

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Obtenção de Acetato de Celulose Proveniente do Bagaço de Cana-de-Açúcar e
Avaliação de Sua Aplicação em Sistemas de Difusão Controlada

Autora: Lisa Caroline Carvalho

Orientador: Prof^ª Dr^ª Marisa Masumi Beppu

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

Campinas - São Paulo

Junho de 2009

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

C253o Carvalho, Lisa Caroline
Obtenção de acetato de celulose proveniente do
bagaço de cana-de-açúcar e avaliação de sua aplicação
em sistemas de difusão controlada / Lisa Caroline
Carvalho. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Marisa Masumi Beppu.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Bagaço de cana. 2. Pré-tratamento. 3. Acetato de
celulose. 4. Adsorção química. 5. Difusão. I. Beppu,
Marisa Masumi. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Cellulose acetate production from sugarcane bagasse and
evaluation of its application in controlled diffusion
systems

Palavras-chave em Inglês: Sugarcane bagasse, Pretreatment, Cellulose
acetate, Chemical adsorption, Diffusion

Área de concentração: Engenharia de Processos

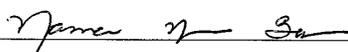
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Sônia Maria Malmonge, Ângela Maria Moraes

Data da defesa: 25/06/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

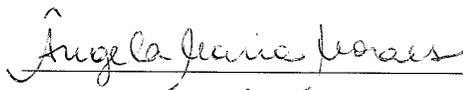
Dissertação de Mestrado defendida por Lisa Caroline Carvalho e aprovada em 25 de Junho de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profª. Dra. Marisa Masumi Beppu (Orientadora)



Profª. Dra. Sônia Maria Malmonge (titular)



Profª. Dra. Ângela Maria Moraes (titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia
Química.



Profª. Dra. Marisa Masumi Beppu (Orientadora)

DEDICATÓRIA

Ao maior e mais sábio dentre todos, DEUS, e aos meus pais, Valdir e Célia, por fornecerem a base de tudo: amor, apoio e amizade em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Foram muitos os que contribuíram para a realização deste trabalho. Espero me lembrar de todos. A vocês, minha eterna gratidão:

- Primeiramente a Deus, pela vida, repleta de saúde, alegrias e percalços que procurei transformar em aprendizado.
- A Prof^a Marisa Masumi Beppu, pela orientação profissional, pelo incentivo e por essa grande oportunidade, sempre acreditando e fazendo com que eu acreditasse na minha capacidade.
- Aos meus pais, Valdir e Célia, pelo amor, dedicação e suporte, SEMPRE, ao longo da minha vida; sem vocês, meu caminho teria sido muito mais árduo.
- Aos meus irmãos Júnior e Cláudia, minha sobrinha Bruna e toda minha família.
- Ao meu namorado Lucas, pela paciência e amor dedicados, em todo o tempo.
- A Prof^a. Ângela Maria Moraes pela participação nas bancas de qualificação e na defesa, bem como por sua valiosa contribuição para a melhoria deste trabalho.
- Ao Prof. Theo pela sua disposição em participar da banca na qualificação e, também, pela preciosa contribuição.
- A Prof^a Sônia Maria Malmonge pela disposição em participar da banca na defesa e pela contribuição valiosa na minha formação acadêmica desde a graduação.
- As grandes AMIGAS que conquistei e, espero levar por toda a vida: Sarita, Dani e Laura, pela amizade verdadeira, por todos os momentos felizes, pelo incentivo, pela imensa ajuda neste trabalho, sendo difícil mensurá-la. Certamente a presença de cada uma contribuiu para tornar minha passagem pela Unicamp muito mais feliz. Vocês fazem parte da minha vida.
- A todos aqueles que estão ou que passaram pelo LEQUIP: Rodrigo Vieira, Cassiano, Grínia, Rafael, Aline, Tiba, Raquel, Fernando Vasconcellos, Fernando Rosa, Wellington, Mariana Silva, Mariana Moraes, Eduardo, Vinicius, Rodrigo; em especial, Juliana, Melissa e Lucielen pela importante contribuição neste trabalho.

- Ao LEPFE pelas análises de HPLC, pelo bagaço de cana cedido e por ter me acolhido tão calorosamente.
- Ao Laboratório de Processamento de Polímeros (IQ), em especial Léia e Filipe, pelo empréstimo dos moinhos de facas.
- Ao Laboratório de Engenharia de Produtos e Processos em Biorrecursos, em especial a Andréa, pela ajuda na realização dos testes mecânicos.
- Ao LUC, especialmente à Kelly, pelas análises de MEV/EDX e DRX.
- Ao Celso pelas análises de TGA e DSC, sempre atendendo prontamente.
- A Unicamp por ter sido a porta de entrada para o que de mais precioso eu levarei para o resto da vida: grandes amizades e conhecimento, contribuindo de forma espetacular para meu crescimento pessoal e profissional.
- A CAPES pela bolsa cedida.

A todos que sempre me incentivaram, MUITO OBRIGADA!!!

EPÍGRAFE

“A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido. Não na vitória propriamente dita.”

(Mahatma Gandhi)

RESUMO

Atualmente, novas rotas de obtenção de polímeros naturais vêm sendo exploradas para as mais diversas finalidades, como forma alternativa aos polímeros provenientes do petróleo. A celulose, biopolímero mais abundante de todas as substâncias naturais, encontrado em diversos tipos de biomassa, com destaque para o bagaço de cana-de-açúcar, é constituída por grupos hidroxilas, com diferentes graus de reatividade. Vários métodos têm sido utilizados para extrair e modificar a celulose, sendo a modificação química fundamental para aumentar sua aplicabilidade, customizando sua funcionalidade. Neste trabalho, uma rota mais simplificada do que a existente na literatura foi sugerida para realizar a extração de celulose do bagaço de cana-de-açúcar. As etapas foram combinadas e otimizadas visando facilitar o *scale-up* para o nível industrial. A celulose foi obtida, inicialmente, através de um pré-tratamento químico seqüencial utilizando-se solução alcalina associada ao peróxido de hidrogênio. Nesta etapa foi avaliada a influência da moagem e remoção dos extrativos na obtenção da celulose. As caracterizações mostraram, qualitativamente, um comportamento muito semelhante em todas as amostras analisadas. Para o estudo, foi proposto um planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central, onde foi avaliada a influência do tempo de pré-tratamento (h), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e concentração de peróxido de hidrogênio (%) no rendimento de glicose. O bagaço pré-tratado foi caracterizado quanto ao teor de carboidratos e lignina total. A análise estatística mostrou que a maximização da celulose pode ser obtida no nível mínimo para a concentração de peróxido de hidrogênio e máximo para tempo e temperatura. Dentre as possíveis modificações químicas, foi realizada a acetilação da celulose, resultando em um acetato de celulose que demonstrou características filmogênicas. O acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar produz um filme denso e com características de barreira que podem ser usadas para diversas aplicações. Tal capacidade foi, por exemplo, comprovada ao aplicar o acetato obtido para recobrir membranas porosas de quitosana, evidenciando que o mesmo age como uma barreira à difusão tanto na adsorção quanto na liberação de íons de cobre a partir da membrana de quitosana (largamente conhecida na literatura como bom adsorvente).

Palavras-chave: Bagaço de cana-de-açúcar, pré-tratamento, acetato de celulose, propriedade de barreira.

ABSTRACT

Currently, new routes to produce natural polymers are being studied as an alternative to petroleum-based polymers, to be used in many applications. Cellulose is the most abundant of all natural polymers, containing hydroxyl groups with different reactivity. This natural compound is found in different types of biomass, such as sugarcane bagasse. Several methods have been studied to extract and modify cellulose. Chemical modification of cellulose is essential to customize its applicability. In this study, an easier route to extract cellulose from sugarcane bagasse was used. The steps were combined and improved aiming an easy scale-up of the process to industrial level. Initially, cellulose was obtained through a sequential chemical pretreatment using alkaline solution with hydrogen peroxide. In this stage, the influence of milling was also evaluated on the lipidic portion removal (called by several authors as “extractives”) to obtain cellulose. The performed characterizations indicated a very similar behavior in all samples analyzed. A 2^3 factorial design with triplicate at the central point was proposed. The influence of pre-treatment time (h), temperature ($^{\circ}\text{C}$) and hydrogen peroxide concentration (%) was evaluated over glucose yield. The statistical analysis showed that the maximization of the cellulose was obtained being worked with the minimum level of hydrogen peroxide and the maximum level of time and temperature. Among many possible chemical modifications, acetylation was performed on cellulose extracted resulting in a cellulose acetate that demonstrated filmogenic characteristics. The cellulose acetate obtained from sugarcane bagasse produce a dense and transparent film with barrier characteristics that can be used in several applications. This property was confirmed when applying the acetate to cover chitosan porous membranes. It acted as a diffusion barrier for adsorption and desorption of copper ions onto and from chitosan membrane (chitosan is known in the literature to be a good adsorbent of copper ions).

Keywords: Sugarcane bagasse, pretreatment, cellulose acetate, barrier property.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
CAPÍTULO 2	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Biopolímeros	4
2.2 Biomassa	6
2.3 Cana-de-açúcar	11
2.4 Bagaço de cana-de-açúcar	13
2.4.1 Composição química dos materiais lignocelulósicos	15
2.4.1.1 Celulose	15
2.4.1.2 Hemicelulose	19
2.4.1.3 Lignina	20
2.4.1.4 Outros componentes: Extrativos	22
2.5 Processos de separação dos constituintes do bagaço: pré-tratamento	23
2.5.1 Tipos de pré-tratamentos	24
2.5.1.1 Pré-tratamento alcalino associado ao peróxido de hidrogênio	26
2.6 Modificação química da celulose	28
2.6.1 Síntese do acetato de celulose: reação de esterificação	30
2.7 Comportamento de um polímero em solução	32
2.8 Sistema Modelo	35
CAPÍTULO 3	37
MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Materiais	37
3.2 Equipamentos	38
3.3 Procedimento experimental	38
3.3.1 Matéria-prima	41

3.3.1.1	Preparação do bagaço de cana-de-açúcar	41
3.3.1.2	Separação do material	41
3.4	Processo de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar	42
3.4.1	Processo seqüencial.....	42
3.4.1.1	Reações de pré-tratamento do processo seqüencial.....	42
3.4.2	Processo contínuo.....	43
3.4.2.1	Reações do pré-tratamento do processo contínuo	46
3.5	Síntese do acetato de celulose.....	47
3.6	Membrana de acetato de celulose.....	48
3.7	Recobrimento das membranas porosas de quitosana (testes de uso do acetato como barreira).....	49
3.8	Adsorção de cobre à quitosana	50
3.9	Dessorção de íons Cu (II)	51
3.10	Análise composicional do bagaço antes e após o pré-tratamento contínuo.....	51
3.10.1	Remoção dos extrativos	52
3.10.2	Teor de cinzas.....	52
3.10.3	Quantificação de carboidratos e lignina total	52
3.11	Caracterizações	53
3.11.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	54
3.11.2	Análises Térmicas	55
3.11.2.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	55
3.11.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	56
3.11.3	Difração de Raios-X (DRX)	56
3.11.4	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	57
3.11.5	Titulometria para Determinação do Grau de Substituição (GS)	58
3.11.6	Análise Morfológica de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de energia de Raios-X (MEV/EDX).....	58
3.11.7	Tração à ruptura e Alongamento	59
3.11.8	Gravimetria para determinação do Grau de Intumescimento (GI).....	60
CAPÍTULO 4		61
RESULTADOS E DISCUSSÃO		61
4.1	Pré-tratamento: processo seqüencial	61
4.1.2	Análise Termogravimétrica	65
4.1.3	Calorimetria Exploratória Diferencial	67
4.1.4	Difração de Raios-X.....	69

4.2 Análise composicional do bagaço: pré-tratamento contínuo	72
4.2.1 Pré-tratamento: processo contínuo – Planejamento Experimental Fatorial ...	73
4.2.1.1 Análise estatística do rendimento de glicana	74
4.3 Acetato de celulose	80
4.3.1 Determinação do grau de substituição	81
4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	83
4.3.3 Análise Termogravimétrica	85
4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial	87
4.5 Membrana de acetato de celulose	89
4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	92
4.5.3 Tração à ruptura e Alongamento	96
4.5.4 Grau de intumescimento	98
4.6 Recobrimento da quitosana com membrana de acetato de celulose	99
4.7 Adsorção de cobre na quitosana	100
4.8 Adsorção de cobre na quitosana com e sem o revestimento de acetato	100
4.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	103
4.8.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)	106
4.9 Dessorção de cobre	109
CAPÍTULO 5	112
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	112
5.1 Conclusões	112
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	112
CAPÍTULO 6	114
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Número de patentes de polímeros biodegradáveis (nível mundial) em função do ano de depósito (FELCONE, 2007).	5
Figura 2 - Oferta Interna de Energia no Brasil em 2006 (MME, 2006).	6
Figura 3 - Corte transversal da fibra de material lignocelulósico (OLIVÉRIO, 2007).	7
Figura 4 - Estrutura de uma parede celular de um material lignocelulósico (KLOCK <i>et al.</i> , 2005).	8
Figura 5 - Componentes obtidos da celulose (Adaptado de SCHUCHARDT, 2001).	9
Figura 6 - Componentes extraídos da hemicelulose (Adaptado de SCHUCHARDT, 2001).	10
Figura 7 - Componentes extraídos da Lignina (Adaptado de SCHUCHARDT, 2001).	10
Figura 8 - Bagaço de cana após extração do caldo.	14
Figura 9 - Composição química do bagaço de cana-de-açúcar.	14
Figura 10 - Formação da ligação glicosídica entre duas unidades de β -D-glicopiranoose, produzindo a celobiose, precursor da celulose (PÉREZ, 2004).	15
Figura 11 - Estrutura da cadeia linear de celulose formada por várias unidades consecutivas de celobiose evidenciando a ligação β -(1 \rightarrow 4) (SJÖSTRÖM, 1999).	16
Figura 12 - Ilustração esquemática das posições onde podem se formar pontes de hidrogênio nas moléculas de celulose (KLOCK <i>et al.</i> , 2005).	16
Figura 13 - Interação entre as moléculas de celulose, formando microfibrilas (KLOCK <i>et al.</i> , 2005).	18
Figura 14 - Regiões cristalinas da celulose, sendo (a) forma monoclínica, I_{β} e (b) triclínica, I_{α} (FENGEL, 1989).	19
Figura 15 - Monosacarídeos constituintes da hemicelulose, sendo (1) D-glicose, (2) D-galactose, (3) L-arabinose, (4) D-xilose, (5) D-manose, (6) 4-O-metilglicorônico, (7) L-ramnose (MARTINS, 2005).	20
Figura 16 - Segmento de um polímero de lignina (Organic Chemistry of Wood Components Laboratory, 2007).	21
Figura 17 - Estrutura dos alcoóis precursores da Lignina (HATFIELD, 2001)	22

Figura 18 – Inchamento e desorganização da fibra lignocelulósica promovido pelo processo de pré-tratamento (Adaptado de HSU, 1980).....	23
Figura 19 - Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose (HINTERSTOISSER, 2000).	28
Figura 20 - Estrutura molecular do acetato de celulose.....	31
Figura 21 - Mecanismo da reação de acetilação da celulose.....	31
Figura 22 - Fluxograma do desenvolvimento experimental.....	40
Figura 23 - Pré-tratamento: processo de extração seqüencial.	43
Figura 24 – Fluxograma do processo experimental de obtenção de celulose via pré-tratamento contínuo.....	47
Figura 25 – Processo de acetilação heterogênea do bagaço pré-tratado.....	48
Figura 26 - Processo de recobrimento da membrana porosa de quitosana com acetato de celulose.....	50
Figura 27 – Caracterizações realizadas nas amostras obtidas dos processos de: pré-tratamento seqüencial e contínuo, acetilação, formação das membranas de acetato de celulose e recobrimento da quitosana com acetato de celulose.....	54
Figura 28 – Espectros de FTIR: (A) bagaço <i>in natura</i> , (B) EXTR_PULV, (C) EXTR_NPULV, (D) NEXTR_PULV, (E) NEXTR_NPULV e (F) Celulose comercial.....	63
Figura 29 - Perda de massa (%) em função da temperatura para o bagaço <i>in natura</i> , amostras pré-tratadas e celulose comercial.	66
Figura 30 - Derivada primeira da curva de TGA em função da temperatura referente à Figura 29.....	66
Figura 31 - Curvas de DSC para o bagaço <i>in natura</i> , amostras pré-tratadas e celulose comercial.	68
Figura 32 - Difractogramas de raios- X: (a) bagaço <i>in natura</i> , (b) EXTR_PULV, (c) EXTR_NPULV, (d) NEXTR_PULV, (e) NEXTR_NPULV e (f) Celulose comercial.	70
Figura 33 - Rendimento de glicana, xilana e lignina total após hidrólise ácida para cada ensaio.....	75
Figura 34 - Diagrama de Pareto dos efeitos para o teor de glicana (%).	76
Figura 35 - Superfícies de resposta obtidas a partir do modelo com base no erro puro, sendo (a) temperatura/ tempo mantendo o peróxido no nível baixo, (b) temperatura/ peróxido, com tempo no nível alto e (c) tempo/ peróxido, com temperatura no nível alto.....	79

Figura 36 - Aspecto macroscópico do acetato de celulose obtido experimentalmente.	80
Figura 37 - Mecanismo de saponificação do acetato de celulose.	81
Figura 38 - Espectros de FTIR comparativos do bagaço pré-tratado (celulose) e do acetato de celulose, obtidos experimentalmente.	84
Figura 39 - Perda de massa (%) em função da temperatura para o acetato de celulose obtido experimentalmente.	86
Figura 40 - Derivada primeira da curva de TGA em função da temperatura referente à Figura 39.	86
Figura 41 - Curva de DSC do acetato de celulose obtido experimentalmente.	87
Figura 42 - Linha de base representativa para determinação da entalpia do acetato de celulose (BARUD <i>et al.</i> , 2008).	89
Figura 43 - Aspecto macroscópico da membrana de acetato de celulose obtida por solubilização em acetona segundo metodologia de ALUIGI <i>et al.</i> (2008).	90
Figura 44 – Aspecto macroscópico da membrana densa de acetato de celulose puro, obtida através de solubilização em clorofórmio. Fundo branco com escrito “transparente”.	91
Figura 45 - Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das membranas de acetato de celulose: (1.a, 1.b) puro, (2.a, 2b) aditivada de 18% de PEG e (3.a 3.b) aditivada de 36% de PEG. Sendo (1.a), (2.a) e (3.a) obtidas com aumento de 3000 x e (1.b), (2.b) e (3.b) obtidas com aumento de 10000 x.	93
Figura 46 - Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fratura das membranas de acetato de celulose: (1.a, 1.b) puro, (2.a, 2b) aditivada de 18% de PEG e (3.a 3.b) aditivada de 36% de PEG. Sendo (1.a), (2.a) e (3.a) obtidas com aumento de 5000 x e (1.b), (2.b) e (3.b) obtidas com aumento de 10000 x.	94
Figura 47 - Difractogramas raios-X das membranas de acetato de celulose.	95
Figura 48 - Tensão de ruptura média das membranas de acetato de celulose puro e contendo plastificante em diferentes concentrações.	96
Figura 49 – Alongamento médio das membranas de acetato de celulose puro e contendo plastificante em diferentes concentrações.	97
Figura 50 - Intumescimento médio dos filmes de acetato de celulose puro obtidos experimentalmente.	99
Figura 51 - Aspecto macroscópico das membranas porosas de quitosana (a) sem cobre e (b) com cobre.	100

Figura 52 – Aspecto macroscópico das membranas de quitosana após 66 h de adsorção em solução de sulfato de cobre: (a) recoberta e (b) sem recobrimento da membrana de acetato.	
☉ Estrutura causada pelo suporte usado para o recobrimento da quitosana.....	101
Figura 53 - Micrografias de superfície das membranas porosas de quitosana: (a.1/a.2/a.3/a.4) sem recobrimento e (b.1/b.2/b.3/b.4) com recobrimento da membrana de acetato de celulose, obtidas em aumento de: 500 x, 3000 x, 5000 x e 10000 x, respectivamente.	104
Figura 54 - Micrografias de fratura das membranas porosas de quitosana: (a.1/a.2/a.3) sem recobrimento e (b.1/b.2/b.3/b.4) com recobrimento da membrana de acetato de celulose, obtidas em aumento de: 500 x, 3000 x, 5000 x e 10000 x, respectivamente.	105
Figura 55 - Superfícies das membranas porosas de quitosana sem recobrimento, (a.1/a.2/a.3); e (b.1/b.2/b.3) com revestimento da membrana de acetato de celulose obtida experimentalmente, representando todas, respectivamente, a imagem gerada por elétron secundário, o mapeamento por EDX e o gráfico do mapeamento do cobre.	107
Figura 56 - Superfícies de fratura das membranas porosas de quitosana sem recobrimento, (a.1/a.2/a.3); e (b.1/b.2/b.3) com revestimento da membrana de acetato de celulose obtida experimentalmente, representando todas, respectivamente, a imagem gerada por elétron secundário, o mapeamento por EDX e o gráfico do mapeamento de cobre.....	108
Figura 57 – Aspecto macroscópico das membranas porosas de quitosana após 24 h de dessorção (a) sem e (b) com revestimento da membrana de acetato de celulose.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média da cana (COPERSUCAR, 2007).	11
Tabela 2 - Principais constituintes da cana (COPERSUCAR, 2007).....	12
Tabela 3 - Conteúdo de celulose em materiais lignocelulósicos (BUSCHOW <i>et al.</i> , 2001).	17
Tabela 4 - Técnicas de pré-tratamento do material lignocelulósico (SZCZODRAK, 1996).	25
Tabela 5 – Tipos de agentes oxidantes (adaptado de Silva, 2000).	27
Tabela 6 – Teor de grupos acetil, grau de substituição e campo de aplicação de acetato de celulose (BUSCHOW <i>et al.</i> , 2001).	30
Tabela 7 - Parâmetros de solubilidade de alguns solventes em (MPa ^{1/2}) (em ordem crescente de δ) (Adaptado de CANEVAROLO Jr., 2002).	34
Tabela 8 - Parâmetros de solubilidade para o acetato de celulose (AC).	35
Tabela 9 - Algumas características dos reagentes utilizados nos experimentos.....	37
Tabela 10 - Denominação das amostras obtidas pelo processo seqüencial.....	43
Tabela 11 - Faixa de valores estudados no planejamento experimental 2 ³ com solução alcalina associada ao peróxido de hidrogênio.	44
Tabela 12 - Valores das variáveis para cada ensaio.	45
Tabela 13 - Principais bandas de absorção no bagaço de cana-de-açúcar (VIEIRA <i>et al.</i> , 2007; SALIBA <i>et al.</i> , 2001; SUN, 2004; BILBA, 1996).	62
Tabela 14 - Valores da análise termogravimétrica para o bagaço <i>in natura</i> , amostras pré- tratadas e celulose comercial.	65
Tabela 15 - Teor (%) de cristalinidade do bagaço <i>in natura</i> , amostras pré-tratadas e celulose comercial.	71
Tabela 16 - Composição química do bagaço antes do pré-tratamento (<i>in natura</i>).....	72
Tabela 17 - Matriz de planejamento apresentando os rendimentos de glicana, xilana e lignina total após o pré-tratamento do bagaço.....	74
Tabela 18 - Análise dos efeitos principais e de interação para a glicana (%), com base no erro puro.	76

Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial 2^3 para o rendimento de glicana.	77
Tabela 20 - Valores do teste F para o teor de glicana (%).	78
Tabela 21 - Teor de grupos acetil do acetato de celulose obtido experimentalmente.	82
Tabela 22 - Principais bandas de absorção da celulose e do acetato de celulose encontradas na literatura.	85
Tabela 23 - Percentual de cobre adsorvido na quitosana com e sem o recobrimento do acetato de celulose.	101
Tabela 24 - Massa (mg) de íons cobre adsorvida por grama de quitosana.	102
Tabela 25 - Percentual de cobre desorvido da quitosana com e sem o revestimento pelo acetato de celulose.	110
Tabela 26 - Quantidade de cobre (mg) desorvido por grama de quitosana.	111

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente, governos e sociedades estão engajados em aumentar o uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis como alternativa aos plásticos convencionais derivados do petróleo, visando minimizar o impacto ambiental causado por esses. Dentro desse contexto, o bagaço de cana-de-açúcar vem sendo largamente usado na obtenção de diversos produtos químicos, dentre esses, derivados de celulose, como acetato de celulose.

O uso do bagaço apresenta vantagens, pois além de ser o maior resíduo agroindustrial da indústria sucroalcooleira, com uma produção de, aproximadamente, 280 kg/t de cana moída, possui baixo custo (OLIVÉRIO, 2005 e SUN *et al.*, 2004). Antes de qualquer transformação dos componentes primários do bagaço em produtos químicos, torna-se necessária a sua separação, que é realizada pelo processo denominado de pré-tratamento. A literatura relata que processos físicos, físico-químicos, químicos e biológicos têm sido usados no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos (SUN, 2002).

A celulose, biopolímero constituinte de cerca de 50% da biomassa, pode ser modificada com os mais variados grupos orgânicos e inorgânicos seguindo diversos padrões de substituição. As hidroxilas da celulose são o grupo mais reativo, podendo ser oxidadas, esterificadas ou eterificadas (BROWN JR., 1982). As duas principais vantagens recorrentes da modificação química da celulose são a obtenção de compostos que podem dar origem a materiais moldáveis em diversas formas, e a alteração significativa de suas propriedades físico-mecânicas, permitindo que os derivados da celulose possam ser aplicados em várias áreas, diferentemente da celulose não modificada.

O acetato de celulose é o mais importante derivado de celulose, sendo produzido a partir da acetilação do biopolímero em presença de anidrido acético, ácido acético glacial e ácido sulfúrico. (CERQUEIRA *et al.*, 2007). É usado, principalmente, em aplicações como membranas em processos de separação, filtração, incluindo diálise, hemodiálise e osmose reversa, visando estudar o processo de permeabilidade a diferentes íons (FILHO *et al.*,

2008; LOEB *et al.*, 1997; SAKAI, 1994). A produção de acetato de celulose é conhecida desde o século XIX e, segundo o Ministério da Fazenda, em 2005, foram produzidas, aproximadamente, onze mil toneladas ([http://www.cade.gov.br/plenario/Sessao_388/Pareceres/Parecerseae-2006-08012-008877 - Celanese_Corporation.PDF](http://www.cade.gov.br/plenario/Sessao_388/Pareceres/Parecerseae-2006-08012-008877-Celanese_Corporation.PDF), 2009). O grupo Rhodia, principal produtor, ocupou, em 2008, o 3º lugar na produção de fibra de acetato de celulose (http://www.rhodia.com.br/pt/our_company/businesses/acetow/index.tcm, 2009).

A permeabilidade de um soluto através de um filme indica a facilidade com que este migra de uma fase em contato com uma das faces do filme até a fase em contato com a outra face do filme. Um parâmetro determinante nas propriedades de barreira é a característica estrutural da matriz polimérica. Matrizes formadas por cadeias poliméricas lineares simples levam a um maior empacotamento e, conseqüentemente, a filmes com baixa permeabilidade, enquanto que cadeias poliméricas formadas por grupos laterais volumosos conduzem a uma matriz pouco empacotada (aumento de espaços livres) e a um aumento da permeabilidade (McHUGH, 1994 e ROBERTSON, 1993). O acetato de celulose consiste de um biopolímero de cadeia polimérica linear simples e, devido a isso, testes preliminares mostraram que este possui uma ótima capacidade de barreira à adsorção e liberação do íon de cobre no sistema-modelo (quitosana-cobre) escolhido para este trabalho. A quitosana, polissacarídeo biodegradável, bastante estudada pelo grupo de pesquisas do Laboratório de Engenharia e Química de Produtos (LEQUIP - UNICAMP) e conhecida como um excelente adsorvente de íons Cu (II) (VIEIRA, 2008), foi recoberta pela membrana de acetato de celulose para estudo da sua propriedade de barreira em sistema difusional.

Dentre as diversas aplicações para membranas de acetato de celulose encontradas na literatura, o estudo desenvolvido neste trabalho visa contribuir para aumentar esse campo, através da extração, modificação e aplicação da celulose obtida a partir do bagaço de cana, avaliando sua propriedade de barreira na permeabilidade (íons Cu(II) através do recobrimento de membranas porosas de quitosana adsorvidas desta espécie metálica).

1.1 Objetivos

O presente trabalho se propôs a estudar a obtenção, caracterização e verificar o potencial de aplicação do acetato de celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar. A aplicação almejada é como possível material de barreira, passível de ser usado no recobrimento de outros tipos de membrana (como, por exemplo, a de quitosana), promovendo maior funcionalidade na liberação ou adsorção controlada de substâncias.

Para tal, algumas etapas foram propostas:

- Estudo e otimização da obtenção da celulose do bagaço de cana através de pré-tratamento alcalino/oxidativo;
- Modificação química (reação de esterificação) da celulose obtida no item anterior;
- Verificação da capacidade de formação de filmes do acetato de celulose e caracterização química, morfológica e mecânica;
- Teste da propriedade de barreira do acetato de celulose através da adsorção e dessorção de íons Cu(II) nas membranas porosas de quitosana recobertas pelo biopolímero modificado obtido experimentalmente.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biopolímeros

Nos últimos anos, novas rotas de especialidades químicas vêm sendo exploradas como forma de substituição dos polímeros convencionais obtidos por precursores provenientes do petróleo em virtude do seu caráter não-renovável, associado ao impacto ambiental causado pelos processos de obtenção desses polímeros sintéticos, bem como pela disposição dos produtos finais.

Nesse contexto, os biopolímeros, uma classe de polímeros provenientes de fontes renováveis e naturais (MUZZARELLI, 1973), , apresentam-se como uma alternativa viável para combater a atual realidade do planeta e, futuramente, permitir que o desenvolvimento das atividades industriais continue e aconteça de forma sustentável. O uso de recursos e plásticos biodegradáveis é um dos meios para se alcançar esse objetivo, pois a propriedade de compostabilidade destes biopolímeros garante que, em presença de CO₂ e água, haverá degradação (SANCHEZ-GARCIA, 2007).

Os polímeros biodegradáveis vêm sendo cada vez mais estudados em busca de um material que associe as propriedades de durabilidade em uso e degradabilidade após o descarte. Estes materiais se constituem em compostos que devido à ação de microorganismos (fungos e bactérias) e macroorganismos serão degradados em compostos de baixa massa molar (FELCONE, 2007). Através da Figura 1, tem-se um panorama geral relacionado ao número de patentes de polímeros biodegradáveis (nível mundial) em função do ano de depósito.

Observa-se que houve um crescimento expressivo na quantidade de patentes relacionadas a polímeros biodegradáveis a partir da década de 90, em virtude da maior preocupação em matéria ambiental e da legislação presente em alguns países.

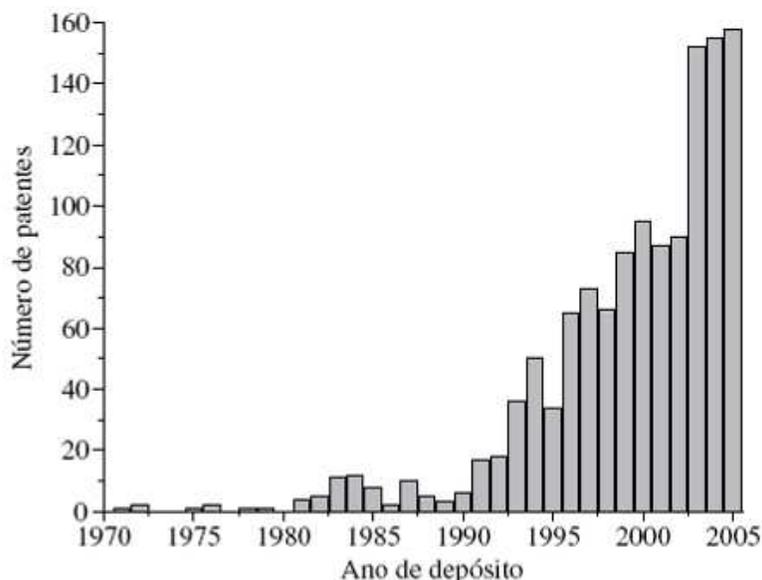


Figura 1- Número de patentes de polímeros biodegradáveis (nível mundial) em função do ano de depósito (FELCONE, 2007).

Dentre os biopolímeros encontram-se: celulose, amido, ésteres de amido, colágeno, viscose, acetato de celulose, polihidroxialcanoatos, ácido polilático, entre muitos outros (MEI, 2005). Muitos biopolímeros têm uma boa propriedade de formação de filmes, o que faz com que se tornem adequados para aplicações de alto desempenho tão bem quanto os polímeros de *commodities* (VAN, 2002).

A celulose é um biopolímero de cadeia polissacarídica, bioativo, que pode ser obtido da biomassa, sintetizada a partir de bactéria, tal como *Acetobacter*, e encontrada nas paredes de células de algas verdes, como *Valonia* e *Microdicyon* (DUMITRIU, 2005). Anualmente são disponibilizados cerca de 10 gigatoneladas de celulose no mundo todo (PRASHANTH, 2007).

O grande interesse no uso da biomassa está relacionado ao fato desta ser uma fonte de energia limpa e renovável, bem como à diversidade de produtos de maior valor agregado que se pode obter.

2.2 Biomassa

Biomassa é o material orgânico oriundo das plantas verdes pela reação entre CO_2 presente no ar, H_2O e luz solar, através da fotossíntese e inclui toda a vegetação terrestre e aquática, assim como todos os restos orgânicos.

A biomassa sempre foi uma importante fonte de energia para a humanidade e a tendência, de acordo com o atual cenário do petróleo é que essa importância cresça significativamente. Segundo o Balanço Energético Nacional (BNE) do Ministério de Minas e Energia (MME), em 2006, a Oferta Interna de Energia (OIE) proveniente de fontes renováveis (segundo a legenda da Figura 2, consistindo da energia hidráulica, lenha produtos da cana-de-açúcar e outras renováveis), no Brasil, foi cerca de 48%, conforme pode ser visto pela Figura 2. Os outros 52% restantes, vieram de fontes fósseis e outras fontes não renováveis. Dos 48%, 17% deveram-se aos produtos da cana de açúcar, 14% aos produtos da lenha, 14% à energia hidráulica e 3% a outras fontes renováveis.

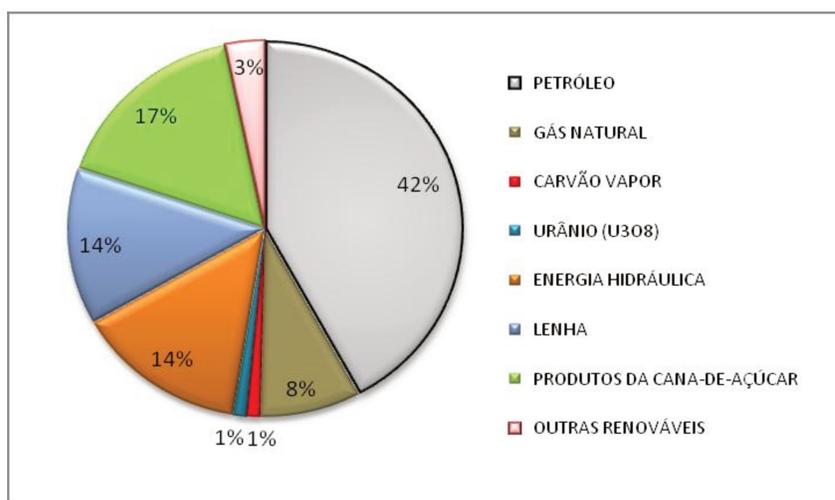


Figura 2 - Oferta Interna de Energia no Brasil em 2006 (MME, 2006).

Nos últimos dez anos, tem-se renovado o interesse em biomassa como fonte de energia no mundo todo. As principais razões que levam ao grande interesse pela biomassa estão relacionadas ao desenvolvimento sustentável do planeta, aonde os altos níveis de emissão de CO_2 e outros gases poluentes, como os óxidos de enxofre e nitrogênio

(MARIANO, 2001), provenientes de refinarias e indústrias petroquímicas, vêm promovendo diversas alterações climáticas. (McKENDRY, 2002).

Os quatro tipos principais de biomassa são:

- Plantas provenientes de materiais lenhosos,
- Plantas e gramas herbáceas,
- Plantas aquáticas e
- Restos orgânicos.

Além de ser renovável e contribuir para a redução da poluição, possui um enorme potencial de geração de energia elétrica. O Brasil consome, atualmente, cerca de 1.800.000 barris de petróleo por dia (90 milhões t/ano de petróleo). Considerando que 1 tonelada de biomassa equivale a aproximadamente 2,9 barris de petróleo (valor calorífico médio do petróleo = 10000 kcal/kg e da biomassa seca = 4000 kcal/kg), 225 milhões toneladas de biomassa anualmente seriam suficientes para suprir a demanda de petróleo. Sendo que o Brasil produz 21 bilhões de toneladas de biomassa anualmente, conclui-se que, somente, 1% desta quantidade seria necessária para abastecer a demanda energética (SCHUCHARDT, 2001).

As quantidades de celulose, hemicelulose, lignina e da extrativos (comumente denominada na literatura de “extrativos”) variam de acordo com a espécie da planta (McKENDRY, 2002).

A Figura 3 mostra um desenho simplificado do corte transversal de uma fibra de material lignocelulósico, representativo da biomassa, onde se pode observar como os seus constituintes primários encontram-se distribuídos.

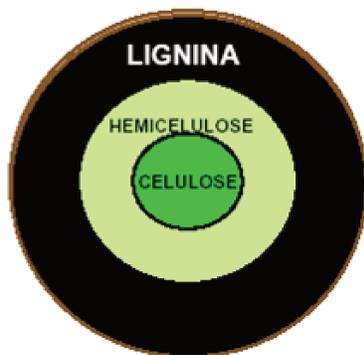


Figura 3 - Corte transversal da fibra de material lignocelulósico (OLIVÉRIO, 2007).

A Figura 4 ilustra, detalhadamente, a estrutura de uma parede celular de material lignocelulósico.

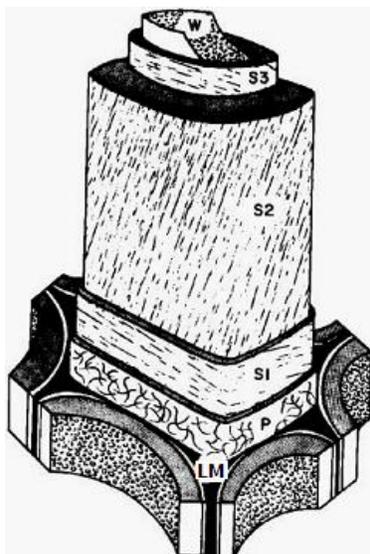


Figura 4 - Estrutura de uma parede celular de um material lignocelulósico (KLOCK *et al.*, 2005).

A estrutura da parede celular vegetal é subdividida em parede primária (P), parede secundária (S1, S2 e S3) e camada verrugosa (W). A celulose é considerada o componente estrutural, enquanto que as polioses e lignina são os componentes sub-estruturais. A lamela média (LM) é uma fina camada, com espessura entre 0,2 e 1,0 μm , altamente lignificada, com a propriedade de unir as células entre si formando os tecidos. A parede primária (P) é a primeira camada depositada durante o desenvolvimento da célula, com espessura variando entre 0,1 a 0,2 μm , contendo uma quantidade limitada de celulose, além de polioses, pectinas e proteínas imersas numa matriz de lignina. A parede secundária (S1, S2, e S3) é a camada espessa da célula, depositada sobre a parede primária da célula após seu crescimento superficial ter-se completado. Consiste de três camadas: externa (S1), média (S2) e interna (S3), que é definida como parede terciária (T). A camada S1, com espessura de 0,2 a 0,3 μm , assemelha-se mais à parede primária, pois é mais lignificada. As fibrilas de celulose se apresentam em orientação helicoidal suave. A camada S2 é a mais espessa da

parede celular, variando de 1 a 9 μm . A camada interna S3, denominada por alguns autores de parede terciária (T) por se apresentar diferente das camadas S3 de células parenquimáticas, apresenta uma concentração maior de substâncias não estruturais. A camada verrugosa (W) é uma membrana delgada e amorfa, localizada na superfície interna da camada S3 ou parede terciária (T), sendo característica em coníferas e folhosas. É constituída de material semelhante a lignina em conjunto com pequenas quantidades de hidratos de carbono e substâncias pécticas (KLOCK *et al.*, 2005, FENGEL, 1989).

A celulose e as hemiceluloses predominam na região da parede celular enquanto que a lignina se distribui por toda a estrutura, apresentando máxima concentração na lamela média. A distribuição da celulose, hemicelulose e lignina variam consideravelmente entre essas camadas (RABELO, 2007).

Antes de qualquer transformação dos componentes primários da biomassa, conforme citados no parágrafo acima, em produtos químicos, torna-se necessária a separação dos mesmos. Os processos que promovem essa separação são denominados de pré-tratamentos. A literatura traz diversos processos de pré-tratamento que promovem a separação da lignina, hemicelulose e celulose.

Com os constituintes principais da biomassa previamente separados, diversos compostos podem ser obtidos, através de diferentes processos químicos. As Figuras 5, 6 e 7 ilustram, simplificada, os componentes que podem ser obtidos a partir da celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente.

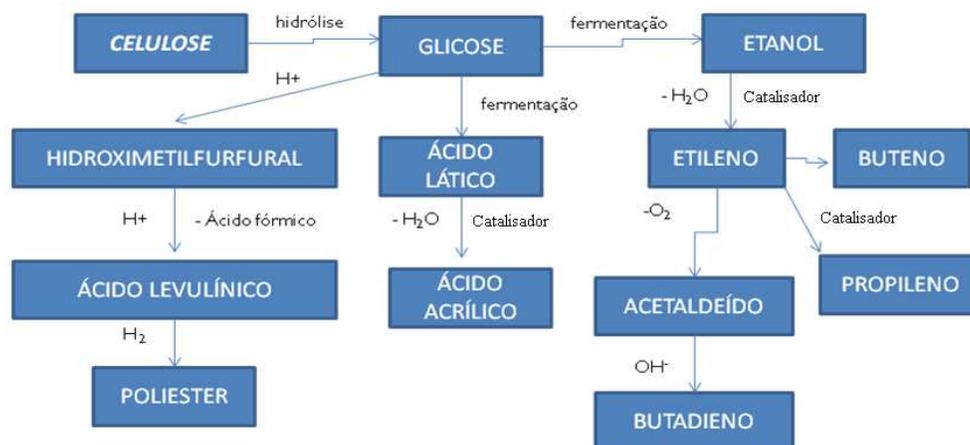


Figura 5 - Componentes obtidos da celulose (Adaptado de SCHUCHARDT, 2001).

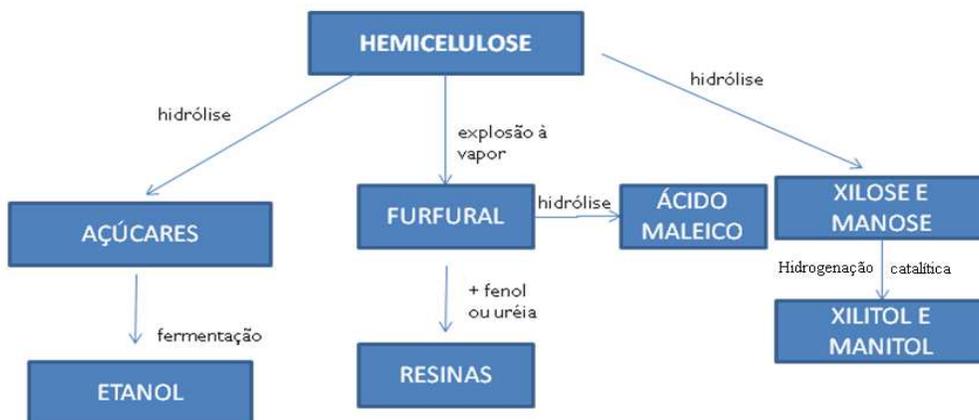


Figura 6 - Componentes extraídos da hemicelulose (Adaptado de SCHUCHARDT, 2001).

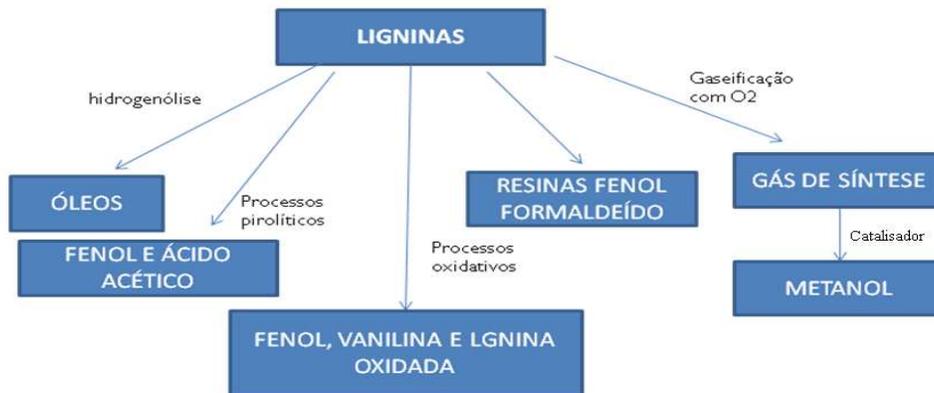


Figura 7 - Componentes extraídos da Lignina (Adaptado de SCHUCHARDT, 2001).

Uma atenção especial vem sendo dada aos resíduos da biomassa provenientes da cana-de-açúcar na indústria sucroalcooleira devido a sua disponibilidade crescente, visto a expansão da demanda por combustíveis menos poluentes e energias renováveis como as geradas pela biomassa, conforme citado. Dentro desse contexto, essa abundante biomassa brasileira será melhor tratada no item a seguir.

2.3 Cana-de-açúcar

A cana de açúcar é uma gramínea de origem asiática (LIMA, 1984) cuja existência data de cerca de seis mil anos A.C em regiões próximas à Índia (COPERSUCAR, 2007). O termo sânscrito *sarkara* deu origem a todas as versões da palavra açúcar nas línguas indo-européias: *sukkar* em árabe, *saccharum* em latim, *zucchero* em italiano *seker* em turco, *zucker* em alemão, *sugar* em inglês. O açúcar era tratado como uma especiaria exótica, sendo utilizado somente como tempero ou remédio durante a Antigüidade (COPERSUCAR, 2007).

A cana foi introduzida no Brasil na época colonial. Os primeiros exemplares vieram da Ilha da Madeira em 1502 (LIMA, 1984). A cana-de-açúcar é composta de um eixo principal (talo), raízes, folhas e inflorescências (FERNANDES, 1984). Dos constituintes da cana-de-açúcar, apenas o talo vem apresentando valor econômico por sua capacidade de acumulação de açúcares e produção de fibras. A sacarose é o principal componente da cana de açúcar. A Tabela 1 mostra a composição média da cana.

Tabela 1 - Composição média da cana (COPERSUCAR, 2007).

Composição	Teor (%)
Água	65 – 75
Açúcares	11 – 18
Fibras	8 – 14
Sólidos solúveis	12 – 23

A Tabela 2 mostra os principais constituintes da cana-de-açúcar subdivididos em tipos de açúcares, sais e proteínas.

Tabela 2 - Principais constituintes da cana (COPERSUCAR, 2007).

Constituintes	Sólidos solúveis (%)
Açúcares	75 a 93
Sacarose	70 a 91
Glicana	2 a 4
Frutose	2 a 4
Sais	3,0 a 5,0
De ácidos inorgânicos	1,5 a 4,5
De ácidos orgânicos	1,0 a 3,0
Proteínas	0,5 a 0,6
Amido	0,001 a 0,05
Gomas	0,3 a 0,6
Ceras e graxas	0,05 a 0,15
Corantes	3 a 5

Atualmente, a maior parte da cana é um híbrido da planta original com outras espécies da mesma família.

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar para a indústria de açúcar e álcool. Devido ao excedente, foi estimado que as usinas de açúcar e álcool podem liberar de 30 a 50% do bagaço produzido para usos alternativos (MARTIN *et al.*, 1999).

Dessa forma, o uso do bagaço de cana como matéria-prima para a produção de celulose e outros produtos de maior valor agregado vem aumentando consideravelmente nas últimas décadas, particularmente em países onde há pouca ou quase nenhuma disponibilidade de madeira, como Cuba, Índia e China (FERNANDEZ, 1996).

2.4 Bagaço de cana-de-açúcar

Os últimos anos têm presenciado um crescimento relacionado ao aperfeiçoamento da utilização dos resíduos agroindustriais (PANDEY *et al.*, 2000).

Dentro deste contexto, destaca-se o bagaço da cana de açúcar. O aumento do investimento dos setores públicos e privados na produção de álcool proporcionou um aumento na área de cana cultivada, trazendo como consequência, um crescimento na quantidade dos resíduos agroindustriais (SILVA, 2007).

Muitos processos e produtos têm feito uso deste resíduo agroindustrial como matéria-prima, devido, além da grande quantidade produzida, às suas características físico-químicas.

Entre as aplicações, destaca-se principalmente, seu uso como combustível nas caldeiras das usinas para geração do vapor para alimentação da fábrica de açúcar e a geração de energia elétrica. Somadas a essas duas principais finalidades, o bagaço encontra utilidade na produção de polpa e papel, aglomerados e chapas semelhantes à madeira, em ração animal, na obtenção de produtos químicos, na produção de enzimas, entre muitas outras aplicações.

O bagaço é o maior resíduo agroindustrial da indústria da cana de açúcar, com uma produção de, aproximadamente, 280 kg/t de cana moída. Estima-se que sejam produzidos cerca de 54 milhões de toneladas de bagaço seco anualmente em todo o mundo.

O bagaço é uma mistura morfológica heterogênea, consistindo do resíduo fibroso obtido do talo da cana de açúcar após os processos de trituração, moagem e extração do suco, e de outros elementos estruturais, tais como vasos, parênquimas e células epiteliais (SUN *et al.*, 2004).

Estimou-se, em 2008, a produção de 140 milhões de toneladas de bagaço, segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) (<http://www.conab.gov.br/conabweb/>).

A Figura 8 ilustra o bagaço após a extração do caldo.



Figura 8 - Bagaço de cana após extração do caldo.

A composição química do bagaço seco consiste da celulose, hemicelulose e lignina somada a uma pequena quantidade de minerais, ceras e outros componentes, denominados extrativos, conforme mostra a Figura 9 (PANDEY, 2000; SUN, 2004 e RABELO, 2007).

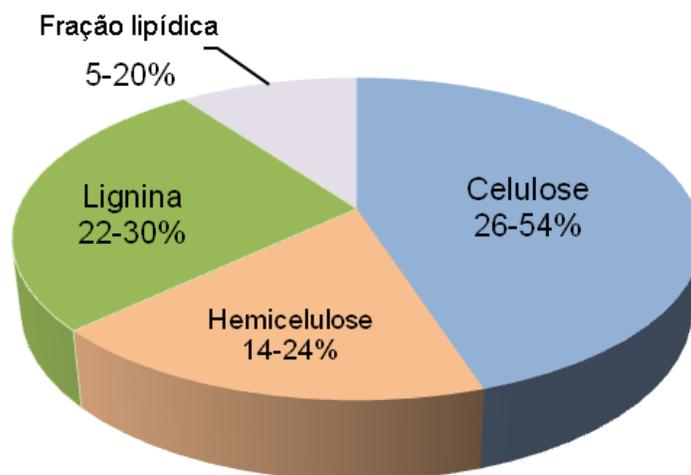


Figura 9 - Composição química do bagaço de cana-de-açúcar.

2.4.1 Composição química dos materiais lignocelulósicos

2.4.1.1 Celulose

A celulose é um polímero natural linear sindiotático, cuja unidade monomérica D-glicose, é unida, sucessivamente, através de ligações glicosídicas numa configuração *beta* entre os carbonos 1 e 4 formando a β -(1-4) (β -D-glicana) de cadeia longa. Cada unidade de β -D-glicopirranose dentro da cadeia de celulose consiste de três grupos hidroxil, sendo dois secundários e um primário (BUSCHOW *et al.*, 2001).

A celobiose é definida como unidade conformacional mínima da celulose, conforme ilustração da Figura 10, enquanto a glicose representa somente a unidade fundamental das cadeias do homopolímero.

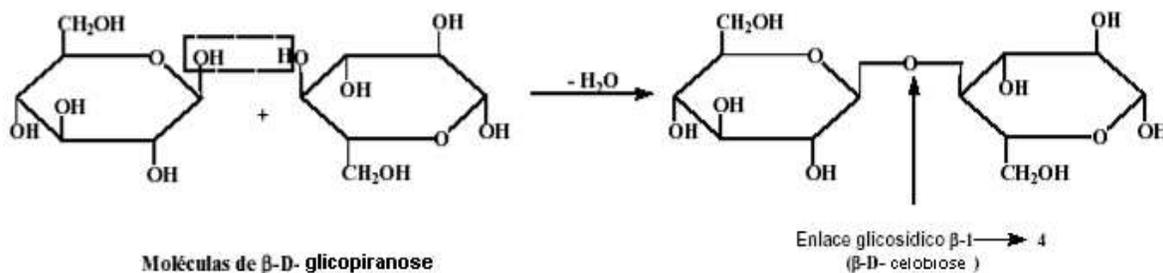


Figura 10 - Formação da ligação glicosídica entre duas unidades de β -D-glicopirranose, produzindo a celobiose, precursor da celulose (PÉREZ, 2004).

Durante a biossíntese, diversas cadeias de celulose são sintetizadas simultaneamente e de forma ordenada, através da união de várias unidades de celobiose, conforme indicado na Figura 11, buscando um arranjo molecular que confira maior estabilidade ao agregado e, conseqüentemente, menor energia potencial (MARTINS, 2005).

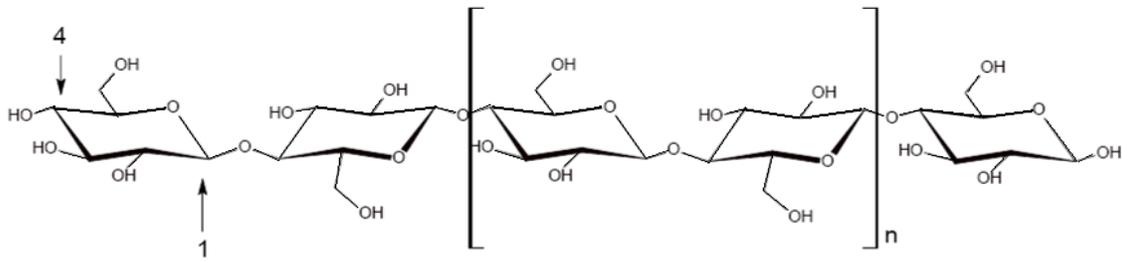


Figura 11 - Estrutura da cadeia linear de celulose formada por várias unidades consecutivas de celobiose evidenciando a ligação β -(1 \rightarrow 4) (SJÖSTRÖM, 1999).

A fibra de celulose é constituída de 55 – 75% e 25 – 45%, de regiões cristalinas e amorfas, respectivamente. Os grupos hidroxilas localizados na região amorfa são altamente acessíveis e prontamente reativos, enquanto que estes, na região cristalina, apresentam um comportamento de não acessibilidade para moléculas reativas.

Esses grupos são responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose, sendo capazes de formar dois tipos de pontes de hidrogênio, em função do seu posicionamento na unidade glicosídica. Existem pontes de hidrogênio entre grupos OH de unidades glicosídicas adjacentes da mesma molécula de celulose, que são ligações intramoleculares, responsáveis por certa rigidez das cadeias unitárias. Também ocorrem ligações entre grupos OH de moléculas adjacentes de celulose, constituindo as chamadas ligações intermoleculares, estas ligações são responsáveis pela formação das estruturas supramoleculares e são apresentadas. Os feixes de cadeias moleculares são unidas por pontes de hidrogênio (forças de Van der Waals) intermoleculares (KLOCK *et al.*, 2005). A Figura 12 mostra os locais de formação das pontes de hidrogênio nas moléculas.

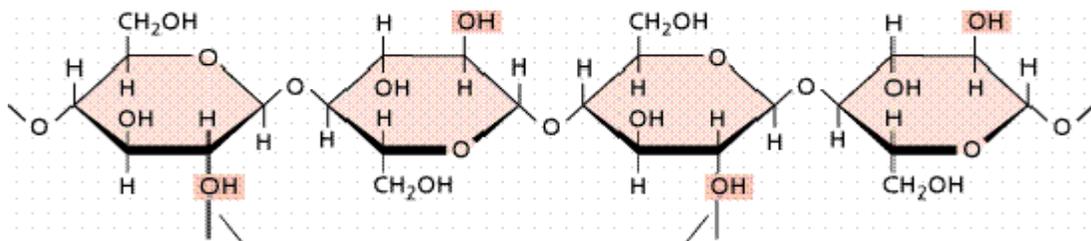


Figura 12 - Ilustração esquemática das posições onde podem se formar pontes de hidrogênio nas moléculas de celulose (KLOCK *et al.*, 2005).

Dessa forma, o arranjo é compacto, e as regiões cristalinas, consequência do grande número de ligações, resultam da forte interação entre as moléculas de celulose, fazendo com que os grupos hidroxilas presentes nesta região não estejam acessíveis para reagir.

A natureza altamente cristalina da celulose fornece resistência, rigidez e baixa solubilidade para solventes, o que a torna um excelente material estrutural. Devido a sua alta reatividade em temperaturas elevadas, a celulose inicia sua decomposição térmica dentre 150 – 180°C, finalizando este processo em temperatura acima de 350°C. A fusão dos cristais da celulose ocorre em temperatura em torno de 300°C (BUSCHOW *et al.*, 2001). A celulose é o material orgânico mais abundante, renovável e biodegradável no mundo. Encontra-se distribuída em árvores, arbustos e gramas. A Tabela 3 mostra o conteúdo de celulose em diversos materiais lignocelulósicos.

Tabela 3 - Conteúdo de celulose em materiais lignocelulósicos (BUSCHOW *et al.*, 2001).

Material de origem	Conteúdo de celulose (%)
Bagaço de cana	35-45
Bambu	40-55
Algodão	90-99
Linho	70-75
Cânhamo	75-80
Juta	60-65
Paina	70-75
Arbusto	70-75
Palha	40-50
Madeira	40-50

De acordo com a Tabela 3, o bagaço de cana juntamente com o bambu, palha e a madeira, são os materiais lignocelulósicos com menor teor de celulose se comparado ao restante apresentado.

O arranjo conformacional e as cadeias da celulose são ideais para a formação de estrutura de fibras, nas quais, feixes de moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas onde regiões altamente ordenadas (cristalinas) se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas). As microfibrilas constroem fibrilas e estas constroem as fibras celulósicas, que se encontram rodeadas numa matriz de lignina e hemicelulose, conforme ilustração da Figura 13. Como consequência dessa estrutura fibrosa a celulose possui alta resistência à tração e é insolúvel na maioria dos solventes (KLOCK *et al.*, 2005).

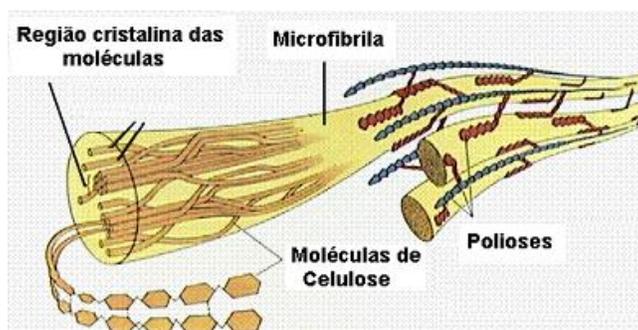


Figura 13 - Interação entre as moléculas de celulose, formando microfibrilas (KLOCK *et al.*, 2005)

Como resultado do arranjo conformacional e das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, a macroestrutura da celulose apresenta-se basicamente como fibras compostas de domínios amorfos e cristalinos. O rompimento da ligação de hidrogênio resulta em alterações na cristalinidade do polímero (SIHTOLA, 1975). São conhecidas quatro diferentes formas polimórficas de celulose, denominadas I, II, III e IV. Isto ocorre em virtude dos possíveis arranjos de suas cadeias. A diferença entre estas várias formas de celulose corresponde basicamente à forma da cela unitária e suas respectivas dimensões (SEGAL, 1954).

A região cristalina da celulose nativa, I, apresenta duas formas alomórficas, celulose I_{α} e I_{β} (Figura 14), sendo, esta última, monoclínica e termodinamicamente mais estável. As interações de hidrogênio que ocorrem em cada forma alomórfica são diferentes

resultando em uma macroestrutura com diferentes propriedades físico-mecânicas (ÅKERHOLM, 2004).

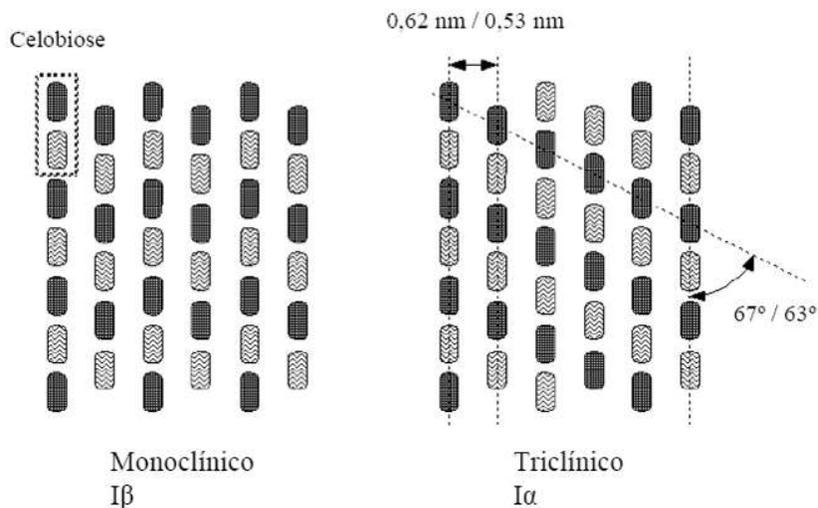


Figura 14 - Regiões cristalinas da celulose, sendo (a) forma monoclinica, I_β e (b) triclinica, I_α (FENGEL, 1989).

Embora a celulose seja um polímero abundante e renovável, correspondendo a cerca de 50% da biomassa existente (SIHTOLA, 1975), o seu uso industrial é relativamente limitado, pois existem dificuldades em combinar este biopolímero com precursores orgânicos ou inorgânicos (CZAMECKI, 1980).

2.4.1.2 Hemicelulose

As hemiceluloses, também conhecidas como polioses, podem ser caracterizadas como uma família de polissacarídeos não-celulósicos, constituídos por monossacarídeos de 5 átomos de carbono (pentoses), sendo conhecidas como pentosanas. São heteropolissacarídeos, cujos principais açúcares constituintes são, em ordem decrescente de abundância, xilose, galactose e manose, com menores quantidades de ramnose, arabinose, ácido 4-*O*-metilglicurônico, ácido D-glucurônico e ácido D-galacturônico, conforme ilustra a Figura 15 (COTRIM, 1985).

As hemiceluloses são estruturalmente mais parecidas com a celulose do que com a lignina e são depositadas na parede celular num estágio anterior à lignificação. A fácil

interação das ramificações e cadeias laterais com a celulose promove estabilidade e flexibilidade à hemicelulose (MARTINS, 2005).

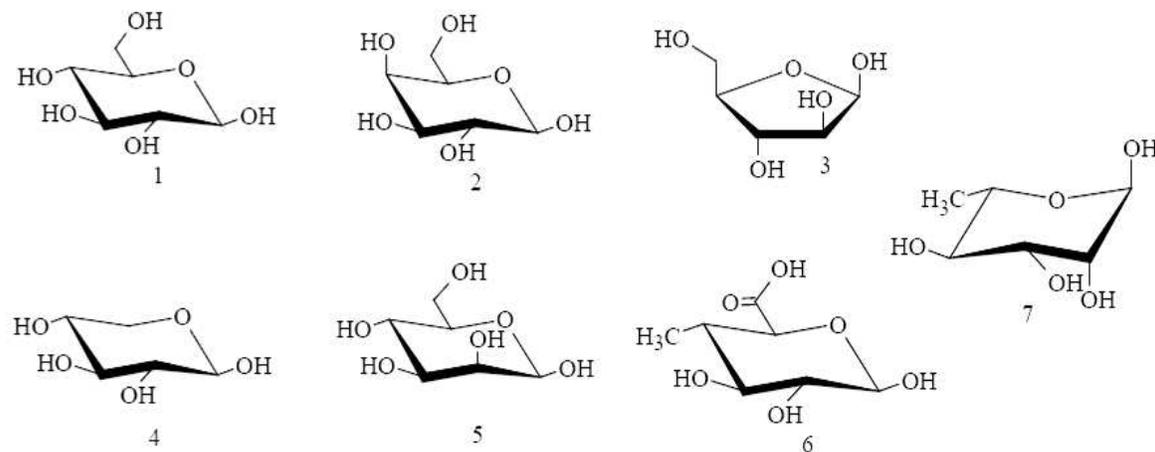


Figura 15 - Monosacarídeos constituintes da hemicelulose, sendo (1) D-glicose, (2) D-galactose, (3) L-arabinose, (4) D-xilose, (5) D-manose, (6) 4-O-metilglicorônico, (7) L-ramnose (MARTINS, 2005).

As hemiceluloses apresentam-se na forma de homopolímeros como, por exemplo, a xilana, formada por xilanas ou heteropolímeros como, por exemplo, a glico-manana formada por glicana e manose (RABELO, 2007). As hemiceluloses se encontram no bagaço de cana-de-açúcar na proporção de 25 a 27% e quando sofrem hidrólise ácida podem ser decompostas em xilana, arabinose, ácido urônico e furfural (PATURAU, 1989). A xilana é o principal açúcar encontrado nas hemiceluloses do bagaço (FENGEL, 1989).

2.4.1.3 Lignina

A lignina é um polímero multifuncional natural, a qual devido a características como, material adesivo, agente de enrijecimento, barreira contra degradação enzimática e/ou microbiana da parede celular, tem potencial para ser desenvolvido como principal matéria-prima industrial para diversas aplicações (MARTINS, 2005; SINGH, 2005). Atualmente, estima-se uma taxa de biossíntese anual de lignina de cerca de 20 gigatoneladas (BUSCHOW *et al.*, 2001).

A lignina é um polímero amorfo, com estrutura tridimensional bastante complexa, conforme ilustração da Figura 16.

A proporção entre estes monômeros variam de acordo com a espécie vegetal. A propriedade física mais importante da lignina é a sua rigidez, que além de conferir estrutura ao tecido da planta, previne o colapso dos elementos condutores de água (MARTINS, 2005).

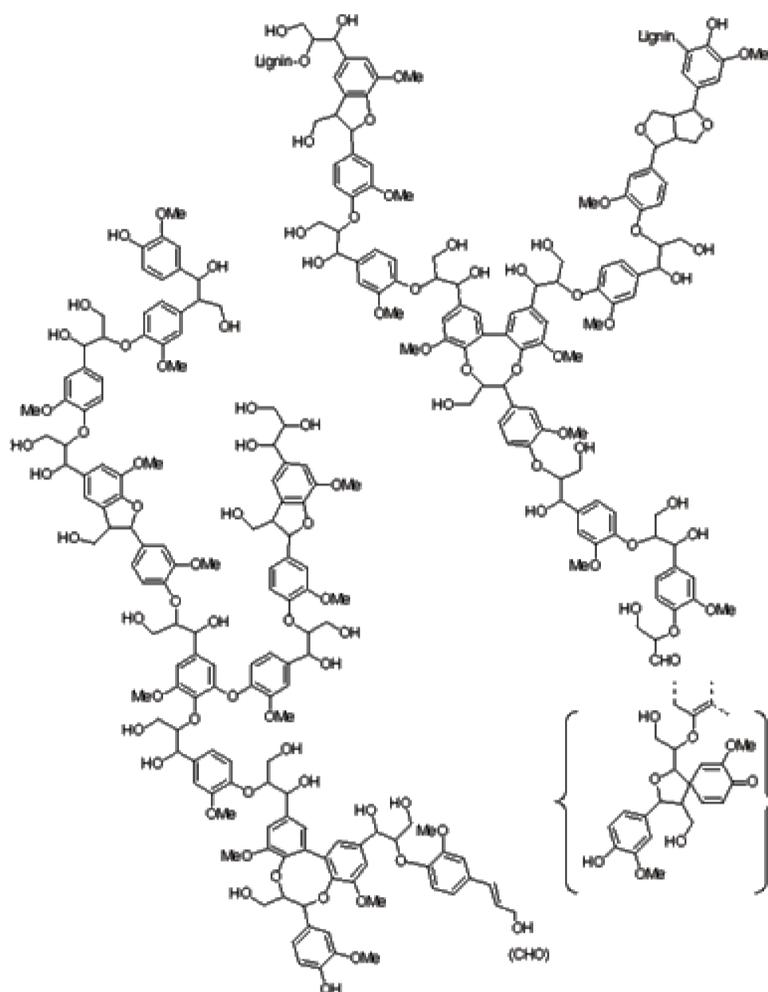


Figura 16 - Segmento de um polímero de lignina (Organic Chemistry of Wood Components Laboratory, 2007).

Sua estrutura tridimensional é baseada nestes três precursores monoméricos: os alcoóis coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, conforme mostra a Figura 17.

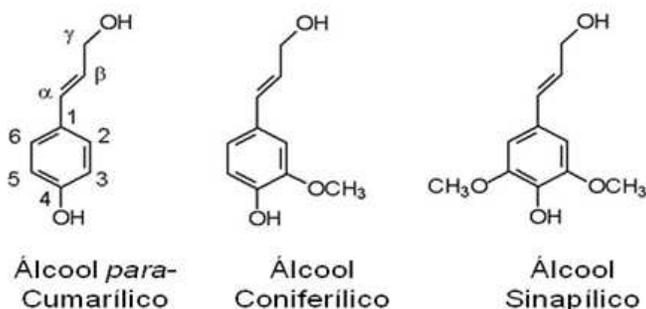


Figura 17 - Estrutura dos alcoóis precursores da Lignina (HATFIELD, 2001)

A lignina é a responsável, em grande parte, pelas dificuldades apresentadas na obtenção da celulose, já que confere rigidez à parede da célula, agindo como um agente de ligação entre as células dificultando o acesso do agente hidrolisante à celulose e hemicelulose.

2.4.1.4 Outros componentes: Extrativos

Os extrativos referem-se aos compostos não pertencentes à parede celular dos vegetais, com baixa ou média massa molar, os quais podem ser extraídos usando-se água ou solventes orgânicos. Alguns sais ou minerais orgânicos, açúcares e polissacarídeos são solúveis em água, enquanto que as substâncias pertencentes às classes dos ácidos e ésteres graxos, alcoóis de cadeia longa, esteróides, compostos fenólicos e glicosídeos são solúveis em solventes orgânicos (SILVÉRIO, 2006).

Os extrativos conferem durabilidade aos vegetais e sua quantidade e qualidade variam de acordo com a espécie (OLIVEIRA, 2005). A sua remoção constitui-se numa etapa onerosa para a indústria, pois se baseia em duas etapas, uma com tolueno e etanol e a outra com água destilada, conforme SUN *et al.* (2004).

2.5 Processos de separação dos constituintes do bagaço: pré-tratamento

O pré-tratamento é uma importante ferramenta para processos de conversão da celulose. Conforme descrito anteriormente, antes de qualquer transformação dos componentes primários da biomassa, torna-se necessária a sua separação, a qual ocorre através do pré-tratamento. Os diversos tipos de pré-tratamentos que a literatura dispõe serão especificados adiante.

O pré-tratamento tem o objetivo de promover a remoção da lignina e hemicelulose, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade dos materiais (SUN, 2002).

Promover a separação dos constituintes primários do bagaço, utilizando um processo que forneça um alto rendimento destes, principalmente com vistas à celulose, concomitante à utilização de solventes não agressivos é o principal objeto de estudo desta etapa do trabalho. O diagrama esquemático representado pela Figura 18 mostra como o pré-tratamento provoca o inchamento das fibras lignocelulósicas, facilitando o ataque ácido ou enzimático.

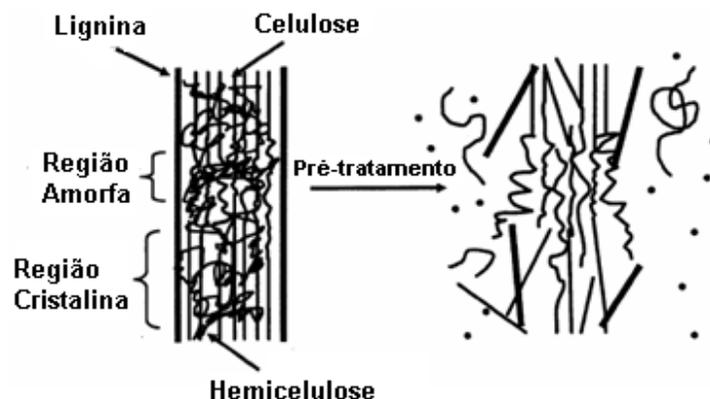


Figura 18 – Inchamento e desorganização da fibra lignocelulósica promovido pelo processo de pré-tratamento (Adaptado de HSU, 1980).

A cristalinidade da celulose, a área de superfície acessível, a proteção da celulose pela lignina, o caráter heterogêneo das partículas da biomassa e o fato da celulose estar revestida pela hemicelulose contribuem para a resistência da biomassa lignocelulósica ao

processo de hidrólise (RYDHOLM, 1965; WENZEL, 1970; HSU *et al.*, 1980; HSU, 1996; CHANG, 2000).

O pré-tratamento resulta na ampliação da área superficial interna das partículas do substrato, realizada através da solubilização e/ou pela degradação parcial da hemicelulose e da lignina. Isto conduz ao fracionamento dos três componentes e leva à abertura da estrutura da celulose (PANDEY *et al.*, 2000).

Embora diversas técnicas de pré-tratamento sejam potencialmente aplicáveis ao bagaço, em virtude das diferenças nas metodologias de pesquisa, nas características físicas do material e nos métodos de preparação, torna-se difícil realizar estudos comparativos com base em dados da literatura.

2.5.1 Tipos de pré-tratamentos

O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica pode ser agrupado em quatro categorias: físico, químico, biológico ou uma combinação de todos esses, o que dependerá do grau de separação requerido e da finalidade proposta (AZZAM, 1989; CLARK *et al.*, 1989; CÁPEK MÉNARD *et al.*, 1992; KOKTA, 1992).

As técnicas de pré-tratamento e o tipo de alteração que cada uma provoca no material lignocelulósico estão dispostos segundo a Tabela 4.

Os pré-tratamentos químicos têm recebido maior atenção, já que os pré-tratamentos físicos são relativamente ineficientes na recuperação da glicana da celulose pela remoção da hemicelulose e lignina. Os pré-tratamentos químicos, com destaque para a hidrólise alcalina, podem ser realizados com cal, hidróxidos de sódio, cálcio e amônio como reagentes. A base mais comumente usada é o hidróxido de sódio (MOSIER *et al.*, 2005).

A hidrólise alcalina pode ser realizada a baixas temperaturas, mas com um tempo de reação relativamente longo e alta concentração da base. Por exemplo, o talo da soja foi pré-tratada com amônia líquida 10% por 24 h à temperatura ambiente, e a quantidade de hemicelulose e lignina decresceram em 41,45% e 30,16%, respectivamente (XU *et al.*, 2007).

Tabela 4 - Técnicas de pré-tratamento do material lignocelulósico (SZCZODRAK, 1996).

Métodos	Operações que alteram a estrutura do substrato	Tipos de alteração	Referência
Físico	Moagem e trituração (bola, energia vibratória, rolo duplo, pressão, martelo); radiação (raios de elétrons, raios γ , micro-ondas); altas temperaturas (pirólise, explosão a vapor).	Aumento da área superficial e tamanho dos poros da partícula, diminuição do grau de polimerização.	AZUMA <i>et al.</i> (1985), KOULLAS <i>et al.</i> (1992), RAMOS <i>et al.</i> (1993).
Químico	Bases, ácidos, gases, agentes oxidantes e redutores, solventes orgânicos.	Deslignificação, redução do grau de polimerização e cristalinidade da celulose associada ao inchaço e aumento da porosidade.	FARID <i>et al.</i> (1983), SZCZODRAK <i>et al.</i> (1986), BES <i>et al.</i> (1989).
Biológico	Bolor branco (<i>Pleurotus</i> , <i>Pycnoporus</i> , <i>Ischnoderma</i> , <i>Phlebia</i> , etc.).	Deslignificação e redução do grau de polimerização da celulose e hemicelulose.	ROLZ <i>et al.</i> (1986), MESHARTREE <i>et al.</i> (1987)
Combinado	Tratamento alcalino associado à explosão a vapor; moagem acompanhada com tratamento alcalino ou ácido.	Degradação da hemicelulose, deslignificação, aumento da área superficial e tamanho dos poros.	PURI (1989).

A combinação entre o alcalino/oxidativo foi reconhecido como um agente de oxidação de grande potencial na degradação da lignina (CHENG *et al.*, 2008). Adicional,

os reagentes envolvidos neste processo são de baixo custo associado a um manejo operacional bastante simplificado. Devido a isso, o pré-tratamento alcalino com hidróxido de sódio diluído associado ao peróxido de hidrogênio foi empregado no processo de purificação do bagaço de cana na etapa inicial deste trabalho.

2.5.1.1 Pré-tratamento alcalino associado ao peróxido de hidrogênio

A hidrólise alcalina com hidróxido de sódio diluído, método químico de pré-tratamento (Tabela 4), conduz a uma deslignificação através da quebra das ligações cruzadas de éster da lignina e da xilana.

O efeito do pré-tratamento alcalino no material lignocelulósico depende do seu conteúdo de lignina. A remoção dessas ligações cruzadas promove um aumento da porosidade dos materiais lignocelulósicos (SUN, 2002).

A Tabela 5 exemplifica alguns tipos de agentes oxidantes que promovem o branqueamento das polpas pela remoção da lignina, pois esta confere uma cor marrom ao material lignocelulósico.

O H_2O_2 é um agente oxidante que degrada a lignina sob determinadas condições e tem sido usado para promover o branqueamento de polpas de lignina da madeira durante muitos anos (GOULD, 1984).

De acordo com SUN (2002), o tratamento dos materiais lignocelulósicos com NaOH diluído promove seu inchamento conduzindo a um aumento da área de superfície interna, um decréscimo do grau de polimerização, um decréscimo na cristalinidade, separação das ligações estruturais entre lignina e carboidratos e a interrupção da estrutura de lignina.

CHENG *et al.* (2008) utilizou a combinação entre 1% de NaOH com concentrações de H_2O_2 de 0,3% e 0,6% no pré-tratamento de 8% (m/m) de bagaço de cana, em shaker à 160 rpm, 30°C por 20h. O autor comparou ambos os pré-tratamentos com outros dois contendo somente H_2O_2 ou NaOH e concluiu que a combinação entre esses dois agentes, na concentração de 0,6% de H_2O_2 , aumentou a digestibilidade enzimática, que está diretamente relacionada com a remoção de lignina e hemicelulose.

Tabela 5 – Tipos de agentes oxidantes (adaptado de Silva, 2000).

<i>Agentes oxidantes</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
Cloro (gás)	Efeito deslignificante econômico	Perda de resistência da polpa e produção de organoclorados
Oxigênio (gás)	Baixo custo e efluentes livres de cloro	Perda de resistência da polpa
Hipoclorito (OCI)	Fácil manipulação e boa partículação	Perda de resistência da polpa e produção de organoclorados
Dióxido de cloro (OCl ₂)	Altos níveis de brancura sem degradação da polpa	Caro e produção de organoclorados
Peróxido de hidrogênio	Fácil manipulação e baixo custo	Baixa partículação
Ozônio (gás)	Efetivo e efluentes livres de cloro	Caro, degrada a polpa e baixa partículação
Hidróxido de sódio	Efetivo e econômico	Obtenção de polpas escuras

SILVERSTEIN *et al.* (2007) estudou a efetividade do pré-tratamento usando diferentes agentes, tais como ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio e ozônio, e encontrou que o hidróxido de sódio resultou no maior nível de deslignificação (65% com NaOH 2% em 90 min a 121°C). Comparado com os reagentes ácido ou oxidativo, o pré-tratamento alcalino mostrou ser o método mais efetivo na quebra das ligações de éster entre lignina, hemicelulose e celulose, evitando a fragmentação dos polímeros de celulose (GASPAR, 2007).

Segundo GOULD (1984), a extensão de deslignificação é profundamente afetada pelo pH da solução. A solubilização completa da hemicelulose ocorre em soluções com pH maior ou igual a 13, com ou sem a presença de H₂O₂, segundo ensaios realizados por ele.

Uma vez que os constituintes primários do bagaço de cana foram separados pelos processos de pré-tratamento, agora se torna possível a obtenção de diversos compostos de maior valor agregado através da derivatização da celulose, cujo assunto será abordado no item a seguir.

2.6 Modificação química da celulose

A celulose, além de ser o biopolímero renovável mais abundante na natureza, possui grande potencialidade de aplicação, devido ao seu baixo custo de processamento e a possibilidade de sintetizar derivados funcionalizados (ZUGENMAIER, 2001; SAITO e ISOGAI, 2005, YALPANI, 1988).

A presença de três grupos hidroxil com diferente reatividade, sendo dois secundários, um no carbono 2 e outro no carbono 3, e um primário, posicionado no carbono 6, conduz à formação de fortes pontes de hidrogênio intra e intermoleculares (KADLA, 2000), conforme mostra a ilustração esquemática da Figura 19.

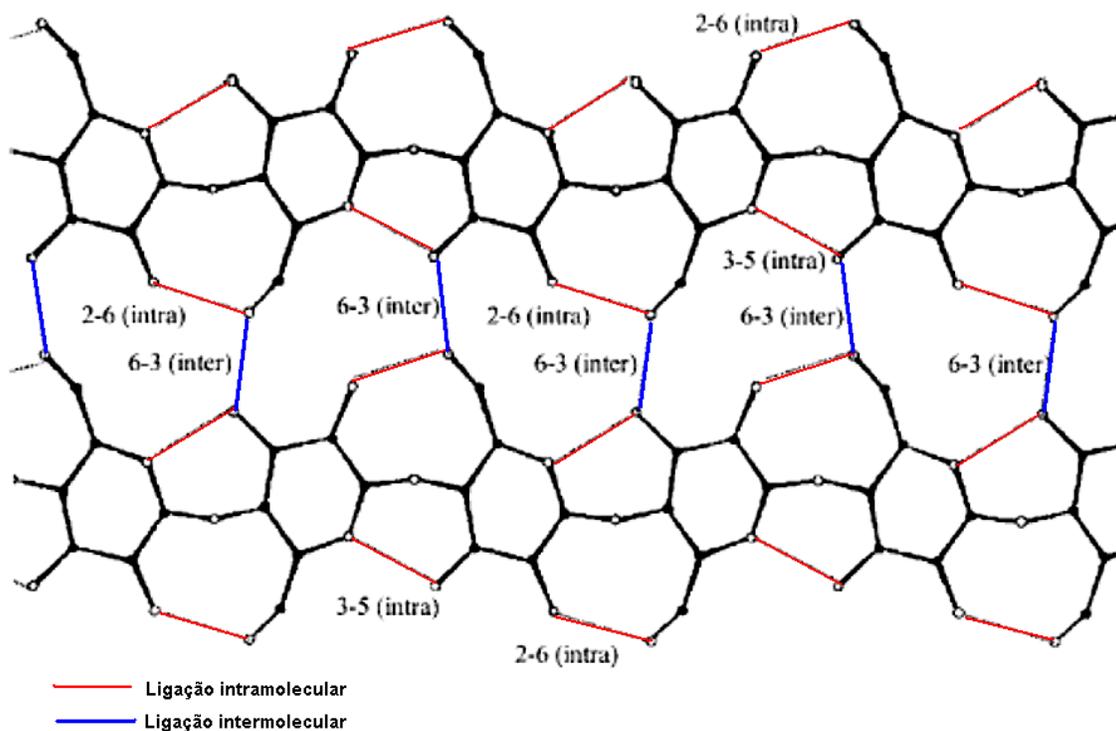


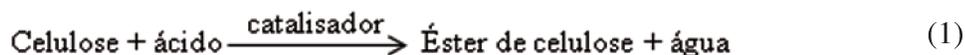
Figura 19 - Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose (HINTERSTOISSER, 2000).

A preparação de materiais à base de celulose torna-se limitada devido ao caráter altamente polar e hidrofílico das suas fibras. Sendo assim, é necessário realizar modificações estruturais na superfície das fibras através dos grupos funcionais hidroxil.

Os derivados de celulose são obtidos através de reações de esterificação, eterificação, halogenação e oxidação (O'CONNELL, 2008).

A modificação química da celulose pode ser usada para alterar propriedades tais como seu caráter hidrofóbico e hidrofílico, elasticidade, capacidade de adsorção ou troca de íons, resistência a ataque microbiológico e térmico (McDOWALL *et al.*, 1984).

A reatividade dos três grupos hidroxil nos carbonos 2, 3 e 6 das unidades de β -D-glicopirranose pode levar à formação de uma grande variedade de importantes derivados. As propriedades dos derivados são altamente dependentes do tipo, distribuição e uniformidade dos grupos substituintes. O grau de substituição máximo dos grupos hidroxil é 3, sendo a solubilidade e plasticidade, as propriedades mais fortemente afetadas. Derivados com baixo grau de substituição (GS) são mais sensíveis à água e podem ser dispersos nesta. Em derivados com alto GS de substituintes não polares, diminui-se a solubilidade e adsorção em água e aumenta-se a solubilidade em solventes orgânicos. A reação geral para formação de um éster pode ser exemplificada pela Equação 1, onde a formação do éster ocorre com um ácido orgânico ou inorgânico em presença de um agente desidratante (catalisador) (BUSCHOW *et al.*, 2001).



As reações de modificação das hidroxilas podem ser conduzidas de duas maneiras:

- Heterogênea: em meio reacional com suspensão de celulose, ou
- Homogênea: em meio reacional com a celulose solubilizada.

De acordo com HUDSON (1980) a rota heterogênea foi a primeira a ser explorada devido às dificuldades em solubilizar a celulose em solventes comuns. Este método leva a uma distribuição heterogênea do agente modificador sobre a superfície da celulose, com um ataque preferencial às regiões não cristalinas mais acessíveis. No método homogêneo, a

distribuição do agente modificador dá-se de maneira mais uniforme, pois não há mais regiões com acessibilidades distintas. Todas as hidroxilas se comportam igualmente, e dessa forma não há substituição preferencial.

A modificação química da celulose traz duas vantagens principais, sendo uma delas a obtenção de compostos que podem dar origem a materiais que são moldáveis em várias formas, e a outra, está relacionada com a alteração das propriedades físicas, que pode ocorrer de forma significativa, permitindo que os derivados da celulose possam ser aplicados em várias áreas.

2.6.1 Síntese do acetato de celulose: reação de esterificação

O acetato de celulose é um importante éster orgânico de celulose, sendo extensivamente usado em diversas atividades, conforme citado anteriormente. A Tabela 6 mostra as características dos acetatos de celulose com diversos graus de substituição e o campo de aplicação.

Tabela 6 – Teor de grupos acetil, grau de substituição e campo de aplicação de acetato de celulose (BUSCHOW *et al.*, 2001).

Grupos Acetil (%)	Grau de substituição	Solvente comum	Campo de aplicação
37,3 – 38,7	2,2 – 2,3	Acetona, acetato de etila	Plásticos
38,7 – 40,1	2,3 – 2,4	Acetona, acetato de etila	Filmes
40,1 – 41,6	2,4 – 2,6	Acetona, acetato de etila	Plásticos
43,7 – 44,8	2,9 – 3,0	Clorofórmio	Filmes, folha metálica

O acetato de celulose é sintetizado a partir da desacetilação do triacetato de celulose. Diversos autores usam o termo acetato de celulose para designar um triacetato de celulose. Uma das formas de obtenção do acetato de celulose se dá por reação homogênea com a

solubilização da celulose em ácido acético com ácido sulfúrico e anidrido acético. A Figura 20 ilustra a estrutura molecular linear deste biopolímero.

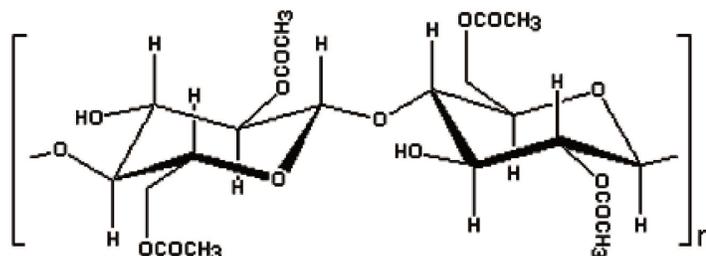


Figura 20 - Estrutura molecular do acetato de celulose.

O anidrido é o agente acetilante e o ácido sulfúrico funciona como catalisador. O correspondente acetato de celulose é produzido pela hidrólise em meio ácido do triacetato por meio da adição de água à mistura reacional do triacetato, desde que haja pressurização ou aumento de temperatura, gerando assim uma distribuição uniforme dos acetatos na superfície da fibra polimérica. A Figura 21 apresenta o mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose.

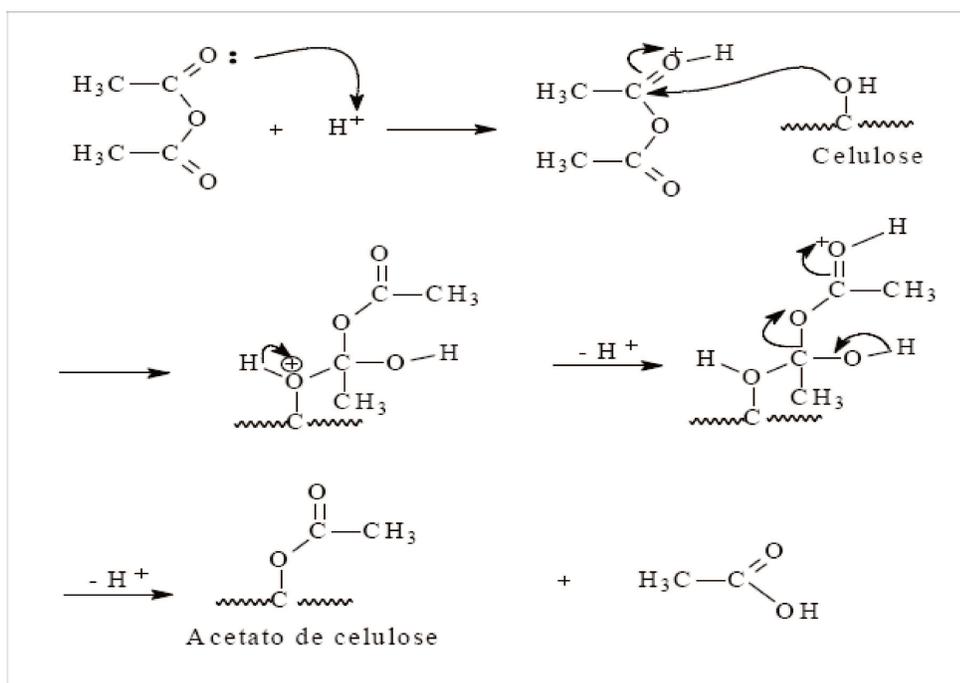


Figura 21 - Mecanismo da reação de acetilação da celulose.

Na reação de acetilação da celulose, inicialmente, o anidrido é protonado ao entrar em contato com o hidrogênio fornecido pelo ácido sulfúrico. A protonação faz com que as cargas neste ponto fiquem desbalanceadas favorecendo o ataque nucleofílico do oxigênio do grupo —OH do monômero de glicose da molécula de celulose sobre o carbono do grupo carbonílico do anidrido acético. Na seqüência, ocorre a desprotonação do composto, seguido da eliminação de ácido acético, formado como subproduto da reação.

No decorrer da acetilação da celulose há uma mudança gradual das propriedades do polímero. Segundo DANIEL (1985) de acordo com a extensão da reação de acetilação ocorre a formação de uma superfície mais hidrofóbica, aonde a importância da formação de pontes de hidrogênio polímero-polímero e polímero-solvente para a sua solubilização é substituída pela formação de interações de dipolo induzido. Esta mudança está relacionada com a diminuição do número de grupos hidroxil e sua distribuição ao longo da superfície do polímero.

A acetilação interrompe as interações intra e intermoleculares da molécula de celulose permitindo que ocorra a interação com o solvente. (KAWANISHI *et al.*, 1998). Solventes básicos interagem com grupos hidroxil, enquanto que solventes ácidos interagem com grupos acetil (TWEDDLE, 1978).

Diversos trabalhos têm sido publicados na literatura sobre a síntese de acetato de celulose de materiais lignocelulósicos. BISWAS *et al.* (2006) produziram acetato de celulose de resíduos agrícolas tais como o talo do milho, casca do arroz e palha do trigo. RODRIGUES FILHO *et al.* (2000) sintetizou triacetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar e relatou o fluxo de água através de membranas preparadas destes materiais. Mais recentemente, CERQUEIRA *et al.* (2007), relatou a otimização da acetilação do bagaço através da variação do ácido acético, anidrido acético e do catalisador (ácido sulfúrico) e tempo de reação e ativação.

2.7 Comportamento de um polímero em solução

A solubilidade de uma cadeia polimérica é função do tipo de solvente, temperatura e massa molar. Este é um importante parâmetro para a obtenção de um filme. A

conformação mais estável do polímero em solução é a enrodilhada ou em novelo. Um bom solvente e/ou altas temperaturas fazem com que o volume hidrodinâmico da cadeia polimérica aumente, enquanto que o contrário tende a diminuir o volume ocupado pela molécula em solução (CANEVAROLO Jr., 2002).

A solubilização de um polímero é um processo reversível que não altera a estrutura química na cadeia polimérica, diferentemente do ataque químico, que é um processo químico irreversível conduzindo à degradação da mesma.

A semelhança química e estrutural entre o polímero e o solvente e o aumento da temperatura e/ou redução da massa molecular da cadeia polimérica são fatores imprescindíveis para que a solubilização aconteça (PAUL, 1999).

Termodinamicamente, a solubilidade acontece quando a variação da energia livre é negativa ($\Delta G < 0$). Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, e sendo a variação da entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) positivas, então para que haja dissolução é preciso que ΔH seja a menor possível. (CANEVAROLO Jr., 2002; BILLMEYER Jr., 1984).

Hildebrand, em 1916, propôs que a entalpia fosse definida segundo a Equação 2, onde δ é o parâmetro de solubilidade, Φ é a fração volumétrica e 1 e 2 indicam polímero e solvente, respectivamente.

$$\Delta H = \Phi_1\Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

Dessa forma, para que ΔH seja pequeno é preciso que a relação $(\delta_1 - \delta_2)$ seja a menor possível. Ou seja, para que haja solubilização a diferença em módulo entre o parâmetro de solubilidade do polímero e do solvente deve ser a menor possível. (BILLMEYER Jr., 1984). A Tabela 7 mostra os parâmetros de solubilidade de alguns solventes.

Hansen, em 1967, propôs que o parâmetro de solubilidade δ é formado pelo somatório de várias forças presentes na molécula, tendo contribuições relativas às forças de dispersão (δ_d), às forças de pontes de hidrogênio (δ_h) e das interações dipolo-dipolo (δ_p), cujo modelo é dado pela Equação 3.

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_h^2 + \delta_p^2} \quad (3)$$

Tabela 7 - Parâmetros de solubilidade de alguns solventes em (MPa^{1/2}) (em ordem crescente de δ) (Adaptado de CANEVAROLO Jr., 2002).

Solventes	Parâmetro de solubilidade (δ)
Clorofórmio	28,50
Acetona	40,84
Acetonitrila	49,74
n-Propanol	50,03
Dimetil formamida (DMF)	50,75
Ácido fórmico	50,79
Etanol	54,01
Dimetil sulfóxido (DMSO)	54,05
Metanol	59,69

A solubilidade do acetato de celulose é dependente de um número de fatores incluindo o grau de substituição (GS) e as forças de pontes de hidrogênio do índice de parâmetro de solubilidade (δ) do solvente (KAWANISHI *et al.*, 1998; KAWANISHI, 2000; WEE, 1998).

Acetato de celulose com GS > 1,0 tende a ser solúvel em diversos solventes orgânicos (HOERNSCHEMEYER, 1974; PINTRARIC, 2000).

Moléculas de acetato de celulose nunca são completamente dispersas em solução, em nível molecular, coexistindo como um complexo molecular associado, cuja extensão depende da força e quantidade de interações intra e intermoleculares. A Tabela 8 mostra o parâmetro de solubilidade de Hansen para o acetato de celulose.

Tabela 8 - Parâmetros de solubilidade para o acetato de celulose (AC).

AC	Parâmetros de solubilidade, δ (MPa ^{1/2})
	25,1

2.8 Sistema Modelo

Conforme já relatado, dentre as aplicações para o acetato de celulose estão a produção de membranas que podem ser utilizadas em processos de separação, como hemodiálise, diálise, osmose inversa e permeação de compostos (DEY, 1999; ARTHANAREESWARAN *et al.*, 2004).

Uma propriedade de barreira muito importante é a permeabilidade de um soluto através de um filme, a qual indica a facilidade com que ele migra de uma fase em contato com uma das faces do filme até a fase em contato com a outra face do filme (CARULO, 2005). As membranas são barreiras semipermeáveis, cuja seletividade à passagem do soluto está relacionada com o tamanho das moléculas e de seus poros (PAIVA, 2000).

Matrizes formadas por cadeias poliméricas lineares simples levam a um maior empacotamento e, conseqüentemente, a filmes com baixa permeabilidade, enquanto que cadeias poliméricas formadas por grupos laterais volumosos conduzem a uma matriz pouco empacotada (aumento de espaços livres) e a um aumento da permeabilidade (McHUGH, 1994; ROBERTSON, 1993).

Membranas de acetato de celulose vêm sendo bastante estudadas na literatura para aplicação em sistemas de difusão controlada de agentes ativos, tais como fármacos (CERCENÁ, 2008; WANG *et al.*, 2002; SHUKLA, 1991; RAO, 1996; MAKHIJA, 2002; WATERMAN, 2009; KEELY, 1995; PONGPAIBUL, 1986), também, no estudo da permeação de proteínas (ARTHANAREESWARAN *et al.*, 2004) e de corantes (PAPADOKOSTAKI, 1998), através do recobrimento de diversas matrizes poliméricas.

Os agentes atualmente avaliados na literatura quanto ao processo de permeação através de membranas de acetato de celulose, são constituídos por moléculas muito maiores se comparados ao íon cobre, usado como objeto de estudo neste trabalho. Esta espécie

metálica apresenta um raio atômico calculado em torno de 1,28 Å (Å = 10⁻¹⁰ m) (<http://www.unb.br/iq/kleber/CursosVirtuais/QG/aula-8/elementos/cu.html>). Dentro desse contexto, membranas de acetato de celulose foram usadas no recobrimento de membranas porosas de quitosana para avaliar a capacidade de barreira atuando na funcionalidade no processo de adsorção e liberação do cobre.

Sobre a quitosana, esta é um biopolímero obtido a partir da desacetilação da quitina, sendo esta, frequentemente obtida de carapaças externas (exoesqueletos) de crustáceos como, por exemplo, de caranguejos e camarões (VIEIRA, 2008). Este biopolímero, largamente investigado na literatura para adsorção de íons de metais pesados, visto que os grupos amino e hidroxilas presentes em sua estrutura podem atuar como sítio de coordenação, demonstrou excelente capacidade de remoção do íon Cu(II) do meio aquoso (VIEIRA, 2007).

Tendo em vista a excelente afinidade da quitosana pela espécie metálica cobre associado ao fato deste ser um íon de raio atômico muito pequeno, torna-se um cenário ideal para avaliar a capacidade de barreira das membranas de acetato de celulose obtidas experimentalmente.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para a realização dos experimentos foi utilizada água destilada. Os demais reagentes são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Algumas características dos reagentes utilizados nos experimentos.

Reagentes	Fórmula Molecular	Fabricante	Massa Molecular (g/mol)	Pureza (% em massa)
Etanol	C ₂ H ₆ O	Synth	46,07	95
Hidróxido de Sódio	NaOH	Synth	40,00	97
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Synth	34,01	29
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Synth	98,08	95 – 98
Meta-bissulfito de sódio	Na ₂ S ₂ O ₅	Synth	190,10	97
Ácido acético	CH ₃ COOH	Synth	60,05	99,7
Anidrido acético	C ₄ H ₆ O ₃	Vetec	102,09	97
Clorofórmio	CHCl ₃	Synth	119,38	99,8
Sulfato de cobre	CuSO ₄ .5H ₂ O	Synth	249,68	98 – 102
Acetona	(CH ₃) ₂ CO	Synth	58,08	99,5

3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a realização da parte experimental foram:

- Agitador magnético modelo 752A da marca Fisaton;
- Balança analítica modelo CP224S da marca Satorius com precisão de 0,0001g;
- Balança semi-analítica modelo KN 1000C da marca Digimed com precisão de 0,01g;
- Bomba à vácuo modelo 131B da marca Primatec;
- Estufa de esterilização modelo ORION 515 da marca FANEM;
- Moinho de facas da marca Thomas Scientific com peneira de 0,5mm;
- Banho termostático modelo MA-184 da marca Marconi com precisão de $\pm 0,01$ °C;
- Autoclave vertical modelo AV-50 da marca Phoenix;
- Incubadora refrigerada modelo MA832 da marca Marconi;
- Espectrofotômetro UV Mini-1240 Shimadzu com precisão na quarta casa decimal;
- Cromatógrafo Líquido de alta Eficiência da Waters, com amostrador 717 plus, bomba de injeção modelo 515, detector de índice de refração modelo 410 e software Empower 2;
- Mufla modelo Q318D24 da marca Quimis.
- Absorção atômica Perkin Elmer AA Analyst 100 com chama oxidante de ar-acetileno
- Texturômetro Stable Micro Systems, modelo TA.XT.

3.3 Procedimento experimental

A Figura 22 mostra um fluxograma simplificado do procedimento experimental desenvolvido neste trabalho.

A 1ª etapa consistiu da secagem do bagaço de cana, sendo uma parte moída e removida os extrativos e outra porção não.

Na 2ª etapa parte da amostra moída e não-moída e com e sem a remoção dos extrativos foi submetida ao primeiro processo de pré-tratamento, que foi o do tipo seqüencial.

Na 3ª etapa a fração do bagaço que não sofreu alterações na conformação física e nem estrutural, foi submetida a um pré-tratamento contínuo com um planejamento experimental. Na seqüência, a rota que maximizou a obtenção de celulose, foi moída para a 4ª etapa, sendo esta de modificação química (acetilação). Em seguida, a amostra acetilada foi moída para a 5ª etapa, de solubilização para obtenção de membranas.

A 6ª etapa consistiu da obtenção e aditivção das membranas com plastificante polietileno glicol 400.

Na 7ª etapa as membranas de acetato de celulose puras foram usadas no recobrimento de membranas porosas de quitosana.

Na 8ª e 9ª etapas as membranas de quitosana foram submetidas ao processo de adsorção e dessorção de cobre, respectivamente.

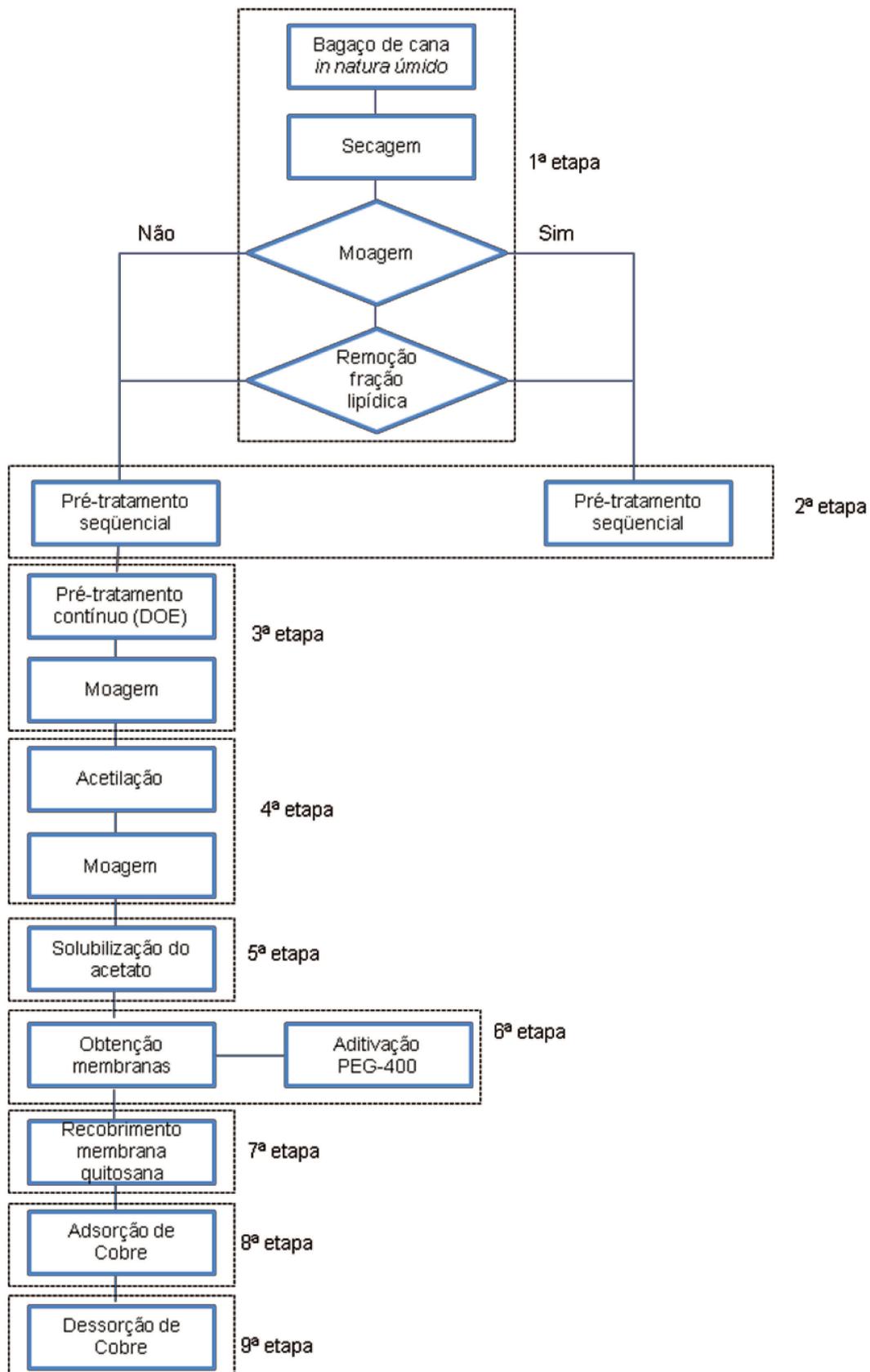


Figura 22 - Fluxograma do desenvolvimento experimental.

3.3.1 Matéria-prima

Todo o bagaço de cana-de-açúcar utilizado nos experimentos originou-se da mesma safra, sendo fornecido pela Usina da Pedra, da zona rural da cidade de Serrana, no interior do estado de São Paulo.

3.3.1.1 Preparação do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar foi submetido a um processo de secagem, antes do seu uso nos experimentos. A etapa de secagem do bagaço proveniente da usina descrita anteriormente, consistiu da sua exposição ao sol por cerca de 4 dias, sendo este, remexido por várias vezes ao dia.

3.3.1.2 Separação do material

Uma parte do material foi armazenada sem pulverizar, sendo denominado de bagaço não pulverizado. E a outra parte foi pulverizada (moída), em moinho de facas, recebendo o nome de bagaço pulverizado, conforme descrito a seguir.

Para se obter a fração pulverizada do bagaço foi realizada uma moagem em moinho de facas acoplado a uma peneira de 0,05mm de diâmetro. Este processo foi realizado até se obter uma quantidade de amostra mínima para a realização dos experimentos, de aproximadamente, 100 g.

Ambas as amostras, pulverizada e não-pulverizada, foram utilizadas nos experimentos com o objetivo de avaliar, qualitativamente, a influência do tamanho da partícula nos resultados do bagaço submetido ao pré-tratamento.

3.4 Processo de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar

Neste trabalho foram realizados dois diferentes processos de pré-tratamento, sendo um deles seqüencial e o outro contínuo, ambos envolvendo solução alcalina associada ao peróxido de hidrogênio, como solução deslignificante. Um planejamento experimental foi proposto para o pré-tratamento contínuo a fim de avaliar a influência da temperatura, tempo e concentração de peróxido de hidrogênio na purificação do bagaço, com vistas à obtenção de celulose.

3.4.1 Processo seqüencial

Inicialmente, o processo de pré-tratamento testado foi caracterizado por ser um processo seqüencial. Neste processo, foi estudada a influência da moagem e da remoção dos extrativos, conforme já relatado.

3.4.1.1 Reações de pré-tratamento do processo seqüencial

O processo seqüencial, baseado em SUN *et al.* (2004), constou de sete etapas, de duas horas cada, sob temperatura de 58°C e agitação constante, com soluções de NaOH 0,5M, NaOH 0,5M com 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2% e 3% de H₂O₂ e NaOH 2M, em cada etapa, respectivamente, conforme ilustração da Figura 23. O procedimento da literatura citada foi adaptado, sendo utilizado 500ml de solução, para cada uma das etapas, e 10 g de bagaço preparado de acordo com a seção 3.2.1.2. Após o término do pré-tratamento, o resíduo insolúvel foi coletado por filtração a vácuo e lavado até o neutralizar seu pH sendo usados para tal, aproximadamente, 6 L de água destilada. Por fim, as amostras foram secas em estufa a 60°C durante 16 horas sendo, posteriormente, armazenadas à temperatura ambiente, acondicionadas em embalagens plásticas para o processo de caracterização.

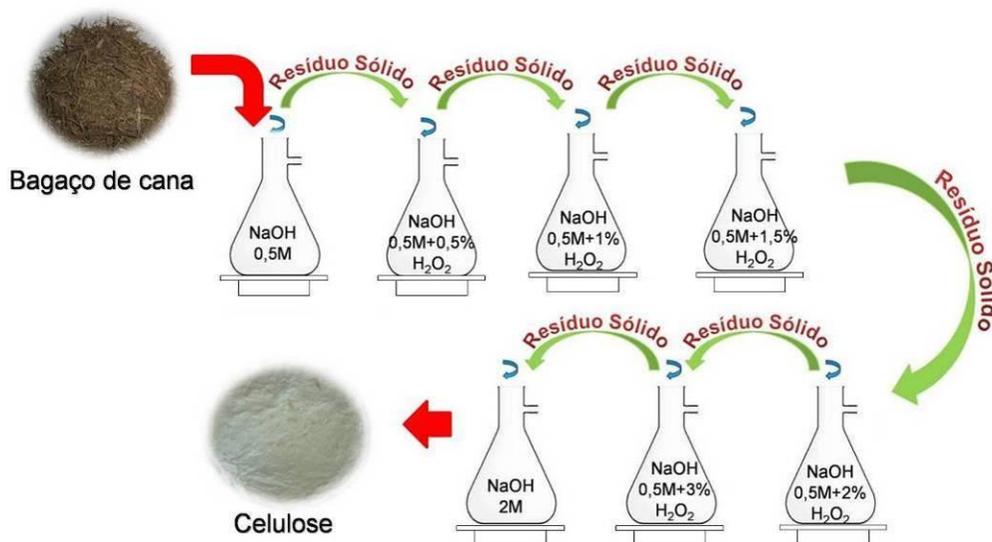


Figura 23 - Pré-tratamento: processo de extração sequencial.

As amostras obtidas em consequência deste pré-tratamento se encontram listadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Denominação das amostras obtidas pelo processo sequencial.

<i>Amostras</i>	<i>Descrição</i>
Bagaço extraído e pulverizado	EXTR_PULV
Bagaço extraído e não pulverizado	EXTR_NPULV
Bagaço não extraído e pulverizado	NEXTR_PULV
Bagaço não extraído e não pulverizado	NEXTR_NPULV

3.4.2 Processo contínuo

O processo contínuo foi avaliado dado as suas vantagens operacionais em relação ao processo sequencial, o qual envolve um custo muito maior na manipulação dos reagentes, no tempo de processo e consumo de energia, sendo muito mais oneroso para um possível propósito de aplicação em escala industrial. Sendo assim, buscou-se a realização

de um processo simplificado que forneça, concomitantemente, uma eficiente solubilização de lignina e hemicelulose com, conseqüente, recuperação de celulose.

Esse pré-tratamento foi realizado em uma única etapa de reação, usando 500 ml de solução e 10 g de bagaço *in natura* (sem remoção dos extrativos e moagem), onde tempo de contato (h), temperatura (°C) e concentração de H₂O₂ % (v/v) foram avaliados, segundo um planejamento fatorial experimental 2³ com triplicata no ponto central.

As variáveis do processo analisadas e suas respectivas faixas de valores estão listadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Faixa de valores estudados no planejamento experimental 2³ com solução alcalina associada ao peróxido de hidrogênio.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Tempo (h)	1	4,5	8
Temperatura (°C)	25	40	55
Cc H ₂ O ₂ (%)	3	6	9

A faixa de valores listada na Tabela 3.2 foi baseada na literatura (RABELO, 2007; SUN *et al.*, 2004).

A Tabela 12 mostra as combinações dos níveis em cada um dos ensaios realizados para o bagaço *in natura*, sendo os ensaios 9, 10 e 11 repetições do ponto central. O rendimento de glicana foi a variável resposta analisada.

De acordo com BARROS NETO *et al.*(2003), o planejamento experimental tem a finalidade de ajudar na preparação e execução de experimentos e na análise dos resultados, seja em escala laboratorial ou industrial. Esta metodologia permite obter um grande número de informações com um número reduzido de experimentos, minimizando tempo e custo operacionais, além de se obter uma análise racional dos resultados, baseada nas probabilidades estatísticas. As repetições no ponto central têm como finalidade fornecer

uma medida do erro puro e estabilizar a variância da resposta prevista. Na média, são recomendados de três a cinco ensaios repetidos no ponto central.

Para executar um planejamento fatorial é preciso primeiro especificar os fatores e os níveis que serão estudados bem como selecionar a variável resposta. Com o planejamento experimental, consegue-se descobrir como a resposta depende dos fatores (variáveis envolvidas no sistema), ou ainda, como os fatores atuam sobre o sistema, produzindo uma determinada resposta. Percebe-se assim que o sistema funciona como uma função desconhecida que liga os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).

Tabela 12 - Valores das variáveis para cada ensaio.

Ensaio	Condições de pré-tratamento		
	T(°C)	Tempo(h)	Cc H ₂ O ₂ (%)
1	25	1	3
2	55	1	3
3	25	8	3
4	55	8	3
5	25	1	9
6	55	1	9
7	25	8	9
8	55	8	9
9	40	4,5	6
10	40	4,5	6
11	40	4,5	6

Em casos onde se queira estudar os efeitos dos fatores sobre uma ou mais respostas, podemos utilizar um planejamento fatorial completo 2^n , onde n é o número de

fatores estudados. Neste tipo de planejamento fatorial, são escolhidos dois níveis para cada fator, de forma que sejam realizados experimentos em todas as combinações possíveis dos níveis destes fatores.

Logo, antes de qualquer coisa, em um planejamento fatorial é necessário especificar os níveis em que cada fator deve ser estudado, isto é, os valores dos fatores que serão utilizados para fazer os experimentos, e quais serão as respostas de interesse. (RABELO, 2007).

3.4.2.1 Reações do pré-tratamento do processo contínuo

Amostras de cerca de 10 g de bagaço seco na forma *in natura* foram tratadas com 500 mL de solução de NaOH 1,0 M contendo H₂O₂ a uma concentração pré-determinada pelo planejamento e imediatamente levadas ao agitador magnético onde eram mantidas a uma rotação em torno de 500 rpm com temperatura e tempo reacional pré-determinados pelo planejamento experimental.

Ao término de cada uma das reações o resíduo sólido foi filtrado à vácuo e lavado exaustivamente até a sua neutralização, sendo usado cerca de 6,0 L de água destilada. O líquido reacional (filtrado), com pH em torno de 13, foi neutralizado usando metabissulfito de sódio e, posteriormente, descartado na pia. As amostras foram, então, levadas à estufa e secas a 60°C durante 16 h, conforme fluxograma ilustrado pela Figura 24.

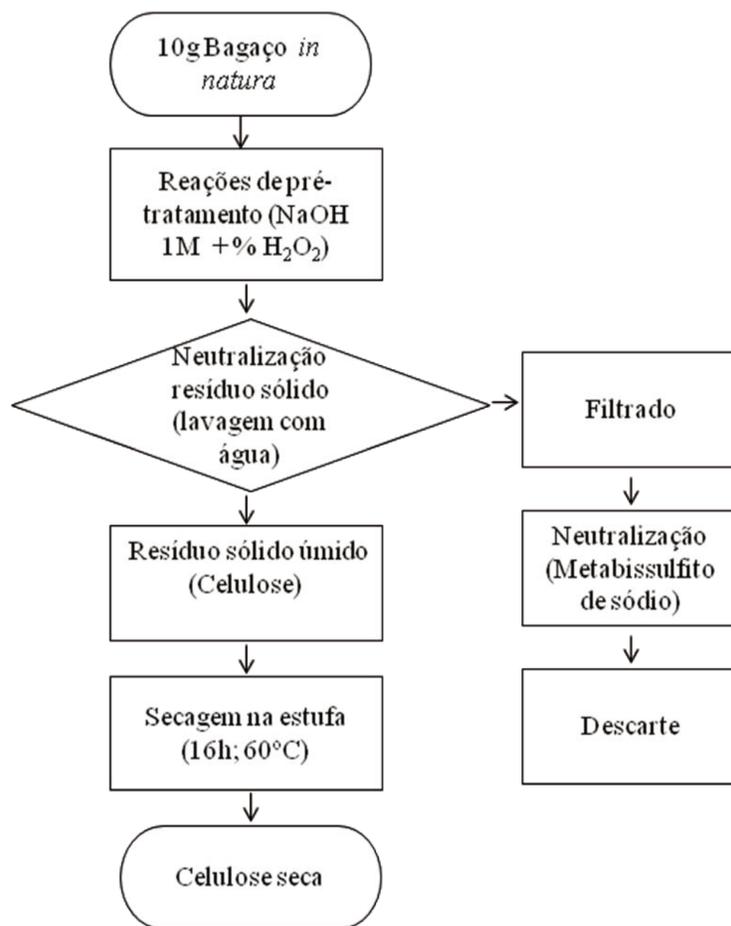


Figura 24 – Fluxograma do processo experimental de obtenção de celulose via pré-tratamento contínuo.

3.5 Síntese do acetato de celulose

A modificação química da celulose pode ser usada para alterar propriedades tais como seu caráter hidrofóbico e hidrofílico, elasticidade, capacidade de adsorção ou troca de íons, possibilitando aumentar sua aplicação em diversas áreas.

A reatividade dos três grupos hidroxil presentes nos carbonos 2, 3 e 6 das unidades de β -D-glicopiranosose podem levar à formação de uma grande variedade de importantes derivados, cujas propriedades são altamente dependentes do tipo, distribuição e uniformidade dos grupos substituintes.

Uma das formas de obtenção do acetato de celulose se dá por reação homogênea com a solubilização da celulose em ácido acético com ácido sulfúrico e anidrido acético.

A rota utilizada para a formação do acetato de celulose foi baseada em RODRIGUES FILHO *et al.* (2008) e CERQUEIRA (2007), em presença de ácido acético, anidrido acético e o ácido sulfúrico, o qual funciona como catalisador. O processo de acetilação está descrito na Figura 25.

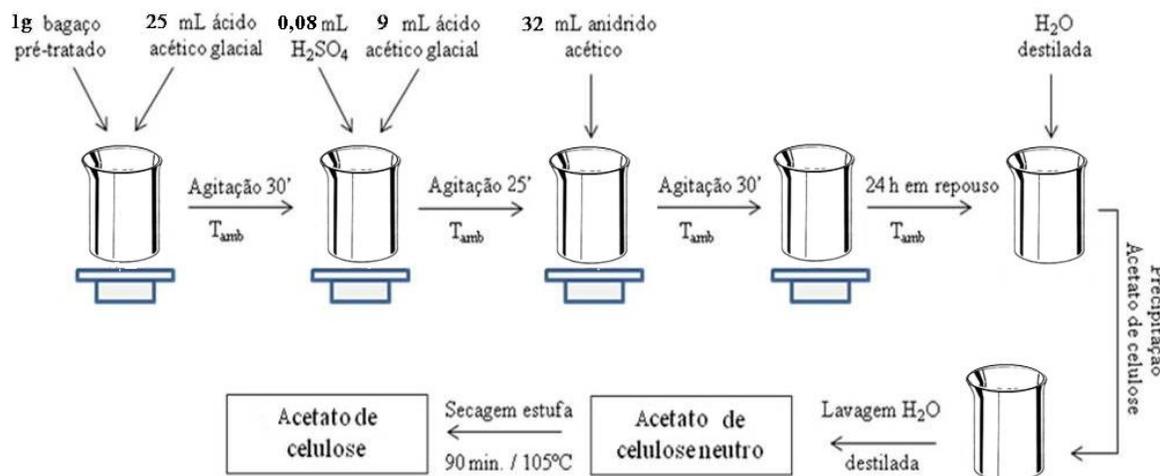


Figura 25 – Processo de acetilação heterogênea do bagaço pré-tratado.

O bagaço pré-tratado, obtido por diversas rotas do planejamento experimental realizado, a ser utilizado na modificação química será aquele onde a quantidade de celulose for maximizada.

3.6 Membrana de acetato de celulose

As substâncias que constituem membranas são capazes de formar uma estrutura contínua por meio do estabelecimento de interações entre as moléculas quando submetidas a tratamento químico ou físico. A obtenção de membranas de acetato de celulose foi realizada pela técnica de *casting*, a qual consiste na evaporação do solvente.

Neste trabalho foi testada a capacidade de formação de filmes usando, inicialmente, a técnica baseada em ALUIGI *et al.* (2008), que faz diluição de 10% (m/m) de acetato de celulose em 80% (m/m) de acetona e 10% (m/m) de água destilada contendo 0,001M de dodecilsulfato de sódio, à temperatura ambiente. A evaporação do solvente foi realizada em

estufa com circulação de ar a uma temperatura entre 40 a 50°C, objetivando conseguir filmes transparentes, pois segundo o autor, a umidade presente no ambiente provoca branqueamento e opacidade no acetato de celulose. De acordo com a rota descrita, não houve a formação de filme, conforme objetivado.

Dessa forma, foi testada uma nova rota, baseada em SHAIKH *et al.* (2009), com algumas adaptações. Foram dissolvidos 2,875g de acetato de celulose em 100 ml (148 g) de clorofórmio. A solução foi agitada durante 4 h, passada em peneira circular e padronizada da série de Taylor da marca Granutest com abertura de 170 mesh, para remoção das partículas insolúveis e impurezas, sendo, após essa etapa, colocados 20 ml em placa de petri de vidro de aproximadamente 9 cm de diâmetro. A etapa de secagem foi realizada em temperatura ambiente por cerca de 4-6 h. Foi testada a influência do plastificante polietileno glicol 400 (PEG-400) em duas diferentes concentrações, 18% e 36% em relação à massa do acetato e não de solução, com o objetivo de aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas do acetato de celulose. As membranas foram caracterizadas, quanto a seu aspecto, por Microscopia Eletrônica de Varredura; Difração de Raios-X, para avaliar a cristalinidade; Testes mecânicos (Tração à ruptura e alongamento) e grau de intumescimento.

3.7 Recobrimento das membranas porosas de quitosana (testes de uso do acetato como barreira)

As membranas porosas quitosana foram recobertas com a solução de acetato de celulose 1,94%. Inicialmente as membranas de quitosana já preparadas segundo BEPPU (1999) foram expostas à temperatura ambiente, durante cerca de 30 minutos, para a evaporação parcial de água de sua superfície, pois a mesma é mantida em água deionizada para conservação de sua estrutura porosa. Posteriormente, as membranas foram imersas na solução de acetato de celulose 1,94% por 3 vezes, com um intervalo de tempo 60 minutos entre cada imersão, objetivando a formação de uma cobertura que garantisse o recobrimento total de sua superfície. Após a etapa final de imersão, as amostras foram deixadas secando a temperatura ambiente por cerca de 1 h, conforme ilustra a Figura 26.

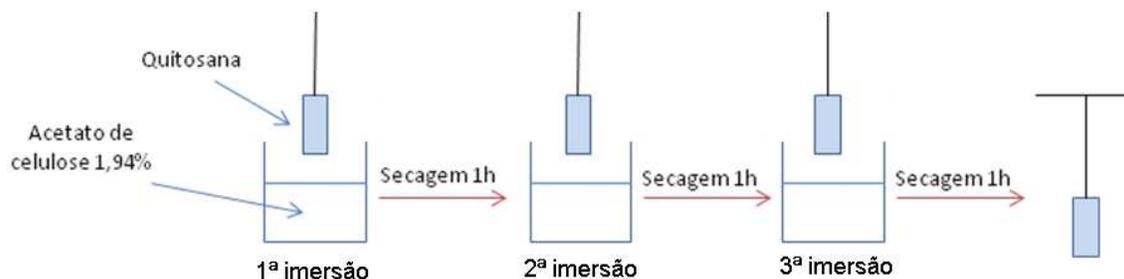


Figura 26 - Processo de recobrimento da membrana porosa de quitosana com acetato de celulose.

3.8 Adsorção de cobre à quitosana

A adsorção desta espécie metálica foi realizada com a finalidade de avaliar a capacidade de barreira da membrana de acetato ao cobre, uma vez que este possui grande afinidade pelos sítios ativos da quitosana.

Foram preparadas soluções de cobre 1000ppm, através da dissolução de 0,03g de sulfato de cobre em 30 mL de água Milli-Q, usadas para a incorporação do cobre às membranas. Foram utilizadas 0,3 g de membranas de quitosana porosa e dimensões de 2x1x0,1 cm (comprimento x largura x espessura).

O processo de incorporação de cobre foi realizado pelo método estático sendo baseado em VIEIRA (2004), através da imersão das membranas de quitosana, com e sem o recobrimento pelo acetato de celulose, na solução de sulfato de cobre, por 66 h, para garantir que o máximo de adsorção seja atingido. Segundo Vieira (2008), em seu estudo cinético, foi atingido o equilíbrio de adsorção de íons cobre em quitosana após 60 h de contato com a solução, porém, neste caso, sob constante agitação.

A massa adsorvida de íons cobre por grama de adsorvente (Q) será quantificada através da Equação 4, onde V é o volume (mL) de solução de sulfato de cobre, C_0 e C_f é a concentração inicial e final, respectivamente, da solução, em ppm e m_l é a massa úmida do adsorbato, em mg.

$$Q = \frac{V * (C_0 - C_f)}{m_1} \quad (4)$$

As concentrações das soluções foram medidas através de absorção atômica, no equipamento Perkin Elmer AA Analyst 100 com chama oxidante de ar-acetileno. Para isso, foram realizadas diluições das soluções, após adsorção, para uma faixa que compreendesse entre 1 e 5 ppm.

3.9 Dessorção de íons Cu (II)

O processo de dessorção do Cu(II) deu-se utilizando-se 20 mL de H₂SO₄ 0,1M como eluente durante 24 horas, pois em estudo realizado por Vieira (2008), este ácido revelou ter o melhor potencial de recuperação dessa espécie metálica.

A massa de íons dessorvidos (Q_{des}) foi quantificada através da Equação 5, onde C_{el} é a concentração do eluente (em ppm), V é o volume de eluente utilizado (em mL) e m_1 é a massa úmida de adsorbato, em mg.

$$Q_{des} = \frac{V * (C_{el})}{m_1} \quad (5)$$

A concentração de cobre dessorvida foi quantificada através do equipamento de Absorção Atômica citado na seção 3.8.

3.10 Análise composicional do bagaço antes e após o pré-tratamento contínuo

A análise composicional foi realizada com base em normas *ASTM (American Society for Testing and Materials)*. Foi determinado o teor de extrativos, cinzas, lignina total, glicana e xilana. As análises de teor de cinzas, carboidratos e lignina total, foram realizadas nas amostras, sem remoção dos extrativos e nem peneiramento, antes e após o pré-tratamento contínuo.

3.10.1 Remoção dos extrativos

A remoção dos extrativos foi avaliada em ambas as conformações físicas do bagaço *in natura*, peneirado e não peneirado, através da norma ASTM E1690-01 (Determinação dos extrativos na biomassa por etanol).

Cerca de 7 g de bagaço peneirado e não peneirado foram colocados num cartucho de celulose e alocados no Soxhlet e 190 mL de etanol 95% num balão volumétrico de 250 mL. O etanol foi aquecido e o bagaço ficou sob refluxo por 24 h. A temperatura foi ajustada para promover cerca de 4 a 5 trocas de solvente por hora.

Ao término das trocas de solvente, o cartucho foi removido do Soxhlet, o resíduo sólido filtrado a vácuo e o cartucho levado para secar na estufa à 40°C por 24 h.

Alguns artigos pesquisados relatam que a remoção dos extrativos é uma etapa relevante e deve ser realizada antes do processo de separação dos constituintes do bagaço da cana-de-açúcar para se produzir uma polpa celulósica com elevada acessibilidade e reatividade aos agentes hidrolíticos ácidos ou enzimáticos. Por outro lado, a remoção destes extrativos constitui-se numa etapa onerosa para a indústria. Ao final dessa etapa, as caracterizações das amostras testadas possibilitarão analisar o grau de influência dessas substâncias.

3.10.2 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi realizado após a queima das amostras em uma mufla a 800°C por 6 h, segundo a norma ASTM E1755-01 (Determinação de cinzas na biomassa). As amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana previamente pesados para ir à mufla. Após o tempo especificado, foram removidas e colocadas em dessecador, para posterior pesagem e determinação do teor de cinzas.

3.10.3 Quantificação de carboidratos e lignina total

O processo de hidrólise ácida das amostras para quantificação dos carboidratos (glicana e xilana) e lignina insolúvel em ácido (Klason) foi realizada no Laboratório de

Engenharia de Processos Fermentativos e Enzimáticos (LEPFE) da Faculdade de Engenharia Química na Unicamp.

O teor de glicana, xilana e lignina total foram determinadas a partir da hidrólise do material com H₂SO₄ 72%, segundo a norma ASTM E 1758-01 (Determinação de carboidratos em biomassa por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência). Cerca de 300 mg de amostra seca ao ar foram tratados com 3 mL de H₂SO₄ 72% (w/w) por uma hora a 30°C, em banho termostaticado, mexendo-se o material esporadicamente.

Em seguida o conteúdo do tubo de ensaio foi transferido quantitativamente para um erlenmeyer de 250 mL com o auxílio de 84 mL de água destilada. A mistura foi autoclavada a 121°C por 1 h minutos, resfriada e filtrada em papel de filtro quantitativo, previamente secos a 105°C e pesados. Cada material retido foi lavado exaustivamente com água destilada e seco até massa constante, segundo norma ASTM E 1721-01 (Determinação da lignina insolúvel em ácido). Esse resíduo corresponde à lignina insolúvel em ácido (Klason).

O teor de lignina solúvel em ácido foi determinado através da leitura em 205 nm de uma diluição 1:10 do hidrolisado em espectroscopia UV-VIS. O filtrado foi analisado quanto aos teores de açúcares em um sistema cromatográfico.

3.11 Caracterizações

As amostras provenientes de todas as etapas, descritas segundo a Figura 22, foram caracterizadas segundo as técnicas apresentadas no quadro da Figura 27.

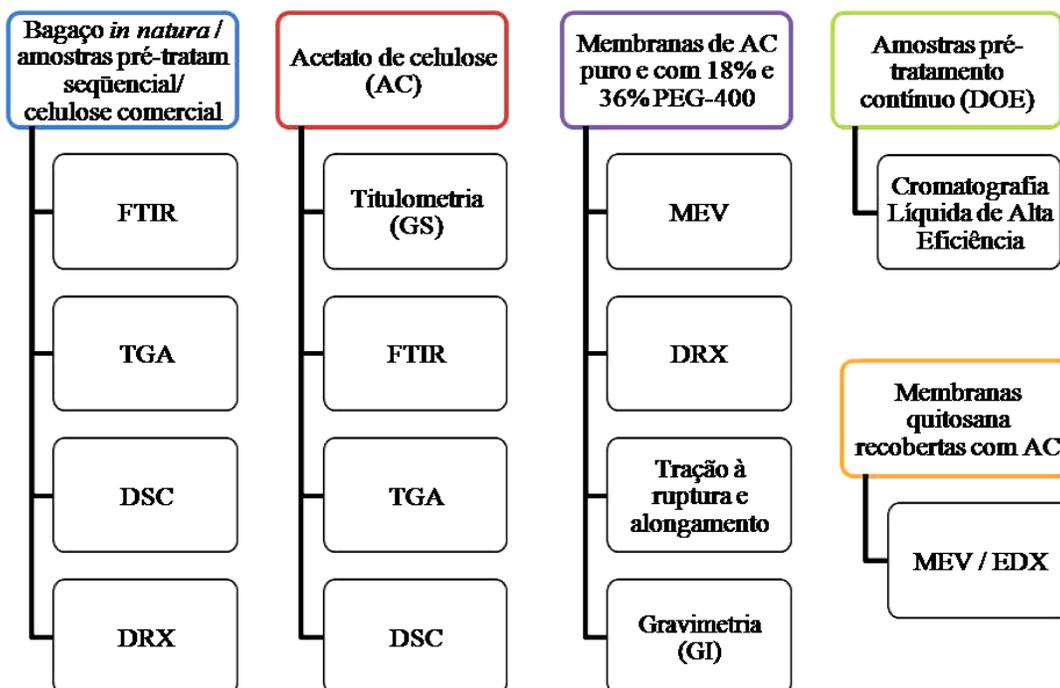


Figura 27 – Caracterizações realizadas nas amostras obtidas dos processos de: pré-tratamento seqüencial e contínuo, acetilação, formação das membranas de acetato de celulose e recobrimento da quitosana com acetato de celulose

3.11.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é um método fácil e simples de obtenção dos tipos de ligações e grupos funcionais utilizada na caracterização dos constituintes de uma cadeia polimérica (SALIBA *et al.*, 2001; SUN, 2004). É a ferramenta espectroscópica preferida na caracterização de polímeros e biopolímeros, devido à sua praticidade, onde as amostras podem ser preparadas e analisadas na forma de pastilhas, fitas, filmes, etc.

Esta análise foi realizada nas amostras provenientes do pré-tratamento seqüencial, no bagaço *in natura*, celulose microcristalina comercial e acetato de celulose

O equipamento utilizado foi o Thermo Nicolet, modelo IR 200 e Bromem MB Séries Hartmann, BRAUN – MICHELSON. As amostras foram analisadas com acessório ATR (attenuated total reflection - reflexão total atenuada) com cristal de germânio, na região de 4000 a 650 cm^{-1} , exceto na amostra de celulose microcristalina comercial e no

acetato de celulose obtido experimentalmente, onde foi utilizada pastilha de KBr 1% na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . Essas análises foram realizadas pela Central Analítica, localizada no Instituto de Química da Unicamp.

3.11.2 Análises Térmicas

O termo análise térmica é freqüentemente aplicado para descrever experimentos analíticos que investigam o comportamento dos materiais sujeitos a uma programação de temperatura.

A estrutura cristalina e/ou a composição dos materiais pode mudar durante o aquecimento ou resfriamento e pela análise térmica é possível observar estas variações. Nos polímeros podem ser observadas propriedades como transição vítrea, temperatura de fusão e cristalização, perda de massa, reações químicas, e outras. As técnicas de análise térmica usadas neste trabalho foram o TGA e o DSC, por apresentarem respostas significativas para o estudo.

3.11.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

O TGA foi realizado visando à observação do comportamento e da estabilidade do material. Na análise termogravimétrica, a variação da massa da amostra, em atmosfera controlada, é acompanhada em função do tempo e da temperatura, em gradiente linear com o tempo, resultando num gráfico de massa ou percentual de massa em relação ao tempo, chamado de termograma.

Esta análise foi realizada nas amostras provenientes do pré-tratamento seqüencial, no bagaço *in natura*, celulose microcristalina comercial e acetato de celulose obtido experimentalmente

As variações de massa resultam da ruptura e formação de diferentes ligações físicas ou químicas, as quais conduzem à liberação de voláteis ou produtos de reação mais pesados.

As análises termogravimétricas foram realizadas com aproximadamente 6 a 10 mg de amostras. Foi utilizado um analisador termogravimétrico TGA-50 da Shimadzu com

rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em cadinho de platina em atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A faixa de temperatura estudada foi de 25 a 600°C .

3.11.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (Differential Scanning Calorimetry – DSC) é um método analítico termodiferencial no qual a ordenada, em qualquer tempo ou temperatura, é proporcional ao fluxo diferencial de calor entre a amostra e a referência. A referência é um material inerte (normalmente se usa um cadinho vazio). As diferenças de temperatura observadas nas curvas de calorimetria indicam transformações ocorridas nas amostras, possibilitando medida direta da energia envolvida no processo e a temperatura na qual ocorreu a transição, pois a taxa de aquecimento se mantém constante pela referência. O desvio da linha de base é função da composição e estrutura do material e representa absorção ou liberação de calor, ou seja, reação endo ou exotérmica, respectivamente.

As amostras provenientes do pré-tratamento seqüencial, o bagaço *in natura*, a celulose microcristalina comercial e o acetato de celulose foram submetidos a esta caracterização.

As análises foram realizadas com uma quantidade de amostra variando em torno de 6 a 8 mg. O equipamento utilizado foi um DSC – 50 da Shimadzu, a partir da temperatura inicial de 25°C até a temperatura final de 500°C , rampa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em cadinho de alumínio não hermético em atmosfera de dinâmica de nitrogênio com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.11.3 Difração de Raios-X (DRX)

Trata-se de uma técnica não-destrutiva largamente utilizada para o estudo da estrutura do material. Vários tipos de materiais micro e nanocristalinos podem ser caracterizados por XRD, incluindo inorgânicos, orgânicos, remédios, drogas, minerais, zeólitas, catalisadores, metais e cerâmicas. Para a maioria das aplicações a quantidade de informações que é possível serem extraídas depende da natureza da microestrutura da amostra, da complexidade da estrutura do cristal e da qualidade dos dados experimentais,

ou seja, do desempenho do equipamento. (LOÛER, 2001). É realizada com o detector posicionado para detectar alto ângulo, ou seja, valores maiores que 10 graus.

Esta análise foi realizada nas amostras provenientes do pré-tratamento seqüencial, no bagaço *in natura*, celulose microcristalina comercial e na membrana de acetato de celulose puro e aditivado com 18 % e 36% de PEG-400.

Os difratogramas de raios-X das três primeiras amostras descritas acima foram obtidos num equipamento *DMAX220 Rigaku Co*, da Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP, utilizando um gerador de voltagem de 40 kV e uma corrente de 20 mA. A faixa de varredura foi de 10 a 60 (2 θ), com um passo mínimo de 0,02°, usando radiação Cu-K α de 1,54Å, com filtro de Ni.

Os difratogramas de raios-X das membranas de acetato foram realizadas no equipamento X'Pert da Philips pelo Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP. Utilizou-se uma velocidade de 4°/min e radiação CuK- α = 0,1542 nm., 40 kV, 40 mA. As varreduras foram feitas em intervalos 2 θ variando de 5 a 40°.

3.11.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alto desempenho (CLAE) é uma otimização da coluna clássica, onde o solvente passa pela coluna a alta pressão, tornando, dessa forma, a separação entre os compostos da amostra mais rápido e eficiente. Este tipo de cromatografia apresenta um líquido como fase móvel, podendo a fase estacionária ser líquida ou sólida, sendo esta última a mais comumente utilizada. Com essa técnica foi possível quantificar os carboidratos existentes nas amostras provenientes do pré-tratamento contínuo e, com isso, avaliar a influência das variáveis temperatura, tempo e concentração de peróxido no teor de glicana, que foi a resposta medida.

A análise cromatográfica foi realizada com uma coluna Sugar Pack KS801 e um detector de índice de refração. A temperatura da coluna foi de 90°C e a do detector foi de 40°C. A fase móvel usada foi água para HPLC (Milli-Q). O volume de injeção foi de 10 μ L e a vazão foi de 0,5 mL/min. A concentração de açúcares foi determinada através de curvas de calibração preparadas com padrões de grau analítico secos sob sílica e vácuo.

3.11.5 Titulometria para Determinação do Grau de Substituição (GS)

A técnica de Titulometria foi utilizada para a análise de Determinação do Grau de Substituição (GS). Esta análise tem o objetivo de determinar o valor médio de substituição dos grupos hidroxilas pelo grupo acetil

O grau de substituição foi avaliado de acordo com a norma ASTM D871-96. 1 g de acetato de celulose foi pesado, seco em estufa à 105°C por 3 h e, após resfriado em dessecador, transferido para um frasco de 250 mL, sendo adicionados 40 mL de etanol 75% foi adicionada ao frasco e este aquecido durante 30 minutos à 60°C. Em seguida 40 mL de solução hidróxido de sódio 0,5 N foram adicionados ao frasco que foi aquecido novamente à 60°C durante 15 min. O mesmo procedimento foi realizado para a amostra controle (bagaço pré-tratado sem acetilação). Os frascos foram tampados e deixados descansar à temperatura ambiente por 72 h. NaOH em excesso, na amostra e no controle, foi titulado com ácido clorídrico 0,5N usando fenolftaleína como indicador. Foi adicionado um excesso de ácido (1 mL) e deixou-se reagir a noite toda. O desaparecimento total da cor rosa indicou completa neutralização da base. Um pequeno excesso de ácido foi novamente titulado com NaOH 0,5N usando fenolftaleína como indicador até a solução adquirir um fraca coloração rosa. Após a solução adquirir tal tonalidade, agitou-se vigorosamente o frasco, para garantir a permanência da coloração rosa.

3.11.6 Análise Morfológica de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de energia de Raios-X (MEV/EDX)

A Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada visando-se avaliar a morfologia das membranas de acetato puro e aditivado de plastificante e das membranas de quitosana revestida pelo acetato. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução e à grande profundidade de foco, resultando em imagens com aparência tridimensional. Foi usado o microscópio Leica, modelo LEO440i de alta resolução do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, com os detectores de elétrons secundário(SE). O integrador de EDX

(Espectroscopia por dispersão de energia de raios-x) para a análise qualitativa de metais foi utilizado no mapeamento das membranas de quitosana com e sem o recobrimento do acetato e com e sem a adsorção de cobre, visando avaliar, como os íons Cu^{2+} se encontram distribuídos ao longo da amostra. As análises foram realizadas na superfície e fratura das amostras.

As amostras foram fraturadas a frio (com N_2 líquido), liofilizadas e, em seguida, metalizadas com uma fina camada de ouro, para garantir a condutividade elétrica de sua observação, em um metalizador Sputter Coater, marca Polaron, modelo SC 7620. A liofilização foi realizada com o equipamento da marca Liobras modelo LT1000/8, sendo as membranas colocadas em frascos adequados, congeladas com N_2 líquido e liofilizadas durante 24 h.

3.11.7 Tração à ruptura e Alongamento

Através desta técnica foi possível observar a força de tração em função da deformação das membranas de acetato de celulose puro e aditivadas de plastificante até sua ruptura.

As amostras foram fixadas nos porta-amostras de tração, com duas garras metálicas dispostas verticalmente a uma distância especificada, e tracionadas a uma velocidade pré-determinada.

O teste de avaliação mecânica foi realizado segundo a norma ASTM D882-09 (Método de teste padrão para propriedades de tensão de plásticos finos). Utilizaram-se membranas de 8,0 cm x 2,5 cm. Foi avaliada a tensão de ruptura e a capacidade de alongamento do acetato de celulose puro e aditivado de PEG-400 (polietilenoglicol-400), sendo este nas proporções de 18% e 36% de plastificante em relação à massa de acetato. Primeiramente, as membranas tiveram sua espessura medida, em 10 pontos, através de um micrômetro digital com resolução 0,001 mm (Mitutoyo, modelo MDC-25S, Japão). As membranas foram acondicionadas em dessecador contendo nitrato de magnésio, o qual manteve a umidade relativa de seu interior em $52 \pm 3 \%$ durante 72 h. As amostras foram retiradas do dessecador, uma por vez, somente no momento da realização da análise. O teste mecânico foi realizado no texturômetro Stable Micro Systems, modelo TA.XT.

3.11.8 Gravimetria para determinação do Grau de Intumescimento (GI)

O grau de intumescimento é um parâmetro importante associado ao mecanismo de difusão controlada de substâncias. Dessa forma, através dessa técnica poder-se-á observar a capacidade de inchamento do filme que ocorre através do afastamento entre as cadeias promovido pela retenção das moléculas da água (hidrofilicidade) reduzindo as forças de atração intermoleculares polímero-polímero e aumentando a mobilidade das cadeias. Pode-se considerar que esta é uma análise importante e complementar à avaliação da propriedade de barreira, uma vez que revelará o tipo de comportamento da matriz polimérica (hidrofílica ou hidrofóbica) de forma a contribuir para o estudo da aplicação desejada. O desenvolvimento da análise foi realizada tendo-se como base a metodologia proposta por XU *et al.* (2003).

A massa inicial de uma amostra da membrana de acetato de celulose puro foi quantificada ($m = \sim 0,30$ g) e imersa em água destilada. Em diferentes períodos de tempo o filme era retirado da água, a água superficial era removida com papel de filtro e a massa final determinada. O grau de intumescimento (GI) foi calculado em função da massa total inicial da amostra, sendo M_f a massa do filme no tempo t e M_0 a massa do filme no tempo inicial (filme seco), segundo a Equação 6. Os experimentos foram realizados em duplicata.

$$GI (\%) = \left(\frac{M_f - M_0}{M_f} \right) \times 100 \quad (6)$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Pré-tratamento: processo seqüencial

Através deste processo avaliou-se a influência da remoção dos extrativos e da moagem do bagaço *in natura* no pré-tratamento. As amostras obtidas, segundo a Tabela 10, na seção 3.4.1.1 foram caracterizadas por FTIR, TGA, DSC e DRX.

4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

Na Tabela 13 as bandas características da celulose encontram-se destacadas em negrito.

A radiação infravermelha causa alteração nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas. Estiramento é o processo de aumento da distância entre dois átomos. O processo de deformação angular ocorre quando as vibrações dos átomos resultam na variação do ângulo das ligações. As deformações no plano ou fora do plano são equivalentes, alterando apenas a referência em relação aos eixos cartesianos.

A Figura 28 mostra os espectros das amostras submetidas ao pré-tratamento, do bagaço de cana *in natura* e da celulose comercial e os principais grupos funcionais encontrados representados pelos comprimentos de onda descritos.

Tabela 13 - Principais bandas de absorção no bagaço de cana-de-açúcar (VIEIRA *et al.*, 2007; SALIBA *et al.*, 2001; SUN, 2004; BILBA, 1996).

<i>Bagaço de cana de açúcar (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuições (grupos funcionais)</i>
3420	O—H Grupos hidroxílicos (Celulose)
2910	Estiramento C—H (Celulose)
2850	C—H alifático (Lignina)
1740	Estiramento C=O de acetil ou ácido carboxílico (Lignina)
1639	H—O—H de água absorvida
1673	Ácido <i>p</i> -cumárico (Lignina)
1634	Estiramento C=O com anel aromático (Celulose)
1620	Estiramento C=C de anel aromático (Lignina)
1512	Estiramento C=C de anel aromático (Lignina)
1429	CH₂
1470	C—H de grupos metílicos (Lignina)
1374	Deformação C—H
1261	Vibração no plano OH (Celulose)
1235	Unidades sinapila e <i>p</i> -cumarila (Lignina)
1250	Estiramento C—O de ligações de éter
1166	C—O de alcoóis primários (Celulose)
1060	C—O—C vibração do anel de piranose (Celulose)
1110	O—H (Lignina)
903	Ligações β-glicosídicas entre unidades de glicana (Celulose)

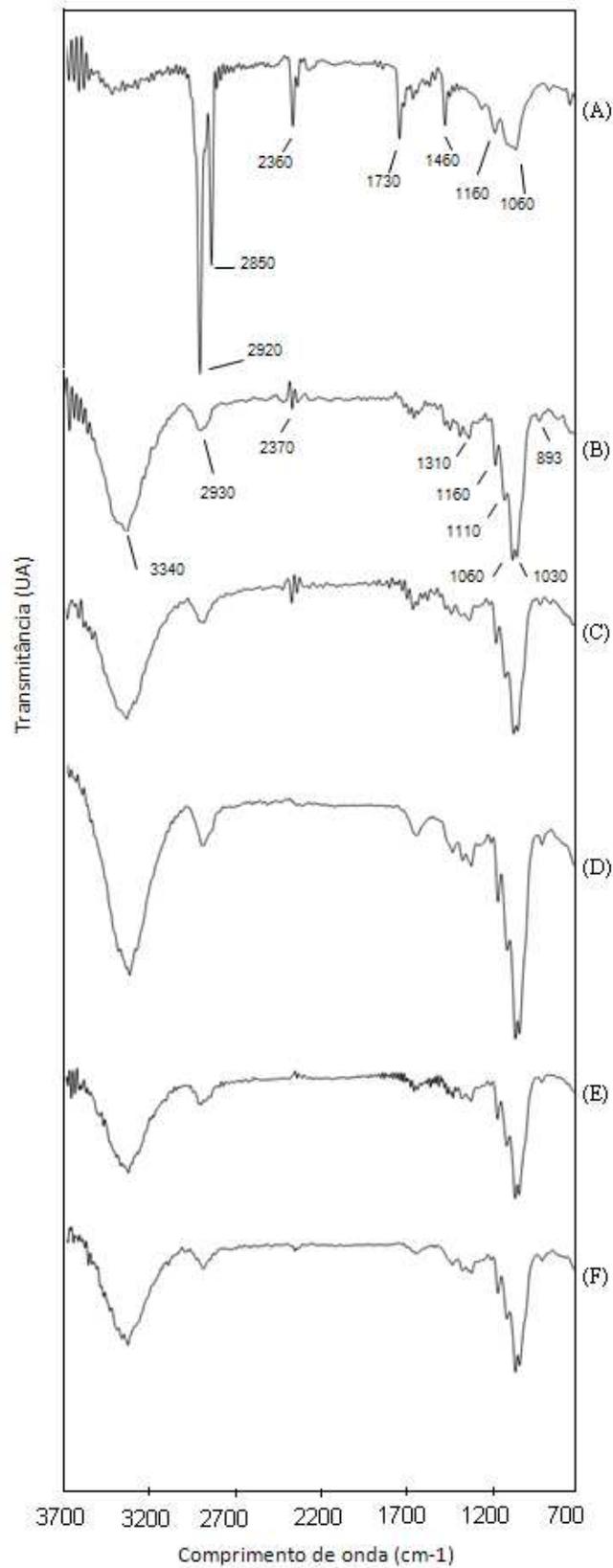


Figura 28 – Espectros de FTIR: (A) bagaço *in natura*, (B) EXTR_PULV, (C) EXTR_NPULV, (D) NEXTR_PULV, (E) NEXTR_NPULV e (F) Celulose comercial.

Observam-se diferenças significativas nos espectros começando na amostra de bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, passando pelas pré-tratadas até a celulose comercial, indicando que o pré-tratamento influenciou tanto na estrutura configuracional quanto na conformacional dos biopolímeros que constituem as amostras. Pode-se observar que existe uma semelhança visível entre os espectros das amostras pré-tratadas e da celulose comercial.

Nota-se que o pré-tratamento, praticamente, eliminou as bandas de absorção em 2850 (C – H alifático), 1730 (Estiramento C=O de acetil ou ácido carboxílico) e 1460 cm^{-1} (C–H de grupos metílicos), que são característicos de lignina, podendo-se notar uma pequena ocorrência desta no comprimento de onda em 1110 cm^{-1} (Figura 28-B/C/D/E). A existência dos picos indicando a presença de grupos hidroxílicos em 3350 cm^{-1} , estiramento CH em 2910 cm^{-1} , C-O de alcoóis primários em 1160 cm^{-1} , C-O-C, que representa a vibração do anel de piranose em 1060 cm^{-1} e ligações β -glicosídicas entre unidades de glicana em 903 cm^{-1} é característica de celulose. Essa análise permite afirmar, qualitativamente, que o pré-tratamento foi eficiente na solubilização da lignina e hemicelulose.

As bandas em aproximadamente 1160 cm^{-1} , característica da ligação C-O de alcoóis primários e a banda em 1060 cm^{-1} característica da ligação C-O-C, que representa a vibração do anel de piranose ligações β -glicosídicas, ambas pertencentes à celulose, tiveram sua intensidade aumentada, indicando a purificação das amostras.

Um fato curioso está na banda em aproximadamente 2920 cm^{-1} , que se refere ao estiramento C–H da molécula de celulose, que teve sua intensidade bastante diminuída após o pré-tratamento, indicando que esse grupo funcional absorveu pouca energia neste comprimento de onda. Isto pode ser explicado pelo enfraquecimento desse grupo nesta banda de absorção característica da celulose, indicando a quase remoção desse grupo funcional pelo pré-tratamento.

Com relação ao processo de pulverização e remoção dos extrativos, comparando-se os espectros da Figura 28-B/C/D/E observa-se uma intensa similaridade entre esses. Sendo assim, qualitativamente, nota-se que não houve influência mecanoquímica no processo de purificação do bagaço de cana, bem como o processo de remoção dos

extrativos não resultou em diferenças significativas na etapa de purificação da biomassa em estudo.

4.1.2 Análise Termogravimétrica

A Tabela 14 mostra a temperatura de início do processo de decomposição, a perda de massa úmida, a temperatura de decomposição do material e a quantidade de perda de massa seca.

Tabela 14 - Valores da análise termogravimétrica para o bagaço *in natura*, amostras pré-tratadas e celulose comercial.

Amostras	T início Decomposição (°C)	Perda de massa úmida (%)	T decomposição (°C)	Perda de massa seca (%)
Bagaço	145,25	6,54	318,21 / 372,47	75,10
EXTR_PULV	171,97	7,16	375,00	75,80
EXTR_NPULV	189,26	5,60	372,20	76,27
NEXTR_PULV	148,24	7,00	371,38	73,16
NEXTR_NPULV	157,13	2,44	367,79	80,05
Celulose	198,77	3,04	355,76	90,39

Pode-se observar ainda que no bagaço *in natura* houve a ocorrência de dois picos na sua temperatura de decomposição, sendo uma a 318,21°C e a segunda a 372,47°C. Isso aconteceu, provavelmente, devido aos diversos compostos mais leves presentes no bagaço, tais como graxas, ceras, carboidratos, os quais foram decompostos primeiro.

De acordo com Yang (2007), a decomposição da celulose ocorreu numa faixa que vai de 315 – 400°C, da hemicelulose entre 220 – 315°C e da lignina numa extensão maior, entre 150 – 900°C. As temperaturas de decomposição entre as amostras tratadas não variaram significativamente. As Figuras 29 e 30 apresentam, respectivamente, as curvas de perda de massa úmida (%) e a sua derivada primeira em função da temperatura para o

bagaço *in natura*, EXTR_PULV, EXTR_NPULV, NEXTR_PULV, NEXTR_NPULV e celulose comercial.

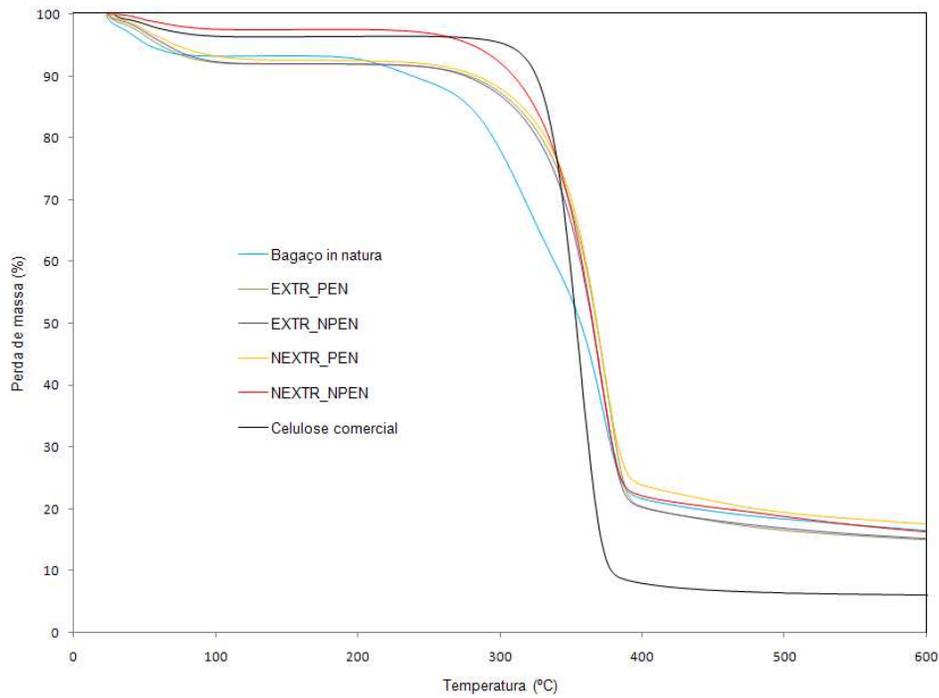


Figura 29 - Perda de massa (%) em função da temperatura para o bagaço *in natura*, amostras pré-tratadas e celulose comercial.

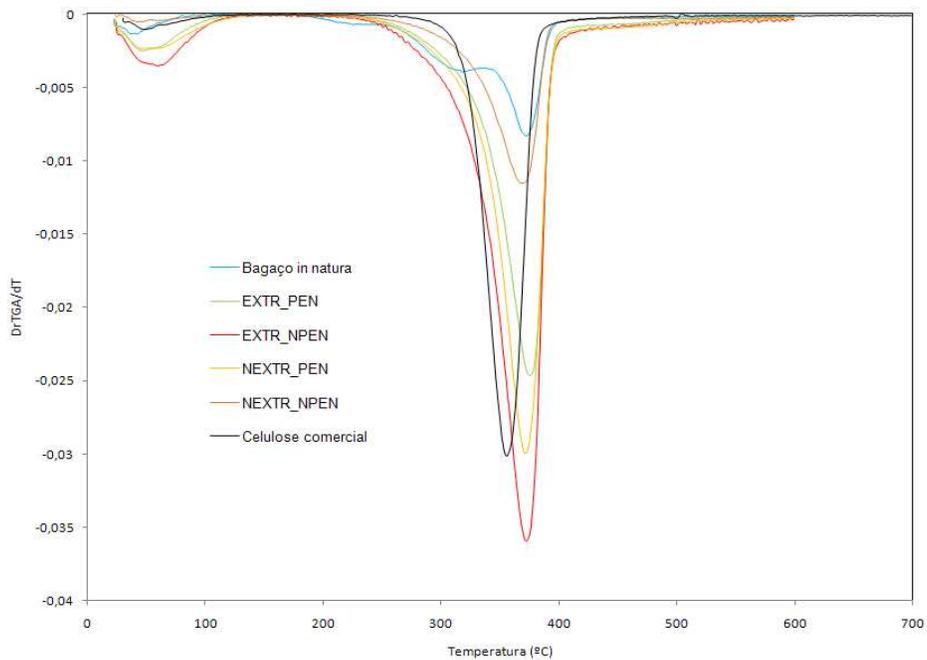


Figura 30 - Derivada primeira da curva de TGA em função da temperatura referente à Figura 29.

A estabilidade térmica da celulose aumenta com sua pureza, devido à remoção dos polímeros de hemicelulose e lignina menos estáveis. Essa observação pode ser vista claramente tanto nas curvas da Figura 29 quanto nos dados da Tabela 14, onde ocorreu um aumento da estabilidade térmica nas amostras pré-tratadas ao se comparar com o bagaço *in natura*. Observa-se, ainda, que, dentre as amostras pré-tratadas, a amostra EXTR_NPULV apresentou maior estabilidade térmica seguida da EXTR_PULV. Isso provavelmente se deve à remoção dos extrativos. Além disso, nota-se queda bastante semelhante nas massas de todas as amostras devido à liberação de água, porém a massa absorvida na amostra pré-tratada NEXTR_NPULV e na celulose comercial foi de 2,44% e 3,04%, respectivamente, sendo bem inferior em relação às outras amostras, que apresentaram valores entre 5,60 – 7,16%. Isso mostra que a amostra NEXTR_NPULV que não sofreu nenhum tipo de processamento antes do seu pré-tratamento teve uma interação menor com a água.

Pode-se ressaltar que tanto a moagem quanto a remoção dos extrativos não influenciaram significativamente no comportamento térmico das amostras pré-tratadas. Em adição, avaliou-se que o processo de pré-tratamento seqüencial foi eficiente na separação da celulose.

4.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Figura 31 mostra as curvas de calorimetria exploratória diferencial das amostras pré-tratadas, do bagaço de cana *in natura* e da celulose comercial.

Observa-se que em todas as amostras, conforme mostra a Figura 31, as reações foram endotérmicas, ou seja, houve consumo de energia para o processo de decomposição.

Através da análise comparativa entre todas as amostras, pode-se perceber que o primeiro pico endotérmico o qual corresponde à energia necessária para que ocorra a saída da água, ocorre no bagaço *in natura* e celulose comercial, respectivamente, em 77,65°C e 90,84°C e nas amostras pré-tratadas EXTR_PULV a 77,36°C, EXTR_NPULV em 83,94°C, NEXTR_PULV em 78,89°C e NEXTR_NPULV em 89,05°C. Essas diferentes temperaturas se devem à interação da água com a matriz polimérica. A água ligada às moléculas exige uma energia maior que a água intersticial existente nas amostras provenientes dos

diferentes processos de preparação do material para o pré-tratamento. Nota-se que, dentre as amostras pré-tratadas, a NEXTR_NPULV requer uma maior energia, com valor próximo ao da celulose comercial. Observa-se, também, que a pulverização facilita essa remoção, uma vez que se nota uma temperatura de remoção da água ligada menor nas amostras que tiveram suas fibras moídas anteriormente ao pré-tratamento.

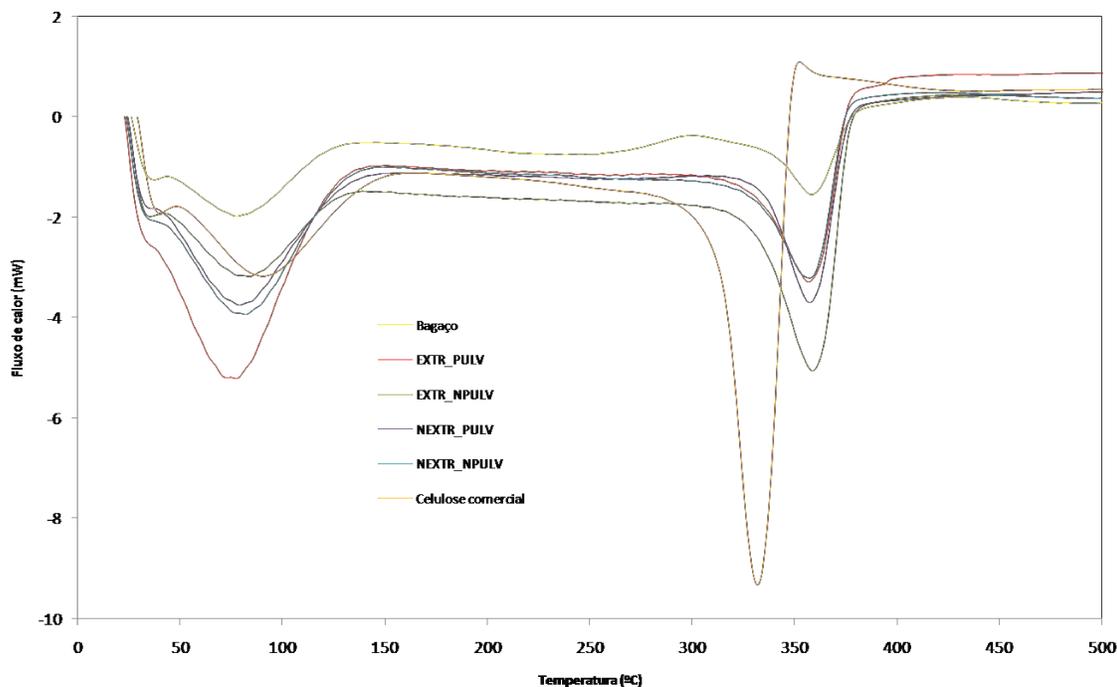


Figura 31 - Curvas de DSC para o bagaço *in natura*, amostras pré-tratadas e celulose comercial.

Além disso, analisando os picos relativos à decomposição do material em todos os casos, percebe-se um maior consumo de energia, em ordem decrescente, sendo para celulose comercial > EXTR_NPULV > NEXTR_PULV > EXTR_PULV > NEXTR_NPULV > bagaço *in natura*. Do ponto de vista global, nota-se uma coerência neste consumo de energia, pois a celulose comercial, devido sua pureza, apresenta uma estrutura mais cristalina do que as amostras tratadas, que por sua vez apresentam uma organização molecular maior do que o bagaço *in natura*.

A celulose mostrou um pico endotérmico relativamente grande a 331,43°C e um consumo de energia muito maior se comparado com as outras amostras. Isso pode ser

explicado pela sua estrutura altamente cristalina composta de fortes pontes de hidrogênio intra e intermolecular, sendo necessária uma grande quantidade de energia para o seu rompimento. Já nas outras amostras, observam-se temperaturas de decomposição um pouco deslocadas em relação à celulose, mas semelhantes entre si e com uma variação significativa e menor no consumo de energia quando comparada à celulose comercial. Isso se deve aos diversos componentes, além da celulose, presentes nestas amostras, dando origem a uma estrutura não tão cristalina e com ligações não tão fortes, sendo necessário um menor consumo de energia para sua ruptura.

Com relação ao processo de moagem e de extração, observa-se, qualitativamente, que não houve influência de nenhum destes parâmetros no comportamento térmico das amostras tratadas, confirmando a análise termogravimétrica discutida anteriormente.

4.1.4 Difração de Raios-X

A Figura 32 mostra os difratogramas de raios-X das amostras citadas na seção anterior.

Através da análise dos difratogramas (Figura 32), podem-se observar diferenças na cristalinidade no bagaço *in natura* em relação às amostras pré-tratadas e a celulose comercial.

No caso do bagaço *in natura*, observa-se uma estrutura mais amorfa e um pico mais bem definido em torno de 22° (Figura 32-a). Já na amostra EXTR_PULV (Figura 32-b), pode-se ver o aparecimento de um pico em, aproximadamente, 17°, onde, também se nota, de forma qualitativa, picos, sutilmente, mais bem definidos em relação às amostras pré-tratadas e a celulose comercial. Isso pode ser atribuído aos processos de remoção dos extrativos e moagem, que possibilitaram uma melhor organização molecular.

Na amostra NEXTR_PULV (Figura 32-b) nota-se um pico extremamente definido em aproximadamente 40°. Acredita-se que a ocorrência desse pico cristalino, somente nesta amostra, possa ter sido consequência de alguma impureza proveniente do processo de moagem, realizado em moinho de facas. Em todas as amostras analisadas foram encontrados picos de difração em, aproximadamente, $2\theta = 14,8^\circ$ a $16,4^\circ$; $22,6^\circ$ e $34,5^\circ$, e,

segundo a literatura (Yin, 2007; Cunha, 2007), correspondem aos planos de difração 101, $10\bar{1}$, 002 e 040, respectivamente, sendo típicos da forma cristalina de celulose I.

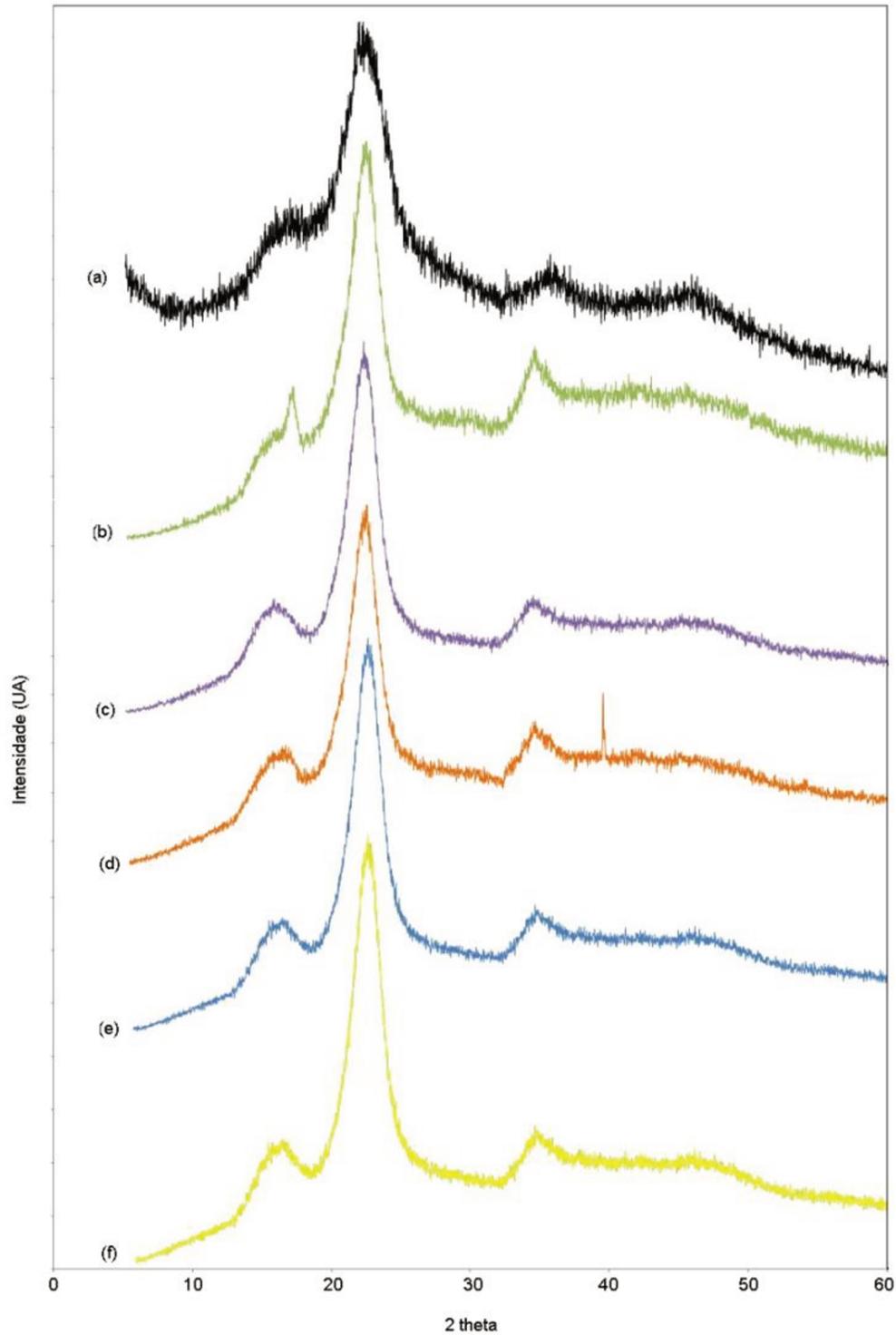


Figura 32 - Difrátogramas de raios- X: (a) bagaço in natura, (b) EXTR_PULV, (c) EXTR_NPULV, (d) NEXTR_PULV, (e) NEXTR_NPULV e (f) Celulose comercial.

De forma global, os difratogramas das amostras pré-tratadas (Figura 32 b/c/d/e) apresentam semelhanças entre si e também com o da celulose comercial, tanto através de análise qualitativa, quanto quantitativa, visto na Tabela 15. Isso permite avaliar que a pulverização e a remoção dos extrativos não tiveram influência significativa na estrutura molecular das amostras submetidas ao pré-tratamento. O pré-tratamento foi eficiente na remoção da celulose das amostras visto a organização molecular promovida no bagaço.

Foi calculado o índice de cristalinidade, $I_{Cr}(\%)$, das amostras. Para este cálculo utilizou-se a Equação 7, baseada em Mochnacz (2002).

$$I_{Cr}(\%) = \frac{I_{(002)} - I_{(101)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (7)$$

onde, $I_{(002)}$ é a intensidade máxima do plano de difração que corresponde ao espalhamento cristalino de reflexão 002 a 2θ igual a $22,6^\circ$, referente à região cristalina, e $I_{(101)}$ refere-se à intensidade máxima do plano de difração a 2θ igual a $16,4^\circ$, cuja reflexão é atribuída à região amorfa da celulose.

A Tabela 15 mostra o índice de cristalinidade calculado nas diversas condições do bagaço *in natura*, das amostras pré-tratadas e da celulose comercial.

Tabela 15 - Teor (%) de cristalinidade do bagaço *in natura*, amostras pré-tratadas e celulose comercial.

	Amostras	$I_{cr}(\%)$
(a)	Bagaço <i>in natura</i>	47,52
(b)	EXTR_PULV	77,50
(c)	EXTR_NPULV	72,75
(d)	NEXTR_PULV	72,50
(e)	NEXTR_NPULV	77,00
(f)	Celulose comercial	73,05

Observa-se uma mudança no padrão de cristalinidade das amostras pré-tratadas em relação ao bagaço de cana. Uma análise quantitativa permite concluir que houve um aumento da organização supramolecular das amostras pré-tratadas, indicando que ocorreu uma maior organização dos cristais em relação ao bagaço *in natura*, devido à remoção da estrutura amorfa.

O índice de cristalinidade entre as amostras pré-tratadas não teve uma variação expressiva (< 5%) e isso permite avaliar que tanto o processo de moagem quanto a remoção dos extrativos não tiveram influência significativa na estrutura molecular das amostras após o seu pré-tratamento.

4.2 Análise composicional do bagaço: pré-tratamento contínuo

A análise composicional do bagaço *in natura* foi realizada segundo consta na seção 3.10, sendo apresentada na Tabela 16. As análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 16 - Composição química do bagaço antes do pré-tratamento (*in natura*).

Composição	Bagaço <i>in natura</i> (%)
Cinzas	1,79 ± 0,75
Extrativos	3,25 ± 0,20
Glicana	37,12 ± 0,51
Xilana	23,34 ± 0,88
Lignina total	25,10 ± 0,48

O balanço de massa da análise composicional do bagaço de cana (Tabela 16) fechou em 90,6%, podendo-se atribuir a quantidade ausente para o fechamento do balanço de massa em 100%, a não quantificação de ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural (HMF), substâncias que são provenientes da degradação da celulose e hemicelulose, além de perdas no processo.

A extração do bagaço com etanol tem por fim a remoção de substâncias de baixa polaridade, tais como terpenos, ceras, ácidos graxos, dentre outros (CARASCHI, 1997).

O teor de cinzas fornece informações da quantidade de substâncias inorgânicas ainda presentes no bagaço, provenientes da seiva bruta. Segundo CURVELO (1992), as cinzas são constituídas por sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos, tendo como contra-íons mais comuns cálcio, potássio, magnésio e manganês. Sua presença pode ser explicada devido a presença de terra no bagaço *in natura* uma vez que este material não passou por nenhum processo de lavagem para remoção desta impureza.

A Tabela 16 mostra que o valor do teor de lignina encontrado está na faixa dos valores expressos na literatura (22 a 30%).

A análise dos teores de carboidratos mostra que os resultados de glicana (celulose) e xilana (hemicelulose) estão de acordo com a faixa da composição do bagaço pesquisada na literatura e apresentada na Figura 9, sendo respectivamente, 26 a 54% e 14 a 24%.

4.2.1 Pré-tratamento: processo contínuo – Planejamento Experimental Fatorial

Nesta etapa, conforme já relatado, foi realizado um planejamento experimental fatorial 2^3 com triplicata no ponto central, onde foram estudadas 3 variáveis do processo, tempo de contato (h), temperatura (°C) e concentração de H_2O_2 % (v:v), cujos níveis e os ensaios realizados podem ser vistos na Tabela .

A variável resposta avaliada foi o rendimento (%) de glicana para cada um dos ensaios realizados. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Conforme descrito anteriormente, os cálculos de glicana foram realizados segundo a norma ASTM E1758-01, com base na massa seca.

A Tabela 17 mostra o rendimento de glicana, xilana e lignina total após o pré-tratamento.

Tabela 17 - Matriz de planejamento apresentando os rendimentos de glicana, xilana e lignina total após o pré-tratamento do bagaço.

Ensaio	Condições de pré-tratamento			Rendimento (%)			Balanço de massa (%)
	T(°C)	Tempo (h)	Cc H ₂ O ₂ (%)	Glicana	Xilana	Lignina total	
1	25	1	3	39,02	35,41	19,01	93,44
2	55	1	3	71,02	13,19	12,65	96,86
3	25	8	3	63,35	15,56	16,7	95,61
4	55	8	3	77,85	11,48	9,25	98,58
5	25	1	9	51,55	23,37	17,37	92,29
6	55	1	9	62,55	18,34	13,97	94,86
7	25	8	9	59,69	20,63	10,73	91,05
8	55	8	9	79,10	10,86	8,08	98,04
9	40	4,5	6	70,34	15,70	8,59	94,63
10	40	4,5	6	70,54	13,94	9,16	93,64
11	40	4,5	6	69,05	16,05	9,72	94,82

Nota-se (Tabela 17) que o rendimento de glicana variou entre 39,02% e 79,01% em função dos níveis dos fatores aplicados em cada ensaio.

A análise dos efeitos principais e de interação das variáveis foi realizada utilizando-se o software Statistica (Statsoft, v. 7.0).

4.2.1.1 Análise estatística do rendimento de glicana

Analisando-se a Figura 33 observa-se que o melhor resultado de obtenção de glicana, após hidrólise ácida e quantificação, foi para o ensaio 8 com 79,10%, assim como

os menores resultados de hemicelulose e lignina total, com 10,86% e 8,08%, respectivamente. O nível de confiança adotado para analisar estatisticamente esta resposta foi de 95%.

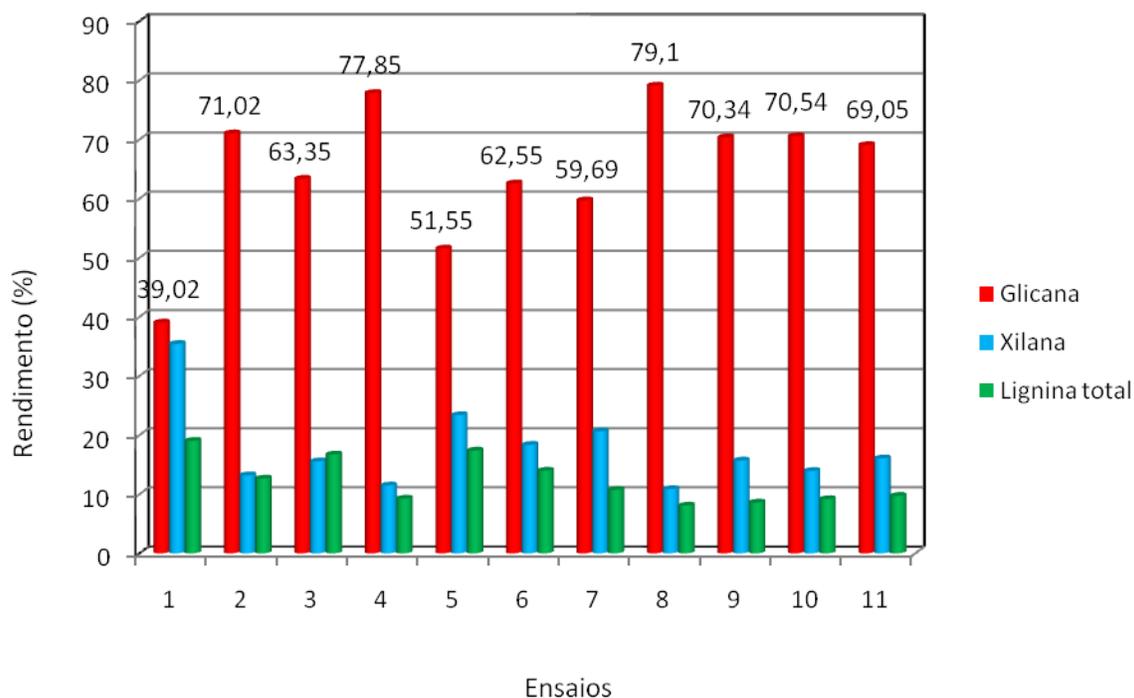


Figura 33 - Rendimento de glicana, xilana e lignina total após hidrólise ácida para cada ensaio.

A partir da análise estatística dos resultados obtidos, estimou-se o efeito das condições de pré-tratamento no rendimento de glicana (%). A significância estatística dos efeitos individuais e interações das variáveis independentes é confirmada no diagrama de Pareto (Figura 34), onde os efeitos estatisticamente significativos estão à direita da reta vertical indicativa do limite de confiança de 95% e, também, na Tabela 18.

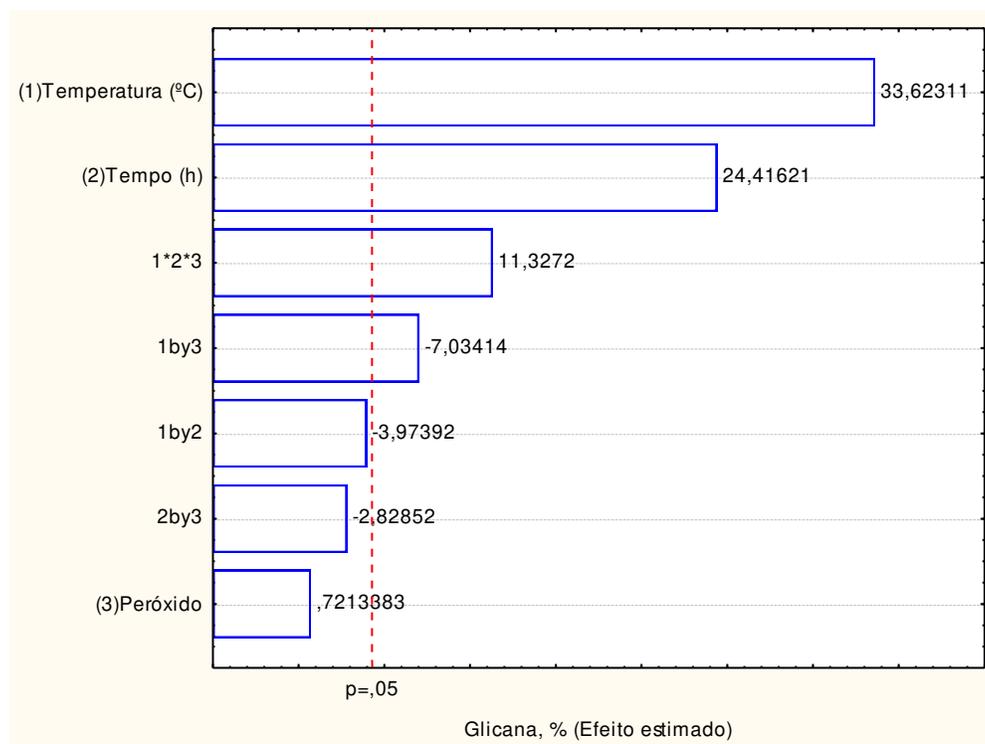


Figura 34 - Diagrama de Pareto dos efeitos para o teor de glicana (%).

Tabela 18 - Análise dos efeitos principais e de interação para a glicana (%), com base no erro puro.

	Desvio Padrão	p	Limite de confiança (-95%)	Limite de confiança (+95%)	Coefficiente do modelo
Média*	0,244	0,000	63,865	65,964	64,915
Temperatura (1) *	0,572	0,001	16,767	21,688	9,614
Tempo (2) *	0,572	0,002	11,502	16,423	6,981
H ₂ O ₂ (3)	0,572	0,546	-2,048	2,873	0,206
1x2	0,572	0,058	-4,733	0,188	-1,136
1x3*	0,572	0,020	-6,483	-1,562	-2,011
2x3	0,572	0,106	-4,078	0,843	-0,809
1x2x3*	0,572	0,008	4,017	8,938	3,239

* Fatores estatisticamente significativos (95% confiança)

Pode-se notar (Figura 34.) que nem todos os efeitos principais e interações foram significativos. O efeito da variável concentração de peróxido (1), as interações de 2ª ordem

tempo/concentração de peróxido (2x3) e temperatura/tempo (1x2) não foram estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95%. Dessa forma, excluindo-se do modelo os termos estatisticamente não significativos e considerando-se os erros aleatórios experimentais, obteve-se o modelo codificado, representado pela Equação 8.

A Figura 34 indica a forte influência da temperatura e do tempo, apresentando um efeito positivo, ou seja, um aumento da temperatura e do tempo acarretam em um aumento no rendimento de glicana. As interações de 3ª ordem temperatura/tempo/concentração de peróxido (1x2x3) e a de 2ª ordem temperatura/concentração de peróxido (1x3) são significativas e apresentam efeitos positivo e negativo, respectivamente.

Com os valores dos coeficientes estatisticamente significativos (Tabela 18), pode-se estimar a Equação 8 que representa o modelo linear. Vale ressaltar que os valores de temperatura (T), tempo (t) e concentração de peróxido (C) apresentam-se codificados. Os cálculos foram feitos com base no erro puro.

$$\text{Glicana (\%)} = 64,915 + 9,614T + 6,981t - 2,011TC + 3,239TtC \quad (8)$$

Para determinar se o modelo é estatisticamente significativo é preciso fazer uma análise de variância (ANOVA) como mostra a Tabela 19.

Tabela 19 - Análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo aos dados do planejamento fatorial 2³ para o rendimento de glicana.

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade	Média quadrática (MQ)
Regressão (R)	1261,475	7	180,211
Resíduos (r)	107,012	3	35,671
Falta de ajuste (f _{aj})	83,916	1	83,916
Erro puro (ep)	105,703	2	52,852
Total (T)	1368,486	10	-

$$R^2 = 0,9218$$

O coeficiente de correlação para a resposta foi de $R^2 = 0,9218$ em relação ao valor máximo explicável de $R^2 = 0,9228$. Para que o modelo possa ser usado para fins preditivos, o valor de $F_{\text{calculado}}$ deve ser de, pelo menos, cinco vezes maior que o F_{tabelado} . Para verificar a falta de ajuste do modelo, o $F_{\text{calculado}}$ deve apresentar um valor muito menor que o F_{tabelado} .

A Tabela 20 mostra os valores para o teste F para a resposta de glicana.

Tabela 20 - Valores do teste F para o teor de glicana (%).

	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
MQ_R/MQ_r	5,052	8,89
$MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}}$	1,588	18,51

Através do teste F (Tabela 20), observa-se que regressão não é significativa a 95%, visto que o $F_{\text{calculado}}$ não apresentou valor maior que o tabelado, entendendo que a equação do modelo linear não é significativa a 95%. Por outro lado, o modelo não apresentou evidências de falta de ajuste ($MQ_{\text{faj}}/MQ_{\text{ep}} \ll F_{1,2 (\alpha=95\%)} = 18,51$), visto que o $F_{\text{calculado}}$ apresentou um valor considerado muito menor que o F_{tabelado} .

Dessa forma, o modelo não apresenta falta de ajuste, porém não pode ser usado para fins preditivos. A Figura 35 apresenta as superfícies de respostas construídas a partir do modelo matemático codificado, somente para análise ilustrativa.

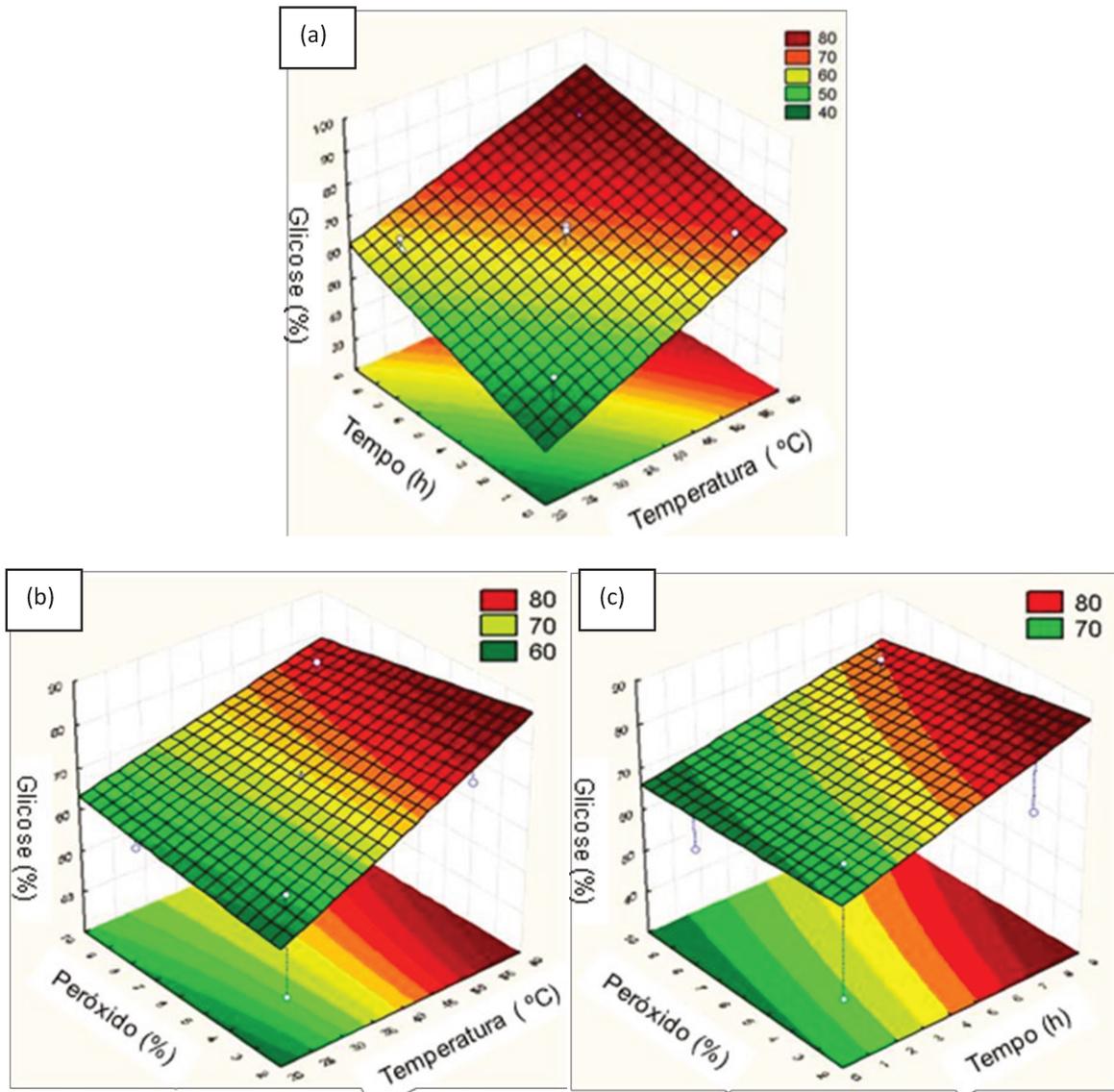


Figura 35 - Superfícies de resposta obtidas a partir do modelo com base no erro puro, sendo (a) temperatura/ tempo mantendo o peróxido no nível baixo, (b) temperatura/ peróxido, com tempo no nível alto e (c) tempo/ peróxido, com temperatura no nível alto.

A Figura 35-a mostra que a tendência de maximização no rendimento de glicana ocorre quando se trabalha com a temperatura e o tempo em seus níveis máximos e a concentração de peróxido é mantida no nível mínimo. Mesmo a interação ternária temperatura/tempo/concentração de peróxido sendo significativa e possuindo efeito positivo (Figura 34), as Figuras 35-b e 35-c mostram que a obtenção de glicana é favorecida quando se usa a menor concentração de peróxido. Sendo assim, optou-se por trabalhar no nível mínimo de peróxido, uma vez que o efeito da interação ternária é o menor dentre os significativos.

A maximização de glicose é consequência da eficiente solubilização de lignina e xilose (hemicelulose). Acredita-se que a temperatura e o tempo no nível alto promovam uma quebra mais eficiente das ligações cruzadas de éster da lignina e xilose, promovendo sua solubilização, ao passo que quanto maior for a concentração de peróxido associado ao NaOH diluído, maior degradação da celulose ocorre.

4.3 Acetato de celulose

O acetato de celulose foi produzido conforme descrito no item 3.5, sendo utilizada, como matéria-prima, o bagaço pré-tratado contínuo segundo o nível máximo para tempo e temperatura e mínimo para concentração de peróxido de hidrogênio. A Figura 36 mostra o aspecto macroscópico do acetato de celulose obtido através do processo de acetilação homogênea do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado.

Observa-se um material branco, semelhante ao comercial que, em seguida, foi realizada a moagem em moinho de facas modelo A11 Basic IKA.



Figura 36 - Aspecto macroscópico do acetato de celulose obtido experimentalmente.

O acetato obtido foi caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Determinação do grau de substituição (ASTM D871-96)

para quantificação dos grupos acetil, Análise termogravimétrica (TGA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e os resultados são discutidos a seguir.

4.3.1 Determinação do grau de substituição

O GS é o valor médio de substituição dos grupos hidroxilas nas unidades glicosídicas pelos grupos acetil (KELLY, 1989). Conforme descrito anteriormente, o valor médio máximo de substituição é de 3, sendo a solubilidade e plasticidade as propriedades mais afetadas por este parâmetro (BUSCHOW *et al*, 2001).

O grau de substituição (GS) foi determinado segundo procedimento apresentado na seção 3.11.6, através de uma reação de saponificação cujo mecanismo está representado pela Figura 37. As análises foram realizadas em triplicata.

A saponificação é a reação de hidrólise promovida por uma base. Nesta reação, o íon hidróxido promove um ataque nucleofílico ao átomo de carbono da carbonila do acetato de celulose. Em seguida, um intermediário tetraédrico expelle um íon alcóxido, ocorrendo a transferência de um próton conduzindo ao produto da reação.

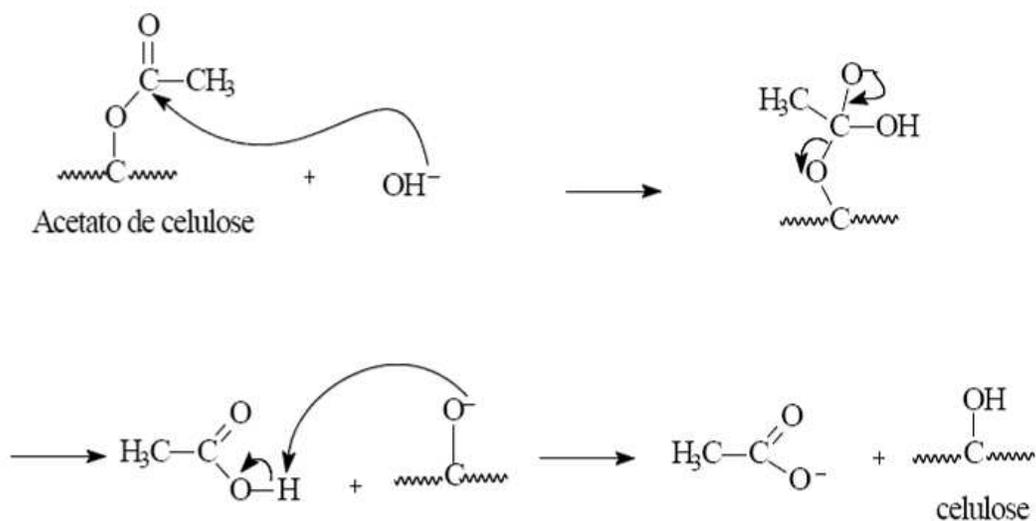


Figura 37 - Mecanismo de saponificação do acetato de celulose.

A Equação 9 foi utilizada para o cálculo do grau de substituição e as variáveis usadas são mostrados a seguir.

$$\% \text{ grupo acetil} = [(D - C) \times N_a + (A - B) \times N_b] \times (F/W) \quad (9)$$

onde,

A = volume (mL) NaOH necessário para titulação da amostra

B = volume (mL) NaOH necessário para titulação do branco

N_a = normalidade da solução de HCl

N_b = normalidade da solução de NaOH

C = volume (mL) de HCl necessário para titulação da amostra

D = volume (mL) de HCl necessário para titulação do branco

F = 4,305 (Fator usado para cálculo do teor de grupos acetil)

W = peso (g) da amostra

A Tabela 21 mostra os resultados obtidos para o cálculo da porcentagem de grupos acetil a partir de uma triplicata de amostras

Tabela 21 - Teor de grupos acetil do acetato de celulose obtido experimentalmente.

Teor de grupos acetil (%)	
	41,69
Acetato de celulose	42,40
	42,19
Média	42,09 ± 0,16

Segundo KELLEY (1989), um triacetato com 43,5% de grupos acetil corresponde a um grau de substituição (GS) de 2,88. O autor não revela como calculou o GS, porém encontra-se alguma incoerência no seu resultado, pois ao usar a Equação 10, baseada em GARCIA *et al.* (2008), obtém-se um valor de GS equivalente a 3,18 (acima do valor máximo determinado pela literatura). O material obtido experimentalmente mostrou um valor médio de grupos acetil de 42,09% (mássico), sendo que isso corresponde a um grau de substituição médio de $3,00 \pm 0,04$ de acordo com a Equação 10.

$$GS = \frac{181 \times (\% \text{ acetato})}{4305 - 42 \times (\% \text{ acetato})} \quad (10)$$

Diante do valor obtido experimentalmente, pode-se caracterizar o material como triacetato de celulose, devido ao excelente grau de substituição alcançado. Comparando-se com a literatura, nota-se um material com alto grau de pureza.

Mesmo sendo caracterizado como triacetato de celulose, este será referenciado ao longo do trabalho como acetato de celulose.

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A Figura 38 mostra as alterações que ocorreram no bagaço pré-tratado (celulose) com o processo de modificação química, transformando-o em acetato de celulose.

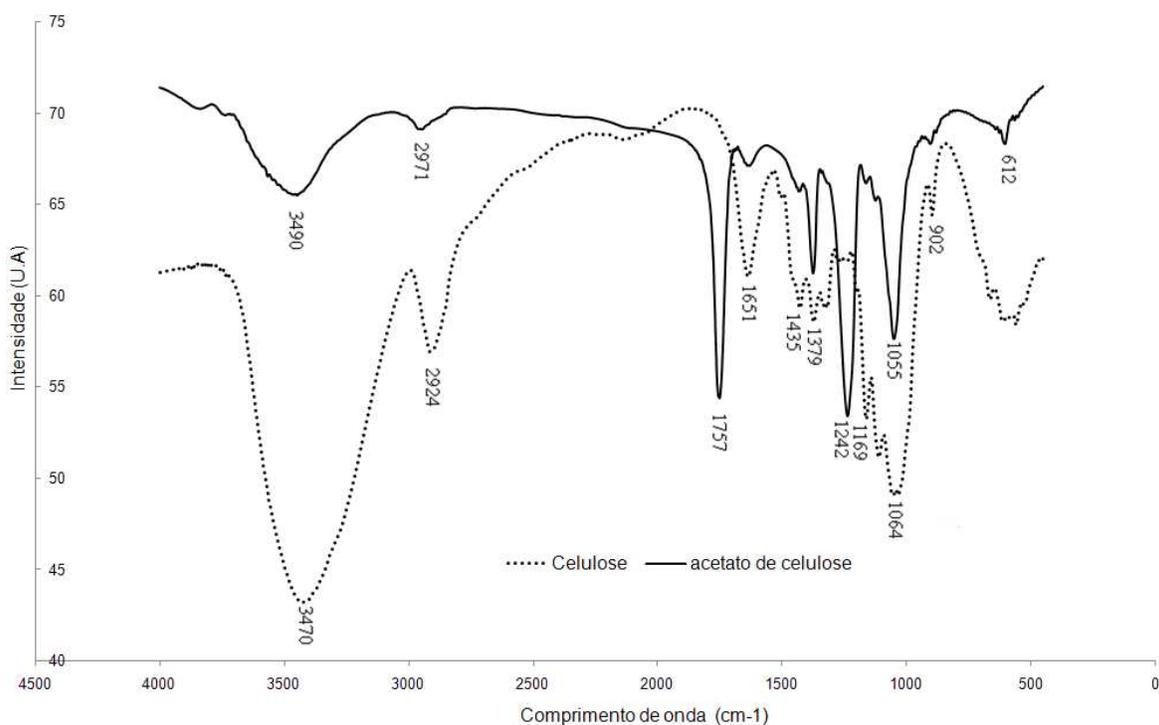


Figura 38 - Espectros de FTIR comparativos do bagaço pré-tratado (celulose) e do acetato de celulose, obtidos experimentalmente.

A Tabela 22 mostra as principais bandas de absorção referentes à celulose e ao acetato de celulose.

Nota-se, através da análise da Figura 38, uma diminuição da banda em 3490 cm^{-1} (Estiramento O-H celulósico) do acetato em relação à celulose. Nota-se, também, o aparecimento da banda em, aproximadamente, 1757 cm^{-1} , a qual representa o grupo carbonila, presente no acetato de celulose, bem como a banda de absorção em, aproximadamente, 1242 cm^{-1} que se refere ao estiramento C-O do grupo acetil.

Observa-se, ainda, uma diminuição da banda em 902 cm^{-1} em relação à correspondente no acetato de celulose, em aproximadamente 915 cm^{-1} , ambas referentes as ligações β -glicosídicas entre unidades de glicana, confirma, qualitativamente, que o material obtido é caracterizado como acetato de celulose.

Tabela 22 - Principais bandas de absorção da celulose e do acetato de celulose encontradas na literatura.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)		Principais bandas de absorção
Celulose	Acetato de celulose	
3420	3490	Estiramento O-H celulósico
	2971	Estiramento assimétrico CH ₃
2910		Estiramento C-H
	1757	Estiramento de carbonila de éster
1639	1634	Deformação da água
1435	1429	Deformação assimétrica CH ₂
1379	1370	Deformação simétrica CH ₃
	1240	Estiramento C-O de acetato
1166	1157	C—O de alcoóis primários (Celulose)
1060	1052	C—O—C vibração do anel de piranose (Celulose)
	1120	Estiramento C-O
1110		O—H (Lignina)
	909	Deformações externas CH ₃
903	915	Ligações β-glicosídicas entre unidades de glicose
612	606	C-O de grupos acetil

4.3.3 Análise Termogravimétrica

As Figuras 39 e 40 representam, respectivamente, as curvas de perda de massa, TGA, e sua derivada primeira, DrTGA/dT para o acetato de celulose obtido experimentalmente.

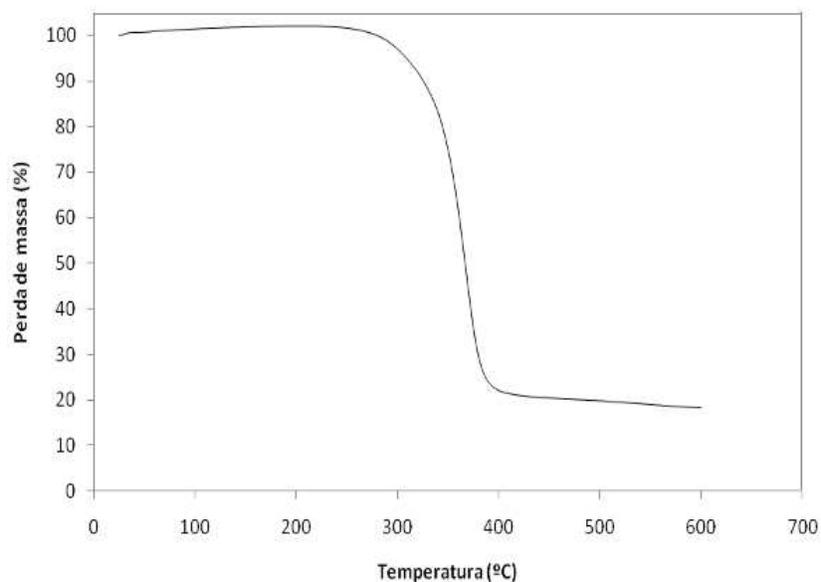


Figura 39 - Perda de massa (%) em função da temperatura para o acetato de celulose obtido experimentalmente.

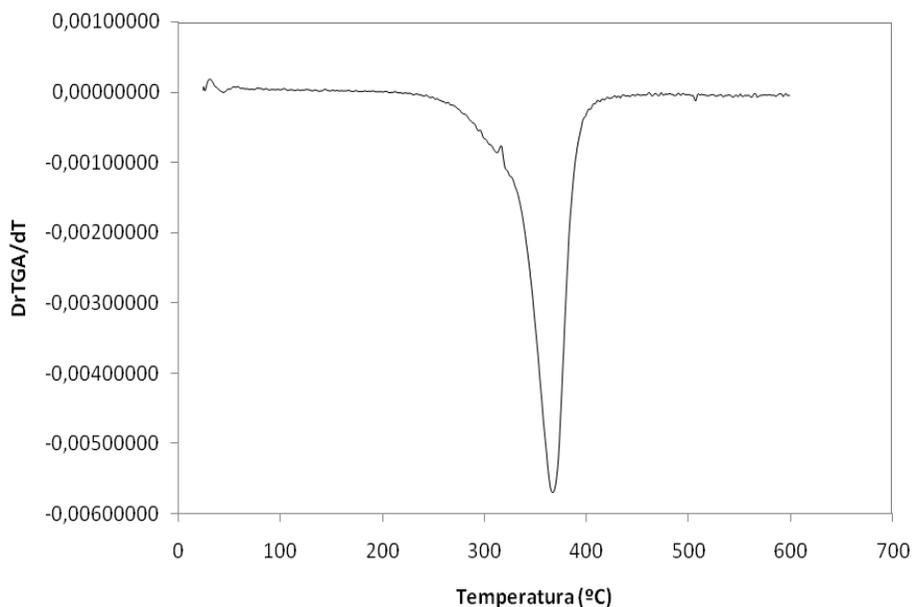


Figura 40 - Derivada primeira da curva de TGA em função da temperatura referente à Figura 39.

Pode-se notar que existe uma perda de massa seca (livre de umidade) considerável, da ordem de 82% (Figura 39), em torno da temperatura de 368°C, que está associada à decomposição dos grupos acetila presentes na estrutura do acetato de celulose e à cisão da

cadeia polimérica, de acordo com RODRIGUES FILHO *et al.* (2008) e CHATTERJEE (1968). A perda de massa restante, cerca de 18%, pode ser atribuída às impurezas e cinzas (material inorgânico), presentes no acetato obtido experimentalmente, com a sua carbonização que ocorre em temperaturas acima de 450°C.

Além disso, nota-se um comportamento térmico estável (Figura 39), o que significa a obtenção de um material com um bom grau de pureza.

4.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Figura 41 mostra a curva para o acetato de celulose, podendo-se observar a ocorrência de picos endotérmicos e exotérmicos.

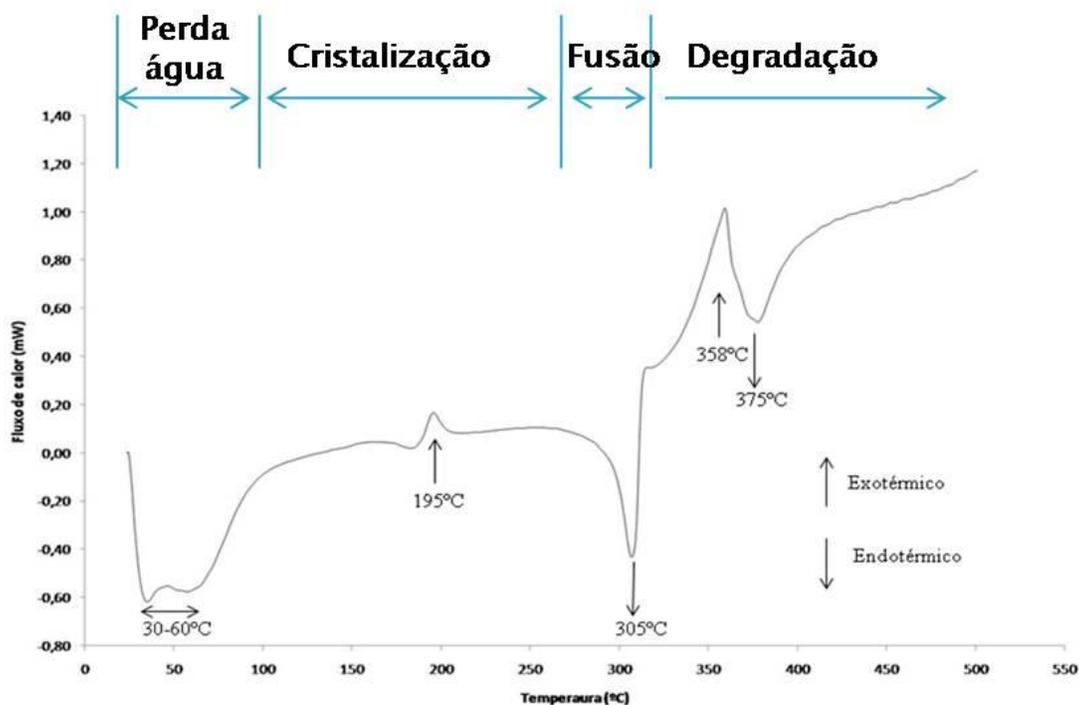


Figura 41 - Curva de DSC do acetato de celulose obtido experimentalmente.

A Figura 41 mostra o aparecimento do primeiro pico, entre 30°C e 60°C, sendo este atribuído à dessorção da água da estrutura do éster. Este intervalo de temperaturas pode ser atribuído à interação da água com a matriz polimérica. A água ligada às moléculas exige

uma energia maior que a água intersticial. Além disso, notam-se dois picos exotérmicos em 195°C e 358°C, e outros dois picos endotérmicos em 305°C e 375°C.

A ocorrência do pico exotérmico em 195°C é devida à cristalização do acetato de celulose. Isso sugere a presença de uma parte do material que pode ser cristalizado sob condições apropriadas e é uma clara indicação de uma mudança no valor GS (BARUD *et al.*, 2008). A presença do pico endotérmico em 305°C é referente à fusão da amostra acetilada. Acima de 350°C, inicia-se o processo de degradação do material segundo BARUD *et al.* (2008), sendo que este ocorreu no acetato obtido nas temperaturas de 358 e 375°C

O estudo da cristalinidade em polímeros é um importante parâmetro, pois revela características sobre suas propriedades mecânicas e químicas. A cristalinidade pode ser calculada, segundo a literatura, com base na relação matemática descrita pela Equação 11.

A Figura 42 mostra a localização da linha base representativa para a determinação da entalpia a ser usada para o cálculo do índice de cristalinidade (X_c), em %, segundo a Equação 11.

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_F}{\Delta H_{100\%}} \right) \times 100 \quad (11)$$

onde, X_c é o índice de cristalinidade (%), ΔH_F é a entalpia de fusão do acetato de celulose obtida experimentalmente e $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão de um material perfeitamente cristalino.

Diversos valores têm sido propostos para a entalpia de fusão de um cristal perfeito de triacetato de celulose. O primeiro desses e, mais usado atualmente, foi obtido por TAKAHASHI *et al.* (1979), que determinou o valor de $\Delta H_{100\%}$ do triacetato de celulose em 34,4 J/g. (CERQUEIRA, 2006). A entalpia de fusão do acetato de celulose (ΔH_F) determinada experimentalmente foi de 28,01 J/g.

Sendo assim, o índice de cristalinidade (X_c) do material obtido foi de 81,42% e está de acordo com BARUD *et al.* (2008), o qual relatou que o aumento do tempo de

acetilação conduz a um material com maior organização molecular e mais estável termicamente, confirmando a análise termogravimétrica.

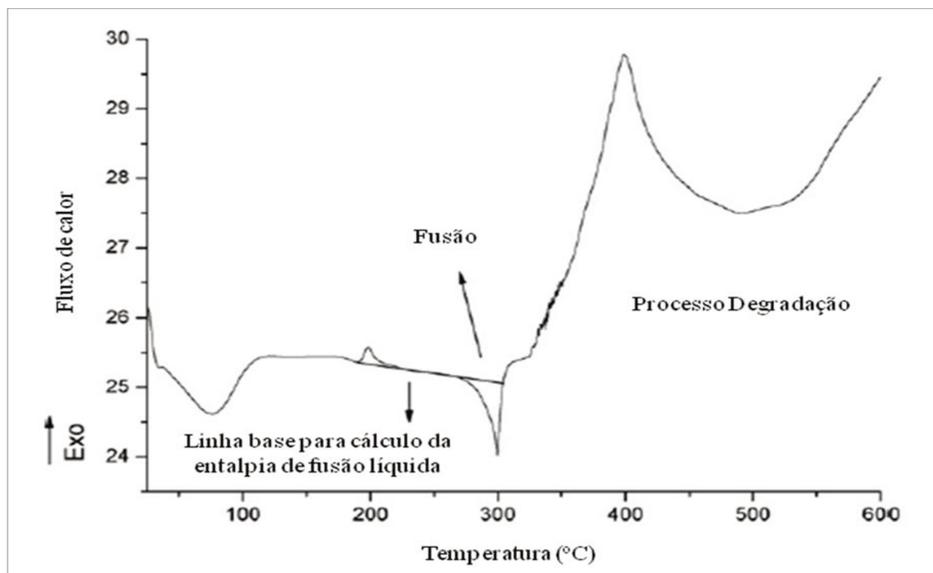


Figura 42 - Linha de base representativa para determinação da entalpia do acetato de celulose (BARUD *et al.*, 2008).

Segundo CERQUEIRA (2006), a cristalinidade aumenta com o aumento do grau de substituição (GS) no acetato de celulose. Isto se deve pelo fato da substituição pelos grupos hidroxilas ser mais uniforme permitindo um melhor empacotamento das cadeias. Sendo assim, a relação entre o GS e a cristalinidade do acetato obtido experimentalmente está de acordo com a literatura, uma vez que se obteve um biopolímero com alto grau de substituição, e conseqüentemente, com uma alta cristalinidade.

4.5 Membrana de acetato de celulose

As substâncias que constituem filmes ou membranas são capazes de formar uma estrutura contínua através do estabelecimento de interações entre as moléculas quando submetidas a tratamento químico ou físico.

A formulação de filmes ou membranas e recobrimentos requerem o uso de pelo menos um componente com capacidade de formar uma matriz estrutural com adequada

coesividade, sendo, na maioria das vezes, um polímero de alta massa molar (ZACTITI, 2004).

A Figura 43 ilustra a etapa preliminar de obtenção de membrana de acetato de celulose segundo ALUIGI *et al.* (2008), cuja metodologia se encontra descrita na seção 3.6.



Figura 43 - Aspecto macroscópico da membrana de acetato de celulose obtida por solubilização em acetona segundo metodologia de ALUIGI *et al.* (2008).

Nota-se que não houve a formação de uma estrutura contínua devido ao aspecto fragmentado que o mesmo apresentou não se podendo caracterizá-lo como filme ou membrana.

A solubilidade de polímero em solvente depende fundamentalmente da interação entre ambos visando a formação de uma camada de solvatação. O acetato de celulose, como mostram os resultados, não foi capaz de ser solvatado pela acetona, muito provavelmente devido à diferenças de polaridade (e parâmetros de solubilidade). Há de se ressaltar que o acetato de celulose apresenta grupos metil mais volumosos e apolares quando comparado à celulose original. Dessa forma as moléculas do acetato apresentaram uma tendência maior em manter a sua estrutura original do que de assumir outras através da mobilidade ajudada supostamente pelo solvente. Esta última condição é o requisito primordial para que houvesse uma formação de membrana contínua, que seria promovida pelo entrelaçamento entre as cadeias.

Termodinamicamente, os parâmetros de solubilidade entre polímero e solvente são fundamentais, sendo que a solubilidade do polímero acontece quando a variação da energia livre é negativa ($\Delta G < 0$) e, sendo a variação da entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) positivas, para que haja dissolução o ΔH precisa ser o menor possível (CANEVAROLO Jr., 2002; BILLMEYER Jr., 1984). A entalpia está relacionada com os parâmetros de solubilidade polímero-solvente. Dessa forma, para que a entalpia seja a menor possível, a diferença entre o parâmetro de solubilidade do polímero e do solvente também deve ser a menor possível. A diferença entre os parâmetros de solubilidade do acetato e acetona (Tabela 7 e 8) é maior quando comparado com o do polímero e o clorofórmio, do qual se obteve uma membrana, conforme pode ser visto a seguir. Ainda, de acordo com a Tabela 6, um acetato de celulose com alto GS (2,9 – 3,0) é solúvel em clorofórmio. A Figura 44 ilustra a membrana de acetato de celulose puro, conforme rota adaptada de SHAIKH *et al.* (2009) descrita na seção 3.6.



Figura 44 – Aspecto macroscópico da membrana densa de acetato de celulose puro, obtida através de solubilização em clorofórmio. Fundo branco com escrito “transparente”.

Observa-se uma membrana transparente, com aspecto levemente amarelado. As membranas de acetato puro e com 18% de plastificante, apresentaram aspecto visual semelhante a esta, porém com diferente mobilidade estrutural. As membranas foram caracterizadas através de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), DRX (Difração de

Raios-X), ensaio mecânico (tensão de ruptura e alongamento) e grau de intumescimento, conforme descritos a seguir.

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A metodologia que descreve a realização do MEV encontra-se na seção 3.11.7. A Figura 45 mostra a morfologia de superfície das membranas de acetato de celulose puro e aditivada com plastificante nas concentrações de 18% e 36%, respectivamente.

Observam-se membranas totalmente densas, com superfície homogênea, sobretudo com a incorporação de boa quantidade de plastificante nas concentrações citadas anteriormente. A micrografia representada pela Figura 45 (1-b), que ilustra a superfície da membrana na condição pura, mostra a presença de algumas bolhas de ar que podem ter ocorrido no momento da solução ter sido colocada na placa.

A Figura 46 mostra as micrografias das superfícies de fratura das membranas. Observa-se, de forma similar às micrografias de superfície das membranas (Figura 45), um aspecto totalmente denso e homogêneo

Segundo a literatura, o aspecto totalmente denso das membranas de acetato de celulose, mostrado nas micrografias representadas pelas Figuras 45 e 46, pode ser atribuído às cadeias lineares simples deste biopolímero, as quais conduzem a um empacotamento natural da sua estrutura, sendo responsável pelo aspecto encontrado (McHUGH, 1994; ROBERTSON, 1993).

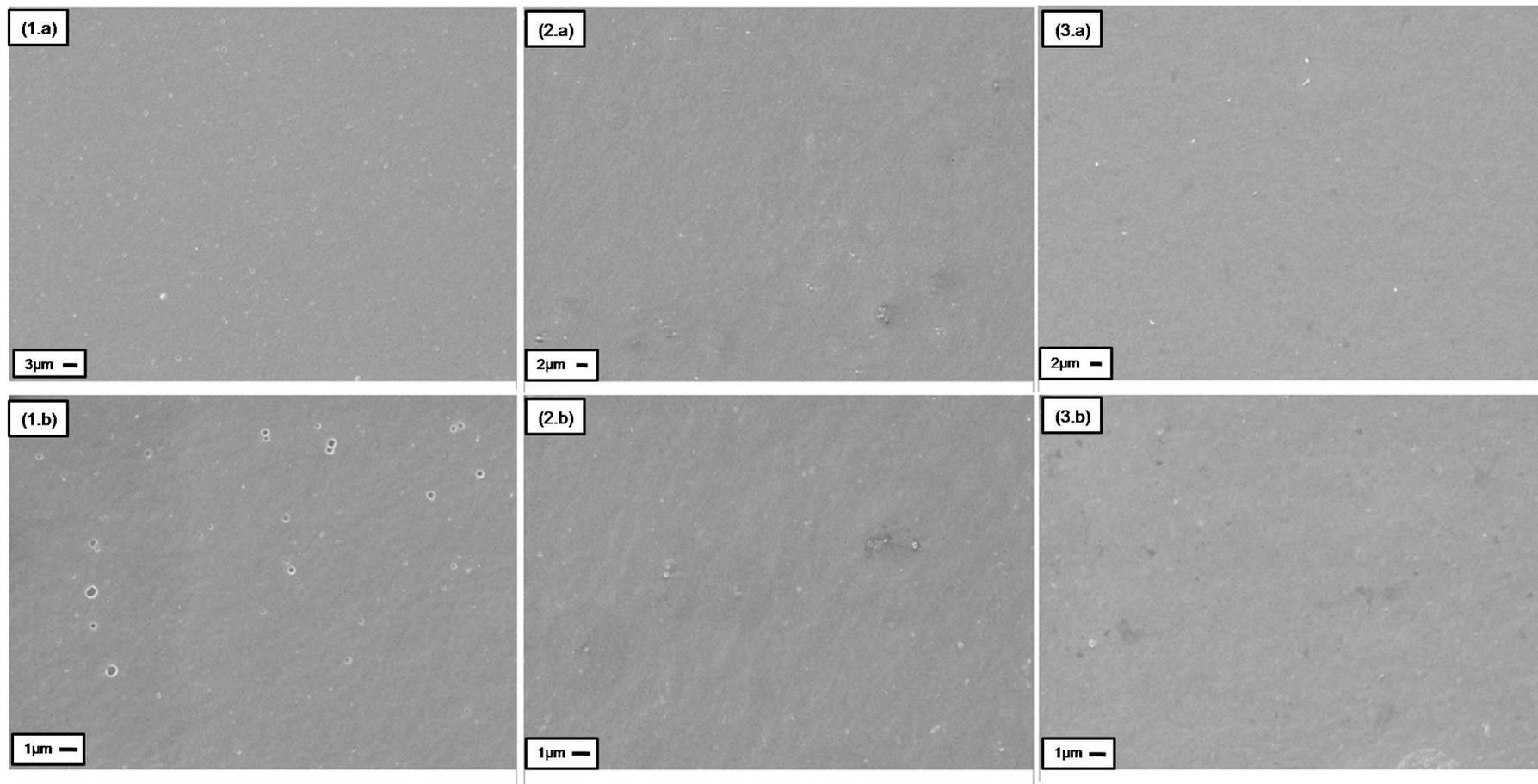


Figura 45 - Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das membranas de acetato de celulose: (1.a, 1.b) puro, (2.a, 2b) aditivada de 18% de PEG e (3.a 3.b) aditivada de 36% de PEG. Sendo (1.a), (2.a) e (3.a) obtidas com aumento de 3000 x e (1.b), (2.b) e (3.b) obtidas com aumento de 10000 x.

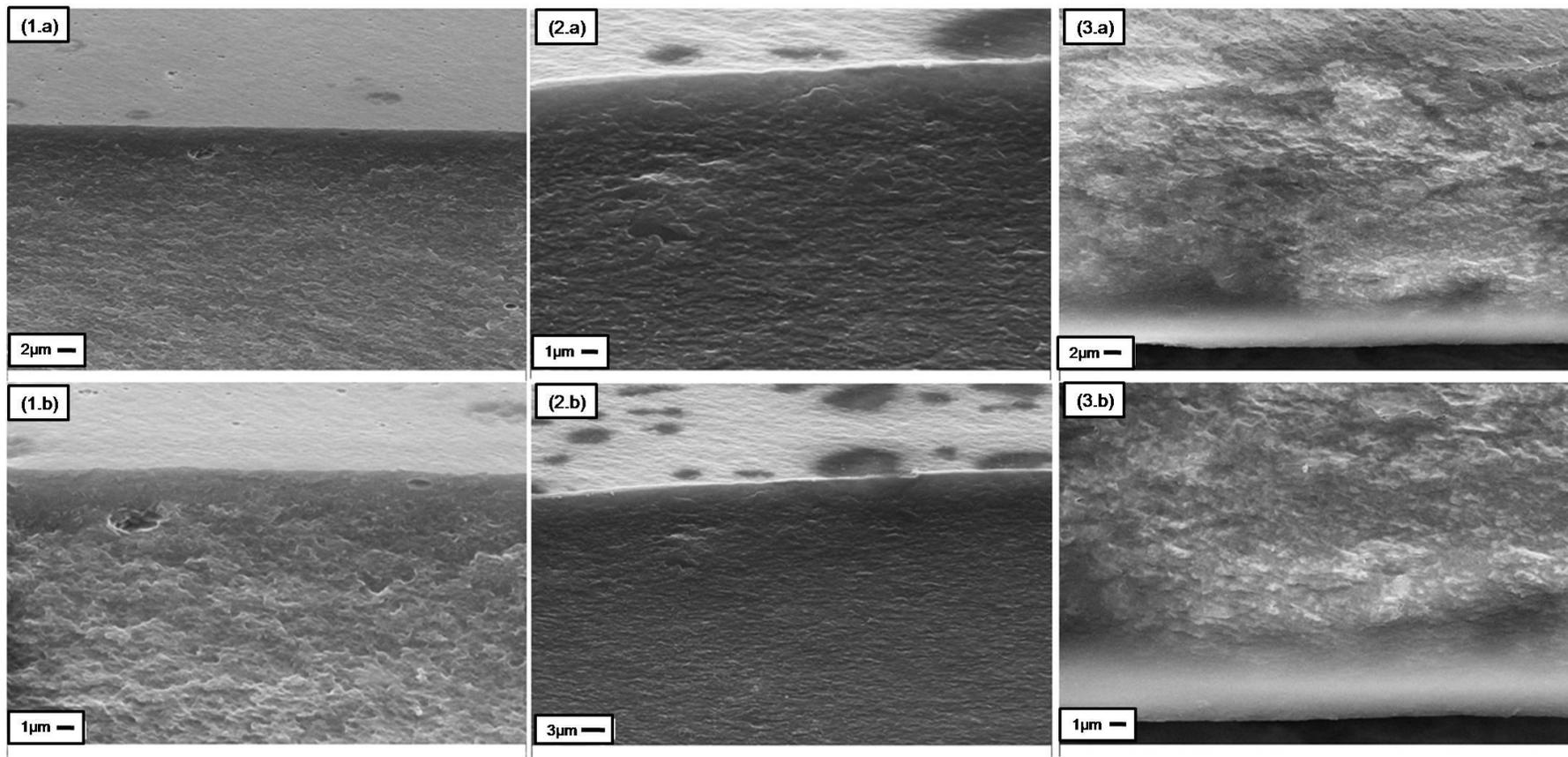


Figura 46 - Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fratura das membranas de acetato de celulose: (1.a, 1.b) puro, (2.a, 2b) aditivada de 18% de PEG e (3.a 3.b) aditivada de 36% de PEG. Sendo (1.a), (2.a) e (3.a) obtidas com aumento de 5000 x e (1.b), (2.b) e (3.b) obtidas com aumento de 10000 x.

4.5.2 Difração de Raios-X

A análise de difração de raios-x foi realizada conforme procedimento descrito na seção 3.11.4.

A Figura 47 ilustra os difratogramas das membranas de acetato de celulose puro e aditivado de 18% e 36% de PEG-400.

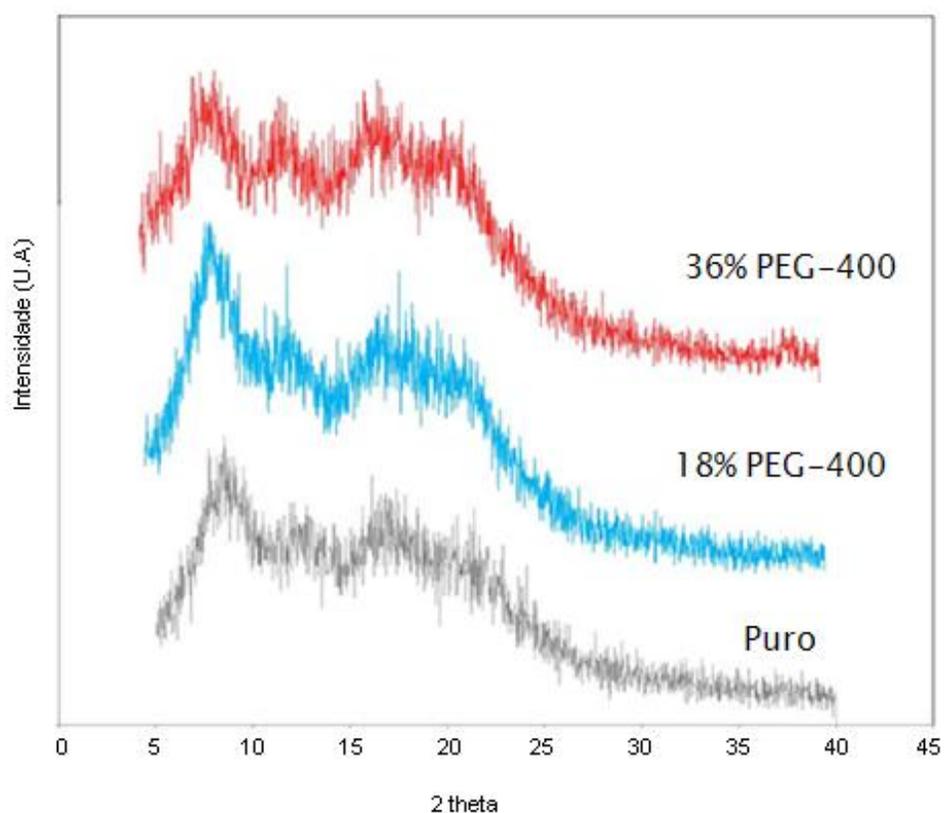


Figura 47 - Difratogramas raios-X das membranas de acetato de celulose.

Pode-se observar que todas as amostras apresentam padrões de difração semicristalinos muito semelhantes entre si. De forma geral, observa-se que a adição de plastificantes não influenciou na estrutura molecular das amostras. Em todos os difratogramas nota-se a presença de um halo em 2θ , aproximadamente, $8,1^\circ$ e outro halo que compreende a região entre $16,8^\circ$ e $21,5^\circ$. De acordo com SHAIKH *et al.* (2009), os

valores dos ângulos citados anteriormente correspondem à estrutura do acetato de celulose.

4.5.3 Tração à ruptura e Alongamento

Os testes mecânicos foram realizados na membrana com e sem aditivo segundo procedimento presente na seção 3.11.8. O teste de Tukey foi utilizado nesta análise a fim de se verificar se as médias obtidas apresentaram uma variação estatisticamente significativa, com um intervalo de confiança de 95%. Foi utilizado o software Statistica (StatiSoft v.7).

A Figura 48 apresenta a influência da concentração de plastificantes na tensão de ruptura média dos três tipos de membranas obtidas.

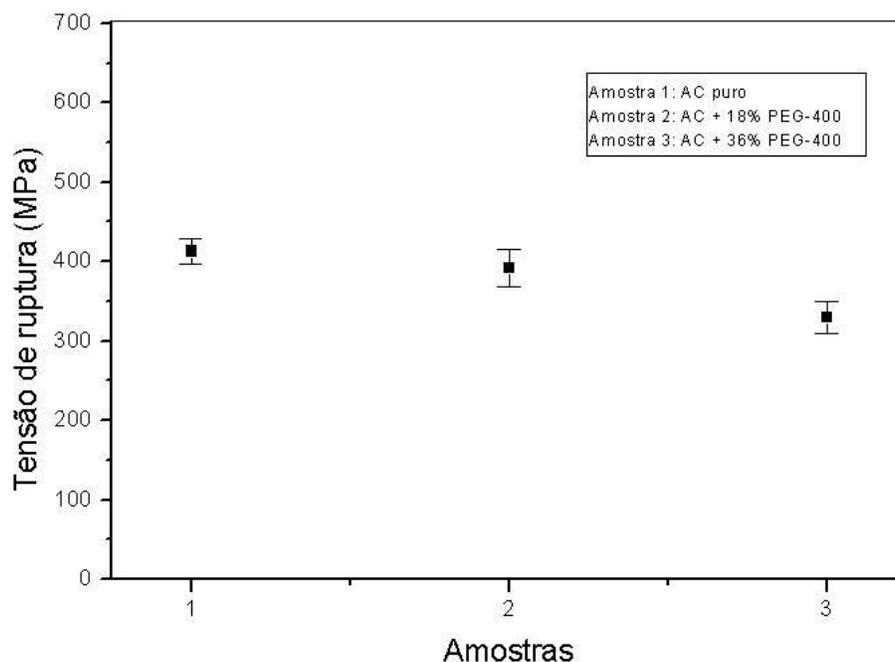


Figura 48 - Tensão de ruptura média das membranas de acetato de celulose puro e contendo plastificante em diferentes concentrações.

Observa-se uma tendência de diminuição na tensão de ruptura da membrana à medida que se adicionou maior quantidade de plastificante. Esse comportamento era o esperado, uma vez que o plastificante leva a uma diminuição das forças intermoleculares e aumento da mobilidade das cadeias do polímero, melhorando a flexibilidade do filme.

Os valores médios da tensão de ruptura para cada tipo de amostra foram determinados a partir de uma média de cinco medidas experimentais.

De acordo com esta análise estatística, os valores médios obtidos para a tensão de ruptura nas membranas de acetato de celulose puro e aditivada de 18% de plastificante não apresentaram diferença estatística significativa a 95% de confiança entre. Já a média dos valores obtidos na membrana aditivada de 36% foi diferente a 95% de confiança. Dessa forma, a adição de 36% de plastificante exerceu influência significativa na mobilidade da cadeia polimérica.

Segundo Shaikh *et al.*(2009), a tensão de ruptura em filmes de acetato de celulose comercial é cerca de 100 a 140 MPa, ou seja, valores bem inferiores aos obtidos experimentalmente pelas membranas acima, variando de, aproximadamente, 330 a 415 MPa. Esta diferença significativa pode ser atribuída à origem da celulose, sua massa molar e distribuição da massa molar, sua pureza, principalmente, e aos diferentes métodos de obtenção de filmes.

A Figura 49 mostra a influência da concentração de plastificantes no alongamento médio das membranas de acetato de celulose obtidas.

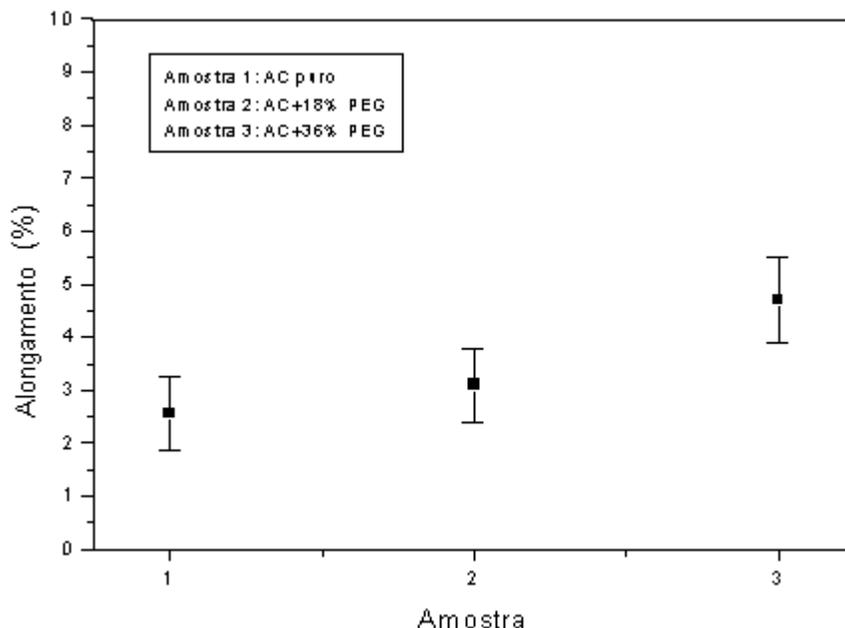


Figura 49 – Alongamento médio das membranas de acetato de celulose puro e contendo plastificante em diferentes concentrações.

Observa-se uma relação inversa entre a tensão de ruptura e o alongamento como era esperado. Nota-se uma tendência de aumento no alongamento à medida que a resistência diminuiu como consequência do aumento da concentração de plastificante.

Segundo o teste de Tukey, não houve diferença estatística entre os valores médios de alongamento da membrana de AC puro e AC aditivada de 18% de plastificante. Comparando-se os valores médios das membranas de AC aditivada de 36% de plastificante com as de AC puro e a aditivada de 18%, nota-se que houve uma diferença significativa. Essa diferença deve-se ao fato da maior concentração de plastificante ter conferido uma maior plasticidade à cadeia polimérica em decorrência da diminuição das forças de interação entre as moléculas do acetato, de forma que o alongamento aplicado às membranas tornou-se significativo a 95% de confiança. Essa melhora significativa no alongamento da membrana aditivada, de 36%, pode ainda ser considerada pequena em termos absolutos. Tal nível de influência poderia ser previsto, uma vez que se sabe que os plastificantes agem através da inserção de suas cadeias preferencialmente na fase amorfa dos polímeros. No caso do acetato de celulose, como atestado nos resultados de DRX (seção 4.3.4), a quantidade de fase amorfa era muito pequena, de aproximadamente 18%, o que explica a ação limitada que um plastificante teria para melhorar as propriedades mecânicas do acetato. Isto indica que uma melhoria mais significativa deveria provavelmente seguir na linha de inicialmente reduzir a cristalinidade do acetato trabalhado.

4.5.4 Grau de intumescimento

A análise de grau de intumescimento foi realizada segundo metodologia descrito na seção 3.11.9.

A Figura 50 mostra o ensaio de intumescimento na membrana de acetato de celulose puro. A análise foi realizada em duplicata e os dados representam a média dos valores obtidos.

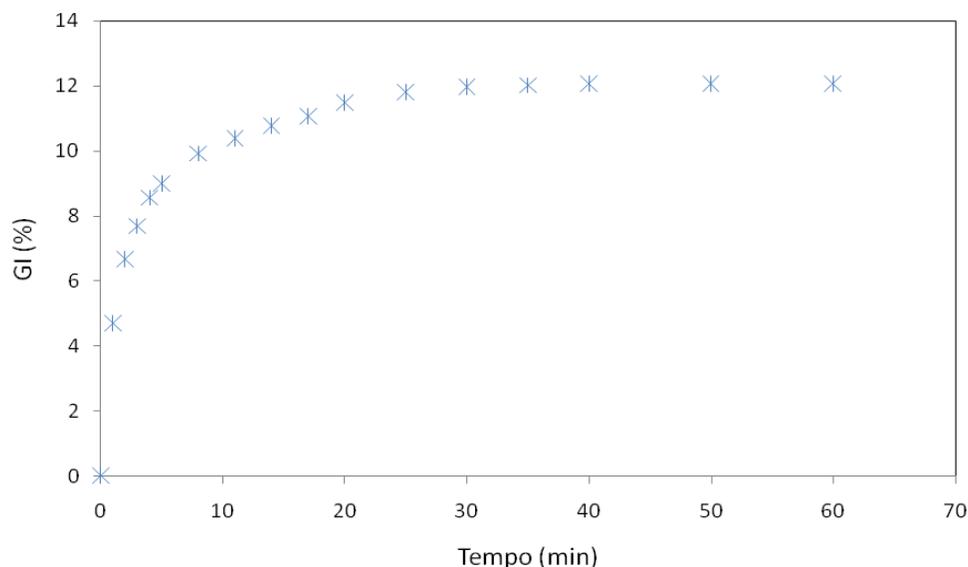


Figura 50 - Intumescimento médio dos filmes de acetato de celulose puro obtidos experimentalmente.

Observa-se que os filmes de acetato de celulose apresentaram um baixo grau de intumescimento após o tempo de 60 minutos de contato com o meio aquoso, como pode ser verificado na Figura 50, sendo o valor médio de equilíbrio de intumescimento da membrana de 12,07%.

Isso pode ser atribuído ao empacotamento das cadeias do acetato obtido experimentalmente, pois segundo a literatura já mencionada, o GS está diretamente relacionado com a distribuição dos grupos hidroxil, aonde um alto GS conduz a um maior de empacotamento das cadeias. Ao final do tempo de experimento (60 minutos), as membranas mantiveram sua integridade e apresentaram aparência idêntica à original.

4.6 Recobrimento da quitosana com membrana de acetato de celulose

As membranas foram recobertas de acordo com procedimento descrito na seção 3.7. O recobrimento das membranas porosas de quitosana objetivou avaliar a capacidade de barreira da membrana de acetato de celulose, de forma a atuar na funcionalidade da difusão controlada de íons cobre.

4.7 Adsorção de cobre na quitosana

A adsorção de cobre foi realizada em membranas porosas de quitosana conforme procedimento descrito na seção 3.8. A Figura 51 mostra o aspecto global das membranas porosas de quitosana com e sem cobre adsorvido.

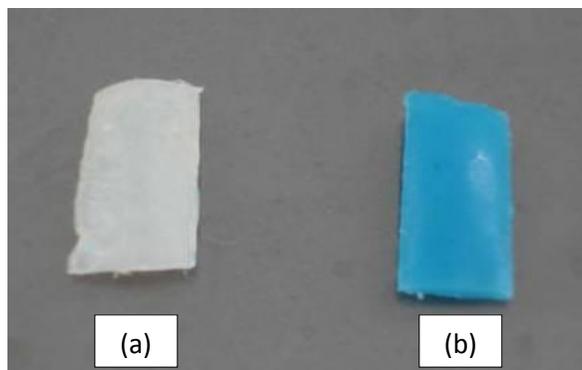


Figura 51 - Aspecto macroscópico das membranas porosas de quitosana (a) sem cobre e (b) com cobre.

A membrana com cobre adsorvido apresentou uma forte cor azul, resultado da interação dos grupos amino da quitosana com a esfera de coordenação dos íons cobre (VIEIRA, 2008).

4.8 Adsorção de cobre na quitosana com e sem o revestimento de acetato

A Figura 52 ilustra aspecto global das membranas porosas de quitosana com e sem revestimento da membrana de acetato de celulose após 66 h de adsorção em solução a 1000 ppm de CuSO_4 . As análises foram realizadas em triplicata.

Qualitativamente, observa-se, através de análise visual, que as membranas de quitosana revestidas pelo acetato de celulose não apresentaram indícios de adsorção de cobre, ao passo que, as membranas de quitosana que não foram revestidas, mostram claramente que o processo de adsorção de íons cobre ocorreu de forma significativa.

Segundo a literatura citada anteriormente, a forte cor azul é devido à interação do cobre com os grupos amino, o que, visualmente, nota-se que não ocorreu, de forma significativa, na quitosana revestida com o acetato (Figura 52-a).

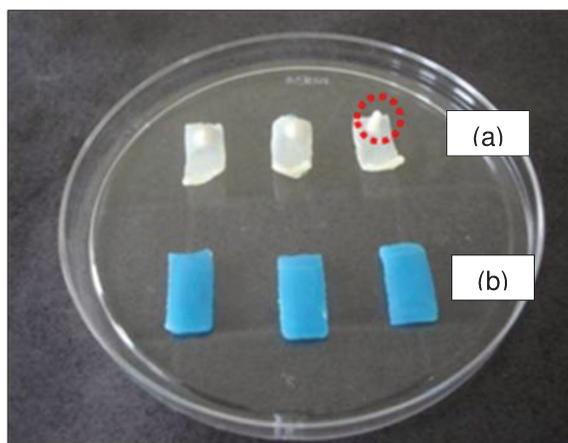


Figura 52 – Aspecto macroscópico das membranas de quitosana após 66 h de adsorção em solução de sulfato de cobre: (a) recoberta e (b) sem recobrimento da membrana de acetato.

⊙ Estrutura causada pelo suporte usado para o recobrimento da quitosana.

A quantidade de cobre adsorvido em ambos os tipos de amostras foi quantificado através de Espectroscopia de Absorção Atômica no equipamento Perkin Elmer AA Analyst 100 com chama oxidante de ar-acetileno.

A Tabela 23 mostra o percentual de cobre adsorvido na quitosana com e sem o recobrimento do acetato de celulose. A análise foi realizada em triplicata de amostras.

Tabela 23 - Percentual de cobre adsorvido na quitosana com e sem o recobrimento do acetato de celulose.

Adsorção (%)	
Sem recobrimento	Com recobrimento
36	20
32	21
34	17

Em termos percentuais, observa-se que a quitosana sem revestimento adsorveu uma média de 14,67 pontos percentuais a mais de cobre se comparado com a quitosana revestida pelo acetato de celulose. Isso justifica a ausência da forte cor azul na quitosana revestida (Figura 52), uma vez que a quantidade de cobre adsorvido em sua estrutura não foi significativo comparado à membrana sem revestimento.

A massa adsorvida de cobre por grama de adsorvente (Q) foi calculada segundo a metodologia descrita na seção 3.8 e se encontra descrita na Tabela 24.

Tabela 24 - Massa (mg) de íons cobre adsorvida por grama de quitosana.

Massa adsorvente (g)	Q (mg Cu(II)/g de quitosana adsorvida)	Q Médio
Sem revestimento		
0,3036	12,549	11,443 ± 1,15
0,3274	10,263	
0,3074	11,516	
Com revestimento		
0,3965	5,221	5,164 ± 0,51
0,3828	5,643	
0,3825	4,627	

Nota-se, quantitativamente, que a quitosana sem revestimento adsorveu uma quantidade de cobre bastante superior à que foi revestida, mesmo sendo a massa do adsorvente usado que foi revestido um pouco maior em relação àquele que não passou por essa etapa. O baixo desvio padrão para as amostras recobertas mostra a baixa variabilidade do processo de revestimento na etapa de adsorção.

Isso mostra que a membrana de acetato atuou como uma barreira à difusão desta espécie metálica do meio aquoso, mesmo a quitosana sendo conhecida e tendo comprovada sua excelente capacidade de adsorção de cobre.

Nesta etapa as amostras também foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X.

4.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das membranas porosas de quitosana com e sem revestimento da membrana de acetato de celulose foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 53 mostra as micrografias das superfícies das membranas citadas anteriormente.

Com relação à membrana que não foi recoberta com acetato, nota-se uma superfície praticamente isenta de porosidade (Figura 53 a.4), pois, segundo Beppu (1999) em ambiente aberto, a superfície da membrana porosa de quitosana torna-se facilmente colapsável quando liofilizada, devido à absorção de água.

As micrografias representadas pelas Figuras 53 b.1/ b.2/ b.3/ b.4 mostram as superfícies das membranas porosas de quitosana revestidas pela membrana de acetato de celulose. Observa-se um comportamento da membrana de acetato totalmente diferente ao este recobrir a quitosana quando comparado com a superfície da Figura 53 a.1/ a.2/ a.3/ a.4, que mostra uma membrana completamente densa. Nota-se, na superfície, a predominância de poros bastante regulares medindo por volta de 0,5 μm de extensão.

A Figura 54 mostra as superfícies de fratura das membranas porosas de quitosana com e sem recobrimento da membrana de acetato de celulose.

As micrografias apresentadas pelas Figuras 54 a.2 e a.3, mostram como os poros da membrana de quitosana próximos à superfície colapsaram, confirmando a análise realizada anteriormente. Pode-se observar que a superfície da membrana porosa de quitosana é bastante irregular e que o acetato de celulose apresenta um bom recobrimento da superfície desta (Figura 54 a.1/b.1).

As superfícies de fratura das Figuras 54 b.3 e b.4 mostram uma estrutura interna na membrana de acetato com comportamento semiporoso, diferindo do comportamento apresentado pela membrana na Figura 45-1 quando esta foi avaliada individualmente.

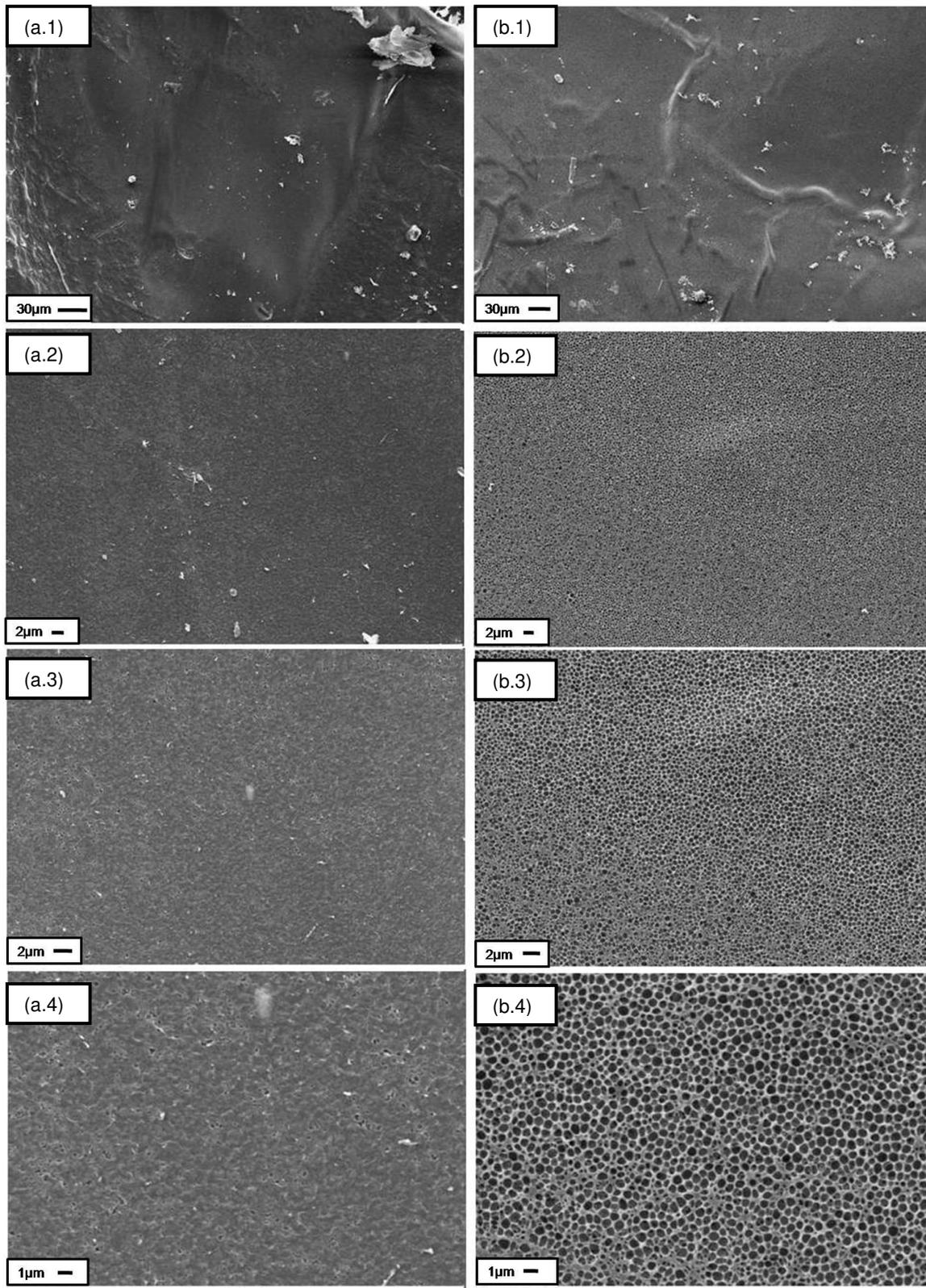


Figura 53 - Micrografias de superfície das membranas porosas de quitosana: (a.1/a.2/a.3/a.4) sem recobrimento e (b.1/b.2/b.3/b.4) com recobrimento da membrana de acetato de celulose, obtidas em aumento de: 500 x, 3000 x, 5000 x e 10000 x, respectivamente.

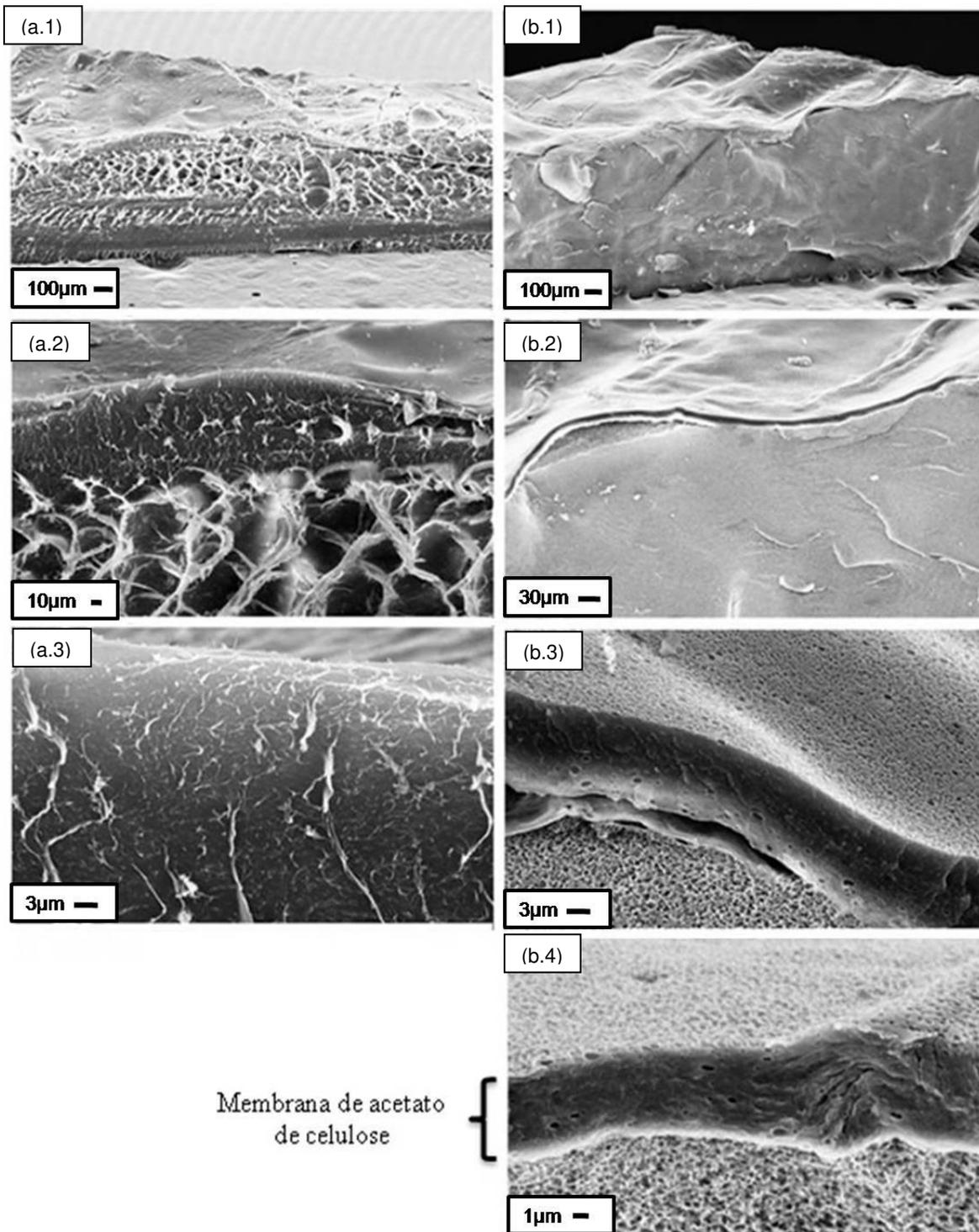


Figura 54 - Micrografias de fratura das membranas porosas de quitosana: (a.1/a.2/a.3) sem recobrimento e (b.1/b.2/b.3/b.4) com recobrimento da membrana de acetato de celulose, obtidas em aumento de: 500 x, 3000 x, 5000 x e 10000 x, respectivamente.

4.8.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)

Foi realizado um mapeamento da espécie cobre adsorvida nas superfícies e internamente, através da análise na fratura, nas membranas porosas de quitosana com e sem o recobrimento pela membrana de acetato de celulose. Utilizou-se, inicialmente, MEV para se obter imagens das superfícies e das fraturas das membranas analisadas, e utilizando-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX), pôde-se mostrar a distribuição do cobre na área analisada. A adsorção de íons cobre foi realizada em solução contendo 1000mg. L^{-1} . É importante destacar que o objetivo desta análise foi qualitativo e não quantitativo, pois o alto vácuo do sistema pode extrair a espécie adsorvida além de possíveis distorções na distribuição da espécie adsorvida cometidas pelo equipamento devido ao ângulo de incidência do feixe de luz em relação à posição da fratura no amostrador não ser o melhor, que é 90° .

A Figura 55 mostra as imagens geradas por elétron secundário, o mapeamento por EDX e os gráficos do mapeamento das superfícies das membranas porosas de quitosana com e sem o recobrimento do acetato de celulose obtido experimentalmente.

A Figura 55 a.2, mostra uma boa distribuição de íons cobre na superfície da membrana porosa de quitosana. Sob aspecto qualitativo, por meio da análise da Figura 55 a.3, nota-se uma maior concentração desta espécie metálica, além da presença de enxofre, devido ao sal de sulfato de cobre usado no preparo da solução. A Figura 55 b.2, que representa a superfície da membrana de quitosana revestida com o acetato, revela uma adsorção pontual deste íon, devido ao fato do acetato agir como uma barreira durante este processo. A Figura 55 b.3 mostra, qualitativamente, que a concentração de cobre foi pequena, se comparada à Figura 55 a.3.

A presença de enxofre foi explicada anteriormente. Quanto à presença de magnésio e cálcio, estes podem ter aparecido, possivelmente, devido a alguma impureza que pode ter caído na superfície da membrana no momento da secagem.

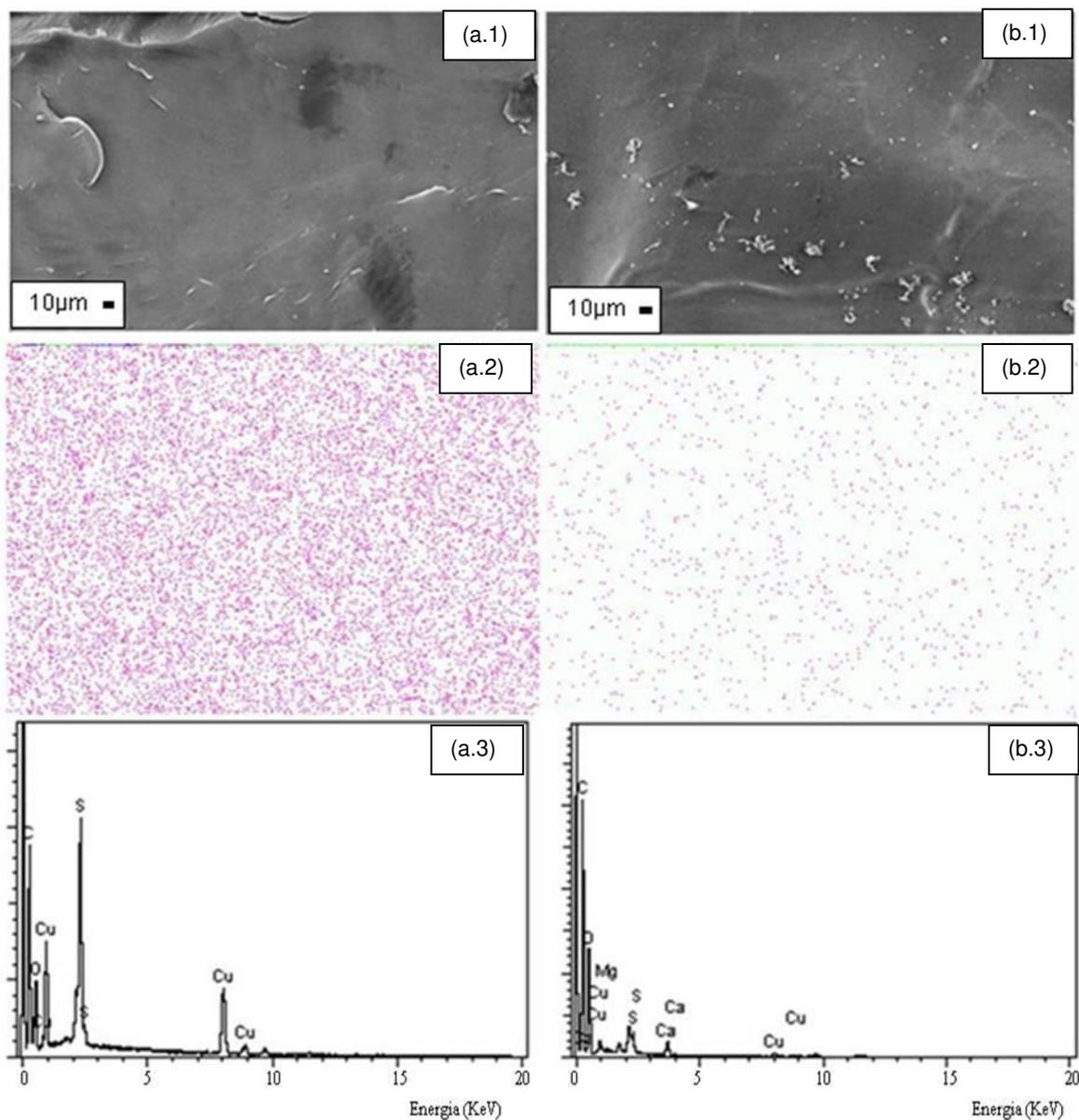


Figura 55 - Superfícies das membranas porosas de quitosana sem revestimento, (a.1/a.2/a.3); e (b.1/b.2/b.3) com revestimento da membrana de acetato de celulose obtida experimentalmente, representando todas, respectivamente, a imagem gerada por elétron secundário, o mapeamento por EDX e o gráfico do mapeamento do cobre.

A Figura 56 mostra o mapeamento das superfícies de fraturas de ambas as membranas citadas anteriormente.

Nota-se pela Figura 56 a.2, que representa a superfície de fratura da quitosana, uma boa distribuição da espécie metálica estudada pela sua estrutura tridimensional, além

de uma maior concentração se comparado à Figura 56 b.2, onde se nota uma adsorção pontual desta espécie metálica estudada.

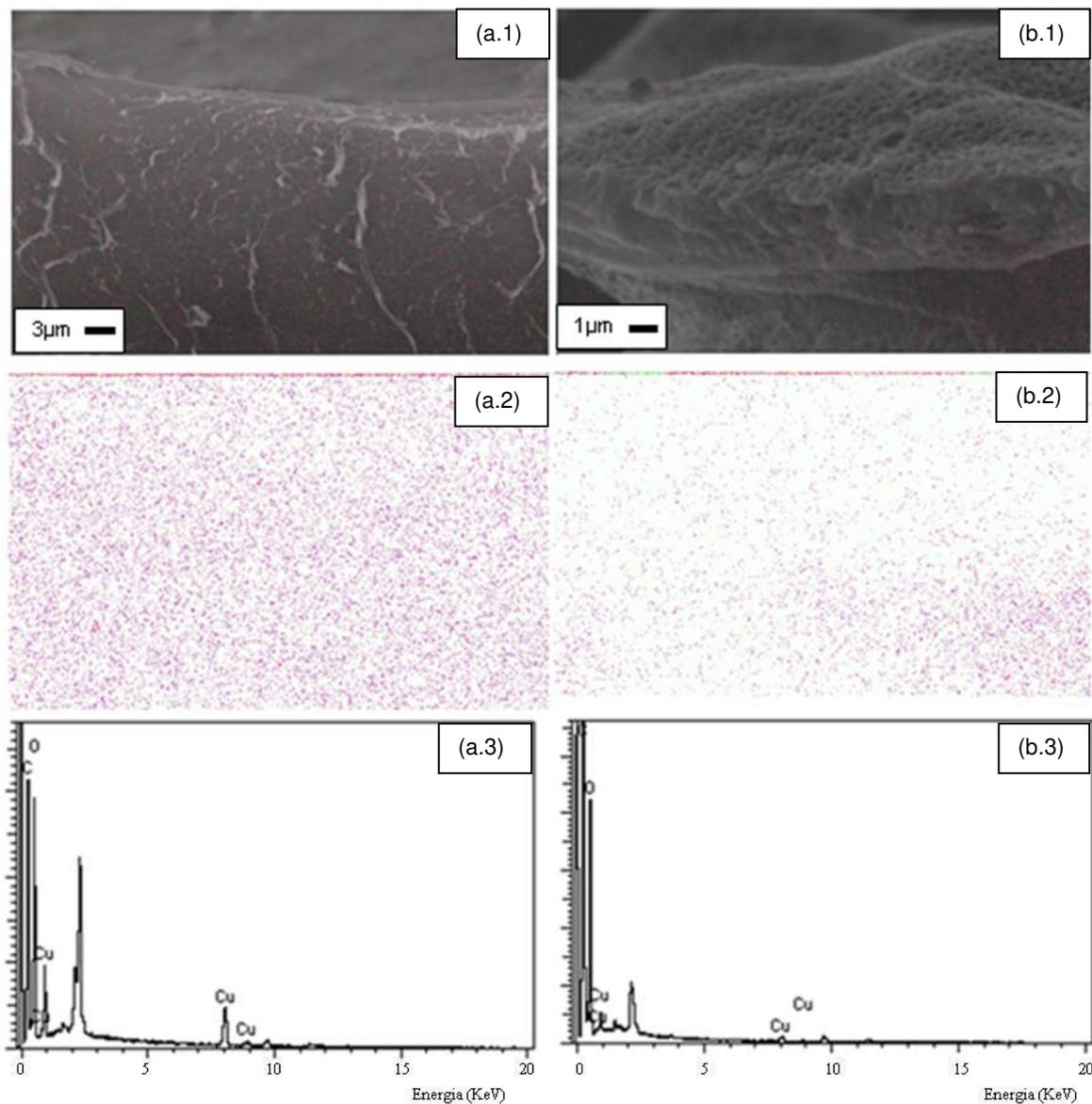


Figura 56 - Superfícies de fratura das membranas porosas de quitosana sem revestimento, (a.1/a.2/a.3); e (b.1/b.2/b.3) com revestimento da membrana de acetato de celulose obtida experimentalmente, representando todas, respectivamente, a imagem gerada por elétron secundário, o mapeamento por EDX e o gráfico do mapeamento de cobre.

O gráfico de mapeamento (Figura 56 a.3) confirma, sob aspecto qualitativo, a maior adsorção de cobre em relação à quitosana revestida pelo acetato (Figura 56 b.3), de forma similar à análise das superfícies das membranas (Figura 56 a.3/b.3). Não se observa a presença dos sais de cálcio e magnésio (Figura 56 b.3), da forma como ocorreu na Figura

55 b.3, reforçando a hipótese discutida anteriormente, sobre uma provável impureza à medida que estes sais não se encontram ligados na estrutura interna da membrana.

A membrana de acetato de celulose atuou como uma barreira impedindo a permeabilidade e, conseqüentemente, a ligação do íon cobre aos sítios ativos da quitosana, mesmo já comprovado na literatura a sua excelente capacidade de remoção desta espécie metálica do meio aquoso.

4.9 Dessorção de cobre

O processo de dessorção da espécie metálica estudada foi realizado segundo metodologia descrita na seção 3.9. As análises foram realizadas em triplicata.

As membranas, após 66 h de adsorção, foram revestidas pelo acetato de celulose, segundo metodologia descrita, sendo em seguida, colocadas em eluente para avaliar a capacidade de barreira do acetato sobre a espécie metálica estudada.

A Figura 57 mostra as membranas de quitosana com e sem o recobrimento do acetato após 24h do processo de dessorção.

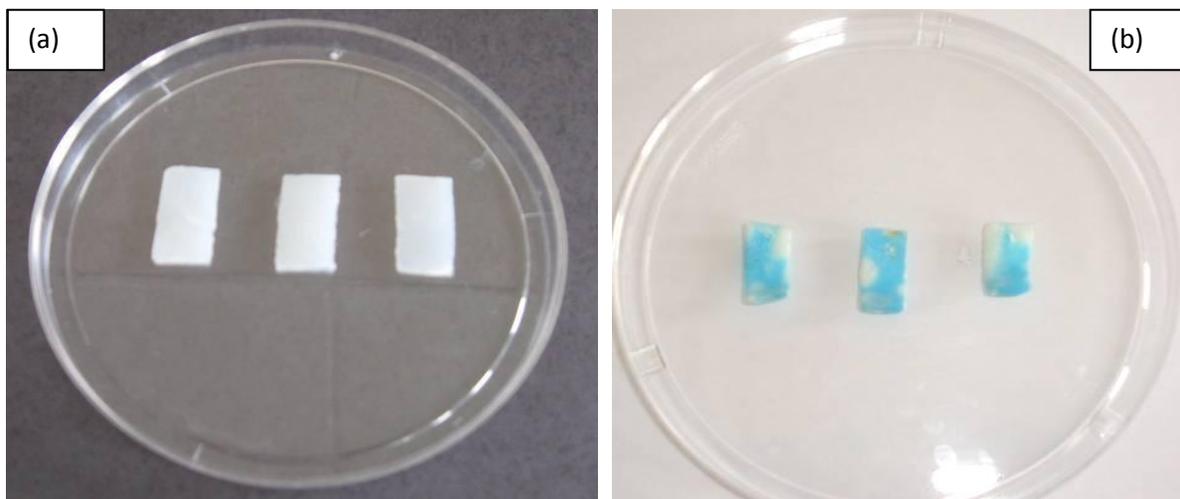


Figura 57 – Aspecto macroscópico das membranas porosas de quitosana após 24 h de dessorção (a) sem e (b) com revestimento da membrana de acetato de celulose.

A Figura 57-b mostra o aspecto macroscópico das membranas porosas de quitosana revestidas de acetato de celulose com o cobre parcialmente dessorvido, após 24 h em eluente. Para análise comparativa, a Figura 57-a. mostra as membranas de quitosana sem o recobrimento e após o processo de 24 h de dessorção, onde se observa, através de análise visual, qualitativa, que o cobre, antes adsorvido, foi praticamente todo dessorvido no eluente usado, ao passo que uma porção significativa desta espécie metálica permaneceu retida na membrana de quitosana (Figura 57-b). As quantidades dessorvidas em ambos os casos foram quantificadas e serão mostradas a seguir.

É importante comentar sobre a possibilidade de ocorrência de fissuras na membrana de acetato de celulose após o processo de secagem da etapa de recobrimento da quitosana, uma vez que se observa a presença de domínios sem cobre (partes brancas), mostrando que dessorção deste íon da membrana revestida ocorreu de forma desigual (Figura 57-b). A integridade da membrana pode ter sido afetada em virtude da sua fragilidade, devido à alta cristalinidade do acetato, segundo resultados atestados na seção 4.5.3. Sendo assim, esta possibilidade de rompimento da membrana pode influenciar nos resultados dos processos de adsorção e dessorção do cobre, de forma, tanto, a facilitar a migração do metal para a membrana, quanto a sua ida da membrana para o eluente.

A Tabela 25 mostra o percentual de cobre dessorvido na quitosana com e sem o recobrimento do acetato de celulose.

Tabela 25 - Percentual de cobre dessorvido da quitosana com e sem o revestimento pelo acetato de celulose.

Dessorção (%)	
Sem recobrimento	Com recobrimento
85	0,32
96	0,53
83	0,34

Observa-se que a quitosana não recoberta desorveu uma média de 88,00% de cobre enquanto que a quitosana recoberta pelo acetato de celulose desorveu, em média, somente, 0,40% do metal pesado ao final do experimento.

A massa desorvida de cobre por grama de adsorvente (Q) foi calculada segundo a metodologia descrita na seção 3.9 e se encontra descrita na Tabela 26.

Nota-se que a quantidade desorvida na quitosana sem recobrimento foi muito maior que a recoberta. Isso pode ser atribuído ao fato do acetato de celulose, formado por cadeias poliméricas lineares simples que conduzem a um maior empacotamento e, conseqüentemente, a baixa permeabilidade. Sendo assim, fica comprovado que o acetato atua como uma barreira, impedindo a difusão do cobre na mesma velocidade que esta acontece quando a quitosana não é recoberta.

Nota-se uma diferença significativa de efetividade entre os processos de adsorção e desorção do íon de cobre nas membranas de quitosana. Isso pode ser explicado com base na afinidade entre a quitosana e os íons de cobre, sendo muito mais fácil ocorrer a interação entre ambos e, conseqüentemente, muito mais difícil, acontecer o processo inverso, o qual exige uma condição energética favorável.

Tabela 26 - Quantidade de cobre (mg) desorvido por grama de quitosana.

Massa quitosana (g)	Q (mg Cu(II)/g de quitosana desorvida)	Q Médio
Sem recobrimento		
0,3036	7,098	6,664 ± 0,389
0,3274	6,552	
0,3074	6,344	
Com recobrimento		
0,4615	0,019	0,026± 0,006
0,4516	0,032	
0,3246	0,026	

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

5.1 Conclusões

Este trabalho contribuiu através da obtenção, modificação e aplicação da celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar, de forma a conduzir a um melhor aproveitamento dessa abundante biomassa brasileira.

Foi realizada a otimização do processo de purificação do bagaço de cana do processo já existente na literatura, possibilitando o uso de uma única etapa mais simples.

A celulose extraída pôde então ser modificada quimicamente, obtendo-se um acetato de celulose com alto grau de substituição. Este polímero, associado a um solvente adequado, apresentou características filmogênicas, cujos testes, revelaram se tratar de um material com excelente propriedade de barreira.

Este tipo de filme demonstrou funcionalidade como barreira difusional de íons de cobre através do revestimento de membranas de quitosana, eleito como um sistema piloto.

Entretanto, este material apresenta potencial de uso como biopolímero no recobrimento de fármacos, com o intuito de prolongar os seus efeitos no organismo pelo tempo de tratamento desejado em dose única, atuando na funcionalidade difusional do princípio ativo, e em outros sistemas, onde um aumento na resistência à difusão seja requerido.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se para a realização de trabalhos futuros na área:

- Realizar a otimização da extração visando a máxima obtenção de celulose.

- Realizar o estudo da obtenção de celulose de outras fontes lignocelulósicas e, também, bacteriana ou de processos fermentativos.
- Estudar a solubilização direta da celulose em outros tipos de solventes.
- Explorar outras aplicações da membrana de acetato de celulose obtida, aproveitando a propriedade de barreira conferida pela difusão controlada.
- Estudar o recobrimento usando as membranas de acetato de celulose aditivadas de PEG.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABIPLAST. **Setor de embalagem fecha o ano com faturamento de R\$ 32 bilhões.** Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/index.php?page=noticia&news=45>>. Acesso em: 18 novembro 2007.

ÅKERHOLM, M., HINTERSTOISSER, B., SALMÉN, L. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*. v.339, p. 569 – 578, 2004.

ALUIGI, A. *et al.* Composite biomaterials from fibre wastes: Characterization of wool-cellulose acetate blends. *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 39, p.126 – 132, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, United States of America. E 1690-01, 2002, 3p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, United States of America. E 1721-01, 2002, 3p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, United States of America. E 1755-01, 2002, 3p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, United States of America. E 1756-01, 2002, 3p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, United States of America. E 1758-01, 2008, 5p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, United States of America. D882-09, 2009, 10p.

ARTHANAREESWARAM *et al.* Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive. *European Polymer Journal*. v.40, p.2143 – 2159, 2004.

AZUMA, J. *et al.* Effects of microwave irradiation on enzymatic susceptibility of crystalline cellulose. *Journal of Fermentation Technology.*, v.63, p.529-536, 1985.

AZZAM, A. M. Pretreatment of cane bagasse with hydrogen peroxide for enzymatic hydrolysis of cellulose and ethanol fermentation. *Journal of Environmental Science and Health B*, v.24, n.4, p. 421-433, 1989.

BARROS NETO, B., SCARMIN, I. S., BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos – pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.* 2ª ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003, 480 p.

BARUD, *et al.* Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose. *Thermochimica Act.* v.471, p. 61 – 69, 2008.

BES, R. S., GAS, G., MOLINIER, J., *et al.* Enhancement of poplar cellulose susceptibility to cellulase enzyme hydrolysis by ozonation. *Ozone Science and Engineering*, v.11, p. 217-226, 1989.

BEPPU, M.M. *Estudo da calcificação in vitro de quitosana.* Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 125 p. Tese (Doutorado).

BEPPU, M.M., ARRUDA, E.J., SANTANA, C.C. Síntese e Caracterização de Estruturas Densas e Porosas de Quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1999.

BISWAS, A., *et al.* Process for obtaining cellulose acetates from agricultural by-products. *Carbohydrate Polymers*, v.64, p. 134–137, 2006.

BILBA, K., QUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.38, p.61 – 73, 1996.

BILLMERYER Jr., F.W. *Textbook of polymer science.* New York: John Wiley & Sons Inc. 3.ed. 1984, 578p.

BROWN JR., R.M. *Cellulose and other natural polymer systems: biogenesis, structure and degradation.* New York: Plenum Press, 1982.

BUONOCORE, G.G., *et al.* Mono- and multilayer active films containing lysozyme as antimicrobial agent. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v.6, p.459 – 464, 2005.

BUSCHOW, K.H.J. *et al.* *Encyclopedia of Materials: science and technology*, Oxford: Elsevier Science Ltd., 2001, 1039 – 1045 p.

BUSCHOW, K.H.J. *et al.* *Encyclopedia of Materials: science and technology*, Oxford: Elsevier Science Ltd., 2001, 4504 - 4507 p.

CANEVAROLO Jr, S.V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiro*. São Paulo: Artliber Editora, 2002, 183 p.

CÁPEK-MÉNARD, E., JOLLIEZ, P., CHONET, E., *et al.* Pretreatment of waste paper for increased ethanol yields. *Biotechnology Letters*, 14:985-988, 1992.

CARASCHI, J.C. *Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivação de polpa de bagaço de cana-de-açúcar*. São Carlos: Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1997. 188 p. Tese (Doutorado).

CARULO, M.F. *Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos contendo sorbato de potássio, feitos de alginato de cálcio e ácidos graxos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 136 p. Dissertação (Mestrado).

CERCENÁ, RODRIGO. *Liberção de fármacos modelo a partir de filmes de acetato de celulose/poli (caprolactona triol)*. Florianópolis: Centro de Ciências Físicas e Matemática, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008. 69 p. Dissertação (Mestrado).

CERQUEIRA, D.A., FILHO, G.R., MEIRELES, C.S. Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydrate Polymers*, v.69, p. 579 – 582, 2007.

CERQUEIRA, D.A., FILHO, G.R., ASSUNÇÃO, R.M.N. A New Value for the Heat of Fusion of a Perfect Crystal of Cellulose Acetate. *Polymer Bulletin*, v.56, p.475 – 484, 2006.

CHANG, V. S., HOLTZAPPLE, M. T. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.84, p.5–37, 2000.

CHATTERJEE, P. K. Thermogravimetric analysis of cellulose. *Journal of Polymer Science: Part A-1: Polymer Chemistry* v.6, p.3217, 1968.

CHENG, *et al.* Sugarcane Bagasse Mild Alkaline/Oxidative Pretreatment for Ethanol Production by Alkaline Recycle Process. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.151, p. 43-50, 2008.

CLARK, T. A., *et al.* Steam explosion of the softwood *Pinus radiata* with sulphur dioxide addition, II characterization. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, v.9, p.135-166, 1989.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/conabweb/>>. Acesso em 25 fevereiro 2009.

COPERSUCAR. *Cana-de-açúcar*. Disponível em: <http://www.copersucar.com.br/institucional/por/academia/cana_acucar.asp>. Acesso em 18 novembro 2007.

CORTEZ, L.A.B, LORA, E.S. *Tecnologias de Conversão Energética da Biomassa*. Manaus: EDUA/EFEI, 1997, 540 p.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*. v.30, p.38 – 70, 2005.

CURVELO, A.A.S. *Processos de deslignificação organossolve*. São Carlos: Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1992. 94 p. Tese (Doutorado).

CZAMECKI, L., WHITE, J.L. Shear flow rheological properties, fiber damage, and mastication characteristics of aramid-, glass-, and cellulose-fiber-reinforced polystyrene melts. *Journal of Applied Polymer Science*, v.25, p.1217-1244, 1980.

DANIEL, J.R. *Cellulose. Structure and Properties*. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons, 1985.

DEBEAUFORT, F., QUEDAZA-GALLO J.A., VOILLEY, A. Edible films and coatings: tomorrow's packaging: A review. *Critical Reviews in Food Science*, v.38, n.4, p.299-313, 1996.

DEY, T.K., MISTRA, B.M. Characteristics properties of new select polymer for reverse osmosis application. *Journal of Polymer Material*, v.16, p. 13-21, 1999.

DUMITRIU, S. *Polysaccharides: Structural, diversity and functional versatility*. New York: Marcel Dekker Inc., 2005, 1204 p.

EDGAR, K.J. Cellulose esters in drug delivery. *Cellulose*, v.14, p.49 – 64, 2007.

FARID, M. A., SHAKER, H. M, EL-DIWANY, A. I. Effect of peracetic acid, sodium hydroxide and phosphoric acid on cellulosic materials as a pretreatment for enzymatic hydrolysis. *Enzyme and Microbial Technology*, v.5, p.421-424, 1983.

FELCONE, D.M.B., AGNELLI, J.A.M., FARIA, L.I.L. Panorama sensorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v.17, n.1, p.5-9, 2007.

FENGEL, D., WEGENER, G. *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin: Walter de Gruyter, 1989, 613 p.

FERNANDES, J.A. *Manual da cana de açúcar*. Piracicaba: Livroceres, 1984. 196 p.

FERNANDEZ, N. Pulp and paper development from sugar cane bagasse. In 3th INTERNATIONAL NON-WOOD FIBER PULPING AND PAPERMAKING CONFERENCE, 1996 Pequim. *Proceedings.*, v.1, p. 231-240.

FREEMAN, W.J. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Kroschwitz, J.I., John Wiley & Sons, New York, 1985.

FRISBEE, S.E., MCGINITY, J.W., Influence of nonionic surfactants on the physical and chemical properties of biodegradable pseudolatex. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* , v.40, p. 355–363, 1994.

FUNG, L., K., SALTZMAN, W., M., Polymeric implants for cancer chemotherapy. *Advanced Drug delivery Reviews*, v. 26, p. 209-230, 1997.

GARCIA, *et al.* Avaliação de géis obtidos a partir da acetilação da quitosana em meio heterogêneo. *Química Nova*, v.31, n.3, p.486-492, 2008.

GASPAR, M.; KALMAN, G.; RECZEY, K. Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production. *Process Biochemistry*. v.42, p. 1135-1139, 2007.

GEMILI, S., YEMENICIOGLU, A., ALTINKAYA, S.C. Development of cellulose acetate based antimicrobial food packaging materials for controlled release of lysozyme. *Journal of Food Engineering*, v.90, p. 453 – 462, 2008.

GEORGE, S., C.; THOMAS, S., Transport phenomena through polymeric systems. *Progress in Polymer. Science*, v. 26, p. 985-1017, 2001

GODWIN, A.D., *Plasticizers, in applied polymer science: 21 Century*, J.C.E.Carraher, Elsevier: New York, 2000.

GOULD, J. M. Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification. *Biotechnology and Bioengineering*, v.26, n.1, p.46-52, 1984.

GOULD, J. M., FREER, S. N. High-efficiency ethanol production from lignocellulosic residues pretreated with alkaline H₂O₂. *Biotechnology and Bioengineering*, v.26, n.6, p.628-631, 1984.

GURGEL, L.V.A. *Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (IV) e Cu (II)*. Ouro Preto: Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, 2007, 200p. Dissertação (Mestrado).

HATFIELD, R., VERMERRIS, W. Lignin Formation in Plants: the dilemma of linkage specificity. *Plant Physiology*, n. 126, p. 1351 – 1357. 2001.

HSU, T. A., LADISCH, M. R., TSAO, G. T. Alcohol from cellulose. *Chemical Technology*, v. 10, n.5, p. 315–319, 1980.

HOERNSCHEMEYER, D. The influence of solvent type on the viscosity of concentrated polymer solutions. *Journal Applied Polymer Science*, v.18, p. 61-75, 1974.

HSU, T. A. Pretreatment of Biomass. In: Wyman, C.E. (Ed.), *Handbook on Bioethanol, Production and Utilization*. Taylor & Francis, Washington, DC, 1996.

HUDSON, S., CUCULO, J.A. The Solubility of Unmodified Cellulose: A Critique of the Literature. *Journal Of Macromolecular Science*, v.18, n.1, p. 1-83, 1980.

KADLA, J.F., GILBERT, R.D. Cellulose Structure: A Review. *Cellulose Chemistry and Technology*. v.34, p 197 – 216, 2000.

KARNITZ JR, O. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*. v.98, p.1291 – 1297, 2007.

KAWANISHI, H., TSUNASHIMA, Y., HORII, F. Dynamic light scattering study of structural changes of cellulose diacetate in solution under couette flow. *Macromolecules*, v.33, p. 2092-2097, 2000.

KAWANISHI, H. *et al.* Change in chain stiffness in viscometric and ultracentrifugal fields: cellulose diacetate in *N,N*-dimethylacetamide dilute solution. *Journal of Chemical Physics*, v.108, n.14, p. 6014-6025, 1998.

KEELY, C., M., ZHANG, X., McBRIERTY, V., J., Hydration and plasticization effects in cellulose acetate: a solid-state NMR study. *Journal of Molecular Structure*, v.355, p. 33-46, 1995.

KELLEY, S.S, PULEO, A.C., PAUL, D.R. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. *Journal of Membrane Science*, v.47, p.301–332, 1989.

KHARE, V.P. Synthesis and characterization of dense and porous cellulose films. *Journal of Applied Polymer Science*. v.105, p. 1228 – 1236, 2007.

KLOCK, *et al.* *Química da madeira*. Curitiba: 3.ed. 2005. 86 p.

KOKTA, B. V., AHMED, A. Feasibility of explosion pulping of bagasse. *Cellulose Chemistry and Technology*, v.26, p.107-123, 1992

KOULLAS, D.P. *et al.* Correlating the effect of pretreatment on the enzymatic hydrolysis of straw. *Biotechnology and Bioengineering*, v.39, p.113-116, 1992.

LAROTONDA, F.D.S *et al.* Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. v.47, n.3, p.477 – 484, 2004.

LIMA, A.G. *Cultura da cana de açúcar*. Fortaleza: SLP, 1984. 159 p.

LOEB, S., *et al.* Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane. *Journal of Membrane Science*, v.129, n.2, p.243 – 249, 1997.

LOÜER, D., MITTEMEIJER, J. *Powder Diffraction in Materials Science*. European White Book on Fundamental Research in Materials Science. Stuttgart: Max-Planck- Institut Für Metallforschung, p. 238 – 243, 2001.

MAKHIJA, S.N., VAVIA, P.R. Controlled porosity osmotic pump-based controlled release systems of pseudoephedrine I. Cellulose acetate as a semi permeable membrane. *Journal of Controlled Release*, v.89, p. 5 – 18, 2003.

MARIANO, B.J. *Impactos ambientais do refino de petróleo*. Rio de Janeiro: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE) 2001. 279p. Dissertação (Mestrado).

MARTIN, C., *et al.* Preparation of sugarcane bagasse hydrolysates for alcoholic fermentation by yeasts. In: *VI Brazilian Symposium Chemistry Lignins and other Wood Components*, Guaratinguetá/SP: Livro de Resumos, 1999.

MARTINS, L.F. *Caracterização do complexo celulásico Penicillium echinulatum*. Curitiba: Faculdade de Química, Universidade Federal do Paraná, 2005. 121 p. Dissertação (Mestrado).

McDOWALL, D.J., GUPTA, B.S., STANETT, V.T. Grafting of vinyl monomers to cellulose by ceric ion initiation. *Progress in Polymer Science*, v.10, n.1, p. 1–50. 1984.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*, n.83, p. 37 – 46. 2002.

McKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource technology*, n.83, p. 47 - 54. 2002.

MEI, H.L.I.; MARIANI, C.S.D.P. Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs. Disponível em: < <http://www.feq.unicamp.br/~dtp/EDPs.pdf> >. Acesso em: 19 novembro 2007.

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*. Uberlândia: Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2007. 80 p. Dissertação (Mestrado).

MES-HARTREE, M. YU, E. K. C., REID, I. D., *et al.* Suitability of aspenwood biologically delignified with *Phlebia rremellosus* for fermentation to ethanol or butanediol. *Applied Microbiology and Biotechnology.*, v.26, p.120-125, 1987.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). Oferta Interna de Energia (OIE). Disponível em: <http://www.mme.gov.br> . Acesso em: 21 novembro 2007.

MOSIER, N. *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocelulosic biomass. *Bioresource Technology*, v.96, p.673 – 686, 2005.

MURTINHO, D. *et al.* Cellulose derivatives membranes as supports for immobilisation of enzymes. *Cellulose*, 5: 299 – 308, 1998.

MUZZARELLI, R.A.A. *Natural chelating polymers: alginic acid, chitin and chitosan*, Oxford: Pergamon Press, 1973. 254 p.

NGUYEN, V.T., GIDLEY, M.J., DYKES, G.A. Potential of a nisin-containing bacterial cellulose film to inhibit *Listeria monocytogenes* on processed meats. *Food Microbiology*, v.25, p. 471 – 478, 2008.

OLIVEIRA, J.T.S *et al.* Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. *Revista Árvore*, v. 5, n. 29, 819 – 826. 2005.

OLIVÉRIO, L.J.; SOARES, A.P. Produção de álcool a partir do bagaço: o processo DHR – Dedini Hidrólise Rápida. Disponível em: <<http://www.iea.usp.br/iea/online/midioteca/etanolcelulosicosoares.pdf>>. Acesso em: 01 setembro 2007.

OLIVÉRIO, J. L. HILST, A. G. P. *DHR-Dedini Hidrólise Rápida – Revolutionary Process for Producing Alcohol from Sugar Cane Bagasse*, XXV International Society of Sugar Cane Technologists Congress, Guatemala, Janeiro/fevereiro, 2005.

Organic Chemistry of Wood Components Laboratory – North Carolina State University Web Site. Disponível em < www4.ncsu.edu/~dsargyro/> Acesso em 19 outubro 2007.

O'CONNELL, D.W., BIRKINSHAW, C., O'DWYER, T.F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology*, v.99, p.6709 – 6724, 2008.

PAIVA, F.S. *Ultrafiltração do soro de queijo*. Uberlândia: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2000. 115 p. Dissertação (Mestrado).

PANDEY, A. *et al.* Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, n.74, 69 – 80. 2000.

PAPADOKOSTAKI, K.G., PETROPOULOS, J.H. Kinetics of release of a model disperse dye from supersaturated cellulose acetate matrices. *Journal of Controlled Release*, v.54, p.251 – 264, 1998.

PASQUINI, D. *et al.* Congresso Iberoamericano de pesquisa em papel e celulose. In: Polpação de bagaço de cana de açúcar utilizando CO₂ supercrítico associado com processo organossolve: estudo da influência do álcool utilizado na mistura co-solvente álcool/água, 2002.

PATURAU, J. M. *By-products of the cane sugar industry - an introduction to their industrial utilization*. Amsterdam: Elsevier,3.ed., 1989, 435 p..

PAUL, D.R; BUCKNALL, C.B. *Polymer blends: formulation*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1999, 600 p.

PÉREZ, M.M.J. *Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização*. Campinas: Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas,. 2004. 162 p. Tese (Doutorado)

PINTRARIC, B.; ROGOSIC, M.; MENCER, H. J. Dilute solution properties of cellulose diacetate in mixed solvents. *Journal of Molecular Liquids*, v.85, p. 331-350, 2000.

PONGPAIBUL, Y., WITHWORTH, C.W. Preparation and in vitro dissolution characteristics of propranolol microcapsules. *International Journal of Pharmaceutics*,v.33: p.243 –248, 1986.

PRASHANTH, H.V.K., THARANATHAN, N.R. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential – an overview, *Trends in Food Science & Techonology*, n.18, p. 117-131. 2007.

PURI, V. P., PEARCE, G. R. Alkali-explosion pretreatment of straw and bagasse for enzymic hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering.*, v.28, p.480-485, 1989.

RABELO, S.C. *Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 150 p. Dissertação (Mestrado).

RAMOS, L. P., NAZHAD, M. M., SADDLER, J. N. Effect of enzymatic hydrolysis on the morphology and fine structure of pretreated cellulosic residues. *Enzyme and Microbial Technology*, v.15, p.821-831, 1993

RAO P., R., DIWAN P., V., Permeability studies of cellulose acetate free films for transdermal use: Influence of plasticizers, *Pharmaceutics Acta Helvetiae*, v. 72, p. 47-51,1997.

RODRIGUES FILHO, G. *et al.* Water flux through cellulose triacetate film produced from heterogeneous acetylation of sugarcane bagasse. *Journal of Membrane Science*, v.177, p.225–231, 2000.

RODRIGUES FILHO, G. *et al.* Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers*, v.73, p.74 – 82, 2008.

ROLZ, C., *et al.* Biodelignification of lemon grass and citronella bagasse by white-rot fungi. *Applied and Environmental Microbiology*, n.52, p.607-611, 1986.

RYDHOLM, S. A. *Pulping Processes*. New York: Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1965, p. 3–90.

SAITO, T., ISOGAI, A. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*, n.61, v. 2, p.183–190.

SAKAI, K. Determination of pore size and pore size distribution 2: dialysis membranes, *Journal of Membrane Science*. n. 96, p. 91–130, 1994.

SALIBA, E.O.S., *et al.* (2001). Ligninas- métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência Rural*, n.31, p.917 – 928.

SANCHEZ-GARCIA, D.M.; GIMENEZ, E.; LAGARON, M.J. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers, *Carbohydrate Polymers*, n.71, p. 235-244, 2007.

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

SEGAL, L.E., LOEB, L., CREELY, J.J. An x-ray study of the decomposition product of the ethylamine-cellulose complex. *Journal of Polymer Science*, n.13, p. 193-206, 1954.

SIHTOLA, H., NEIMO, L. (1975). The structure and properties of cellulose. In *Symposium on Enzymatic Hydrolysis of Cellulose*, Helsinki: Sitra, p. 9-21.

SILVA, V.L.M.M., GOMES, W.C., ALSINA, O.L.S. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. *Revista eletrônica de materiais poliméricos*, n. 2, p. 27 – 32, 2007.

SILVEIRA, M.F.A. *Filme antimicrobiano incorporado com ácido sórbico na conservação de massa de pastel*. Viçosa: Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, 2005. 130 p. Tese (Doutorado).

SILVÉRIO, F.O. *et al.* Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. *Revista Árvore*, v.6, n.30, p. 1009 – 1016, 2006.

SILVERSTEIN, R.A. *et al.* A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Bioresource Technology*, n.98, p.3000–3011, 2007.

SINGH, R. *et al.* Lignin-carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: preparation, purification and characterization. *Carbohydrate Polymers*, n. 62, p. 57 – 66, 2005.

SJÖSTRÖM, E., WESTERMARK, U. Chemical composition of wood and pulps: Basic constituents and their distribution. In: SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*. Berlin: Springer-Verlag, 1999.

SOARES, N.F.F., HOTCHKISS, J.H. Naringinase immobilization in packaging films for reducing Naringin concentration in grapefruit juice. *Journal of Food Science*, v.1, n.63, p.61 – 65, 1998.

SOUSA, M.F.B. *Separação e identificação dos constituintes do bagaço de cana e sua conversão em insumos químicos pelo processo organossolve*. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1984. 109 p. Dissertação (Mestrado).

SUN, J.X., *et al.* Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*, n. 56, p. 195–204. 2004.

SUN, Y., CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource technology*, n. 83, p. 1 – 11. 2002.

SZCZODRAK, J. *et al.* Intensification of oak sawdust enzymatic hydrolysis by chemical or hydrothermal pretreatment. *Biorechnology and Bioengineering.*, v.28, p.504-510, 1986.

SZCZODRAK, J., FIEDUREK, J. Technology for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Biomass and Bioenergy*, v.10,p.367-375, 1996.

TWEEDLE, T. A.; SOURIRAJAN, S. Effect of ethanol-water mixture as gelation medium during formation of cellulose acetate reverse osmosis membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, n.22, p.2265-2274, 1978.

VAN, V.K. de; KIEKENS, P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*, n.21, p. 433-442, 2002.

VIEIRA, R.G.P. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v.67, p.182 – 189, 2007.

VIEIRA, R.S., GUIBAL, E., BEPPU, M.M. Adsorption and desorption of binary mixtures of copper and mercury ions on natural and crosslinked chitosan membranes. *Adsorption*, v.13, p. 603-611, 2007.

VIEIRA, R.S. *Remoção e recuperação de íons Hg(II) utilizando quitosana natural e reticulada*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 150 p. Dissertação (Mestrado).

VIEIRA, R.S. *Adsorção competitiva dos íons de cobre e mercúrio em membrana de quitosana natural e reticulada*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 160p. Tese (Doutorado).

WANG, F. *et al.*, Cellulose acetate membranes for transdermal delivery of scopolamine base, *Materials Science and Engineering C*, v.20, p. 93– 100, 2002.

III Workshop Tecnológico sobre Hidrólise: Projeto Programa de Pesquisa em Políticas Públicas – Etanol. Disponível em: <http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/Relatorio_Workshop_Hidrolise.pdf> Acesso em 27 setembro 2007.

WEE, W.K.; MACKLEY, M. R. The rheology and processing of a concentrated cellulose acetate solution. *Chemical Engineering Science*, n.53, p. 1131-1144, 1998.

WENZEL, H. F. *The Chemical Technology of Wood*. Academic Press, pp. 32–245, 1970.

XU, Z. *et al.* Enzymatic hydrolysis of pretreated soybean straw. *Biomass & Bioenergy*, n.31, p.162-167, 2007.

XU, J.B., BARTLEY, J.P., JOHNSON, R.A. Preparation and characterization of alginate–carrageenan hydrogel films crosslinked using a water-soluble carbodiimide (WSC). *Journal of Membrane Science*, n.218, p. 131-146, 2003.

YALPANI, M. *Polysaccharides: Syntheses, Modifications and Structure/Properties Relations*, Amsterdam: Elsevier. 1988, 308 p.

ZACTITI, E.M. *Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de alginato de cálcio sem e com sorbato de potássio*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 150 p. Tese (Doutorado).

ZUGENMAIER, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Progress in Polymer Science*, v. 9, n.26, p.1341–1417, 2001.