um representando um evento térmico:

- 1 – Desorção de água absorvida na estrutura do acetato de celulose e evaporação de compostos voláteis (30 – 220°C) (ZAFAR et al., 2012);
- 2 – Decomposição das cadeias de acetato de celulose, isto é, pirólise do esqueleto polimérico, seguido pela desacetilação do acetato de celulose (220 – 380°C) (ZAFAR et al., 2012);
- 3 – Carbonização dos produtos degradados (380 – 600°C) (ZAFAR et al., 2012).

A Tabela 29 apresenta a porcentagem de massa perdida em cada evento para as 4 membranas analisadas.

Tabela 29 - Porcentagem de massa perdida nos eventos térmicos encontrados na análise de TGA das membranas de acetato de bagaço.

Membrana	Perda de peso na desorção de água e voláteis (%)	Perda de peso na decomposição e desacetilação (%)	Perda de peso na carbonização (%)
B1	6	68	16
B2	7	68	15
B3	6	71	13
B4	6	74	10

Comparado com outros trabalhos que reportam mais de 10% da perda total de massa por conta da desorção de água (RODRIGUES FILHO, et al., 2011, ZAFAR et al., 2012), no presente trabalho houve uma baixa perda de peso relacionada a esse fenômeno. O que corrobora com o resultado encontrado na análise de DSC, em que não houve a formação de um pico endotérmico que seria gerado pela perda de água.

A maior porcentagem de perda de peso foi causada pela degradação do polímero e sua desacetilação, chegando, em média a 70% da perda total, enquanto que a carbonização dos elementos presentes na membranas, ficou na média de 14%.

5.7.3 Determinação das propriedades de fluxo das membranas de acetato de bagaço

5.7.3.1 Fluxo de vapor de água

A Figura 45 mostra a perda de peso em função do tempo para as membranas sintetizadas usando o segundo planejamento para diclorometano como solvente. O fluxo de vapor de água foi determinado pela metodologia do Copo de Payne, e os resultados para fluxo, espessura e o fluxo normalizado pela espessura das membranas são apresentados na Tabela 30.

Figura 45 - Gráficos do fluxo de vapor água para as mebranas produzidas utilizando diclorometano como solvente.

Fonte: Arquivo pessoal.

As membranas apresentaram comportamento semelhante durante a permeação de vapor de água, com uma perda de massa (Δm) que apresentou perfil linear.

Tabela 30 - Fluxo de vapor de água para as membranas de acetato de bagaço.

Membrana	α (mg/h)	(1/A) (cm ⁻²)	$J = \alpha \cdot 1/A$ (mg.h ⁻¹ .cm ⁻²)	L (μ m)	JL (g.s ⁻¹ .cm ⁻² . μ m)
B1	15,796	0,175	2,757	50	3,829E-05
B2	16,496	0,175	2,879	50	3,998E-05
B3	28,15	0,175	4,913	50	6,823E-05
B4	33,571	0,175	5,859	50	8,137E-05

(A: área da membrana, J o fluxo de vapor de água, L a espessura das membranas e JL o fluxo normalizado pela espessura).

Todas as membranas apresentaram fluxo de vapor de água, porém, as que foram preparadas com um maior tempo de evaporação do solvente apresentaram um maior fluxo. Esse maior tempo de evaporação provavelmente permitiu a formação de uma membrana mais uniforme, permitindo um maior fluxo, pois a passagem pela membrana se deu de uma forma mais direta. Apesar de ter apresentado uma menor porosidade, a membrana B4 apresentou o maior fluxo de vapor de água, confirmando que a disposição dos poros na estrutura da membrana, e não só a quantidade de poros, foi fator determinante na passagem do vapor de água pela membrana. Os valores encontrados para o fluxo de vapor de vapor água no presente trabalho são similares aos encontrados em outros trabalhos que também utilizaram biomassa vegetal para produzir membranas. Meireles et al. (2010) obtiveram um fluxo de vapor de água de 3,11E-05 g.s⁻¹.cm⁻². μ m para uma membrana feita a partir do caroço de manga e 7,30E-05 g.s⁻¹.cm⁻². μ m para uma membrana obtida a partir de jornal.

5.7.3.2 Fluxo de água pura

As quatro membranas feitas de acetato de celulose de bagaço, suportadas por uma membrana comercial, foram testadas para determinação do fluxo de água pura em diferentes pressões. Os resultados dos testes são mostrados nos gráficos e tabelas abaixo.

5.7.3.2.1 Membrana B1

Figura 46 - Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana B1.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 31- Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana B1.

Pressão (psi)	Fluxo (L/m ² *h)
10	670,32
15	947,29
20	1130,33
25	1269,13

Figura 47 - Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana B1.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.7.3.2 Membrana B2

Figura 48 - Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana B2.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 32 - Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana B2.

Pressão(psi)	Fluxo (L/m ² *h)
10	744,95
15	1076,79
20	1427,40

Figura 49 - Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana B2.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.7.3.2.3 Membrana B3

Figura 50 - Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana B3.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 33 - Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana B3.

Pressão (psi)	Fluxo (L/m ² *h)
10	691,73
15	906,09
20	1091,26
25	1275,79

Figura 51 - Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana B3.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.7.3.2.4 Membrana B4

Figura 52 - Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana B4.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 34 - Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana B4.

Pressão (psi)	Fluxo (L/m ² *h)
10	364,48
20	464,03
30	518,07
40	478,94

Figura 53 - Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana B4.

Fonte: Arquivo pessoal.

Todas as membranas de acetato de bagaço alcançaram altos valores de fluxo de água pura principalmente por conta da membrana comercial que serviu como suporte nos testes de fluxo sobre pressão. Essa membrana comercial é uma membrana de microfiltração e possui uma grande taxa de porosidade e poros de tamanho médio.

Entretanto, houve diferenças nos valores do fluxo apresentado por cada membrana, confirmando que as quatro membranas eram diferentes estrutural e morfologicamente. Conforme observado na análise de AFM, todas as membranas possuíam poros. Contudo, a quantidade de poros em cada membrana era diferente, uma vez que as membranas não apresentaram a mesma porcentagem de porosidade (Tabela 27). Não foi realizada uma análise física da seção transversal das membranas, mas, a forma como esses poros estão distribuídos pela membrana, bem como o tamanho desses poros, também devem ter sido diferentes e exercido influência no resultado de fluxo de água pura.

As membranas B1, B2 e B3 alcançaram um fluxo muito similar. Por outro lado, a membrana B4 obteve um fluxo menor. Essa foi a membrana que apresentou a menor porosidade, evidenciando que para as membranas de acetato de bagaço produzidas no presente trabalho houve uma relação entre a porosidade e o fluxo de água pura.

Como os resultados de fluxo de água pura não variaram muito entre 3 das 4 membranas de acetato de bagaço, a influência dos parâmetros de preparação das membranas não foi muito significativa, corroborando com o que foi encontrado na determinação da porosidade das membranas e nas análises de AFM. A presença de lignina e de hemicelulose na composição do acetato de bagaço acabou anulando a influência dos parâmetros de preparação poderiam exercer, já que esses dois compostos são menos solúveis no solvente utilizado e não estão espalhados na estrutura do acetato de maneira uniforme.

Os gráficos das Figuras 47, 49, 51 e 53 mostraram que a relação entre fluxo e pressão para as membranas de acetato de bagaço exibiu uma tendência linear. Porém, ao contrário do que o estudo de Haddad et al. (2004) apresentou, essa linearidade não é perfeita, principalmente para a membrana B4, o que significa que durante o processo de fluxo de água pura as membranas passaram por mudanças em suas estruturas. De acordo com Ajao et al. (2015), esse comportamento pode ser atribuído à compactação que ocorre na estrutura da membrana sob pressão, diminuindo o tamanho dos poros. A deposição de solutos orgânicos ou inorgânicos na superfície da membrana, também conhecida como fouling, ou aumento da pressão osmótica também podem causar a diminuição do fluxo

durante o processo de filtração, mas como o teste de fluxo utilizou água pura, esses dois fatores foram descartados.

5.7.3.3 Rejeição de sal

Os gráficos abaixo contêm os resultados dos testes de rejeição de sal para as membranas de acetato de bagaço.

5.7.3.3.1 NaCl

Figura 54 - Rejeição de NaCl pelas membranas de acetato de bagaço.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.7.3.3.2 MgCl₂

Figura 55 - Rejeição de MgCl₂ pelas membranas de acetato de bagaço.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.7.3.3.3 MgSO_4

Figura 56 - Rejeição de MgSO_4 pelas membranas de acetato de bagaço.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.7.3.3.4 Na_3PO_4

Figura 57 - Rejeição de Na_3PO_4 pelas membranas de acetato de bagaço.

Fonte: Arquivo pessoal.

A lógica do teste de rejeição de sal é que os íons dos sais ficassem retidos na alimentação, não sendo transportados através da membrana, o que significa que uma baixa rejeição representa uma grande passagem dos íons salinos pela membrana. Esse transporte de íons pela estrutura de membrana pode ser explicado pelos princípios de exclusão por tamanho e fenômeno de solução-difusão, o qual é descrito pelo Modelo de Solução Difusão (SDM) (PAGES et al., 2013).

As membranas B1 e B2 apresentaram uma baixa rejeição de sal, resultado de uma maior porosidade. A membrana B3 possuía praticamente a mesma porosidade que as membranas B1 e B2, porém sua rejeição foi maior em com todos os sais testados. Isso permite concluir que o tamanho dos poros da membrana B3 é menor do que o das membranas B1 e B2 e esse tamanho menor de poros acarretou em uma menor passagem de íons, aumentando a rejeição salina. Tal fenômeno também pôde ser verificado pelo fato de que a membrana B3 alcançou a maior rejeição de sal no ensaio utilizando o Na_3PO_4 , uma vez que esse sal é o que possui íon de maior raio iônico, o PO_4^{3-} e necessita de um poro maior que os outros íons para passar através da membrana.

Em todos os casos, a membrana B4 apresentou os maiores valores de rejeição de sal, corroborando com os resultados de fluxo de água pura, levando em consideração que um menor fluxo de água está associado a uma maior rejeição de sal, e por conter uma menor porosidade, era de se esperar que a membrana B4 apresentasse o menor fluxo e a maior rejeição de sal. Os maiores resultados de rejeição salina da membrana B4 foram nos testes em que se empregaram NaCl e Na_3PO_4 . Levando em consideração que a rejeição de sal seria proporcional ao tamanho dos raios iônicos das espécies envolvidas, a rejeição do MgCl_2 e do MgSO_4 deveria ser maior do que a do NaCl . Nesse caso, pode ser considerado que houve algum uma maior repulsão dos íons dos sais de magnésio, principalmente do Mg^{2+} , com a estrutura do conjunto da membrana B4 suportada pela membrana comercial, que permitiu um maior transporte de íons pela membrana, acarretando em uma menor rejeição de sal. Isso mostra que houve uma maior influência dos cátions em relação aos ânions, na rejeição dos sais.

Comparados com os resultados encontrados na literatura (PAGES et al., 2013) a rejeição de NaCl , MgCl_2 e MgSO_4 obtida pelas membranas de acetato de bagaço foi menor para todas as membranas. Uma explicação para esse fenômeno é que no trabalho consultado, a concentração dos sais utilizadas nos experimentos de rejeição de sal foi menor que as empregadas no presente trabalho. Em outras palavras, a concentração eletrolítica das soluções salinas utilizadas no presente trabalho foi maior e íons em uma solução aquosa com alta concentração eletrolítica passam pela membrana mais facilmente, acarretando na diminuição da rejeição salina (WANG, et al., 2002).

Como as membranas B1 e B2 apresentaram uma baixa rejeição de sal em todos os casos e ao final dos testes elas foram encontrados pequenos buracos em sua estrutura visível, mostrando sua grande fragilidade, elas foram descartadas para os próximos testes.

5.7.3.4 Rejeição de açúcares

O gráfico da Figura 58 apresenta os resultados de rejeição de açúcares para as membranas B3 e B4.

Figura 58 - Gráfico da rejeição de açúcares para as membranas B3 e B4.

Fonte: Arquivo pessoal.

Assim como no teste de rejeição de sal, o valor da rejeição de açúcar representa o quanto de açúcar ficou retido na alimentação, não passando pela membrana. A rejeição de açúcares tem mostrado ser dependente do pH, da concentração de açúcares na solução a ser testada, do tamanho do poro e da densidade de carga envolvida no processo, nesse caso, levando em consideração a carga da solução de açúcares e da superfície da membrana (LAKRA et al. 2013).

Observando os resultados absolutos de rejeição, ambas as membranas apresentaram alta rejeição tanto de glicose quanto de xilose. Contudo, quando comparado com outros trabalhos, essa rejeição foi menor. Vale ressaltar, que não há muita informação na literatura sobre a rejeição de açúcares por membranas de acetato de celulose, por isso, a comparação entre os resultados foi realizada, em sua maioria, com estudos que utilizaram membranas constituídas por outros polímeros. Malmali et al. (2014) reportaram uma rejeição de glicose e de xilose na ordem de 90-99%. A rejeição reportada por Zhou et al. (2013a) foi de 84-99% para a xilose e de 89-99% para a glicose. Ajao et al. (2015), para uma membrana comercial de acetato de celulose reportou uma rejeição de açúcares (xilose + glicose) de 98%.

Levando em consideração os fatores citados que podem influenciar a rejeição de açúcar, pode-se eliminar a influência do pH. O pH das soluções utilizadas nos teste de rejeição de açúcar ficou na faixa de 6-7. Tanto a glicose, como a xilose, possuem pKa maior do que 12 (ZHOU et al., 2013a), ou seja, na faixa de pH testada, os açúcares não possuem carga e sua interação com a estrutura da membrana é nula, não interferindo no processo retenção. Isso também elimina uma possível interferência da densidade de carga.

A concentração da solução de açúcares não foi o fator que determinou uma menor rejeição de açúcares no presente trabalho quando comparado com outros trabalhos já publicados, uma vez que foi utilizada uma menor concentração de solução de açúcares do que os trabalhos utilizados como comparação, e com uma menor concentração, a tendência era de que a rejeição fosse maior. Inúmeros estudos sobre a filtração de açúcares, variando a concentração da solução inicial, já foram realizados. Em todos os casos, foi reportado que à medida que essa concentração aumentava, a rejeição diminuía (GOULAS et al., 2002; WENG et al., 2009; HIMSTEDT et al., 2013; ZHOU et al., 2013a;).

Com o que já foi exposto, o tamanho de poros pôde ser considerado o fator preponderante no desempenho das membranas quanto à rejeição de açúcares, uma vez que as membranas dos trabalhos citados provavelmente apresentavam poros menores e sua rejeição de açúcar foi maior. A conclusão de um menor tamanho de poros foi baseada no fato de que a rejeição de sal reportada para as membranas desses trabalhos também foi maior do que a do presente trabalho. Esse maior tamanho de poros, contribuído pela membrana comercial que suportou as membranas de acetato de bagaço, facilitou a passagem das moléculas dos açúcares, acarretando numa menor rejeição. O resultado alcançado no presente trabalho está de acordo com o apresentado por Zhou et al. (2013a) que também concluíram que a fator de maior influência na rejeição de açúcares foi o princípio por exclusão de tamanho.

Outra influência do tamanho dos poros foi observada na comparação dos resultados de rejeição entre glicose e xilose. Para as duas membranas, a rejeição de glicose foi maior do que a de xilose. Tal fato pôde ser atribuído a um maior tamanho da molécula de glicose comparada com a molécula de xilose e o tamanho dos poros das membranas B3 e B4 facilitou mais a passagem da xilose do que a da glicose. O mesmo comportamento foi apresentado por Sjöman et al., (2007) quando estudaram a separação de xilose e glicose por processo por membrana. Segundo os autores, o tamanho das moléculas, consequentemente o tamanho dos poros das membranas, foi o principal responsável pela

rejeição desses açúcares, eliminando a influência do fator de hidratação das moléculas de açúcar.

Na comparação do desempenho das membranas, a membrana B4 apresentou maior rejeição de açúcares do que a membrana B3. Esse resultado é condizente com o fato de que a membrana B4, comparada com a membrana B3, possuía um menor fluxo de água e uma maior rejeição de sal, consequência do menor tamanho de seus poros. Logo, como o tamanho de poro foi o fator determinante para a rejeição de açúcares, era de se esperar que membrana B4 alcançasse um melhor desempenho na rejeição de xilose e glicose do que a membrana B3.

5.7.3.5 Rejeição de compostos tóxicos

Os resultados nos testes de rejeição de compostos tóxicos para as membranas de acetato de bagaço estão apresentados no gráfico da Figura 59.

Figura 59 - Rejeição de compostos tóxicos para as membranas B3 e B4.

Fonte: Arquivo pessoal.

Assim como para a rejeição de açúcares, os fatores que definem a rejeição dos compostos tóxicos são o pH, a concentração desses compostos na solução a ser testada, do tamanho do poro e da densidade de carga envolvida no processo, além de possíveis interações físico-químicas entre os compostos e a superfície das membranas.

O pH da solução utilizada nos testes ficou na faixa de 6-7. Como a membrana de acetato de bagaço não apresentava carga nessa faixa de pH, descartou-se a possível influência do pH e da densidade de carga no processo de rejeição do HMF, furfural e ácido

acético. A concentração utilizada pôde ser considerada alta, na comparação com a utilizada por outros trabalhos (AFONSO, 2012; KIM et al., 2013). Contudo, esses autores reportaram uma rejeição menor do que a alcançada no presente trabalho, anulando o efeito da concentração dos solutos sobre o resultado de rejeição. Apesar de Kim et al. (2013), obterem como resultado que a rejeição de HMF é inversamente proporcional à concentração da solução testada, esse fenômeno não se aplica quando se compara o resultado desses autores com o do presente trabalho. Nessa comparação, uma maior concentração de HMF gerou uma maior rejeição.

Logo, o fator determinante para a rejeição dos compostos tóxicos pelas membranas de acetato de bagaço foi o tamanho dos poros dessas membranas. Na comparação dos resultados obtidos para cada composto, foi observado que a rejeição seguiu a seguinte ordem para as duas membranas $\%R(\text{HMF}) > \%R(\text{furfural}) > \%R(\text{ácido acético})$. Essa ordem segue, tanto a ordem decrescente de massa molar, quanto a ordem decrescente do diâmetro de Stokes dos três compostos (WENG et al., 2010), corroborando com a fato de que o tamanho de poro foi o principal fator a influenciar a rejeição dos compostos tóxicos. Outro fato a ser observado é que a membrana B4, em todos os casos, obteve maior rejeição do que a membrana B3, mostrando mais uma vez que a membrana B4 possui, além de menor porosidade, menores poros do que a membrana B3.

5.8 Membranas de acetato de celulose comercial

5.8.1 Preparação das membranas

Ao contrário do que aconteceu quando se utilizou acetato de bagaço, foi possível produzir membranas em todas as 16 condições estudadas para o acetato de celulose comercial.

5.8.2 Caracterização física das membranas de acetato comercial

5.8.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As figuras 60-63 apresentam as micrografias obtidas na análise de AFM das membranas preparadas com acetato de celulose comercial.

Figura 60 - AFM das membranas preparadas com acetato de celulose comercial, onde: A = membrana 1; B = membrana 2; C = membrana 3; D = membrana 4; escala das micrografias: 1 μ m.

Fonte: Arquivo pessoal.

Analisando a Figura 60 foi possível observar que as membranas 1, 2, 3 e 4 apresentaram uma superfície com uma grande quantidade de nódulos (área clara) e pouca quantidade de poros (área escura). As membranas obtidas a partir do acetato comercial foram preparadas com um material puro. A solução pura de acetato de celulose possui alta cristalinidade e alta viscosidade e essas duas características combinadas restringem a formação de poros, dando origem a uma membrana com natureza densa, com alto grau de empacotamento e morfologia predominantemente nodular (XIARCHOS;DOULIA, 2006; JAYALAKSHMI et al., 2012).

Figura 61 - AFM das membranas preparadas com acetato de celulose comercial, onde: A = membrana 5; B = membrana 6; C = membrana 7; D = membrana 8; escala das micrografias: 1 μm).

Fonte: Arquivo pessoal.

No caso das membranas 5, 6, 7 e 8, elas também apresentaram a superfície com natureza nodular. Entretanto, a superfície das membranas 6, 7 e 8 apresentaram uma quantidade significativa de poros (região escura), mostrando que as condições em que foram preparadas propiciaram a formação de poros.

Figura 62 - AFM das membranas preparadas com acetato de celulose comercial, onde: A = membrana 9; B = membrana 10; C = membrana 11; D = membrana 12; escala das micrografias: 1 μ m.

Fonte: Arquivo pessoal.

No grupo de membranas da Figura 62, somente a membrana 12 apresentou superfície porosa, enquanto que as membranas 9, 10 e 11 exibiram uma superfície característica de membranas densa, empacotada, granular e de superfície nodular. As membranas 9, 10 e 11 foram preparadas nas mesmas condições do que, respectivamente, as membranas 1, 2 e 3, com a única diferença de que as primeiras não passaram por tratamento térmico. Com isso, é possível afirmar que essas condições aplicadas favorecem a formação de uma membrana com natureza densa, sem a presença de muitos poros.

Figura 63 - AFM das membranas preparadas com acetato de celulose comercial (A = membrana 13; B = membrana 14; C = membrana 15; D = membrana 16; escala das micrografias A, B e C: 1 μ m; escala da micrografia D: 500 nm).

Fonte: Arquivo pessoal.

As membranas 13, 14, 15 e 16 apresentaram uma superfície porosa misturada com a parte nodular. Isso mostra que as condições empregadas na preparação das membranas permitiram a formação de membranas tanto predominantemente densas (com pouquíssimos poros) quanto porosas. Consultando a literatura, também foi possível verificar que a natureza estrutural e morfológica da membrana de acetato de celulose depende das condições de preparo da membrana, uma vez que, utilizando a técnica de AFM, é reportada a obtenção ou de membranas densas (XIARCHOS;DOULIA, 2006; GHAEMI et al., 2012) ou de membranas porosas (STAMATIALIS et al., 1999; HAN et al., 2013)

5.8.2.2 Porosidade

A Tabela 35 mostra os resultados da porcentagem de porosidade das membranas preparadas a partir do acetato de celulose comercial.

Tabela 35 - Porcentagem de porosidade das membranas obtidas a partir do acetato de celulose comercial.

Membrana	Porosidade (%)
1	$5,56 \pm 2,00$
2	$17,83 \pm 8,74$
3	$3,50 \pm 2,00$
4	$3,83 \pm 1,26$
5	$4,81 \pm 1,40$
6	$23,15 \pm 11,17$
7	$37,67 \pm 9,25$
8	$27,22 \pm 12,06$
9	$15,67 \pm 2,25$
10	$9,28 \pm 4,17$
11	$26,80 \pm 6,34$
12	$21,00 \pm 4,44$
13	$58,76 \pm 10,27$
14	$36,50 \pm 9,50$
15	$53,79 \pm 9,14$
16	$31,67 \pm 7,01$

Os resultados da Tabela 35 apontaram uma diversidade muito grande na porcentagem de porosidade entre as membranas preparadas com acetato de celulose comercial. Analisando separadamente os parâmetros envolvidos na preparação dessas membranas, foi possível observar que, as membranas que foram produzidas com maior tempo de evaporação de solvente (5 min) apresentaram, na média, uma porcentagem de porosidade um pouco maior do que as que foram preparadas com 1 min de evaporação de solvente, $25,69 \pm 16,75$ % contra $21,45 \pm 18,31$ %, respectivamente. Kesting (1985) apontou que o tempo de evaporação do solvente é de grande importância na formação da estrutura porosa na superfície da membrana e, conseqüentemente, em seu desempenho. Contudo, levando em consideração os desvios, a diferença obtida pode ser considerada inexistente, eliminando uma interferência significativa do tempo de evaporação de solvente na porosidade das membranas, pelo menos no que diz respeito à quantidade de poros.

Em relação à temperatura do banho de coagulação (TBC), para as membranas que foram preparadas empregando um TBC de 5°C, a média da porosidade foi de $22,95 \pm 22,24$ % e para as que foram preparadas com o TBC de 20°C, a média de porosidade foi de $21,35 \pm 10,95$ %. Assim como para o tempo de evaporação de solvente, a variação do TBC não propiciou uma grande diferença na porosidade entre as membranas. Strathmann (1985) mostrou uma forte dependência da morfologia da membrana com a TBC. Wienberg (1988) afirmou inclusive, que a TBC é a variável que apresenta a maior efeito na preparação de membranas. Isso não ocorreu no presente trabalho, como mostraram os

resultados obtidos. Uma explicação par isso seria a faixa em que se variou a TBC. Possivelmente, com uma diferença maior entre as TBCs, essa influência reportada poderia ser observada.

Já para o tratamento térmico após o banho de coagulação foi observada uma significativa diferença na porosidade das membranas quando se variou esse parâmetro. Para as membranas que passaram pelo tratamento térmico pós banho de coagulação, a média de porosidade foi de $15,45 \pm 13,01\%$, para as que não foram submetidas a esse tratamento, a média de porosidade foi de $31,68 \pm 17,49\%$. Tal fato mostra que o aquecimento térmico limitou a formação de poros. O tratamento térmico após a retirada do banho de coagulação fornece energia térmica para a membrana, provocando uma maior movimentação das moléculas (CHAN et al., 1984) e um aumento das ligações de hidrogênio (DUARTE et al., 2007) entre as cadeias poliméricas, aumentando seu índice de cristalinidade (SANOPOULOU;PETROPOULOS, 1992;) e diminuindo os espaços entre elas (SU et al., 2010), logo, diminuindo a porosidade da membrana.

Um fato importante a ser considerado é que para a obtenção da porcentagem de porosidade das membranas foram utilizados três pedaços de regiões diferentes da membrana. Um da extremidade esquerda, um da direita e um do centro. Com os resultados de desvio padrão obtidos, foi possível então, concluir que a distribuição dos poros na estrutura da membrana não é homogênea, uma vez que os desvios obtidos foram altos.

5.8.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS)

A composição química da superfície de algumas das 16 membranas preparadas a partir do acetato de celulose comercial foi determinada pela análise XPS e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 36.

Tabela 36 - Composição química em relação à porcentagem de carbono e de oxigênio na superfície das membranas obtidas a partir do acetato de celulose comercial.

Membrana	% de C	% de O	Relação O/C
1	62,80	37,20	0,59
4	61,15	38,85	0,64
6	66,00	34,00	0,52
8	62,48	37,52	0,60
11	66,00	34,00	0,52
12	66,00	34,00	0,52
13	65,82	34,18	0,52
14	53,11	48,89	0,92
15	58,88	41,12	0,70
16	59,58	40,42	0,68

Para a membrana de acetato de celulose foram considerados quatro componentes para a determinação da porcentagem de carbono: os grupos $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, $\underline{\text{C}}-\text{O}$, $\text{O}-\underline{\text{C}}-\text{O}$ e $\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{O}$, levando em consideração os carbonos sublinhados (TASKER et al., 1994; BARBAR et al., 2008); e três componentes para a determinação da porcentagem de oxigênio: $\text{C}=\underline{\text{O}}$, $\text{C}-\underline{\text{O}}-\text{C}$, $\text{O}-\text{C}=\underline{\text{O}}$, levando em consideração os oxigênios sublinhados (FERJANI et al., 2000).

Embora todas as membranas fossem constituídas pelos mesmos componentes (carbono, oxigênio e hidrogênio, o qual não teve sua porcentagem determinada pela análise de XPS), foi possível verificar que as membranas apresentaram diferenças nas porcentagens de carbono e oxigênio. Essas diferenças podem ser associadas às diferentes condições de preparo por que cada membrana foi submetida, mas principalmente a uma possível contaminação ocorrida durante a análise (VAZQUÉZ et al., 2008). É preciso salientar que, apesar de não reportado na Tabela 36, algumas membranas apresentaram uma pequena porcentagem de silício, menos de 1%. A presença desse componente nos resultados foi creditada a uma contaminação no porta-amostra utilizado na análise de XPS.

Outro importante aspecto que os resultados da análise de XPS mostraram foi que a razão oxigênio/carbono (O/C) foi diferente entre algumas membranas. Contudo, todas apresentaram uma relação O/C abaixo de 1, o que significa que todas possuem uma caráter mais hidrofóbico do que hidrofílico. Quanto mais próximo de 1, ou acima desse valor, mais hidrofílica é a membrana (VAZQUÉZ et al., 2008). Ou seja, apesar de possuir uma natureza hidrofóbica (relação O/C menor que 1), a membrana 14 pode ser considerada a membrana mais hidrofílica de todas. Enquanto que as membranas 6, 11 e 12 são as membranas mais hidrofílicas. Essa determinação da natureza hidrofóbica/hidrofílica da membrana de acetato é importante, pois interfere diretamente na permeação de soluções

aquosas. As diferenças apresentadas entre as relações O/C das membranas, além de uma possível contaminação, pôde ser creditada à diferente quantidade de grupos carboxílicos e carbonílicos presentes nas superfícies das membranas (WEI et al., 2013).

Na média, a porcentagem de carbono na superfície das membranas foi de 62,18% e a de oxigênio foi de 37,82%. Esses resultados foram muito parecidos com o que foi reportado na literatura. Guezguez et al. (2013) também produziram membranas a partir de acetato de celulose comercial e obtiveram como resultado da análise de XPS da superfície das membranas uma porcentagem, na média, de 62,84% para o carbono e de 37,16% para o oxigênio.

5.8.3 Determinação das propriedades de fluxo das membranas de acetato comercial

5.8.3.1 Fluxo de vapor de água

Os gráficos das figuras 64-67 mostram o perfil de perda de massa de água em função do tempo para as membranas preparadas a partir do acetato de celulose comercial. O fluxo de vapor de água foi determinado pela metodologia do Copo de Payne, e os resultados para fluxo, espessura e o fluxo normalizado pela espessura das membranas são apresentados na Tabela 37.

Figura 64 - Perfil do fluxo de vapor de água para as membranas 1, 2, 3 e 4.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 65 - Perfil do fluxo de vapor de água para as membranas 5, 6, 7 e 8.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 66 - Perfil do fluxo de vapor de água para as membranas 9, 10, 11 e 12.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 67 - Perfil do fluxo de vapor de água para as membranas 13, 14, 15 e 16.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 37- Fluxo de vapor de água para as membranas preparadas a partir do acetato de celulose comercial.

Membrana	α (mg/h)	(1/A) (cm ⁻²)	$J = \alpha \cdot 1/A$ (mg.h ⁻¹ .cm ⁻²)	L (μ m)	JL (g.s ⁻¹ .cm ⁻² . μ m)
1	20,434	0,175	3,566	50	4,953E-05
2	24,629	0,175	4,298	50	5,970E-05
3	33,097	0,175	5,776	50	8,022E-05
4	9,7353	0,175	1,699	50	2,360E-05
5	15,641	0,175	2,730	50	3,791E-05
6	11,224	0,175	1,959	50	2,721E-05
7	8,870	0,175	1,548	50	2,150E-05
8	11,724	0,175	2,046	50	2,842E-05
9	9,8623	0,175	1,721	50	2,391E-05
10	12,617	0,175	2,202	50	3,058E-05
11	11,797	0,175	2,059	50	2,859E-05
12	16,100	0,175	2,810	50	3,902E-05
13	11,034	0,175	1,926	50	2,675E-05
14	11,743	0,175	2,049	50	2,846E-05
15	10,903	0,175	1,903	50	2,643E-05
16	10,031	0,175	1,751	50	2,431E-05

(A: área da membrana, J o fluxo de vapor de água, L a espessura das membranas e JL o fluxo normalizado pela espessura).

Analisando os resultados da Tabela 37, foi verificado que, com exceção das membranas 1, 2, 3, todas as outras membranas alcançaram um fluxo de vapor de água muito semelhante, mostrando que as condições de preparo das membranas não influenciaram significativamente na permeação do vapor de água. As membranas 1, 2, e 3,

de acordo com a análise de AFM, apresentaram uma estrutura majoritariamente densa. Com isso, era de se esperar que a passagem de vapor de água por suas estruturas fosse mais difícil, culminando num fluxo baixo, como ocorreu com a membrana 4, a qual também possuía uma estrutura predominantemente densa. Uma explicação para os resultados fossem opostos a essa teoria, é que a superfície dessas membranas possuíam pequenos furos, quase imperceptíveis a olho nu e que permitiram uma maior passagem do vapor de água. Os gráficos de perfil de fluxo de vapor de água mostraram que para todas as membranas, esse perfil apresentou um comportamento linear, sem grandes desvios dessa linearidade, indicando que durante os testes as membranas não mudaram estruturalmente.

5.8.3.2 Fluxo de água pura

As Tabelas 38 e 39 mostram um panorama dos resultados alcançados pelas 16 membranas produzidas a partir do acetato comercial nos testes de fluxo de água pura.

Tabela 38 - Resultados de fluxo de água pura para as membranas de acetato comercial a pressões entre 20 e 80 psi.

Membrana	20 psi	30 psi	40 psi	50 psi	60 psi	70 psi	80 psi
1	Quebrou						
2	Quebrou						
3	Quebrou						
4	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF
5	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF
6	Fluxo	Fluxo	Fluxo	Fluxo	-	-	-
7	SF	SF	SF	SF	SF	SF	SF
8	SF	SF	SF	Fluxo	Fluxo	Fluxo	Fluxo
9	Quebrou						
10	Quebrou						
11	Quebrou						
12	Fluxo	Fluxo	Fluxo	-	-	-	-
13	SF	Fluxo	Fluxo	Fluxo	Fluxo	-	-
14	SF	SF	SF	Fluxo	Fluxo	Fluxo	Fluxo
15	SF	SF	Fluxo	Quebrou			
16	SF	SF	Fluxo	Fluxo	Fluxo	-	-

(SF = sem fluxo; “-“ = o teste de fluxo não foi realizado nessa pressão).

Tabela 39 - Resultados de fluxo de água pura para as membranas de acetato comercial a pressões acima de 200 psi.

Membrana	200 psi	300 psi	400 psi	500 psi
4	Sem fluxo	Sem fluxo	Sem fluxo	Sem fluxo
5	Quebrou			
6	Quebrou			
7	Quebrou			

Os resultados das Tabelas 38 e 39 mostram que algumas membranas (1,2, 3, 9, 10 e 11) quebraram a 20 psi, demonstrando que essas membranas possuíam alta fragilidade e baixas propriedades mecânicas. No caso das membranas 5 e 7, elas não apresentaram fluxo de água pura a baixas pressões. Contudo, elas se romperam a altas pressões. A membrana 5 apresentou baixa porosidade, e como não apresentou fluxo, pode-se afirmar que esses poros também eram pequenos. A mesma teoria pode ser aplicada à membrana 7. Apesar de essa membrana apresentar mais de 30% de porosidade, esses poros eram pequenos, não permitindo a passagem de água. A membrana 4 não apresentou fluxo de água pura em nenhuma pressão na qual ela foi testada. Tal fato corrobora com o que foi observado na análise de AFM, a membrana 4 apresentou estrutura altamente densa, o que requer altas pressões para que ocorra permeação, além de alta resistência mecânica, pois não quebrou nem a 500 psi. Todas as outras membranas (6, 8, 12, 13, 14, 15 e 16) apresentaram fluxo regular de água pura em pelo menos uma das pressões empregadas, e os dados obtidos nesses testes estão exibidos nos gráficos e tabelas abaixo.

5.8.3.2.1 Membrana 6

Figura 68 - Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 6.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 40 - Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 6.

Pressão (psi)	Fluxo (L/m ² *h)
20	42,75
30	62,16
40	112,45
50	96,42

Figura 69 - Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana 6.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.8.3.2.2 Membrana 8

Figura 70 - Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 8.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 41 - Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 8.

Pressão (psi)	Fluxo (L/m ² *h)
50	2,36
60	7,26
70	2,07
80	0,41

Figura 71 - Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana 8.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.8.3.2.3 Membrana 12

Figura 72 - Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 12.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 42 - Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 12.

Pressão (psi)	Fluxo (L/m ² *h)
20	39,08
30	60,14
40	59,71

Figura 73 - Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana 12.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.8.3.2.4 Membrana 13

Figura 74 - Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 13.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 43 - Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 13.

Pressão (psi)	Fluxo (L/m ² *h)
30	6,21
40	6,18
50	8,50
60	10,05

Figura 75 - Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana 13.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.8.3.2.5 Membrana 14

Figura 76 - Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 14.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 44 - Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 14.

Pressão (psi)	Fluxo (L/m ² *h)
50	34,73
60	51,22
70	57,66
80	72,83

Figura 77 - Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana 14.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.8.3.2.6 Membrana 15

Figura 78 - Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 15.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 45 - Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 15.

Pressão (psi)	Fluxo (L/m ² *h)
40	11,96

5.8.3.2.7 Membrana 16

Figura 79 - Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana 16.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 46 - Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana 16.

Pressão (psi)	Fluxo (L/m²*h)
40	6,80
50	4,83
60	1,47

Figura 80 - Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana 16.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados de fluxo de água pura apresentaram diferenças significantes entre as membranas de acetato comercial. Ao contrário do que aconteceu com a membranas de acetato de bagaço, os parâmetros de preparação das membranas foram os responsáveis por essas diferenças. É possível dividir essas membranas em dois grupos: membranas 6, 12 e

14 formam o grupo de membranas que alcançaram um alto fluxo de água pura e as membranas 8, 13, 15 e 16 pertencem ao grupo de membranas que apresentaram baixo fluxo de água pura.

Analisando os parâmetros de preparo das membranas de acetato comercial (Tabela 7), pôde ser observada a influência do tempo de evaporação do solvente. Nguyen et al. (2013) variaram o tempo de evaporação de solvente de 10 a 240 segundos. Os resultados reportados por esse autores foram de que até 120 segundos de evaporação não houve significantes mudanças no fluxo de água pura. Acima desse tempo, quanto maior foi o tempo de evaporação do solvente, menor foi o fluxo de água pura apresentado pela membrana. Maiores tempos de evaporação aumentam a concentração de polímeros na superfície da membrana, favorecendo a precipitação em detrimento à solidificação durante a inversão de fases e levando à formação de uma estrutura menos porosa. Membranas 6 e 14 foram as que apresentaram o maior fluxo de água pura. Ambas foram preparadas empregando o tempo de evaporação de solvente mais baixo, 1 minuto. A análise de porosidade mostrou que o tempo de evaporação de solvente não interferiu diretamente na quantidade de poros das membranas. Com isso, é possível afirmar que um baixo tempo de evaporação não permitiu a total difusão do solvente, culminando numa maior formação de poros de maior tamanho. Membranas 8, 15 e 16 foram preparadas com o maior tempo de evaporação do solvente, 5 minutos. Em oposição ao menor tempo de evaporação, o maior tempo proporcionou uma maior difusão do solvente, gerando membranas com poros menores.

A membrana 12 foi preparada com 5 minutos de evaporação do solvente. Entretanto, apresentou alto fluxo de água pura. Nesse caso, pode-se dizer que outro parâmetro contribuiu para o bom desempenho dessa membrana, a temperatura do banho de coagulação (TBC). A TBC empregada na preparação da membrana 12 foi 20°C, a maior testada. De acordo com os resultados obtidos por Han e Bhattacharyya (1991), quanto maior for a TBC, mantendo-se as outras variáveis constantes, maior será o fluxo de água pura da membrana. Os efeitos que a TBC na formação de membranas são baseados no conceito de que os poros formados são alargados proporcionalmente à TBC, ou seja, uma maior TBC, causa a formação de poros maiores, além, do aumento do grau de inchamento do polímero e do aumento da permeabilidade (KESTING, 1985; SOURIRAJAN; MATSUURA, 1985; STRATHMANN, 1985).

O tempo de evaporação do solvente aplicado na produção da membrana 13 foi 1 minuto. Teoricamente, essa membrana deveria apresentar alto fluxo de água pura. Porém, o

resultado desse teste para a membrana 13 foi um baixo fluxo. A TBC utilizada para preparar essa membrana foi 5°C. Em pequenos valores de TBC, um grande número de pequenos poros é formado, ao invés de macroporos, dando origem a uma estrutura mais densa que tem como característica um baixo fluxo de água pura. Esses resultados mostram que o tempo de evaporação do solvente e a TBC, possuem uma relação importante na formação estrutural das membranas. Kutowy et al. (1978) demonstraram essa relação. De acordo com os resultados reportados em seu trabalho, a não evaporação prévia do solvente fez com que a TBC fosse inversamente proporcional ao fluxo. Altas TBCs, sem evaporação de solvente prévia, favoreceram a formação de poros pequenos. Os autores concluíram que esses dois parâmetros de preparação de membrana exercem uma influência maior na porosidade, no número de poros e na distribuição dos poros quando utilizados em conjunto, ou seja, quando há a evaporação prévia do solvente.

Outro efeito da TBC apontado por Han e Bhattacharyya (1991) foi que em altas TBC (em torno de 20°C), as membranas de acetato de celulose perdem a transparência ficando total ou parcialmente brancas, resultado da formação de poros grandes.

A maioria das membranas que apresentaram fluxo de água pura não foi submetida ao tratamento térmico após a etapa da inversão de fases no banho de coagulação. Han e Bhattacharyya (1991) reportaram que a membrana que não passou por esse tratamento térmico apresentou fluxo de água pura até 30 vezes maior do que as membranas que foram tratadas termicamente. Estudos mostraram que o fluxo de água de pura é inversamente proporcional à temperatura do tratamento térmico (HAN;BHATTACHARYYA, 1991; HADDAD et al., 2004). Esse fenômeno ajuda a explicar porque as membranas 4, 5 e 7, que passaram pelo processo de tratamento térmico pós banho de coagulação, não apresentaram fluxo de água pura, apesar de suportar a pressão exercida.

Observando os gráficos de fluxo x pressão, foi verificado que em alguns casos o fluxo foi diminuindo conforme a pressão foi aumentando. As membranas 8 e 16 foram as que apresentaram essa tendência mais fortemente. Era esperado um comportamento oposto. Assim como ocorreu com as membranas de acetato de bagaço, as membranas de acetato comercial sofreram o processo de compactação. Na medida em que a pressão aumentava, o tamanho dos poros diminuía devido ao rearranjo polimérico da estrutura da membrana, dificultando a passagem das moléculas de água pela membrana, resultando num fluxo menor.

Um dado importante a ser ressaltado, é que as membranas que apresentaram a maior porcentagem de porosidade (membranas 13 e 15) apresentaram baixo fluxo. As

membranas 6 e 12 alcançaram alto fluxo de água pura, mas suas porcentagens de porosidade foram menores que 25%. Isso mostra que a quantidade de poros não está diretamente ligada com a capacidade de permeação da membrana. Em resumo, uma grande porosidade não significa que o fluxo será alto, como no caso das membranas 13 e 15. É preciso também que esses poros sejam suficientemente grandes para que haja permeação, como mostra as análises de AFM das membranas 6 e 12. Ambas as membranas, apesar de possuírem uma baixa porosidade, eram constituídas por poros grandes o bastante para a passagem de água.

Baseado nos resultados de fluxo de água pura, somente as membranas 6, 12 e 14 foram escolhidas para os testes seguintes de rejeição de sal, rejeição de açúcar e rejeição de compostos tóxicos.

5.8.3.3 Rejeição de sal

Os resultados alcançados nos testes de rejeição de sal para as membranas de acetato de celulose comercial estão apresentados nos gráficos das figuras abaixo.

5.8.3.3.1 NaCl

Figura 81 - Rejeição de NaCl pelas membranas de acetato comercial.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.8.3.3.2 MgCl_2

Figura 82 - Rejeição de MgCl_2 pelas membranas de acetato comercial.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.8.3.3.3 MgSO_4

Figura 83 - Rejeição de MgSO_4 pelas membranas de acetato comercial.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.8.3.3.4 Na₃PO₄

Figura 84 - Rejeição de Na₃PO₄ pelas membranas de acetato comercial.

Fonte: Arquivo pessoal.

As membranas 6 e 14, com exceção ao NaCl, apresentaram significativas taxas de rejeição salina, e ao contrário do que aconteceu com as membranas obtidas a partir do bagaço, a ordem de rejeição foi Na₃PO₄ > MgSO₄ > MgCl₂ > NaCl, respeitando o princípio de que a rejeição de sal é proporcional ao tamanho do raio iônico. Essa ordem de rejeição está de acordo com os resultados encontrados na literatura (MOHAMMAD et al., 2007; ZHU, et al., 2011; PAGES et al., 2013).

A rejeição de NaCl foi bem menor do que a rejeição dos outros sais. Análises das constantes de complexação dos cátions de Na e Mg combinados com íons Cl⁻ e SO₄²⁻ indicaram que em soluções puras ou dominantes (com traços de outros compostos salinos) desse sais, em pH entre 5 e 6,5, os íons salinos então parcialmente complexados. No caso do MgSO₄, os íons estão parcialmente complexados no complexo neutro [MgSO₄(aq)] e no caso do MgCl₂, os íons estão parcialmente complexados no complexo catiônico [MgCl]⁺. Essa complexação aumenta o raio iônico dos íons em solução, aumentando a dificuldade em passar pela membrana, e, conseqüentemente, interferindo em sua rejeição. No caso do NaCl, esse efeito de complexação é muito fraco e ambos os íons permanecem em solução como espécies monovalentes (Na⁺ e Cl⁻), facilitando sua passagem pela membrana (PUIGDOMÈNECH, 2001). Como o pH das soluções salinas utilizadas para os experimentos de rejeição de sal no presente trabalho ficou na faixa de entre 6.5 e 7, pode-se dizer que esse efeito de complexação teve significativa influência nos resultados alcançados pelas membranas de acetato comercial. Diferentemente da membrana B4.

Nesse caso, esse efeito pode ter sido anulado pela possível repulsão dos íons Mg^{2+} pela estrutura da membrana de acetato de bagaço combinada com o suporte desempenhado pela membrana comercial.

O mesmo efeito em relação à concentração das soluções salinas para as membranas de acetato de bagaço foi encontrado para as membranas de acetato comercial. Uma maior concentração de sal nas soluções testadas levou a uma menor rejeição, quando comparada com ensaios que foram realizados com menor concentração dos sais (PAGES et al., 2013). Isso mostra que a rejeição de sal é fortemente dependente da concentração das soluções testadas. He et al. (2009), mostraram que a rejeição de NaCl variou inversamente com a concentração da solução testada. Na maior concentração utilizada, os autores reportaram uma rejeição de NaCl de apenas 3%, enquanto que na menor concentração, a rejeição foi de 70%.

Na comparação entre os sais que possuem o mesmo cátion, o Na_3PO_4 e o $MgSO_4$ tiveram uma maior rejeição do que o NaCl e o $MgCl_2$, respectivamente. Isso mostra que, além do fator tamanho, efeito de complexação e influência da concentração, uma menor permeabilidade dos ânions fosfato e sulfato em relação ao ânion cloreto também contribuiu para esse resultado, e que as membranas de acetato comercial apresentam um comportamento de permeabilidade diferente para cátions e para ânions.

A membrana 12 também foi utilizada nos testes de rejeição de sal, porém, em nenhum dos casos houve fluxo, mesmo após 2 horas de teste, não podendo ser obtido algum resultado. Por isso, optou-se por não utilizar a membrana nos testes seguintes.

5.8.3.4 Rejeição de açúcares

Para a rejeição de açúcares utilizando membranas preparadas a partir do acetato de celulose comercial, foram testadas as membranas 6 e 14. Somente a membrana 6 apresentou fluxo, sendo possível obter o permeado em uma faixa de tempo razoável. O gráfico com o resultado de rejeição de açúcares para a membrana 6 se encontra na Figura 85.

Figura 85: Rejeição de açúcares para a membrana 6.

Fonte: Arquivo pessoal.

Analisando o gráfico acima, foi possível detectar que a membrana 6 alcançou um nível significativo de rejeição de açúcares, acima de 70%. Esse resultado ainda é menor do que o reportado por outros autores, como já mostrado na rejeição de açúcares das membranas de acetato de bagaço. Isso mostra que os poros da membrana 6 são maiores do que das membranas comerciais testadas nos trabalhos consultados.

Como o material que forma a estrutura da membrana 6 também é o acetato de celulose, assim como para as membranas de acetato de bagaço, os outros fatores que poderiam exercer algum tipo de influência na rejeição dos açúcares, e que levam em consideração material formador da membrana, também foram descartados, restando somente a exclusão por tamanho, a qual está reacionada diretamente com o tamanho dos poros da membrana.

A membrana 6 rejeitou mais glicose, a molécula de maior tamanho, do que xilose, conforme também foi observado nos resultados das membranas de acetato de bagaço. A concentração de xilose e glicose era a mesma na solução testada, o que anulou qualquer interferência que poderia haver se essas concentrações fossem diferentes. Sjöman et al., (2007) mostraram em seu estudo que quando há a filtração de uma solução com diferentes concentrações de xilose e glicose, a glicose, quando em maior concentração do que a xilose, “empurra” as moléculas xilose através da membrana, diminuindo a rejeição de xilose e que, a uma mesma pressão, quanto maior for a concentração de xilose em relação à de glicose, maior será o fluxo do processo.

Como exposto anteriormente, a membrana 14 não apresentou fluxo nos testes de rejeição de açúcares. O que pode explicar tal fato está relacionado com a concentração da solução de açúcares utilizada nos teste. Mesmo ela sendo menor do que a utilizada normalmente, para a membrana 14 ela foi suficientemente alta para impedir o fluxo pela membrana. Na filtração de açúcares, podem ocorrer dois fenômenos relacionados à concentração dos açúcares em solução e que dificultam a passagem das moléculas de açúcar através da membrana. O primeiro é o da concentração por polarização ou polarização da concentração, que ocorre devido ao acúmulo de soluto na região da interface da membrana. Esse acúmulo cria uma resistência e diminui o fluxo, não o interrompe, e a passagem do soluto pela membrana, tornando o processo pouco produtivo (HABERT et al., 2006). Como não houve fluxo em nenhum momento do teste com a membrana 14, não houve a ocorrência desse fenômeno. O outro fenômeno ligado à concentração dos açúcares e que, possivelmente, melhor pode descrever a falta de fluxo da membrana 14 é o efeito da pressão osmótica. Se a pressão osmótica total (a soma das pressões osmóticas de cada componente da solução) for igual à pressão transmembrana (diferença de pressão entre o lado da alimentação da membrana e o lado do permeado da membrana), o fluxo será zero (NICOLAS et al., 2000; LEE;LUEPTOW, 2001; JAMAL et al., 2004). Mesmo com uma concentração de açúcares que pode ser considerada baixa, deve ter havido uma pressão osmótica suficiente para se igualar a pressão transmembrana no teste de rejeição de açúcares da membrana 14, impedindo a existência de fluxo.

5.8.3.5 Rejeição de compostos tóxicos

O gráfico da Figura 86 apresenta o resultado de rejeição de compostos tóxicos para a membrana 6.

Figura 86 - Rejeição de compostos tóxicos para a membrana 6.

Fonte: Arquivo pessoal.

Considerando que a membrana 6 possui a mesma estrutura polimérica do que as membranas B3 e B4 e que os testes de rejeição de compostos tóxicos foram realizados nas mesmas condições, o tamanho de poros seria o fator preponderante para determinar o resultado dos testes para a membrana 6. De fato, os resultados obtidos permitem afirmar que foi esse o comportamento apresentado, visto que, a ordem decrescente de rejeição foi a mesma para as 3 membranas. A única diferença foi no valor absoluto dessa rejeição, que para a membrana 6 foi ligeiramente maior, consequência dessa membrana possuir poros menores.

Comparando os resultados de rejeição de compostos tóxicos com a rejeição de açúcares, para as três membranas de acetato de celulose, a rejeição de compostos tóxicos foi parecida e a até mesmo maior do que a rejeição de açúcares. Levando em consideração que o efeito de tamanho de poros foi o efeito majoritário nos dois testes, era de se esperar que a rejeição de xilose e glicose, por serem moléculas maiores, fosse maior do que a rejeição de HMF, furfural e ácido acético, o que acabou não acontecendo. Uma explicação para esse fato, é que houve uma interação físico-química, principalmente entre o HMF e o furfural, com a estrutura das membranas de acetato de celulose. Apesar de não apresentarem carga na faixa de pH utilizada nos testes de rejeição de compostos tóxicos, as membranas de acetato de celular possuem uma natureza bastante hidrofóbica. Isso faz com que as moléculas de HMF e furfural fiquem adsorvidas na superfície das membranas, não sendo transportadas através dos poros, acarretando num aumento de sua rejeição. Esse acúmulo de moléculas na região da superfície da membrana gera o efeito de polarização

por concentração, que causa uma retração no tamanho dos poros, também contribuindo para o aumento da rejeição, inclusive do ácido acético (GUAN et al., 2012). Como mencionado anteriormente, a concentração dos compostos tóxicos na solução testada foi alta, o que pode ter colaborado para que esse fenômeno ocorresse. Afonso (2012) também observou esse efeito, alcançando uma rejeição de furfural maior do que a de glicose. Segundo esse autor, nesse caso, foram as interações físico-químicas entre os solutos e a membrana que regeram o processo de separação.

5.9 Membrana de poliamida

5.9.1 Preparação da membrana

Com o objetivo de utilizar uma membrana o mais próximo possível de uma membrana comercial foi preparada a membrana de poliamida, a qual é mostrada na Figura 87.

Figura 87 - Membrana de poliamida.

Fonte: Arquivo pessoal.

Numa primeira análise, a membrana mostrou-se bem resistente. Surgiram alguns furos na membrana, surgidos no processo de espalhamento. Essa falha foi corrigida e as novas membranas de poliamida não apresentavam mais furos.

5.9.2 Caracterização física da membrana de poliamida

5.9.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Figura 88 apresenta a micrografia obtida na análise de AFM da membrana de poliamida.

Figura 88 - AFM da membrana de poliamida (escala da micrografia: 1 μm).

Fonte: Arquivo pessoal.

Assim como para a solução de acetato de celulose pura, a solução de poliamida que dá origem à membrana também possui alta viscosidade, o que dificulta a formação de poros. Contudo, as condições empregadas na preparação da membrana no presente trabalho conseguiram favorecer a formação de poros, pois, analisando a micrografia obtida na análise de AFM da membrana de poliamida, foi verificado que a superfície dessa membrana apresentava uma estrutura que continha a parte nodular ou de picos (região mais clara), formada pelo agrupamento das cadeias poliméricas, e a parte de poros ou vales (região mais escura) formada pelo espaço existente entre o agrupamento polimérico. Outros trabalhos encontrados na literatura também reportaram essa característica de superfície “ridge-and-valley” (nódulos e poros) para a membrana de poliamida (ELIMELECH et al., 1997; WU et al., 2010). Numa comparação com as membranas de acetato de celulose, a membrana de poliamida apresentou poros maiores, resultado da heterogeneidade e da estrutura da poliamida (SINGH et al., 2011).

5.9.3 Determinação das propriedades de fluxo da membrana de poliamida

5.9.3.1 Fluxo de vapor de água

O gráfico com o perfil de fluxo de vapor de água para a membrana de poliamida se encontra na Figura 89 e o fluxo calculado é apresentado na Tabela 47.

Figura 89 - Perfil do fluxo de vapor de água para a membrana de poliamida.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 47 - Fluxo de vapor de água para a membrana de poliamida.

Membrana	α (mg/h)	$(1/A)$ (cm^{-2})	$J = \alpha \cdot 1/A$ ($\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	L (μm)	JL ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}$)
A	13,477	0,175	2,352	80	5,23E-05
B	15,686	0,175	2,738	80	6,08E-05

Foram realizados testes de fluxo de vapor de água com duas membranas de poliamida diferentes, mas produzidas nas mesmas condições. Os resultados alcançados por ambas as membranas mostraram que quase não houve diferença na permeação de vapor de água, o que permite afirmar que essas membranas não possuem muitas diferenças estruturais e que se alcançou reprodutibilidade no preparo das membranas de poliamida.

Os resultados de fluxo de vapor de água para as membranas de poliamida foram quase o dobro do que os alcançados pelas membranas de acetato comercial, resultado da presença de poros maiores nas membranas de poliamida, o que permitiu uma maior passagem de vapor de água. Poletto (2010) reportou um fluxo de vapor de água para membranas de poliamida entre $1,29\text{E-}10$ e $8,33\text{E-}9 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}$, quase a metade do alcançado no presente trabalho. Segundo o autor, suas membranas apresentavam uma camada densa significativa, o que dificultou a passagem de vapor de água. Não foi realizada a análise morfológica da seção transversal das membranas de poliamida produzidas no presente trabalho. Mas fazendo uma analogia com o que foi apresentado

pelo autor citado, pode-se afirmar que as membranas de poliamida sintetizadas em nosso trabalho não possuíam uma camada densa (sem poros) de espessura considerável.

5.9.3.2 Fluxo de água pura

A Figura 90 apresenta o gráfico do fluxo de água pura para a membrana de poliamida nas diferentes pressões testadas. A Tabela 48 contém os fluxos alcançados ao final de cada teste. O gráfico da Figura 90 mostra a variação do fluxo em função da pressão.

Figura 90 - Gráfico do fluxo de água pura em diferentes pressões para a membrana de poliamida.

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 48 - Fluxo ao final dos testes de fluxo de água pura para a membrana de poliamida.

Pressão (psi)	Fluxo (L/m ² *h)
15	125,02
20	192,53
25	277,73
30	333,04

Figura 91 - Gráfico da correlação entre fluxo e pressão para a membrana de poliamida.

Fonte: Arquivo pessoal.

O fluxo de água pura de uma membrana de poliamida está reacionado com fatores estruturais (espessura, tamanho de poros, área superficial e rugosidade) e com propriedades químicas (hidrofobicidade e hidrofiliabilidade) (KONG et al., 2010; PACHECO et al., 2010; KONG et al., 2011). A membrana de poliamida apresentou maior fluxo do que as membranas preparadas com acetato comercial, resultado principalmente, de seus maiores poros, como pode ser conferido analisando as micrografias de AFM dessas membranas.

Comparando o resultado de fluxo com resultados consultados na literatura, foi possível verificar que a membrana de poliamida do presente trabalho apresentou um melhor desempenho. Zeni et al. (2008), reportaram uma faixa de fluxo de 24–193 L/m²*h para uma membrana de poliamida preparada com uma relação polímero/solvente de 10% (m/v). No presente trabalho, a relação polímero/solvente foi de 20% (m/v). Poletto (2010) também preparou membranas com 20% (m/v) de relação polímero/solvente. Para esse estudo, foi reportada uma faixa de fluxo de 5,8-105,6 L/m²*h. Um fator que pôde ter contribuído para um maior fluxo ser obtido no presente trabalho, foi o fato de que após o banho de coagulação, a membrana de poliamida passou por um tratamento térmico. Esse tratamento foi a 70°C, acima da temperatura de transição vítrea da poliamida (em torno de 60°C), o que causou a formação de áreas cristalinas, e consequentemente, a formação de maiores poros (KUJAWSKI et al., 1996; MEIER-HAACK et al., 2000).

O gráfico de fluxo x pressão (Figura 91) mostrou que o fluxo cresceu linearmente com a pressão aplicada. Ao contrário das membranas de acetato de celulose, para a membrana de poliamida essa relação apresentou correlação de $R^2=1$, indicando que a membrana de poliamida não sofreu mudanças em sua estrutura (compactação) com o aumento da pressão.

5.9.3.3 Rejeição de sal

O gráfico da Figura 92 apresenta o resultado dos testes de rejeição de sais para a membrana de poliamida.

Figura 92 - Rejeição de sal pela membrana de poliamida.

Fonte: Arquivo pessoal.

A membrana de poliamida só alcançou uma significativa rejeição de sal no ensaio em que foi utilizado o Na₃PO₄. A baixa rejeição de sal era esperada, pois a membrana de poliamida apresentou grandes poros em sua estrutura, conforme visto na análise de AFM e um alto fluxo de água pura.

Comparando com amostras de membranas de poliamida comerciais, os resultados alcançados para a rejeição de sal, foram bem diferentes. Pages et al. (2013) reportaram rejeição de NaCl na ordem de 65%, MgCl₂ na ordem de 88% e MgSO₄ na ordem de 99%. Como elucidado anteriormente, a maior concentração da solução de sal utilizada no presente trabalho foi um fator de relevância para explicar essa diferença. Contudo, como a diferença foi muito grande, pode-se afirmar que o tamanho dos poros também foi fator impactante. Provavelmente, as membranas comerciais apresentam menor tamanho de poros, facilitando a rejeição salina. Outro fato para contribuir para essa teoria, é que a rejeição de Na₃PO₄, o sal de maior raio atômico e que por isso deveria apresentar a maior dificuldade de passar pela membrana, foi de um pouco mais de 40%, enquanto que para as membranas B4, 6 e 14, que visivelmente possuíam poros menores, a rejeição para esse sal foi maior do que 60%.

5.9.3.4 Rejeição de açúcares

Os resultados de rejeição de xilose e de glicose para a membrana de poliamida estão apresentados no gráfico da Figura 93.

Figura 93 - Rejeição de açúcares para a membrana de poliamida.

Fonte: Arquivo pessoal.

A membrana de poliamida apresentou menor rejeição de açúcares do que as membranas de acetato para os dois monossacarídeos testados e do que trabalhos que também utilizaram membrana de poliamida (LAKRA et al., 2013; ZHOU et al., 2013a; GAUTAM; MENKHAUS, 2013; MALMALI et al., 2014) o que pode ser atribuído aos seus maiores poros, levando em consideração que o princípio de exclusão por tamanho é o parâmetro dominante na rejeição de açúcares. Contudo, outro fator, que para as membranas de acetato de celulose não apresentou influência, e pode ter contribuído para uma menor rejeição de açúcares pela membrana de poliamida foi o pH. Como discutido anteriormente, o pH utilizado nos testes de rejeição de xilose e glicose (entre 6-7) não altera a conformação desses açúcares, mas no caso da membrana de poliamida, essa faixa de pH empregada altera significativamente a carga de sua superfície. Considerando que o pK_{a1} do ácido adípico (monômero formador da poliamida 66) seja de 4,41 e o pK_{a2} seja de 5,41, no pH utilizado nos testes, a estrutura do ácido vai estar duplamente desprotonada, ou seja, a superfície da membrana vai possuir carga negativa. O aparecimento dessa carga negativa faz com que haja uma maior repulsão eletrostática entre as moléculas de poliamida de uma maneira tridimensional, fazendo com que elas fiquem mais separadas, aumentando o volume livre, e consequentemente, a passagem das moléculas dos açúcares

pela estrutura da membrana ocorre de uma maneira mais fácil (BELLONA;DREWES, 2005, LAKRA, et al., 2013), havendo também um aumento da permeabilidade (AYDOGAN, et al., 1998; TANG, et al., 2009; HIMSTEDT et al., 2011). Os trabalhos de Manttari et al. (2006) e Weng et al. (2009) mostraram a influência do pH na rejeição de açúcares por membranas de poliamida. Segundo os autores, na filtração de açúcares sem carga efetiva, a rejeição decresce na medida em que se aumenta o pH da solução testada. Com isso, é possível afirmar que a combinação desses dois fatores culminou numa menor rejeição de xilose e de glicose para a membrana de poliamida obtida no presente trabalho.

5.9.3.5 Rejeição de compostos tóxicos

Os resultados de rejeição de compostos tóxicos para a membrana de poliamida são apresentados no gráfico da Figura 94.

Figura 94 - Rejeição de compstos tóxicos para a membrana de poliamida.

Fonte: Arquivo pessoal.

Como possuía maiores poros e na faixa de pH utilizada, possuía carga negativa que causa uma repulsão eletrostática na estrutura tridimensional do polímero, aumentando ainda mais o tamanho dos seus poros, a membrana de poliamida apresentou menor rejeição de HMF e furfural do que as membranas de acetato de celulose. Como também possui caráter hidrofóbico, assim como as membranas B3, B4 e 6, a rejeição do HMF foi maior do que a rejeição de xilose e glicose.

Por outro lado, a rejeição de ácido acético foi maior do que a dos furanos, diferentemente do que ocorreu com as membranas de acetato. No caso da rejeição do ácido

acético, o efeito do tamanho do poro foi anulado pelo efeito da densidade de carga. O pKa do ácido acético é 4,756 (GOKEL, 2004), ou seja, a faixa de pH dos testes de rejeição é maior do que o pKa do ácido acético, com isso ele encontra-se dissociado, com carga efetiva negativa. Weng et al. (2009) reportaram que em pH 3, 98,3% do ácido acético em solução está em sua forma neutra, apenas 1,7% está desprotonado com carga negativa. Já em pH 9, apenas 0,006% do ácido acético está em seu estado neutro, enquanto que 99,994% apresenta-se desprotonado com carga negativa. E como a superfície da membrana também possuía carga negativa, houve a repulsão eletrostática do ácido acético pela membrana (CHOI et al., 2008), não permitindo que ele passasse através de seus poros, aumentando o índice de rejeição do ácido acético. Alguns trabalhos consultados na literatura apresentaram o mesmo comportamento ao estudarem a rejeição de ácido acético por processo de separação por membranas e chegaram à conclusão de que a rejeição desse ácido orgânico por uma membrana é fortemente afetada pelo pH da solução a ser permeada (KIM et al, 2013; ZHOU et al., 2013b; MALMALI et al., 2014). Esse efeito do pH é minimizado para o HMF e para o furfural, uma vez que o valor do pKa dessas moléculas é maior do que 12 (WENG et al., 2010) e poucos processos de separação de compostos orgânicos por membranas são realizados em pH extremamente alcalino e não ocorreu com as membranas de acetato de celulose, porque elas não possuem carga em pH entre 6-7.

5.10 Ensaios de detoxificação

Para os ensaios de detoxificação foram utilizadas quatro membranas: as membranas B3 e B4, sintetizadas a partir do acetato de celulose do bagaço de cana, a membrana 6, a qual foi preparada empregando acetato de celulose comercial, e a membrana de poliamida.

As Tabelas 49, 50, 51 e 52 e o gráfico da Figura 95 apresentam os resultados alcançados pelas 4 membranas nos ensaios de detoxificação.

Tabela 49 - Resultados do ensaio de detoxificação do hidrolisado hemicelulósico para a membrana B3.

Composto	Concentração na alimentação (g/L)	Concentração no permeado (g/L)	% Detoxificação
HMF	0,0002517	0,0002978	15,48
Furfural	0,0000775	0,0001551	50,00
Ácido Acético	0,0332154	0,4047061	91,79
Fenólicos	0,1742585	0,1954942	10,86

Tabela 50 - Resultados do ensaio de detoxificação do hidrolisado hemicelulósico para a membrana B4.

Composto	Concentração na alimentação (g/L)	Concentração no permeado (g/L)	% Detoxificação
HMF	0,0001068	0,0003769	71,66
Furfural	0,0000479	0,0001224	60,87
Ácido Acético	0,1277168	0,2003947	36,27
Fenólicos	0,2804836	0,2927732	4,20

Tabela 51 - Resultados do ensaio de detoxificação do hidrolisado hemicelulósico para a membrana 6.

Composto	Concentração na alimentação (g/L)	Concentração no permeado (g/L)	% Detoxificação
HMF	0,0000201	0,0001994	89,92
Furfural	0,0000074	0,0000924	91,99
Ácido Acético	0,0665625	0,1373535	51,52
Fenólicos	0,4833926	0,5274381	8,35

Tabela 52 - Resultados do ensaio de detoxificação do hidrolisado hemicelulósico para a membrana PA.

Composto	Concentração na alimentação (g/L)	Concentração no permeado (g/L)	% Detoxificação
HMF	0,0001816	0,0003438	47,18
Furfural	0,0001029	0,0023482	95,62
Ácido Acético	0,3379983	0,5058875	33,18
Fenólicos	0,2641471	0,3098682	14,76

Figura 95 - Comparação dos resultados dos ensaios de detoxificação.

Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados apresentados, ao contrário dos ensaios de rejeição de compostos tóxicos (item 4.3.9), representam o quanto de HMF, furfural, ácido acético e compósitos fenólicos passou pela membrana. Ou seja, a porcentagem de detoxificação apresentada não representa o que foi retido, e sim o que foi permeado. Se tivesse havido um ensaio de fermentação do hidrolisado detoxificado, ele seria feito empregando a solução que ficou retida na alimentação, pois em teoria essa solução estaria livre desses inibidores.

Analisando a detoxificação do HMF, foi verificado que a ordem decrescente de remoção desse composto foi $6 > B4 > PA > B3$. Essa ordem é diferente da ordem alcançada no ensaio de remoção de compostos tóxicos na qual se utilizou um meio sintético (ensaio de remoção de compostos tóxicos). Para tal ensaio a ordem foi $PA > B3 > B4 > 6$ e seguiu o ordem proposta de tamanho de poros de acordo com os resultados obtidos por essas quatro membranas nos ensaios de fluxo de água pura. Era esperado que, já que no pH empregado nos testes de detoxificação (5,0) o HMF não possui carga, a propriedade de exclusão por tamanho também regesse a remoção desse composto do hidrolisado hemicelulósico e se repetisse a ordem de remoção do ensaio usando meio sintético. A principal mudança ocorreu com a membrana 6. Provavelmente essa membrana não sofreu nenhuma das interferências que poderiam ocorrer, o que pode ser comprovado pelo fato de que as remoções de furfural e ácido acético do hidrolisado pra a membrana 6 também foi maior do que as remoções do meio sintético. A única grande diferença negativa perceptível foi em relação ao fluxo de permeação. Esse resultado não foi reportado, mas durante o ensaio de detoxificação foi possível perceber que o fluxo da membrana 6 era

bem menor do que para os outros ensaios, resultado do fenômeno de compactação. É preciso ressaltar que foi utilizada a mesma membrana para todos os testes. Isso indica que a membrana 6 apresentou um alto grau de estabilidade e baixa susceptibilidade a fenômenos como “fouling”, polarização por concentração ou adsorção de compostos em sua superfície. Essa melhora na performance na remoção de compostos tóxicos do hidrolisado em relação ao meio sintético também foi observado por Brás et al. (2014). Contudo, segundo os autores citados, essa não era a tendência esperada, pois o hidrolisado hemicelulósico apresenta maior complexidade, podendo ocorrer interação entre seus diversos constituintes (açúcares e inibidores), dificultando sua separação.

Essa tendência foi observada no resultado obtido pela membrana B3. A remoção de HMF para essa membrana no hidrolisado foi mais de 50% menor que a rejeição no meio sintético. Ao final do ensaio de detoxificação, a membrana que suportava a membrana B3 apresentava a superfície amarronzada, sinal evidente da ocorrência do processo de “fouling”, ou seja, essa menor remoção de HMF por parte da membrana B3 foi resultado de uma adsorção desse composto na superfície da membrana de suporte. O mesmo comportamento foi observado por Lee et al. (2014), que alcançaram uma detoxificação de HMF do hidrolisado de apenas 15% utilizando um processo de separação por membranas. Os autores creditaram esse resultado à adsorção do HMF na superfície da membrana utilizada. Essa adsorção está ligada ao caráter hidrofóbico apresentado pela membrana de suporte. O HMF também é hidrofóbico, o que facilitou sua adsorção. Esse princípio é o mesmo aplicado na utilização de carvão ativado no processo de detoxificação de hidrolisados hemicelulósicos. O carvão ativado é hidrofóbico e remove o HMF ao adsorvê-lo em sua superfície (MAYAFUJI et al., 2003).

A mesma coloração de superfície também foi observada para a membranas de poliamida. Contudo, essa membrana apresentou uma remoção de HMF maior do que a membrana B3 e maior do que no meio sintético, indicando que a quantidade de HMF adsorvida foi menor, mas prejudicou seu desempenho, já que a membrana de poliamida, em teoria, deveria ser a que apresentaria a maior remoção de HMF.

A membrana B4 também alcançou uma detoxificação de HMF do hidrolisado maior do que a do meio sintético, indicando que o conjunto membrana de bagaço/membrana suporte, não sofreu algum tipo de alteração por conta de adsorção de componente em sua superfície. Assim como para a membrana 6, a compactação pode ter exercido algum efeito no desempenho da membrana B4, pois, teoricamente, ela deveria apresentar maior remoção de HMF do que a membrana 6. A compactação fechou mais os

poros da membrana B4, diminuindo o fluxo, o que pôde ser observado visulamente, e aumentando a dificuldade da passagem do HMF pela membrana.

Para uma melhor comparação de resultados, o gráfico da Figura 96 apresenta os resultados de remoção do HMF do hidrolisado hemicelulósico e do meio sintético para as 4 membranas utilizadas.

Figura 96 - Gráfico de comparação de remoção do HMF no hidrolisado hemicelulósico e no meio sintético.

Fonte: Arquivo pessoal.

No caso da remoção de furfural, como a sua estrutura é semelhante ao do HMF, também era esperado que a ordem de remoção fosse a mesma alcançada no ensaio de remoção de compostos tóxicos, $PA > B3 > B4 > 6$. Mais uma vez essa ordem foi diferente. A ordem obtida na remoção de furfural do hidrolisado foi $PA > 6 > B4 > B3$. Aquilo que foi observado na remoção de HMF, também foi observado na remoção de furfural para a membrana B3. Ela foi a única que não apresentou aumento de remoção de furfural do hidrolisado em relação à remoção do meio sintético. Isso corrobora com as hipóteses levantadas anteriormente, também houve adsorção de fufural na superfície da membrana suporte da membrana B3. Como a diferença de desempenho foi praticamente a mesma na comparação das duas soluções testadas, pode-se afirmar que a adsorção de furfural foi menor do que a de HMF. Outro fato que confirma tal suposição é de a remoção de furfural do hidrolisado foi maior do que a de HMF, evidenciando uma maior passagem pela estrutura da membrana de furfural do que de HMF.

A membrana de poliamida alcançou uma detoxificação de furfural de quase 100%. Isso mostra que sua superfície possuía mais afinidade com o HMF do que o furfural, e que

o material que ficou adsorvido em sua superfície era constituído basicamente por HMF. Esse resultado de remoção de furfural do hidrolisado alcançado pela membrana de poliamida é maior do que resultados reportados na literatura que utilizaram a mesma membrana, inclusive para meio sintético (MAITI et al, 2012; BRÁS et al., 2014; LEE et al., 2014). O mesmo aconteceu com a membrana 6, que obteve uma remoção de furfural maior do que 90% e foi a melhor membrana para a remoção de furanos (HMF + furfural).

A membrana B4 foi a terceira membrana que mais removeu furfural, assim como no caso da remoção de HMF. Ela removeu menos do que a membrana 6, sendo que era esperado que ocorresse o contrário. Uma vez mais, como discutido na remoção de HMF, a compactação ocorrida durante os testes realizados acabou por interferir negativamente na remoção dos inibidores. Apesar disso, em valores absolutos, a porcentagem de remoção de furanos do hidrolisado pela membrana B4 pode ser considerado bastante satisfatório.

Assim como para a remoção de HMF, para a remoção de furfural foram comparados os valores de remoção desse composto tanto do meio sintético quanto do hidrolisado hemicelulósico. Esses resultados são mostrados no gráfico da Figura 97.

Figura 97 - Gráfico de comparação de remoção do furfural no hidrolisado hemicelulósico e no meio sintético.

Fonte: Arquivo pessoal.

Em relação à detoxificação do ácido acético, a ordem de remoção alcançada no tratamento do hidrolisado foi $B3 > 6 > B4 > PA$. A única diferença para ordem de remoção de ácido acético no meio sintético foi que a membrana B4, nesse caso, apresentou maior remoção do que a membrana 6. Essa inversão pode ser atribuída, assim como no caso da

remoção de HMF e furfural, à compactação que membrana B4 sofreu durante todos os processos estudados, impedindo uma maior passagem das moléculas de ácido acético. Contudo, a remoção de ácido acético pela membrana B4 foi menor do que a remoção de HMF e furfural. Como discutido anteriormente, no pH empregado no teste de detoxificação (5,0), o ácido acético encontra-se desprotonado. Mas a membrana não, então a hipótese de repulsão eletrônica foi descartada para explicar a baixa remoção de ácido acético pela membrana B4. Outra hipótese levantada, então, é de que a concentração de ácido acético na alimentação durante o ensaio de detoxificação sofreu um acréscimo significativo. Um aumento nessa concentração é esperado, uma vez com a permeação de água presente no hidrolisado, o volume da solução na alimentação diminui e as espécies ainda existentes na alimentação têm sua concentração aumentada. Porém, no caso específico da membrana B4, outro fator ajudou a aumentar a concentração de ácido acético. O hidrolisado hemicelulósico utilizado possuía como um dos seus constituintes xilooligosacarídeos, que são polímeros de cadeia curta oriundos da degradação da hemicelulose durante o tratamento ácido. Essas estruturas possuem como grupos pendentes, moléculas de acetil. O pH do hidrolisado foi acertado para 5,0 com NaOH. A presença do NaOH em quantidade considerável, junto com a agitação durante o ensaio, que propiciou um maior contato entre o hidróxido e os grupos acetil, provocaram a hidrólise alcalina desses grupos acetil presentes nos xilooligosacarídeos, levando a um aumento da quantidade de ácido acético na alimentação. A membrana B4 não foi capaz de permear todo o ácido acético excedente, resultando numa baixa remoção desse composto. O acerto do pH para as soluções utilizadas nos testes de detoxificação foi realizado separadamente para cada membrana, possivelmente, por erros de procedimento, o volume de NaOH adicionado à solução empregada no teste da membrana B4 foi maior do que das outras membranas. Wang et al. (2014) também observaram esse fenômeno. Esses autores não utilizaram uma membrana no processo de detoxificação, mas sim, empregaram a técnica de alcalinização do hidrolisado ou “liming”, a mesma utilizada para o acerto de pH do hidrolisado no presente trabalho. Segundo os autores foi possível verificar um aumento significativo da concentração de ácido acético durante a alcalinização e esse aumento foi creditado à hidrólise alcalina dos grupos acetil presentes na estrutura dos xilooligosacarídeos. Com as técnicas utilizadas na caracterização do hidrolisado no presente trabalho não foi possível confirmar a presença dessas estruturas. Porém, com os resultados da Tabela 13 foi possível verificar que a perda de hemicelulose real foi menor do que perda teórica, ou seja, alguns compostos presentes nos hidrolisados não foram

detectados e mensurados, podendo então atribuir essa perda não detectada aos xilooligossacarídeos. A mesma atribuição foi realizada na análise de perda de celulose, sendo creditada a oligossacarídeos a massa perdida não identificada. A mesma explicação pode ser utilizada para justificar o desempenho na remoção do ácido acético pela membrana 6. Mesmo removendo mais de 50% do ácido acético, era esperado que essa remoção fosse maior do que a de HMF e furfural, o que não ocorreu.

Ao contrário da remoção de HMF e furfural, a membrana B3 apresentou uma detoxificação de ácido acético de mais de 90%, indicando que o ácido acético não ficou adsorvido na superfície da membrana suporte e que o processo de “fouling” não interferiu negativamente em sua remoção.

A membrana de poliamida foi a que apresentou a menor porcentagem de detoxificação de ácido acético. Esse mesmo comportamento foi observado na remoção desse componente do meio sintético. O mesmo princípio utilizado para explicar o resultado do meio sintético pode ser usado para explicar o resultado para o hidrolisado. A pH 5, a superfície da membrana de poliamida está carregada negativamente assim como o ácido acético, que se encontra desprotonado. Isso causa uma repulsão do ácido acético pela superfície da membrana de poliamida e diminui sua rejeição. Apesar disso, a remoção de ácido acético foi maior para o hidrolisado do que para o meio sintético. Ao comparar esses resultados com os encontrados na literatura foi possível verificar grandes diferenças. Brás et al. (2014) reportaram uma remoção de ácido acético do hidrolisado pela membrana de poliamida na ordem de 98%, mas segundo os autores, esse resultado foi alcançado por conta do tamanho de poros que a membrana possuía, o que anulou o efeito das cargas. Contudo, Lee et al. (2014), reportaram uma remoção de 40%, atribuindo esse baixo resultado ao efeito de cargas, como no presente trabalho.

A Figura 98 apresenta o gráfico com a comparação da remoção de ácido de acético do meio sintético e do hidrolisado hemicelulósico pelas quatro membranas utilizadas.

Figura 98 - Gráfico de comparação de remoção do ácido acético no hidrolisado hemicelulósico e no meio sintético.

Fonte: Arquivo pessoal.

Em relação à remoção de fenólicos do hidrolisado, as quatro membranas apresentaram uma baixa remoção. Nenhuma delas superou 15% de detoxificação de fenólicos. Esse resultado pode ser creditado ao fato dos compostos fenólicos possuírem o maior tamanho (raio de Stoke) entre todos os compostos inibitórios estudados. Esse maior tamanho provavelmente era maior ou ligeiramente menor do que o tamanho dos poros das membranas utilizadas, o que dificultou sua permeação e aumentou sua retenção. De acordo com Ragnar et al. (2000) e Guo et al. (2008), os compostos fenólicos possuem um pKa entre 9 e 11. Ou seja, no pH empregado nos testes de detoxificação, esses compostos não possuíam carga, fazendo com que a propriedade que regeu a permeação desses compostos fosse a exclusão por tamanho. O que reforça a hipótese de uma baixa remoção por conta de um tamanho maior do que os poros das membranas. Porém, é possível alcançar uma elevada remoção de fenólicos utilizando processo de separação por membrana. Maiti et al. (2012) alcançaram uma remoção de 95% de compostos fenólicos de um meio sintético usando uma membrana comercial de poliamida. Essa membrana comercial utilizada pelos autores citados possuía um tamanho de poros maior do que o tamanho de poros das membranas sintetizadas no presente trabalho, o que permitiu um melhor desempenho na remoção de fenólicos, inclusive dos outros inibidores, uma vez que esses autores também reportaram para a mesma membrana uma remoção de HMF de 85%, de furfural de 90% e de ácido acético de 80%. Outros métodos de detoxificação podem também/ alcançar remoções significativas dos compostos fenólicos. Mayafuji et al. (2003) obtiveram uma

remoção de 100% de fenólicos utilizando carvão ativado. Mateo et al. (2013) empregaram várias técnicas de detoxificação e reportaram como melhores resultados uma remoção de compostos fenólicos na ordem de 81% quando se utilizou o carvão ativado, e de 69%, utilizando a ultra alcalinização ou “overliming”. Utilizando a tratamento enzimático com lacase como método detoxificante, Ludwig et al. (2013) alcançaram uma remoção de fenólicos de 82%.

Apesar dos resultados alcançados para a remoção dos compostos fenólicos, não se pode descartar a eficiência das membranas utilizadas no presente trabalho no processo de detoxificação do hidrolisado hemicelulósico, principalmente as membranas de acetato de celulose (B3, B4 e 6) e no que diz respeito à remoção dos outros inibidores (HMF, furfural e ácido acético). Para uma melhor elucidação desse desempenho, a Tabela 53 mostra a comparação dos resultados de detoxificação obtidos no presente trabalho com resultados de trabalhos consultados na literatura e que utilizaram tanto o método de separação por membranas, quanto outros tipos de métodos de detoxificação. Como referência do presente trabalho foram utilizados os resultados da membrana 6, a qual apresentou o melhor desempenho de detoxificação.

Tabela 53 - Comparação dos resultados de detoxificação obtidos no presente trabalho com resultados de trabalhos consultados na literatura.

Método	Remoção de HMF (%)	Remoção de furfural (%)	Remoção de ácido acético (%)	Remoção de compostos fenólicos (%)	Referência
Membrana	89,92	91,99	51,52	8,35	Presente trabalho
Membrana	85,00	90,00	80,00	95,00	MAITI et al. (2012)
Membrana	N.R.	98,00	98,00.	N.R.	BRÁS et al. (2014)
Membrana	15,00	41,00	40,00	N.R.	LEE et al. (2014)
Membrana	N.R.	96,00	75,00	N.R.	CHEN et al. (2013)
Mudança de pH	9,00	15,00	2,00	4,00	CARVALHEIRO et al. (2005)
“Overliming”	3,00	28,00	0,00	15,00	CARVALHEIRO et al. (2005)
“Overliming”	40,00	40,00	50,00	69,00	MATEO et al. (2013)
“Overliming”	23,00	23,00	N. R.	36,00	CHANDEL et al. (2007)
“Overliming”	72,00	N.R.	0,00	5,00	HODGE et al. (2009)
Carvão ativado	68,00	92,00	17,00	58,00	CARVALHEIRO et al. (2005)
Carvão ativado	N. R.	97,00	N.R.	81,00	MATEO et al. (2013)
Carvão ativado	100,00	100,00	N.R.	100,00	MIYAFUJI et al. (2003)
Carvão ativado	19,00	19,00	47,00	57,00	CHANDEL et al. (2007)
Carvão ativado	N.R.	100,00	73,28	97,00	MISRA et al. (2013)
Resina de troca iônica	32,00	32,00	85,00	76,00	CHANDEL et al. (2007)
Enzima	10,0	95,00	0,00	82,00	LUDWIG et al. (2013)
Enzima	0,00	0,00	0,00	78,00	CHANDEL et al. (2007)
Microorganismo	100,00	100,00	54,00	N.R.	YU et al. (2011)
Solvente orgânico	40,00	98,00	17,00	49,00	MATEO et al. (2013)

NR = não reportado.

Os resultados mostrados na Tabela 53 confirmam a eficiência da membrana 6 na detoxificação do hidrolisado hemicelulósico. Os resultados alcançados por essa membrana

são, na maioria das vezes, maiores do que outros métodos investigados ou maiores até do que os alcançados por outros trabalhos que também utilizaram processo de separação por membranas. Até mesmo as membranas B3, B4 e a de poliamida obtiveram resultados mais satisfatórios do que outros métodos. Como discutido anteriormente, o único problema grave apresentado pelas membranas do presente trabalho foi em relação à detoxificação dos compostos fenólicos. Esse problema poderia ser corrigido melhorando as condições de preparação dessas membranas, visando à obtenção de membranas com poros maiores ou associar a utilização dessas membranas com outra metodologia de detoxificação, como por exemplo, o carvão ativado, que demonstrou ser eficiente na remoção de fenólicos. Apesar de, nesse caso, ter que haver duas etapas de detoxificação, em muitos casos são utilizados até mais do que duas etapas. Além disso, o baixo custo do processo de separação por membranas compensaria essa etapa a mais.

Apesar de tudo que o foi exposto e discutido, há de se salientar que os mecanismos que governam a retenção ou rejeição de compostos orgânicos, como os presentes no hidrolisado, são muito complexos e o conhecimento que se tem sobre eles é limitado. Logo, a maioria dos dados existentes sobre esse tal aspecto são oriundos principalmente de observações experimentais, com poucos modelos propostos (BELLONA et al., 2004; de MUNARI et al., 2013). Ainda é preciso uma investigação mais profunda sobre a detoxificação do hidrolisado hemicelulósico por processos de separação por membranas, uma vez que o hidrolisado é de constituição complexa e heterogênea, com difícil reprodutibilidade em sua obtenção.

6 CONCLUSÕES

Os melhores parâmetros para a obtenção de celulose a partir do bagaço de cana foram 40 min para o tratamento com ácido sulfúrico a 10% (v/v), 100°C e consistência de 10% (m/v). Na etapa de extração alcalina com NaOH deve-se utilizar NaOH a 5% (m/v), 100°C, consistência de 10% (m/v) por 60 min. E para a etapa de branqueamento químico, H₂O₂ a 5% (m/v), 70°C, consistência de 5% (m/v) por 45 min;

A etapa em que houve maior perda de celulose foi o tratamento com ácido sulfúrico, sendo necessário um aprimoramento dessa etapa para se diminuir as perdas de celulose durante o processo;

O processo de acetilação da celulose obtida mostrou-se eficiente, uma vez que o acetato apresentou grau de substituição na ordem de 2,52, podendo ser classificado como triacetato;

Devido à menor pureza, o acetato de bagaço apresentou propriedades térmicas diferentes do acetato comercial;

A presença da lignina e da hemicelulose, mesmo que em pequenas quantidades, mostrou exercer uma influência negativa na preparação das membranas de acetato de bagaço de cana, pois elas apresentaram maior fragilidade;

É necessário aprimorar a obtenção de membranas de acetato de bagaço utilizando acetona como solvente;

Apesar de ter sido possível obter e testar as membranas de acetato de bagaço utilizando diclorometano como solvente, com as condições utilizadas, elas ainda apresentaram baixas propriedades mecânicas, sendo necessário um estudo mais profundo na obtenção das membranas;

As condições utilizadas para produzir membranas a partir do acetato de celulose comercial foram consideradas ideais, pois foi possível obter e testar as membranas em todas as condições estudadas;

As melhores condições para produzir membranas de acetato de celulose comercial foram acetona como solvente, relação de polímero/solvente de 6,0% (m/v), tempo de evaporação de solvente de 1 minuto, temperatura do banho de coagulação de 20°C com posterior tratamento térmico a 60°C ou acetona como solvente, relação de polímero/solvente de 6,0% (m/v), tempo de evaporação de solvente de 1 minuto, temperatura do banho de coagulação de 20°C sem posterior tratamento térmico

O fator de maior influência no fluxo de água pura para as membranas de bagaço foi a porosidade das membranas. No fluxo de vapor de água, o tempo de evaporação do solvente na preparação das membranas de acetato de bagaço foi a fator mais preponderante nos resultados obtidos.

Para as membranas de acetato de celulose comercial, os fatores de preparação não influenciaram no fluxo de vapor de água. Já no fluxo de água pura, o fator que mais influenciou o desempenho das membranas foi o tratamento térmico após a retirada da membrana do banho de coagulação.

As membranas de acetato de celulose, tanto de bagaço, quanto a comercial, apresentaram melhores resultados de rejeição de sais, açúcares e compostos tóxicos do que a membrana de poliamida. Os fatores que determinaram esses resultados foram a porosidade e carga na superfície das membranas.

A membrana que apresentou o melhor desempenho no processo de detoxificação foi a membrana 6, produzida a partir do acetato de celulose comercial. Essa membrana alcançou um desempenho na detoxificação de 89,92% para o hidroximetilfurfural, 91,99% para o furfural, 51,52% para o ácido acético e 8,35% para os compostos fenólicos.

As membranas produzidas a partir do bagaço de cana alcançaram uma remoção de 71,66 de HMF, 60,87% de furfural, 91,79% de ácido acético e 10,86% de fenólicos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Aprimoramento da extração de celulose do bagaço de cana, principalmente na etapa de pré-tratamento ácido;

Aproveitamento da lignina e da hemicelulose extraídas durante o processo de obtenção da celulose;

Utilização de outros solventes, de aditivos ou mistura de polímeros na preparação das membranas, visando à melhoria de suas propriedades físicas e mecânicas;

Fermentação do hidrolisado hemicelulósico após a detoxificação com membranas.

REFERÊNCIAS

- ABRAMSON, M.; SHOSEYOV, O.; SHANI, Z. Plant cell wall reconstruction toward improved lignocellulosic production and processability. **Plant Science**, v.178, p.62-72, 2010.
- AFONSO, M. D. Assessment of NF and RO for the potential concentration of acetic acid and furfural from condensate of eucalyptus spent sulphite liquor. **Separation and Purification Technology**, v.99, p.86-90, 2012.
- AGBOGBO, F.; WENGER, K. Effect of pretreatment chemicals on xylose fermentation by *Pichia stipitis*. **Biotechnology Letters**, v.28, p.2065-2069, 2006.
- AJAO, O.; RAHNI, M.; MARINOVA, M.; CHADJAA, H.; SAVADOGO, O. Retention and flux characteristics of nanofiltration membranes during hemicellulose prehydrolysate concentration. **Chemical Engineering Journal**, v.260, p.605-615, 2015.
- AKIN, O.; TEMELLI, F. Performance characterization of polyamide reverse osmosis membranes upon supercritical CO₂ processing. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.66, p.150-156, 2012.
- ALBANO, C.; SCIAMANNA, R.; GÓNZALEZ, R.; PAPA, J.; NAVARRO, O. Analysis of nylon 66 solidification process. **European Polymer Journal**, v.37, p.851-860, 2001.
- ALMEIDA, J. R. M.; BERTILSSON, M.; GORWA-GRAUSLUND, M. F.; GORSICH, S.; LIDÉN, G. Metabolic effects of furaldehydes and impacts on biotechnological processes. **Applied Microbiology Biotechnology**, v.82, p.625-638, 2009.
- ALRIOLS, M. G.; GARCÍA, A.; LLANO-PONTE, R.; LABIDI, J. Combined organosolv and ultrafiltration lignocellulosic biorefinery process. **Chemistry Engineering Journal**, v.157, p.113-120, 2010.
- ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓS, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. **Bioresource Technology**, v.101, p.4851-4861, 2010.
- ANDRADE, M. F.; COLODETTE, J. L. Dissolving pulp production from sugar cane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v.52, p.58-64, 2014.
- ARGYROPOULOS, D.S.; GUERRA, A.; FILPPONEN, I.; LUCIA, L.A.; SAQUING, C.; BAUMBERGER, S. Toward a better understanding of the lignin isolation process from wood. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.5939-5947, 2006.
- ARSLAN, Y.; EKEN-SARACOGLU, N. Effects of pretreatment methods for hazelnut shell hydrolysate fermentation with *Pichia stipitis* to ethanol. **Bioresource Technology**, v.101, p.8664-8670, 2010.
- ARTHANAREESWARAN, G.; THANIKAIVELAN, P.; MOHAN, D.; RAJENDRAN, M. Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additives. **European Polymer Journal**, v.40, p.2153-2159, 2004.

ATALLA, R.H.; VANDERHART, D.L. Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. **Science**, v.223, p.283, 1984.

AULIN, C.; AHOLA, S.; JOSEFSSON, P.; NISHINO, T.; HIROSE, Y.; ÖSTERBERG, M. Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures – Their surface properties and interaction with water. **Langmuir**, v.25, p.7675-7685, 2009.

AXE, D. D.; BAILEY, J. E. Transport of lactate and acetate through the energized cytoplasmic membrane of *Escherichia coli*. **Biotechnology and Bioengineering**, v.47, p.8-19, 1995.

AYDOGAN, N.; GÜRKAN, T.; YILMAZ, L. Effect of operating parameters on the separation of sugars by nanofiltration. **Separation Science and Technology**, v.33, p.1767-1785, 1998.

BACKMAN, L.; GELLERSTEDT, G. Reactions of kraft pulpl with alkaline hydrogen peroxide. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WOOD AND PULPING CHEMISTRY 7, 1993.

BAKER, D. A.; RIALS, T. G. Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v.130, p.713-728, 2013.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Application**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, , 2004.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion & Management**, v.52, p.858-875, 2011.

BALLESTEROS, I.; BALLESTEROS, M.; MANZANARES, P.; NEGRO, M. J.; OLIVA, M. J.; SÁEZ, F. Dilute sulfuric acid pretreatment of cadoon for ethanol production. **Biochemical Engineering Journal**, v.42, p.84-91, 2008.

BANERJI, A.; BALAKRISHNAN, M.; KISHORE, V. V. N. Low severity dilute-acid hydrolysis of sweet sorghum bagasse. **Applied Energy**, v.104, p.197-206, 2013.

BARAKAT, A.; MONLAU, F.; STEYER, J. P.; CARRERE, H. Effect of lignin-derived and furan compounds found in lignocellulosic hydrolysates on biomethane production. **Bioresource Technology**, v.104, p.90-99, 2012.

BARBAR, R.; DURAND, A.; EHRHARDT, J. J.; FANNI, J.; PARMENTIER, M. Physicochemical characterization of a modified cellulose acetate membrane for the design of oil-water emulsion disruption devices. **Journal of Membrane Science**, v.310, p.446-454, 2008.

BARUD, H. S.; ARAÚJO JUNIOR, A. M.; SANTOS, D. B.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; RIBEIRO, C. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose. **Thermochimica Acta**, v.471, p.61-69, 2008.

BARZIN, J.; SADATNIA, B. Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems. **Polymer**, v.48, p.1620-1631, 2007.

BASTA, A. H.; EL-SAIED, H.; ELBERRY, M. Cellulose membranes for reverse osmosis part II. Improving RO membranes prepared from non-woody cellulose. **Desalination**, v.159, p.183-196, 2003.

BASU, S.; SINGH, S. K.; TEWARI, P. K.; BATRA, V. S.; BALAKRISHNAN. Treatment of nitrate-rich water in a baffled membrane bioreactor (BMBR) employing waste derived materials. **Journal of Environmental Management**, v.146, p.16-21, 2014.

BELAFI-BAKO, K.; KOUTINAS, A.; GUBICZA, L.; WEBB, C. Continuous enzymatic cellulose hydrolysis in a tubular membrane bioreactor. **Enzyme and Microbial Technology**, v.38, p.155-161, 2006.

BELLIDO, C.; PINTO, M. L.; COCA, M.; GONZÁLEZ-BENITO, G.; GARCÍA-CUBERO, M. T. Acetone-butanol-ethanol (ABE) production by *Clostridium beijerinckii* from wheat straw hydrolyzates: Efficient use of penta and hexa carbohydrates. **Bioresource Technology**, v.167, p.198-205, 2014.

BELLONA, C.; DREWES, J. E. The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes. **Journal of Membrane Science**, v.280, p.311-320, 2006.

BELLONA, C.; DREWES, J. E.; XU, P.; AMY, G. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review. **Water Research**, v.38, p.2795-2809, 2013.

BERGGREN, R.; MOLIN, U.; BERTHOLD, F.; LENNHOLM, H.; LINDSTRÖM, M. Alkaline degradation of birch and spruce: Influence of degradation conditions on molecular mass distributions and fibre strength. **Carbohydrate Polymers**, v.51, p.255–264, 2003.

BERRIOS, J.; PYLE, D. L.; AROCA, G. Gibberellic acid extraction from aqueous solutions and fermentation broths by using emulsion liquid membranes. **Journal of Membrane Science**, v.348, p.91-98, 2010.

BETTIOL, V. R., 2004. Estudo da influência do ClO_2 sobre membranas de poliamida para osmose inversa. **Dissertação de mestrado**, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS.

BHATTACHARYA, P. K.; AGARWAL, S.; DE, S.; GOPAL, U. V. S. R. Ultrafiltration of sugar cane juice for recovery of sugar: analysis of flux and retention. **Separation and Purification Technology**, v.21, p.247-259, 2001.

BIERMANN, O.; HADICKE, E.; KOLTZENBURG, S.; MULLER-PLATHE, F. Hydrophilicity and lipophilicity of cellulose crystal surfaces. **Angew Chemistry**, v.40, p.3822, 2001.

BINDAL, R. C.; HANRA, M. S.; MISRA, B. M. Novel solvent exchange cum immersion precipitation technique for the preparation of asymmetric polymeric membrane. **Journal of Membrane Science**, v.118, p.23-29, 1996.

BINOD, P.; KUTTIRAJA, M.; ARCHANA, M.; JANU, K. U.; SINDHU, R.; SUKUMARAN, R. K.; PANDEY, A. High temperature pretreatment and hydrolysis of cotton stalk producing sugars for bioethanol production. **Fuel**, v.92, p.340-345, 2012.

BISWAS, A.; KIM, S.; SELLING, G. W.; CHENG, H. N. Conversion of agricultural residues to carboxymethylcellulose and carboxymethylcellulose acetate. **Industrial Crops and Products**, v.60, p.259-265, 2014.

BISWAS, A.; SAHA, B. C.; LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; WILLETT, J. L. Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products. **Carbohydrate Polymers**, v.64, p.134-137, 2006.

BISWAS, A.; SELLING, G. S.; SHOGREN, R. L.; WILLETT, J. L.; BUCHANAN, C. M.; CHENG, H. N. Iodine-catalyzed esterification of polysaccharides. **Chemistry Today**, v.27, p.4-6, 2009.

BOUCHARD, J.; NUGENT, H. M.; BERRY, R. M. A comparison between acid treatment and chelation prior to hydrogen peroxide bleaching for Kraft pulps. **Journal of Pulp & Paper Science**, v.21, p.203-208, 1995.

BOYER, L. J.; VEGA, K.; KLASSON, K. T.; CLAUSEN, E. C.; GADDY, J. L. The effects of furfural on ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae*. **Biomass and Bioenergy**, v.3, p.41-48, 1992.

BRÁS, T.; GUERRA, V.; TORRADO, I.; LOURENÇO, P.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; NEVES, L. A. Detoxification of hemicellulosic hydrolysates from extracted olive pomace by diafiltration. **Process Biochemistry**, v.49, p.173-180, 2014.

BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K. B.; RAMA-KRISHNAN, S. Chemical and physico-chemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. **Enzyme Research**, p.1-17, 2011.

BRUNOW, G.; LUNDQUIST, K.; GELLERSTEDT, G. Lignin. In: **Analytical Methods in Wood Chemistry Pulp and Papermaking**, Berlin/Heidelberg/New York, 1999, p.77-124.

CADOTTE, J. E. Evolution of composite reverse osmosis membranes. In: **Materials Science of Synthetic Membranes**, St. Louis, USA, 1985, p.273-294.

CAI, D.; ZHANG, T.; ZHENG, J.; CHANG, Z.; WANG, Z.; QIN, P-Y. Biobutanol from sweet sorghum bagasse hydrolysate by a hybrid pervaporation process. **Bioresource Technology**, v.145, p.97-102, 2013.

CAMPOS, F. M.; COUTO, J. A.; FIGUEIREDO, A. R.; TOTH, I. V.; RANGEL, A. O. S. S.; HOGG, T. A. Cell membrane damage induced by phenolic acids on wine lactic acid bacteria. **International Journal of Food Microbiology**, v.135, p.144-151, 2009.

CANILHA, L.; ALMEIDA E SILVA, J. B.; SOLENZAL, A. I. N. Eucalyptus hydrolysate detoxification with activated charcoal adsorption or ion-exchange resins for xylitol production. **Process Biochemistry**, v.39, p.1909-1912, 2004.

CAO, G. I.; REN, N. Q.; WANG, A. J.; GUO, W. Q.; XU, J. F.; LIU, B. F. Effect of lignocellulose derived inhibitors on growth and hydrogen production by *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* W16. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.13475-13480, 2009.

CAO, P. G.; DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y. Methanol recycling in the production of biodiesel in a membrane reactor. **Fuel**, v.87, p.825-833, 2008.

CAO, P. G.; TREMBLAY, A. Y.; DUBÉ, M. A.; MORSE, K. Effect of membrane pore size on the performance of a membrane reactor for biodiesel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.46, p.52-58, 2007.

CAO, Y.; TAN, H. Effects of cellulase on the modification of cellulose. **Carbohydrate Research**, v.337, p.1291-1296, 2002.

CARRASCO, J. E.; SAIZ, M. C.; NAVARRO, A.; SORIANO, P.; SAEZ, F.; MARTINEZ, J. M. Effects of dilute-acid and steam explosion pretreatments on the cellulose structure and kinetics of cellulosic fraction hydrolysis by dilute acids in lignocellulosic materials. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.45, p.23-34, 1994.

CARTER, J. W.; PSARAS, G.; PRICE, M. T. The effect of precipitating media on the performance of porous cellulose acetate reverse osmosis membranes. **Desalination**, v.12, p.177-188, 1973.

CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; GÍRIO, F. M. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v.67, p.849-864, 2008.

CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; LOPES, S.; PARAJO, J. C.; PEREIRA, H.; GÍRIO, F. M. Evaluation of the detoxification of brewery's spent grain hydrolyzate for xylitol production by *Debaryomyces hansenii* CCMI 941. **Process Biochemistry**, v.40, p.1215-1223, 2005.

CARVALHO, R. B.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. Formação de membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para os processos de nanofiltração e osmose inversa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, p.65-75, 2001.

CASTILLO-ORTEGA, M. M.; NÁJERA-LUNA, A.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, D. E.; ENCINAS, J. C.; RODRÍGUEZ-FÉLIX, F.; ROMERO, J.; HERRERA-FRANCO, P. J. Preparation, characterization and release of amoxicillin from cellulose acetate and poly(vinyl pyrrolidone) coaxial electrospun fibrous membranes. **Materials Science and Engineering**, v.31, 1772-1778, 2011.

CELEBIOGLU, H. Y.; CEKMECELIOGLU, D.; DERVISOGLU, M.; KAHYAOGU, T. Effect of extraction conditions on hemicellulose yields and optimization for industrial processes. **International Journal of Food Science and Technology**, v.47, p.2597-2605, 2012.

CETIN, N.; OZMEN, N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production. I. Particleboard production and properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.22, p.477-480, 2002.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A. K.; PURKAIT, M. K. Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive. **Journal of Membrane Science**, v.315, p.36-47, 2008.

CHAN, K.; LIU, T. H.; MATSUURA, T.; SOURIRAJAN, S. Effect of shrinkage on pore size and pore size distribution of cellulose acetate reverse osmosis membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v.23, p.124-133, 1984.

CHANDEL, A. K.; CHANDRASEKHAR, G.; KONAKALLA, R.; RUDRAVARAM, R.; POGAKU, R. Bioconversion of pentose sugar into ethanol: a review and future directions. **Biotechnology & Molecular Biology Reviews**, v.6, p.8-20, 2011.

CHANDEL, A. K.; KAPOOR, R. K.; SINGH, A.; KUHAD, R. C. Detoxification of sugarcane bagasse hydrolyzate improves ethanol production by *Candida shehatae* NCIM 3501. **Bioresource Technology**, v.98, p.1947-1950, 2007.

CHANG, A. C. C.; TU, Y-H.; HUANG, M-H.; LAY, C-H.; LIN, C-Y. Hydrogen production by the anaerobic fermentation from acid hydrolyzed rice straw hydrolysate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.36, p.14280-14288, 2011.

CHANG, H. N.; YANG, J. W.; PARK, Y. S.; KIM, D. J.; HAN, K. C. Extractive ethanol-production in a membrane cell recycle bioreactor. **Journal of Biotechnology**, v.24, p.329-343, 1992.

CHEN, H. L.; JUANG, R. S. Extraction of sufartin from fermentation broth with *n*-hexane in microporous PVDF hollow fibers: significance of membrane adsorption. **Journal of Membrane Science**, v.325, p.599-604, 2008.

CHEN, J.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; JI, X.; ZHANG, L.; MI, X.; HUANG, H. Removal of inhibitors from lignocellulosic hydrolyzates by vacuum membrane distillation. **Bioresource Technology**, v.144, p.680-683, 2013.

CHEN, W-H; LIN, C-H; LIN, Y-L. Flow-field desing for improving hydrogen recovery in a palladium membrane tube. **Journal of Membrane Science**, v.472, p.45-54, 2014.

CHEN, W-H.; YE, S-C.; SHEEN, H-K. Hydrolisis characteristics of sugarcane bagasse pretreated by dilute acid solution in a microwave irradiation environment. **Applied Energy**, v.93, p.237-244, 2012.

CHEN, W-S.; TU, Y-J.; SHEEN, H-K. Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. **Applied Energy**, v.88, p.2726-2734, 2011.

CHEN, Y.; SARKANEN, S. Macromolecular replication during lignin biosynthesis. **Phytochemistry**, v.71, p.453-62, 2010.

CHENG, H. N.; DOWD, M. K.; SELLING, G. W.; BISWAS, A. Synthesis of cellulose from cotton byproducts. **Carbohydrate Polymers**, v.80, p.449-452, 2010.

CHENG, K-K.; LIU, Q.; ZHANG, J-A.; LI, J-P.; XU, J-M.; WANG, G-H. Improved 2,3-butanediol production from corncob acid hydrolysate by fed-batch fermentation using *Klebsiella oxytoca*. **Process Biochemistry**, v.45, p.613-616, 2010.

CHENG, L-H.; CHENG, Y-F.; YEN, S-Y.; CHEN, J. Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil-FAME-MeOH. **Journal of Membrane Science**, v.330, p.156-165, 2009.

CHERUBINI, F.; ULGIATI, S. Crop residues as raw materials for biorefinery systems – A LCA case study. **Applied Energy**, v.87, p.47-57, 2010.

CHI, Z.; ROVER, M.; JUN, E.; DEATON, M.; JOHNSTON, P.; BROWN, R. C.; WEN, Z.; JARBOE, L. R. Overliming detoxification of pyrolytic sugar syrup for direct fermentation of levoglucosan to ethanol. **Bioresource Technology**, v.150, p.220-227, 2013.

CHIARAMONTI, D.; PRUSSI, M.; FERRERO, S.; ORIANI, L.; OTTONELLO, P.; TORRE, P.; CHERCHI, F. Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method. **Biomass & Bioenergy**, v.46, p.25-35, 2012.

CHOI, J. H.; FUKUSHI, K.; YAMAMOTO, K. A submerged nanofiltration membrane bioreactor for dosmetic wastewater treatment: the performance of cellulose acetate nanofiltration membranes for long-term operation. **Separation and Purification Technology**, v.52, p.470-477, 2007.

CHOI, J. H.; FUKUSHI, K.; YAMAMOTO, K. A study on the removal of organic acids from wastewaters using nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v.59, p.17-25, 2008.

CHOU, W. L.; YANG, M. C. Effect of coagulant temperature and composition on surface morphology and mass transfer properties of cellulose acetate hollow fiber membranes. **Polymers for Advanced Technologies**, v.16, p.524-532, 2005.

CHUNG, H.; WASHBURN, N. R. Chemistry of lignin-based materials. **Green Materials**, v.1, p.137-160, 2013.

CINELLI, P.; ANGUILLES, I.; LAZZERI, A. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin. **European Polymer Journal**, v.49, p.1174-1184, 2013.

CLARK, T., MACKIE, K. L. Fermentation inhibitors in wood hydrolysates derived from the softwood *Pinus radiata*. **Journal of Chemistry and Biotechnology**, v.34, p.101-110, 1984.

CONVERTI, A.; DOMÍNGUEZ, J. M.; PEREGO, P.; SILVA, S. S.; ZILLI, M. Wood hydrolysis and hydrolyzate detoxification for subsequent xylitol production. **Chemical Engineering Technology**, v.23, p.1013-1020, 2000.

COUTINHO, C.M.; CHIU, M.C.; BASSO, R.C.; RIBEIRO, A.P.B.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. **Food Research International**, v.42, p.536-550, 2009.

CTC – Centro de Tecnologia Canavieira, 2012. Disponível em <http://www.ctccanavieira.com.br>. Acesso em: 10 out 2014.

CUI, Z.; JIAN, S.; WAN, C.; LI, Y. Comparison of alkaline and fungi-assisted wet-storage of corn stover. **Bioresource Technology**, v.109, p.98-104, 2012.

CZAYKA, N.; FISCH, M. Effects of electron beam irradiation of cellulose acetate cigarette filters. **Radiation Physics and Chemistry**, v.81, p.874-878, 2012.

DAS, A. M.; ALI, A. A.; HAZARIKA, M. P. Synthesis and characterization of cellulose acetate from Rice husk: Eco-friendly condition. **Carbohydrate Polymers**, v.112, p.342-349, 2014.

de MUNARI, A.; SEMIAO, A. J. C.; ANTIZAR-LADISLAO, B. Retention of pesticide Endosulfan by nanofiltration: influence of organic matter-pesticide complexation and solute-membrane interactions. **Water Research**, v.47, p.3484-3496, 2013.

DI GIROLAMO, G.; GRIGATTI, M.; BARBANTI, L.; ANGELIDAKI, I. Effects of hydrothermal pre-treatments on Giant reed (*Arundo donax*) methane yield. **Bioresource Technology**, v.147, p.152-159, 2013.

DIAZ, M. J.; CARA, C.; RUIZ, E.; PEREZ-BONILLA, M.; CASTRO, E. Hydrothermal pre-treatment and enzymatic hydrolysis of sunflower stalks. **Fuel**, v.90, p.3225-3229, 2011.

DIESTEL, L.; BUX, H.; WACHSMUTH, D.; CARO, J. Pervaporation studies of n-hexane, benzene, mesitylene and their mixtures on zeolitic imidazolate framework-8 membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.164, p.288-293, 2012.

DOHERTY, W.O.S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v.33, p.259–276, 2011.

DOYLE, S. E.; PETHRICK, R. A. Structure of fibrous cellulose acetate: X-ray diffraction, positron annihilation and electron microscopy investigation. **Journal of Applied Polymer Science**, v.33, p.95-99, 1987.

DU, B.; SHARMA, L. N.; BECKER, C.; CHEN, S. F.; MOWERY, R. A.; van WALSUM, G. P. Effect of feedstock-pretreatment chemistry combinations on the formation and

accumulation of potentially inhibitory degradation products in biomass hydrolysates. **Biotechnology and Bioengineering**, v.107, p.430-440, 2010.

DUARTE, A. P.; CIDADE, M. T.; BORDADO, J. C. Cellulose acetate reverse osmosis membranes: Optimization of the composition. **Journal of Applied Polymer Science**, v.100, p.4052-4058, 2006.

DUBÉ, M. A.; TREMBLAY, A. Y.; LIU, J. Biodiesel production using a membrane reactor. **Bioresouce Technology**, v.98, p.639-647, 2007.

DUSSAN, K.; GIRISUTA, B.; HAVERTY, D.; LEAHY, J. J.; HAYES, M. H. B. The effect of hydrogen peroxide concentration and solid loading on the fractionation of biomass in formic acid. **Carbohydrate Polymers**, v.111, p.374-384, 2014.

DUTTA, D.; BHATTACHARYYA, A.; GANGULY, B. N. Microstructural study of aromatic polyamide membrane material. **Journal of Membrane Science**, v.224, p.127-135, 2003.

EBRINGEROVA, A. Structural diversity and application potential of hemicelluloses In: MACROMOLECULAR SYMPOSIA - HEMICELLULOSES, FISCHER K., HEINZE, T., eds, Wiesbaden, Germany: Wiley-VCH, 2006, p. 1-12.

EBRINGEROVA, A.; HENZE, T. Xylan and xylan derivatives-biopolymers with valuable properties: Naturally occurring xylooligosaccharides structures, isolation procedure and properties. **Macromolecular Rapid Communications**, v.21, p.542-556, 2000.

EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. A.; SEILER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. **Progress in Polymer Science**, v.26, p.1605-1688, 2001.

EGÜÉS, I.; ECEIZA, A.; LABIDI, J. Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties. **Industrial Crops and Products**, v.47, p.331-338, 2013.

ELIMELECH, M.; ZHU, X.; CHILDRESS, A. E.; HONG, S. Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v.127, p.101-109, 1997.

FAN, G.; LIAO, C.; FANG, T.; LUO, S.; SONG, G. Amberlyst 15 as a new and reusable catalyst for the conversion of cellulose into cellulose acetate. **Carbohydrate Polymers**, v.112, p.203-209, 2014.

FAN, G.; WANG, M.; LIAO, C.; FANG, T.; LI, J.; ZHOU, R. Isolation of cellulose from rice straw and its conversion into cellulose acetate catalyzed by phosphotungstic acid. **Carbohydrate Polymers**, v.94, p.71-76, 2013.

FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**, Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FERJANI, E.; LAJIMI, R. H.; DERATANI, A. Bulk and surface modification of cellulose diacetate based RO/NF membranes by polymethylhydrosiloxane preparation and characterization. **Desalination**, v.146, p.325-330, 2002.

FERJANI, E.; MEJDOUB, M.; ROUDESLI, M. S.; CHEHIMI, M. M.; PICARD D.; DELAMAR, M. XPS characterization of poly(methylhydrosiloxane)-modified cellulose diacetate membranes. **Journal of Membrane Science**, v.165, p.125-133, 2000.

FERNANDEZ, N. Pulp and paper development from sugarcane bagasse. In: 1996, INTERNACIONAL NON-WOOD FIBER PULPING AND PAPERMAKING CONFERENCE 3, Pequim, Proceedings v. 1, p. 231-240.

FINK, H. P.; HOFMANN, D.; PHILIPP, B. Some aspects of lateral chain order in cellulose from X-ray-scattering. **Cellulose**, v.2, p.51-70, 1995.

FINK, H. P.; PHILIPP, B. Models of cellulose physical structure from the viewpoint of the from cellulose-I to cellulose-II transition. **Journal of Applied Polymer Science**, v.30, p.3779-3790, 1985.

FOX, C. S.; McDONALD, A. G. Chemical and thermal characterization of three industrial lignins and their corresponding lignin esters. **BioResources**, v.5, p.990-1009, 2010.

FOX, M. H.; NOIKE, T.; OHKI, T. Alkaline subcritical-water treatment and alkaline heat treatment for the increase in biodegradability of newsprint waste. **Water Science and Technology**, v.48, p.77-84, 2003.

FREUDENBERG, K.; NEISH, A. C. **Constitution and biosynthesis of lignin**, New York, 1968.

FUENMAYOR, C. A.; LEMMA, S. M.; MANNINO, S.; MIMMO, T.; SCAMPICCHIO, M. Filtration of apple juice by nylon nanofibrous membranes. **Journal of Food Engineering**, v.122, p.110-116, 2014.

GABRIELII, I.; GATENHOLM, P.; GLASSER, W. G.; JAIN, R. K.; KENNE, L. Separation, characterization and hydrogelformation of hemicellulose from aspen wood. **Carbohydrate Polymers**, v.43, p.367-374, 2000.

GALBE, M.; ZACCHI, G. Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocellulosic materials. **Biomass & Bioenergy**, v.46, p.70-78, 2012.

GAMBARATO, B. C., 2014. Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar. **Tese de Doutorado**. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo.

GAN, Q.; ALLEN, S. J.; TAYLOR, G. Design and operation of an integrated membrane reactor for enzymatic cellulose hydrolysis. **Biochemistry Engineering Journal**, v.12, p.223-229, 2002.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Lignins as components of macromolecular materials. In: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**, Elsevier, 2008, p.243-271.

GAO, Y.; XU, J.; ZHANG, Y.; YU, Q.; YUAN, Z.; LIU, Y. Effects of different pretreatment methods on chemical composition of sugarcane bagasse and enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v.144, p.396-400, 2013.

GAUTAM, A.; MENKHAUS, T. J. Performance evaluation and fouling analysis for reverse osmosis and nanofiltration membranes during processing of lignocellulosic biomass hydrolysate. **Journal of Membrane Science**, v.451, p.252, 2014.

GAYKAWAD, S. S.; ZHA, Y.; PUNT, P. J.; van GROENESTIJN, J. W.; van der WIELEN, L. A. M.; STRAATHOF, A. J. J. Pervaporation of ethanol from lignocellulosic fermentation broth. **Bioresource Technology**, v.129, p.469-476, 2013.

GEDDES, C. C.; MULLINNIX, M. T.; NIEVES, I. U.; PETERSON, J. J.; HOFFMAN, R. W.; YORK, S. W.; YOMANO, L. P.; MILLER, M. E. N.; SHANMUGAN, K. T.; INGRAM, L. O. Simplified process for ethanol production from sugarcane bagasse using hydrolysate-resistant *Escherichia coli* strain MM160. **Bioresource Technology**, v.102, p.2702-2711, 2011.

GHAEMI, N.; MADAENI, S. S.; ALIZADEH, A.; DAREI, P.; VATANPOUR, V.; FALSAFI, M. Fabrication of cellulose acetate/sodium dodecyl sulfate nanofiltration membrane: Characterization and performance in rejection pesticides. **Desalination**, v.290, p.99-106, 2012.

GHOSH, A. M.; BALAKRISHNAN, M.; DUA, M.; BHAGAT, J. J. Ultrafiltration of sugarcane juice with spiral wound modules: on-site pilot trials. **Journal of Membrane Science**, v.174, p.205-216, 2000.

GIERER, J. The chemistry of delignification. Part 2. Reactions of lignins during bleaching. **Holzforschung**, v.36, p.55-64, 1982.

GIL, N.; FERREIRA, S.; AMARAL, M. E.; DOMINGUES, F. C.; DUARTE, A. P. The influence of dilute acid pretreatment conditions on the enzymatic saccharification of *Erica spp.* for bioethanol production. **Industrial Crops & Products**, v.32, p.29-35, 2010.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, C.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. **Bioresource Technology**, v.101, p.4775-4800, 2010.

GLASSER, W. G.; KAAR, W. E.; JAIN, R. K.; SEALEY, J. E. Isolation options for non-cellulosic heteropolysaccharides (HetPS). **Cellulose**, v.7, p.299-317, 2000.

GOKEL, G. W. **Dean's Handbook of Organic Chemistry**, 2nd ed. New York: McGraw-Hill Professional, 2004.

GOMEZ, A.; GÁLVEZ, L.; DE LA OSA, O. Sugarcane bagasse utilization for production of composites. The State of the Art in Cuba. In: INTERNATIONAL

MACROMOLECULAR SYMPOSIUM ON LIGNOCELLULOSICS-PLASTICS COMPOSITES, Proceedings, São Carlos, 1997, p.281-324.

GONÇALVES, D. B.; BATISTA, A. F.; RODRIGUES, M. Q. E. B.; NOGUEIRA, K. M. V.; SANTOS, V. L. Ethanol production from macaúba (*Acromia aculeata*) presscake hemicellulosic hydrolysate by *Candida boidinii* UFMG14. **Bioresource Technology**, v.146, p.261-266, 2013.

GOSH, U. K.; PRADHAN, N. C.; ADHIKARI, B. Separation of furfural from aqueous solution by pervaporation using HTPB-based hydrophobic polyurethaneurea membranes. **Desalination**, v.208, p.146-158, 2007.

GOSHADROU, A.; KARIMI, K.; TAHERZADEH, M. J. Improvement of sweet sorghum bagasse hydrolysis by alkali and acidic pretreatment. **Bioenergy Technology**, 374-380, 2011.

GOSSELINK, R. J. A.; de JONG, E.; GURAN, B.; ABÄCHERLI, A. Co-ordination network for lignin – standardisation, production and applications adapted to market requirements. **Industrial Crops and Products**, v.20, p.121-129, 2004.

GOULAS, A. K.; KAPASAKALIDIS, P. G.; SINCLAIR, H. R.; RASTALL, R. A.; GRANDISON, A. S. Purification of oligosaccharides by nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v.209, p.321-335, 2002.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, p.1-4, 2009.

GOVUMONI, S. P.; KOTI, S.; KOTHAGOUNI, S. Y.; VENKATESHWAR, S.; LINGA, V. R. Evaluation of pretreatment methods for enzymatic saccharification of wheat straw for bioethanol production. **Carbohydrate Polymers**, v.91, p.646-650, 2013.

GRULKE, E. A. Solubility Parameter Values In: **Polymer Handbook**, USA: Wiley, 1999.

GRZENIA, D. L.; SCHELL, D. J.; WICKRAMASHINGHE, S. R. Membrane extraction for detoxification of biomass hydrolysates. **Bioresource Technology**, v.111, p.248-254, 2012.

GUAN, Y. G.; SHI, W. H.; YU, S. J.; XU, X. B. Ultrafiltration of caramel color solutions reduces 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Journal of Membrane Science**, v.380, p.9-12, 2011.

GUEZGUEZ, I.; MRABET, B.; FERJANI, E. XPS and contact angle characterization of surface modified cellulose acetate membranes by mixtures of PMHS/PDMS. **Desalination**, v.313, p.208-211, 2013.

GUO, G. L.; HSU, D. C.; CHEN, W. H.; CHEN, W. H.; HWANG, W. S. Characterization of enzymatic saccharification for acid-pretreated lignocellulosic materials with different lignin composition. **Enzyme Microbiology Technology**, v.45, p.80-87, 2009.

GUO, H.; WYART, Y.; PEROT, J.; NAULEAU, F.; MOULIN, P. Low-pressure membrane integrity tests for drinking water treatment: A review. **Water Research**, v.44, p.41-57, 2010.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Q. Adsorption of metal ions of lignin. **Journal of Hazard Materials**, v.151, p.134-142, 2008.

GUO, X. Y.; ZHANG, S. Z.; SHAN, X. Q. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v.151, p.134-142, 2008.

GÜRBÜZ, E. I.; GALLO, J. M. R.; ALONSO, D. M.; WETTSTEIN, S. G.; LIM, W. Y.; DUMESIC, J. A. Conversion of hemicellulose into furfural using solid acid catalysts in γ -valerolactone. **Angewandte Chemie International Edition**, v.52, p.1270-1274, 2013.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processo de Separação por Membranas**. E-papers, 2006.

HABIB, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembling, and applications. **Chemical Reviews**, v.110, p.3479-3500, 2010.

HADDAD, R.; FERJANI, E.; ROUDESLI, M. S.; DERATANI, A. Properties of cellulose acetate nanofiltration membranes: Application to brackish water desalination. **Desalination**, v.167, p.403-409, 2004.

HAMACHI, M.; GUPTA, B. B.; BEN AIM, R. Ultrafiltration: a means for decolorization of cane sugar solution. **Separation and Purification Technology**, v.30, p.229-239, 2003.

HAN, B.; ZHANG, D.; SHAO, Z.; KONG, L. L.V. S. preparation and characterization of cellulose acetate/carboxymethyl cellulose acetate blend ultrafiltration membranes. **Desalination**, v.311, p.80-89, 2013.

HAN, J.; QIU, W.; HU, J.; GAO, W. Chemisorption os estrone in nylon microfiltration membranes: Adsorption mechanism and potential use for estrone removal from water. **Water Research**, v.46, p.873-881, 2012.

HAN, J.; YANG, D.; ZHANG, S.; JIAN, X. Effects of dope compositions on the structure and performance of PPES hollow fiber ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v.345, p.257-266, 2009.

HAN, M. J.; BHATTACHARYYA, D. Characterization of reverse osmosis cellulose acetate membranes by gas adsorption method: Effect of casting variables and chlorine damage. **Journal of Membrane Science**, v.62, p.325-346, 1991.

HANSEN, N. M.; PLACKETT, D. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review. **Biomacromolecules**, v.9, p.1493-1505, 2008.

HAYAMA, M.; YAMAMOTO, K.; KOHORI, F.; SAKAI, K. How polysulfone dialysis membranes containing polyvinylpyrrolidone achieve excellent biocompatibility? **Journal of Membrane Science**, v.234, p.41-49, 2004.

HE, J.; ZHANG, M.; CUI, S.; WANG, S. High-quality cellulose triacetate prepared from bamboo dissolving pulp. **Journal of Applied Polymer Science**, v.113, p.456–465, 2009.

HE, Y.; LI, G. M.; WANG, H.; JIANG, Z. W.; ZHAO, J. F.; SU, H. X.; HUANG, Q. Y. Experimental study on the rejection of salt and dye with cellulose acetate nanofiltration membrane. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.40, p.289-285, 2009.

HE, Z. W.; HE, L. H.; YANG, J.; LU, Q. F. Removal and recovery of Au(III) from aqueous solution using a low-cost lignin-based biosorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.52, p.4103-4108, 2013.

HEARLE, J. W. S. A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers. **Journal of Polymer Science**, v.28, p.432-435, 1958.

HEIPIEPER, H. J.; WEBER, F. J.; SIKKEMA, J.; KAWELOH, H.; de BONT, J. A. M. Mechanisms of resistance of whole cells to toxic organic solvents. **Trends in Biotechnology**, v.12, p.409-415, 1994.

HENDRIKS, A.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.100, p.10-8, 2009.

HENLEY, R. G.; YANG, R. Y. K.; GREENFIELD, P. F. Enzymatic saccharification of cellulose in membrane reactors. **Enzyme and Microbial Technology**, v.2, p.206-208, 1980.

HENRIKSSON, G.; CHRITIERNIN, M.; AGNEMO, R. Monocomponent endoglucanase treatment increases the reactivity of softwood sulphite dissolving pulp. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v.32, p.211-214, 2005.

HERNÁNDEZ-SALAS, J. M.; VILLA-RAMÍREZ, M. S.; VELOZ-RENDÓ, N. J. S.; RIVERA-HERNÁNDEZ, K. N.; GONZÁLEZ-CÉSAR, R. A.; PLASCENCIA-ESPINOSA, M. A. Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse. **Bioresource Technology**, v.100, p.1238-1245, 2009.

HIERHOLTZER, A.; CHATELLARD, L.; KIERANS, M.; AKUNNA, J. C.; COLLIER, P. J. The impact and mode of action of phenolic compounds extracted from brown seaweed on mixed anaerobic microbial cultures. **Journal of Applied Microbiology**, v.114, p.964-973, 2013.

HIMSTEDT, H. H.; DU, H.; MARSHALL, K. M.; WICKRAMASINGHE, S. R.; QIAN, X. pH responsive nanofiltration membranes for sugar separations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.52, p.9259-0269, 2013.

HIMSTEDT, H. H.; MARSHALL, K. M.; WICKRAMASINGHE, S. R. pH-responsive nanofiltration membranes by surface modification. **Journal of Membrane Science**, v.366, p.373-381, 2011.

HINKOVA, A.; ZIDOVA, P.; POUR, V.; HENKE, S.; SALOVA, A.; KADLEC, P. Potential on membrane separation processes in cheese whey fractionation and separation. **Procedia Engineering**, v.42, p.647-654, 2012.

HIRATA, T.; NISHIMOTO, T. DSC, DTA, and TG of cellulose untreated and treated with flame-retardants. **Thermochimica Acta**, v.193, p.106-109, 1991.

HODGE, D. B.; ANDERSSON, C.; BERGLUND, K. A.; ROVA, U. Detoxification requirements for bioconversion of softwood dilute acid hydrolyzates to succinic acid. **Enzyme and Microbial Technology**, v.2009, p.309-316, 2009.

HOEHN, H. H.; RICHTER, J. W. Aromatic Polyamide, Polyester and Polyamide Separation Membranes. **Patent Application No. RE30351**, 1980.

HON, D. N. S. **Chemical modification of lignocellulosic materials**. Marcel Dekker Inc, New York, 1996, 370p.

HOSCH, J.; STAUDE, E. Preparation and investigation of chemically modified porous polyamide ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v.121, p.71-82, 1996.

HUANG, C.; CHEN, X.; XIONG, L.; YANG, X.; CHEN, X.; MA, L.; CHEN, Y. Microbial oil production from corncob acid hydrolysate by oleaginous yeast *Trichosporon cerevisiforme*. **Biomass and Bioenergy**, v.59, p.273-278, 2013.

HUANG, C.; SOENEN, S. J.; van GULCK, E.; VANHAM, G.; REJMAN, J.; CALENBERGH, S. V.; VERVAET, C.; COENYE, T.; VERSTRAELEN, H.; TEMMERMAN, M.; DEMEESTER, J.; DE SMEDT, S. C. Electrospun cellulose acetate phthalate fibers for semen induced anti-HIV vaginal drug delivery. **Biomaterials**, v.33, p.962-969, 2012.

HUANG, C.; WU, H.; LI, R.; ZONG, M. Improving lipid production from bagasse hydrolyasate with *Trichosporon fermentans* by response surface methodology. **New Biotechnology**, v.29, p.372-378, 2012.

HUANG, C.; ZONG, M.; WU, H.; LIU, Q. Microbial oil production from rice straw hydrolysate by *Trichosporon fermentans*. **Bioresource Technology**, v.100, p.4535-4538, 2009.

HWANG, K.; WU, R. Use of models in the design of cross-flow microfilters for the purification of protein from bio-mixtures. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v.38, p.125-133, 2007.

IAMAI, T.; OHONO, T. The relationship between viability and intracellular pH in the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. **Applied Environmental Microbiology**, v.61, p.3604-3608, 1995.

IBRAHEEM, O.; NDIMBA, B. K. Molecular adaptation mechanisms employed by ethanologenic bacteria in response to lignocellulose-derived inhibitory compounds. **International Journal of Biological Sciences**, v.9, p.598-612, 2013.

IDRIS, A.; YET, L. K. The effect of different molecular weight PEG additives on cellulose acetate asymmetric dialysis membrane performance. **Journal of Membrane Science**, v.280, p.920-927, 2006.

JACKOWIAK, D.; FRIGON, J. C.; RIBEIRO, T.; PAUSS, A.; GUIOT, S. Enhancing solubilisation and methane production kinetic of switchgrass by microwave pretreatment. **Bioresource Technology**, v.102, p.3535-3540, 2010.

JAIN, R. K.; SJÖSTEDT, M.; GLASSER, W. G. Thermoplastic xylan derivatives with propylene oxide. **Cellulose**, v.7, p.319-336, 2001.

JAMAL, K.; KHAN, M. A.; KAMIL, M. Mathematical modeling of reverse osmosis systems. **Desalination**, v.160, p.29-42, 2004.

JAYALAKSHMI, A.; RAJESH, S.; MOHAN, D. Fouling propensity and separation efficiency of epoxidated polyethersulfone incorporated cellulose acetate ultrafiltration membrane in the retention of proteins. **Applied Surface Science**, v.258, p.9770-9781, 2012.

JEONG, S-Y.; TRINH, L. T. P.; LEE, H-J.; LEE, J-W. Improvement of the fermentability of oxalic acid hydrolysates by detoxification using electrodialysis and adsorption. **Bioresource Technology**, v.152, p.444-449, 2014.

JIANG, H.; CHEN, Q.; GE, J.; ZHANG, Y. Efficient extraction and characterization of polymeric hemicelluloses from hybrid poplar. **Carbohydrate Polymers**, v.101, p.1005-1012, 2014.

JÖNSSON, A. S.; NORDIN, A.; WALLBERG, O. Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration. **Chemical Engineering Research and Design**, v.86, p.1271-1280, 2008.

JÖNSSON, L. J.; ALRIKSSON, B.; NILVEBRANT, N. O. Bioconversion of lignocellulosic: inhibitors and detoxification. **Biotechnology for Biofuels**, v.6, p.16, 2013.

KADLA, J. F.; GILBERT, R. D. Cellulose structure: a review. **Cellulose Chemical Technology**, v.34, p.197, 2000.

KADLA, J. F.; KUBO, S.; VENDITTI, R. A.; GILBERT, R. D.; COMPERE, A. L.; GRIFFITH, W. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. **Carbon**, v.40, p.2913-2920, 2002.

KAMAL, S. M. M.; MOHAMAD, N. L.; ABDULLAH, A. G. L.; ABDULLAH, N. Detoxification of sago trunk hydrolysate using activated charcoal for xylitol production. **Procedia Food Science**, v.1, p.908-913, 2011.

KAMIDE, K.; SAITO, M. Thermal analysis of cellulose acetate solids with total degrees of substitution of 0.49, 1.75, 2.46 and 2.92. **Polymer Journal**, v.17, p.919-928, 1985.

KANG, Y. S.; KIM, H. J.; KIM, U. Y. Asymmetric membrane formation via immersion precipitation method I. Kinetic effect. **Journal of Membrane Science**, v.60, p.219-232, 1991.

KARIMI, K.; EMTIAZI, G.; TAHERZADEH, M. J. Ethanol production from dilute-acid pretreated rice straw by simultaneous saccharafication and fermentation with *Mucor indicus*, *Rhizopus oryzae* and *Saccharomyces cerevisiae*. **Enzyme and Microbial Technology**, v.40, p.138-144, 2006.

KELLY, C.; JONES, O.; BARNHART, C.; LAJOIE, C. Effect of furfural, vanillin and syringaldehyde on *Candida guilliermondii* growth and xylitol biosynthesis. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.148, p.97-108, 2008.

KESTING, R. E. **Synthetic Polymeric Membranes, A Structural Perspective**, 2 ed New York: John Wiley & Sons, 1985.

KHAJAVI, S.; JANSEN, J. C.; KAPTEIJN, F. Production of ultra pure water by desalination of seawater usinf a hydroxy sadalite membrane. **Journal of Membrane Science**, v.356, p.52-57, 2010.

KHUOG, L. D.; KONDO, R.; LEON, R. D.; ANH, T. K.; SHIMIZU, K.; KAMEI, I. Bioethanol production from alkaline-pretreated sugarcane bagasse by consolidated bioprocessing using *Phlebia* sp. MG-60. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.88, p.62-68, 2014.

KIM, J. H.; NA, J. G.; YANG, J. W.; CHANG, Y. K. Separation of galactose, 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid in acid hydrolysate of agarose by nanofiltration and electrodialysis. **Bioresouce Technology**, v.140, p.64-72, 2013.

KIM, S.; PARK, J. M.; SEO, J. W.; KIM, C. H. Sequential acid-/alkali-pretreatment of empty palm fruit bunch fiber. **Bioresource Technology**, v.109, p.229-233, 2012.

KIRSH, Y. E.; POPKOV, Y. M. New trands in the development of polymeric materials for reverse osmosis membranes. **Russian Chemical Reviews**, v.57, 1988.

KLAPISZEWSKI, L.; NOWACKA, M.; MILCZAREK, G.; JESIONOWSKI, T. Physicochemical and electrokinetic properties of silica/lignin biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v.94, p.345-355, 2013.

KLASSON, K. T.; DIEN, B. S.; HECTOR, R. E. Simultaneous detoxification, saccharafication, and ethanol fermentation of weak-acid hydrolyzates. **Industrial Crops and Products**, v.49, p.292-298, 2013.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H-P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**, v.44, p. 3358-3393, 2005.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry: fundamentals and analytical methods**. Weinheim: Wiley-VHC, 1998, 263p.

KLINKE, H. B.; THOMSEN, A. B.; AHRING, B. K. Inhibition of ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products produced during pre-treatment of biomass. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.66, p.10-26, 2004.

KLOCK, U., MUÑIZ, G. I. B. **Química da Madeira**, Curitiba: FUPEP, 1998.

KOGA, M. E. T. **Celulose e papel. Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2 ed., IPT/SENAI, 1988, v. 1, 559p.

KOHAN, M. I. **Nylon plastics handbook**. New York: Hanser, USA, 1995.

KONG, C.; KANEZASHI, M.; YAMAMOTO, T.; SHINTANI, T.; TSURU, T. Co-solvent-mediated synthesis of thin polyamide membranes. **Journal of Membrane Science**, v.362, p.76-80, 2010.

KONG, C.; SHINTANI, T.; KAMADA, T.; FREGER, V.; TSURU, T. Co-solvent-mediated synthesis of thin polyamide membranes. **Journal of Membrane Science**, V.384, P.10-16, 2011.

KOOLS, W. F. C., 1998. Membrane formation by phase inversion in multicomponent polymer systems. Mechanisms and morphologies, **PhD Thesis**, University of Twente.

KOPEC, R.; MELLER, M.; KUJAWSKI, W.; KUJAWA, J. Polyamide-6 based pervaporation membranes for organic-organic separation. **Separation and Purification Technology**, v.110, p.63-73, 2013.

KRASSIG, H. A. **Cellulose: structure, accessibility and reactivity**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1993.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; BOUMA, B.; KROON, J. Stability of cellulose studied by MD simulations. Could mercerized cellulose II be parallel? **Macromolecules**, v.29, p.5695-5699, 1996.

KUJAWSKI, W.; WACZYNSKI, M.; LASOTA, M. Pervaporation properties of dense polyamide-6 membranes in separation of water-ethanol mixtures. **Separation Science and Technology**, v.31, p.953-963, 1996.

KUMAR, D.; MURTHY, G. S. Impact of pretreatment and downstream processing technologies on economics and energy in cellulosic ethanol production. **Biotechnology for Biofuels**, v.4, p.4-27, 2011.

KUMAR, P.; BARRET, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. Methods of pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.48, p.3713-3729, 2009.

KUO, C. M.; BOGAN, R. T. Process for the manufacture of cellulose acetate. In: **US Patent 5608050**, 1997.

KURAKAKE, M.; OUCHI, K.; KISAKA, W.; KOMAKI, T. Production of L-arabinose and xylose from corn hull and bagasse. **Journal of Applied Glycoscience**, v.52, p.281-285, 2005.

KUTOWY, O.; THAYER, W. L.; SOURIRAJAN, S. High flux cellulose acetate ultrafiltration membranes. **Desalination**, v.26, p.195-210, 1978.

KVARNLOF, N.; GERMGARD, U.; JONSSO, L.; SODERLUND, C. A. Enzymatic treatment to increase the reactivity of a dissolving pulp for viscose production. **Appita Journal**, v.59, p.242-246, 2006.

LA, Y. H.; DIEP, J.; AL-RASHEED, R.; MILLER, D.; KRUPP, L.; GEISE, G. M.; VORA, A.; DAVIS, B.; NASSAR, M.; FREEMAN, B. D.; McNEIL, M.; DUBOIS, G. Enhanced desalination performance of polyamide bi-layer membranes prepared by sequential interfacial polymerization. **Journal of Membrane Science**, v.437, p.33-39, 2013.

LACHENAL, D.; PAPADOPOULOS, J. Improvement of hydrogen peroxide delignification. **Cellulose Chemistry Technology**, v.22, p.537-546, 1997.

LAKRA, R.; SARANYA, R.; THUYAVAN, Y. L.; SUGASHINI, S.; MEERA, K. M.; BEGUM, S.; ARTHANAREESWARAN, G. Separation of acid acetic and reducing sugars from biomass derived hydrolysate using biopolymer blend polyethersulfone membrane. **Separation and Purification Technology**, v.118, p.853-861, 2013.

LAOPAIBOON, P.; THANI, A.; LEELAVATCHARAMAS, V.; LAOPAIBOON, L. Acid hydrolysis of sugarcane bagasse for lactic acid production. **Bioresource Technology**, v.101, p.1036-1046, 2010.

LAPIERRE, L.; BOUCHARD, J.; BERRY, R. M.; van LIEROP, B. Chelation prior to hydrogen peroxide bleaching of kraft pulps: an overview. **Journal of Pulp & Paper Science**, v.21, p.268-273, 1995.

LARSSON, S.; REIMANN, A.; NILVEBRANT, N.; JÖNSSON, L. J. Comparison of different methods for the detoxification of lignocellulose hydrolysates of spruce. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.77, p.91-103, 1999.

LAUREANO-PEREZ, L.; TEYMOURI, F.; ALIZADEH, H.; DALE, B. E. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass: characterization of pretreated corn stover. **Applied Biochemistry & Biotechnology**, v.121, p.1081-1099, 2005.

LAVARACK, B. P.; GRIFFIN, G. J.; RODMAN, D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. **Biomass and Bioenergy**, v.23, p.367-380, 2002.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v.90, p.735-764, 2012.

LAWFORD, H. G.; ROUSSEAU, J. D. Improving fermentation performance of *Recombinant Zymomonas* in acetic acid-containing media. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.70, p.161-172, 1998.

LEBERKNIGHT, J.; WIELENGA, B.; LEE-JEWETT, A.; MENKHAUS, T. J. Recovery of high value protein from a corn ethanol process by ultrafiltration and an exploration of the associated membrane fouling. **Journal of Membrane Science**, v.366, p.405-412, 2011.

LEE, H. J.; LIM, W. S.; LEE, J. W. Improvement of ethanol fermentation from lignocellulosic hydrolysates by the removal of inhibitors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.19, p.2010-2015, 2013.

LEE, J. M.; VENDITTI, R. A.; JAMEEL, H.; KENEALY, W. R. Detoxification of wood hydrolyzates with activated carbon for bioconversion to ethanol by the thermophilic anaerobic bacterium *Thermoanaerobacterium saccharolyticum*. **Biomass and Bioenergy**, v.35, p.626-636, 2011.

LEE, J. W.; TRINH, L. T. P.; LEE, H. J. Removal of inhibitors from a hydrolysate of a lignocellulosic biomass using electrodialysis. **Separation and Purification Technology**, v.112, p.242-247, 2014.

LEE, K. P.; ARNOT, T. C.; MATTIA, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination – Development to date and future potential. **Journal of Membrane Science**, v.370, p.1-22, 2011.

LEE, S.; LUEPTOW, R. M. Reverse osmosis filtration for space mission wastewater: Membrane properties and operating conditions. **Journal of Membrane Science**, v.182, p.77-90, 2001.

LEE, S.; MONNAPPA, A. K.; MITCHELL, R. J. Biological activities of lignin hydrolysate-related compounds. **BMP Reports**, v.45, p.265-274, 2012.

LEE, W. G.; LEE, S. J.; SHIN, C. S.; PARK, S. C.; CHANG, H. N.; CHANG, Y. K. Ethanol production using concentrated oak wood hydrolysates and methods to detoxify. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.77, p.547-559, 1999.

LEENHOLM, H.; IVERSEN, T. The effect of laboratory beating on cellulose structure. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.10, p.104-109, 1995.

LENZ, J.; SCHURZ, J.; WRENTSCHUR, E. Properties and structure of solvent-spun and viscose-type fibers in the swollen state. **Colloid and Polymer Science**, v.271, p.460-468, 1993.

LEUSTEAN, I. Bioethanol from lignocellulosic materials. **Journal of Agroalimentary Processes & Technologies**, v.15, p.94-101, 2009.

LEWANDOWICZ, G.; BIALAS, W.; MARCZEWSKI, B.; SZYMONOWSKA, D. Application of membrane distillation for ethanol recovery during fuel ethanol production. **Journal of Membrane Science**, v.375, p.212-219, 2011.

LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. **Wood structure and composition**. Marcel Dekker, Inc, p.488, 1991.

LI, H.; McDONALD, A. G. Fractionation and characterization of industrial lignins. **Industrial Crops and Products**, v.62, p.67-76, 2014.

LI, X.; PAN, X. J. Hydrogels based on hemicellulose and lignin from lignocelluloses biorefinery: a mini-review. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v.4, p.289-297, 2010.

LI, Y.; MLYNAR, J.; SARKANEN, S. The first 85% kraft lignin-based thermoplastics. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.35, p.1899-1910, 1997.

LI, Y., SARKANEN, S. Thermoplastics with very high lignin contents. In: **Lignin: Historical, Biological and Materials Perspectives**. Washington: American Chemistry Society, 2000, p.351-366.

LIANG, X.; YOSHIDA, T.; URYU, T. Direct saccharification and ethanol fermentation of cello-oligosaccharides with recombinant yeast. **Carbohydrate Polymers**, v.91, p.157-161, 2013.

LIAO, Z.; KLEIN, E.; POH, C. K.; HUANG, Z.; LU, J.; HARDY, P. A.; GAO, D. Measurement of hollow fiber membrane transport properties in hemodialyzers. **Journal of Membrane Science**, v.256, p.176-183, 2005.

LIN D.J.; CHANG C.L.; LEE C.K.; CHENG L.P. Fine structure and crystallinity of porous Nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/Nylon 66 system. **European Polymer Journal**, v.42, p.356-367, 2006.

LINDBLAD, M. S.; RANUCCI, E.; ALBERTSSON, A. C. Biodegradable polymers from renewable sources. New hemicellulose-based hydrogels. **Macromolecular Rapid Communications**, v.22, p.962-967, 2001.

LINDER, A.; BERGMAN, R.; BODIN, A.; GATENHOLM, P. Mechanism of assembly of xylan onto cellulose surfaces. **Langmuir**, v.19, p.5072-5077, 2003.

LIU, S.; AMIDON, T. E.; WOOD, D, C. Membrane filtration: concentration and purification of hydrolyzates from biomass. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v.2, p.121-134, 2008.

LIU, X. L.; JIN, H.; LI, Y. S.; BUX, H.; HU, Z. Y.; BAN, Y. J.; YANG, W. S. Metal-organic framework ZIF-8 nanocomposite membrane efficient recovery of furfural via pervaporation and vapor permeation. **Journal of Membrane Science**, v.428, p.498-506, 2013.

LIU, Z. L.; SLININGER, P. J.; GORSICH, S .W. Enhanced biotransformation of furfural and hydroxymethylfurfural by newly developed ethanologenic yeast strains. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.121-124, p.452-460, 2005.

LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, In: **Saline Water Conversion – II**, Washington: American Society Chemistry, 1963, p.117-132

LOH, Y. R.; SUJAN, D.; RAHMAN, M. E.; DAS, C. A. Sugarcane bagasse – The future composite material: A literature review. **Resources, Conservation and Recycling**, v.75, p.14-22, 2013.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial application of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environmental**, v.10, p.39-48, 2002.

LU, C.; ZHAO, J.; YANG, S. T.; WEI, D. fed-batch fermentation for *n*-butanol production from cassava bagasse hydrolysate in a fibrous bed bioreactor with continuous gas stripping. **Bioresource Technology**, v.104, p.380-387, 2012.

LUCENA, M .C. C.; ALENCAR, A. E. V.; MAZZETO, S. E.; SOARES, S. A. The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate. **Polymer Degradation and Stability**, v.80, p.149-155, 2003.

LUDWIG, D.; AMANN, M.; HIRTH, T.; RUPP, S.; ZIBEK, S. Development and optimization of single and combined detoxification processes to improve the fermentability of lignocellulosic hydrolyzates. **Bioresource Technology**, v.133, p.455-461, 2013.

MAEHARA, T.; ICHINOSE, H.; FURUKAWA, T.; OGASAWARA, W.; TAKABATAKE, K.; KANEKO, S. Ethanol production from high cellulose concentration by the basidiomycete fungus *Flammulina velutipes*. **Fungal Biology**, v.117, p.220-226, 2013.

MAITI, S. K.; THUYAVAN, L.; SINGH, S.; OBEROI, H. S.; AGARWAL, G. P. Modeling of the separation of inhibitory components from pretreated rice straw hydrolyzate by nanofiltration membranes. **Bioresource Technology**, v.114, p.419-427, 2012.

MALMALI, M.; STICKEL, J. J.; WICKRAMASINGHE, S. R. Sugar concentration and detoxification of clarified biomass hydrolyzate by nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v.132, p.655-665, 2014.

MAMMAN, A. S.; LEE, J. M.; KIM, Y. C.; HWANG, I. T.; PARK, N. J.; HWANG, Y. K.; CHANG, J. S.; HWANG, J. S. Furfural: hemicellulose /xylose derived biochemical. **Biofuels, Bioproducts and Biorefinery**, v.2008, p.438-454, 2008.

MANARA, P.; ZABANIOTOU, A.; VANDERGHEM, C.; RICHEL, A. Lignin extraction from Mediterranean agro-wastes: Impact of pretreatment conditions on lignin chemical structure and thermal degradation behavior. **Catalysis Today**, v.223, p.25-34, 2014.

MANCILHA, I. M.; KARIM, M. N. Evaluation of ion exchange resins for removal of inhibitory compounds from corn stover hydrolyzate for xylitol fermentation. **Biotechnology in Progress**, v.19, p.1837-1841, 2003.

MANSOURPANAH, Y.; MADAENI, S. S.; RAHIMPOUR, A.; FARHADIAN, A. The effect of non-contact heating (microwave irradiation) and contact heating (annealing process) on properties and performance of polyethersulfone nanofiltration membranes. **Applied Surface Science**, v.255, p.8395-8402, 2009.

MANTARRI, M.; PIHLAJAMAKI, A.; NYSTROM, M. Effect of pH on the hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH. **Journal of Membrane Science**, v.280, p.311-320, 2006.

MARSH, J. T. **An introduction to the chemistry of cellulose**. London: Chapman & Hall, 1942.

MARTINEZ, A.; RODRIGUEZ, M. E.; WELLS, M. L.; YORK, S. W.; PRESTON, J. F.; INGRAM, L. O. Detoxification of dilute acid hydrolysates of lignocellulosic with lime. **Biotechnology in Progress**, v.17, p.287-293, 2001.

MARYANA, R.; MARIFATUN, D.; WHENI, A.; SATRIYO, K. W.; RIZAL, W. A. Alkaline pretreatment on sugarcane bagasse for bioethanol production. **Energy Procedia**, v.47, p.25-254, 2014.

MATAMÁ, T.; CAVACO-PAULO, A. Enzymatic modification of polyacrylonitrile and cellulose acetate fibers for textile and other applications. In: **Advances in Textile Biotechnology**, Woodhead Publishing, 2010.

MATEO, S.; PUENTES, J. G.; SÁNCHEZ, S.; MOYA, A. J. Oligosaccharides and monomeric carbohydrates production from olive tree pruning biomass. **Carbohydrate Polymers**, v.93, p.416-423, 2012.

MATEO, S.; ROBERTO, I. C.; SÁNCHEZ, S., MOYA, A. J. Detoxification of hemicellulosic hydrolyzate from olive tree pruning residue. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 196-203, 2013.

MAYAFUJI, H.; DANNER, H.; NEUREITER, M.; THOMASSER, C.; BVOCHRA, J.; SZOLAR, O. Detoxification of wood hydrolyzates with wood charcoal for increasing the fermentability of hydrolyzates. **Enzyme and Microbial Technology**, v.32, p.396-400, 2003.

McDONALD, A. G.; MA, L. Plastic moldable lignin. In: **Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy**. New York: Nova Science Publisher, 2012, p.489-498

McDOUGALL, G. J.; MORRISON, I. M.; STEWART, F.; WEYERS, J. D. B. R.; HILLMAN, J. R. Plant fibres: botany, chemistry and processing for industrial use. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.62, p.1-20, 1993.

McINTOSH, S.; VANCOV, T. Enhanced enzyme saccharification of Sorghum bicolor straw using dilute alkali pretreatment. **Bioresource Technology**, v.101, p.6718-6727, 2010.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. **Bioresource Technology**, v.83, p.37-46, 2002.

MEDRONHO, B.; LINDMAN, B. Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms. **Advances in Colloids and Interface Science**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.05.004>, 2014. Acesso em: 14 de out de 2014.

MEHMOOD, S.; GULFAZ, M.; RANA, N. F.; AHMAD, A.; AHRING, B. K.; MINHAS, N.; MALIK, M. F. Ethanol production from Sorghum biocolor using both separate and simultaneous saccharification and fermentation in batch and fed batch system. **African Journal of Biotechnology**, v.8, p.2857-1865, 2009.

MEIER-HAACK, J.; LENK, W.; BERWALD, S.; RIESER, T.; LUNKWITZ, K. Influence of thermal treatment on the pervaporation separation properties of polyamide-6 membranes. **Separation and Purification Technology**, v.19, p.199-207, 2000.

MEIRELES, C. S.; RODRIGUES FILHO, G.; FERREIRA JR., M. F.; CERQUEIRA, D. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RIBEIRO, E. A. M.; POLETO, P.; ZENI, M. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. **Carbohydrate Polymers**, v.80, p.54-961, 2010.

MESA, L.; GONZÁLEZ, E.; CARA, C.; GONZÁLEZ, M.; CASTRO, E.; MUSSATO, S. I. The effect of organosolv pretreatment variables on enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Chemistry Engineering Journal**, v.168, p.1157-1162, 2011.

MILEO, P. C.. 2011. Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar: obtenção de derivados partindo de celulose branqueada e de biocompósitos com poliuretana obtida a partir de óleo de mamona (*Ricinus communis* L.). **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo.

MILLATI, R.; NIKLASSON, C.; TAHERZADEH, M. J. Effect of pH, time and temperature of overliming on detoxification of dilute-acid hydrolyzates for fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. **Process Biochemistry**, v.38, p.515-522, 2002.

MILLER-CHOU, B. A.; KOENIG, J. L. A review of polymer dissolution. **Progress in Polymer Science**, v.28, p.1223-1270, 2003.

MINOR, J. L. Production of unbleached pulp. In: **Pulp Bleaching: Principles and Practice**. Atlanta: TAPPI Press., p. 363-377, 1996.

MIRANDA, M. I. G.; BICA, C. I. D.; NACHTIGALL, S. M. B.; REHMAN, N.; ROSA, S. M. L. Kinetic thermal degradation study of maize Straw and soybean hull celluloses by simultaneous DSC-TGA and MDSC techniques. **Thermochimica Acta**, v.565, p.65-71, 2013.

MISRA, S.; RAGHUWANSHI, S.; SAXENA, R. K. Evaluation of corncob hemicellulosic hydrolysate for xylitol production by adapted strain of *Candida tropicalis*. **Carbohydrate Polymers**, v.92, p.1596-1601, 2013.

MIYAMOTO, H.; UMEMURA, M.; AOYAGI, T.; YAMANE, C.; UEDA, K.; TAKAHASHI, K. Structural reorganization of molecular sheets derived from cellulose II by molecular dynamics simulations. **Carbohydrate Research**, v.344, p.1085-1094, 2009.

MOHAMMAD, A. W.; HILAL, N.; AL-ZOUBI, H.; DARWISH, N. A. Prediction of permeate fluxes and rejections of highly concentrated salts in nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v.289, p.40-50, 2007.

MOHAMMADI, T.; KIKHAVANDI, T.; MOGHBELI, M. R. Synthesis and characterization of poly(ether-block-amide) membranes for pervaporation of organic/aqueous mixtures. **Journal of Applied Polymer Science**, v.107, p.1917-1923, 2008.

MONLAU, F.; AEMIG, Q.; TRABLY, E.; STEYER, J. P.; CARRERE, H. Specific inhibition of biohydrogen-producing *Clostridium* sp. after dilute-acid pretreatment on sunflower stalks. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p.12273-12282, 2013.

MONLAU, F.; SAMBUSITI, C.; BARAKAT, A.; QUÉMÉNEUR, M.; TRABLY, E.; STEYER, J. P.; CARRÈRE, H. Do furanic and phenolic compounds of lignocellulosic and algae biomass hydrolyzate inhibit anaerobic mixed culture? A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v.32, p.934-951, 2014.

MOOD, S. H.; GOLFESHAN, A. H.; TABATABAEI, M.; JOUZANI, G. S.; NAJAFI, G. H.; GHOLAMI, M.; ARDJMAND, M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.27, p.77-93, 2013.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: Structure properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v.40, p.3941-3994, 2011.

MORENO, A. D.; IBARRA, D.; FERNÁNDEZ, J. L.; BALLESTEROS, M. Different *laçasse* detoxification strategies for ethanol production from lignocellulosic biomass by the thermotolerant yeast *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875. **Bioresource Technology**, v.106, p.101-109, 2012.

MOSIER, N.; WYMAN, C. E.; DALE, B. D.; ELANDER, R. T.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, C. M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.96, p.673-686, 2005.

MÖNSTER, A.; VILLAIN, L.; SCHEPER, T.; BEUTEL, S. One-step purification of penicillin G amidase from cell lysate using ion-exchange membrane adsorbers. **Journal of Membrane Science**, v.444, p.359-364, 2013.

MULDER, J. **Basic principle of membrane technology**. Kluwer Academic Publishers, London, 1991.

MULDER, W. J.; GOSSELINK, R. J. A.; VINGERHOEDS, M. H.; HARMSSEN, P. F. H.; EASTHAM, D. Lignin based controlled release coatings. **Industrial Crops and Products**, v.34, p.915-920, 2011.

MURTHY, N. S.; WANG, Z. G.; AKKAPEDDI, M. K.; HSIAO, B. S. Isothermal crystallization kinetics of nylon 6, blends and copolymers using simultaneous small and wide-angle X-ray measurements. **Polymer**, v.43, p.4905-4913, 2002.

MUSSATO, S. I., 2002; Influência do tratamento do hidrolisado hemicelulósico de palha de arroz na produção de xilitol por *Candida guilliermondii*. **Dissertação de Mestrado**, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena.

MUSSATO, S. I.; ROBERTO, I. C. Hydrolysate detoxification with activated charcoal for xylitol production by *Candida guilliermondii*. **Biotechnology Letters**, v.23, p.1681-1684, 2001.

MUSSATO, S. I.; ROBERTO, I. C. Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review. **Bioresource Technology**, v.93, p.1-10, 2004.

NASEERUDDIN, S.; SRILEKH, Y. K.; SATEESH, L.; MANIKYAM, A.; DESAI, S.; VENKATESWAR, R. L. Selection of the best chemical pretreatment for lignocellulosic substrate *Prosopis juliflora*. **Bioresource Technology**, v.136, p.542-549, 2013.

NAKANISHI, S. C.; GONÇALVES, A. R.; ROCHA, G. J. M.; BALLINAS, M. L.; GONZÁLEZ, G. Obtaining polymeric composite membranes from lignocellulosic components of sugarcane bagasse for use in wastewater treatment. **Desalination Water**, v.27, p.66-71, 2011.

NGUYEN, L. N.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Coupling granular activated carbon adsorption with membrane bioreactor treatment for trace organic contaminant removal: Breakthrough behavior of persistent and hydrophilic compounds. **Journal of Environmental Management**, v.119, p.173-181, 2013.

NGUYEN, T. P. N.; YUN, E. T.; KIM, I. C.; KWON, Y. N. Preparation of cellulose triacetate/cellulose acetate (CTA/CA)-based membranes for forward osmosis. **Journal of Membrane Science**, v.433, p.49-59, 2013.

NICOLAS, S.; BALANNEC, B.; BELINE, F.; BARIOU, B. Ultrafiltration and reverse osmosis of small non-charge molecules: A comparison study of rejection in a stirred and an unstirred batch cell. **Journal of Membrane Science**, v.164, p.141-155, 2000.

NISHIYAMA, Y.; SUGIYAMA, J.; CHANZY, H.; LANGAN, P. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose 1(alpha), from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v.125, p.14300-14306, 2003.

NOMURA, M.; BIN, T.; NAKAO, S. Selective ethanol extraction from fermentation broth using a silicalite membrane. **Separation and Purification Technology**, v.27, p.59-66, 2002.

NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2014.08.004>, 2014. Acesso em 15 out 2014.

OCTAVE, S.; THOMAS, D. Biorefinery: toward an industrial metabolism. **Biochemie**, v.91, p.659-664, 2008.

OKUDA, N.; SONEURA, M.; NINOMIYA, K.; KATAKURA, Y.; SHIOYA, S. Biological detoxification of waste house wood hydrolysate using *Ureibacillus thermosphaericus* for bioethanol production. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.106, p.128-133, 2008.

OLCAY, H.; SUBRAHMANYAM, A. V.; XING, R.; LAJOIE, J.; DUMESIC, J. A.; HUBER, G. W. Production of renewable petroleum refinery diesel and jet fuel feed-stocks from hemicellulosic sugar streams. **Energy & Environmental Science**, v.6, p.205-216, 2013.

OLSSON, L.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolyzates for ethanol production. **Enzyme and Microbial Technology**, v.18, p.312-331, 1996.

PACHECO, F. A.; PINNAU, I.; REINHARD, M.; LECKIE, J. O. Characterization of isolated polyamide thin films of RO and NF membranes using novel TEM technology, **Journal of Membrane Science**, v.358, p.51-59, 2010.

PACIFRICO. How FILMTEC Membrane Elements are Made. Disponível em www.pacificro.com/DeFilmH1.pdf. Acesso em 15 dez de 2012.

PAGES, N.; YAROSHCHUK, A.; GIBERT, O.; CORTINA, J. L. Rejection of trace ionic solutes in nanofiltration: Influence of aqueous phase composition. **Chemical Engineering Science**, v.104, p.1107-1115, 2013.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification. **Bioresource Technology**, v.74, p.17-34, 2000a.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. **Bioresource Technology**, v.74, p.25-33, 2000b.

PALMQVIST, E.; HAHN-HÄGERDAL, B.; SZENGYEL, Z.; ZACCHI, G.; RÈCZEY, K. Simultaneous detoxification and enzyme production of hemicellulose hydrolysates obtained after pretreatment. **Enzyme and Microbial Technology**, v.20, p.286-293, 1997.

PAMPULHA, M. E.; LOUREIRO-DIAS, M. C. Combined effect of acetic acid, pH and ethanol on intracellular pH of fermenting yeast. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.31, p.547-550, 1989.

PANAGIOTOPOULOS, I. A.; BAKKER, R. R.; de VRIJE, T.; KOUKIOS, E. G. Effect of pretreatment severity on the conversion of barley straw to fermentable substrates and the release of inhibitory compounds. **Bioresource Technology**, v.102, p.1204-1211, 2011.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v.74, p. 69-80, 2000.

PAPPAS, C.; TARANTILIS, P. A.; DALIANI, I.; MAVROMOUSTAKOS, T.; POLISSIOU, M. Comparison of classical and ultrasound-assisted isolation procedures of cellulose from kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) and eucalyptus (*Eucalyptus rodusturs* Sm.). **Ultrasonics Sonochemistry**, v.9, p.19-23, 2002.

PARAJÓ, J. C.; DOMÍNGUEZ, H.; DOMÍNGUEZ, J. M. Improved xylitol production with *Debaryomyces hansenii* Y-7426 from raw or detoxified wood hydrolysates. **Enzyme and Microbial Technology**, v.21, p.18-24, 1997.

PARAJÓ, J. C.; DOMÍNGUEZ, H.; DOMÍNGUEZ, J. M. Biotechnological production of xylitol. Part 3: Operation in culture media made from lignocellulosic hydrolysates. **Bioresource Technology**, v.66, p.25-40, 1998.

PARK, Y. C.; KIM, J. S. Comparison of various alkaline pretreatment methods of lignocellulosic biomass. **Energy**, v.47, p.31-35, 2012.

PASTAROVA, I.; BOTTO, R. E.; ARISZ, P. W.; BOON, J. J. Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC-MS, FTIR and NMR study. **Carbohydrate Research**, v.26, p.27-47, 1994.

PATURAU, J. M. **By-products of the cane sugar industry – an introduction to their industrial utilization**. Amsterdam: Elsevier, 1989.

PAYEN, A., Memoir on the composition of the tissue of plants and of wood [material]. **Comptes Rendus**, v.7, p.1052-1056, 1838.

PEDERSEN, M.; JOHANSEN, K. S.; MEYER, A. S. Low temperature lignocellulose pretreatment: effects and interactions of pretreatment pH are critical for maximizing enzymatic monosaccharide yields from wheat straw. **Biotechnology for Fuels**, v.4, p.1-10, 2011.

PENG, F.; PENG, P.; XU, F.; SUN, R. C. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. **Biotechnology Advances**, v.30, p.879-803, 2012.

PENG, P.; SHE, D. Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review. **Carbohydrate Polymers**, v.112, p.701-720, 2014.

POHJANLEHTO, H.; SETALA, H. M.; KIELY, D. E.; McDONALD, A. G. Lignin-xylaric acid-polyurethane-based polymer network systems: preparation and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v.131, p.39714-39720, 2014.

POLETTTO, P., 2010. Caracterização de Membranas de Poliamida 66 Preparadas pelo Método de Inversão de Fases. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Universidade de Caxias do Sul.

PUIGDOMÈNECH, I. Chemical equilibrium software Hydra and Medusa. Inorganic Chemistry Department. Royal Institute of Technology, Stocomo, Suécia, 2001.

PULEO, A. C.; PAUL, D. R.; KELLEY, S. S. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. **Journal of Membrane Science**, v. 47, p. 301-302, 1989.

RAGAUSKAS, A. J.; NAGY, M.; KIM, D. H.; ECKERT, C. A.; HALLET, J. P.; LIOTTA, C. L. From wood to fuels: Integrating biofuels and pulp production. **Industrial Biotechnology**, v.2, p.55-65, 2006.

RAGNAR, M.; LINDGREN, C. T.; NILVEBRANT, N. O. pKa values of guaiacyl and syringyl phenols related to lignin. **Journal of Wood Chemistry**, v.20, p.277-305, 2000.

RAJAN, K.; CARRIER, D. J. Effect of dilute acid pretreatment conditions and washing on the production of inhibitors and on recovery of sugars during wheat straw enzymatic hydrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v.62, p.222-227, 2014.

RAJESH, S.; MAHESWARI, P.; SENTHILKUMAR, S.; JAYALAKSHMI, A.; MOHAN, D. Preparation and characterization of poly(amide-imide) incorporated cellulose acetate membranes for polymer enhanced ultrafiltration of metal ions. **Chemical Engineering Journal**, v.171, p.33-44, 2011.

RALPH, J. Hydroxycinnamates in lignifications. **Phytochemistry Reviews**, v.9, p.65-83, 2010.

RALPH, J.; PENG, J.; LUA, F. Isochroman structures in lignin: a new b-1 pathway. **Tetrahedron Letters**, v.39, p.4963-4964, 1998.

RASMUSSEN, H.; SORENSEN, H. R.; MEYER, A. S. Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugars reaction mechanisms. **Carbohydrate Research**, v.385, p.45-57, 2014.

REDDY, M. R.; CHANDRASEKHARAIAH, M.; GOVINDAIAH, T.; REDDY, G. V. N. Effect of physical processing on the nutritive value of sugarcane bagasse in goats and sheep. **Small Ruminant Research**, v.10, p.25-21, 1993.

REID, C. E.; BRETON, E. J. Water and ion flow across cellulosic membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.1, p.133-143, 1959.

REUVERS, A. J., 1987. Membrane formation: Diffusion induced demixing processes in ternary systems. **Tese de Doutorado**. University of Technology, Twente, Holanda.

REUVERS, A. J.; VAN DEN BERG, J. W. A.; SMOLDERS, C. A. Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part I. a model to describe mass transfer during immersion precipitation. **Journal of Membrane Science**, v.34, p.45-65, 1987.

RICHARDSON, E.; GIACHET, M. T.; SCHILLING, M.; LEARNER, T. Assessing the physical stability of archival cellulose acetate films by monitoring plasticizer loss. **Polymer Degradation and Stability**, v.107, p.231-236, 2014.

ROBERTO, I. C.; FELIPE, M. G. A.; LACIS, L. C.; SILVA, S. S.; MANCILHA, I. M. Utilization of sugar cane bagasse hemicellulosic hydrolysate by *Candida guilliermondii* for xylitol production. **Bioresource Technology**, v.36, p.271-275, 1991.

ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; OLIVEIRA, B. R.; OLIVARES, E. G.; ROSSEL, C. E. V. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. **Industrial Crops and Products**, v.35, p.247-279, 2012.

ROCHA, G. J. M.; MARTÍN, C.; SOARES, I. B.; SOUTO-MAIOR, A. M.; BAUDEL, H. M.; ABREU, C. A. M. Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v.35, p.663-670, 2011.

ROCHA, M. V. P.; RODRIGUES, T. H. S.; ALBUQUERQUE, T. L.; GONÇALVES, L. R. B.; MACEDO, G. R. Evaluation of dilute acid pretreatment on cashew apple bagasse for ethanol and xylitol production. **Chemical Engineering Journal**, v.243, p.234-243, 2014.

RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A.; ALMEIDA e SILVA, J. B.; VITOLO, M.; GÓMEZ, P. V. The influence of pH, temperature and hydrolysate concentration on the removal of volatile and nonvolatile compounds from sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate treated with activated charcoal before and after vacuum evaporation. **Brazilian Journal of Chemistry Engineering**, v.18, p.299-311, 2001.

RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, J. G.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, p.205-210, 2007.

RODRIGUES FILHO, G.; CRUZ, S. F.; PASQUINI, D.; CERQUEIRA, D. A.; PRADO, V. S.; ASSUNÇÃO, R. M. N. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugarcane bagasse. **Journal of Membrane Science**, v.177, p.225-231, 2000.

RODRIGUES FILHO, G.; MONTEIRO, D. S.; MEIRELES, C. S.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; CERQUEIRA, D. A.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADEQ, Y. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. **Carbohydrate Polymers**, v.73, p.74-82, 2009.

RODRIGUES FILHO, G.; RIBEIRO, S. D.; MEIRELES, C. S.; SILVA, L. G.; RUGGIERO, R.; FERREIRA JUNIOR, M. F.; CERQUEIRA, D. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; ZENI, M.; POLLETO, P. Release of doxycycline through cellulose acetate symmetric and asymmetric membranes produced from recycled agroindustrial residue: Sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v.33, p.566-571, 2011.

RODRÍGUEZ-CHONG, A.; RAMÍREZ, J. A.; CARROTE, C.; VÁZQUEZ, M. Hydrolysis of sugarcane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. **Journal of Food Engineering**, v.61, p.143-152, 2004.

RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v.454, p.841-845, 2008.

RUIZ, H. A.; RODRÍGUEZ-JASSO, R. M.; FERNANDEZ, B. D.; VICENTE, A. A.; TEIXEIRA, J. A. Hydrothermal processing as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.21, p.35-51, 2013.

RUIZ, H. A.; RUZENE, D. S.; SILVA, D. P.; QUINTAS, M. A. C.; VICENTE, A. A.; TEIXEIRA, J. A. Evaluation of a hydrothermal process for pretreatment of wheat straw – effect of particle size process conditions. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.86, p.88-94, 2011.

SAAKE, B.; LEHNEN, R. Lignin. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2007.

SAGEHASHI, M.; NOMURA, T.; SHISHIDO, H.; SAKODA, A. Separation of phenols and furfural by pervaporation and reverse osmosis membranes from biomass-superheated steam pyrolysis-derived aqueous solution. **Bioresource Technology**, v.98, p.2018-2026, 2007.

SAHA, B. C. Hemicellulose bioconversion. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v.30, p. 279-291, 2003.

SAHA, B. C.; YOSHIDA, T.; COTTA, M. A.; SONOMOTO, K. Hydrothermal pretreatment and enzymatic saccharification of corn stover for efficient ethanol production. **Industrial Crops and Products**, v.44, p.367-372, 2013.

SAHOO, S.; SEYDIBEYOGLU, M. Ö.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications. **Biomass & Bioenergy**, v.35, p.4230-4237, 2011.

SALCEDO-DIAZ, R.; RUIZ-FEMENIA, R.; CABALLERO, J. A. Optimal design of a hybrid membrane system combining reverse and forward osmosis for seawater desalination. **Computer Aided Chemical Engineering**, v.33, p.1399-1404, 2014.

SALEH, J.; TREMBLAY, A. Y.; DUBÉ, M. A. Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology. **Fuel**, v.89, p.2260-2266, 2010.

SALEM, K.; SANDEAUX, J.; MOLÉNAT, J.; SANDEAUX, R.; GAVACH, C. Elimination of nitrate from drinking water by electrochemical membrane processes. **Desalination**, v.101, p.123-131, 1995.

SALJOUGH, E.; SADRZADEH, M.; MOHAMMADI, T. Effect of preparation variables on morphology and pure water permeation flux through asymmetric cellulose acetate membranes. **Journal of Membrane Science**, v.326, p.627-634, 2009.

SALVI, D. A.; AITA, G. M.; ROBERT, D. Ethanol production from sorghum by a dilute ammonia pretreatment. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v.37, p.27-34, 2010.

SAMBUSITI, C.; MONLAU, F.; FICARA, E.; CARRERE, H.; MALPEI, F. A comparison of different pretreatments to increase methane production from two agricultural substrates. **Applied Energy**, v.104, p.62-70, 2013.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v.6, p.612-626, 2005.

SANOPOULOU, M.; PETROPOULOS, J. H. Phenomenology and mechanisms of unidimensional stress-dependent micromolecular transport in a still-chain polymer. I. Unoriented cellulose acetate. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v.30, p.971-982, 1992.

SANTIAGO, A. D.; IVO, W. M. P.; BARBOSA, G. V. S.; ROSSETO, R. Impulsionando a produtividade e a produção agrícola da cana-de-açúcar no Brasil. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON TROPICAL AGRICULTURE DEVELOPMENT. Julho, 2006.

SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignin, occurrence, formation, structure and reactions**. New York, p.95-240, 1971.

SASSI, J. F.; CHANZY, H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. **Cellulose**. v.2, p.111-115, 1995.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: source, production morphology properties and applications. **Composites Part A**, v.38, p.1694-1709.

SCHULZE, E. For the purpose of understanding the chemical structure of plant cell membranes. **Publications of the German Chemical Society**, v.24, p.2277-2287, 1891.

SCORDIA, D.; COSENTINO, S. L.; LEE, J. W.; JEFFRIES, T. W. Dilute oxalic acid pretreatment for biorefining giant reed (*Arundo donax L.*). **Biomass & Bioenergy**, v.35, p.3018-3024, 2011.

SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes**. 1.ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, USA, 1995.

SENE, L.; CONVERTI, A.; ZILLI, M.; FELIPE, M. G. A.; SILVA, S. S. Metabolic study of the adaptation of yeast *Candida guilliermondii* to sugar cane bagasse hydrolysate. **Applied Microbiology Biotechnology**, v.57, p.738-743, 2001.

SEVERO Jr., J. B.; ALMEIDA, S. S.; NARAIN, N.; SOUZA, R. R.; SANTANA, J. C. C.; TAMBOURGI, E. B. Wine clarification from Spondias mombin L. pulp by hollow fiber membrane system. **Process Biochemistry**, v.42, p.1516-1520, 2007.

SHAIBANI, N.; GHAZVINI, S.; ANDALIBI, M. R.; YAGHMAEI, S. Ethanol production from sugarcane bagasse by means of enzymes produced by solid state fermentation method. **World Academy Science, Engineering & Technology**, v.59, p.1836-1839, 2011.

SHAIKH, H. M.; PANDARE, K. V.; NAIR, G.; VARMA, A. J. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer. **Carbohydrate Polymers**, v.76, p.23-29, 2009.

SHARMA, R.; PALLED, V.; SHARMA-SHIVAPPA, R. R.; OSBORNE, J. Potential of potassium hydroxide pretreatment of switchgrass for fermentable sugar production. **Applied Biochemistry & Biotechnology**, v.169, p.761-772, 2013.

SHERMAN, S. R.; GODELL, J. J.; MILLIKEN, C. E.; MORRIS, J. A.; GORENSEK, M. B. A new process developed for separation of lignin from ammonium hydroxide pretreatment solutions. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v.31, p.130-138, 2012.

SHIEH, J. J.; CHUNG, T. S. Effect of liquid-liquid demixing on the membrane morphology, gas permeation, thermal and mechanical properties of cellulose acetate hollow fibers. **Journal of Membrane Science**, v.140, p.67-79, 1998.

SHU, C-H.; HSU, H-J. Production of schizophyllan glucan by *Schizophyllum commune* ATCC 38548 from detoxified hydrolysate of rice hull. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.42, p.387-393, 2011.

SILVA, E. A. B.; ZABKOVA, M.; ARAÚJO, J. D.; CATETO, C. A.; BARREIRO, M. F.; BELGACEM, M. N. An integrated process to produce vanillin and lignin based polyurethanes from kraft lignin. **Chemical Engineering Research and Design**, v.87, p.1276-1292, 2009.

SILVA, J. P. A.; CARNEIRO, L. M.; ROBERTO, I. C. Treatment of rice straw hemicellulosic hydrolysates with advanced oxidative processes: a new and promising detoxification method to improve the bioconversion process. **Biotechnology for Biofuels**, v.6, p.23, 2013a.

SILVA, J. P. A.; CARNEIRO, L. M.; ROBERTO, I. C. Assessment of advanced oxidative processes based on heterogeneous catalysis as a detoxification method of rice straw hemicellulose hydrolysate and their effect on ethanol production by *Pichia stipitis*. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p.1, 2013b.

SIMKOVIC, I.; GEDEON, O.; UHLIARIKOVÁ, I.; MENDICHI, R.; KIRSCHNEROVÁ, S. Positively and negatively charged xylan films. **Carbohydrate Polymers**, v.83, p.769-775, 2011.

SIMON, J.; MÜLLER, H. P.; KOCH, R.; MÜLLER, V. Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p.107-115, 1998.

SINGH, P. S.; RAO, A. P.; RAY, P.; BHATTACHARYA, A.; SINGH, K.; SAHA, N. K.; REDDY, A. V. R. Techniques for characterization of polyamide thin film composite membranes. **Desalination**, v.282, p.78-86, 2011.

SINGH, S.; VARANASI, P.; SINGH, P.; ADAMS, P. D.; AUER, M.; SIMMONS, B. A. Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on cellulose and lignin via thermochemical analysis. **Biomass and Bioenergy**, v.54, p.276-283, 2013.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymer**, v.2, p.728-765, 2010.

SJÖMAN, E.; MÄNTTÄRI, M.; NYSTRÖM, M.; KOIVIKKO, H.; HEIKKILÄ, H. Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide solutions. **Journal of Membrane Science**, v.292, p.106-115, 2007.

SJÖSTRÖM, E., Wood polysaccharides. In: **Wood chemistry, fundamentals and applications**. New York: Academic Press, p.61-7, 1981.

SMOLDERS, C. A.; MULDER, M. H. V.; VAN der VELDEN, P. M. A survey of structure characterization methods for ultrafiltration and reverse osmosis membranes. **Desalination**, v.19, p.481-491, 1976.

SOCCOL, C. R.; VANDERNBERGHE, L. P. S.; MEDEIROS, A. B. P.; KARP, S. G.; BUCKERIDGE, M.; RAMOS, L. P.; PITARELO, A. P.; FERREIRA-LEITÃO, V.; GOTTSCHALK, L. M.; FERRARA, M. A.; BON, E. P. S.; MORAES, L. M. P.; ARAÚJO, J. A.; TORRES, F. A. G. Bioethanol from lignocelluloses: Status and perspectives in Brazil. **Bioresource Technology**, v.101, p.4820-4825, 2010.

SOSSNA, M.; HOLLAS, M.; SCHAPER, J.; SCHEPER, T. Structural development of asymmetric cellulose acetate microfiltration membranes prepared by a single-layer dry-casting method. **Journal of Membrane Science**, v.289, p.7-14, 2007.

SOURIRAJAN, S.; MATSUURA, T. Reverse **Osmosis/Ultrafiltration Process Principles**, National Research Council Canada Publications, Ottawa, Canadá, 1985.

SOUZA, A. L. R.; PAGANI, M. M.; DORNIER, M.; GOMES, F. S.; TONON, R. V.; CABRAL, L. M. C. Concentration of camu-camu juice by the coupling of reverse osmosis and osmotic evaporation processes. **Journal of Food Engineering**, v.119, p.7-12, 2013.

STAMATIALIS, D. F.; DIAS, C. R.; PINHO, N. Atomic force microscopy of dense and asymmetric cellulose-based membranes. **Journal of Membrane Science**, v.160, p.235-242, 1999.

STEINMEIER, H. Acetate manufacturing, process and technology. Chemistry of cellulose acetylation. **Macromolecular Symposia**, v.208, p.49-60, 2004.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: chemistry, application and economics. **Industrial Crops and Products**, v.27, p.202-207, 2008.

STRATHMANN, H. Production of microporous media by phase inversion process. In: **Materials Science of Synthetic Membranes**. American Chemical Society, Washington, EUA, p.165-196, 1985.

STUMPO, M.; ANSELMINI, C.; VAUTHIER, C.; MITRI, K.; HANNO, I.; HUANG, N.; BOUCHEMAL, K. Scale-up of polyamide and polyester Parsol MCX nanocapsules by interfacial polycondensation and solvent diffusion method. **International Journal of Pharmaceutics**, v.454, p.678-685, 2013.

SU, J.; ZHANG, S.; CHEN, H.; CHEN, H.; JEAN, Y. C.; CHUNG, T. S. Effects of annealing on the microstructure and performance of cellulose acetate membranes for pressure-retarded osmosis process. **Journal of Membrane Science**, v.364, p.344-353, 2010.

SU, Y.; DU, R.; GUO, H.; CAO, M.; WU, Q.; SU, R.; QI, W.; HE, Z. Fractional pretreatment of lignocelluloses by alkaline hydrogen peroxide: Characterization of its major components. **Food and Bioproducts Processing**. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2014.04.001>, 2014. Acesso em 17 out 2014.

SUKITPANEENIT, P.; CHUNG, T-S. PVDF/nanosilica dual-layer hollow fibers with enhanced selectivity and flux as novel membranes for ethanol recovery. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.51, p.978-993, 2011.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v.84, p.331-339, 2004.

SUN, X. F.; WANG, H. H.; JING, Z. X. Hemicellulose-based pH-sensitive and biodegradable hydrogel for controlled drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, v.92, p.1357-1366, 2013.

SUN, Z.; LIU, S. Production of n-butanol from concentrated sugar maple hemicellulosic hydrolysate by *Clostridia acetobutylicum* ATCC824. **Biomass and Bioenergy**, v.39, p.39-47, 2012.

SÜS, H. U.; NIMMERFROH, N. F.; DEGUSSA, A. G. Hydrogen peroxide in chemical pulp bleaching – an overview. In: ABTCP Meeting on Pulp Bleaching, Vitoria, Brasil, 1996.

SWAMY, B. V.; MADHUMALA, M.; PRAKASHAM, R. S.; SRIDHAR, S. Nanofiltration of bulk drug industrial effluent using indigenously developed functionalized polyamide membrane. **Chemical Engineering Journal**, v.233, p.193-200, 2013.

TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. **International Journal of Molecular Science**, v.9, p.1621-1651, 2008.

TAHERZADEH, M. J.; NIKLASSON, C.; LIDEN, G. On-line control of fed-batch fermentation of dilute-acid hydrolyzates. **Biotechnology and Bioengineering**, v.69, p.330-338, 2000.

TALEBNIA, F.; KARAKASHEV, D.; ANGELIDAKI, I. Production of bioethanol from wheat straw: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. **Bioresource Technology**, v.101, p.4744-4753, 2010.

TANG, C. Y.; KWON, Y. N.; LECKIE, J. O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties on thin film composite polyamide RO and NF membranes: II. Membrane physiochemical properties and their dependence on polyamide coating layers. **Desalination**, v.242, p.168-182, 2009.

TASKER, S.; BADYAL, J. P. S.; BACKSON, S. C. E.; RICHARDS, R. W. Hydroxyl accessibility in celluloses. **Polymer**, v.35, p.4717-4724, 1994.

TATAR, F.; TUNÇ, M. T.; DERVISOGLU, M.; CEKMECELIOGLU, D.; KAHYAOGU, T. Evaluation of hemicellulose as a coating material with gum Arabic for food microencapsulation. **Food Research International**, v.57, p.168-175, 2014.

TELLI-OKUR, M.; EKEN-SARAÇOGLU, N. Fermentation of sunflower seed hull hydrolysate to ethanol by *Pichia stipitis*. **Bioresource Technology**, v.99, p.2162-2169, 2008.

TIRAFERRI, A.; YIP, N. Y.; PHILLIP, W. A.; SCHIFFMAN, J. D.; ELIMELECH, M. Relating performance of thin-film composite forward osmosis membranes to support layer formation and structure. **Journal of Membrane Science**, v.367, p.340-353, 2011.

THULLURI, C.; GOLUGURI, B. R.; KONAKALLA, R.; SHETTY, P. R.; ADDEPALLY, U. The effect of assorted pretreatments on cellulose of selected vegetable waste and enzymatic hydrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v.49, p.205-213, 2013.

THYGESEN, A.; ODDERSHEDE, J.; LILHOLT, H.; THOMSEN, A. B.; STAHL, K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. **Cellulose**, v.12, p.563-576, 2005.

TOHGO, K.; FUKUHARA, D.; HADANO, A. The influence of debonding damage on fracture toughness and crack-tip field in glass-particle-reinforced Nylon 66 composites. **Composites Science and Technology**, v.61, p.1005-1016, 2001.

TOLEDANO, A.; SERRANO, L.; GARCIA, A.; MONDRAGON, I.; LABIDI, J. Comparative study of lignin fractionation by ultrafiltration and selective precepitation. **Chemistry Engineering Journal**, v.157, p.93-99, 2010.

TONG, Y. P.; HIRATA, M.; TAKANASHI, T.; HANO, T.; KUBOTA, F.; GOTO, M., NAKASHIO, F.; MATSUMOTO, M. Extraction of lactic acid from fermented broth with microporous hollow fiber membranes. **Journal of Membrane Science**, v.143, p.81-91, 1998.

TRINH, L. T. P.; KUNDU, C.; LEE, J-W.; LEE, H-J. An integrated detoxification process with electrodialysis and adsorption from the hemicellulose hydrolysates of yellow poplars. **Bioresource Technology**, v.161, p.280-287, 2014.

TWEDDLE, T. A.; SOURIRAJAN, S. Effect of ethanol-water mixture as gelation medium during formation of cellulose acetate reverse osmosis membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v.22, p.2265-2274, 1978.

VAN ZYL, C.; PRIOR, B. A.; du PREEZ, J. C. Production of etanol from sugar cane bagasse hemicellulose by *Pichia stipitis*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.17, p.357-369, 1998.

VANDERGHEM, C.; RICHEL, A.; JACQUET, N.; BLECKER, C.; PAQUOT, M. Impact of formic/acetic acid and ammonia pre-treatments on chemical structure and physico-chemical properties of *Miscanthus x giganteus* lignins. **Polymer Degradation and Stability**, v.96, p.1761-1770, 2011.

VANE, L. M.; ALVAREZ, F. R.; ROSENBLUM, L.; GOVINDASWAMY, S. Efficient ethanol recovery from yeast fermentation broth with integrated distillation-membrane process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.52, p.1033-1041, 2012.

VASCONCELOS, S. M.; SANTOS, A. M. P.; ROCHA, G. J. M.; SOUTO-MAIOR, A. M. Diluted phosphoric acid pretreatment for production of fermentable sugars in a sugarcane-based biorefinery. **Bioresource Technology**, v.135, p.46-52, 2013.

VÁZQUEZ, G.; RODRÍGUEZ-BONA, C.; FREIRE, S.; GONZALEZ-ALVAREZ, J.; ANTORRENA, G. Acetosolv pine lignin as copolymer in resins for manufacture of exterior grade plywoods. **Bioresource Technology**, v.70, p.209-214, 1999.

VAZQUEZ, M. I.; de LARA, R. Chemical surface, diffusional, electrical and elastic characterizations of two different dense regenerated cellulose membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.328, p.331-337, 2008.

VERDUYN, C.; POSTMA, E.; SCHEFFERS, W. A.; DIJKEN, J. P. Effect of benzoic acid on metabolic fluxes in yeasts: a continuous-culture study on the regulation of respiration and alcoholic fermentation. **Yeast**, v.8, p.501-517, 1992.

VILLAREAL, M. L. M.; PRATA, A. M. R.; FELIPE, M. G. A.; ALMEIDA e SILVA, J. B. Detoxification procedures of eucalyptus hemicellulose hydrolysate for xylitol production by *Candida guilliermondii*. **Enzyme and Microbial Technology**, v.40, p.17-24, 2006.

VOSWINKEL, L.; KULOZIK, U. Fractionation of all major and minor whey proteins with radial flow membranes adsorption chromatography at lab and pilot scale. **International Dairy Journal**, v.39, p.209-214, 2014.

WALLBERG, O.; JÖNSSON, A. S. Separation of lignin in kraft cooking liquor from a continuous digester by ultrafiltration at temperatures above 100°C. **Desalination**, v.195, p.187-200, 2006.

WANG, F-J.; YANG, Y-Y.; ZHANG, X-Z.; ZHU, X.; CHUNG, T-S.; MOOCHHALA, S. Cellulose acetate membranes for transdermal delivery of scopolamine base. **Materials Science and Engineering C**, v.20, p.93-100, 2002.

WANG, G. S.; LEE, J. W.; ZHU, J. Y.; JEFFRIES, T. W. Dilute acid pretreatment of corncob for efficient sugar production. **Applied Biochemistry & Biotechnology**, v.163, p.658-668, 2011.

WANG, L.; CHEN, H. Increased fermentability of enzymatically hydrolyzed steam-exploded corn stover for butanol production by removal of fermentation inhibitors. **Process Biochemistry**, v.46, p.604-607, 2011.

WANG, X.; ZHAO, J. Encapsulation of the Herbicide picloram by using polyelectrolyte biopolymers as layer-by-layer materials. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.61, p.3789-3796, 2013.

WANG, X.-L.; ZHANG, C.; OUYANG, P. The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in a diafiltration mode. **Journal of Membrane Science**, v.204, p.271, 2002.

WANG, Y. R.; XING, X. T.; REN, H. Q.; YU, Y.; FEI, B. H. Distribution of lignin in Chinese Fir branches determined by ultraviolet microspectrometer. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v.32, p.1685-1688, 2012.

WANG, Z.; JIANG, J.; WANG, X.; FU, Y.; LI, Z.; ZHANG, F.; QIN, M. Selective removal of phenolic lignin derivatives enables sugars recovery from wood prehydrolysis liquor with remarkable yield. **Bioresource Technology**; Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.025>, 2014. Acesso em 15 out 2014.

WATSON, N. E.; PRIOR, B. A.; LATEGAN, P. M.; LUSSI, M. Factors an acid treated bagasse inhibiting ethanol production from D-xylose by *Pachysolen tannophilus*. **Enzyme and Microbial Technology**, v.6, p.451-456, 1984.

WEI, X.; KONG, X.; SUN, C.; CHEN, J. Characterization and application of a thin-film composite nanofiltration hollow fiber membrane for dye desalination and concentration. **Chemical Engineering Journal**, v.223, p.172-182, 2013.

WEINBERG, M. The use of pore parameters for monitoring process and property variations in gas separation membranes. **Journal of Membrane Science**, v.38, p.237-246, 1988.

WENG, Y. H.; WEI, H. J.; TSAI, T. Y.; LIN, T. H.; WEI, T. Y.; GUO, G. L.; HUANG, C. P. Separation of furans and carboxylic acids from sugars in dilute acid rice straw hydrolyzates by nanofiltration. **Bioresource Technology**, v.101, p.4889-4894, 2010.

WENG, Y. H.; WEI, H. J.; TSAI, T. Y.; CHEN, W. H.; WEI, T. Y.; HWANG, W. S.; WANG, C. P.; HUANG, C. P. Separation of acetic acid from xylose by nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v.76, p.95-102, 2009.

WHISTLER, R. L. Hemicelluloses. In: **Industrial gums, polysaccharides and their derivatives**. San Diego: Academic Press, p.281-304, 1993.

WICKRAMASINGHE, S. R.; GRZENIA, D. L. Adsorptive membranes and resins for acetic acid removal from biomass hydrolysates. **Desalination**, v.234, p.144-151, 2008.

WILSON, J. J.; DESCHATELETS, L.; NISHIKAWA, N. K. Comparative fermentability of enzymatic and acid hydrolysates of steam-pretreated aspenwood hemicellulose by *Pichia stipitis* CBS 5776. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.31, p.592-596, 1989.

WÓJCIAK, A.; SIKORSKI, M.; GONZALEZ-MORENO, R.; BOURDELANDE, J. L.; WILKINSON, F. The use of diffuse-reflectance laser-flash photolysis to study the

photochemistry of the kraft pulp treated with hydrogen peroxide under alkaline and acidic conditions. **Wood Science Technology**, v.36, p.187-195, 2002.

WU, C. S. Mechanical properties, biocompatibility, and biodegradation of cross-linked cellulose acetate-reinforced polyester composites. **Carbohydrate Polymers**, v.105, p.41-48, 2014.

WU, D.; LIU, X.; YU, S.; LIU, M.; GAO, C. Modification of aromatic polyamide thin-film composite reverse osmosis membranes by surface coating of thermo-responsive copolymers P(NIPAM-co-Am). I: Preparation and characterization. **Journal of Membrane Science**, v.352, p.76-85, 2010.

WU, T.; WNAG, B.; LU, Z.; ZHOU, R.; CHEN, X. Alumina-supported AIPO-18 membranes for CO₂/CH₄ separation. **Journal of Membrane Science**, v.471, p.338-246, 2014.

WYMAN, C. E. Biomass ethanol: technical progress, opportunities and commercial challenges. **Annual Review of Energy & Environmental**, v.24, p.189-226, 1999.

XIANG, Q.; LEE, Y. Oxidative cracking of precipitated hardwood lignin by hydrogen peroxide. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.84, p.153-162, 2000.

XIARCHOS, I.; DOULIA, D. Interaction behavior in ultrafiltration of nonionic surfactant micelles by adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.299, p.102-111, 2006.

XU, K.; XU, P. Efficient production of L-lactic acid using co-feeding strategy based on cane molasses/glucose carbon sources. **Bioresource Technology**, v.153, p.23-29, 2014.

YADAV, K. S.; NASEERUDIN, S.; PRASHANTHI, G. S.; SATEESH, L.; RAOL, V. Bioethanol fermentation of concentrated rice straw hydrolysate using co-culture of *Saccharomyces cerevisiae* and *Pichia stipites*. **Bioresource Technology**, v.102, p.6473-6478, 2011.

YAMANE, C.; AOYAGI, T.; AGO, M.; SATO, K.; OKAJIMA, K.; TAKAHASHI, T. Two different surface properties of regenerated cellulose due to structural anisotropy. **Polymer Journal**, v.38, p.819-826, 2006.

YANG, B.; WYMAN, C. E. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v.2, p.26-40, 2008.

YANG, L.; CAO, J.; JIN, Y.; CHANG, H. M.; JAMEEL, H.; PHILLIPS, R.; LI, Z. Effects of sodium carbonate pretreatment on the chemical compositions and enzymatic saccharification of rice straw. **Bioresource Technology**, v.124, p.283-291, 2012.

YOSHIKAWA, T.; SHINOHARA, S.; YAGI, T.; RYUMON, N.; NAKASAKA, Y. Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.146, p.289-297, 2014.

YU, Y.; FENG, Y.; XU, C.; LIU, J.; LI, D. Onsite bio-detoxification of steam exploded corn stover for cellulosic ethanol production. **Bioresource Technology**, v.102, p.5123-5128, 2011.

ZAFAR, M.; ALI, M.; KHAN, S. M.; JAMIL, T.; BUTT, M. T. Z. Effect of additives on the properties and performance of cellulose acetate derivative membranes in the separation of isopropanol/water mixtures. **Desalination**, v.285, p.359-365, 2012.

ZALDIVAR, J.; MARTINEZ, A.; INGRAM, L. O. Effect of alcohol compounds found in hemicellulose hydrolysate on growth and fermentation of ethanologenic *Escherichia coli*. **Biotechnology and Bioengineering**, v.68, p.524-530, 2000.

ZENI, M.; RIVEROS, R.; SOUZA, J. F.; MELLO, K.; MEIRELES, C.; RODRIGUES FILHO, G. Morphologic analysis of porous polyamide 6,6 membranes prepared by phase inversion. **Desalination**, v.221, p.294-297, 2008.

ZHANG, B.; SHAHBAZI, A; WANG, L. Alkali pretreatment and enzymatic hydrolysis of cattails from constructed wetlands. **American Journal of Engineering & Applied Sciences**, v.3, p.328-332, 2010.

ZHANG, D.; ONG, Y. L.; LI, Z.; WU, J. C. Biological detoxification of furfural and 5-hydroxyl methyl furfural in hydrolysate of oil palm empty fruit bunch by *Enterobacter* sp. FDS8. **Biochemical Engineering Journal**, v.72, p.77-82, 2013.

ZHANG, L. N.; RUAN, D.; GAO, S. J. Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution. **Journal of Polymer Science. Part B – Polymer Physics**, v.40, p.1521-1529, 2002.

ZHANG, Y. H.; BERSON, E.; SARKANEN, S.; DALE, B. E. Pretreatment and biomass recalcitrance: fundamentals and progress. **Applied Biochemistry Technology**, v.153, p.80-83, 2009.

ZHAO, C.; WU, H.; LI, X.; PAN, F.; LI, Y.; ZHAO, J.; JIANG, Z.; ZHANG, P.; CAO, X.; WANG, B. High performance composite membranes with a polycarbophil calcium transition layer for pervaporation dehydration of ethanol. **Journal of Membrane Science**, .429, p.409-417, 2013.

ZHAO, J.; XIA, L. Ethanol production from corn stover hemicellulosic hydrolysate using immobilized recombinant yeast cells. **Biochemical Engineering Journal**, v.49, p.28-32, 2010.

ZHAO, X. B.; WANG, L.; LIU, D. H. Peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis: a continued work. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.83, p.950-956, 2008.

ZHENG, Q. Z.; WANG, P.; YANG, Y. N.; CUI, D. J. The relationship between porosity and kinetics parameter of membrane formation in PSF ultrafiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v.286, p.7-11, 2006.

ZHOU F.; WANG, C.; WEI, J. Separation of acetic acid from monosaccharides by NF and RO membranes: Performance comparison. **Journal of Membrane Science**, v.429, p.243-251, 2013a.

ZHOU, F.; WANG, C.; WEI, J. Simultaneous acetic acid separation and monosaccharide concentration by reverse osmosis. **Bioresource Technology**, v.131, p.359-356, 2013b.

ZHU, H.; SZYMCZYK, A.; BLANNEC, B. On the salt rejection properties of nanofiltration polyamide membranes formed by interfacial polymerization. **Journal of Membrane Science**, v.379, p.215-223, 2011.

ZHU, J. Y.; PAN, X. J. Wood biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation. **Bioresource Technology**, v.101, p.4992-5002, 2010.

ZONDERVAN, E.; NAWAZ, M.; de HAAN, A. B.; WOODLEY, J. M.; GANI, R. Optimal design of a multi-product biorefinery system. **Computers and Chemical Engineering**, v.35, p.1752-1766, 2011.

ZU, S.; LI, W.; ZHANG, M.; LI, Z.; WANG, Z.; JAMEEL, H.; CHANG, H. Pretreatment of corn stover for sugar production using dilute hydrochloric acid followed by lime. **Bioresource Technology**, v.152, p.364-370, 2014.