UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

SIMONE COELHO NAKANISHI

Utilização dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana-de-
açúcar para produção de membranas

Lorena

2010

SIMONE COELHO NAKANISHI

Utilização dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar para produção de membranas

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

Orientador: Dr. Adilson Roberto Gonçalves

Lorena
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Nakanishi, Simone Coelho

Utilização dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar para produção de membranas / Simone Coelho Nakanishi ; orientador Adilson Roberto Gonçalves. – Lorena: 2010.

86 p. : il.

Dissertação (Mestre 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.

1. Membranas filtrantes 2. Acetato de celulose 3. Bagaço de cana-de-açúcar 4. Lignina. I. Título

66.081.6 - CDU

Dedico este trabalho:

À minha mãe Neila, meu pai Nelson, meus irmãos e meus sobrinhos pelo amor, apoio e confiança incondicionais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves pela orientação e apoio ao longo de todo o trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

À Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP, em especial ao Departamento de Biotecnologia pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Universidad Autónoma de Chihuahua, em especial à Profa. Dra. Maria de Lourdes Ballinas pela colaboração, apoio e confiança durante minha estadia no México.

Ao Centro de Investigación de Materiales Avanzados, em especial ao Prof. Dr. Guillermo Gonzalez pela colaboração, apoio e confiança durante minha estadia no México.

À Universidade de Caxias do Sul, em especial à Profa. Dra. Mara Zeni pela colaboração, apoio e ensinamentos durante minha estadia em Caxias do Sul.

Aos colegas de trabalho e amigos do grupo GCBM, em especial ao amigo Rafael Garcia Cândido, pela ajuda, atenção, colaboração e paciência durante a realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos que fiz, em especial à Nadia, Norma, Roberto e Luis pelo carinho, atenção e dedicação durante minha estadia no México e à Patrícia, Thiago, Joce, Luiza, Jalma e Matias, pela ajuda, atenção e colaboração durante minha estadia em Caxias do Sul.

A todos os funcionários, alunos e amigos da EEL-USP, em especial a José Carlos, Cibele e Jussara, que colaboraram para a realização deste trabalho.

Aos Professores Hércio e Shigue pela colaboração.

A minha família e meu namorado pelo grande carinho e incentivo.

RESUMO

NAKANISHI, S. C. **Utilização dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar para produção de membranas.** 2010. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, 2010.

Pensando em um melhor aproveitamento para o excedente do bagaço de cana, esse trabalho tem como objetivo a obtenção de membranas de acetato de celulose composta com ligninas oxidadas, ambos isolados do bagaço da cana. Para tal, os componentes macromoleculares do bagaço foram separados, aplicando-se um pré-tratamento de explosão a vapor para retirada da parte hemicelulósica e um tratamento com hidróxido de sódio para a separação da lignina e obtenção da polpa bruta de celulose. Essa polpa foi branqueada e acetilada e, posteriormente, foram sintetizadas membranas deste acetato de celulose, incorporando-se lignina oxidada a estas membranas com o objetivo de aumentar a capacidade de retenção de metais destas membranas. Assim, pretende-se obter um produto com maior valor comercial, que tem aplicações em tratamento de água e efluentes, podendo contribuir ainda mais para a manutenção do ambiente. As membranas foram sintetizadas por inversão de fase, utilizando dois métodos distintos: I. por evaporação-precipitação e, II. por imersão em banho de coagulação. O material acetilado foi analisado por IR, confirmando-se a acetilação pelo aparecimento de bandas características do acetato e analisadas quanto ao grau de substituição, caracterizando um diacetato. As membranas sintetizadas pelo método I foram analisadas por MEV, constatando-se membranas de estrutura densa para todas as composições, e mais rígidas que uma membrana preparada a partir de um triacetato comercial, de acordo com os dados da análise dinâmico-mecânica. Foram realizados ainda, testes de permeabilidade e retenção de cobre. Apesar de rígidas, resistiram a pressões de até 20 bar. A membrana aditivada com lignina oxidada por lacase foi a que apresentou melhor desempenho nesse teste, atingindo maior fluxo necessitando menor pressão. No teste de retenção de cobre, apresentaram uma capacidade média de 15%, correspondendo a 50,5 mg Cu²⁺/g lignina.

As membranas sintetizadas pelo método II foram analisadas por MEV, constatando-se diferenças na morfologia quando a lignina é adicionada dissolvida em NaOH. As análises térmicas mostraram a Tg do material perto de 80°C, além de evidenciar uma maior estabilidade térmica do material aditivado com lignina oxidada, comparado ao material sem lignina e com lignina original. No teste de permeabilidade, realizado aqui à pressão constante de 10 bar, a membrana sintetizada apenas com o acetato de celulose de bagaço de cana não apresentou fluxo. As membranas aditivadas com lignina original e lignina oxidada apresentaram fluxo, de 3,5 e 6,1 L/h.m² respectivamente. O fato foi atribuído à morfologia das membranas, dado que as duas últimas, que apresentaram fluxo, possuem estrutura porosa, enquanto a outra possui estrutura densa. No teste de retenção de cobre, foi possível visualizar o efeito da adição da lignina na membrana, que aumenta 3,5 vezes a capacidade de retenção de cobre e, ainda, o efeito da oxidação da lignina, que aumenta em mais 50 % essa capacidade de retenção em comparação à adição apenas da lignina original.

Contudo, os resultados indicam que as membranas sintetizadas, principalmente as membranas aditivadas com lignina oxidada, são promissoras para o objetivo proposto.

Palavras-chave: Membranas filtrantes. Acetato de celulose. Bagaço de cana-de-açúcar. Lignina.

ABSTRACT

NAKANISHI, S. C. **Utilization of lignocellulosic components of sugarcane bagasse for production of membranes.** 2010. 86 p. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, 2010.

Thinking of a better use for the surplus of sugarcane bagasse, this study aims to obtain membranes of cellulose acetate composite with oxidized lignins, both isolated from sugarcane bagasse. To this purpose, the macromolecular components of bagasse were separated by applying a steam explosion pre-treatment for removal of hemicellulose and a treatment with sodium hydroxide to separate the lignin and obtaining of crude cellulose pulp. This pulp was bleached and acetylated, and subsequently cellulose acetate membranes were synthesized incorporating oxidized lignin in these membranes in order to increase the metal retention capacity of them. Thus, we intend to obtain a product with higher commercial value, which has applications in water and effluent treatment, which can further contribute to the maintenance of the environment. The membranes were synthesized by phase inversion, using two different methods: I. evaporation-precipitation and II. immersion in coagulation bath. The acetylated material was analyzed by FTIR, confirming the acetylation by the appearance of bands characteristic of acetate and analyzed for degree of substitution, featuring a diacetate. The membranes synthesized by method I were analyzed by SEM, verifying dense structure for the membranes in all compositions, and more rigid than a membrane prepared from a commercial triacetate, according to the data of dynamic mechanical analysis. Tests about permeability and copper retention also were done. Although rigid, they resisted to pressures up to 20 bar. The membrane added with lignin oxidized by laccase showed the best performance in this test, reaching higher flow requiring less pressure. In the test of copper retention, they showed an average retention capacity of 15%, corresponding to 50.5 mg Cu²⁺/ g lignin.

The membranes synthesized by method II were analyzed by SEM, noting differences in morphology when the lignin is added dissolved in NaOH. Thermal analysis showed the T_g of the material near 80 °C, besides showing a higher thermal stability of the material added with oxidized lignin compared to material without lignin and with original lignin. In the permeability test, held at constant pressure of 10 bar, the membrane synthesized with only cellulose acetate cane bagasse showed no flow. The membranes added with original lignin and oxidized lignin showed flow of 3.5 and 6.1 L/h.m², respectively. The fact was attributed to the morphology of the membranes, since the two latter, which showed flow, have porous structure, while the other has a dense structure. In the test of copper retention, it was possible to visualize the effect of the addition of lignin in the membrane, which increases 3.5 times the copper retention capacity and, the effect of lignin oxidation, with increases in more 50% this retention capacity in comparison to the addition of the lignin in the original form.

However, the results indicate that the synthesized membranes, mainly membranes added with oxidized lignin, are promising for the proposed objective.

Keywords: Membrane filters. Cellulose acetate. Sugarcane bagasse. Lignin.

Lista de figuras

Figura 1. Estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular.

Figura 2. Representação esquemática de uma xilana de gramínea mostrando alguns grupos substituintes.

Figura 3. Unidades fenilpropano precursoras da lignina.

Figura 4. Esquema estrutural de lignina de faia. Em destaque são mostrados os tipos mais frequentes de ligação que ocorrem na lignina.

Figura 5. Estrutura esquemática da complexação Lignina-Cobre.

Figura 6. Oxidação de fenóis pela tirosinase.

Figura 7. Oxidação de fenóis pela lacase.

Figura 8. Acetato de celulose.

Figura 9. Membranas simétricas (a) e membranas assimétricas (b).

Figura 10. Esquema representando o processo de separação por membranas: força motriz e transporte em membranas densas e porosas.

Figura 11. Tipos de filtração.

Figura 12. Representação esquemática dos fluxos em uma membrana.

Figura 13: Câmara de temperatura e umidade relativa controlada.

Figura 14. Esquema do copo de Payne.

Figura 15. Representação esquemática do sistema de filtração.

Figura 16. Aspecto visual do bagaço após cada etapa de tratamento.

Figura 17. FTIR de lignina original e após modificações.

Figura 18. FTIR do acetato de celulose (MA I) e polpa celulósica.

Figura 19. Micrografia de membranas em diferentes condições de síntese.

Figura 20. Micrografia de membrana sintetizada a 35°C/ 30% u.r.

Figura 21. Micrografia de membranas com diferentes composições sintetizadas a 35°C/ 70% u.r.

Figura 22. Micrografia de membranas com diferentes composições sintetizadas a 35°C/ 30% u.r.

Figura 23. Análise Dinâmico-Mecânica, gráfico de tensão por deformação.

Figura 24. Termograma de DSC para amostra MA I puro.

Figura 25. Micrografia eletrônica das diferentes membranas sintetizadas.

Figura 26. Micrografia eletrônica das seções transversais.

Figura 27. Termogramas DSC 1ª varredura.

Figura 28. Termogramas DSC 2ª varredura.

Figura 29. Análise Termogravimétrica.

Figura 30. dTG

Figura 31. Fluxo de vapor de água.

Figura 32. Retenção de cobre (mg de Cu^{2+} retido/g lignina) por tempo de ensaio (h).

Figura 33. Fluxo de água pura.

Lista de tabelas

Tabela 1. Composição porcentual em massa dos principais componentes do bagaço.

Tabela 2. Rendimento de cada tratamento efetuado no bagaço e Perda de massa dos principais componentes.

Tabela 3. Relação carbonila/ anel por lignina.

Tabela 4. Espessura das membranas sintetizadas na Parte I.

Tabela 5. Propriedades Mecânicas das Membranas Sintetizadas.

Tabela 6. Capacidade de retenção de metais das membranas.

Tabela 7. Retenção de cobre por unidade C_9 .

Tabela 8. Tabela de Processos (MULDER, 1996).

Tabela 9. Fluxo, Pressão e Classificação do Processo.

Tabela 10. Composição das membranas produzidas.

Tabela 11. Fluxo de vapor de água.

Tabela 12. Retenção de cobre.

Lista de abreviaturas e siglas

AQ – antraquinona

CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência

CMC – carboximetilcelulose

DMA – análise dinâmico-mecânico

DSC – calorimetria diferencial exploratória

EDTA – ácido etilenodiamino tetra- acético

HMF – hidroximetilfurfural

MA I – material acetilado

MEV – microscopia eletrônica de varredura

PPO – polifenoloxidase

PSM – processo de separação por membranas

TAC – triacetato de celulose

TCF – totally chlorine free

Tg – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

u.r. – umidade relativa

Sumário

1. Introdução.....	17
2. Revisão Bibliográfica	19
2.1 Cana e Bagaço.....	19
2.2 Materiais Lignocelulósicos	19
2.3 Métodos de Separação	23
2.3.1 Explosão a vapor	23
2.3.2 Deslignificação Alcalina.....	24
2.3.3 Branqueamento com Peróxido de Hidrogênio.....	25
2.4 Modificações e utilização das frações	25
2.4.1 Oxidação da Lignina	27
2.4.2 Acetilação da Celulose	29
2.5 Membranas e Processos de Separação	30
3. Objetivo.....	36
4. Materiais e Métodos.....	37
4.1 Obtenção da celulose e lignina a partir de bagaço de cana-de-açúcar	37
4.1.1 Pré-tratamento e deslignificação	37
4.1.2 Extração alcalina.....	37
4.1.3 Branqueamento da polpa celulósica	38
4.2 Caracterização química do bagaço.....	38
4.2.1 Hidrólise com ácido sulfúrico.....	38
4.2.2 Determinação de lignina insolúvel na fração sólida	38
4.2.3 Determinação de lignina solúvel na fração líquida	39
4.2.4 Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos	39
4.2.5 Determinação de furfural e hidroximetilfurfural (HMF).....	40
4.2.6 Determinação de cinzas	40
4.3 Oxidação da lignina	41
4.3.1 Oxidação química em meio ácido.....	41
4.3.2 Oxidação enzimática	41
4.4 Caracterização da lignina.....	42
4.5 Acetilação da polpa celulósica.....	42
4.6 Caracterização do acetato	43
4.6.1 Análise por Infravermelho (IR)	43

4.6.2 Determinação do grau de esterificação por volumetria	43
4.7 Síntese de Membrana	44
Parte I – Inversão de fase por precipitação-evaporação em condições controladas	44
Parte II – Inversão de fase por imersão em banho de coagulação.	45
4.8 Caracterização das Membranas	45
4.8.1 Elucidação das características estruturais das membranas	45
4.8.2 Retenção de cobre	47
4.8.3 Permeabilidade	48
5. Resultados e Discussão	50
5.1 Caracterização química do bagaço	50
5.2 Caracterização da lignina	52
5.3 Síntese e caracterização do acetato de celulose	53
5.4 Síntese e caracterização das membranas	55
5.4.1 Parte I	55
5.4.1.1 Caracterização estrutural	53
5.4.1.2 Retenção de cobre	60
5.4.1.3 Permeabilidade	62
5.4.2 Parte II	66
5.4.2.1 Caracterização estrutural	64
5.4.2.2 Retenção de cobre	71
5.4.2.3 Permeabilidade	73
5.5 Comparação	76
6. Conclusão	78
Referências	80
Anexo I - Trabalhos apresentados em congresso	87

1. Introdução

O Brasil é um grande produtor de açúcar e álcool por meio do processamento da cana-de-açúcar, indústria que gera também uma enorme quantidade de subprodutos, como o bagaço e a palha da cana, antes tratados como resíduos. Para cada tonelada de cana colhida cerca de 140 kg de bagaço seco, e também 140 kg de palha são produzidos.

A estimativa do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para a safra de 2010/ 2011 é de que o Brasil produza cerca de 650 milhões de toneladas de cana. Assim, pode-se estimar que nesta safra sejam gerados em torno de 90 milhões de toneladas de bagaço.

O bagaço de cana produzido nas usinas não é considerado um resíduo, e sim um subproduto, pois é aproveitado como fonte de energia dentro das próprias usinas, tornando-as auto-suficiente em vapor e energia através da queima do bagaço. No entanto, há um excedente que, segundo estimativas, pode chegar a 30% quando se utilizam caldeiras de alta pressão.

Diversos grupos de pesquisa e indústrias têm estudado outros tipos de aplicações para a biomassa, que não seja a sua queima, fazendo com que o grande potencial da biomassa seja utilizado de forma mais racional.

O bagaço de cana é um material lignocelulósico composto principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. As alternativas para a utilização integral desse material são na sua maioria com base na modificação química destes componentes. Por exemplo, os estudos voltados para o aproveitamento da fração hemicelulósica apontam sua utilização para a produção de xilitol, xilooligosacarídeos, furfural; a celulose é mais estudada para produção do etanol de segunda geração, mas também existem trabalhos voltados à produção de derivados de celulose como a carboximetilcelulose (CMC) e o acetato de celulose; e a lignina é apontada para a produção de resinas fenólicas, antioxidantes, dispersantes e quelante.

A utilização integral dos componentes da biomassa vegetal é desejável tanto econômica quanto ambientalmente. Pensando nisso, esse trabalho tem como objetivo a obtenção de membranas de acetato de celulose composta com ligninas oxidadas, ambos isolados do bagaço da cana, para utilização em tratamento de águas e efluentes, visando à remoção de metais, devido à característica quelante da lignina oxidada.

A água é de grande importância para a sobrevivência da população e para os processos industriais, principalmente nas indústrias de processos químicos. Atualmente as

questões ecológicas têm recebido maior ênfase, pois foram criados órgãos controladores e leis ambientais que limitam as descargas de efluentes nas correntes de ar, nos córregos, rios e lagos.

Os metais pesados representam o maior resíduo industrial contaminante de solos, plantas e animais, com intensos efeitos tóxicos ao homem e ao ambiente. Desta forma, o estudo de alternativas no tratamento de efluentes que atendam às expectativas econômicas e sócio-econômicas das indústrias como também à preservação do meio ambiente é muito importante nos dias atuais.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Cana e Bagaço

A cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum*, é uma gramínea e difere da maioria das gramíneas por possuir um caule sólido e uma grande heterogeneidade morfológica, apresentando em sua estrutura feixes de fibras e outros elementos estruturais, como vasos, parênquima e células epiteliais. Os vasos e parênquima possuem grande diâmetro, com lúmen largo e parede celular fina. Essa estrutura proporciona a absorção de água característica desse tecido (SANJUÁN et al., 2001).

Pelo seu alto teor de sacarose, a cana-de-açúcar é utilizada na produção de açúcar e álcool sendo ela cultivada na maioria dos países tropicais e subtropicais. O bagaço é um dos principais resíduos da cana-de-açúcar, representando em média 14% da massa da cana (SEABRA, 2008).

O bagaço é um resíduo rico em carboidrato e tem sido considerado como uma matéria-prima adequada para ser utilizada em processos tecnológicos para a obtenção de inúmeros produtos de valor econômico, como a polpa celulósica, furfural, álcool furfurílico, metanol, etanol, fertilizante e ração animal (MATIOLI et. al., 1998; MARTÍN et. al., 2007; ANSELMO FILHO; BADR, 2004).

2.2 Materiais Lignocelulósicos

Os resíduos provenientes da biomassa vegetal são constituídos por três componentes macromoleculares: celulose, hemicelulose e lignina, além de pequenas quantidades de extrativos e sais minerais, apresentando uma estrutura lamelar na qual se distribuem seus componentes.

A celulose e a hemicelulose predominam na região da parede celular e a lignina distribui-se por toda estrutura, apresentando máxima concentração na lamela média. Os processos de transformação das frações lignocelulósicas são limitados pela estrutura da biomassa.

A celulose (Figura 1) é um polímero formado por longas cadeias lineares de resíduos de glicose unidos por ligações β -D-glicosídicas. A celulose ocorre em espécies vegetais superiores como árvores e em organismos primitivos como algas marinhas e bactérias. Em sua estrutura, as moléculas de glicose ligam-se através dos carbonos 1 e 4, formando a celobiose. A ligação 1-4 ocorre com a hidroxila na posição β (posição equatorial) proporcionando a formação de um polímero linear (KLEMM et al., 1998).

Figura 1. Estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular (FENGEL; WEGENER, 1989).

A celulose pode ser utilizada para fabricação de papel, fibras artificiais têxteis, colóide de uso medicinal, celulóides, vários materiais plásticos e também na obtenção de ésteres e éteres de celulose (KLEMM et al., 1998). A celulose utilizada na fabricação de papel tem como maior fonte de obtenção a madeira (ANFPC, 1995). Estudos são também dirigidos à obtenção de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar; porém, a celulose obtida a partir de bagaço apresenta valores de viscosidade entre 3 e 13 mPa.s (COSTA, 1999), valores baixos para a fabricação de papel.

Entretanto, uma série de produtos de interesse econômico pode ser obtida quando a celulose é modificada quimicamente, substituindo-se seus grupos hidroxila por outros. 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 (LEWIN; GOLDSTEIN, 1991).

A hemicelulose é um polímero amorfo com estrutura ramificada constituído por pentosanas e hexosanas e no caso específico do bagaço de cana, o principal açúcar é a xilose. A partir deste açúcar é possível a obtenção de etanol, butanol, xilitol, ácidos orgânicos como láctico, cítrico, acético e fórmico, além de acetona e furfural (GOLDSTEIN, 1981).

Uma representação esquemática de uma xilana típica de gramíneas se encontra na Figura 2.

Figura 2. Representação esquemática de uma xilana de gramínea mostrando alguns grupos substituintes. Xyl = D-xilopirranose; Ara = L-arabinofuranose; (4-Me)-GlcA = ácido (4-O-metil)-D-glicopirranurônico; Ac = acetil; FA = ácido ferúlico; DDFa = ácido desidroferúlico (McDOUGALL et al., 1993).

A lignina é uma macromolécula altamente complexa e ramificada, gerada pela polimerização desidrogenativa, iniciada por enzimas, a partir de álcoois hidroxinâmílicos (p-cumarílico, coniferílico e sinapílico) (Figura 3). A copolimerização desses álcoois produz uma macromolécula heterogênea de alta massa molar, opticamente inativa e polidispersa.

Figura 3. Unidades fenilpropano precursoras da lignina (FENGEL; WEGENER, 1989).

A lignina é composta basicamente de unidades fenilpropano, formando uma macromolécula tridimensional amorfa, representando 20 - 30% da massa do total dos materiais lignocelulósicos. A estrutura da lignina é atribuída ao seu mecanismo de biossíntese, que se processa por via radicalar a partir de seus precursores. Vários tipos de ligações são formados entre as unidades fenilpropano, sendo as mais abundantes as β -O-4 e α -O-4 (50 - 65 %), β -5 (6 - 15 %), β -1 (9 - 15%), 5-5 (8 - 9 %) e β - β (2 - 5 %). Baseado nestas informações, estruturas para a lignina foram propostas, como mostrado na Figura 4.

Figura 4. Esquema estrutural de lignina de faia (*Fagus sp.*). Em destaque são mostrados os tipos mais frequentes de ligação que ocorrem na lignina (FENGEL; WEGENER, 1989).

A lignina atua como uma camada protetora das microfibrilas de celulose, agindo como uma cola e conferindo coesão ao conjunto de células.

Existem ainda numerosas substâncias junto aos componentes da parede celular que são chamadas de materiais acidentais ou estranhos aos materiais lignocelulósicos. Estes materiais são responsáveis muitas vezes por certas propriedades, 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).

2.3 Métodos de Separação

São muitos os métodos existentes para separação das frações dos materiais lignocelulósicos, podendo ser físicos, biológicos, químicos ou combinados. Os tipos de processos dependem do material utilizado e da finalidade proposta de utilização das frações. Serão detalhados a seguir os métodos utilizados no trabalho.

2.3.1 Explosão a vapor

O processo de explosão a vapor foi primeiramente desenvolvido por Mason (1926) e posteriormente por Babcock (1932), duas patentes pioneiras na área. Mason descreveu na sua patente um equipamento conhecido atualmente como “pistola de Mason”. Este equipamento permite o contato de um vapor saturado com cavacos ou raspas de madeira em um curto intervalo de tempo seguido de uma rápida descompressão. Já a de Babcock demonstrou que esse equipamento também pode ser utilizado para extração de açúcares fermentáveis.

Atualmente, o processo de explosão a vapor tem sido considerado um processo viável no pré-tratamento de biomassa para a produção de insumos químicos, combustíveis, alimentos e polímeros. A explosão a vapor permite a recuperação de grande parte dos componentes dos materiais lignocelulósicos, minimizando a sua degradação (AVELLAR; GLASSER, 1998). Além disso, a técnica provou ser efetiva para uma grande variedade de materiais lignocelulósicos, incluindo madeira dura, madeira mole e gramínea.

Mason e Babcock demonstraram que o vapor penetra no material lignocelulósico e condensa, formando água dentro das fibras. Após a descompressão, esta água que está em equilíbrio com o vapor a alta pressão, é rapidamente resfriada a 100 °C (pressão atmosférica), evaporando-se e gerando literalmente uma explosão no interior das fibras. Esta explosão, por sua vez, proporciona uma maciça desestruturação e desagregação do complexo celular e nas regiões de alta densidade de celulose amorfa ocorre a ruptura da fibra.

Além do efeito de desestruturação das fibras, a técnica de explosão a vapor também provoca a ruptura das ligações químicas dos componentes da biomassa. Isto ocorre devido

à temperatura elevada do meio, superando a energia de ativação das reações. Dessa forma, as consequências do pré-tratamento são (OVEREND et al, 1987; RAMOS, 2003):

- clivagem das ligações dos complexos lignina-carboidrato;
- ruptura das ligações glicosídicas dos polissacarídeos, principalmente das hemiceluloses. Os grupos acetil das hemiceluloses são convertidos em ácido acético, que atua como catalisador na degradação dos polissacarídeos (processo autocatalítico);
- amolecimento e a clivagem extensiva das ligações C-O-C da lignina: as ligações α -O-4 e β -O-4 e os grupos metoxilas;
- fragmentação da lignina em subunidades de baixa massa molar;
- enriquecimento do material em celulose cristalina e a diminuição do seu grau de polimerização.

Assim, após o pré-tratamento por explosão a vapor, duas frações são formadas: uma fração sólida composta de celulose com uma lignina facilmente extraível e uma fração líquida rica em hemiceluloses e com uma pequena quantidade de lignina solubilizada.

2.3.2 Deslignificação Alcalina

Vários processos de deslignificação têm sido aplicados ao tratamento do bagaço de cana, sendo que a maior parte destes toma como base os métodos previamente otimizados para a deslignificação de madeiras. Os principais processos industriais de deslignificação química de materiais lignocelulósicos são os processos kraft, soda e sulfito (ICIDCA, 1988, PATURAU, 1989).

No processo kraft o material é tratado com uma solução de NaOH e Na₂S, que formam as espécies reativas S²⁻ e HS⁻, as quais são nucleófilos potentes e proporcionam uma deslignificação mais eficiente que a obtida no processo soda (FENGEL; WEGENER, 1989). Porém este processo tem como desvantagem a liberação de odores desagradáveis (mercaptanas), formados durante o processo, possui um baixo rendimento e a polpa obtida é de branqueamento oneroso (MINOR, 1996).

O processo soda é provavelmente o mais empregado na indústria de deslignificação de resíduos agrícolas.

No processo de polpação soda o agente deslignificante é o hidróxido de sódio (NaOH). A ação alcalina é atribuída a uma saponificação da ligação éster que separa a hemicelulose da lignina. Além disso, o tratamento da biomassa com uma solução de NaOH provoca um inchamento interno na estrutura da celulose e consequentemente, aumenta a

área superficial. O inchamento reduz a interação entre a lignina e os carboidratos, causando ainda, rompimento na estrutura da lignina que é solúvel nessas condições (WEIL et al., 1994).

O processo de polpação soda se caracteriza pela produção de polpas de menor resistência quando comparado ao processo kraft. Para que as polpas obtidas neste processo tenham qualidade equivalente a polpas do processo kraft, costuma-se adicionar um composto orgânico na forma de pó chamado antraquinona (AQ). A substituição do sulfeto pela antraquinona tem como vantagem a não poluição odorífica e podendo ser utilizado nos equipamentos convencionais de polpação, sem problemas adicionais de corrosão.

2.3.3 Branqueamento com Peróxido de Hidrogênio

Aspectos como a proteção do ambiente bem como as legislações relacionadas dão razão à prática de tecnologias de branqueamento de polpas livres de cloro (TCF-Totally Chlorine Free). O peróxido de hidrogênio é um dos reagentes básicos aplicados em diferentes esquemas de branqueamento TCF. Os méritos de peróxido de hidrogênio são a facilidade de utilização e alta reatividade em relação aos grupos cromóforos da lignina residual que são responsáveis pela coloração das polpas de celulose. No entanto, o clareamento com o peróxido requer um tratamento preliminar para remoção de metais pesados (quelação). Os metais são responsáveis por catalisar a decomposição do ânion peróxido de hidrogênio em meio alcalino, levando à formação de radicais hidroxilas que por sua vez, diminuem o grau de polimerização da celulose, bem como as propriedades de resistência das polpas (WÓJCIAK, 2006).

2.4 Modificações e utilização das frações

A partir da lignina, a literatura revela um número cada vez maior de aplicações para os diversos fins. Estes incluem a obtenção de fertilizantes, estimuladores do crescimento de plantas, quelantes, derivados para fins medicinais, antioxidantes, dispersantes (GONÇALVES et al., 1999; SANTOS; CURVELO, 1999; GOLDSTEIN, 1981) e para a obtenção de fenóis e combustíveis substitutos ao óleo diesel (SCHUCHARDT, 2001).

A lignina de bagaço de cana apresenta reatividade elevada quando comparada com lignina de outras espécies de biomassa vegetal e permite a derivação para antioxidante (MOURA et al., 1985) e quelantes (SILVA, 1995). Este tipo de lignina mostrou-se bastante reativo em reações de sulfonação, atingindo até 10% de enxofre quimicamente

ligado, além de formulações de liberação controlada para fertilizantes e pesticidas (SILVA et al., 1993).

Trabalhos do nosso grupo de pesquisa mostram que o poder quelante da lignina é alto e pode ser aumentado após modificações químicas, principalmente pela oxidação (GONÇALVES et al., 1997; SOTO OVIEDO, 1998; GONÇALVES et al., 1998a; GONÇALVES et al., 1998 b). Este aumento na capacidade quelante é devido à incorporação de grupos oxigenados (carbonilas e hidroxilas) na estrutura da lignina.

Entende-se por quelante a substância que provoca a formação de compostos anelares através da coordenação de sítios presentes na molécula dessa substância com íons metálicos (SOTO OVIEDO, 1998). Substâncias que possuem grupos funcionais com alta densidade eletrônica, tais como ácidos carboxílicos, compostos carbonilados, aminas, tióis, compostos hidroxilados e substâncias contendo anéis aromáticos, apresentam grande capacidade quelante (FENGEL; WEGENER, 1989). A Figura 4 é uma estrutura esquemática de como os grupos O-H e C=O da lignina envolvem o íon metálico. Nesses complexos os átomos de hidrogênio internos podem também ser deslocados pela inserção de íons metálicos (COTTON; WILKINSON, 1978).

Figura 5. Estrutura esquemática da complexação Lignina-Cobre (GONÇALVES et al. 2005).

2.4.1 Oxidação da Lignina

2.4.1.1 Oxidação Química

A oxidação é um método de despolimerização de lignina, utilizados na deslignificação e branqueamento da celulose. Oxidação pode ser implementada em meio ácido ou alcalino.

A oxidação de ligninas já isoladas, visando sua modificação pode ser realizada de diversas formas. Em meio alcalino já é bem explorada como nos mostra a literatura: oxidação de lignina kraft para obtenção de compostos fenólicos (siringaldeído, vanilina, ácido sirínico e ácido vanílico) utilizando oxigênio como oxidante e sais de cobre (II) e cobalto (II) como catalisadores, estudando o efeito da temperatura, o tempo de reação, a pressão de oxigênio, a concentração de álcali e de catalisadores e a distribuição de produtos obtidos (VILLAR et al., 2001) e utilizando também nitrobenzeno e cobre como oxidantes, estudando o tempo de reação, a concentração de oxidante e a distribuição dos produtos em rendimento, concluindo que o oxidante mais efetivo é nitrobenzeno (VILLAR et al., 1997).

Na literatura há poucos trabalhos sobre oxidação em meio ácido de ligninas e produtos correlatos. Oxidações em meio ácido já foram realizadas utilizando ligninas de bagaço de cana em ácido acético com sais de cobalto e manganês e ácido bromídrico como catalisadores, na presença de anidrido acético e utilizando oxigênio como oxidante (GONÇALVES; BENAR, 2001).

As vantagens da reação com peróxido de hidrogênio são o baixo investimento e forte efeito de branqueamento (RUNCANG et al, 2001). Através do processo de oxidação, os grupos fenol são transformados em aldeídos e carbonilas, incluindo desaromatização em quinonas e até mesmo a destruição do anel aromático em grupos carboxílicos, importantes para as condições mais severas.

2.4.1.2 Oxidação Enzimática

A oxidação enzimática tem como objetivo promover uma oxidação mais seletiva, aproveitando o caráter aromático da lignina e, ao mesmo tempo, introduzindo grupos funcionais oxigenados mais polares para melhorar as propriedades quelantes da lignina (SOTO OVIEDO, 1998).

As polifenoloxidasas (PPO) são da família de enzimas oxidorreduções e possuem íons cobre em seu sítio catalítico. Essas enzimas não precisam de qualquer outro

componente celular para trabalhar, facilitando seu uso (TORRES et al. 2003). Esse grupo de enzima pode ser dividido em duas subclasses: as tirosinases e as lacases. Ambas necessitam de oxigênio bimolecular para sua ativação (GUERRA, 1998).

As tirosinases são produzidas por diversos tipos de organismos, tais como fungos, bactérias e plantas superiores, encontrando-se ligada à membrana externa das células ou solúvel dentro do complexo celular (BURTON, 1994).

Essa enzima tem duas atividades, denominadas cresolase e catecolase. A primeira catalisa a reação de inserção de um oxigênio na posição orto em relação à hidroxila existente no fenol e a segunda catalisa a reação de oxidação de o-difenóis à respectiva quinona (Figura 6).

Figura 6. Oxidação de fenóis pela tirosinase (SOTO-OVIEDO, 1998).

A lacase catalisa a oxidação de vários compostos aromáticos em especial fenóis para sua correspondente forma de radical livre (Figura 7) que é altamente reativo possibilitando assim a entrada da molécula de O_2 e pela redução simultânea à H_2O (GRÖNQVIST, et al., 2005).

Figura 7. Oxidação de fenóis pela lacase (GUERRA, 1998).

Verificou-se que as enzimas polifenoloxidasas perdem pouca atividade enzimática em uma mistura de dioxano e tampão fosfato (75% da atividade é mantida) como foi estudado por D'ACUNZO (2004).

2.4.2 Acetilação da Celulose

Normalmente a celulose é convertida em derivados que possuem propriedades físicas e químicas muito peculiares abrindo caminho para uma série de aplicações. Dentre as aplicações esta a produção de ésteres celulósicos, que tem se mostrado de grande importância comercial nos últimos anos (EDGAR et al., 2001).

O diacetato de celulose (Figura 8) é um dos derivados de celulose de grande importância comercial, devido a sua larga aplicação em fibras, plásticos, filmes fotográficos, filtros para cigarros, dentre outros (EDGAR et al., 2001; STEINMEIR, 2004).

Figura 8. Diacetato de celulose.

O acetato é produzido pela substituição dos grupos hidroxilas das unidades de glicose por grupos acetila. Assim, é possível se obter matérias com diferentes graus de substituição, o qual pode variar de zero (celulose pura) até três (triacetato de celulose).

Atualmente, 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 (STEINMEIR, 2004).

Essa reação de acetilação da celulose com anidrido acético pode ser representada pela Equação 1:

Com anidrido acético somente, a esterificação é muito lenta, por isso é necessário utilizar um catalisador. Durante a acetilação utilizando o ácido sulfúrico como catalisador, ocorre a formação de sulfatos e em seguida, sulfoacetatos de celulose (STEINMEIR, 2004).

Supõe-se que o ácido sulfúrico entra na reação com o anidrido acético formando o ácido acetil sulfúrico de acordo com a Equação 2:

Da interação da celulose com o ácido acetil sulfúrico se obtém o acetato de celulose e também o ácido sulfúrico (Equação 3).

O ácido sulfúrico que se obtém na reação entra novamente na reação com o anidrido acético, como está indicado nas equações anteriores.

Dentre as aplicações para o acetato de celulose está a produção de membranas que podem ser utilizadas em processos de separação como, por exemplo, osmose reversa, hemodiálise e liberação controlada de drogas (DEY e MISRA, 1999; WANG et al., 2002; ARTHANAREESWARAN et al., 2004; KHULBE et al., 2004; LIAO et al., 2005).

2.5 Membranas e Processos de Separação

Uma membrana pode ser definida como sendo um filme fino sólido ou uma barreira que separa duas fases e que restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT *et al.*, 2006).

As membranas podem ser classificadas por diversos aspectos, em uma primeira classificação podem ser agrupadas em biológicas ou sintéticas. As membranas sintéticas podem ser classificadas quanto à composição (orgânica ou inorgânica), quanto ao tipo de transporte (passivo, ativo ou facilitado) e ainda quanto à estrutura morfológica.

Quanto à morfologia, 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).

Ainda do ponto de vista morfológico, as membranas podem ser divididas em simétricas ou assimétricas dependendo da sua estrutura, como mostra a Figura 9. Membranas simétricas apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. Membranas assimétricas se caracterizam por uma região superior muito fina, chamada pele ou *toplayer*, suportada por uma estrutura porosa, a qual oferece menor resistência ao fluxo de permeado. Quando ambas as estruturas são constituídas do mesmo

material são chamadas de integrais, e caso sejam formadas por materiais diferentes são chamadas de compostas.

Figura 9. Membranas simétricas (a) e membranas assimétricas (b).

O fluxo através das membranas é possível quando se aplica uma força motriz sobre ela. As forças motrizes usadas em separações com membranas são o gradiente de potencial químico, potencial elétrico e pressão.

Em função da morfologia da membrana e da força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto por convecção como por difusão. A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação, a eficiência na separação e os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva, conforme ilustrado na Figura 10 (HABERT et al., 2006).

Figura 10. Esquema representando o processo de separação por membranas – força motriz e transporte em membranas densas e porosas.

($\Delta\mu$ – gradiente de potencial químico, dividido em gradiente de pressão e gradiente de concentração; ΔE – gradiente de potencial elétrico)

A Figura 11 mostra a representação esquemática dos tipos de processos em função do tamanho do material a ser retido.

Figura 11. Tipos de filtração em processos com membranas.

Como método de separação, os processos que empregam membranas são relativamente novos. Só na década de 60, quando Reid e Breton constataram que utilizando membranas homogêneas de acetato de celulose em condições de osmose inversa poderiam conseguir elevada retenção salina e, pouco depois, quando Loeb e Sourirajan aperfeiçoaram a técnica de preparação de membranas, conseguindo obter membranas assimétricas que aumentavam o fluxo de permeado mantendo a elevada retenção salina, é que os processos de separação por membranas (PSM) consolidaram-se como uma alternativa importante em nível industrial. Tornaram-se técnicas de separação viáveis e seguras quando comparadas a processos de separação tradicionais, como a destilação e evaporação (HABERT et al., 2006).

Hoje, os processos de membranas são usados numa grande variedade de aplicações e o número destas aplicações continua crescendo. Um fator fundamental nos processos baseados em membranas é o fato de efetuarem a separação sem mudança de fase e, quase sempre, em processos isotérmicos, o que torna, portanto, estes processos energeticamente mais vantajosos quando comparados a alguns processos clássicos de separação (NOBLE; STERN, 1995). Outras vantagens dos PSM quando comparados aos processos convencionais de separação são a maior eficiência na separação e alta qualidade do produto final.

Os PSM são caracterizados por decomporem a alimentação em duas correntes (Figura 12): a do permeado, caracterizada pelo componente ou composto que permeia à membrana e do não-permeado ou concentrado, caracterizada pelo componente ou composto que fica retido pela membrana (MULDER, 1996).

Figura 12. Representação esquemática dos fluxos em uma membrana.

O funcionamento de uma membrana depende de sua estrutura, do mecanismo da separação e da sua aplicação. Por esta razão, a ciência das membranas claramente tem focado o desenvolvimento dos materiais com diferentes propriedades; polímeros sintéticos, produtos naturais modificados, membranas inorgânicas, cerâmicas, metálicas e líquidas (DE GYVES; SAN MIGEL, 1999, URAGAMI, 1992).

As membranas poliméricas podem ser obtidas de maneira simples por meio do método de inversão de fases. Este é um processo mediante o qual um polímero é transformado de maneira controlada de um estado líquido a um estado sólido. A transição ao sólido pode ser regulada de tal forma que a morfologia da membrana pode ser determinada.

Dentro dos métodos de inversão de fase encontra-se o da precipitação por imersão, que é mais usado para a produção comercial de membranas. Neste método se parte de uma solução de polímero em um dissolvente adequado, ao qual se introduz uma fina película em um banho de coagulação, composto de um não solvente.

A precipitação acontece graças ao intercâmbio de solvente e não solvente, regulado por fenômenos de transferência de massa e separação de fases. A estrutura do material pode ser regulada por meio da adequada seleção de solvente e não solvente utilizado, assim

como as condições de precipitação do polímero. As membranas obtidas desta forma podem ser usadas para remover partículas com tamanhos na ordem de nanômetros. Sua operabilidade está relacionada à distribuição do tamanho de poro e da porosidade do material onde o mecanismo de transporte está exclusivamente regulado pelas propriedades estruturais do polímero.

Entretanto, o estudo de diferentes materiais aplicados ao desenvolvimento de membranas e o uso de novas técnicas na sua preparação é o foco de muitos trabalhos que vem sendo desenvolvidos no mundo, pois apesar dos processos de separação por membranas serem empregados em escala industrial, uma das limitações a ser superada é o custo elevado da membrana filtrante.

Trabalhos já têm sido realizados visando à utilização da celulose oriunda do bagaço de cana para a produção de acetato de celulose e posterior síntese de membranas a partir desse material (FILHO, et. al., 2000; CERQUEIRA, et. al., 2007; SHAIKH, et. al., 2009). No entanto, a maioria dos trabalhos utilizando acetato de celulose proveniente de bagaço de cana é direcionada a produção de blendas ou compósitos. Certamente pela natureza frágil do material sintetizado apenas com o acetato de celulose proveniente de bagaço.

Meireles, em 2007 optou por produzir blendas de acetato de celulose proveniente de bagaço com poliestireno reciclado de copos plásticos, uma tentativa de melhorar a aplicabilidade das membranas, o que de fato resultou em membranas mais resistentes.

Cerqueira et. al., em 2008 sintetizou membranas de triacetato de celulose de bagaço de cana, usando PEG600 como aditivo, aumentando as propriedades das membranas, e em 2009 sintetizou blendas com polianilina para estudo do efeito do grau de substituição do acetato na propriedade das blendas.

Especialmente na última década, a incorporação de cargas em matrizes poliméricas para fabricar membranas de separação de compostos líquidos, de gases e pervaporação tem ganhado crescente atenção na literatura (ZHU et al., 2000; HUANG; MEAGHER, 2001; ZHANG et al., 2005). A introdução de cargas em uma membrana formada de polímero dá a oportunidade de obter um compósito complexo, específico para diferentes aplicações (BALLINAS et al, 2006).

Materiais híbridos compostos de polímeros orgânicos e diferentes sólidos inorgânicos como zeólitos, carvão ativado e alumina mostraram alta performance em processos conduzidos a pressão. Eles oferecem propriedades únicas mecânica, elétrica, óptica e térmica, aumentando a capacidade de separação (YOSHIKAWA et al, 2000; PECHAR et al, 2002; PARK et al, 2004).

3. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de membranas de acetato de celulose, obtido a partir da acetilação de celulose de bagaço de cana, aditivadas com lignina oxidada, também isolada do bagaço de cana. A lignina oxidada tem elevada capacidade quelante e a idéia de adicioná-la a membrana tem por objetivo incorporar à membrana essa capacidade de retenção de metais. Com isso, pretende-se obter um produto com maior valor comercial, a partir de uma fibra natural resíduo da agroindústria, visando aplicações em tratamento de águas e efluentes, contribuindo ainda mais para a manutenção do ambiente.

Para o cumprimento deste objetivo maior, foram realizadas as seguintes etapas:

- ✧ Obtenção de celulose e lignina a partir do bagaço de cana;
- ✧ Preparo e caracterização dos materiais que irão compor as membranas (acetato de celulose e lignina oxidada);
- ✧ Síntese e caracterização das membranas.

4. Materiais e Métodos

4.1 Obtenção da celulose e lignina a partir de bagaço de cana-de-açúcar

4.1.1 Pré-tratamento e deslignificação

Neste trabalho utilizou-se bagaço de cana-de-açúcar gentilmente fornecido pela Usina Vale do Rosário (Orlândia - SP). O bagaço foi pré-tratado por explosão a vapor, dentro da própria usina, utilizando-se um reator de 5 m³ de escala industrial, nas seguintes condições: 200°C (15 a 16 kgf/cm² de pressão) por 7 min. (condições otimizadas pela própria usina, pois, devido ao dimensionamento da tubulação entre o reator e o ciclone, pressões menores ocasionam entupimento da linha). Após o término do pré-tratamento, o material tratado com vapor foi lavado exaustivamente com água para a remoção completa das hemiceluloses impregnadas na sua superfície.

À fração lignocelulósica obtida no pré-tratamento de explosão a vapor aplicou-se um processo de deslignificação alcalina com solução NaOH 1% (SILVA, 1995).

A deslignificação foi realizada, em escala piloto, num reator agitado de capacidade de 100 L (volume útil: 70 L) com aquecimento a vapor disponível no Departamento de Biotecnologia, na Escola de Engenharia de Lorena. As condições de reação foram: NaOH 1 % (m/v), relação sólido-líquido 1:10 (m/v), temperatura de reação 100°C por 1 h. Após o resfriamento, o material obtido foi separado do licor negro por filtração e lavado com água até atingir pH neutro.

Após a lavagem, armazenou-se o resíduo celulósico em câmara fria a uma temperatura de aproximadamente 4°C.

Ao licor rico em lignina adicionou-se ácido sulfúrico concentrado até pH=2,0, para a precipitação da lignina. A lignina precipitada foi separada por filtração, lavada com água até pH neutro, seca e armazenada ao abrigo de luz, calor e umidade.

4.1.2 Extração alcalina

Parte da polpa armazenada em câmara fria foi retirada, seca até umidade aproximada de 12% e extraída para eliminação da lignina redepositada.

A extração alcalina foi realizada em bancada, num béquer plástico de 4000 mL. As condições de reação foram: NaOH 5 % (m/v), consistência 3% m/m, temperatura de reação 65°C por 1 h e agitação mecânica.

4.1.3 Branqueamento da polpa celulósica

Para remoção de lignina residual contida na polpa extraída, efetuou-se o branqueamento em escala laboratorial, empregando peróxido de hidrogênio a 6% v/v. Antes do branqueamento, realizou-se uma etapa de quelação da polpa com EDTA para remoção dos metais.

Essa etapa foi realizada em sacos de polipropileno, em banho termostatizado nas seguintes condições: 0,5 % EDTA (em relação à massa de polpa seca), consistência 10% m/m, temperatura de reação 70°C por 1 h.

Para o branqueamento, utilizou-se uma solução de H₂O₂ 6% v/v, consistência 5% m/m, 0,5% de MgSO₄.7H₂O, pH próximo a 12, temperatura de reação 70°C por 1 h (BIANCHI, 1999).

4.2 Caracterização química do bagaço

O bagaço *in natura*, bagaço pré-tratado, bagaço deslignificado, bagaço extraído e a polpa branqueada foram analisados quanto à composição química, segundo metodologia desenvolvida por Rocha (2000) e validada por Gouveia (2009).

4.2.1 Hidrólise com ácido sulfúrico

Amostras de 2 g (moídas a 20 mesh em moinho Wiley) de bagaço, pesadas com precisão de 0,1 mg foram transferidas para béqueres de 100 mL e tratadas com 10 mL de H₂SO₄ 72% v/v, sob vigorosa agitação, em um banho termostatizado a 45 °C por 7 min. As amostras foram transferidas quantitativamente para frascos erlenmeyers de 500 mL, adicionando-se o volume de 275 mL de água destilada. Os erlenmeyers foram fechados com papel alumínio e autoclavados por 30 min a 1 atm. Após a descompressão da autoclave, os frascos foram retirados e resfriados à temperatura ambiente, sendo a fração sólida separada da fração líquida por filtração em papel de filtro qualitativo. A fração líquida foi transferida para balão volumétrico de 500 mL, o qual teve o seu volume posteriormente completado com água destilada. A solução foi armazenada para análises posteriores de carboidratos, ácidos orgânicos, furfural, HMF e lignina solúvel.

4.2.2 Determinação de lignina insolúvel na fração sólida

Lignina insolúvel foi determinada de acordo com o método Klason modificado por Rocha, 2000. O material retido no papel de filtro foi lavado com 1500 mL de água

destilada, transferido para pesa-filtros para secagem em estufa a 100 °C até massa constante. A percentagem de lignina insolúvel foi calculada em relação à massa de amostra seca conforme a Equação 4:

$$\% L_{Ki} = \frac{M_K - M_C}{M_A} * 100 \quad (4)$$

Em que: L_{Ki} – Lignina Klason insolúvel; M_K – massa de lignina insolúvel seca; M_C – massa de cinzas; M_A – massa da amostra seca.

4.2.3 Determinação de lignina solúvel na fração líquida

A quantidade de lignina solúvel foi determinada pela medida de absorvância a 280 nm em espectrofotômetro. O cálculo da lignina solúvel foi determinado conforme a Equação 5.

$$C_{lig} = 4,187.10^{-2} * (A_T - A_{pd}) - 3,27.10^{-4} \quad (5)$$

Em que: C_{lig} - concentração de lignina solúvel, em g/L; A_T - absorvância da solução de lignina junto com os produtos de degradação, em 280 nm; $A_{pd} = (c_1 \epsilon_1 + c_2 \epsilon_2)$ absorvância, em 280 nm, dos produtos de decomposição dos açúcares (furfural e HMF), cujas concentrações c_1 e c_2 foram determinadas previamente por CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) e ϵ_1 e ϵ_2 são as absortividades e valem, respectivamente, 146,85 e 114,00 L.g⁻¹.cm⁻¹.

4.2.4 Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos

Os teores de celobiose, glicose, xilose, arabinose e ácido acético presentes na fração líquida foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Uma pequena amostra do hidrolisado foi filtrada em filtro Sep Pak C₁₈ e analisada por CLAE em um cromatógrafo Shimadzu modelo CR 7A empregando um detector de índice de refração Shimadzu modelo RID-6A e uma coluna Aminex HPX 87H (300 x 7,8 mm, BIO-RAD). A fase móvel utilizada é H₂SO₄ 0,005 mol.L⁻¹ com fluxo de 0,6 mL.min⁻¹ a 45°C.

As áreas médias dos cromatogramas para celobiose, glicose, xilose, arabinose e ácido acético foram convertidas em equivalentes de celulose, hemicelulose e grupos acetil, respectivamente, dividindo-se as massas pelo peso seco do material inicial e multiplicando

pelo fator de hidrólise. Os fatores de conversão de glicose e celobiose para celulose são 0,90 e 0,95, respectivamente. De maneira similar, xilose e arabinose foram convertidas a hemicelulose usando-se o fator de 0,88. O fator de conversão do ácido acético a grupo acetil é 0,72.

As concentrações dos compostos foram determinadas a partir de curvas de calibração traçadas para cada componente.

4.2.5 Determinação de furfural e hidroximetilfurfural (HMF)

Os produtos de decomposição dos açúcares (furfural e hidroximetilfurfural) presentes na fração líquida foram analisados por CLAE utilizando um cromatógrafo SHIMADZU modelo C-R7A com detector de UV visível marca SHIMADZU modelo SPD - 10A empregando uma coluna RP-18 (C-18) de 125 x 4 mm (Hawlett-Packard), e como fase móvel, solução de acetonitrila - água 1:8 (v/v) com 1% de ácido acético, fluxo de 0,8 mL/min a 25°C.

As áreas médias dos cromatogramas para furfural e hidroximetilfurfural foram convertidas em equivalentes de hemicelulose e celulose sendo o fator de conversão de 1,3749 e 1,2857, respectivamente. As concentrações dos compostos foram obtidas a partir de curvas de calibração traçadas para cada componente.

4.2.6 Determinação de cinzas

Após a determinação da lignina insolúvel, a mesma, juntamente com o papel de filtro, foi transferida para um cadinho de porcelana, previamente tarado. A amostra foi calcinada lentamente até 300 °C e mais 2 h a 800 °C, em uma mufla. Na determinação das cinzas totais, pesaram-se aproximadamente 2 g do bagaço em cadinho de porcelana previamente tarado. Por diferença de massa, o teor de cinzas da lignina insolúvel e das cinzas totais foi determinado conforme a Equação 6.

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{M_C}{M_A} * 100 \quad (6)$$

Em que: %Cinzas – percentual em massa de cinzas; M_C – massa de cinzas (diferença entre a massa do cadinho com cinzas e a massa do cadinho vazio); M_A – massa da amostra base seca.

4.3 Oxidação da lignina

4.3.1 Oxidação química em meio ácido

A oxidação foi realizada em balão de 250 mL de três bocas e fundo redondo, munido de condensador de refluxo e aquecimento em manta acrílica. Foram adicionados ao balão 100mL de água destilada, 10g de lignina e 1mL de HCl 2 mol.L⁻¹. A mistura foi aquecida até ebulição e a solução de peróxido de hidrogênio 35% foi adicionada, gota a gota, até um total de 50 mL. A reação foi interrompida após 2 h. A lignina oxidada foi filtrada e lavada com 2 L de água destilada para remoção de ácido e peróxido residuais. A lignina então foi seca em capela por 24 h, em estufa a 65°C por 12 h e colocadas em dessecador até esfriar.

4.3.2 Oxidação enzimática

4.3.2.1 Solução enzimática

Foram utilizadas polifenoloxidasas de duas diferentes fontes:

- ✧ Enzima comercial obtida a partir de fungos, NOVOZYM 51003 – enzima pertencente à subclasse lacase.
- ✧ Extrato de batata, com enzima pertencente à subclasse tirosinase, obtido pela trituração de batatas cruas em solução tampão fosfato (KH₂PO₄ 0,1 molL⁻¹, NaOH 0,1 molL⁻¹ e pH 7,6). A mistura foi filtrada e centrifugada no intuito de remoção de amido e o extrato guardado em geladeira.

4.3.2.2 Determinação da atividade enzimática

A atividade enzimática foi determinada espectrofotometricamente a 265 nm utilizando-se ácido clorogênico como substrato. O padrão reacional é constituído de 1,6 mL de tampão fosfato 50 mmol L⁻¹ pH 7,5, 0,2 mL de ácido clorogênico 1 mmol L⁻¹ e solução enzimática em um volume total de 2 mL. A solução branco, foi constituída de 1,8 mL de tampão fosfato 50 mmol L⁻¹ pH 7,5 e 0,2 mL de ácido clorogênico 1 mmol L⁻¹. Foi definido 1 unidade como a variação de 0,01 unidade de absorbância a 265 nm produzida por minuto (SOTO OVIEDO, 1998).

4.3.2.3 Reação de oxidação

As oxidações enzimáticas foram feitas em solução tampão fosfato 50 mmol L⁻¹ (pH 7,6) e 1,4-dioxano, 3:1(v/v), no volume total de 30 mL. Foram utilizados 300 mg de

lignina, 200 unidades de enzima, 0,1% de glicerol e 30 mL/min de O₂. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente por 5 h (CALABRIA e GONÇALVES, 2004).

A cada 30 min, alíquotas de 100 µL foram coletadas do sistema e diluídas em 4 mL de uma solução tampão fosfato 50 mmol L⁻¹ (pH 7,6) e 1,4-dioxano, 1:1(v/v) e, posteriormente analisadas em espectrofotômetro a 280nm.

Ao final da reação, a mistura restante no balão foi precipitada com HCl 0,1 mol.L⁻¹, filtrada e seca em capela por 24 h e em estufa a 65°C por mais 12 h e colocadas em dessecador até esfriar.

4.4 Caracterização da lignina

Foi efetuada a análise do espectro de infravermelho tanto para a lignina original quanto para a lignina oxidada tanto química como enzimaticamente.

Para tal, uma amostra de cada material foi previamente seco em dessecador com P₂O₅, à pressão reduzida por 3 a 4 dias, e preparadas como pastilhas de KBr contendo 0,5% m/m de lignina, compactadas a 10 – 12 Kgf.cm⁻² sob pressão reduzida. Em seguida, registram-se os espectros na região de 4000 a 400 cm⁻¹ em um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum One.

4.5 Acetilação da polpa celulósica

A acetilação foi conduzida em meio ácido acético, utilizando anidrido acético e ácido sulfúrico como catalisador, de acordo com Muñiz, 2008.

Em ampolas de vidro, 100 g de polpa celulósica foram colocadas com 240 g de ácido acético em banho-maria a 38 °C por 1 h para total impregnação do ácido na polpa.

Após esse período, 400 g de ácido acético e 0,88 g de ácido sulfúrico foram adicionados, mantendo-se a temperatura e agitação constante por mais 45 min.

A mistura na ampola foi então resfriada a 18 °C em banho de gelo e 270 g de anidrido acético foram adicionados. Esperou-se a temperatura da mistura atingir 15 °C e então, 6,12g de ácido sulfúrico e 6,12 g de anidrido acético foram adicionados controlando para que a temperatura não ultrapassasse os 35 °C (reação exotérmica). A agitação foi mantida constante por mais 1,5 h.

Então, uma solução de 100 g de água destilada e 200 g de ácido acético foi adicionada, pouco a pouco, mantendo-se a agitação e a temperatura em 38 °C. Ao final, o material foi lavado exaustivamente com água para arrastar o excedente de ácido.

A modificação química da lignina foi realizada utilizando-se solução de peróxido de hidrogênio 35%, segundo Quintana, 2008.

4.6 Caracterização do acetato

Foram efetuadas análises da celulose acetilada pelos métodos de IR e determinação do grau de esterificação por volumetria.

4.6.1 Análise por Infravermelho (IR)

Foi efetuada a análise do espectro de infravermelho tanto da polpa de celulose quanto da celulose acetilada.

Para tal, uma amostra de cada material foi previamente seca em dessecador com P_2O_5 à pressão reduzida por 3 a 4 dias, e preparada como pastilhas de KBr contendo 0,5% (m/m) do material, compactando-se a $10 - 12 \text{ kgf.cm}^{-2}$ sob pressão reduzida. Em seguida, registram-se os espectros na região de 4000 a 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum One.

4.6.2 Determinação do grau de esterificação por volumetria

O grau de acetilação do material foi determinado por volumetria, segundo Thiebaud *et al.* 1997.

Para isso, uma mistura de 1g do material esterificado e 40 mL de etanol 75% foram aquecidas a 55°C por 30 min. Foram adicionados 25 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH , $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) mantendo a temperatura e agitação por mais 15 min. O material foi então deixado em repouso por 3 dias a temperatura ambiente.

Depois desse período, o excesso de soda foi titulado com ácido clorídrico (HCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) utilizando fenolftaleína como indicador. Ao final da titulação, 1 mL de ácido clorídrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em excesso foi adicionado e deixado em repouso por mais 12 horas para evitar problemas de difusão. O ácido em excesso foi titulado com hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e o grau de esterificação foi determinado conforme Equação 7:

$$\% \text{Acetilação} = [(A - B) \cdot N_B - (C - D) \cdot N_A] * \frac{M}{10 \cdot w} \quad (7)$$

Sendo:

A = Volume (em mL) de hidróxido de sódio adicionado a amostra;

B = Volume (em mL) de hidróxido de sódio adicionado ao branco;

N_B = Normalidade do hidróxido de sódio;

C = volume (em mL) de ácido clorídrico adicionado a amostra;

D = Volume (em mL) de ácido clorídrico adicionado ao branco;

N_A = Normalidade do ácido clorídrico;

M = Massa molar do radical acetil (43g/mol);

w = Peso da amostra em gramas.

4.7 Síntese de Membrana

Parte I – Inversão de fase por precipitação-evaporação em condições controladas

Nesta etapa as membranas foram sintetizadas pelo método de evaporação-precipitação a temperatura e umidade controladas, conforme Ballinas, 2006, nos laboratórios da Facultad de Ciencias Químicas da Universidad Autónoma de Chihuahua, em Chihuahua, Chih, México.

Para a síntese das membranas utilizou-se a celulose de bagaço de cana acetilada e as ligninas original e oxidada, além de um carvão ativado.

Para o preparo das membranas utilizou-se uma câmara de umidade relativa e temperatura controladas, modelo Shell Lab, modelo 9000 (Figura 13). Utilizou-se a temperatura de 35°C e umidade relativa de 30 e 70%.

Figura 13: Câmara de temperatura e umidade relativa controlada.

Foram dissolvidos 0,0264 g de lignina em 20 mL de diclorometano sob agitação magnética por 3 horas. Ao mesmo tempo, foram dissolvidos 3 g de celulose acetilada em 130 mL de diclorometano, sob agitação magnética por 2 horas e posterior banho de ultrassom por mais 1 hora. Após esse tempo, a solução com o acetato foi filtrada em lã de vidro, adicionada ao frasco com a solução de lignina e deixada por mais 2 h sob agitação.

Ao final, a mistura foi derramada em um Pyrex refratário de fundo plano de 14,6 x 19,5 cm e submetida a evaporação em condições controladas de temperatura e umidade por 4 h. Ao sair da câmara de umidade e temperatura controlada, as amostras foram imersas em água destilada por 2 h para que se soltassem do Pyrex e, em seguida, foram secas a temperatura ambiente.

Parte II – Inversão de fase por imersão em banho de coagulação.

Nesta etapa as membranas foram sintetizadas pelo método de inversão de fase utilizando um banho de água, conforme Meireles, 2007, nos laboratórios do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul, em Caxias do Sul, RS.

Para a síntese das membranas utilizou-se a celulose de bagaço de cana acetilada e as ligninas original e oxidada quimicamente, além de um triacetato comercial (Sigma-Aldrich).

As membranas foram produzidas utilizando uma solução de acetato de celulose de 6,0% m/m em diclorometano (CH_2Cl_2). A mistura foi agitada por 5 h, a fim de dissolver completamente o acetato. A solução foi espalhada sobre uma placa de vidro, usando um espalhador com abertura fixa em 0,4 milímetros a temperatura ambiente (aproximadamente 12°C). Após dois minutos, o sistema foi imerso em um banho de água a 4 ° C por 2 h. Para as membranas aditivadas com lignina, 10 ml de solução contendo o acetato e diclorometano foram adicionados a um 0.012g da lignina (correspondendo a 2% m/m em relação a massa de acetato) dissolvida em 0,05 ml de NaOH 1 mol.L⁻¹ e agitado por mais uma hora. Após a agitação, o espalhamento em placa de vidro foi feito do mesmo modo.

4.8 Caracterização das Membranas

4.8.1 Elucidação das características estruturais das membranas

Para a caracterização estrutural das membranas sintetizadas foram realizados os seguintes ensaios:

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície morfológica das membranas foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura (JEOL modelo JSM 5800LV) a uma voltagem de aceleração de 10-20 kV, e a magnitude das ampliações para a caracterização foi variável.

Antes das análises, as membranas foram recobertas com uma fina camada de ouro por um sistema de recobrimento Denton Desk – II Gatan.

Calorimetria Diferencial de varredura (DSC)

Os testes foram realizados em um DSC Q100, da TA Instruments, usando aproximadamente 5 mg de cada amostra, a uma taxa de aquecimento de 10°C / min até 220°C, usando modulação de 0,8°C a cada 30 s e remoção de argônio (50 m³/min).

Análise Termogravimétrica (TGA)

Os testes foram realizados em um TGA-50, da marca Shimadzu. Aproximadamente 7 mg da amostra foram aquecidos de temperatura ambiente até 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/ min sob atmosfera de nitrogênio.

Análise Dinâmico - Mecânico (DMA)

Estes parâmetros foram medidos utilizando-se o Instrumento para Análises Dinâmico-Mecânico (DMA - RSA3 TA Instrument Analyzer), a uma velocidade de corte de 0,005 mm/s, a 25°C. A distância entre os sensores foi ajustada em 8 mm. Todos os dados obtidos foram analisados pelo software TA Orchestrator V.7.0.8.23 da TA Instruments.

Fluxo de vapor de água

A determinação da taxa de permeação do vapor de água, segundo método do copo de Payne, é descrito por Filho et al, 2000 e realizado conforme esquema da Figura 14.

Figura 14. Esquema do copo de Payne

As amostras cortadas em forma de discos com diâmetro igual ao interno do copo de Payne (30 mm). 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 8:

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \times \frac{1}{A} \quad (8)$$

Em que J é o fluxo ($\text{mg h}^{-1}\text{cm}^{-2}$), Δm é a variação de massa (mg), Δt é a variação do tempo (h) e A é a área da membrana (cm^2).

4.8.2 Retenção de cobre

Para as membranas sintetizadas na Parte I do trabalho, este teste foi realizado segundo Muñiz, 2008:

Em béquer de 100 mL, aproximadamente 0,5 g de cada membrana, recortada em pequenos quadradinhos, foi deixada sob agitação magnética junto com 50 mL de solução de sulfato de cobre a 50 ppm por 2 h e determinou-se a porcentagem remoção de cobre, pela análise da concentração de cobre na solução inicial e final.

Para as membranas sintetizadas na Parte II do trabalho, este teste foi realizado da seguinte maneira:

Um quadro de 3 cm² de cada membrana (aproximadamente 0,02 g) foi recortado e deixado em contato com 50 mL de uma solução 10 ppm de cobre, sob agitação constante por 5 h. A porcentagem de absorção foi determinada pela diferença na concentração de cobre da solução inicial e final.

A cada hora, uma alíquota de 1 mL era retirada e diluída para determinação da concentração de cobre. Essa amostragem com o tempo foi realizada para determinação do tempo mínimo para atingir o estado estacionário.

Nos trabalhos anteriores, nos quais foram utilizadas a lignina e a lignina oxidada, tratava-se por capacidade quelante a capacidade de remoção do metal em solução pela formação de um quelato do metal com a lignina. Neste trabalho, como a lignina foi incorporada a uma membrana, e não foi realizado um estudo em relação ao tipo de interação, se absorção, adsorção ou quelação, que se obtém após o contato, trataremos aqui estes resultados como retenção de cobre pela membrana.

4.8.2.1 Determinação de Cobre

A concentração de cobre foi determinada por absorção atômica, na modalidade flama (AAAnalyst 800) a 254 nm e analisado pelo software WinLab32 AA FIAS – Flame.

4.8.3 Permeabilidade

Para as membranas produzidas na Parte I do trabalho, utilizou-se uma câmara de fluxo contínuo GE OSMONIC especialmente designada para a simulação de grandes fluxos dinâmicos, com a finalidade de proporcionar uma interpretação de dados rápida e precisa, com a mínima quantidade de produto, tempo e custo.

Determinou-se o fluxo e a pressão de trabalho para cada uma das membranas.

Para as membranas sintetizadas na Parte II do trabalho, o ensaio de permeabilidade foi realizado num sistema de filtração, disponível nos laboratórios do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul, conforme esquema da Figura 15.

Figura 15. Representação esquemática do sistema utilizado de separação por membrana.

As medidas do fluxo de água pura através das membranas foram realizadas segundo Arthanareeswaran (2004). O fluxo foi calculado pela equação 9.

$$J_w = \frac{Q}{A \cdot \Delta T} \quad (9)$$

Em que: J_w é o fluxo de água ($L/h.m^2$), Q é o volume de permeado (L), A é a área da membrana (m^2) e ΔT é o tempo de penetração (h).

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização química do bagaço

O bagaço “in natura” foi pré-tratado por explosão a vapor, em escala industrial, nas condições utilizadas para preparo de ração animal, já utilizadas na usina Vale do Rosário que, gentilmente doou o bagaço “in natura” e o bagaço explodido para a realização deste trabalho. A etapa de deslignificação ocorreu em escala piloto, num reator de 70L de volume útil disponível na instituição. As etapas de extração alcalina e branqueamento com peróxido foram realizadas em bancada. O aspecto visual do material “in natura” e após cada etapa de tratamento é apresentado na Figura 16.

Figura 16. Aspecto visual do bagaço após cada etapa de tratamento.

A caracterização química quanto à composição percentual em massa dos principais componentes do material em cada estágio é apresentada na Tabela 1. Como esperado, após a explosão a vapor houve uma redução significativa no teor de hemicelulose, já que estas são mais susceptíveis às degradações decorrentes da explosão a vapor. Sob a ação da temperatura e da pressão de vapor, os grupos acetil presentes nas hemiceluloses são hidrolisados a ácido acético, que catalisa a ruptura das ligações do complexo lignina-carboidrato (SILVA, 1995). Como a hemicelulose tem uma estrutura morfológica mais amorfa e de maior acesso aos reagentes químicos do que a celulose (FENGEL; WEGENER, 1989), a impregnação de vapor provoca hidrólise preferencialmente das hemiceluloses.

Tabela 1. Composição porcentual em massa dos principais componentes do bagaço.

%	"in natura"	Explodido	Deslignificado	Extraído	Branqueado
Celulose	43,27 ± 1,29	52,46 ± 0,23	66,11 ± 0,63	84,62 ± 0,21	85,54 ± 0,37
Hemicelulose	30,53 ± 0,08	10,05 ± 0,12	5,87 ± 0,04	3,59 ± 0,08	3,66 ± 0,02
Lignina	27,82 ± 0,49	35,24 ± 0,25	25,34 ± 0,19	9,10 ± 0,29	6,51 ± 0,03
Cinzas	1,35 ± 0,38	3,10 ± 0,11	3,88 ± 0,10	2,46 ± 0,56	3,54 ± 0,43
Total	102,97 ± 1,27	100,85 ± 0,01	101,2 ± 0,77	99,77 ± 0,56	99,26 ± 0,00

Entretanto, após a deslignificação alcalina não houve a redução esperada no teor de lignina. Outros estudos relataram a obtenção de uma polpa com menos de 8% de lignina após a explosão de vapor e deslignificação alcalina (SILVA, 1995; OLIVEIRA, 2008). Apesar de as condições de pre-tratamento e deslignificação utilizadas nos trabalhos de Silva e Oliveira, serem um pouco diferentes das condições utilizadas no presente trabalho (Silva: pré-tratamento a 190°C/ 15 min contra 200°C/7 min neste trabalho e, Oliveira: deslignificação com relação sólido:liquido 1:20(m/v) contra 1:10(m/v) neste trabalho), a diferença na porcentagem de lignina residual na polpa é muito grande. Provavelmente ocorreu uma redeposição de lignina na polpa, que foi removida na etapa subsequente de extração. Após essa etapa, obteve-se uma polpa com características similares a obtida por Oliveira em 2008.

Tabela 2. Rendimento de cada tratamento efetuado no bagaço e Perda de massa dos principais componentes.

Etapa	Rendimento (%)	Perda de Massa (%)			
		Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas
Explosão a Vapor	63	23,6	79,3	20,2	0,0
Deslignificação Alcalina	60	24,4	65,0	56,9	24,9
Extração Alcalina	75	4,0	54,1	73,1	54,2
Branqueamento com H₂O₂	95	4,0	3,1	32,0	0,0

Analisando a composição química junto ao rendimento é possível calcular a perda de massa de cada componente por cada etapa do tratamento. O rendimento e as perdas por etapa são apresentados na Tabela 2. Desta forma é mais fácil visualizar que, na etapa de deslignificação alcalina, em que a perda de lignina deveria ser maior, isso não ocorreu.

Entretanto, com a extração alcalina foi possível remover 73% da lignina e após o branqueamento, foi obtido um material com 85,5% de celulose e apenas 6,5% de lignina residual.

5.2 Caracterização da lignina

A lignina original precipitada do licor negro da etapa de deslignificação do bagaço de cana e as ligninas depois de modificadas, tanto química como enzimaticamente foram analisadas em FTIR e o espectro comparativo dessas ligninas encontra-se na Figura 17.

Figura 17. FTIR de lignina original e após modificações.

O aumento da intensidade da banda na região de 1700 cm^{-1} correspondente às carbonilas indica a oxidação das amostras, principalmente a lignina oxidada por peróxido de hidrogênio. Entretanto, apresenta picos na região de 1510 cm^{-1} correspondente a anéis aromáticos, indicando que houve modificação (oxidação) e aparentemente não houve degradação acentuada da macromolécula.

A partir do gráfico normalizado, pôde-se fazer uma análise semi-quantitativa em relação ao grau de oxidação de cada lignina. Relacionando a absorção a 1700 cm^{-1} e a absorção em 1510 cm^{-1} , tem-se a relação carbonila/ anel para cada lignina. A Tabela 3 mostra essa relação.

Tabela 3. Relação carbonila/ anel por lignina.

Lignina	Abs. a 1510 cm⁻¹	Abs. a 1700 cm⁻¹	<u>Carbonila</u> <u>Anel</u>
Original	0,229	0,170	0,74
Oxidada por Lacase	0,248	0,203	0,82
Oxidada por Tirosinase	0,331	0,258	0,78
Oxidada por H₂O₂	0,349	0,348	1,00

A lignina oxidada por peróxido foi a mais oxidada, tendo uma relação 1:1 de intensidade de absorção de carbonila: intensidade de absorção do anel. A lignina oxidada por tirosinase tem a menor relação, com um valor próximo ao da lignina original, indicando que essa lignina foi a menos oxidada enquanto a lignina oxidada por lacase tem essa relação em um nível intermediário. Assim, tem-se a seguinte ordem para oxidação, da mais oxidada para a menos oxidada ou não oxidada:

Lignina Oxidada por H₂O₂ > Lignina oxidada por lacase > Lignina oxidada por
tirosinase > Lignina Original

As duas enzimas utilizadas apresentam mecanismos diferentes de oxidação. Observando as figura 6 e 7 (pag. 28), que apresentam estes mecanismos, seria esperada uma maior inserção de carbonilas pela enzima tirosinase, que apresenta a atividade catecolase, levando à formação de quinonas. Porém, os resultados obtidos mostram maior oxidação pela lacase. Tal fato pode ser explicado pela utilização da enzima tirosinase como extrato bruto, ou seja, no extrato de batatas, junto à enzima havia outros compostos fenólicos que estavam sendo oxidados, competindo com a oxidação da lignina, o que levou a uma menor eficiência desta enzima em relação à lacase comercial.

5.3 Síntese e caracterização do acetato de celulose

Realizou-se a acetilação de 10 g da polpa celulósica de bagaço de cana segundo a metodologia descrita por Muñiz, 2008, mesmo sendo esta metodologia otimizada para a acetilação de outro tipo de biomassa (bagaço de agave). Após a acetilação, o material foi caracterizado quanto à porcentagem de esterificação e por FTIR, confirmando a acetilação

e mostrando que a metodologia também é eficiente para essa biomassa. O material acetilado nessas condições foi denominado **MA I**.

O grau de esterificação foi determinado por volumetria, obtendo-se %acetilação = $26,2 \pm 0,08$, correspondendo a um grau de substituição (GS) = 1,77, o que caracteriza um diacetato. Como o processo utilizado na acetilação é o processo heterogêneo, é difícil obter um derivado de celulose uniformemente substituído por causa da diferença de acessibilidade dos grupos OH nas regiões cristalina e amorfa. As regiões amorfas da celulose são mais substituídas do que as regiões cristalinas. O produto será heterogêneo mesmo quando um grau médio de substituição for atingido (HEINZE, 2004; KOSAKA, 2007).

O acetato de celulose foi analisado por FTIR, e o espectro do acetato comparado ao da polpa celulósica antes da acetilação é mostrado na Figura 18. A evidência da acetilação se mostra pela presença de três importantes bandas das ligações éster: a 1750 cm^{-1} (C=O éster), 1380 cm^{-1} (ligação C-H e o grupo (-O(C=O)-(CH₃)) e em $1200\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ (-CO- vibrações do grupo acetil) (MARK, 1999) que não aparecem no espectro da polpa celulósica antes da acetilação.

Figura 18. FTIR do acetato de celulose (MA I) e polpa celulósica.

Após a acetilação, os grupamentos OH da cadeia celulósica são substituídos pelos grupamentos acetila, que se ligam ao anel piranosídico formando estruturas do tipo éster.

A substituição dos grupos OH foi evidenciada pela diminuição da banda em torno de 3300 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento do OH celulósico.

O deslocamento da banda de OH para próximo a 3600 cm^{-1} indica a existência de OH livre de ligação de hidrogênio, confirmando que o material final obtido é um diacetato, que ainda possui alguns grupos OH livres.

5.4 Síntese e caracterização das membranas

5.4.1 Parte I

Esta etapa foi realizada no laboratório de Análises Químicas da Facultad de Ciencias Químicas da Universidad Autónoma de Chihuahua.

Inicialmente, foi sintetizada uma membrana com o **MA I** em condições ambientes para teste. Verificando-se a eficiência da acetilação pela capacidade do material em formar membranas, foram sintetizadas novas membranas, já nas condições de temperatura e umidade controladas previamente determinadas: 35°C / 70%U.R. e também já adicionando as cargas de lignina.

5.4.1.1 Caracterização Estrutural:

MEV

A membrana sintetizada na condição proposta de temperatura e umidade relativa (35°C / 70% UR) e também a primeira membrana sintetizada, em condição ambiente, foram analisadas por MEV. As micrografias são apresentadas na Figura 19.

1. MA I Puro (35°C / 70% UR)

2. MA I Puro (Condições ambiente)

Figura 19. Micrografia de membranas em diferentes condições de síntese.

A – Superfície 1 (que fica em contato com o ar); **D** – Superfície 2 (que fica em contato com o vidro); **T** - Seção Transversal.

A membrana sintetizada em condições ambiente apresenta-se assimétrica, tendo um dos lados com alta porosidade e o outro, denso. Essas características levaram às sínteses na condição de 35°C/ 30% de umidade relativa, que foram as condições ambientais relatadas no site de meteorologia da cidade de Chihuahua para o dia de tal síntese. A Figura 20 mostra a micrografia da membrana sintetizada nessas condições.

1. MA I Puro (35°C / 30% UR)

Figura 20. Micrografia de membrana sintetizada a 35°C/ 30% u.r.

A – Superfície 1 (que fica em contato com o ar); **D** – Superfície 2 (que fica em contato com o vidro); **T** - Seção Transversal.

A membrana sintetizada em câmara de umidade e temperatura controladas, nas condições simulando as condições ambientais do dia da síntese, não reproduziu tais características.

As Figuras 21 e 22 apresentam as micrografias das membranas sintetizadas com o **MA I** compostas com as ligninas modificadas nas duas condições propostas de síntese. Sendo **A** – Superfície 1 (que fica em contato com o ar); **D** – Superfície 2 (que fica em contato com o vidro); **T** - Seção Transversal.

Para a síntese das membranas compostas utilizou-se a celulose de bagaço de cana acetilada **MA I** e as ligninas original e oxidadas tanto química quanto enzimaticamente, além de um carvão ativado obtido em outro projeto de pesquisa do grupo.

Para todas as condições, obtiveram-se membranas densas. A superfície 2 (que fica em contato com o vidro) da grande maioria das amostras apresenta muitas ranhuras e deformações, provavelmente copiadas da placa onde foram sintetizadas. Além disso, apresentam muitos pontos esbranquiçados, que são provavelmente material não dissolvido que se depositaram em maior concentração na parte inferior da membrana. A superfície 1 (que fica em contato com o ar) apresenta-se mais lisa e homogênea, apesar de algumas amostras também apresentarem esses aglomerados de material não dissolvido, porém, em menor quantidade.

Através das micrografias também foram determinadas a espessura para cada membrana, visto a grande variação desse parâmetro entre as membranas sintetizadas e sua importância, já que influencia o fluxo através delas. Os valores de espessura encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Espessura das membranas sintetizadas na Parte I.

	Membrana	Espessura (µm)
(35°C/ 70% u.r.)	MA I Puro	40
	MA I + Lignina Original	66,8
	MA I + Lignina Oxidada por H ₂ O ₂	70,5
	MA I + Lignina Oxidada por Lacase	40
	MA I + Lignina Oxidada por Tirosinase	89,4
	MA I + Carvão Ativo	28,2

1. MA I Puro (35°C/ 70% umid.)

2. MA I + lignina original (35°C/ 70% umid.)

3. MA I + lignina oxidada por H₂O₂ (35°C/ 70% umid.)

4. MA I + lignina oxidada por lacase (35°C/ 70% umid.)

5. MA I + lignina oxidada por tirosinase (35°C/ 70% umid.)

6. MA I + Carvão Ativo (35°C/ 70% umid.)

Figura 21. Micrografia de membranas com diferentes composições sintetizadas a 35°C/ 70% u.r.

7. MA I Puro (35°C/ 30% umid.)

8. MA I + lignina original (35°C/ 30% umid.)

9. MA I + lignina oxidada por H₂O₂ (35°C/ 30% umid.)

10. MA I + lignina oxidada por lacase (35°C/ 30% umid.)

11. MA I + lignina oxidada por tirosinase (35°C/ 30% umid.)

12. MA I + Carvão Ativo (35°C/ 30% umid.)

Figura 22. Micrografia de membranas com diferentes composições sintetizadas a 35°C/ 30% u.r.

DMA

O módulo de Young ou módulo de elasticidade é um parâmetro dinâmico mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido. É definido como a resistência de um material à deformação.

Obtém-se da razão entre a tensão (ou pressão) exercida e a deformação unitária sofrida pelo material (Equação 7). Isto é:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \rightarrow \quad E = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta l}{l_0}} \quad \rightarrow \quad E = \frac{F \cdot l_0}{A \cdot \Delta l} \quad (7)$$

onde (em unidades do SI):

E é o módulo de Young, medido em Pascal.

F é a força medida em Newton.

A é a área da secção através da qual é exercida a tensão, e mede-se em metros quadrados.

Δl é a variação do comprimento, medido em metros.

l_0 é o comprimento inicial medido em metros.

Os polímeros geralmente possuem módulo de elasticidade bem mais baixos, variando entre 0,007 e 4 GPa.

A diferença na magnitude do módulo de elasticidade dos metais, cerâmicas e polímeros é consequência dos diferentes tipos de ligação existentes nestes três tipos de materiais. Além disso, com o aumento da temperatura, o módulo de elasticidade diminui para praticamente todos os materiais, com exceção de alguns elastômeros.

A Tabela 5 mostra o esforço máximo (força máxima que o material suporta antes de se romper) e o Módulo de Young para cada uma das membranas sintetizadas, além dos dados para uma membrana sintetizada a 35°C/ 70% de umidade relativa, a partir de um triacetato de celulose (TAC) comercial.

Tabela 5. Propriedades Mecânicas das Membranas Sintetizadas.

	Membranas	Modulo de Young	Esforço Máximo
		(GPa)	(MPa)
35°C / 70% hum.	Triacetato de Celulose Comercial	0,74	46,3
	MA I Puro	2,00	47,8
	MA I + Lignina Original	1,00	49,1
	MA I + Lignina Oxidada por H ₂ O ₂	2,00	53,6
	MA I + Lignina Oxidada por Lacase	2,00	57,3
	MA I + Lignina Oxidada por Tirosinase	1,00	39,1
	MA I + Carvão Ativo	1,00	27,5

O módulo de elasticidade avalia a resistência do material à deformação elástica. É uma medida da sua rigidez. Quanto mais baixo o valor do Módulo, mais elástico é o comportamento do material quando sujeitos a solicitações mecânicas. Todas as membranas apresentaram valor de Modulo de Young maior que a membrana sintetizada a partir do triacetato comercial, indicando que são mais rígidas, podendo não resistir as altas pressões de fluxo usualmente aplicadas nos processos de separação utilizando membranas de acetato de celulose.

Entretanto, as membranas sintetizadas com o acetato de celulose proveniente do bagaço resistiram a um alto valor de Esforço Maximo, maiores até que o alcançado para a membrana de TAC comercial. A membrana composta com lignina original apresentou valor de Módulo de Young e Esforço Máximo bem próximo ao da membrana de TAC comercial.

A Figura 23 mostra o gráfico de Esforço – Deformação para a amostra de MA I puro, que tem as mesmas características das demais amostras.

Figura 23. Análise Dinâmico-Mecânica, gráfico de tensão por deformação.

Segundo Strathmann (2004), a curva de esforço-deformação apresentada para as amostras é característica de polímeros frágeis, com inclinação muito íngreme (indicando alta rigidez), e que se rompe após uma elongação bem curta. Alguns parâmetros que estão relacionados à fragilidade do polímero são a cristalinidade, a massa molecular e a temperatura de transição vítrea do material. Não foi objetivo do trabalho elucidar todas essas características, mas uma discussão sobre a T_g do material é feita a seguir com os resultados obtidos para a análise de DSC.

DSC

Para as membranas sintetizadas a 35°C/ 70% u.r., foram feitas análises de Calorimetria Diferencial Exploratória e, o termograma mostrado na Figura 24 mostra o termograma para a amostra MA I puro, entretanto, os termogramas para as outras amostras apresentam picos parecidos e nas mesmas regiões. Todos os termogramas apresentaram um pico endotérmico abaixo de 100°C, que pode ser atribuído a desidratação. Entretanto, esse pico endotérmico mascara a região de transição vítrea nessas amostras, que a literatura

descreve como 80°C para diacetato de celulose (HABERT et al., 2006). Como não foi realizada a segunda varredura dessas amostras, não foi possível observar com segurança a região de transição vítrea.

Figura 24. Termograma de DSC para amostra MA I puro.

Na tentativa de estimar o valor da Tg do material, foi feita a derivada dos valores do gráfico entre 50°C e 90°C. Pode-se perceber um pico, no gráfico da derivada, para todos os termogramas, variando entre 67°C e 72 °C, correspondendo a Tg das membranas.

5.4.1.2 Retenção de cobre

Após a caracterização estrutural, as membranas foram testadas quanto à capacidade de retenção de cobre. As membranas foram colocadas em uma solução de concentração conhecida de cobre (50 ppm) com agitação constante por 2 h e, determinou-se a porcentagem de retenção de cobre por análise em absorção atômica da concentração de cobre na solução inicial e final.

A Tabela 6 mostra os resultados da capacidade de retenção de cobre, para cada membrana, em % de retenção e em mg Cu²⁺ retido/ g lignina presente na fração da membrana utilizada.

Tabela 6. Capacidade de retenção de metais das membranas.

35°C / 70% hum.	Membranas	% Retenção	[mg Cu ²⁺ retido/ g lignina]
	MA I Puro	16,5	59,4
	MA I + lignina Original	15,0	49,5
	MA I + lignina Oxidada por H ₂ O ₂	18,3	60,7
	MA I + lignina Oxidada por Lacase	16,2	47,4
	MA I + lignina Oxidada por Tirosinase	13,9	44,1
	MA I + Carvão Ativo	12,1	41,9

As membranas foram capazes de reter em média de 15% do cobre em solução, o que corresponde a 50,5 mg Cu²⁺ retido/ g de lignina. Vale lembrar que a membrana preparada com o MA I puro contém uma quantidade significativa de lignina (6,5%) que está presente como lignina residual na polpa de celulose. Essa lignina residual também foi levada em conta para os cálculos de capacidade de retenção para todas as outras membranas. A membrana composta com lignina original, que apresentou as características mecânicas mais promissoras, apresentou também boa capacidade de remoção.

Não é possível afirmar qual das membranas possui melhor capacidade de retenção, pois o teste foi realizado sem replicatas, devido à pequena quantidade de material sintetizado. Entretanto, essas membranas possuem uma boa capacidade média de retenção, apesar de representarem apenas 1/3 da capacidade de retenção obtida para ligninas oxidadas provenientes de tratamento alcalino de bagaço de cana quando testadas em colunas de permeação (NAKANISHI, 2006). Essa diminuição da capacidade de retenção pode ser explicada pela imobilização da lignina na membrana pois, se as carbonilas e os hidróxidos se ligarem ao acetato, estes já não atuarão na quelação do metal. Nos testes realizados em coluna de permeação, a lignina estava em solução junto com o cobre, o que permitia maior contato e conseqüentemente, maior probabilidade da formação do quelato.

Considerando a massa atômica do Cu²⁺ como 63,5 g/mol e massa molecular de uma unidade fenilpropano (C₉) da lignina como 196 g/mol, aproximando para uma unidade G, com uma metoxila, e considerando o oxigênio eterificado e uma cadeia propílica de fórmula -C₃H₆O₂ pode-se determinar a retenção de cobre por unidade C₉ de lignina (NAKANISHI, 2006).

Considerando que cada grama de lignina corresponde a 5,18 mmol de C₉ e que cada grama de lignina retém em média 50,5 mg de Cu²⁺, ou seja, 0,795 mmol de Cu²⁺, tem-se a

relação de 6,5 unidades C₉ para cada íon cobre. Aproximadamente, essa relação é o que é proposto por Gonçalves (2005) na Figura 5 para a complexação de cobre por lignina. Esses valores são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Retenção de cobre por unidade C₉.

Membranas		[mol Cu ²⁺ retido/ unidade C ₉]
35°C / 70% hum.	MA I Puro	0,18
	MA I + lignina Original	0,15
	MA I + lignina Oxidada por H ₂ O ₂	0,19
	MA I + lignina Oxidada por Lacase	0,14
	MA I + lignina Oxidada por Tirosinase	0,13
	MA I + Carvão Ativo	0,13

5.4.1.3 Permeabilidade

As membranas sintetizadas a 35°C/ 70% u.r. foram testadas, para fluxo de água pura, em célula de fluxo contínuo, GE OSMONIC, que opera com fluxo tangencial.

Segundo a literatura, pode-se classificar o processo pela pressão utilizada e o fluxo obtido (MULDER, 1996) conforme a Tabela 8.

Tabela 8. Tabela de Processos (MULDER, 1996).

		Pressão (bar)	Fluxo (L/m ² . h.bar)
MF	Micro Filtração	0,1 a 2	> 50
UF	Ultra Filtração	1 a 5	10 a 50
NF	Nano Filtração	5 a 20	1,4 a 12
OI	Osmosis Inversa	10 a 100	0,05 a 1,4

A Tabela 9 mostra as pressões utilizadas, os fluxos obtidos e a classificação do processo para cada membrana sintetizada.

Tabela 9. Fluxo, Pressão e Classificação do Processo.

ID	Fluxo (L/h)	Pressão (bar)	Área de membrana (m ²)	L/m ² .h.bar	Processo por Pressão	Processo por fluxo
PURA	0,66	20,69	0,03	1,12	OI	OI
LIG. ORIGINAL	1,13	17,93	0,03	2,22	NF	NF
LIG. OX. H ₂ O ₂	0,94	16,55	0,03	1,99	NF	NF
LIG. OX. LACASE	1,40	8,28	0,03	5,92	NF	NF
LIG. OX. TIROSINASE	0,59	20,69	0,03	1,00	OI	OI
CARVÃO	1,13	11,03	0,03	3,60	NF	NF

As membranas resistiram a pressões de até 20 bar. Apresentaram fluxo baixo, mas dentro do esperado para processos de nanofiltração e osmose reversa.

Observando a Tabela 9, a membrana que apresentou melhor desempenho foi a membrana aditivada com lignina oxidada por lacase. Atingiu maior fluxo, necessitando a menor pressão. Quanto menor a pressão necessária para a operação de filtração, ou seja, menor resistência ao fluxo, menor os gastos referentes a energia no processo. Além disso, a membrana aditivada com lignina oxidada por lacase alcançou 16,2 % de retenção de cobre, um valor intermediário nos resultados de retenção, o que corresponde à relação feita quanto ao grau de oxidação, em que a lignina oxidada por lacase foi a intermediária, entre a lignina oxidada por peróxido e a lignina oxidada por tirosinase.

Sendo a espessura da membrana um outro fator que influencia o fluxo através da membrana, deve-se analisar a Tabela 9 junto à Tabela 4. O menor fluxo foi obtido para a membrana mais espessa (membrana aditivada com lignina oxidada por tirosinase, com espessura de 89,4µm). O fluxo aumenta conforme diminui a espessura. Isso só não é observado para a membrana de acetato de celulose de bagaço pura, que apresenta o segundo menor fluxo e espessura de 40µm, espessura igual a da membrana aditivada com lignina oxidada por lacase, que é a que apresenta maior fluxo. Assim, fica evidenciada a melhoria das propriedades da membrana quando aditivada com lignina.

5.4.2 Parte II

Esta etapa foi realizada nos laboratórios do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul. Nesta etapa, foram produzidas as seguintes membranas (Tabela 10):

Tabela 10. Composição das membranas produzidas.

Composição	Denominação
Triacetato Comercial	M0
MA I puro	M1
MA I + lignina original	M2
MA I + lignina oxidada por H ₂ O ₂	M3

A diferença destas membranas para as membranas sintetizadas na Parte I do trabalho esta no preparo da membrana e também pela forma como a lignina é adicionada. Nesta etapa as membranas foram sintetizadas pelo método de inversão de fase em banho de coagulação e a lignina foi adicionada dissolvida em NaOH.

5.4.2.1 Caracterização Estrutural

Essas membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises térmicas (TGA e DSC), além de terem sido analisadas quanto ao fluxo de vapor de água.

MEV

A Figura 25 mostra a micrografia das superfícies das membranas: S1, superfície que fica em contato com o ar e o banho de coagulação durante a síntese e S2, superfície que fica em contato com a placa de espalhamento durante a síntese, além da seção transversal, T.

M0 apresenta estrutura densa e uniforme, além de superfícies (S1 e S2) lisas. M1 apresenta estrutura similar a M0, com as superfícies lisas e a transversal densa e simétrica. Essa membrana apresenta alguns aglomerados que provavelmente são materiais não dissolvidos, mas ainda em menor proporção que a apresentada pelas membranas sintetizadas na Parte I do trabalho.

M2 apresenta características distintas de M0 e M1, apresentando alguns poros na superfície. Entretanto, ainda apresenta seção transversal aparentemente densa.

Já M3 apresenta superfície bem mais porosa que M2, apresentando alguns poros inclusive na seção transversal.

Esses poros formados nas membranas M2 e M3, que foram aditivadas com lignina, provavelmente estão relacionados ao fato de a lignina ter sido adicionada dissolvida em

NaOH, que deve ter influenciado na taxa de evaporação e fluxo de solvente e não solvente durante o banho de coagulação.

Figura 25. Micrografia eletrônica das diferentes membranas sintetizadas.

A Figura 26 apresenta as micrografias das seções transversais com ampliações de 3500 vezes.

Figura 26. Micrografia eletrônica das seções transversais das membranas sintetizadas.

TGA e DSC

As figuras 27 e 28 apresentam os termogramas da primeira e segunda varredura em DSC das membranas sintetizadas nesta etapa. Para M0, sintetizada a partir de um triacetato comercial, pode-se observar claramente três fenômenos: primeiro, uma mudança na linha base perto de 180°C, que caracteriza a região de transição vítrea, seguida por um pico exotérmico de cristalização do material, perto de 215°C e terminando com um pico endotérmico de fusão do material, perto de 290°C. Na segunda varredura, na qual foi removida a história térmica da amostra, é possível determinar mais precisamente a Tg, em 171,4°C e o pico endotérmico de fusão do material cristalizado durante o resfriamento, com máximo a 290°C.

As amostras M1 e M2 apresentam termogramas com características muito similares. Para ambas, observa-se um pico endotérmico perto de 120°C, que pode ser atribuído a liberação de ácido acético ainda presente nessas amostras. O ácido acético tem ponto de ebulição a 118°C, além de essas membranas apresentarem um forte odor desse ácido. Entretanto, esse pico endotérmico se sobrepõe à região da temperatura de transição

vítrea nessas amostras, que pode ser observada na segunda varredura de M1, na qual a T_g está em torno de 87°C , o que corrobora o resultado encontrado para o grau de substituição do material, visto que a literatura reporta a T_g de diacetato de celulose como 80°C (HABERT et al., 2006).

Ambas ainda apresentam um pico exotérmico de cristalização sobreposto por um pico endotérmico de fusão e/ou decomposição, entre 200 e 230°C . O ponto de fusão para o diacetato de celulose é 230°C (FILHO et al, 2008).

Para a amostra M2, a temperatura final da 1ª varredura foi maior que para M1, tendo ocorrido decomposição e perda de amostra pelo rompimento do cadinho, não sendo possível observar nenhum fenômeno na 2ª varredura.

Já para a amostra M3, que foi sintetizada com o material acetilado de bagaço de cana e aditivado com lignina oxidada, também é possível observar na segunda varredura, a T_g perto de 80°C , além do pico endotérmico de fusão. Essa amostra, dentre as produzidas oriundas de bagaço de cana, é a que apresenta melhor estabilidade térmica. Apresenta um pico de cristalização perto de 215°C e o pico endotérmico de fusão a uma temperatura maior que para M1 e M2 (perto de 245°C).

Figura 27. Termogramas de Calorimetria Diferencial Exploratória das membranas produzidas – 1ª varredura.

Figura 28. Termogramas de Calorimetria Diferencial Exploratória das membranas produzidas – 2ª varredura.

Observando o gráfico de perda de massa, pela análise termogravimétrica, apresentado na Figura 29, tem-se que a degradação do triacetato de celulose ocorre de forma unimodal quando se trata do material comercial e que a temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima, é 360,5°C.

Figura 29. Análise Termogravimétrica das membranas produzidas.

Dentre as membranas sintetizadas com o acetato de celulose de bagaço de cana, observa-se a maior estabilidade térmica em M3, a membrana aditivada com a lignina funcionalizada. Por outro lado, a membrana M2, aditivada com lignina original foi a que apresentou a menor estabilidade térmica.

Nos gráficos da derivada de perda de massa (dTG), mostrado na Figura 30, observa-se que as membranas M1, M2 e M3 apresentam dois ou mais picos de degradação.

O pico de maior amplitude, perto de 340°C, está relacionado a degradação do acetato. Já os picos menores, a temperaturas abaixo de 300°C são atribuídos a degradação da hemicelulose e lignina residual na celulose de bagaço, que também são acetilados durante a acetilação da celulose, e apresentam temperatura de decomposição nesta faixa. Segundo Meireles (2010), a temperatura de decomposição da hemicelulose acetilada é de 230°C. Segundo Shaikh (2009), xilanas acetiladas apresentam perda de massa a 220°C. Já a lignina se decompõe em temperaturas desde 190 até 900°C.

Figura 30. Primeira derivada do gráfico de Perda de Massa.

O acetato produzido a partir da celulose de bagaço de cana tem estabilidade térmica inferior a do material comercial. Certamente, pelos sucessivos tratamentos químicos e térmicos sofridos pela fibra desde o bagaço até a obtenção do acetato de celulose, estes

possuem menor massa molar e grau de polimerização, o que impacta na estabilidade térmica.

A adição da lignina oxidada aumenta a estabilidade térmica do material oriundo de bagaço, enquanto a lignina original diminui essa estabilidade. A partir da análise dos dados de dTG pode-se concluir que a lignina oxidada está funcionalizada com grupos químicos que interagem com a cadeia de acetato, possibilitando melhor estabilização térmica de seu compósito em comparação com o material com a lignina original.

Fluxo de vapor de água

A Figura 31 mostra a perda de peso em função do tempo para as membranas sintetizadas. 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 11.

Figura 31. Fluxo de vapor de água.

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

Tabela 11. Fluxo de vapor de água.

	Δm (mg)	α (mg/h)	Área (cm ²)	$J = \alpha \cdot 1/A$ (mg.h ⁻¹ .cm ⁻²)	L (μm)	JL (10 ⁻⁵ g.s ⁻¹ .cm ⁻² .μm)
M0	171,4	18,82	5,73	3,28	40	3,65
M1	166,2	17,94	5,73	3,13	68	5,91
M2	153,7	16,73	5,73	2,92	53	4,30
M3	173	18,71	5,73	3,26	53	4,81

Sendo: J o fluxo de vapor de água, L a espessura das membranas e JL o fluxo normalizado pela espessura.

Analisando-se os resultados da Tabela 11, pode-se perceber que a membrana M1 (produzida apenas com o acetato de celulose de bagaço) apresenta o maior fluxo de vapor de água. Isso pode ser atribuído ao caráter mais amorfo dessa membrana, representado pelo baixo valor de temperatura de fusão, como mostrado na análise de DSC. A membrana M2 (com lignina original) apresenta o menor valor de fluxo de vapor de água. Isso se deve ao fato de a lignina adicionada ser hidrofóbica, o que dificulta o fluxo de vapor de água. Entretanto, após a oxidação, com aumento da polaridade da molécula e eventuais rompimentos dos anéis, se torna mais hidrofílica, explicando assim o aumento do fluxo de vapor de água da M3. Ainda explicando o maior fluxo de M3, essa membrana apresenta morfologia porosa, como observado na microscopia eletrônica.

A membrana M0 (triacetato comercial) apresenta o menor fluxo. Por ser um triacetato, possui melhor empacotamento da cadeia e maior cristalinidade, o que dificulta o fluxo.

5.4.2.2 Retenção de cobre

O gráfico de retenção de cobre (mg de Cu²⁺ retido/g lignina) por tempo de ensaio, apresentado na Figura 32, mostra que mesmo após 5 horas de ensaio, não se atinge o estado estacionário, ou seja, uma constância indicando o máximo possível de retenção.

Figura 32. Retenção de cobre (mg de Cu²⁺ retido/g lignina) por tempo de ensaio (h).

Observa-se também que esses valores não são lineares com o tempo, indicando dificuldade de absorção e difusão através da membrana.

Ainda assim, pode-se observar que após 5 horas há um aumento na capacidade de retenção de cobre pelas membranas, chegando a 7 % de absorção para M1, 27,5 % para M2 e 35 % para M3. Vale ressaltar que essa porcentagem é em relação à concentração inicial de cobre na solução (10 ppm), que é diferente do valor para o ensaio feito na Parte I do trabalho (50 ppm).

Aqui, é possível visualizar o efeito da adição da lignina na membrana, que aumenta 3,5 vezes a capacidade de retenção de cobre e, ainda, o efeito da oxidação da lignina, que aumenta em mais 50 % essa capacidade de retenção em comparação à adição apenas da lignina original.

A Tabela 12 apresenta os valores de % de retenção e a retenção em mg de Cu²⁺ retido/ g lignina após 5 h de ensaio.

Tabela 12. Retenção de cobre.

	5 h de ensaio	
	% Retenção	[mg de Cu ²⁺ retido/g lignina]
M0	0	0,0
M1	7	3,0
M2	27,6	10,9
M3	35,1	16,6

5.4.2.3 Permeabilidade

Para o ensaio de permeabilidade, apenas as membranas M1, M2 e M3 foram testadas. As membranas foram cortadas na forma de discos, com raio de 2,75 cm, o que corresponde a uma área de $3,38 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. A pressão foi mantida constante a 10 bar.

O fluxo de água pura foi medido durante 90 min para cada uma das membranas. A membrana M1 não apresentou fluxo na pressão utilizada. Para as membranas M2 e M3, uma diminuição no fluxo foi observada, como mostra o gráfico da Figura 33. Essa diminuição está relacionada com a compactação da membrana pela pressão utilizada na operação (ARTHANAREESWARAN et al, 2004; MEIRELES et al, 2008).

Figura 33. Fluxo de água pura.

O fluxo foi estabilizado a 6,1 e 3,5 L/h.m² para M3 e M2 respectivamente. A diferença entre os fluxos de M2 e M3 é pouca, entretanto, a maior permeabilidade observada para M3 deve estar relacionada a sua estrutura porosa, mostrada nas micrografias eletrônicas. M1, que apresenta estrutura densa, não apresentou fluxo.

5.5 Comparação

As membranas sintetizadas nas Partes I e II do trabalho não foram sintetizadas apenas por metodologias diferentes, mas também com proporções diferentes de lignina e a incorporação da lignina também foi realizada de forma distinta. Portanto, não cabe uma comparação direta entre elas.

As membranas sintetizadas por inversão de fase em banho de coagulação (Parte II) têm maior proporção de lignina adicionada (2% em relação à massa de acetato, contra 1% das membranas sintetizadas por precipitação-evaporação, Parte I) e o teste de retenção foi realizado por 5 h (contra 2 h do teste realizado na Parte I), e ainda assim, elas apresentam apenas 30% da capacidade de retenção das membranas da Parte I. Isso pode ser explicado pelo fato de as membranas da Parte II apresentar estrutura porosa, ou seja, a solução de cobre permeia a membrana preferencialmente pelos poros, podendo não sempre haver lignina nesses pontos. Já as membranas da Parte I, além de densas, têm a lignina adicionada na forma não dissolvida, ficando aglomerada em pontos superficiais da membrana. Esse fato ajuda na retenção do metal quando as membranas são testadas sem pressão, como no teste realizado. Entretanto, para aplicações com fluxo e pressão, essas regiões com lignina podem servir de pontos de ruptura da membrana, sendo prejudiciais.

O importante é que a tendência da melhoria do material com a adição de lignina, principalmente oxidada, é observada nos dois casos.

Contudo, ainda é necessário um estudo da % ideal de lignina a ser adicionada à membrana, tanto para que continue melhorando as propriedades térmicas do material como para que alcance uma maior capacidade de retenção.

Deve-se ainda, explorar outras técnicas de síntese, principalmente no preparo de membranas anisotrópicas, em que há uma fina camada densa, que faria melhor retenção (como as membranas densas da Parte I) e uma camada porosa, que facilita o fluxo de permeado, possibilitando que seja aplicada ao tratamento de grandes quantidades de água.

6. Conclusão

Os tratamentos realizados no bagaço de cana para obtenção da polpa celulósica permitiram a obtenção de uma polpa com 85,5 % de celulose, 6,5 % de lignina residual e 3,6 % de hemicelulose residual.

Tanto a acetilação da polpa quanto a oxidação da lignina foram concretizadas, confirmadas pelas análises de FTIR. Essa técnica também permitiu uma análise semi-quantitativa da oxidação da lignina.

Foi possível sintetizar membranas a partir desse acetato de celulose de bagaço de cana, além de membranas aditivadas com lignina, por dois métodos diferentes de síntese.

A adição da lignina não dissolvida, apenas dispersa no solvente do acetato, como realizado na Parte I do trabalho, fez com que a membrana sintetizada apresentasse áreas onde há concentração de lignina, que podem servir de pontos de ruptura, quando aplicada a pressão durante a permeação.

A adição da lignina na forma dissolvida, como feito na Parte II do trabalho, proporcionou melhor dispersão da lignina na membrana, além de influenciar no caráter estrutural e, conseqüentemente, na permeabilidade da membrana.

A funcionalização da lignina proporcionou à membrana sintetizada na Parte II do trabalho:

- melhora na estabilidade térmica do material, como demonstrado pela análise de TGA, devido à melhor interação da lignina oxidada com a cadeia de acetato de celulose.
- aumento do fluxo de vapor de água quando comparado a membrana aditivada com a lignina original. Isso porque a lignina original é hidrofóbica, dificultando o fluxo de vapor de água, enquanto a lignina oxidada é mais hidrofílica, devido à maior polaridade da molécula.
- maior porosidade da membrana sintetizada, o que também contribuiu para o maior fluxo de vapor de água, além de maior permeabilidade quanto ao fluxo de água pura.
- como esperado, aumento da capacidade quelante da membrana. Em relação à membrana sintetizada apenas com o acetato de celulose de bagaço de cana esse aumento foi de 5 vezes, enquanto o aumento comparado a membrana aditivada com a lignina original foi 1,5 vezes.

Não foi possível estabelecer uma comparação segura entre as membranas sintetizadas na Parte I e Parte II do trabalho, mas ficando clara a influência do método e condições de síntese na morfologia das membranas.

Contudo, os resultados indicam que as membranas sintetizadas, principalmente as membranas aditivadas com lignina oxidada, são promissoras para o objetivo proposto.

Referências

- ANFPC, Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose. Relatório estatístico. ANFPC, 1995. Disponível em:
http://getinternet.ipea.gov.br/scripts/odwp032k.dll?t=bs&pr=ipea_pr_public&db=ipea_db_public&use=pb&disp=list&ss=NEW&arg=anfpc
- ANSELMO FILHO, P.; BADR, O. Biomass resources for energy in North-Eastern Brazil. **Applied Energy**, v. 77, p. 51-67, 2004.
- ARTHANAREESWARAN, G.; THANIKAIVELAN, P.; SRINIVASAN, K.; MOHAN, D.; RAJENDRAN, M. S. Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2153-2159, 2004.
- AVELLAR B.K.; GLASSER W.G. Steam-assisted biomass fractionation. I. Process considerations and economic evaluation. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 3, p. 205-218, 1998.
- BABCOCK, L. W., Method of producing fermentable sugars and alcohol from wood, U.S. Patent No.1855464, 1932.
- BALLINAS L.; TERRAZAS L.P.; GÓMEZ R.; MENDOZA M.; MANJARREZ L.; GONZÁLEZ G. Structural and performance variation of activated carbon-polymer films. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, p. 991-999, 2006.
- BIANCHI, M. L. **Branqueamento de polpas kraft com H₂O₂ e reação de oxidação de compostos modelos de ligninas catalisadas por polioxometalatos**. 1999. 104p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química/Departamento de Química Inorgânica - Universidade de Campinas, Campinas-SP, 1999.
- BURTON, S.G. Biocatalysis with polyphenol oxidase: a review. **Catalysis Today**, v. 22, p. 459-487, 1994.
- CALABRIA, G. M. M.; GONÇALVES, A. R. Oxidação enzimática da lignina utilizando a enzima polifenoloxidase extraída de batata. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA ENZIMÁTICA, 6., 2004, Rio de Janeiro. **Resumos**, p. 222.
- CERQUEIRA, D.A.; FILHO, G.R.; MEIRELES, C.S. Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetalation. **Carbohydrate Polymer**, v. 69, p. 579-582, 2007.
- CERQUEIRA, D.A.; FILHO, G.R.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; MEIRELES, C.S.; TOLEDO, L.C.; ZENI, M.; MELLO, K.; DUARTE, J. Characterization of cellulose triacetate membranes, produced from sugarcane bagasse, using PEG 600 as additive. **Polymer Bulletin**, v. 60, p. 397- 404, 2008.
- CERQUEIRA, D.A.; VALENTE, A.J.M.; FILHO, G.R.; BURROWS, H.D. Synthesis and properties of polyaniline-cellulose acetate blends: The use of sugarcane bagasse waste and the effect of the substitution degree. **Carbohydrate Polymer**, v. 78, p. 402-408, 2009.

COSTA, S. M. **Avaliação de um tratamento biológico com cepas de *Panus tigrinus* no bagaço de cana-de-açúcar que antecede a polpação química.** 1999. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena-SP, 1999.

COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Química inorgânica**, Rio de Janeiro: Livros técnicos e Científicos Editora, 1978.

D' ACUNZO, F.; BARRECA, A.M.; GALLI, C. Determination of the activity of laccase, and mediated oxidation of lignin model compound, in aqueous-organic mixed solvents. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 31, n. 1-3, p. 25-30, 2004.

DEY, T. K.; MISRA, B. M. Characteristic properties of a new select polymer for reverse osmosis application. **Journal Polymer Mater**, v. 16, p.13-21, 1999.

DE GYVES, J., SAN MIGUEL, E.R., Metal ion separations by supported liquid membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 6, p, 2182-2202, 1999.

EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. A.; SILLER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advance in cellulose ester performance and application. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 9, p. 1605-1688, 2001.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FILHO, G.R.; 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.

FILHO, G.R.; 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, 2008.

GOLDSTEIN, I. S. **Organic chemicals from biomass**. Boca Raton: CRC Press, 1981.

GONÇALVES, A. R.; URBANO, M. P.; COTRIM, A. R.; SILVA, F. T. Oxidation of Lignin- Containing Liquor from Acetosolv Pulping of Sugar-cane Bagasse, In: INTERNACIONAL SYMPOSIUM ON WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997. Montreal-Québec, Canadá. **Proceedings**, p.14.1-14.3.

GONÇALVES, A. R.; SOTO OVIEDO, M. A; COTRIM, A. R.; SILVA, F. T.; FERRAZ, A. Evaluation of Oxided Acetosolv Lignins as Chelating Agents, Biomass for Energy and Industry, In: EUROPEAN CONFERENCE AND TECHNOLOGY EXHIBITION, 10., 1998 a. Wurzburg, Alemanha. **Proceedings**, p.519-521.

GONÇALVES, A. R.; SOTO OVIEDO, M. A; COTRIM, A. R.; SILVA, F. T. Improvement of the Chelating Capacity of Sugarcane Bagasse Lignin through Oxidation with Polyphenoloxidase, In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOTECHNOLOGY IN THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 7., 1998b. Vancouver, Canadá. **Proceedings**, p.B171-B173.

GONÇALVES, A. R., LUZ, S. M.. Oxidation of Kraft lignin and liquor using oxygen and application in the removal of metals from aqueous solutions. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHERS WOOD COMPONENTS, 6., 1999. Guaratinguetá, SP, Brasil. **Program and Abstracts**, p.92.

GONÇALVES, A.R., BENAR, P., Hydroxymethylation and oxidation of Organosolv lignins and utilization of the products. **Bioresource Technology**, v. 79, n.2, p.103-111, 2001.

GONÇALVES, A.R.; BENAR, P.; COSTA, S.M.; RUZENE, D.S.; MORIYA, R.Y.; LUZ, S.M., FERRETI, L.P. Integrated process for use of pulps and lignins obtained from sugarcane bagasse and straw. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 121-124, p. 821-826, 2005.

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**, v. 32, n.6, p. 1500-1503, 2009.

GRÖNQVIST, S.; VIIKARI, L.; NIKU-PAAVOLA, M.; CANEVALI, C.; BUCHERT, J. Oxidation of milled wood lignin with laccase, tyrosinase and horseradish peroxidase. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.67, n.4, p. 489-494, 2005.

GUERRA, A. A. **Polimerização de lignina solúvel por Polifenoloxidasas e Peroxidase de Rabanete/H₂O₂**. 1998. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena-SP, 1998.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processo de Separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006.

HEINZE, T.; LIEBERT, T.; Chemical characteristics of cellulose acetate. **Macromolecular Symposia**, v. 208, p. 167-237, 2004.

HUANG, J.; MEAGHER, M.M. Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite filled silicone composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 192, p. 231-242, 2001.

ICIDCA, Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. **La Industria de los Derivados de la Caña de Azúcar**. Havana: ICIDCA 1988(apostila).

KHULBE, K. C.; HAMAD, F.; FENG, C.; MATSUURA, T.; KHAYETB, M. Study of the surface of the water treated cellulose acetate membrane by atomic force microscopy. **Desalination**, v. 256, p. 259-262, 2004.

KLEMM, D., PHILIPP, B., HEINZE, T., HEINZE, U. AND WAGENKNECHT, W., **Comprehensive Cellulose Chemistry: Functionalization of cellulose**. New York: Wiley-VCH Ed., 1998. v.2, p. 208-209.

KLOCK, U., MUÑIZ, G. I. B. **Química da Madeira** 2ª ed. Curitiba: FUPEP, 1998.

KOSAKA, P.M. **Aplicações e caracterização de ésteres de celulose**. 2007. 122p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2007.

LEWIN, M., GOLDSTEIN, I. S. **Wood structure and composition**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1991. p. 488.

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.

MARK, J. E.; **Polymer Data Handbook**, Oxford University Press Inc, 1999.

MARTÍN, C.; KLINKE, H. B.; THOMSEN, A. B. Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. **Enzyme and Microbial Technology**, v.40, p.426-432, 2007.

MASON, W. H., Process and apparatus for disintegration of wood and the like, U.S. Patent No.1578609, 1926, 1655618, 1928.

MATIOLI, C. S. ; FRIZZONE, J. ; PRES, F. C. Irrigação suplementar de cana-de-açúcar: modelo de análise de decisão para região norte do Estado de São Paulo. **STAB - Açúcar, álcool e subprodutos**, v. 17, p. 42-45, 1998.

MEIRELES, C.S. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados**. 2007. 65p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2007.

MEIRELES, C.S.; FILHO, G.R.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; CERQUEIRA, D.A.; ZENI, M.; MELLO, K.; LORENZI, S. Production and characterization of membranes of recycled waste materials: Cellulose acetate, obtained from sugarcane bagasse with polystyrene from plastics cups. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, n.8, p. 1443-1654, 2008.

MEIRELES, C.S; FILHO, G.R.; FERREIRA Jr, M.F.; CERQUEIRA, D.A.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; RIBEIRO, E.A.M.; POLLETO, P.; ZENI, M. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 954-961, 2010.

MINOR, J. L. Production of unbleached pulp. In: DENCE, C. W., REEVE, D. W. (eds) **Pulp Bleaching: Principles and Practice**. Atlanta: TAPPI Press., 1996. p. 363-377.

McDONOUGH, T. J.; The chemistry of organosolv delignification, **Tappi Journal, Atlanta**, v. 78, p. 186-193, 1993.

MOURA, R. M. B.; SILVA, F. T.; CARVALHO NETO, C. C.; COTRIN, E. L.; ROCHA, G.J.M.. **Avaliação do Poder Antioxidante do Resíduo das Reações de Sacarificação Enzimática do Bagaço de Cana**. Lorena: FTI, 1985. (NT - BIBA 85/08), Restrito, circulação interna.

MUÑIZ G.; MANJARREZ L.A; PARDO J., RAMÍREZ A., MUÑOZ V, BALLINAS L., SÁNCHEZ G. Filter development from low cost materials for arsenic removal from water. In: **Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America**. Interdisciplinary Book series: "Arsenic in the Environment". CRC Press/Balkema, v.1, p. 657-663, 2008. ISSN: 1876-6218.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2nd.ed. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publishers, USA, 1996.

NAKANISHI, S.C. **Avaliação da oxidação enzimática das ligninas de palha e de bagaço de cana e da interação enzima-lignina**, Relatório de IC, FAPESP, 2007.

NOBLE, R.D.; STERN, S.A. **Membrane separations technology: principles and applications**. Inglaterra: Elsevier, 1995.

OLIVEIRA, L.R.M. **Estudo de alternativas viáveis de pré-tratamento e hidrólise do bagaço e palha de cana-de-açúcar para obtenção de etanol a partir de celulose**. Relatório I, Doutorado Direto. FAPESP, 2008.

ORTIZ, I.; GALÁN, B.; IRABIEN, A. Kinetic Analysis of the simultaneous nondispersive extraction and back-extraction of chromium (VI). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n.4, p. 1369-1377, 1996.

OVEREND R.P.; CHORNET, E.; GASCOIGNE, J.A. Fractionation of Lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments [and discussion]. **Philosophical Transactions of the Royal Society: A**, v. 321, p. 523-536, 1987.

PARK, H.; MISRA, M.; DRZAL, L.; MOHANTY, A. "Green" nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: effect of eco-friendly triethyl citrate plasticizer. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 2281-2288, 2004.

PATURAU, J. M., **By-products of the cane sugar Industry** – an introduction to their industrial utilization, 3th ed. Amsterdam: Elsevier, 1989.

PECHAR, T.; TSAPATSIS, M.; MARAND, E.; DAVIS, R.; Preparation and characterization of a glassy fluorinated polyimide zeolite-mixed matrix membrane. **Desalination**, v. 146, p. 3-9, 2002.

QUINTANA G.; ROCHA G.; GONÇALVES A.; VELÁSQUEZ A. Evaluation of heavy metal removal by oxidised lignins in acid media from various sources. **BioResources**, v. 3, n.4, p. 1092-1102, 2008.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the pretreatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, n.6, p. 863-871, 2003.

ROCHA, G.J.M.. **Deslignificação de Bagaço de Cana de Açúcar Assistida por Oxigênio**. 2000. Tese (Doutorado em Físico-Química), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

RUNCANG, S.; TOMKINSON, F.; MAO, F.; SUN, X.. Physicochemical characterization of lignins from rice straw by hydrogen peroxide treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v.79, n.4, p.719-732. 2001.

SANJUÁN, R.; ANZALDO, J.; VARGAS, J.; PATT, R. Morphological and chemical composition of pith and fibers from mexican sugarcane bagasse. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 59, p. 447-450, 2001.

SANTOS, F.; CURVELO, A. A. S. Kraft Lignins in the Synthesis of Modified Novolac Resins. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHERS WOOD COMPONENTS, 6., 1999. Guaratinguetá, SP, Brasil. **Program and Abstracts**, p.16.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M.; GONÇALVES, A.; A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SEABRA, J. E. A. **Avaliação técnico-econômica de opções para o aproveitamento integral da biomassa de cana no Brasil**. 2008. 298p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008.

SHAIKH, H.M.; PANDARE, K.V.; NAIR, G.; VARMA, A.J. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicelluloses as plasticizer. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n.1, p. 23-29, 2009.

SILVA, F. T. **Obtenção de insumos químicos a partir do aproveitamento integral do bagaço de cana**. 1995. 106p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas-SP, 1995.

SILVA, F. T., PEREIRA, C. A., WILKINS, R. Studies of Crossing Parameters on the Release Rates of Diuron in Controlled - Release Formulations. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHERS WOOD COMPONENTS, 1993. Belo Horizonte, MG. **Program and Abstracts**, p. 94.

STEINMEIR, H. Acetate Manufacturing, Process and Technology. **Macromolecular Symposia**, v. 208, p. 49-60, 2004.

STRATHMANN, H. Ion-exchange membrane separation process, Elsevier, Amsterdam, The Neterlands, 2004.

SOTO OVIEDO, M.A. **Obtenção de Quelantes através da Oxidação Enzimática de Lignina de Bagaço de Cana**. 1998. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena-SP, 1998.

THIEBAUD, S.; BORREDON, M.E.; BAZIARD, G.; SENOCQ, F. Propierties of Wood Esterified by Fatty-Acid Chlorides. **Bioresource Technology**, v. 59, p. 103-107, 1997.

TORRES, E.; BUSTOS-JAIMES, I.; LE BORGNE, S. Potencial use of oxidative enzyme for the detoxification of organic pollutants. **Applied Catalysis by Environmental**, v. 46, n.1, p.1-15, 2003.

URAGAMI, T. In: **Membrane Science and Technology**. Osada, Y., Nakagawa, T., Eds.; New York: Marcel Dekker: New York, 1992.

VILLAR, J.C.; CAPEROS, A.; GARCIA-OCHOA, F. Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives. Nitrobenzene and copper oxide as oxidants. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 17, n.3, p. 259-285, 1997.

VILLAR, J.C.; CAPEROS, A.; GARCIA-OCHOA, F. Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant. **Wood Science and Technology**, v.35, n.3, p.245-255, 2001.

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. **Material Science and Engineering: C**, v. 20, n. 1-2, p. 93-100, 2002.

WEIL, J.; WESTAGATE, P.; KOHLMANN, K.; LADISCH, M.R. Cellulose pretreatments of lignocellulosic side-chains. **Enzyme and Microbial Technology**, v.16, p.1002-1004, 1994.

WÓJCIAK, A. influence of magnesium addition on hydrogen peroxide bleaching of the acid treated pinewood kraft pulp. **Eletronic Journal of Polish Agricultural Universities**, v.9, 2006.

YOSHIKAWA, M.; SHIMADA, H.; TSUBOUCHI, K.; KONDO, Y. Specialty polymeric membranes: 12. Pervaporation of benzene-cyclohexane mixtures through carbon graphite-nylon 6 composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 177, p. 49-53, 2000.

ZHANG, S.; JIAN, X.; DAI, Y. Preparation of sulfonated poly-(phthalazinone ether sulfone ketone) composite nanofiltration membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 246, p. 121-126, 2005.

ZHU, G.; CHUNG, T.; LOH, K. Activated carbon-filled cellulose acetate hollow-fiber membrane for cell immobilization and phenol degradation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 695-707, 2000.

Anexo I - Trabalhos apresentados em congresso

Citem 2010

VII Congresso Ibero-Americano de Ciência e Tecnologia de Membranas.

Sintra, Portugal. De 11 a 14 de abril de 2010.

Título: Utilização dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana para obtenção de membranas poliméricas compostas visando remoção de metais de efluentes.

MFMS 2010

The 3rd International Conference on Multi-Functional Materials and Structures

Jeonbuk Provincial Government, Jeonju, Korea. De 14 a 18 de setembro de 2010.

Título: Use of Lignocellulosic Components of Sugarcane Bagasse to Obtaining Polymeric Composite Membranes.

Trabalho Publicado pela AMR (Advanced Materials Research)

Disponível em: <http://www.scientific.net/AMR.123-125.1203>

II SBI

II Semana de Biotecnologia

Lorena, SP, Brasil. De 20 a 22 de outubro de 2010.

Título: Síntese de membrana a partir da celulose de bagaço de cana.

Trabalho submetido e aceito para publicação:

Revista: Desalination and Water Treatment

Título: Obtaining Polymeric Composite Membranes from Lignocellulosic Components of Sugarcane Bagasse for use in Wastewater Treatment.