



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS A PARTIR DA CELULOSE DA FIBRA E
BAGAÇO DE SISAL COM DIFERENTES APLICAÇÕES BIOTENOLÓGICAS**

Franklin Damião Xavier

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa – PB

Maio 2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS A PARTIR DA CELULOSE DA FIBRA E
BAGAÇO DE SISAL COM DIFERENTES APLICAÇÕES BIOTENOLÓGICAS**

Franklin Damião Xavier

Tese apresentada como requisito para
obtenção do título de Doutor em Química
pela Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marta Maria da Conceição

***Bolsista CAPES**

João Pessoa – PB

Maio 2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

X3d Xavier, Franklin Damião.
 Desenvolvimento de membranas a partir da celulose da
 fibra e bagaço de sisal com diferentes aplicações
 biotecnológicas / Franklin Damião Xavier. - João Pessoa,
 2023.
 132 f. : il.

 Orientação: Marta Maria da Conceição.
 Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

 1. Sisal. 2. Biomassa lignocelulósica. 3. Triacetato
 de celulose. 4. Membranas orgânicas. 5. Furfural. I.
 Conceição, Marta Maria da. II. Título.

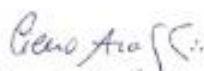
UFPB/BC CDU 633.526.2(043)

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS A PARTIR DA CELULOSE DA FIBRA E BAGAÇO DE SISAL COM DIFERENTES APLICAÇÕES BIOTECNOLÓGICAS.

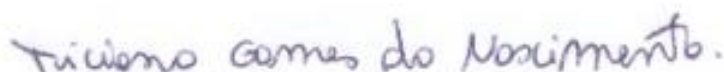
Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Franklin Damião Xavier e aprovada pela banca examinadora em 31 de maio de 2023.



Profa. Dra. Marta Maria da Conceição
CTDR/UFPB
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Cicero Flávio Soares Aragão
DFarmácia/UFRN
Examinador



Prof. Dr. Ticiano Gomes do Nascimento
ESENFAR /UFAL
Examinador



Profa. Dra. Ana Paula Alves de Melo Guedes
DQ/UFPB
Examinadora



Prof. Dr. José Germano Veras Neto
DQ/UEPB
Examinador



AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus.

Como foi difícil o caminho até chegar a esse ponto! Vários contratempos, altos e baixos nessa montanha russa que é a vida. Inicialmente quero agradecer a minha família, por ter me proporcionado toda a estrutura emocional e meios de continuar meus estudos até aqui. Meus pais Francisco Xavier e Maria Vieira que nunca deixaram de me apoiar e ajudar.

Ao meu irmão Denes, de quem muitas vezes discordo de atitudes e opiniões, mas que sempre estamos juntos nos momentos mais difíceis.

Quero realizar um agradecimento mais que especial a Aleir, minha esposa, que se juntou a mim no início da minha trajetória acadêmica e que sempre me deu forças e esteve ao meu lado para superar vários obstáculos. Te amo.

Ao meu amigo Georges, com quem passei muitas horas de trabalho e esteve comigo em todos os momentos dessa pesquisa, nos bons e ruins. Um grande amigo que em todos os momentos me incentivou e ajudou na minha formação acadêmica e como pessoa.

A todos os professores da Pós-Graduação em Química da UFPB, que contribuíram para minha formação acadêmica.

Em especial a minha orientadora, Professora Marta Maria da Conceição. Pessoa que me ajudou bastante na minha vida acadêmica e pessoal, um exemplo para mim. Da qual eu tenho um carinho bastante especial.

Também queria agradecer as demais pessoas de outros laboratórios que cederam um pouco de seu tempo e me ajudaram na realização de experimentos e com sugestões no decorrer deste período.

A todos aqueles que estão ou estiveram diretamente ou indiretamente ligados à minha formação. Meus amigos de Bom Nome – PE, ao meu amigo Gustavo um grande irmão que a vida me deu.

Finalmente, à UFPB/PPGQ e a CAPES pelo apoio financeiro para realização da pesquisa.

Muito Obrigado!

RESUMO

O desenvolvimento de membranas desempenha um papel fundamental na recuperação e purificação em processos de biorrefinação e bioenergia. As membranas fornecem excelentes capacidades de fracionamento e separação, baixo consumo de reagentes químicos e redução de custos energéticos. Muitos tipos de materiais são testados como candidatos a precursores para produção de membranas. A utilização de um co-produto de extração agroindustrial e biomassas de baixo custo são propostas cada vez mais recorrentes, por se tratarem de materiais rentáveis e de grande disponibilidade na natureza. As biomassas lignocelulósicas ocupam um grande papel nesse contexto, dentre elas a *Agave Sisalana*, que na constituição de suas fibras possui cerca de 80% de carboidratos. Além da fibra outras partes do sisal podem ser utilizadas no processo de fabricação de membranas, como o bagaço de sisal que não possui nenhuma aplicabilidade comercial e é descartado no ambiente. No presente trabalho foi avaliado o potencial da fibra e bagaço de sisal para produção de membranas orgânicas, suas condições ótimas de síntese e eficiência na remoção de inibidores fermentativos da produção biotecnológica de álcoois. A biomassa passou por tratamentos físicos de secagem e moagem. Em seguida foi determinada sua composição lignocelulósica e a celulose, assim, foi isolada. A celulose foi acetilada para obtenção do triacetato de celulose. Para a síntese das membranas foram utilizados o triacetato de celulose da fibra e do bagaço de sisal em conjunto com diferentes solventes orgânicos pelo método de inversão de fases. Na melhor condição obtida foi produzida celulose com 1,3% de resíduos para a fibra e 10% para o bagaço de sisal no pré-tratamento ácido e alcalino. O acetato de celulose produzido teve grau de substituição de 2,89 e 2,58 respectivamente; ambos sendo caracterizados como triacetato de celulose de elevada pureza. Utilizando o método de inversão de fases as membranas foram sintetizadas, as derivadas de acetona não se formaram, provavelmente devido à má dissolução da matriz polimérica no solvente. As membranas derivadas do diclorometano apresentaram superfície opaca para o bagaço de sisal e translúcida para a fibra. As membranas produzidas no presente trabalho apresentam excelentes resultados de retenção de furfural, com mais de 90%, e resultados satisfatórios para recuperação do ácido acético. De acordo com as moléculas de inibidores retidas e levando em consideração as propriedades físicas determinadas por MEV, porosidade e fluxo permeado é possível sugerir a aplicação das membranas sintetizadas em processos de ultra e microfiltração.

Palavras chave: biomassa lignocelulósica, triacetato de celulose, membranas orgânicas, furfural

ABSTRACT

Membrane development plays a key role in recovery and purification in biorefining and bioenergy processes. The membranes provide excellent fractionation and separation capabilities, low consumption of chemical reagents and reduced energy costs. Many types of materials are being tested as candidate precursors for membrane production. The use of agro-industrial residues and low-cost biomass are increasingly recurrent proposals, as they are cost-effective materials and are widely available in nature. Lignocellulosic biomass plays a major role in this context, among them *Agave Sisalana*, which in the constitution of its fibers has about 80% of carbohydrates. In addition to the fiber, other parts of sisal can be used in the membrane manufacturing process, such as sisal bagasse, which has no commercial applicability and is discarded in the environment. In the present work, the potential of sisal fiber and bagasse for the production of organic membranes, their optimal synthesis conditions and efficiency in the removal of fermentative inhibitors from the biotechnological production of alcohols were evaluated. The biomass underwent physical treatments of drying and milling. Then, its lignocellulosic composition was determined and cellulose was isolated. Cellulose was acetylated to obtain cellulose triacetate. For the synthesis of the membranes, cellulose triacetate from the fiber and sisal bagasse were used together with different organic solvents by the phase inversion method. In the best condition obtained, cellulose was produced with 1.3% of residues for the fiber and 10% for the sisal bagasse in the acid and alkaline pre-treatment. The cellulose acetate produced had a degree of substitution of 2.89 and 2.58 respectively; both being characterized as high purity cellulose triacetate. Using the phase inversion method the membranes were synthesized, the acetone derivatives were not formed, probably due to poor dissolution of the polymeric matrix in the solvent. Membranes derived from dichloromethane showed an opaque surface for sisal bagasse and a translucent surface for the fiber. The membranes produced in the present work show excellent furfural retention results, with more than 90%, and satisfactory results for acetic acid recovery. According to the retained inhibitor molecules and taking into account the physical properties determined by SEM, porosity and permeate flux, it is possible to suggest the application of the synthesized membranes in ultra and microfiltration processes.

Keywords: lignocellulosic biomass, cellulose triacetate, organic membranes, furfural

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Agave Sisalana	22
Figura 2 – Produção de fibra de sisal no Brasil até a safra 2016/2017.....	23
Figura 3 – Fibra de sisal para ser comercializada.....	24
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura de células de biomassas lignocelulósicas.....	25
Figura 5 – Representação esquemática da celulose	28
Figura 6 – Ligações de hidrogênio na estrutura da celulose.....	29
Figura 7 – Ilustração de uma cadeia ramificada da hemicelulose	30
Figura 8 – Componentes percussores da lignina	31
Figura 9 – Molécula de lignina.....	32
Figura 10 – Mecanismo de degradação da lignina em meio alcalino.....	34
Figura 11 – Mecanismo de hidrólise catalisada por ácido.....	36
Figura 12 – Formação de inibidores a partir de pentose e hexose.....	38
Figura 13 – Representação de diferentes morfologias de membranas	39
Figura 14 – Acetilação da celulose.....	44
Figura 15 – Métodos de filtração.....	47
Figura 16 – Esquema do método de inversão de fases. Fs: fluxo de solvente; Fns: fluxo de não solvente.....	49
Figura 17 – (a) Fibra de sisal após o desfibramento da folha; (b) bagaço de sisal descartado na plantação após o desfibramento.....	52
Figura 18 – Reator de aço inoxidável Biofoco	58
Figura 19 – Fluxograma da metodologia de acetilação resumida	64
Figura 20 – Esquema do método de inversão de fases	65
Figura 21 - Copo de Payne	66
Figura 22 – Sistema de filtração	69
Figura 23 – Licor hidrolisado do pré-tratamento ácido da fibra de sisal.....	73
Figura 24 – Ensaio 8 (condições cromatográficas 8) do Planejamento fatorial	75
Figura 25 – Cromatograma do ensaio 8 do planejamento fatorial do bagaço de sisal	76
Figura 26 – Diagrama de Pareto da variável concentração de xilose do planejamento fatorial da fibra de sisal.....	77
Figura 27 – Diagrama de Pareto para a concentração de xilose removida do bagaço de sisal.....	78
Figura 28 – Diagrama de Pareto para a concentração de glicose removida da fibra de sisal....	78

Figura 29 – Diagrama de Pareto para a concentração de glicose removida do bagaço de sisal	79
Figura 30 – Superfície de resposta para a concentração de xilose solubilizada da fibra de sisal	80
Figura 31 – Superfície de resposta para a concentração de glicose solubilizada da fibra de sisal	81
Figura 32 – Superfície de resposta para a concentração de xilose solubilizada do bagaço de sisal	83
Figura 33 – Superfície de resposta para a concentração de glicose solubilizada do bagaço de sisal	84
Figura 34 – Mudanças físicas do bagaço de sisal da sua forma natural até isolamento da celulose	95
Figura 35 – Mudanças físicas da fibra de sisal da sua forma natural até isolamento da celulose	95
Figura 36 – Infravermelho das amostras de sisal in natura e deslignificadas. (a) fibra e (b) bagaço de sisal	100
Figura 37 – DRX do sisal bruto e após deslignificação. (a) fibra de sisal; (b) bagaço	103
Figura 38 – Gráfico dos espectros de infravermelho da celulose branqueada e o material acetilado: (a) Fibra de sisal; (b) Bagaço de sisal	107
Figura 39 – Membranas de acetato de celulose da fibra e bagaço de sisal.....	109
Figura 40 – Membranas de TAC da fibra de sisal utilizando acetona como solvente. (a) TAC + Acetona + PEG400; (b) TAC + Acetona.....	111
Figura 41 – Membranas TAC da fibra de sisal com o uso PEG400 com agente formador de poros. (a) Membrana M4 banho de coagulação de 25 °C; (b) Membrana M3 banho de coagulação de 5 °C.....	112
Figura 42 - Membranas TAC do bagaço de sisal com o uso PEG400 com agente formador de poros. (a) Membrana B3 banho de coagulação de 5 °C; (b) Membrana B4 banho de coagulação de 25 °C.....	113
Figura 43 - Micrografias das diferentes membranas de CA sintetizadas para o bagaço de sisal	114
Figura 44 – Micrografias das diferentes membranas de CA sintetizadas para a fibra de sisal	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição lignocelulósica de biomassas.....	26
Tabela 2 – Classificação do processo de separação por membranas.....	41
Tabela 3 – Lista de reagentes utilizados.....	53
Tabela 4 – Matriz do planejamento fatorial 2 ³ com níveis codificados	58
Tabela 5 – Níveis reais e codificados das variáveis de entrada do planejamento experimental para o pré-tratamento ácido	59
Tabela 6 – Condições experimentais dos ensaios para tratamento alcalino	59
Tabela 7 – Matriz de experimentos do branqueamento com peróxido de hidrogênio	61
Tabela 8 – Matriz de experimentos para produção de membranas	66
Tabela 9 – Composição lignocelulósica da fibra e bagaço de sisal.....	71
Tabela 10 – Planejamento fatorial e valores experimentais das concentrações de xilose, glicose e ácido acético para a fibra de sisal	74
Tabela 11 – Planejamento fatorial e valores experimentais das concentrações de xilose, glicose e ácido acético para o bagaço de sisal	74
Tabela 12 – Modelos de regressão linear para a variável resposta xilose e glicose	76
Tabela 13 – ANOVA para a resposta concentração de xilose no licor da fibra de sisal	80
Tabela 14 – ANOVA para a resposta concentração de Glicose da fibra de sisal.....	81
Tabela 15 – ANOVA para a resposta concentração de xilose do bagaço de sisal	82
Tabela 16 – ANOVA para a resposta concentração de glicose do bagaço de sisal.....	83
Tabela 17 – Valores da perda de massa nos ensaios do planejamento fatorial da fibra de sisal	86
Tabela 18 – Valores da perda de massa nos ensaios do planejamento fatorial do bagaço de sisal	86
Tabela 19 – Composição lignocelulósica da fração sólida da fibra de sisal após o pré-tratamento ácido.....	87
Tabela 20 – Composição lignocelulósica da fração sólida do bagaço de sisal após o pré-tratamento ácido	88
Tabela 21 – Número Kappa, teor de lignina e percentual de massa removida pelo tratamento alcalino na fibra de sisal	91
Tabela 22 – Número Kappa, teor de lignina e percentual de massa removida pelo tratamento alcalino no bagaço de sisal	92

Tabela 23 – Percentual de massa removida e número kappa das amostras de fibra e bagaço de sisal branqueadas com clorito de sódio ($NaClO_2$)	94
Tabela 24 – Número kappa e percentuais de perdas de massa nos ensaios de branqueamento com peróxido de hidrogênio para o bagaço de sisal	96
Tabela 25 – Número Kappa e percentuais de perdas de massa nos ensaios de branqueamento com peróxido de hidrogênio para a fibra de sisal	97
Tabela 26 – Tratamento organosolv da fibra e bagaço de sisal	98
Tabela 27 – Bandas de transmitância do infravermelho para a fibra de sisal	101
Tabela 28 – Índice de cristalinidade da fibra de sisal	103
Tabela 29 – Grau de substituição do acetato de celulose	105
Tabela 30 – Atribuições das principais bandas do triacetato de celulose	108
Tabela 31 – Parâmetros físicos e desempenho das membranas de acetato de celulose do bagaço de sisal	117
Tabela 32 – Parâmetros físicos e desempenho das membranas de acetato de celulose da fibra de sisal	117

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Teor de cinzas	54
Equação 2 – Teor de extrativos	55
Equação 3 – Teor de lignina insolúvel	56
Equação 4 – Teor de holocelulose	56
Equação 5 – Teor de celulose	57
Equação 6 – Índice de cristalinidade	63
Equação 7 – Grau de substituição do acetato de celulose	64
Equação 8 – Fluxo de vapor de água	67
Equação 9 – Porosidade	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA – Análise de Variância

AFM – Microscopia de Força atômica

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

DRX – Difração de Raios – X

DAC – Diacetato de celulose

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

HMF – Hidroximetilfurfural

IV – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

TG – Termogravimetria

TAC – Triacetato de celulose

GS – Grau de Substituição

Ic – Índice de cristalinidade

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	16
1.1 Objetivos	20
1.1.1 Objetivo geral	20
1.1.2 Objetivos específicos.....	20
Capítulo 2 – Fundamentação Teórica.....	21
2.1 Sisal	22
2.2 Biomassas lignocelulósicas	24
2.2.1 Celulose	27
2.2.2 Hemicelulose	30
2.2.3 Lignina.....	31
2.3 Pré-tratamentos.....	33
2.3.1 Pré-tratamento alcalino.....	33
2.3.2 Pré-tratamento ácido.....	34
2.3.3 Pré-tratamento organosolv.....	36
2.4 Inibidores fermentativos	37
2.5 Tipos de membranas	39
2.6 Processos de Separação por Membranas.....	40
2.7 Utilização da celulose para produção de membranas.....	42
2.8 Produção de membranas de materiais lignocelulósicos e suas aplicações	45
2.8.1 Método de inversão de fases.....	48
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	51
3.1 Matéria-prima	52
3.1.1 Reagentes.....	53
3.2 Pré-tratamento físico.....	53
3.3 Caracterização lignocelulósica	53
3.3.1 Teor de Umidade	54

3.3.2 Teor de cinzas.....	54
3.3.3 Determinação do teor de extrativos	55
3.3.4 Teor de lignina.....	55
3.3.6 Teor de celulose e hemicelulose	57
3.4 Obtenção da celulose da fibra e bagaço de sisal	57
3.4.1 Pré-tratamento ácido.....	58
3.4.2 Deslignificação alcalina.....	59
3.4.3 Deslignificação organosolv	60
3.4.4 Branqueamento químico da polpa celulósica	60
3.5 Caracterização química da biomassa.....	61
3.5.1 Número Kappa.....	61
3.5.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	62
3.5.3 Difração de Raios-X	62
3.5.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	63
3.6 Síntese do acetato de celulose	63
3.6.1 Grau de substituição (GS) do acetato de celulose	64
3.7 Produção e caracterização das membranas.....	65
3.7.1 Preparação das membranas.....	65
3.7.2 Determinação de fluxo de vapor de água	66
3.7.3 Porosidade	67
3.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	68
3.7.5 Ensaios de remoção de inibidores fermentativos	68
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	70
4.1 Composição inicial do material lignocelulósico	71
4.2 Isolamento da celulose.....	72
4.2.1 Pré-tratamento ácido.....	72
4.2.2 Deslignificação Alcalina.....	91
4.2.3 Branqueamento químico da celulose	93

4.2.3.1 Branqueamento com clorito de sódio ($NaClO_2$).....	94
4.2.3.2 Branqueamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2).....	96
4.2.4 Deslignificação organosolv	98
4.3 Caracterização da celulose da fibra e bagaço de sisal.....	99
4.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	99
4.3.2 Difractometria de Raios-X	102
4.4 Síntese e caracterização do acetato de celulose	104
4.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	106
4.5 Produção das membranas.....	108
4.6 Caracterização das membranas	113
4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	113
4.6.2 Propriedades físicas e remoção de inibidores fermentativos.....	117
4.6.3 Avaliação da performance das membranas de acetato de celulose	119
Capítulo 5 - Conclusão	122
REFERÊNCIAS.....	125
APÊNDICE A: Curvas de calibração	133

Capítulo 1 – Introdução

1. INTRODUÇÃO

O uso de fontes renováveis é prioridade em várias áreas de pesquisa devido a escassez dos combustíveis fósseis e o crescimento das preocupações com as mudanças climáticas, de forma que a bioenergia e os produtos químicos derivados da biomassa receberam atenção significativa nos últimos anos. Dentre as fontes de biomassa destaca-se os materiais lignocelulósicos. Estes compostos são um dos mais abundantes recursos orgânicos renováveis da natureza. Neste contexto se sobressai o sisal, espécie *Agave sisalana*, devido ser biodegradável, renovável e o crescente aumento de sua aplicação industrial em vários setores, tais como: biocombustíveis, polímeros, têxtil, compósitos, entre outros. (CHOUDHARY, 2023)

Os compostos lignocelulósicos são constituídos por um complexo formado pela celulose, hemicelulose e lignina. A fibra do sisal possui elevado teor de polissacarídeos que lhe credencia como uma alternativa ao bagaço de cana-de-açúcar e outras fontes energéticas de segunda geração. A partir de seus componentes é possível obter uma vasta gama de produtos, tais como: da hemicelulose produzir xilitol e da celulose obter etanol e derivados de celulose.

Devido se tratar de um material lignocelulósico, para utilização de seus componentes é necessário a separação seletiva dos mesmos. Para isso é indispensável a clivagem do complexo celulose-hemicelulose-lignina e remoção de cada fração por técnicas de pré-tratamento e deslignificação. Os pré-tratamentos podem ser químicos, físicos, térmicos, biológicos ou a combinação entre eles. O uso dos pré-tratamentos é uma técnica bastante difundida, que propicia a liberação das pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (manose e glicose) presentes na hemicelulose. A partir da solubilização dos açúcares presentes, é possível a conversão biotecnológica em xilitol e etanol.

Um dos empecilhos do uso do hidrolisado para bioconversão, é a formação de inibidores durante a produção do licor. Geralmente no licor proveniente de hidrolisados hemicelulósicos ocorre a presença de compostos que causam a inibição do metabolismo do microrganismo, provocando a morte microbiana ou a redução na produtividade. Esses produtos são gerados a partir da decomposição de açúcares presentes na hemicelulose e de compostos da lignina. Os principais inibidores do metabolismo de microrganismo (IMM) são o ácido acético, 5-hidroximetilfurfural (HMF), furfural e compostos fenólicos derivados da lignina (KANG; FU; ZHANG, 2018).

Existem várias formas de remover tais inibidores dos hidrolisados, onde a eficiência do processo depende da matéria-prima, tipo de pré-tratamento e o microrganismo utilizado. A

detoxificação pode ser química (carvão ativado), nanofiltração (membranas), destilação por membranas no vácuo, desintoxicação eletroquímica e biológica (TESFAY, 2022).

O processo de separação por membranas é uma técnica difundida mundialmente que tem o intuito de remover solutos ou substâncias emulsionadas de soluções por meio da aplicação de uma força motriz sobre uma estreita interface denominada membrana; os componentes que permeiam as membranas são denominados de permeado e o material retido de concentrado. Os métodos de separação por membranas podem ser classificados de acordo com o tamanho do poro ou da pressão exercida para a realização do experimento, dentre eles se destacam: osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração. Em indústrias de alimentos e biorefinarias os processos de separação por membranas são usados principalmente para purificação, fracionamento e recuperação de solventes. O uso dessas técnicas vem aumentando no decorrer dos anos devido apresentar vantagens como baixo consumo energético, baixo investimento de capital e a recuperação de subprodutos envolvidos no processo (FAVVAS, 2017).

A produção de membranas orgânicas a partir de derivados de celulose oriundos de biomassas lignocelulósicas vem ganhando destaque, visto que se trata de materiais que em muitos casos se encontram na natureza sem aplicações viáveis ou se trata de resíduos oriundos de processos agroindustriais. Os materiais lignocelulósicos representam a fração mais expressiva da biomassa vegetal, e seus derivados proporcionam baixo impacto ambiental e a possibilidade de obtenção de diversos produtos com grande valor de mercado como membranas, biocombustíveis e outros coprodutos.

A fibra de sisal não é utilizada na produção de alimentos, tem baixo custo de biomassa e é adaptada as condições climáticas da região nordeste, onde a Paraíba é o segundo maior produtor de fibra de sisal no Brasil. Durante o desfibramento apenas 4% da folha é aproveitada, ou seja, é convertida em fibra e o restante do material é decomposto em 16% de resíduos sólidos e 80% de resíduos líquidos. O bagaço de sisal gerado após o desfibramento da folha de sisal geralmente é descartado, deixado no campo sem nenhuma utilização ou em poucos casos destinado como ração animal (XAVIER, 2018).

A produção de xilitol e etanol a partir do hidrolisado da fração hemicelulósica do sisal não apresenta, apenas, a agregação de valor, mas uma alternativa mais barata de produção. Porém a presença de inibidores do metabolismo de microorganismo é o grande entrave do processo, além da produção de resíduos durante cada etapa de pré-tratamento. Com a finalidade de reduzir a quantidade de inibidores presentes no hidrolisado hemicelulósico, o processo de separação por

membranas se mostra como uma alternativa potencial, visto que, as membranas podem ser produzidas a partir da celulose da própria biomassa e evita a geração de resíduos.

Um dos principais problemas da utilização de fibras naturais para fabricação de membranas é sua hidrofilicidade, visto isso, utiliza-se a substituição das hidroxilas presentes nos monômeros de açúcares que compõe suas cadeias poliméricas. Os agentes utilizados para a substituição têm duas funções: a primeira é reagir com os grupos hidroxila da celulose e a segunda é interagir com os grupos funcionais do meio que se deseja reter. Dentre as modificações mais utilizadas está a acetilação, também conhecida como método de esterificação, que consiste na modificação química da celulose, onde ocorre a substituição dos grupos hidroxila do polímero por grupos acetil. Além disso, atualmente as membranas mais utilizadas são membranas mistas, sendo que as membranas orgânicas tem menor custo, síntese mais simples e são ambientalmente sustentáveis.

Diante do exposto a produção de membranas orgânicas a partir da celulose da fibra e bagaço de sisal agrega valor a materiais lignocelulósicos, pode definir condições ótimas de síntese de membranas utilizando fibras naturais, reduzir custos e tornar o processo viável ambientalmente. Além de avaliar sua aplicação na remoção de inibidores fermentativos do hidrolisado do processo de obtenção biotecnológica de álcoois.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver membranas a partir da celulose da fibra e bagaço de sisal e avaliar sua aplicação na remoção de inibidores do processo de produção biotecnológica de álcoois.

1.1.2 Objetivos específicos

- Determinar a composição lignocelulósica da fibra e bagaço de sisal;
- Caracterizar a fibra e o bagaço de sisal;
- Avaliar as condições de pré-hidrolise ácida através de planejamento fatorial;
- Realizar a mercerização da parte sólida proveniente da pré-hidrolise ácida;
- Caracterizar a celulose obtida a partir da fibra e bagaço de sisal;
- Determinar o teor de açúcares e inibidores do hidrolisado;
- Definir as melhores condições de acetilação da celulose;
- Produzir membranas a partir da celulose do sisal;
- Caracterizar as membranas obtidas;
- Avaliar a eficiência das membranas obtidas na remoção de inibidores do processo fermentativo.

Capítulo 2 – Fundamentação Teórica

2.1 Sisal

A planta do gênero *Agave* é originária do México, sendo bastante utilizada na produção de tequila. Atualmente é cultivada em outros continentes, sendo mais facilmente encontrada nos Estados Unidos, México e América do Sul, principalmente no Brasil. O Sisal (*Agave sisalana*), Figura 1, é uma fonte bem conhecida de fibra dura com uma produção anual estimada de 400.000 toneladas no mundo. Ela é uma planta tropical resistente a climas secos e quentes, bem adaptada ao clima semiárido do Nordeste do Brasil (OLIVEIRA, 2017; PEREDO, 2015; LÁINEZ, 2018)

Figura 1 – *Agave Sisalana*

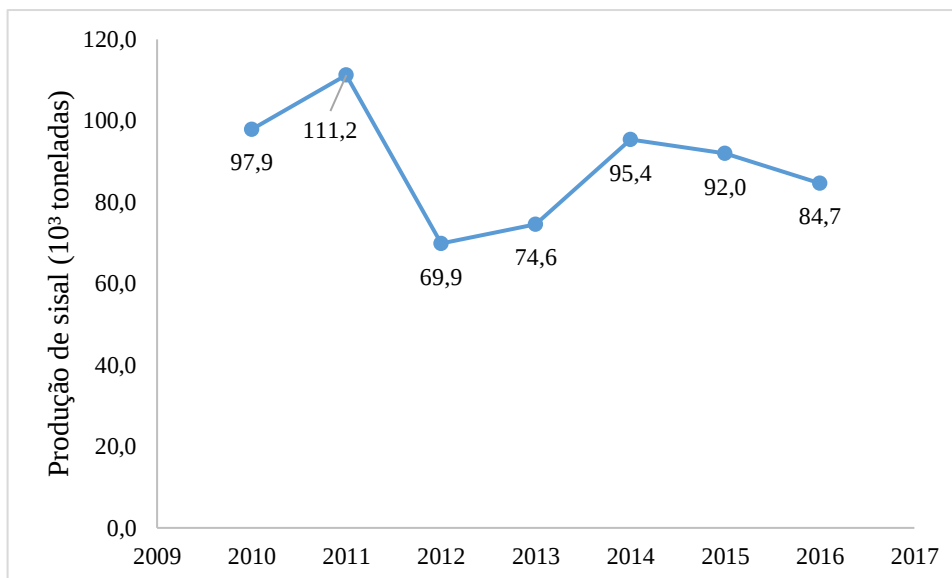


Fonte: Própria

No Brasil os principais estados produtores são Bahia e Paraíba. Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2022) o Brasil é o maior produtor mundial da fibra de sisal, com uma produção de 82 mil toneladas na safra de 2020/2021, o que equivale a cerca de 25% da produção mundial. Da produção nacional cerca de 96% é produzida na Bahia, 2% na Paraíba e os 2% restantes nos demais estados do nordeste. A Figura 2 está relatando a

produção de fibra de sisal no Brasil do ano 2010 até a safra 2016/2017, onde vemos que desde a safra 2011/2012 a produção vem decaindo com o passar dos anos.

Figura 2 – Produção de fibra de sisal no Brasil até a safra 2016/2017



Fonte: CONAB 2017

Apesar de ser o maior produtor de fibra de sisal no mundo, o Brasil não reaproveita os resíduos agroindustriais gerados durante o processo de beneficiamento das folhas de sisal. Apenas 3% a 5% da massa total da planta de sisal é usada adequadamente na produção de fibras e os 95% -97% restantes são descartados na natureza, acarretando a perda de material vegetal e contribuindo para a geração de resíduos ambientais (XAVIER, 2023). O resíduo de sisal, conhecido como bagaço de sisal, é um recurso potencialmente valioso, rico em nutrientes, metabólitos secundários, carboidratos, dentre outros. A pectina é um dos componentes mais abundantes na estrutura do bagaço além da presença maciça de carboidratos (YANG, 2018). Dos 96% descartados na natureza cerca de 85% é composto de água e o restante do material sólido é caracterizado pelos metabólitos destacados anteriormente (SANTOS, 2013). A Figura 3 demonstra a fibra de sisal após beneficiada, esperando ser comercializada.

Figura 3 – Fibra de sisal para ser comercializada



Fonte: Própria

O único recurso do sisal que é aproveitado comercialmente é a fibra, que é utilizada para confecção de cabos, fios, tapetes, carpetes, colchões e artigos artesanais, bem como na fabricação de celulose para a produção de papel Kraft (de alta resistência) e outros tipos de papel. Grande parte da fibra produzida no Brasil é destinada à exportação para indústria de têxtil. Seu crescente uso é justificada pela facilidade de cultivo, com elevada produtividade e baixo custo, atrelada a característica de ser uma biomassa renovável e biodegradável. Tendo a possibilidade de ser utilizada na indústria automotiva, de móveis, na mistura com polipropileno, em substituição a fibra de vidro e na construção civil. Devido a sua composição rica em carboidratos também pode ser aplicada na produção de biocombustíveis e na área farmacêutica. Outra característica importante está relacionada a suas propriedades mecânicas, sendo utilizado como reforço em compósitos, argamassas e derivados celulósicos (GUERRERO, 2014; SANTOS, 2013).

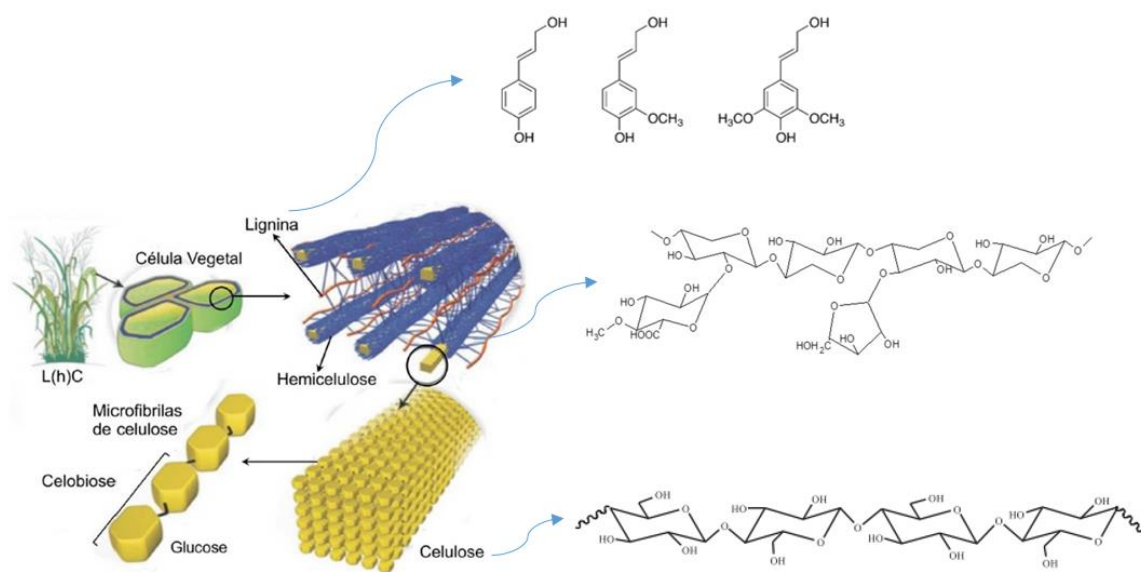
2.2 Biomassas lignocelulósicas

A grande maioria dos produtos derivados de combustíveis fósseis agredem e deterioram a natureza gradativamente, aumentando em níveis consideráveis a poluição e destruição dos ecossistemas terrestres. Cada vez mais existe a busca por novas fontes de combustíveis fósseis, porém devido se tratar de um recurso esgotável encontra-se cada vez mais empecilhos para sua

utilização, além dos problemas ambientais. Nesse panorama muitas pesquisas envolvem o estudo de derivados de biomassas, como, por exemplo, bagaço de cana-de-açúcar, milho e sisal (*Agave sisalana*), com a finalidade de obter um produto de baixo custo e baixo impacto ambiental (ASADA, 2015; SARKAR, 2012). Os materiais lignocelulósicos são considerados as maiores fontes de carbono renovável do planeta, além de serem um dos recursos naturais mais abundantes. Eles são aplicados em uma diversa gama de produtos, tais como, compósitos, derivados de celulose, xilitol e biocombustíveis (GUERRERO, 2014).

Biomassas lignocelulósicas são constituídas por complexo formado por celulose, hemicelulose e estes protegidos por outra macromolécula formada por álcoois aromáticos, a lignina, aos quais se encontram unidos por ligações covalentes e de hidrogênio. Além destes componentes, existem em menor proporção inorgânicos e extrativos (pectina e resina), substâncias solúveis em solventes orgânicos. A quantidade e o arranjo molecular desses componentes na matriz lignocelulósica varia de acordo com o tipo de planta; a mesma espécie pode ter diferentes composições de acordo com sua origem, condições climáticas, idade e localização. Na Figura 4 apresenta a matriz lignocelulósica genericamente, onde observa-se os três principais componentes de sua estrutura: lignina, hemicelulose e celulose.

Figura 4 – Representação esquemática da estrutura de células de biomassas lignocelulósicas



Fonte: Adaptada de (SANTOS, 2012)

Na Tabela 1 são apresentadas a composição lignocelulósica de algumas biomassas. A composição química e o arranjo dessa matriz lhe conferem características de rigidez e

resistência. A forte combinação de lignina com celulose e hemicelulose torna mais difícil para isolar a celulose e os demais carboidratos para a utilização eficaz em diversos processos, como, por exemplo, produção de membranas e biocombustíveis (REN, 2016; VO e NAVARD, 2016). Das biomassas expostas da Tabela 1 destaca-se a fibra de sisal com cerca 80% de sua constituição formada a partir de carboidratos. Observa-se também uma composição muito similar entre o bagaço de sisal e o bagaço de cana de açúcar.

Tabela 1 – Composição lignocelulósica de biomassas

Amostra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Fibra de sisal	65-78	10-20	9
Cânhamo	74,1	7,6	2,2
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Bambu	54,6	11,4	21,7
Palha de milho	35-39	20-24,6	11-19
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de sisal	27,6	20,6	22,6

Fontes: (DOREZ, 2014); (BHOWMICK; SARMAH; SEN, 2018)

A produção mundial de biomassa lignocelulósica é de aproximadamente 2×10^{11} toneladas por ano, dos quais apenas 3% são usados em áreas não alimentícias. Analisando do ponto de vista energético o custo da biomassa lignocelulósica é muito menor do que outras matérias-primas como combustíveis fósseis. O Departamento de Energia americano informou que apenas o EUA que produzem 1,3 bilhão de toneladas secas de biomassa lignocelulósica por ano, dos quais resíduos agrícolas contribuem com 933 milhões de toneladas por ano (SARKAR, 2012). A alta taxa de produção e o baixo custo de matéria-prima da biomassa lignocelulósica credenciam como uma fonte abundante para o desenvolvimento de produtos com valor agregado. As biomassas lignocelulósicas mais utilizadas comercialmente são derivadas de palha de milho, trigo, arroz, palha de cevada, casca de coco, bagaço de cana e sisal.

Segundo (BHOWMICK; SARMAH; SEN, 2018) a composição geral das biomassas varia de acordo com o tipo de celulose vegetal, clima e características morfológicas. Os materiais lignocelulósicos podem ser subdivididos em três grupos: madeira macia, madeira dura e gramíneas. A composição química variada e as diferenças estruturais afetam a aplicabilidade de cada tipo de biomassa.

- A madeira macia é encontrada principalmente no hemisfério norte, um exemplo dela é o pinheiro que possui um alto valor comercial para a madeira e celulose. Possuem uma camada espessa de celulose nanocristalina, um alto conteúdo de lignina com as altas taxas de guaiacil e siringil que contribuem ainda mais para sua natureza resistente a tratamentos químicos. A ligação β -O-4 é a mais dominante entre os fragmentos de lignina. A manose seguida da xilose é a principal fração hemicelulósica da estrutura. Lignina e hemicelulose finamente compactadas tornam a madeira mole extremamente resistente e requerem condições mais severas de pré-tratamento.

- Madeira dura é caracterizada pela existência de grandes vasos condutores de água cercados por células fibrosas estreitas. Diferenças significativas na composição química e alto grau de complexidade estrutural são observadas. A estrutura da lignina é composto por unidades guaiacil e siringil; já a hemicelulose é composta principalmente de xilose, além de uma quantidade significativa de cadeias O-acetil-(4-O-metilglicurano)-xilano. A hemicelulose possui cerca 15-30% da massa total de madeira.

- As gramíneas são amplamente utilizadas para a produção de biocombustíveis. Compõe essa classe: derivados de milho, bagaço de cana-de-açúcar, palhas arroz e cevada, bagaço de sisal dentre outras. A estrutura celular das gramíneas é diferente de árvores, apresentando uma parede celular espessa, que fornece estabilidade contra compressão e tensão. A xilose é o principal açúcar hemicelulósico encontrado nas gramíneas; e a lignina pode ser facilmente extraída por tratamentos alcalinos. Estima-se que as gramíneas devido a sua estrutura são as biomassas lignocelulósicas mais adequadas para produção energética e de derivados de celulose, principalmente por seu baixo teor de lignina e à fácil degradação das hemiceluloses.

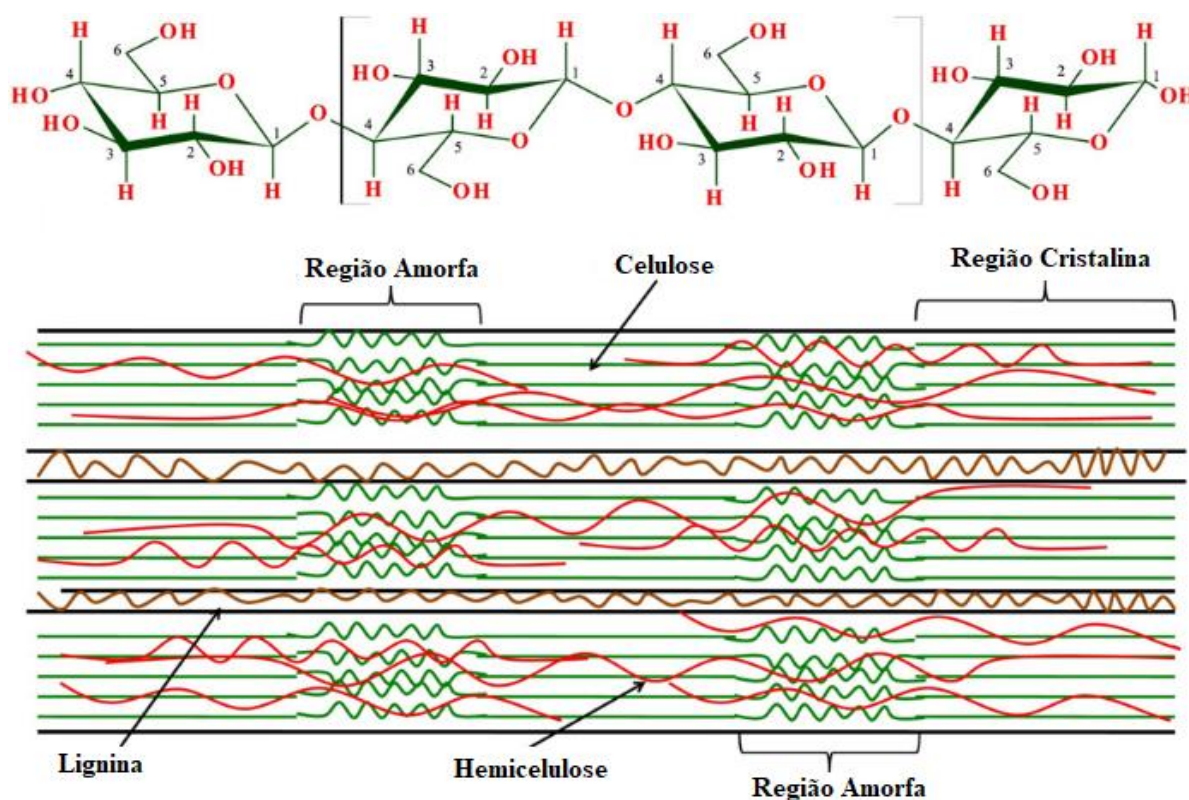
A composição celular dos principais tipos de madeiras varia muito, portanto, é importante estudar os métodos de pré-tratamento para essas madeiras. A composição celulose das biomassas e os métodos de pré-tratamento serão discutidos nas próximas seções.

2.2.1 Celulose

A celulose pode ser considerada um homopolissacarídeo linear e cristalino, (Figura 5), mais abundante na parede celular das células vegetais, sendo encontrado quase na forma pura nas fibras de algodão. É formado pela repetição de unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas tipo β (1 $\rightarrow$ 4). A união de duas moléculas de glicoses através da ligação glicosídica forma o dímero denominado celobiose, que é repetida ao longo da cadeia de celulose sendo

citada na Figura 5. Essas cadeias aglomeram-se formando fibrilas e apresentam pontes de hidrogênio entre os grupamentos hidroxila intra e intermoleculares que acarreta a agregação das cadeias celulósicas em “fibrilas elementares” com alto grau de cristalinidade. Estes agregados conferem resistência à tensão, e tornam a celulose insolúvel em vários solventes, explicando também a resistência a degradação microbiana (ZABED, 2016).

Figura 5 – Representação esquemática da celulose



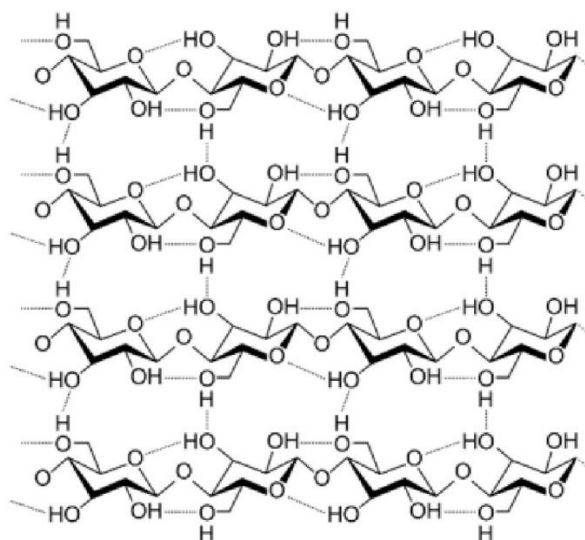
Fonte: Adaptada (KUMAR; SHARMA; SINGH, 2017)

Na Figura 5 observa-se que apesar da celulose possuir características cristalinas, ela é composta por regiões altamente cristalinas intercaladas por regiões amorfas onde a celulose se encontra mais desorganizada e mais suscetível a um ataque químico para sua remoção da estrutura. É constatado que a lignina confere proteção a estrutura dos carboidratos ao mesmo tempo que a hemicelulose atua como uma interface dificultando o acesso a celulose da biomassa (KANG; FU; ZHANG, 2018). Segundo Kumar et al. (2017) cadeias de comprimentos variados são formadas durante a biossíntese da celulose. Sendo que uma cadeia de celulose individual pode conter uma ou mais regiões cristalinas. Supõe-se que a extensão da ligação de hidrogênio que decide a reatividade química das diferentes regiões celulósicas, de forma que a extensão de ligação de hidrogênio intramolecular e intermolecular ocorre em menores proporções para

regiões amorfas em comparação com regiões cristalinas altamente ordenadas. Dessa forma substâncias químicas distintas podem penetrar nas regiões amorfas da celulose, tornando-as mais suscetíveis a reações, enquanto as regiões cristalinas permanecem não atacadas. Além disso, regiões amorfas podem facilmente absorver água e tornar-se mais macias e flexíveis, onde através de pré-tratamentos são facilmente hidrolisadas.

A unidades de glicose que compõe as cadeias celulósicas estão na forma de um anel de seis carbonos, denominado como piranose. Os três grupos hidroxila em cada anel anidroglicopirranose podem interagir entre si formando ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que dão à celulose uma estrutura cristalina e suas propriedades únicas de resistência mecânica e estabilidade química, sendo representada na Figura 6.

Figura 6 – Ligações de hidrogênio na estrutura da celulose



Fonte: Adaptada de (DHYANI; BHASKAR, 2018)

A distribuição das ligações de hidrogênio determina a natureza e o tipo de celulose existente na estrutura vegetal. Existem várias formas cristalinas da celulose, a forma básica e mais comum da celulose é a celulose tipo I, com duas subclasses cristalinas diferentes I α e a I β . A celulose tipo I β principalmente presentes nas paredes celulares das plantas. A celulose I α compreende uma única cadeia com conformações ligeiramente diferentes entre unidades alternadas de β -d-glicopirranose com densidade cristalina menor que a celulose I β , que consiste em cadeias duplas dispostas em uma célula unitária monoclinica. Dependendo do tipo de biomassa as duas formas estão presentes juntas de celulose, bem como ao longo de uma dada microfibrila. Além da celulose tipo I existem outras formas de celulose, os tipos II, III e IV.

Como dito anteriormente a celulose tipo I é o material mais cristalino existente em duas formas. A celulose II possui um arranjo antiparalelo de cadeias e é obtida por recristalização da celulose nativa. A Celulose III pode ser preparada a partir de celulose I ou celulose II por um tratamento com amônia. De um modo geral a celulose é insolúvel na maioria dos solventes devido à ligação de hidrogênio e cristalinidade. Além disso, a cristalinidade da celulose também a torna resistente a hidrólise (SUHAS, 2016).

A celulose apresenta características como: hidrofilicidade, potencial como sorvente, baixa toxicidade, modificação química fácil e boas propriedades mecânicas. Apesar da geração de grandes volumes de resíduos agroindustriais a celulose desse tipo de material não é reaproveitada de forma coerente.

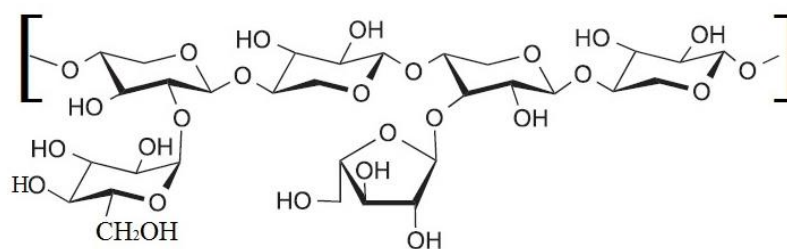
2.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um polissacarídeo da parede celular vegetal e o terceiro polímero renovável mais abundante na natureza. O principal componente da fração hemicelulósica são as xilanas, um heteropolissacarídeo com estrutura homopolimérica de unidades de xilose (MISRA; RAGHUWANSHI; SAXENA, 2013).

A hemicelulose (Figura 7) é um heteropolímero extremamente ramificado, composto principalmente por pentoses (D-xilose e D-arabinose) e hexoses (D-glicose, D-galactose e D-manose), ácidos urônicos e grupos acéticos. A hemicelulose tem estabilidade térmica baixa e pode ser hidrolisada quando é utilizado ácido diluído, e é suscetível a ataques por fungos quando não possui a presença da lignina como proteção (BAI, 2015).

A hidrólise dos açúcares presentes na fração hemicelulósica é um processo largamente estudado. Grande parte desses açúcares possuem um grande potencial para novas aplicações na indústria química, como, por exemplo, a conversão da xilose presente nessa fração para xilitol ou outros bioprodutos (RAO, 2015).

Figura 7 – Ilustração de uma cadeia ramificada da hemicelulose

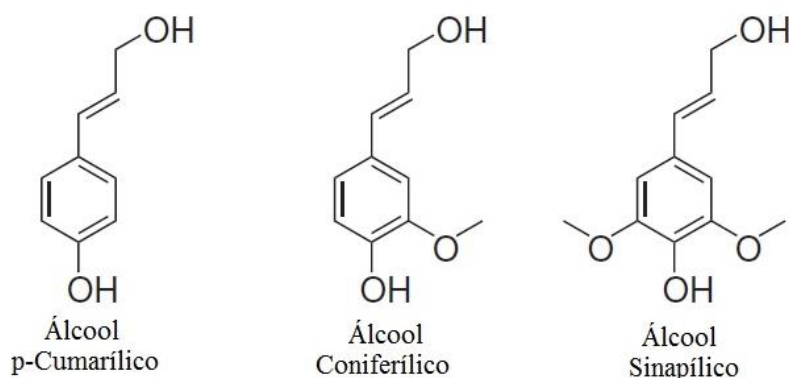


Fonte: Adaptada de (FU, 2015)

2.2.3 Lignina

A lignina é um polímero aromático com função de proteger a celulose e hemicelulose de ataques microbianos. Uma macromolécula complexa, formada por unidades fenil-propeno: álcool p-cumarílico (3-hidroxi-prop-1-enil), álcool coniferílico (4-(3-hidroxi-1-propenil) – 2 – metoxifenol) e álcool sinapílico (4-(3-hidroxi-prop-1-enil)-2,6-dimetoxifenol), cujas unidades precursoras estão apresentadas na Figura 8. Constitui a fração não polissacarídica mais abundante na biomassa lignocelulósica. Envolve as microfibrilas celulósicas, conferindo proteção à degradação química e/ou biológica, e pode formar ligações covalentes com a hemicelulose (FU, 2015).

Figura 8 – Componentes percussores da lignina

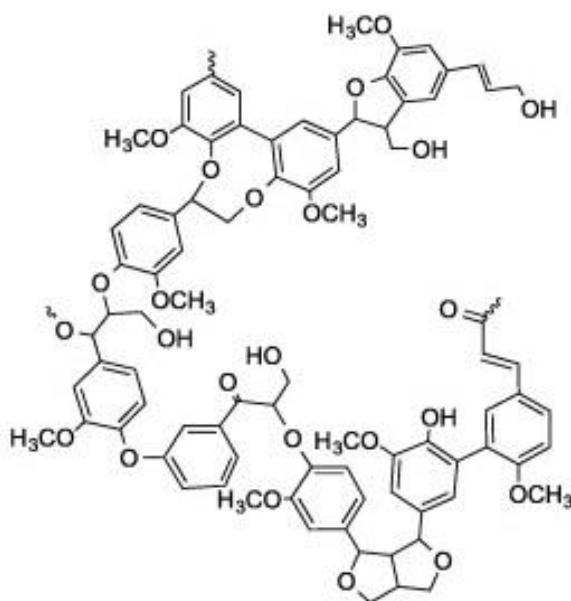


Fonte: Adaptada de (ACOSTA, 2018)

De modo geral é uma substância amorfa, seus componentes formam o polímero irregular não linear, onde as várias combinações de estruturas de cadeias proporcionam uma diversidade estrutural enorme para a lignina (Figura 9). Na maioria das vezes a lignina forma um complexo com os carboidratos presentes na amostra, onde a estrutura da mesma pode ser afetada por

fatores ambientais que ocorrem durante a biossíntese (SAINI, 2016). A rede polimérica da lignina é obtida pelo acoplamento aleatório radical dos monolignóis 4-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) ligadas a átomos de carbono em unidades fenilpropeno. Na molécula de lignina, os constituintes aromáticos dos três monolignóis possuem um grau de metoxilação diferente no anel aromático. A proporção de unidades H, G e S é altamente variável de acordo com o tipo de planta. As unidades G são comumente encontradas em gimnospermas, as unidades GS constituem madeira dura, enquanto as gramíneas contêm as três unidades HGS monolignóis. A separação da lignina do resto dos componentes da parede celular inclui a ruptura da lignina natural usando diferentes métodos de separação. Atualmente, existem quatro procedimentos que são utilizados para isolar a lignina, que são divididos em dois grupos: com e sem enxofre. As ligninas isoladas dos processos sulfito e Kraft contêm enxofre, enquanto ligninas isoladas do processo de alcalino e organosolv não. Além da funcionalização com ou sem enxofre, os produtos resultantes também diferem em níveis de pureza, estrutura dos fragmentos resultantes, e peso molecular da lignina degradada isolada (UPTON; KASKO, 2016)

Figura 9 – Molécula de lignina



Fonte: Adaptada de Fu et al. (2015)

Devido se tratar de um material lignocelulósico, para utilização de seus componentes é necessário a separação seletiva dos mesmos. Para isso é indispensável a clivagem do complexo

celulose-hemicelulose-lignina e remoção de cada fração por técnicas de pré-tratamentos e deslignificação. Os pré-tratamentos podem ser químicos, físicos, térmicos, biológicos ou a combinação entre eles. O uso dos pré-tratamentos é uma técnica bastante difundida, de baixo custo, que propicia a liberação das pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (manose e glicose) presentes na hemicelulose e celulose. Em outros casos através das mesmas técnicas é possível isolar cada constituinte e assim modificá-lo para produzir diferentes compostos: celulose para produzir membranas ou filmes poliméricos; lignina para produzir compostos fenólicos como o ácido vanílico; e hemicelulose para produzir xilitol. Estes são apenas alguns exemplos da diversidade de aplicações existentes (PEI, 2016).

2.3 Pré-tratamentos

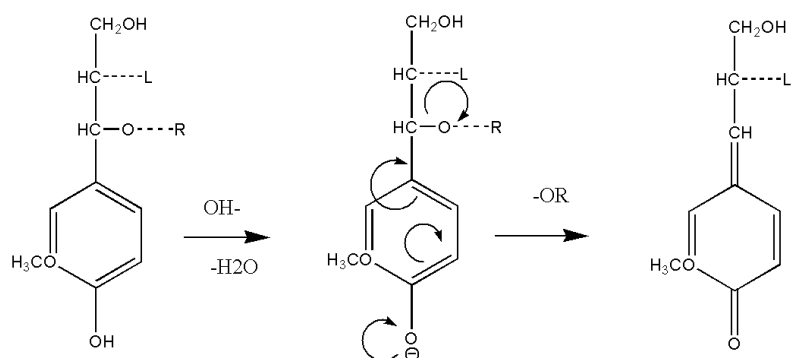
Segundo Bhowmick et al. (2018) o uso de pré-tratamentos tem o objetivo de alterar ou remover os impedimentos estruturais e composicionais para aumentar o rendimento do componente que se deseja recuperar. O principal intuito dos pré-tratamentos é a redução do tamanho de partícula das biomassas; formação limitada de produtos; minimizar o uso de reagentes e energia durante o processo. Dentro dos pré-tratamentos em biomassas lignocelulósicas a maior dificuldade deste processo é a retirada da lignina do complexo para posterior utilização dos polissacarídeos que compõe a celulose e hemicelulose.

2.3.1 Pré-tratamento alcalino

Entre os químicos, os mais utilizados são o alcalino e o ácido, porém de acordo com o objetivo é possível a utilização de outros métodos e consequentemente diferentes reagentes, como amônia, solventes orgânicos e reagentes oxidativos. O pré-tratamento alcalino remove a lignina e faz com que a celulose fique mais acessível para uma etapa subsequente. Em meio alcalino, as ligações éster presentes em parte da lignina são clivadas com facilidade, assim grande parte da lignina é eliminada e o material lignocelulósica diminui seu volume, deixando sua celulose e hemicelulose mais expostas. Durante a despolimerização da lignina ocorre também a clivagem das ligações éter α e β , resultando na geração de grupos fenólicos livres. Os fragmentos de lignina resultantes são agora solúveis em água e podem ser facilmente isolados do licor de pasta através de precipitação. Na grande maioria das vezes são utilizados como reagentes: hidróxido de sódio, potássio, cálcio e amônio. O tratamento alcalino não necessita de temperatura elevadas ou reatores complexos (REN, 2016).

Além da deslignificação, essas soluções também resultam em hidrólise parcial das hemiceluloses, inchaço da celulose, descristalização da celulose, polimerização de celulose em menor grau. As reações em meio alcalino com a lignina se baseiam de acordo com a Figura 10, onde o NaOH ataca a lignina rompendo essa macromolécula em unidades de baixa massa molar que são solúveis no licor. Na maioria dos casos a reação tem início na desprotonação de uma hidroxila fenólica, dando origem a uma estrutura metileno quinona, por meio da quebra da ligação no carbono alfa, como exemplificado na Figura 10.

Figura 10 – Mecanismo de degradação da lignina em meio alcalino



Os pré-tratamentos alcalinos na biomassa lignocelulósica tem a capacidade de remover grupos acetil e várias substituições de ácido urônico nas hemiceluloses. Um dos reagentes mais utilizados é o NaOH, que pode ser atribuída à sua alcalinidade relativamente alta que fraciona efetivamente vários tipos de materiais lignocelulósicos, incluindo resíduos agroindustriais. O pré-tratamento alcalino tem sido usado como tratamento primário em várias biomassas, geralmente necessitando de uma combinação com outras metodologias de pré-tratamento; principalmente ácido diluído. Dados na literatura sugerem que o uso do tratamento alcalino combinado com uma hidrólise ácida diluída atingiram deslignificação de até 70,3%, com alto teor de celulose intacta. Embora os pré-tratamentos alcalinos removam principalmente a lignina, esses métodos também degradam as hemiceluloses em grandes quantidades, sendo essa uma das limitações associadas aos pré-tratamentos. Outro problema é a conversão em sais alcalinos, ou a incorporação de álcalis como sais na biomassa que podem necessitar de tratamento adicional (LOOW, 2016).

2.3.2 Pré-tratamento ácido

O pré-tratamento ácido é considerado um dos mais importantes, gerando uma grande quantidade de açúcares a partir de biomassas distintas. As temperaturas durante o tratamento podem variar de 100 até 140°C. Dentre os ácidos o mais utilizado é o ácido sulfúrico, concentrado ou diluído, mas também são empregados ácidos nítrico, fosfórico e clorídrico para a realização do pré-tratamento. Ácidos orgânicos, como ácido fumárico e oxálico também mostraram ser eficazes na hidrólise da biomassa (ALBUQUERQUE, 2014).

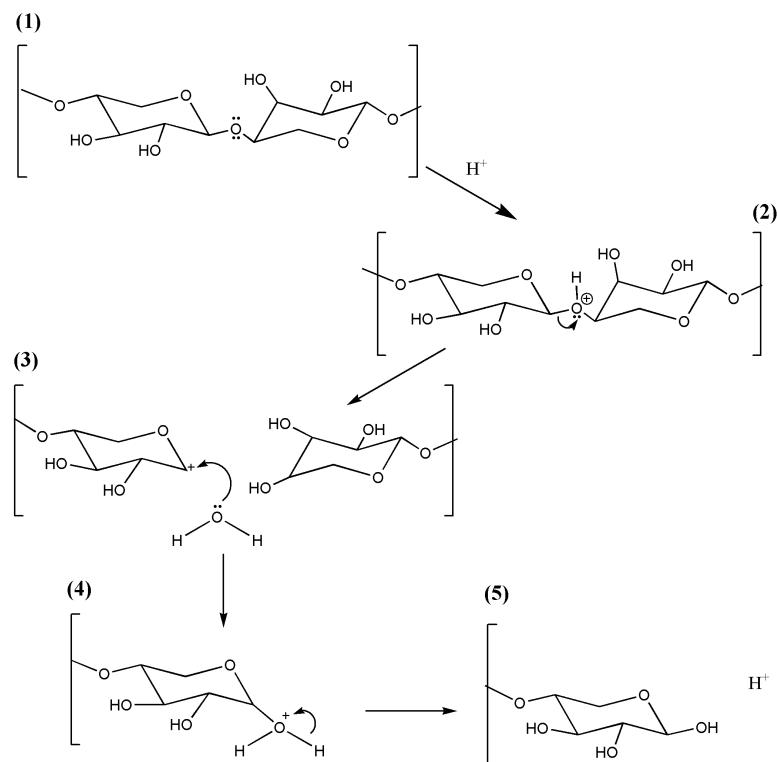
Esse pré-tratamento tem sido muito utilizado para remoção de componentes monoméricos da fração hemicelulósica, devido ao ataque ácido atingir principalmente polissacarídeos, especialmente hemicelulósicos além de uma pequena fração da celulose amorfa. Isso acarreta alterações estruturais nas frações sólidas para melhor acessibilidade da celulose. Esse tratamento é ineficaz na lignina da estrutura. O tamanho de partícula, o tempo de pré-tratamento, a concentração de ácido, a temperatura de pré-tratamento e a relação líquido/sólido são os fatores mais importantes que controlam o processamento de pré-tratamento ácido. Geralmente são utilizadas concentrações de ácido menores que 4% (v/v), sendo comumente usados para uma ampla variedade de biomassas. Pode hidrolisar completamente a hemicelulose em monossacarídeos xilose pela hidrólise de ligações xilósídicas juntamente com a clivagem de ligações de éster. (KUMAR; SHARMA; SINGH, 2017).

Uma desvantagem desse método é a produção de inibidores indesejáveis para a fermentação microbiológica, como ácido acético, furfural e 5-hidroximetilfurfural. Estes inibidores são resultados da degradação de açúcares pela ação do ácido, principalmente xilose e glicose. A formação desses compostos está atrelada a fatores como elevadas concentração de ácidos e temperaturas. Outra desvantagem está relacionada a problemas de corrosão e toxicidade, que exigem materiais caros para serem usados na construção e operação de equipamentos (MOOD, 2013).

Os mecanismos de hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos são bastante complexos, visto que, a amostra e solução ácida estão em estados físicos diferentes, além de impedimentos causados pelo arranjo molecular do complexo lignocelulósico. De forma resumida, a Figura 11 demonstra o mecanismo de reação da hidrólise ácida, que se inicia com a difusão dos prótons na matriz polimérica úmida e depois ocorre a protonação do oxigênio da ligação glicosídica (1). Posteriormente ocorre a quebra da ligação e geração de um carbocátion como intermediário (2). Em seguida, uma molécula de água realiza um ataque nucleofílico ao carbocátion (3) e por fim, a regeneração do ácido (4,5) e geração do monômero de açúcar para encerrar a etapa de despolimerização. De forma similar este mecanismo pode ocorrer no interior da matriz para

produção de glicose da fração celulósica, ou outro produto dependendo da posição da ligação clivada.

Figura 11 – Mecanismo de hidrólise catalisada por ácido



Fonte: Adaptada de OGEDA et al. (2010)

2.3.3 Pré-tratamento organosolv

Solventes orgânicos demonstraram ser eficientes quando utilizados para deslignificação, seja na forma pura ou misturados e, em alguns casos até a hidrólise de hemiceluloses da biomassa lignocelulósica em processo de organo-solvatação catalisada em meio ácido. Metanol, etanol, etilenoglicol, benzeno, trietilenoglicol, éteres, acetato de etila e cetonas são reportados na literatura como solventes utilizados para o método organosolv. De forma resumida, os íons hidroxila dos álcoois atacam as ligações éster da lignina. Quando utilizado em conjunto com algum ácido inorgânico, H_2SO_4 , atuando como catalisador podem resultar em hidrólise da hemicelulose em monossacarídeos solúveis e ácido acético, enquanto a lignina é principalmente hidrolisada em componentes em baixa massa molar, solúvel em solventes orgânicos empregados. O alto custo em termos de solventes orgânicos (em alguns casos) e equipamentos, juntamente com questões ambientais relacionadas a compostos orgânicos voláteis, restringem o uso desse método (KUMAR; SHARMA; SINGH, 2017).

A temperatura de operação do método organosolv relatada na literatura é entre 150-200 °C. O processo de pré-tratamento com organosolv varia de acordo com o tipo de matérias-primas removendo a lignina e resulta na quase completa solubilização da hemicelulose através da hidrólise das ligações internas de lignina, bem como das ligações éster de ácido 4-O-metilglucurônico entre a lignina e a hemicelulose. A recuperação completa de solvente (etanol) é uma questão crítica para a economia de processo, além de ser um inibidor de processos fermentativos (BEHERA, 2014).

2.4 Inibidores fermentativos

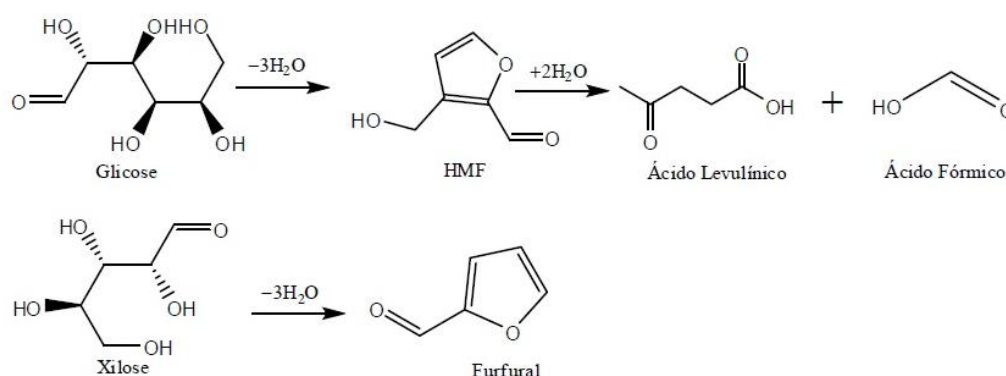
No decorrer da produção biotecnológica de xilitol e etanol vários fatores podem influenciar diretamente o rendimento e a produtividade, dentre eles destacam-se a concentração inicial de células do inóculo, tipo de substrato, meio de cultura, compostos inibidores, temperatura, pH e oxigenação do meio. Na maioria dos casos os licores hidrolisados oriundos de biomassas lignocelulósicas são utilizados para produção de bioprodutos, porém de acordo com o tratamento de hidrólise adotado ocorre a presença de compostos que causam a inibição do metabolismo do microrganismo, provocando a morte microbiana ou a redução na produtividade do xilitol ou etanol. Esses produtos são gerados a partir da decomposição de açúcares presentes na hemicelulose e de compostos da lignina. Os principais inibidores são o ácido acético, 5-hidroximetilfurfural (HMF), furfural e compostos fenólicos derivados da lignina. A concentração aceitável de inibidores varia de acordo com microrganismo utilizado e seu nível de adaptação ao meio de fermentação utilizado (RAO, 2016).

O pré-tratamento químico é um dos métodos mais severos, que resultaram na conversão de compostos fenólicos (lignina) e açúcares presentes nos materiais vegetais em compostos de degradação. A presença destes compostos de degradação inibe o processo de fermentação. A concentração dos compostos inibitórios depende da natureza da biomassa, e fatores como temperatura, tempo de contato, pressão, pH do pré-tratamento empregado.

O furfural e o 5-hidroximetilfurfural (HMF) são classificados como furanos, sendo formados pela decomposição de pentoses e hexoses. O pré-tratamento com ácido sulfúrico é um dos principais pré-tratamentos da biomassa lignocelulósica que resultam na formação desses subprodutos da degradação do açúcar. O Furfural é formado em processos que usam elevadas temperaturas enquanto o HMF tem a sua produção em temperaturas mais brandas de operação. O furfural geralmente quando é encontrado em quantidade significativas nos

hidrolisados apresenta maior toxicidade na fermentação do que outros inibidores. Os ácidos acético, fórmico e levulínico também são encontrados nos hidrolisados. Estes ácidos são libertados devido à hidrólise dos grupos acetil ligados a carboidratos ou a outras ligações presentes na estrutura hemicelulósica. Dentre os ácidos destacados o ácido acético é gerado a partir da hidrólise dos grupos acetil nas hemiceluloses, sendo um dos que causam mais danos as leveduras durante o processo fermentativo. Ele causa a morte microbiana devido alterar o pH do meio reacional e por conseguir penetrar no interior do microrganismo causando a morte celular (BEHERA, 2014). Na Figura 12 demonstra a degradação dos açúcares e formação dos inibidores do processo fermentativo.

Figura 12 – Formação de inibidores a partir de pentose e hexose



Visto a interferência significativa dos inibidores nos processos fermentativos, é quase que obrigatório os licores hidrolisados passarem por um processo de detoxificação, com a finalidade de eliminar essas interferências fermentativas, pois mesmo nas menores quantidades, algumas delas podem impedir o crescimento microbiano. Diversos métodos de desintoxicação são usados para remover compostos tóxicos de hidrolisados de biomassa lignocelulósicas: tratamentos biológicos de enzimas; tratamentos físicos (evaporação e extração), tratamentos químicos com agentes alcalinos; tratamentos físico-químicos envolvendo adsorção com carvão ativado, resinas de troca iônica ou processos de separação por membranas (ALBUQUERQUE, 2014).

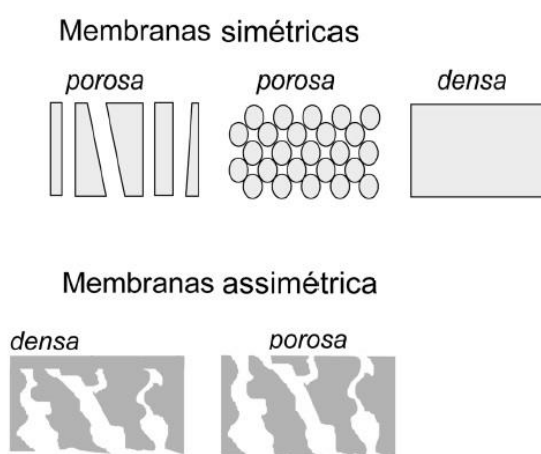
O processo global de fermentação a partir de matérias-primas (resíduos agrícolas) até o produto final possui as seguintes etapas sequenciais: redução de tamanho, hidrólise ácida, neutralização, desintoxicação, fermentação, recuperação e purificação. Para a etapa de detoxificação estão sendo cada vez mais os processos de separação por membranas (PSM) que

possuem alto rendimento, baixo custo operacional e energético (GAUTAM; MENKHAUS, 2014).

2.5 Tipos de membranas

Membranas podem ser definidas como filmes finos sólidos ou uma interface que promove a separação de duas fases e restringe de forma, parcial ou total, o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes no sistema. Elas podem ser classificadas como orgânicas, inorgânicas e sintéticas. Quanto a morfologia elas podem ser classificadas como densas e porosas (Figura 13). As membranas densas permitem o transporte através de um estágio de dissolução e difusão através da matriz da membrana, e as porosas o transporte ocorre de maneira contínua através dos poros (SAHA, 2017).

Figura 13 – Representação de diferentes morfologias de membranas



Fonte: Adaptada de Habert (2006)

Ainda de acordo com a morfologia as membranas podem ser simétricas ou assimétricas. As membranas simétricas possuem o mesmo comportamento morfológico ao longo de sua estrutura e espessura de poros. Membranas assimétricas apresentam uma camada densa muito fina (com ou sem poros) na parte superior e suportada por um composto de estrutura porosa na parte inferior (HABERT, 2006).

Os materiais utilizados para confecção das membranas podem ser de diversos tipos, sendo que no decorrer dos anos as membranas foram agrupadas em quatro grupos. A primeira geração de membranas faz referência a materiais celulósicos; a segunda geração diz respeito a

materiais poliméricos sintéticos; a terceira a materiais inorgânicos e a quarta tem como matéria prima fibras de carbono (FAVVAS, 2017).

As membranas orgânicas em sua grande maioria são derivadas de celulose de biomassas. Antes utilizá-las é necessário realizar modificações químicas em sua estrutura, devido ser muito hidrofílica em sua forma natural. A reação mais utilizada é a acetilação onde ocorre a substituição química das hidroxilas presentes na celulose por grupos acetil, geralmente a reação ocorre com anidrido acético, com ácido acético como solvente e catalisada com ácido sulfúrico. Como vantagem apresenta fácil fabricação, elevado fluxo permeado e elevadas propriedades de rejeição de soluto; como desvantagem apresenta faixa de temperatura de utilização até de 65°C, são susceptíveis em meios ácidos, com condições de pH operacionais entre 2 e 7 (CHEN, 2016; UPADHYAYA, 2015).

Os filmes inorgânicos são feitos de materiais como alumina, materiais cerâmicos, sílica, óxidos e zircônio. Na maioria das vezes elas são produzidas a partir da deposição de solutos inorgânicos sobre um suporte poroso reutilizável. Como vantagem essas membranas possuem resistência a degradação química, operam em temperaturas altas de até 300 °C, amplas faixas de pH que compreendem quase toda a escala e suportam pressões elevadas. As membranas sintéticas são preparadas utilizando materiais como nylon, polissulfona e poliamida. A temperatura e características de operação variam de acordo com a fonte, uma das mais utilizada a polissulfona, possui temperatura de operação de até 80 °C, faixa de pH de 1,5-12 e boa resistência a degradação química. A principal limitação é a baixa resistência a pressões (ZOUBEIK, 2018).

2.6 Processos de Separação por Membranas

As membranas em sua grande maioria são feitas de um filme muito fino com o tamanho de poro variando de 1nm-1µm, onde para sua utilização é necessário o uso de um suporte que pode ser uma película para poder suportar a pressão exercida durante a operação real de separação, evitando também que a membrana seja danificada. Os primeiros experimentos que envolviam a utilização de membranas tiveram o objetivo de dessalinizar água do mar, como uma alternativa a métodos baseados na evaporação, e para isso foi utilizado o método de osmose reversa. Apresentou como vantagem o pouco gasto energético em comparação aos processos térmicos utilizados até então (HE, 2012; SMAN, 2012)

O processo de separação por membranas é um método operacional simples, utiliza-se de módulos compactos e necessita de baixa energia. Ele é empregado na indústria química, farmacêutica, alimentos, biorefinarias, dentre outras. De acordo com a porosidade e resistência do material a filtração por membranas pode-se proceder de maneiras diferentes. O funcionamento de uma membrana se baseia no transporte de uma espécie química através de sua superfície, para que isso ocorra é necessário a atuação de uma força sobre a mesma, que pode ser um gradiente de concentração, de pressão ou elétrico. De acordo com o tamanho de poro, e a força motriz utilizada, é possível classificar o processo de filtração em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, dentre outras. Na Tabela 2 estão destacados os processos de separação por membranas quanto a força motriz e algumas aplicações descritas por He et al. (2012).

Tabela 2 – Classificação do processo de separação por membranas

Processos	Força Motriz	Tamanho de poro	Aplicações
Microfiltração (MF)	Pressão (0,1 - 2 bar)	0,1-10 μm	Esterilização, clarificação
Ultrafiltração (UF)	Pressão (1 - 7 bar)	10-100 nm	Concentração de macromoléculas; remoção de inibidores fermentativos
Nanofiltração (NF)	Pressão (5 - 20 bar)	2 nm	Separação de compostos orgânicos e sais; concentração de etanol e biorefinarias
Osmose Reversa (OR)	Pressão (10-100 bar)	< 2 nm	Dessalinização de águas
Pervaporação	Pressão de vapor	Não porosa	Separação de misturas de líquidos voláteis
Permeação de gases	Pressão ou gradiente de concentração	< 1 μm	Separação de misturas de gases

Fonte: He et al. (2012)

O método de osmose reversa se baseia na interação entre a membrana e os íons presentes na solução. Através de processos de sorção, difusão e dessorção onde ocorre a passagem de solvente e separação dos íons, como, por exemplo, dessalinização de água marinha. A ultrafiltração e demais métodos que envolvem membranas porosas tem por princípio a separação de acordo com o diâmetro dos poros presentes na estrutura. Geralmente as membranas de ultrafiltração são porosas e rígidas funcionando de maneira similar a uma peneira. Seus poros são distribuídos de maneira não uniforme e permeiam totalmente a

membrana, onde sua aplicação depende do tamanho de partícula que se deseja separar, onde partículas ou moléculas menores permeiam a membrana enquanto as maiores ficam retidas. O mecanismo de ultrafiltração descrito se assemelha muito a filtração convencional, porém o seu modo de operação possui algumas peculiaridades. Durante a realização da separação existe um fluido que se move continuamente através da superfície da membrana para controlar o acúmulo de substâncias evitando a formação de uma pasta densa que atrapalhe o processo de filtração, esse arranjo é denominado filtração de fluxo cruzado (UPADHYAYA, 2015). O mesmo princípio é aplicado em métodos de filtração como nanofiltração e microfiltração. Um dos problemas envolvendo esses métodos de filtração é a interação soluto/superfície, em grande parte dos casos a superfície da membrana é quimicamente inerte, porém em casos onde ocorre interação entre o soluto e sua superfície pode resultar em retenção das partículas menores que os poros no interior ou na parte densa da membrana, classificando o processo como sendo uma adsorção (RAT'KO, 2012).

Dois tipos de parâmetros são usualmente empregados para se caracterizar membranas: parâmetros de natureza morfológica e parâmetros relativos as suas propriedades de transporte. O transporte de espécies químicas através da membrana pode ser feita por convecção ou difusão. No processo de difusão de íons ocorre a passagem através de uma membrana devido a diferença de concentração entre os dois meios separados por essa barreira, ou pressão exercida. Porém a eficiência na separação e a maneira como ela vai ocorrer depende diretamente da morfologia e natureza do material, juntamente com sua capacidade seletiva (NAKANISHI et al., 2010). A quantificação da eficiência de uma membrana é mensurada através de sua seletividade e seu fluxo permeado. Em misturas solvente e soluto, cujo sistema é caracterizado como homogêneo sua seletividade se reporta por sua retenção. A seletividade em soluções homogêneas está relacionada com as dimensões das moléculas, tamanho do poro da membrana, a difusividade do soluto no material que constitui a membrana e as diferenças de cargas e polaridade associadas a cada molécula (SUN, 2016).

Em membranas densas a capacidade seletiva depende principalmente da interação química entre os componentes da membrana e natureza do meio que se deseja separar (natureza termodinâmica) e da difusão das mesmas através do filme polimérico. Ela é empregada em casos de osmose reversa, pervaporação e permeação de gases (HABERT, 2006).

2.7 Utilização da celulose para produção de membranas

A celulose é um homopolímero mais abundante na natureza. Sua aplicação se estende a vários setores industriais, porém além de ser utilizada na forma polimérica pura é possível também realizar modificações em sua estrutura para lhe conferir novas características para outras aplicações. Dentre as mais usadas, a conversão da celulose para seus ésteres promove materiais que podem ser aplicados em vários segmentos como fibras, objetos tridimensionais e elaboração de soluções utilizadas para produção de filmes ou membranas. As mudanças estruturais causadas pela derivação promovem também modificações nas propriedades físicas da celulose, como, por exemplo, solubilidade e resistência (CHEN, 2016).

Os polímeros mais empregados na indústria de membranas são: acetato de celulose, polissulfona, poliamidas, poliacrilonitrila, policarbonatos, polieterimida, poli (fluoreto de vinilideno), entre outros compostos. Os polímeros constituem uma classe extremamente versátil de matéria-prima para produção de membrana, principalmente os obtidos de compostos naturais. As membranas podem ser sintetizadas de diferentes formas, mas um dos métodos mais importantes empregados é o da inversão de fases. Através dele é possível sintetizar tanto membranas simétricas quanto assimétricas, sendo a estrutura das membranas de inversão de fase resultante de uma mudança de fase de soluções de polímero inicialmente estáveis. Estas membranas são amplamente utilizados hoje em várias aplicações, tais como a microfiltração, ultrafiltração, osmose e como suporte para compósitos (YEO, 2013).

Pesquisas estão sendo realizadas utilizando diversos tipos de polímeros para síntese de membranas com diferentes características estruturais e aplicabilidade (GALIANO, 2018; MU, 2017). Em teoria, qualquer polímero pode ser usado como barreira ou material de membrana, mas as propriedades físicas e químicas diferem tanto que apenas uma pequena fração são utilizados na prática. Os métodos de separação que utilizam materiais derivados de celulose são extremamente importantes em aplicações de purificação de água, análises químicas, tratamentos médicos e pesquisas na área de biociência (GUO, 2010).

Os ésteres celulósicos (nitratos ou acetatos) foram os primeiros materiais sintetizados em laboratório com a estrutura de membranas. Atualmente é possível obter um maior controle sobre a morfologia da estrutura da membrana de acordo com a síntese utilizada, o que propicia uma diversa gama de aplicações. Entretanto, as membranas sintetizadas de ésteres celulósicos são sensíveis a degradação térmica e biológica (BATTIROLA, 2017).

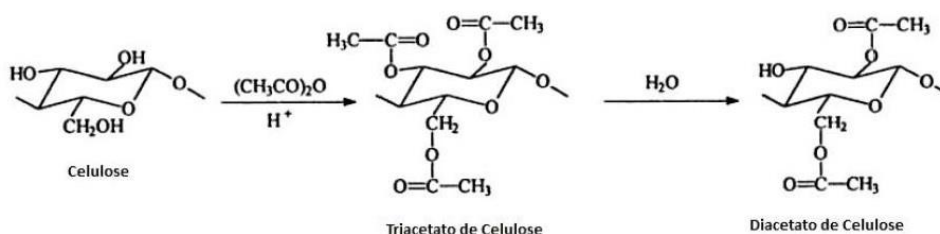
Diversas modificações na celulose podem ser aplicadas através da substituição de grupos hidroxilas por outros grupos químicos, como metil, acetil, carboximetil entre outros. Esses tipos de derivados da celulose vêm ganhando destaque dentro da química verde devido se tratar de produtos de elevado valor econômico, como, por exemplo, o acetato de celulose que

possui grande aplicação para fabricação de membranas, filtros de cigarros, filmes cinematográficos entre outros produtos. Estima-se que a produção mundial de acetato de celulose em 2017 seja em torno de 1,05 milhão de toneladas, com um preço estimado de 3,97 dólares/quilograma do material. A síntese dos derivados de celulose requer um celulose com alto teor de pureza, de forma que a existência de resíduos como a lignina e hemicelulose na estrutura deve ser reduzido ao mínimo possível ou a síntese do derivado será ineficiente e o produto final, que na maioria casos são membranas, não será formado (CANDIDO, 2017).

Entre as características das membranas de acetato de celulose destaca-se: uma boa dureza, elevada biocompatibilidade, boa dessalinização, fluxo elevado e relativamente baixo custo. As membranas acetato de celulose são muito importantes para minimizar incrustações, um dos principais problemas encontrados para a utilização de membranas a partir de polímeros naturais (BATTIROLA, 2017; RIBEIRO, 2014).

O acetato de celulose pertence ao grupo de ésteres de celulose. Estes ésteres podem ser obtidos a partir da substituição das hidroxilas presentes nos monômeros de açúcares que compõe suas cadeias poliméricas. Os agentes utilizados para as substituições têm a função de reagir com os grupos hidroxila da celulose e promover a mudança em sua estrutura. Dentre as modificações mais utilizadas está a acetilação, que consiste na modificação química da celulose onde ocorre a substituição dos três grupos hidroxila da molécula de glicose por grupos acetil, obtendo triacetato de celulose (Figura 14), que é solúvel em solventes clorados. Geralmente utilizado como agente acetilante anidrido acético, em meio reacional contendo como solvente ácido acético, com ou sem catalisador ácido (DAUD; DJUNED, 2015; BOŽIČ, 2015).

Figura 14 – Acetilação da celulose



Fonte: Silva (2014)

A acetilação da celulose tem por finalidade principal modificar a estrutura química a fim de conferir propriedades como: elasticidade, capacidade de adsorção ou troca de íons, resistência a ataques microbianos e térmicos. A reação de acetilação promove a substituição dos três grupos hidroxilas presentes na celulose por três grupos acetila, porém o grau de substituição pode variar entre triacetato e acetato de celulose de acordo com tipo de reação

(homogênea ou heterogênea) e a acessibilidade da celulose ao agente acetilante, ou seja, a cristalinidade do material. Em ambas as reações utiliza o ácido acético anidro como reagente acetilante, solvente ácido acético e catalisada por ácido sulfúrico. Na acetilação heterogênea não dissolve a celulose, fazendo isto através da adição do tolueno para manter a estrutura fibrosa da celulose. Na acetilação homogênea não se usa o tolueno e a celulose é solubilizada no meio reacional provocando uma maior alteração em sua morfologia (HUANG, 2012).

A reação heterogênea possui alguns problemas em função da baixa reatividade dos reagentes com as regiões cristalinas devido a acessibilidade, produzindo compostos com baixo grau de substituição e irregular distribuição dos grupos acetila durante a cadeia. Em um sistema homogêneo adequado, as cadeias estão mais expostas e os grupos hidroxila encontram-se igualmente acessíveis, originando uma substituição uniforme ao longo da cadeia celulósica. A solubilização inicial possibilita a quebra das ligações intermoleculares permitindo o acesso aos grupos funcionais. Como vantagens da acetilação homogênea destacam-se: baixa degradação da cadeia polimérica, baixo consumo de reagentes e maior controle do grau de substituição (DAUD; DJUNED, 2015).

2.8 Produção de membranas de materiais lignocelulósicos e suas aplicações

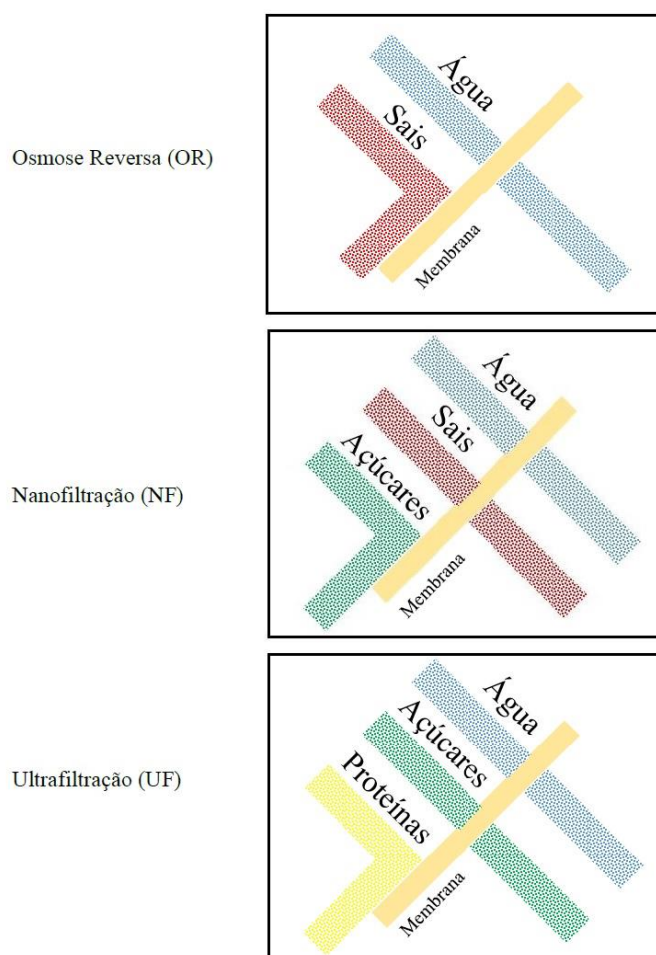
Ao isolar a celulose de estruturas lignocelulósicas é possível obter membranas e para isso se faz uso dos pré-tratamentos. O grau de pureza da celulose obtida influenciará diretamente na qualidade do produto final, a maior presença de contaminantes como lignina e hemicelulose dificultará a modificação química da estrutura e a consequente formação de membranas. Destacando assim a importância dos pré-tratamentos antes da produção das membranas. Em muitos casos ocorre a modificação química da mesma antes do método de produção aplicado. Nesses casos a modificação é necessária para o melhoramento das propriedades físicas e mecânicas das membranas, além de modificar a sua estrutura de acordo com o tipo de analito e método de filtração a ser utilizado.

As membranas oriundas de biomassas lignocelulósicas podem ser aplicadas em diversos métodos de filtração, onde sua aplicação é definida de acordo com o método de síntese utilizado, grau de pureza, cristalinidade da celulose e modificação química utilizada. Existe relatos na literatura onde esses tipos de membranas são utilizados em processos químicos, liberação de fármacos, indústria de alimentos e biorefinarias. As aplicações desse tipo de membranas são limitadas devido a suas características de baixa estabilidade térmica, problemas

de incrustações durante a realização dos processos operacionais, susceptíveis a pH baixos e condições de armazenamento (FAVVAS, 2017).

Em biorefinarias de produção de etanol a partir de biomassas é comum o uso de membranas em diversas etapas do processo de produção, principalmente devido a sua seletividade, baixo custo de obtenção e operação, e módulos compactos para sua utilização. Saha et al. (2017) relatam que grande parte das membranas utilizadas nos processos químicos são de natureza polimérica, cuja aplicação destina-se a concentrar e purificar o etanol produzido além da remoção dos inibidores presentes e resquícios de outros componentes após a fermentação. Os principais componentes inibidores da fermentação microbológica são o ácido acético, 5-hidroximetilfurfural (HMF), furfural e compostos fenólicos derivados da lignina que são formados durante os pré-tratamento e obtenção dos licores hidrolisados. A concentração a níveis aceitáveis de inibidores varia de acordo com microrganismo utilizado e seu nível de adaptação ao meio de fermentação utilizado (RAO, 2016). Geralmente a remoção do composto inibidor depende do tipo de membrana utilizada e o método de filtração empregado. Os métodos que são mais estudados são o de Osmose Reversa, Ultrafiltração e Nanofiltração. A remoção do ácido acético por membranas derivadas de acetato de celulose é influenciada diretamente pelo pH do hidrolisado lignocelulósico. Na Figura 15 estão representados os principais componentes separados em alguns métodos de filtração.

Figura 15 – Métodos de filtração



Fonte: He et al. (2012)

Em biorefinarias a biomassa passa por processos de pré-tratamentos seguidos por hidrólise enzimática ou ácida para quebrar sua matriz lignocelulósica e liberar os carboidratos presentes em sua estrutura. Esses procedimentos são bastante eficientes e difundidos, porém eles produzem como subprodutos os inibidores descritos acima. Além disto os açúcares obtidos tem de passar por uma etapa de concentração antes da fermentação e os inibidores serem removidos do meio. Outro entrave do processo é a presença de água junto com etanol produzido ao final do processo. Em todas essas etapas o uso de membranas poliméricas vem apresentando resultados significativos minimizando a energia gasta no processo e removendo as impurezas geradas durante o processo. Entre os métodos de filtração mais utilizados foi observada redução de 33% no consumo de energia em comparação com métodos térmicos, e remoção de até 90%

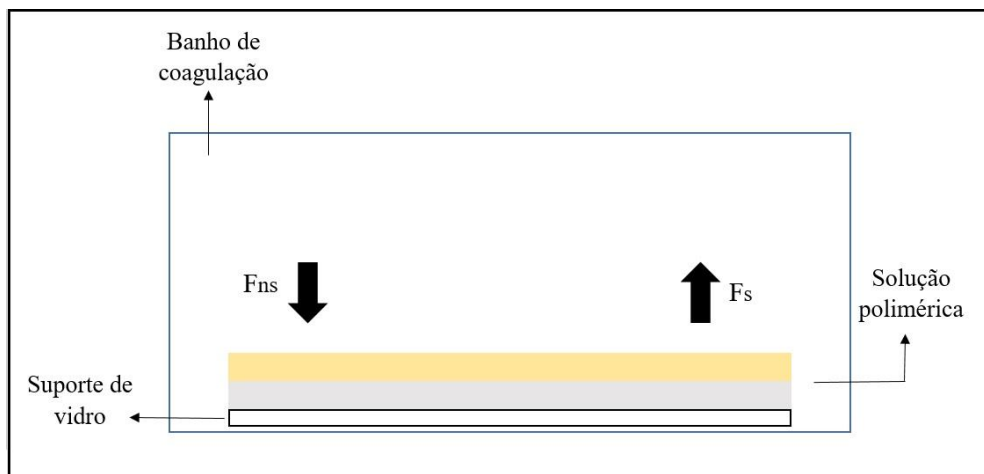
de inibidores como ácido acético e HMF, sendo empregado na maioria dos casos processos de nanofiltração (GAUTAM, 2014).

Candido et al. (2017) produziram membranas de acetato de celulose a partir do bagaço de cana de açúcar. A celulose foi isolada da biomassa através de uma combinação de pré-tratamentos ácido e alcalino, sendo modificada sua estrutura através de acetilação homogênea. O método de síntese das membranas foi o de inversão de fases, obtendo uma membrana simétrica e porosa, porém de baixa resistência mecânica devido a presença de lignina em sua estrutura antes da acetilação. As melhores membranas obtidas foram utilizando 3% (m/v) acetato de celulose em diclorometano, temperatura do banho de coagulação 20°C e 10 min de tempo de evaporação. Elas foram caracterizadas e apresentaram um fluxo de vapor de água de $8,14 \cdot 10^{-5} \text{ gs}^{-1} \text{ cm}^{-2} \mu\text{m}$, sendo indicadas por suas características mecânicas para realização de aplicações tecnológicas em processos de ultrafiltração.

2.8.1 Método de inversão de fases

O método de inversão de fases é o procedimento mais tradicional para fabricação de membranas, que pode ser descrito da seguinte forma: um polímero é dissolvido em um solvente adequado e a solução é espalhada sobre um suporte geralmente de vidro, de maneira a formar um filme de espessura uniforme. Posteriormente dar-se início ao processo com a desestabilização da solução polimérica, devido a indução do estado de supersaturação, pela adição de um outro componente, um não-solvente para o polímero, ou pela mudança da temperatura da solução, que na maioria das vezes se trata de um banho de coagulação contendo o não-solvente (Figura 16). Dessa forma a solução torna-se termodinamicamente instável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas: rica e pobre em polímero. Quando começa a formação da membrana, a fase rica dará origem a estrutura, enquanto a fase pobre dará origem aos poros. A transferência de massa do não solvente para a solução polimérica inicia a partir do primeiro contato entre ambos, onde o mecanismo de troca entre a solução polimérica e o não solvente ainda não é compreendido totalmente, por mais que esse método seja um dos mais utilizados (HUANG, 2012).

Figura 16 – Esquema do método de inversão de fases. F_s : fluxo de solvente; F_{ns} : fluxo de não solvente



Fonte: própria

Durante este processo, caso a transição vítrea da fase polimérica ocorra, o equilíbrio termodinâmico entre as fases líquidas não é alcançado, o que leva a fixação da estrutura e a formação da membrana. Na Figura 16 é exposto também o aspecto cinético da reação, de forma que o principal parâmetro envolvido é a taxa de troca de massa entre a solução e o não solvente. Depois do primeiro contato entre ambos gera uma força motriz pelo gradiente de potencial químico entre o solvente e não solvente, levando a um fluxo da solução polimérica para o não solvente (F_s) e outro no sentido inverso (F_{ns}). No instante inicial a diferença de potencial químico é maior na superfície do filme e consequentemente a velocidade da reação também apresenta maior velocidade nessa região, formando a estrutura rica em polímero. A medida que a difusão dos componentes progride o fluxo de troca de massas entre as soluções diminuem até chegar num equilíbrio (HOŁDA; VANKELECOM, 2015)

Dentro do método de inversão de fases algumas técnicas são empregadas para garantir o maior controle durante a síntese da membrana, tais como: precipitação térmica, precipitação por evaporação de solvente e precipitação por imersão. Existem outros métodos de síntese de membranas além da inversão de fases, que seriam sinterização, estiramento, sol-gel, dentre outros. Porém o que garante maior estabilidade e controle para membranas derivadas de biomassas é o de inversão de fases, devido principalmente ao uso de baixas temperaturas de síntese. Existem vários parâmetros que afetam a formação da estrutura da membrana: a escolha do solvente, proporção massa do polímero/solvente, concentração e tempo de evaporação antes da imersão no banho e a temperatura do mesmo. Utilizando este método é possível a obtenção de todos os tipos de membranas alterando as variáveis acima descritas (UPADHYAYA, 2015).

A combinação de diferentes solventes e aditivos pode ser testada. O uso de aditivos tem por finalidade promover a formação de estruturas esponjosas, otimizando a formação de poros e dessa forma aumentando sua permeabilidade. O polietilenoglicol (PEG) em diclorometano é utilizado como agente precipitante e formador de poros, por exemplo. Segundo Sengupta et al. (2007) e Galiano et al. (2018), membranas produzidas a partir da adição de polietilenoglicol em sua estrutura utilizando o método de inversão de fases apresentaram melhorias em suas características de filtração e resistência mecânica.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1 Matéria-prima

A fibra e o bagaço de sisal utilizados neste trabalho foram oriundos da Fazenda Lagoa Cercada, situada na cidade de Nova Floresta – PB. A fibra depois de extraída da folha foi seca ao ar livre, Figura 17a. O bagaço após o processo de extração da fibra fica amontoando ao redor da máquina e depois é deixado ao ar livre sem nenhuma aplicação, Figura 17b.

Figura 17 – (a) Fibra de sisal após o desfibramento da folha; (b) bagaço de sisal descartado na plantação após o desfibramento



(a)



(b)

Fonte – Própria

3.1.1 Reagentes

Na Tabela 3 são relatados os reagentes utilizados para a execução deste trabalho.

Tabela 3 – Lista de reagentes utilizados

Nome	Fórmula	Marca	% de pureza
Ciclohexano	C_6H_{12}	Nuclear	99,0
Álcool etílico	CH_3CH_2OH	Synth	99,5
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Alphatec	>95
Ácido Clorídrico	HCl	Dinâmica	36,5
Ácido acético glacial	$C_2H_4O_2$	Vetec	99,7
Álcool metílico	CH_3OH	Q. Moderna	99,8
Peróxido de hidrogênio 130 Volumes	H_2O_2	Nuclear	32 – 36,5
Ácido nítrico	HNO_3	Vetec	65
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	97
Acetona	$(CH_3)_2CO$	Synth	99,5
Polietilenoglicol	PEG 400	Synth	
Anidrido acético	$(CH_3CO)_2O$	Isofar	97
Diclorometano	CH_2Cl_2	Synth	99,5
Clorito de sódio	$NaClO_2$	Sigma – Aldrich	>80
Tiosulfato de sódio	$Na_2S_2O_3$	Vetec	99,5
Iodeto de potássio	KI	Q. Moderna	99,0
Permanganato de potássio	$KMnO_4$	Synth	99,0

3.2 Pré-tratamento físico

As biomassas passaram por um processo de secagem em estufa de circulação e renovação de ar Solab SL – 102, na temperatura de 60 °C durante 8 horas para eliminar o excesso de umidade. Em seguida o material foi moído em moinho de Facas Solab SL – 31.

3.3 Caracterização lignocelulósica

Neste tópico serão descritas as análises empregadas para determinação da composição química de biomassas, seguindo a metodologia adaptada do documento 236 da Embrapa para análise de materiais lignocelulósicos. A composição lignocelulósica da fibra e do bagaço de sisal foi realizada determinando os teores de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos, umidade e cinzas. Todos os ensaios descritos foram realizados em triplicata. (EMPRABA, 2010)

3.3.1 Teor de Umidade

Foi pesado aproximadamente 2,0000 g do material moído e uniformizado. Em seguida, o conjunto material-recipientes foi levado à estufa de circulação e renovação de ar Solab SL - 102, onde permaneceu por três horas na temperatura de 105 °C. Após este período o conjunto foi resfriado em dessecador e pesado. Logo em seguida o material foi posto novamente na estufa e o procedimento foi repetido no intervalo de 1 hora até obter um valor de massa constante.

3.3.2 Teor de cinzas

Para a determinação do teor de cinzas pesou-se cerca de 2,0000 g de material seco (MA). O material foi adicionado a cadinhos previamente calcinados a 600 °C por 30 minutos. O conjunto foi colocado em um forno mufla EDG 1800 à temperatura ambiente, e utilizou uma rampa de aquecimento de aproximadamente 10 °C/min, para que a temperatura de trabalho de 800 °C seja atingida. O material foi calcinado por 3 horas na temperatura de 800 °C. Após esse período, esperou-se até que o material resfriasse e chegasse a temperatura de 150 °C. Posteriormente os cadinhos foram transferidos para um dessecador e o conjunto foi pesado (MARC). A partir da equação 1 foi calculado o teor de cinzas.

Equação 1 – Teor de cinzas

$$TC(\%) = \frac{MARC - MC}{MA} * 100$$

TC – Teor de Cinzas

MA – Massa da Amostra

MC – Massa do cadinho calcinado e vazio

MARC – Massa do conjunto Amostra/Recipiente Calcinado

3.3.3 Determinação do teor de extrativos

Para a determinação do teor de extrativos foram usados cerca de 6,0000g de material livre de umidade. A biomassa foi inserida em cartuchos de extração feitos com papel filtro de massa já conhecida. O conjunto foi pesado e inserido em um sistema de soxhlet, onde foram adicionados 200 mL de uma mistura contendo ciclohexano/etanol 1:1 ao balão de vidro. O conjunto balão-extrator foi colocado em uma chapa aquecedora Solab SL-140 e conectado ao condensador. A extração foi cessada após 24 refluxos no período de quatro a cinco horas de extração. Após esse período o cartucho de extração foi retirado do sistema de soxhlet e levado para secagem em estufa de renovação e circulação de ar Solab SL – 102 durante 3 hora a 105°C. Para o cálculo do teor de extrativos utilizou a equação 2.

Equação 2 – Teor de extrativos

$$TE (\%) = \frac{MFA - MFS}{MA} * 100$$

Onde:

MFA – Massa do conjunto biomassa/cartucho

MFS – Massa do conjunto livre de extrativos

MA – Massa da Amostra

3.3.4 Teor de lignina

O método descrito pela EMBRAPA 236 quantifica a lignina tendo como base a norma TAPPI T222. Utilizou cerca de 1,0000 g de amostra moída, ou seja, material residual da análise extrativos. O material foi inserido em um almofariz, e adicionado de 17,0 mL de ácido sulfúrico 72% (v/v). Após 15 minutos de agitação com o pistilo a amostra foi colocada em repouso por 24 horas. Depois de decorrido o tempo de digestão adicionou 306 mL de água destilada ao almofariz para diluir o ácido sulfúrico a 4%, e transferiu o conteúdo para um balão de 500 mL. Em seguida conectou o balão a um condensador e o sistema foi posto em aquecimento e refluxo por 4 horas. Finalizado o tempo de refluxo esperou o balão atingir a temperatura ambiente. O precipitado formado foi filtrado em um sistema de filtração a vácuo, equipado com uma bomba

Robinair vacuumaster 15401, e lavado até que o filtrado tenha um pH próximo ao da água utilizada. Ao final o conjunto papel filtro mais precipitado foi levado a uma estufa a 105 ± 2 °C e secado por três horas. O valor do teor de lignina foi calculado segundo a equação 3.

Equação 3 – Teor de lignina insolúvel

$$TLI (\%) = \left(\frac{MFA - MF}{MA} * 100 \right) - TC$$

Onde:

TLI – Teor de lignina insolúvel

MFA – Massa do conjunto biomassa/Papel Filtro após secagem

MF – Massa do papel filtro

MA – Massa da Amostra

TC – Teor de cinzas

3.3.5 Teor de holocelulose

Adicionou cerca de 3,0000 g da biomassa de sisal, sem umidade e extrativos, em um erlenmeyer de 500 mL. Em seguida, adicionou 120 mL de água destilada e conjunto foi inserido em um banho-maria com temperatura de 70 ± 5 °C sob agitação em uma chapa aquecedora Diagtech DT3110H. Após atingida a temperatura foi acrescentado ao erlenmeyer 2,5 g de clorito de sódio (NaClO_2) e 1 mL de ácido acético glacial e as condições operacionais foram mantidas por 1 hora. Após esse período, adicionou novamente de 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético e a mistura permaneceu sob agitação e aquecimento por mais uma hora. O procedimento foi repetido mais uma vez e prosseguiu com o aquecimento em banho por mais três horas. Ao término do tempo, esperou a amostra resfriar até a temperatura ambiente e realizou uma filtração a vácuo. O precipitado recolhido no funil foi enxaguado até que o filtrado tenha um pH próximo ao da água utilizada. A amostra foi levada para uma estufa a 105 ± 2 °C e seca durante 18 horas. O teor de holocelulose foi calculado utilizando a equação 4.

Equação 4 – Teor de holocelulose

$$TH (\%) = \frac{MFH - MF}{MA} * 100$$

Onde:

TH – Teor de holocelulose

MFH – Massa do conjunto papel filtro e holocelulose após secagem

MF – Massa do papel filtro

MA – Massa da Amostra

3.3.6 Teor de celulose e hemicelulose

Para determinação da quantidade de celulose presente nas biomassas pesou cerca de 1,0000 g da holocelulose seca obtida, e colocou em um almofariz. Adicionou 15 mL de uma solução de NaOH a 17,5% (m/v), esperou dois minutos de contato entre a solução e a celulose. Posteriormente começou a macerar o material por oito minutos. Terminado esse tempo, foi adicionado 40 mL de água destilada e a solução foi transferida para o funil de buckner do sistema de filtração. O precipitado recolhido no funil foi lavado até que o filtrado tenha um pH próximo ao da água utilizada. O conjunto papel filtro mais celulose retida foi levado para uma estufa a 105 ± 2 °C, e secado por 18 horas no mínimo. Com os dados obtidos foi calculado o teor de celulose utilizando a equação 5.

Equação 5 – Teor de celulose

$$Tce (\%) = \frac{MFC - MF}{MA} * 100$$

Onde:

TCe – Teor de holocelulose

MFC – Massa do conjunto papel filtro e celulose após secagem

MF – Massa do papel filtro

MA – Massa de holocelulose

Através da diferença entre os valores dos teores de holocelulose e celulose, calculou-se o valor do teor percentual de hemicelulose (THE), de acordo com a fórmula a seguir:

$$The(\%) = TH - Tce$$

3.4 Obtenção da celulose da fibra e bagaço de sisal

Neste tópico serão abordados os pré-tratamentos químicos utilizados para o isolamento e purificação da celulose presente nas biomassas de sisal. Todos os pré-tratamentos químicos foram realizados em um reator pressurizado de aço inoxidável de marca Biofoco revestido com teflon e volume operacional de 700 mL, Figura 18. Os tratamentos tiveram o intuito de remover parcial ou totalmente a fração hemicelulósica para obtenção dos açúcares e deslignificação da biomassa.

Figura 18 – Reator de aço inoxidável Biofoco



Fonte – Própria

3.4.1 Pré-tratamento ácido

Para examinar a influência da concentração de ácido sulfúrico, tempo e temperatura na solubilização da xilose presente na biomassa foi empregado um planejamento fatorial 2^3 com três repetições no ponto central. As variáveis de entrada foram concentração de ácido sulfúrico [1, 2 e 3% (v/v)], temperatura (100, 110 e 120 °C) e tempo (30, 45 e 60 minutos). Todos os experimentos foram realizados na proporção de 1:10 (m/v) sisal/solução ácida. As variáveis resposta foram as concentrações de xilose e glicose obtidas nos licores hidrolisados, que foram quantificados através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-RID). A efetividade do tratamento ácido no resíduo sólido também foi avaliada a partir da análise da composição lignocelulósica do material pós tratamento (XAVIER, 2018). As Tabelas 4 e 5 apresentam a matriz de planejamento e os níveis reais e codificados do planejamento experimental.

Tabela 4 – Matriz do planejamento fatorial 2^3 com níveis codificados

Experimento	Concentração	Temperatura	Tempo
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Tabela 5 – Níveis reais e codificados das variáveis de entrada do planejamento experimental para o pré-tratamento ácido

Variáveis	-1	0	+1
Concentração	1%	2%	3%
Temperatura	90 °C	105 °C	120 °C
Tempo	30 min	45 min	60 min

3.4.2 Deslignificação alcalina

Para realização do pré-tratamento alcalino foram pesados 30 gramas de biomassa após tratamento ácido e adicionado uma solução de NaOH na proporção 1:10 (m/v). Com a finalidade de avaliar o melhor tempo e concentração de hidróxido de sódio para a deslignificação foram analisados os seguintes tempos de reação de 30 e 60 min nas concentrações de 2,5 e 5% (m/v). A Tabela 6 descreve as condições de cada ensaio que foi repetido para ambas as biomassas. Ao final de cada reação o licor negro resultante foi filtrado e a amostra lavada com água destilada até pH próximo ao da água utilizada. A efetividade do tratamento foi mensurada através dos parâmetros de lignina insolúvel e número Kappa (REN, 2016; CANDIDO; GONÇALVES, 2016).

Tabela 6 – Condições experimentais dos ensaios para tratamento alcalino

Experimento	Concentração (%)	Tempo (min)
1	2,5	60
2	2,5	30
3	5	60
4	5	30

3.4.3 Deslignificação organosolv

Além do pré-tratamento alcalino foram realizados estudos preliminares com o tratamento organosolv descrito por Ribeiro et al. (2014) para avaliar qual seria mais efetivo para a deslignificação da fibra e bagaço de sisal. Foram pesados 4,0 gramas da amostra de sisal *in natura* e adicionou 80 mL de uma solução de etanol/ácido nítrico (80/20 v/v). A mistura foi colocada em um sistema de refluxo e posta sob aquecimento. A cada hora essa mistura era trocada e a biomassa filtrada e lavada com água destilada. Esse procedimento foi repetido por um período de 3 horas. Posteriormente, ao material retido foi adicionado uma solução de NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e o conjunto ficou em repouso por 24 horas. Após esse período, a mistura foi filtrada, lavada com água destilada e neutralizada com uma solução de ácido acético. A eficácia do tratamento foi avaliada através dos teores de lignina insolúvel e número Kappa.

3.4.4 Branqueamento químico da polpa celulósica

Após a deslignificação das biomassas, as polpas celulósicas passaram por processo de branqueamento para remoção final de resquícios de componentes da hemicelulose e lignina ainda presentes em sua matriz polimérica. Nesse estudo, foi observada a efetividade de dois métodos de branqueamento:

Método 1: Em um béquer de 1 L foi adicionado 10 g de polpa celulósica e 400 mL de água destilada. A mistura foi posta sob agitação e aquecimento em banho-maria a 70 °C. Após atingido o equilíbrio térmico, foram adicionados 3 mL de ácido acético glacial e 3 g de clorito de sódio. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento durante 1 hora. Posteriormente aguardou o sistema resfriar e atingir a temperatura ambiente para ser filtrado a vácuo. Em seguida, a amostra foi filtrada e lavada com água destilada até o filtrado atingir o pH próximo ao da água.

O material sólido retido foi coletado e preparado uma suspensão em uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 90 minutos. Cessado o processo, a polpa celulósica foi filtrada em um funil de Buchner e lavada com água destilada. A lavagem foi finalizada adicionando cerca de 20 mL de metanol. A polpa celulósica branqueada foi seca em estufa à 60 °C. (SMIT; HUIJGEN, 2017)

Método 2: Neste procedimento o principal agente branqueador é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Para avaliar qual a melhor concentração de peróxido de hidrogênio para branquear a polpa celulósica de fibra e bagaço de sisal, foram testadas três concentrações distintas: 1,5, 6 e

12% (v/v) e dois catalisadores: Tioureia (CH_4N_2S) e Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$). Todos os ensaios foram realizados com 10 g de polpa celulósica nas melhores condições de pré-tratamentos ácido e de deslignificação. Para o preparo das soluções de H_2O_2 foi utilizada uma solução original P.A de H_2O_2 130 volumes.

Foi realizada a mistura na proporção de 1:1 entre catalisador e solução de peróxido de hidrogênio. A polpa celulósica e a solução de peróxido/catalisador foram adicionadas em um béquer de polipropileno e o pH ajustado para a faixa entre 11-12 com NaOH. A reação foi colocada em banho maria a 70 °C durante 1 hora. Após as reações o material foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro. A Tabela 7 expressa a matriz de experimentos utilizados para o branqueamento da polpa celulósica (CANDIDO, 2016; HALIM; AL-DEYAB, 2013)

Tabela 7 – Matriz de experimentos do branqueamento com peróxido de hidrogênio

Exp.	Catalisador	Concentração de H_2O_2 (%)
1	Tioureia (CH_4N_2S) 1,5 g L ⁻¹	1,5
2		6,0
3		12
4	Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$) 0,1 % (m/v)	1,5
5		6,0
6		12

Para avaliar qual o método e melhores condições para o branqueamento da amostra foi utilizado como resposta os valores de número Kappa.

3.5 Caracterização química da biomassa

3.5.1 Número Kappa

A metodologia abordada para determinação do número kappa seguiu a norma brasileira (ABNT ISO 302:2005, 2005) para pastas celulósicas. O número Kappa é uma indicação do teor de lignina residual ou da capacidade de branqueamento da pasta celulósica.

Em um béquer de 600 mL pesou-se uma quantidade de polpa celulósica que consumiria aproximadamente 50% do permanganato de potássio. Adicionou em 400 mL de água destilada

a polpa celulósica e a mistura foi agitada para que não haja grumos e feixes de fibras grandes. O béquer foi colocado em uma chapa aquecedora a temperatura ambiente e mantido sob agitação. Pipetou 50 mL de solução de permanganato de potássio $0,2 \text{ molL}^{-1}$ e 50 mL de ácido sulfúrico $2,0 \text{ molL}^{-1}$. A partir daí cronometrou 10 minutos de reação. Ao final foi adicionado 10 mL de solução de iodeto de potássio $1,0 \text{ molL}^{-1}$ (COELHO, 2018).

Imediatamente após misturar, titulou o iodo livre com solução de tiosulfato de sódio $0,2 \text{ molL}^{-1}$. Foi adicionado algumas gotas da solução indicadora de amido 1% perto do final da titulação. Foi anotado o volume de tiosulfato de sódio consumido e calculado o número kappa para a celulose.

3.5.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

As análises foram realizadas em um cromatógrafo Agilent, modelo 1260 Infinity LC (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA) equipado com uma bomba de solvente quaternário (modelo G1311C), degaseificador, compartimento da coluna termostaticado (modelo G1316A) e amostrador automático (modelo G1329B) acoplado a um detector de arranjo de diodos (DAD) (modelo G1315D) e detector de índice de refração (RID) (modelo G1362A).

Uma alíquota de 500 μL do licor hidrolisado foi diluída em 1,0 mL de água ultrapura, filtrada através de uma membrana de nylon de $0,45 \mu\text{m}$ e um volume de $10 \mu\text{L}$ foi injetado. A coluna de troca iônica era um Agilent Hi-Plex H ($300 \times 7,7 \text{ mm}$) com partículas internas de $8,0 \mu\text{m}$ protegidas por uma coluna de proteção PL Hi-Plex H ($5 \times 3 \text{ mm}$) (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA). A temperatura do compartimento da coluna foi mantida a 70°C e a célula de fluxo RID foi mantida a 50°C . A vazão aplicada foi de $0,5 \text{ mLmin}^{-1}$ com um tempo de operação de 20 min. A fase móvel foi $4,0 \text{ mmolL}^{-1}$ de H_2SO_4 em água ultrapura.

Soluções padrão foram injetadas para obter o tempo de retenção para cada composto. Para a determinação do ácido acético e furfural, a detecção foi realizada no DAD. Para os açúcares glicose, xilose e ramnose, a detecção foi realizada pelo RID.

3.5.3 Difração de Raios-X

As amostras *in natura* e a melhores condições dos pré-tratamentos foram analisadas por DRX. As análises de DRX foram realizadas em difratômetro Shimadzu, modelo

XRD 600 com fonte de radiação Cu K α , tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de 2° min⁻¹ e faixa de varredura de 2 θ = 10 a 80°.

A partir dos difratogramas gerados foi calculado o índice de cristalinidade (I_c) de cada amostra. O I_c foi determinado pela Equação 6 (OLIVEIRA, 2017):

Equação 6 – Índice de cristalinidade

$$I_c = \left[\frac{I_{002} - I_a}{I_{002}} \right] * 100$$

Em que, I₀₀₂ é a intensidade em um ângulo 2 θ próximo de 22° representando o material cristalino e I_a é a intensidade em um ângulo 2 θ perto de 18° representando material amorfo na fibra celulósica.

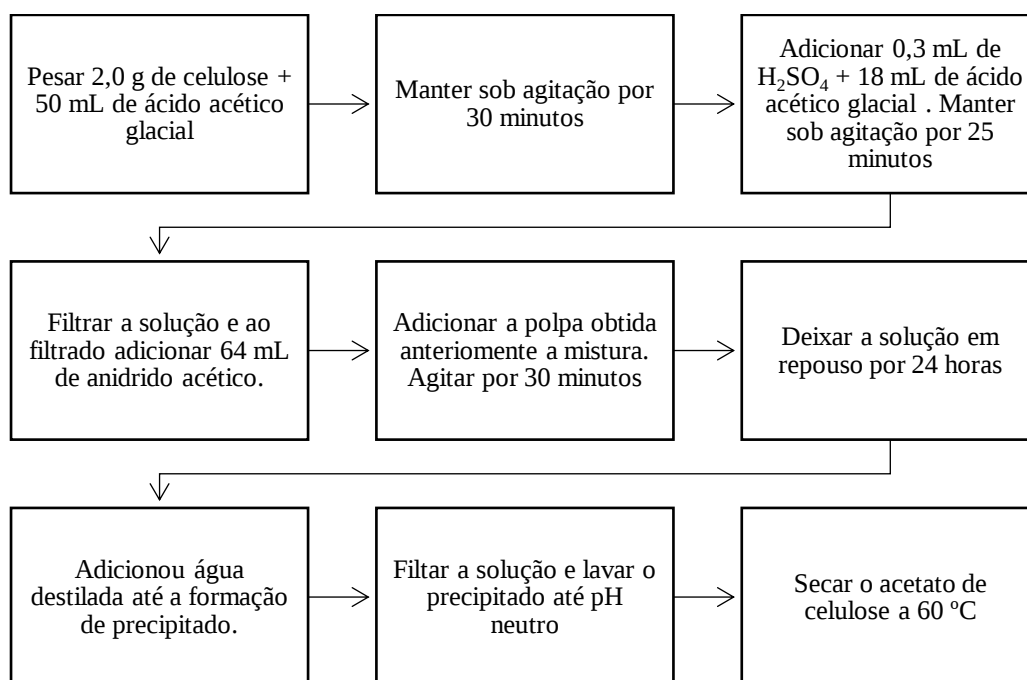
3.5.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em Espectrofotômetro marca Shimadzu, modelo IR Prestige, no intervalo de 4000-400 cm⁻¹.

3.6 Síntese do acetato de celulose

A partir da celulose isolada da fibra e bagaço de sisal foi realizada a acetilação da polpa celulósica branqueada, empregando a metodologia descrita por Meireles et al. (2010), na qual foi utilizado anidrido acético como agente acetilante, como solvente ácido acético glacial e catalisada em meio ácido. Em um erlenmeyer de 500 mL foi pesado 2,0 g de celulose, em seguida adicionado 50 mL de ácido acético glacial e a solução foi mantida sob agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente foi adicionado 0,3 mL de H₂SO₄ P.A e 19 mL de ácido acético. A mistura foi mantida sob agitação por 25 minutos e em seguida foi filtrada a vácuo. A polpa celulósica retida foi acomodada e ao filtrado foi adicionado 64 mL de anidrido acético sob agitação. Em seguida, adicionou a polpa celulósica retida à mistura que passou por mais 30 minutos de agitação. Passado este período a reação foi cessada e a solução colocada em repouso por 24 horas. Após o repouso adicionou água destilada até formação de um precipitado, e então a amostra filtrada e lavada até pH próximo ao da água. O acetato de celulose retido foi seco em estufa a uma temperatura de 60 °C.

Figura 19 – Fluxograma da metodologia de acetilação resumida



Fonte: Própria

3.6.1 Grau de substituição (GS) do acetato de celulose

Em um erlenmeyer foram pesados 0,1 g de acetato de celulose e adicionado 5,0 mL de NaOH 0,25 molL⁻¹ e 5,0 mL de etanol. A mistura foi homogeneizada e mantida em repouso por 24 horas. Posteriormente, adicionou 10,0 mL de HCl 0,25 molL⁻¹ e manteve a reação em repouso por mais 30 minutos. Findado este tempo, foi realizado uma titulação com titulante NaOH 0,25 molL⁻¹ padronizado e indicador fenolftaleína. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. A partir dos dados obtidos foi calculado o grau de substituição do acetato de celulose usando a equação 7.

Equação 7 – Grau de substituição do acetato de celulose

$$GS (\%) = \frac{[(b_i + b_t)\mu_b - (a_i * \mu_a)] * M * 100}{Mac}$$

Onde:

GS – Grau de substituição do acetato de celulose

b_i – Volume inicial de NaOH $0,25 \text{ molL}^{-1}$

b_t – Volume de NaOH $0,25 \text{ molL}^{-1}$ titulado

μ_b – Concentração corrigida do NaOH

a_i – Volume de HCl adicionado

μ_a – Molaridade do HCl

M – Massa molar dos grupos acetila

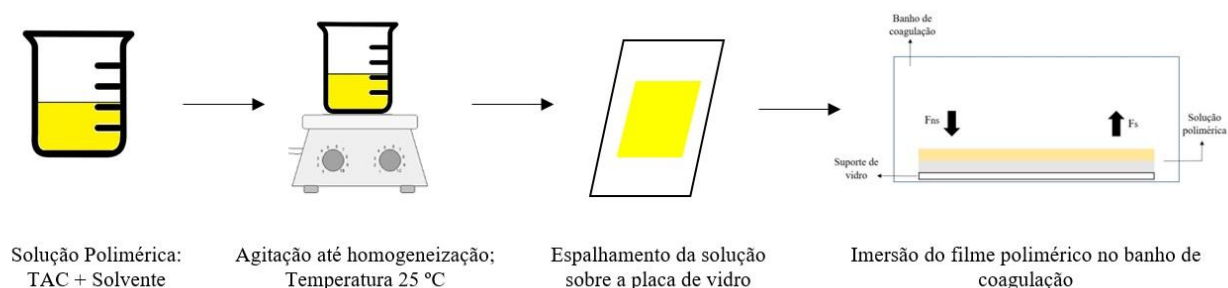
Mac – Massa do acetato de celulose

3.7 Produção e caracterização das membranas

3.7.1 Preparação das membranas

Para a preparação das membranas foram utilizadas e celulose acetilada da fibra e bagaço de sisal, seguindo o método de inversão de fases descrito por Candido e Gonçalves (2016). Foi pesado 3g do material e misturado a 50 mL de solvente e conjunto ficou sob agitação durante 6 horas, em seguida degaseificada em banho de ultrassom por 10 minutos para retirada de bolhas de ar presentes. Na sequência a solução foi espalhada em uma placa de vidro que após o tempo de evaporação do solvente foi imersa em um banho de água deionizada por 2 horas e completar o processo de inversão de fase. A técnica de inversão de fases está representada esquematicamente pela Figura 20.

Figura 20 – Esquema do método de inversão de fases



Fonte – Própria

Diferentes solventes e aditivos foram testados, os solventes a serem utilizados e os tempos de evaporação estão destacados na Tabela 8. O polietilenoglicol (PEG) em diclorometano será utilizado como agente precipitante e formador de poros, e segundo Chakrabart et al. (2008), membranas produzidas a partir da adição de polietilenoglicol em sua estrutura utilizando o método de inversão de fases apresentaram melhorias em suas características de filtração e resistência mecânica.

Tabela 8 – Matriz de experimentos para produção de membranas

Exp.	Solvente	Aditivo	Temperatura do banho de coagulação (°C)
1	Diclorometano	-	5
2	Diclorometano	-	25
3	Diclorometano	PEG 400	5
4	Diclorometano	PEG 400	25
5	Acetona	-	5
6	Acetona	-	25
7	Acetona	PEG 400	5
8	Acetona	PEG 400	25

Todas as membranas produzidas foram caracterizadas de acordo com sua resistência química, mecânica e seletividade através de: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), determinação de fluxo de água pura, ensaios de rejeição de açúcares e inibidores em soluções padrões, porosidade, fluxo de vapor de água.

3.7.2 Determinação de fluxo de vapor de água

Para a determinação da taxa de vapor de água permeado utilizou a metodologia descrita por Candido et al. (2017). O método utilizado foi o do copo de Payne conforme a Figura 21.

Figura 21 - Copo de Payne



Fonte – Própria

As membranas foram cortadas em forma de discos com diâmetro igual ao do copo de Payne. O conjunto foi montado com água destilada ocupando 50% do volume do copo, pesado em balança analítica e inserido em um dessecador, que possuía sílica como agente retirador de umidade. Foi realizado o acompanhamento da variação de massa do sistema no intervalo de 1 hora entre pesagens. A partir dos dados obtidos foi construído um gráfico da variação de massa em função do tempo. Por meio de regressão linear foi obtida a equação da reta, $y = ax + b$, onde o valor do coeficiente angular “a” foi utilizado para calcular a taxa do fluxo de vapor de pela equação 8.

Equação 8 – Fluxo de vapor de água

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

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

3.7.3 Porosidade

A porosidade das membranas produzidas foi mensurada utilizando a equação 9, descrita por (VETRIVEL, 2018).

Equação 9 – Porosidade

$$P = \frac{M_i - M_f}{A * h} * 1000$$

Onde P é a porosidade, M_i é a massa úmida inicial, M_f é a massa final; A é a área da membrana e h é a espessura.

Para a determinação da porosidade a membrana produzida foi cortada em pequenos quadrados de 4 cm², que foram impregnados com água destilada. Posteriormente foram secos superficialmente com papel toalha e pesados (M_f). Em seguida, eles foram colocados em pesa-filtros sem tampa e levados para a estufa a 80 °C por 24 horas. Findado o tempo, as amostras foram inseridas em um dessecador por 30 minutos e pesadas.

3.7.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia e a mudança na estrutura física das membranas sintetizadas foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram cortadas em quadrados medindo cerca de 1 cm² e metalizadas com ouro. A análise foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura Quanta Fei 450 – EDS BRUKER 30 (Czech Republic), tensão de 5kV.

3.7.5 Ensaios de remoção de inibidores fermentativos

As membranas sintetizadas a partir do acetato de celulose foram caracterizadas quanto sua capacidade de remoção de inibidores do processo de fermentação, utilizando sistema de filtração tipo “dead end”, representado na Figura 22. Os testes foram realizados utilizando pressão fixa de 1 bar (ABDELLATIF, 2018). Inicialmente foi realizada hidrólise ácida do material não tratado utilizando ácido sulfúrico 3% na temperatura de 140 °C. Em seguida retirada uma alíquota para análise cromatográfica. Esse hidrolisado foi empregado nos testes de remoção para todas as membranas sintetizadas. Ao final dos ensaios, as soluções do permeado foram analisadas por CLAE para determinação da concentração dos açúcares e inibidores. Através da diferença entre as concentrações iniciais e finais dos componentes do licor hidrolisado foi calculado o percentual de remoção nas membranas de acetato de celulose.

Figura 22 – Sistema de filtração



Fonte: Própria

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

4.1 Composição inicial do material lignocelulósico

A composição inicial da fibra do bagaço de sisal determinada pelo método da Embrapa está exposta na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição lignocelulósica da fibra e bagaço de sisal

Componente	Fibra <i>in natura</i> (%)	Bagaço <i>in natura</i> (%)
Umidade	6,27 ± 0,01	9,40 ± 0,64
Extrativos	1,75 ± 0,35	9,97 ± 0,25
Lignina	11,07 ± 0,32	12,11 ± 1,12
Alfacelulose	48,20 ± 0,89	36,09 ± 0,97
Hemicelulose	31,81	21,46
Cinzas	1,20 ± 0,10	11,41 ± 0,20

Ao analisar a Tabela 9 verifica-se elevado teor de cinzas na estrutura do bagaço de sisal, cerca de 10% a mais que a fibra. Isso indica a maior presença de minerais na amostra, a quantidade e os tipos de metais presentes dependem do solo e das condições climáticas da região de cultivo.

As biomassas lignocelulósicas são compostas principalmente por carboidratos e lignina. A fibra de sisal apresentou um teor significativo de celulose e hemicelulose, cerca de 80% de sua constituição é composta por esses carboidratos. O bagaço de sisal apresentou teores de celulose e hemicelulose de 36,09 e 21,46% respectivamente, menores em comparação com a fibra de sisal. Ambos resultados são corroborados por dados na literatura, Lima et al. (2013) trabalhando com o sisal como fonte de biomassa em sua respectiva pesquisa citam que a fibra apresentou um teor de celulose de 52,8% e hemicelulose de 19,3%, cerca de 8% menor que os dados obtidos. Já para o bagaço de sisal os autores mencionam teores de 27 e 20% para celulose e hemicelulose, o que se assemelha aos valores encontrados para a hemicelulose, porém a quantidade de celulose é inferior ao do bagaço de sisal utilizado neste trabalho. Outros autores também destacam valores dos teores de carboidratos totais para a fibra de sisal muito semelhantes ao relatados aqui até então, Yang et al. (2018) e Oliveira et al. (2017) trabalharam com fibra de sisal com teores iniciais de celulose e hemicelulose de aproximadamente 80% da constituição total da biomassa.

Quando comparado a outras biomassas que são fontes energéticas para diversos processos industriais é possível ressaltar as qualidades do sisal. Segundo Cabral et al. (2018) o bagaço de cana de açúcar, uma das principais fontes de energia na indústria, apresenta em sua composição cerca de 65% de carboidratos, sendo 30% celulose e 25% hemicelulose, ambos menores que os teores da fibra e bagaço de sisal. Suhas et al. (2016) citam palha de milho e juta com teores de carboidratos totais inferiores a 60%. Comparada com esses casos a fibra e o bagaço de sisal se mostraram como fontes de carbono com potencial para a aplicação em vários segmentos, desde biocombustíveis (devido ao grande quantidade de açúcares passíveis de serem hidrolisados) e aplicações na área de polímeros, como, por exemplo, fabricação de membranas devido ao seu elevado teor de celulose.

Outro aspecto importante a se destacar é a presença da lignina na estrutura. A lignina é responsável pela proteção da matriz polimérica contra ataques químicos e biológicos, e atua como uma interface protegendo a celulose. Quanto maior o teor de lignina na estrutura mais eficiente deve ser o pré-tratamento para poder removê-la da estrutura (REN, 2016). O bagaço de cana de açúcar, palha de milho e juta possuem teores de lignina de aproximadamente 20%, já a fibra e o bagaço de sisal apresentaram valores de menores que 12%. Isto indica que a solubilização ou extração da lignina do complexo pode ser facilitada devido a menor quantidade e os carboidratos estão mais acessíveis a um tratamento químico, físico-químico ou biológico, como, por exemplo, para a deslignificação da biomassa. Dessa forma, a relação entre quantidade de carboidratos/lignina no complexo apresenta-se de maneira mais vantajosa no sisal, visto que, demanda tratamentos químicos provavelmente mais brandos para recuperação de seus constituintes, dependendo da finalidade desejada. No caso do presente trabalho, para o isolamento da celulose a menor presença de lignina implica o uso de menos etapas para deslignificação e purificação para obter uma celulose mais pura ao final do processo de recuperação.

4.2 Isolamento da celulose

4.2.1 Pré-tratamento ácido

Ao realizar o pré-tratamento ácido, em condições pré-determinadas, produziu uma mistura de coloração marrom, Figura 23, que foi separado por filtração. A amostra líquida com

os açúcares hidrolisados (licor ou hidrolisado), provavelmente oriundos da hemicelulose (ALBUQUERQUE, 2014), e uma fração sólida que foi lavada e seca para a próxima etapa de pré-tratamento que seria a deslignificação. O licor hidrolisado foi analisado por cromatografia líquida e a fração sólida foi retirada uma porção para a determinação de sua composição lignocelulósica.

Figura 23 – Licor hidrolisado do pré-tratamento ácido da fibra de sisal



Fonte – Própria

No pré-tratamento ácido foi utilizado um planejamento experimental fatorial 2^3 com três pontos centrais para determinar a influência das variáveis concentração de ácido sulfúrico, temperatura e tempo sobre a solubilização de xilose e consequentemente a remoção da fração hemicelulósica da estrutura. Nas Tabelas 10 e 11 estão expressos os resultados das médias das concentrações dos açúcares obtidos durante os ensaios, quantificadas por CLAE.

Tabela 10 – Planejamento fatorial e valores experimentais das concentrações de xilose, glicose e ácido acético para a fibra de sisal

Exp.	Concentração	Temperatura	Tempo	Xilose (g L⁻¹)	Glicose (g L⁻¹)	Ac. Acético (g L⁻¹)
1	-1	-1	-1	0,68	1,50	0,184
2	+1	-1	-1	13,11	2,99	0,260
3	-1	+1	-1	13,26	2,57	0,285
4	+1	+1	-1	14,58	4,41	0,310
5	-1	-1	+1	0,97	1,54	0,150
6	+1	-1	+1	7,68	1,78	0,308
7	-1	+1	+1	6,45	2,09	0,126
8	+1	+1	+1	14,79	5,55	0,273
9	0	0	0	12,09	1,96	0,307
10	0	0	0	11,94	1,94	0,287
11	0	0	0	12,75	2,16	0,289

Tabela 11 – Planejamento fatorial e valores experimentais das concentrações de xilose, glicose e ácido acético para o bagaço de sisal

Exp.	Concentração	Temperatura	Tempo	Xilose (g L⁻¹)	Glicose (g L⁻¹)	Ac. Acético (g L⁻¹)
1	-1	-1	-1	0,17	1,51	0
2	+1	-1	-1	0,43	1,46	0
3	-1	+1	-1	0,91	1,54	0
4	+1	+1	-1	3,55	2,82	0,42
5	-1	-1	+1	0,16	1,40	0
6	+1	-1	+1	0,98	1,56	0
7	-1	+1	+1	1,26	1,62	0
8	+1	+1	+1	3,71	3,04	0,45
9	0	0	0	1,89	1,87	0,58
10	0	0	0	1,74	1,82	0,73
11	0	0	0	1,37	1,64	0

Ao avaliar os dados das Tabelas 10 e 11 é possível constatar que em ambas as biomassas a condição 8 do planejamento fatorial (Concentração de ácido sulfúrico 3%; Temperatura de 120 °C; Tempo de 1 hora) foi a que solubilizou uma maior concentração de xilose e glicose, além de ter produzido uma pequena quantidade de ácido acético, visto que, o ácido acético é um dos principais inibidores fermentativos do processo de conversão do licor hidrolisado em etanol ou xilitol. O licor hidrolisado na melhor condição para a fibra de sisal apresentou uma concentração de xilose de 14,79 g L⁻¹, um valor superior ao do bagaço de sisal 3,71 g L⁻¹. Esta diferença entre suas concentrações já era esperada, visto que o teor inicial de hemicelulose da fibra era cerca de 10% superior e o bagaço de sisal ainda apresentava um teor de lignina maior em sua estrutura, o que dificultaria ainda mais o ataque do ácido na matriz polimérica da hemicelulose.

Durante a análise dos licores foi constatado por cromatografia apenas açúcares e ácidos orgânicos presentes em sua composição, assim como exposto nos cromatogramas das melhores condições abaixo, Figuras 24 e 25, os demais cromatogramas e curvas de calibração utilizadas estão no Apêndice A. Na parte superior dos cromatogramas está exposta a curva de detecção por DAD e na parte inferior a curva de detecção por RID.

Figura 24 – Ensaio 8 (condições cromatográficas 8) do Planejamento fatorial

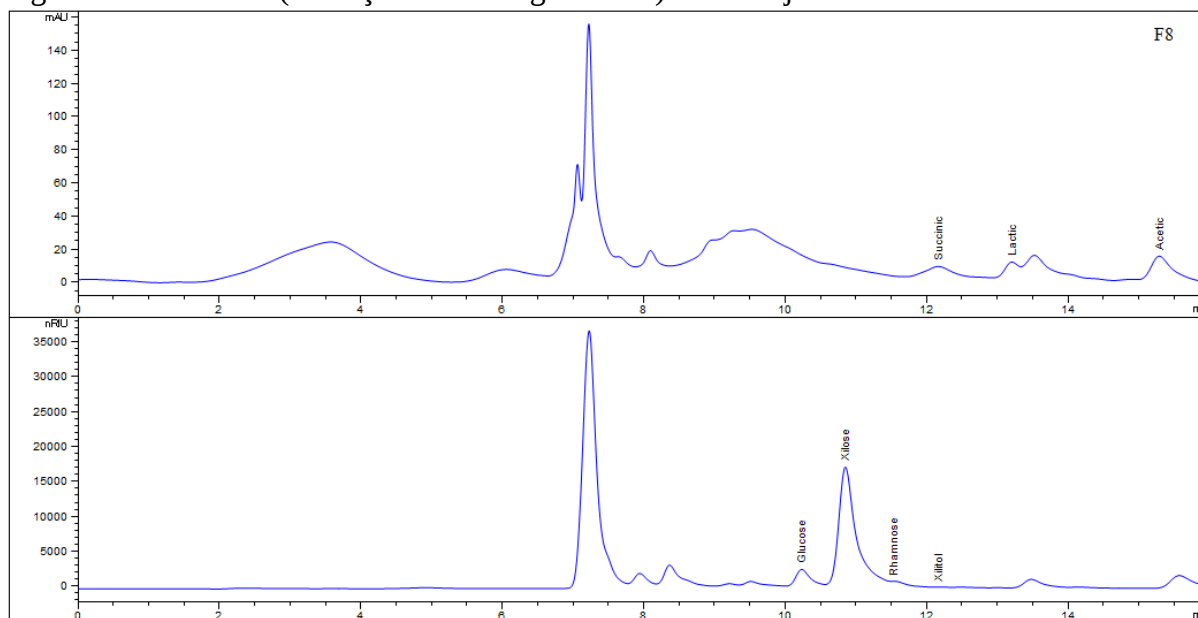
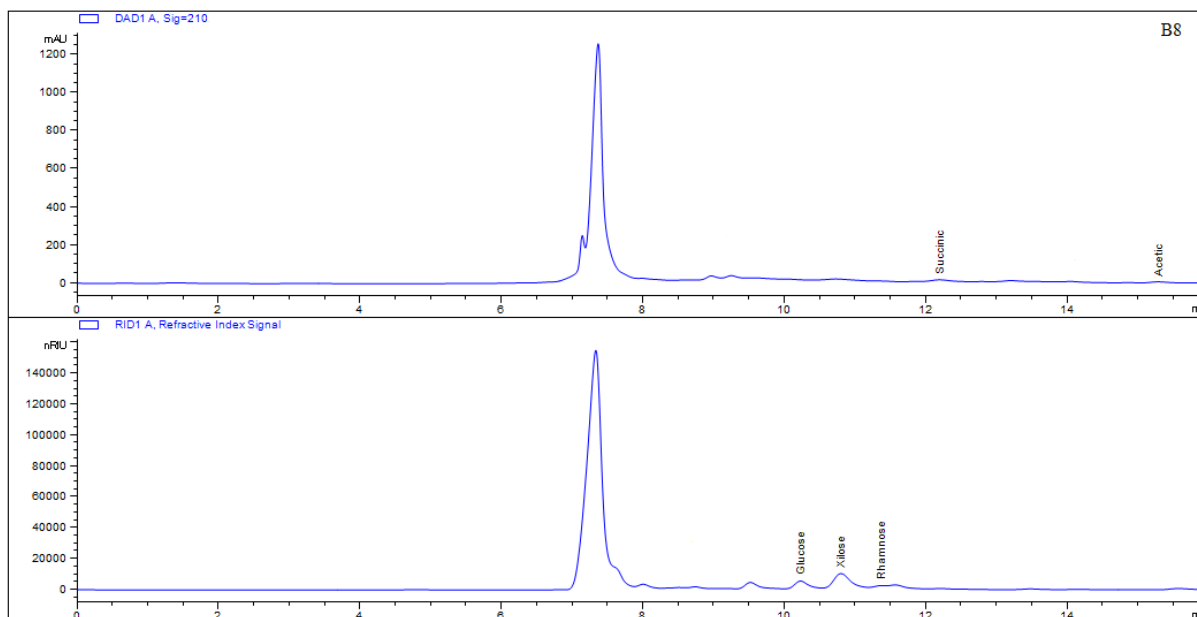


Figura 25 – Cromatograma do ensaio 8 do planejamento fatorial do bagaço de sisal



Os resultados experimentais obtidos foram analisados estatisticamente por Análise de Variância (ANOVA) e análise de regressão linear para definir as melhores condições de tratamento ácido para a solubilização de pentoses e remoção da hemicelulose da estrutura, utilizando o programa Statística. Na Tabela 12 a seguir estão descritas as equações que reproduzem a concentração de xilose e glicose previstas pela modelo em função das variáveis codificadas. O modelo parametrizado que contém apenas os termos estatisticamente significativos a 95% de confiança e os respectivos coeficientes de determinação (R^2) e os valores do teste F.

Tabela 12 – Modelos de regressão linear para a variável resposta xilose e glicose

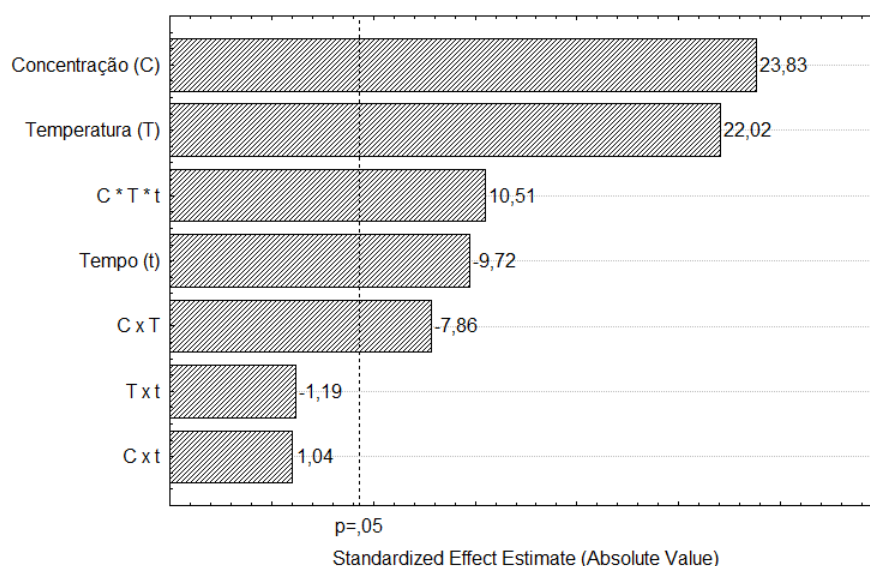
Componente	Modelo de regressão	R^2	Teste F
Fibra de sisal	Xilose = $9,85 + 3,60 C + 3,33 T - 1,46 t - 1,18 TC + 1,59 CTt$	90,60	1,91
	Glicose = $2,59 + 0,88C + 0,85T + 0,44CT + 0,23Tt + 0,36CTt$	91,40	2,10
Bagaço de sisal	Xilose = $1,47 + 0,77C + 0,96T + 0,49CT$	96,41	14,81
	Glicose = $1,84 + 0,35C + 0,39T + 0,32CT$	97,20	18,64

C = Concentração de H_2SO_4 ; T = Temperatura; t = Tempo; Teste F = $F_{calculado}/F_{tabelado}$

De acordo com as equações apresentadas na Tabela 12 os modelos lineares da fibra e bagaço de sisal são estatisticamente significativos para xilose e glicose por apresentarem a razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ maior que 1 (XAVIER, 2018). Para a fibra de sisal as três variáveis de entrada contribuíram significativamente para a remoção de xilose e glicose, já para o bagaço de sisal apenas temperatura e concentração de ácido foram significativas para remoção de xilose e glicose.

O gráfico de pareto é muito utilizado para representar a significância de parâmetros e suas interações em projetos experimentais. Na Figura 26 as barras horizontais exibem a importância dos fatores (variáveis de entrada) para o designer experimental proposto em ordem decrescente. De modo que qualquer parâmetro que cruze a linha tracejada é considerado significativo de acordo com o nível de confiança adotado, que neste caso é 95% ou α de 0,05 (FERREIRA, 2017). Ao realizar a análise estatística dos dados obtidos para a concentração dos açúcares removidos, foram gerados os diagramas de Pareto representados nas figuras abaixo.

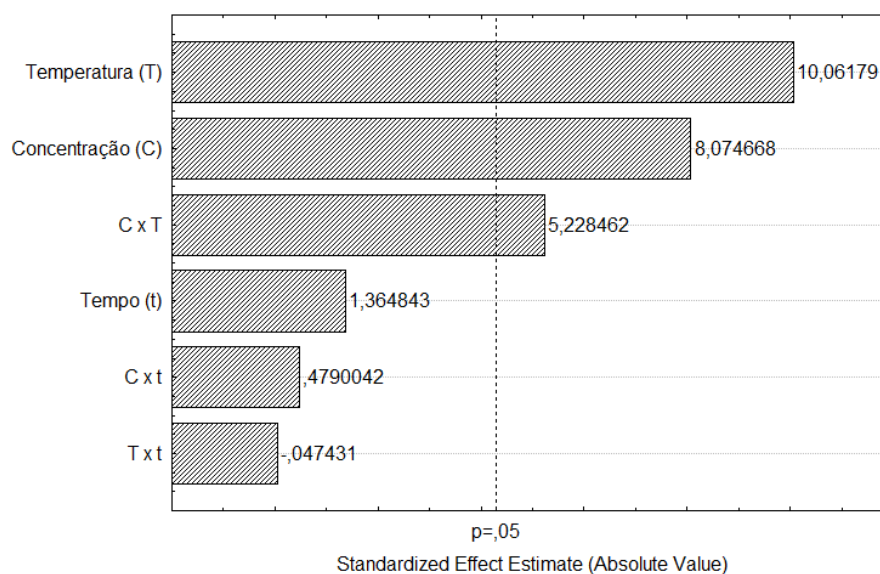
Figura 26 – Diagrama de Pareto da variável concentração de xilose do planejamento fatorial da fibra de sisal



Na Figura 26 observa-se que a concentração de xilose removida da fibra de sisal é afetada por todas as variáveis independentes. O aumento da concentração de ácido e temperatura resulta no aumento de xilose solubilizada, porém o sinal negativo nos efeitos indica que quanto menor o tempo mais efetivo é o tratamento de remoção de xilose. Outro ponto importante a se destacar é que a interação entre os três parâmetros foi estatisticamente

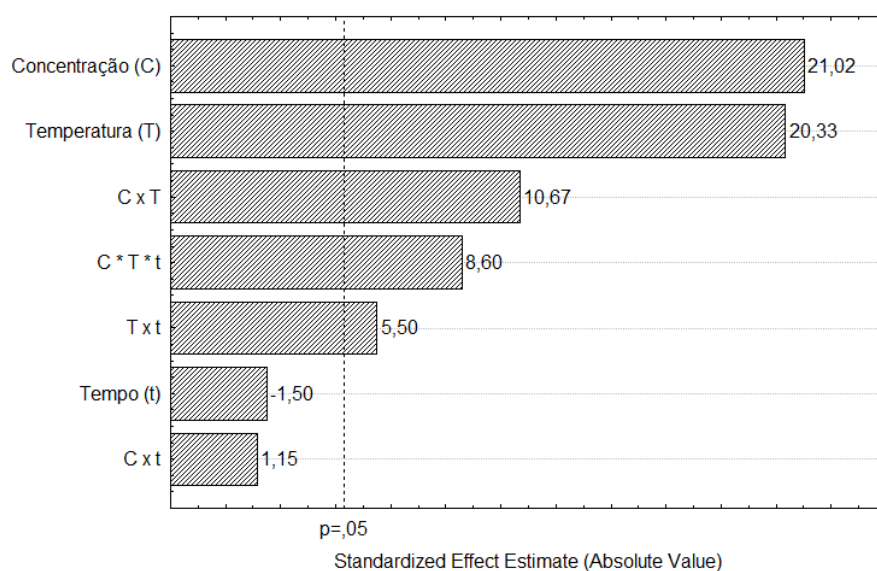
significativa. Das interações de segunda ordem apenas T x C (temperatura x concentração de ácido) foram significativas.

Figura 27 – Diagrama de Pareto para a concentração de xilose removida do bagaço de sisal



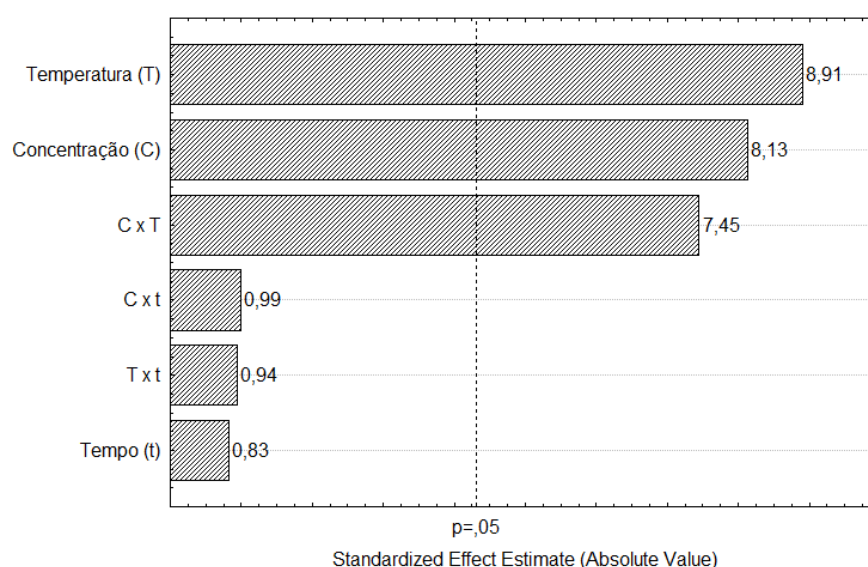
Para o bagaço de sisal na Figura 27 o aumento da remoção de xilose é afetada significativamente pelo aumento da concentração de ácido e temperatura, com um valor positivo para os efeitos. O tempo nesse caso não influenciou significativamente a remoção de xilose. Analisando as interações entre as variáveis observa-se que somente a interação entre concentração e temperatura foram estatisticamente expressivas.

Figura 28 – Diagrama de Pareto para a concentração de glicose removida da fibra de sisal



Analisando a Figura 28 verificou-se que o efeito principal do tempo, bem como a interação entre concentração e tempo não foram significativos sobre a resposta concentração de glicose removida para a fibra de sisal. As demais variáveis e interações foram significativas, incluindo a interação entre os três parâmetros principais, concentração, temperatura e tempo. Fato este, semelhante ao resultado obtido para a resposta concentração de xilose removida da fibra de sisal. O sinal positivo do efeito dessa interação indica que o aumento dos níveis das três variáveis de entrada aumenta a remoção de glicose para a fibra de sisal

Figura 29 – Diagrama de Pareto para a concentração de glicose removida do bagaço de sisal



Observa-se que na Figura 29 que assim como ocorrido para a xilose, a concentração de glicose removida pelo tratamento ácido no bagaço de sisal apenas concentração de ácido e temperatura foram significativas, assim como a sua respectiva interação. As outras variáveis e interações estudadas não apresentaram efeitos significativos sobre a resposta concentração de glicose removida.

Baseados nos dados anteriores é possível afirmar que ambos os modelos experimentais são estatisticamente significativos. São exibidas nas Tabelas 13 a 16 as análises de variância (ANOVA) utilizadas para verificar a significância estatística dos modelos empíricos das variáveis xilose e glicose.

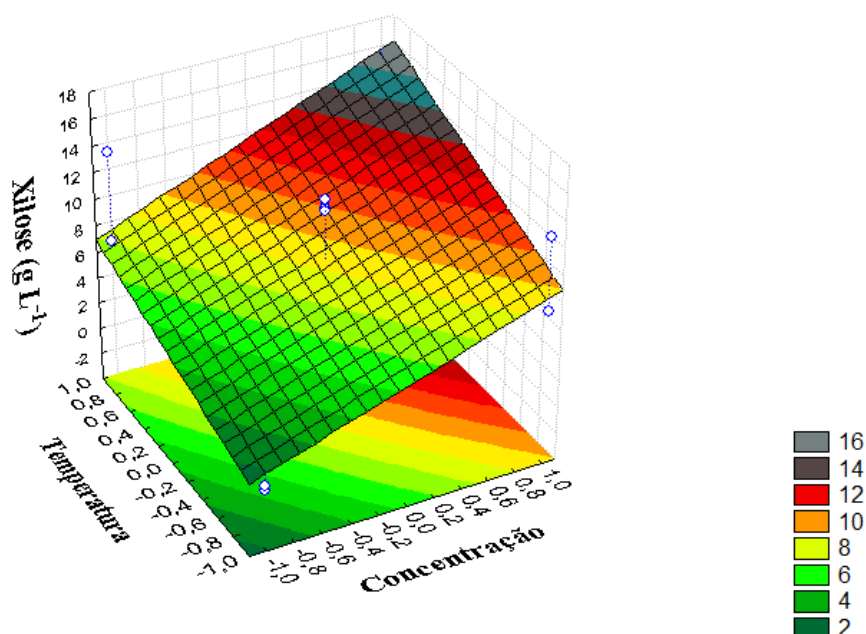
Tabela 13 – ANOVA para a resposta concentração de xilose no licor da fibra de sisal

Fontes de Variação	GL	SQ	QM	Teste F
Regressão	5	241,4153	48,28306	1,91
Resíduos	5	25,0194	5,0033	
Falta de Ajuste	3	24,6405	8,2168	
Erro Puro	2	0,3659	0,1830	
Total	10	266,4347		
%R ²		90,60		
			$F_{\text{tab}} = 5,05$	$F_{\text{cal}} = 9,65$

GL - Grau de liberdade; SQ - Soma dos quadrados; QM – Média quadrática dos desvios;
Teste F – ($F_{\text{cal}} / F_{\text{tab}}$)

A Tabela 13 exibe a análise de variância (ANOVA) para a resposta concentração de xilose removida pelo tratamento ácido na fibra de sisal, considerando somente os parâmetros que foram significativos. De acordo com o valor do teste F, onde o $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$ o modelo é estatisticamente significativo, para um nível de confiança de 95% e coeficiente de determinação de 90,60%. Segundo Medeiros et al. (2018) quando o $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$, ou seja, sua razão é maior que 1, a hipótese nula é rejeitada e o modelo é significativo. Dessa forma, é possível gerar a superfície de resposta do modelo matemático para o experimento proposto, Figura 30.

Figura 30 – Superfície de resposta para a concentração de xilose solubilizada da fibra de sisal



Analisando a superfície de resposta gerada em relação aos efeitos das variáveis de entrada temperatura e concentração de ácido, observa-se que fixando o tempo no nível +1 (60 minutos) há uma região que minimiza a concentração de xilose, quando é utilizado os níveis -

1 de temperatura e -1 de concentração de ácido. É possível inferir que a contração de xilose removida é máxima, no intervalo estudado, quando a concentração de ácido e temperatura são máximas.

Na Tabela 14 está descrita a análise de variância para a concentração de glicose removida da fibra de sisal, considerando apenas os termos significativos. O modelo apresentou um coeficiente de determinação de 91,40% e a razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ igual a 2,10, sendo considerado estatisticamente significativo com 95% de confiança.

Tabela 14 – ANOVA para a resposta concentração de Glicose da fibra de sisal

Fontes de Variação	GL	SQ	QM	Teste F
Regressão	5	15,17741	3,035482	2,10
Resíduos	5	1,42790	0,285580	
Falta de Ajuste	3	1,39963	0,46654	
Erro Puro	2	0,02827	0,014134	
Total	10	16,60531		
%R ²		91,40		

$F_{\text{tab}} = 5,05$

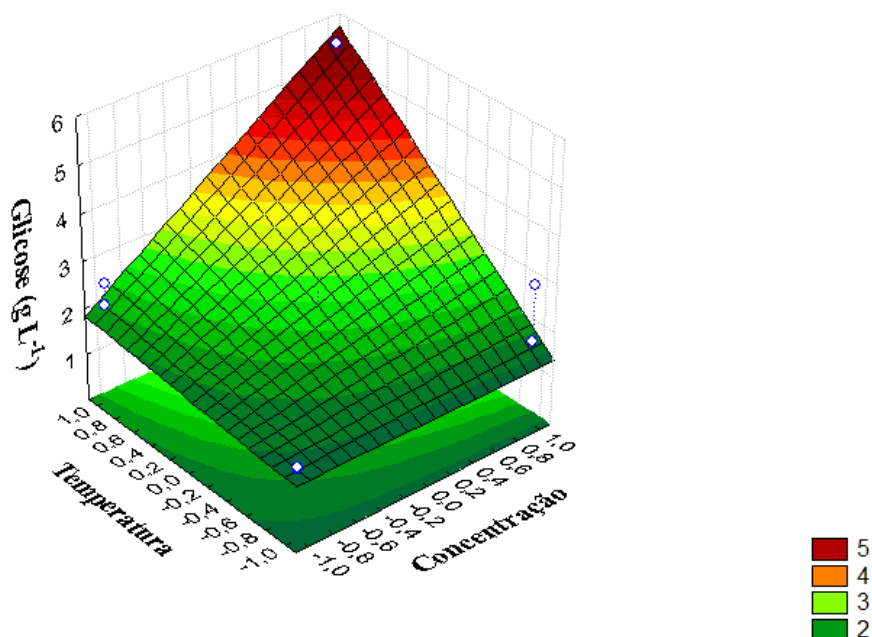
$F_{\text{cal}} = 10,63$

GL - Grau de liberdade; SQ - Soma dos quadrados; QM – Média quadrática dos desvios;

Teste F – ($F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$)

O modelo sendo significativo é possível gerar a superfície de resposta em relação as variáveis de entrada que foram significativas, concentração de ácido e temperatura, Figura 31.

Figura 31 – Superfície de resposta para a concentração de glicose solubilizada da fibra de sisal



Verifica-se na Figura 31 que fixando o tempo no nível +1 (60 minutos), o comportamento do gráfico é semelhante ao da xilose da mesma biomassa. Onde a remoção de glicose da estrutura da fibra de sisal é máxima, quando a concentração e a temperatura são máximas também. Isso nos mostra que o tratamento ácido removeu componentes da região da hemicelulose e que ele atuou de maneira muito semelhante na solubilização da xilose e glicose da matriz polimérica. Visto que a superfície de resposta, variáveis de entrada significativas e coeficiente de determinação foram análogos, retrata-se um comportamento uniforme do pré-tratamento independente do carboidrato hidrolisado (pentose ou hexose), mas da estrutura alvo que foi a hemicelulose da fibra de sisal.

A Tabela 15 apresenta a análise de variância da concentração de xilose removida do bagaço de sisal avaliando somente os parâmetros que foram significativos. O modelo apresentou 96,41% de coeficiente de determinação e razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ igual a 14,81. Indicando que o mesmo é estatisticamente significativo com 95% de confiança. Outro fator importante para se tomar nota é o valor do teste F, onde além de significativo é preditivo, pois sua razão assume valores acima de 5,0 (LIMA, 2014).

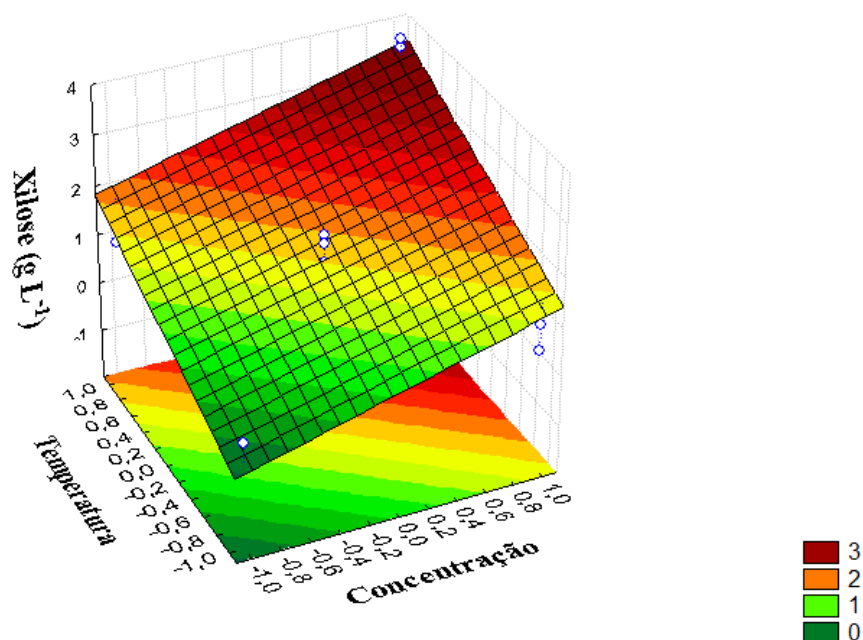
Tabela 15 – ANOVA para a resposta concentração de xilose do bagaço de sisal

Fontes de Variação	GL	SQ	QM	Teste F
Regressão	3	14,53389	4,84463	14,81
Resíduos	7	0,52636	0,075195	
Falta de Ajuste	5	0,38028	0,076056	
Erro Puro	2	0,14608	0,073041	
Total	10	14,67997		
%R ²		96,41		
			F _{tab} = 4,35	F _{cal} = 64,42

GL - Grau de liberdade; SQ - Soma dos quadrados; QM – Média quadrática dos desvios;
Teste F – ($F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$)

A partir confirmação que o modelo é estatisticamente significativo a superfície de resposta foi gerada em função das variáveis de entrada concentração e temperatura, Figura 32, fixando o tempo de reação no nível +1.

Figura 32 – Superfície de resposta para a concentração de xilose solubilizada do bagaço de sisal



De acordo com os dados obtidos no diagrama de Pareto para a concentração de xilose removida o tempo não foi significativo. Na Figura 32 podemos notar que a concentração de xilose removida do bagaço de sisal aumenta conforme a concentração de ácido e temperatura aumentam para a condição máxima do intervalo estudado.

A Tabela 16 apresenta a análise de variância para a concentração de xilose removida do bagaço de sisal analisando apenas os parâmetros significativos. O modelo teve coeficiente de determinação de 97,20% e razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ igual a 18,64, indicando que o mesmo é estatisticamente significativo com 95% de confiança e possui caráter preditivo devido a razão do teste F ter sido superior a 5,0.

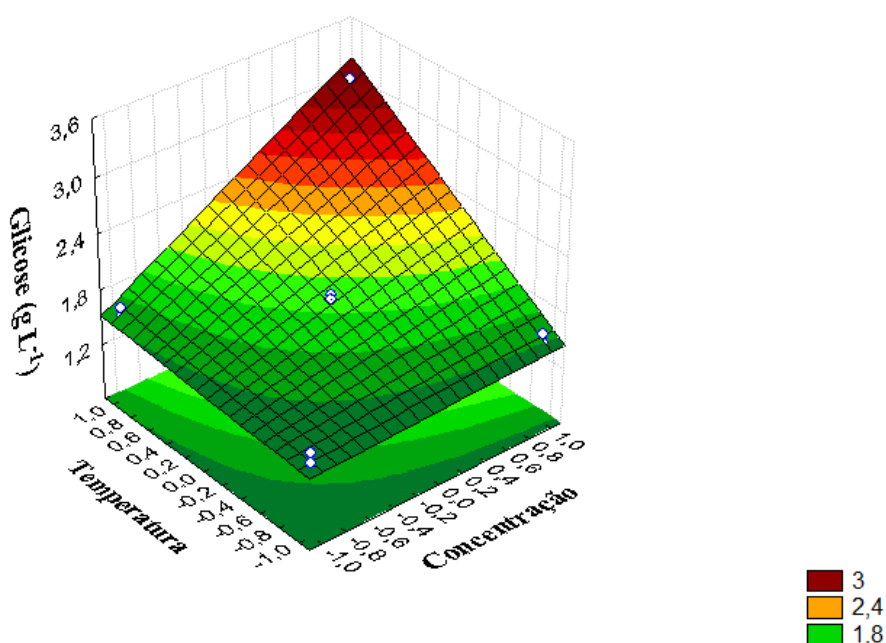
Tabela 16 – ANOVA para a resposta concentração de glicose do bagaço de sisal

Fontes de Variação	GL	SQ	QM	Teste F
Regressão	3	3,030934	1,010311	18,64
Resíduos	7	0,087205	0,012458	
Falta de Ajuste	5	0,057042	0,011408	
Erro Puro	2	0,030163	0,015082	
Total	10	3,118139		
%R ²		97,20		
			F _{tab} = 4,35	F _{cal} = 81,10

GL - Grau de liberdade; SQ - Soma dos quadrados; QM – Média quadrática dos desvios;
Teste F – ($F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$)

O comportamento da superfície de resposta gerada para a concentração de glicose removida do bagaço de sisal, Figura 33, é similar as características da superfície de resposta para a remoção de xilose do bagaço de sisal onde a concentração de glicose é máxima quando temperatura e concentração de ácido estão no nível +1 do planejamento. O mesmo caso que ocorreu para a fibra acontece aqui com o bagaço onde o tratamento ácido teve resultados estatísticos semelhantes para a solubilização de xilose e glicose, apesar de apresentarem concentrações reais nos melhores ensaios bem distintas.

Figura 33 – Superfície de resposta para a concentração de glicose solubilizada do bagaço de sisal



A partir na análise estatística descrita acima concluiu-se que para a fibra de sisal as variáveis concentração de ácido, temperatura e tempo foram estatisticamente significativas e o modelo empírico parametrizado determinado. A melhor condição de remoção de xilose e glicose foi o ensaio 8 (Concentração de 3%; Temperatura 120 °C; Tempo 60 minutos) que hidrolisou 14,79 g.L⁻¹ de xilose e 5,55 g.L⁻¹ de glicose, onde as interações entre as três variáveis de entrada foram significativas, de forma que quando o efeito das variáveis se desloca para o nível máximo, aumenta a remoção de açúcares e consequentemente da hemicelulose.

Para o planejamento fatorial do bagaço de sisal apenas as variáveis concentração de ácido e temperatura foram significativas conforme grau de confiança adotado, o tempo não foi um fator decisivo estatisticamente. Dessa forma o modelo empírico para xilose e glicose foi

determinado levando em consideração apenas os parâmetros significativos. De acordo com a análise dos efeitos expostos no diagrama de Pareto e na matriz experimental, a condição 8 foi o melhor ensaio para hidrolisar os açúcares presentes na hemicelulose, onde hidrolisou $3,71 \text{ g.L}^{-1}$ de xilose e $3,04 \text{ g.L}^{-1}$ de glicose. O tratamento ácido aplicado pode ser considerado eficaz sob outras vertentes, por exemplo, ele conseguiu solubilizar os carboidratos presentes na estrutura da hemicelulose, mas não produziu teores significativos de ácido acético em ambas as biomassas. O ácido acético é um inibidor fermentativo que inviabiliza muitas aplicações desse hidrolisado na indústria de biocombustíveis (RAO, 2016).

Os valores da concentração de xilose removida nas melhores condições da fibra de sisal neste trabalho são similares ao descrito por Lima et al. (2013) que durante a hidrólise com ácido sulfúrico em amostras de fibra de sisal obtiveram concentrações de $12,4 \text{ g.L}^{-1}$ de xilose e usando o bagaço de sisal como fonte de carboidratos obtiveram uma concentração de $1,1 \text{ g.L}^{-1}$ de xilose, em condições experimentais similares ao do presente trabalho, temperatura de 120°C e 80 minutos de reação. Medeiros et al. (2018) trabalhando na otimização da hidrólise ácida com a fibra de sisal obtiveram concentrações de xilose de 16 g.L^{-1} , porém utilizando temperatura acima de 150°C e concentrações de ácido sulfúrico superiores. O presente trabalho obteve concentrações bem próximas utilizando uma faixa de temperatura mais branda (120°C) e concentrações de ácido sulfúrico menores (3%). Quando comparada com outras biomassas vemos o sisal como sendo uma fonte mais vantajosa de carboidratos, Miyamoto et al. (2018) utilizando o pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído no bagaço de cana de açúcar obtiveram concentrações de $4,74 \text{ g.L}^{-1}$ de xilose e $4,54 \text{ g.L}^{-1}$ de glicose. Misra et al. (2013) trabalhando com pré-tratamento ácido em espigas de milho produziram concentrações de xilose $16,36 \text{ g.L}^{-1}$ de xilose. Nesses dois casos o pré-tratamento ácido na fibra de sisal apresentou concentrações satisfatórias de açúcares removidos, já o bagaço de sisal proporcionou concentrações inferiores comparada a outras biomassas, porém seu teor inicial de hemicelulose era inferior em ambos os casos.

Segundo Candido et al. (2016), a partir das concentrações de xilose, glicose e ácido acético obtidas por cromatografia (CLAE) é possível averiguar o teor percentual de hemicelulose removida pelo pré-tratamento com ácido diluído. Examinando as concentrações de açúcares contido nos licores da fibra e bagaço do sisal foi possível constatar que cerca de 41,50% da hemicelulose foi removida com o tratamento ácido na fibra de sisal. O bagaço de sisal apresentou índices de remoção de 16,63% da fração hemicelulósica. Após a averiguação dos licores hidrolisados o material sólido resultante após o pré-tratamento ácido foi analisado.

Nas Tabelas 17 e 18 apresentam os resultados de percentual de perda de massa em cada reação do pré-tratamento estudado.

Tabela 17 – Valores da perda de massa nos ensaios do planejamento fatorial da fibra de sisal

Experimento	Concentração Ácido (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	% massa removida
1	1	90	30	20,68
2	3	90	30	27,79
3	1	120	30	40,38
4	3	120	30	43,12
5	1	90	60	23,28
6	3	90	60	31,52
7	1	120	60	42,28
8	3	120	60	44,98
9	2	105	45	33,09
10	2	105	45	33,50
11	2	105	45	33,78

Tabela 18 – Valores da perda de massa nos ensaios do planejamento fatorial do bagaço de sisal

Experimento	Concentração Ácido (%)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	% massa removida
1	1	90	30	28,37
2	3	90	30	31,89
3	1	120	30	34,96
4	3	120	30	41,61
5	1	90	60	27,74
6	3	90	60	32,97
7	1	120	60	37,04
8	3	120	60	44,44
9	2	105	45	35,61
10	2	105	45	34,77
11	2	105	45	33,82

Em ambas as tabelas é possível constatar que o percentual de massa removida da fração sólida da fibra e bagaço de sisal foi máximo na condição experimental 8 (concentração de H_2SO_4 de 3%; temperatura de 120°C e tempo 60 minutos). Resultado vai de encontro com o apresentado anteriormente para o licor hidrolisado, onde a mesma condição experimental foi a mais efetiva e estatisticamente significativa. Dessa forma, o ensaio experimental 8 produziu o licor que continha a maior concentração de açúcares removidos para fibra e bagaço de sisal, além de ter sido a condição que proveu a maior remoção de massa da estrutura.

Segundo os dados apresentados na análise do licor hidrolisado da fibra de sisal, o pré-tratamento ácido removeu cerca de 41,50% da fração hemicelulósica, onde a perda de massa total de massa amostra foi de 44,98% em sua condição ótima, indicando que além da fração hemicelulósica o pré-tratamento removeu componentes de outras estruturas lignocelulósicas. O mesmo caso aconteceu para o bagaço de sisal, onde a remoção da fração hemicelulósica foi inferior a perda total de massa da estrutura ao realizar o pré-tratamento. A fim de verificar a influência do pré-tratamento ácido no material sólido, a composição lignocelulósica de cada condição experimental foi determinada e os valores estão expostos nas Tabelas 19 e 20.

Tabela 19 – Composição lignocelulósica da fração sólida da fibra de sisal após o pré-tratamento ácido

Componentes Ensaio	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)
1	25,98	44,35 ± 0,63	15,84 ± 1,01
2	17,78	47,13 ± 0,51	16,79 ± 0,38
3	24,07	48,48 ± 1,20	12,85 ± 1,15
4	26,68	48,27 ± 1,28	11,62 ± 0,39
5	24,92	43,24 ± 0,54	16,05 ± 1,09
6	19,98	48,42 ± 1,03	13,67 ± 0,60
7	21,03	52,84 ± 1,15	11,40 ± 0,17
8	16,64	58,37 ± 0,62	10,70 ± 1,02
9	20,06	51,62 ± 1,26	13,13 ± 0,76

Analisando o material sólido após o tratamento ácido da fibra de sisal na Tabela 19, observa-se que a condição experimental 8 removeu o maior percentual de hemicelulose da amostra, cerca de 47% do percentual inicial. O resultado do experimento 9 diz respeito a média dos ensaios 9, 10 e 11 do planejamento experimental, onde seus parâmetros experimentais eram os mesmos e seus valores foram agrupados. Observa-se que para os ensaios 1 e 2 os valores de sua composição pouco variaram em relação aos parâmetros iniciais, onde as variáveis de entrada do planejamento fatorial em seus níveis mínimos não alteraram a composição lignocelulósica drasticamente. Os valores experimentais obtidos para a composição do material sólido corroboram os dados encontrados para a composição do licor e o percentual de perda de massa. Confrontando o resultado teórico do percentual de componentes da hemicelulose contida no licor do experimento 8 vemos que os teores reais da hemicelulose que foram removidos do material sólido são similares, dos 31,20% iniciais de hemicelulose o pré-tratamento removeu 14,56%, enquanto o valor teórico de componentes da hemicelulose contida no licor é de 13,90%. Isso indica que todos os componentes hidrolisados da hemicelulose estão contidos no licor, sem que os açúcares sofressem degradação causada por fatores de temperatura ou concentração de ácido utilizada (ALBUQUERQUE, 2015).

Tabela 20 – Composição lignocelulósica da fração sólida do bagaço de sisal após o pré-tratamento ácido

Componentes	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)
Ensaios			
1	21,17	41,01 ± 1,50	11,22 ± 1,07
2	21,48	41,61 ± 0,42	12,43 ± 0,59
3	18,07	49,34 ± 0,46	14,29 ± 1,06
4	17,12	51,52 ± 0,80	15,48 ± 0,91
5	21,03	42,41 ± 0,69	11,17 ± 0,89
6	18,16	42,72 ± 0,68	12,70 ± 0,46
7	17,45	48,96 ± 0,96	12,47 ± 0,58
8	14,89	51,98 ± 0,81	19,46 ± 0,45
9	16,64	47,92 ± 0,33	15,69 ± 0,29

Na Tabela 20 para a composição do bagaço de sisal o comportamento da biomassa seguiu o padrão apresentado pela fibra, onde o tratamento que removeu a maior quantidade de hemicelulose da estrutura foi o ensaio 8. Nele observa-se que o teor de hemicelulose diminui para 14,89% e uma remoção de cerca de 6% do valor inicial onde o valor teórico obtido para o licor foi de 4% de componentes da hemicelulose presente. Nesse caso é possível constatar que além da fração hemicelulósica, o tratamento ácido interagiu com outros componentes quando comparamos com o percentual total de perda de massa. Podemos destacar componentes da lignina como o ácido levulínico e compostos aromáticos, além de pectina proveniente da porção de extrativos da biomassa que a literatura cita como possíveis subprodutos do tratamento ácido. Infelizmente os ácidos e compostos fenólicos da lignina que geralmente são solubilizados em menor quantidade pelo tratamento ácido não foram possíveis de serem detectados pelo método de cromatografia utilizado. O pré-tratamento ácido da biomassa bruta também resulta na formação de sais ácidos (sulfato de potássio, bissulfato de sódio e bissulfato de magnésio em ácido sulfúrico como reagente ácido), sendo que o teor inicial de cinzas do bagaço de sisal foi de cerca de 10% e reduziu para 2% pós-tratamento (ACOSTA, 2018).

Examinando os percentuais de celulose e lignina observa-se um aumento no teor de celulose para 58% na fibra de sisal e 51,98% para o bagaço, indicando que no ensaio 8 o material resultante encontra-se com a celulose mais exposta e sem ter sofrido hidrólise por parte do ataque ácido, além de resultados similares da composição inicial para a lignina. A concentração de glicose apresentada no licor hidrolisado é possivelmente proveniente da estrutura da hemicelulose e da parte mais amorfa da celulose (HAGHIGHI MOOD et al., 2013). O pré-tratamento ácido diluído ajuda a aumentar a porcentagem de celulose nas matérias-primas. Trabalhos envolvendo o pré-tratamento de eucalipto por H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} a 150 °C, que após o seu uso a madeira pré-tratada possui um teor de celulose de 63,8%, cerca de 1,4 vezes maior que o original em eucalipto. A efetividade do pré-tratamento pode ser avaliada pela remoção de componentes da hemicelulose e lignina além de melhorar a acessibilidade superficial a celulose (KANG; FU; ZHANG, 2018).

A principal vantagem da hidrólise ácida é que os ácidos podem penetrar na lignina sem qualquer pré-tratamento preliminar de biomassa, assim, reduzindo os polímeros da hemicelulose para formar moléculas individuais de açúcar. A lignina é a principal barreira para a obtenção da celulose, o uso do tratamento ácido para remoção da hemicelulose quebra a matriz lignocelulósica e deixa a lignina mais vulnerável para o processo de deslignificação, visto que a remoção da lignina pelo tratamento ácido assume baixos valores. O uso do pré-tratamento

antes da deslignificação pode resultar em uma celulose mais pura ao final dos processos. A análise de composição mostra que o tratamento com ácido diluído é mais seletivo que outros tipos de tratamento, como, por exemplo, o processo Kraft que remove componentes da lignina e hemicelulose, porém deteriora a cristalinidade da celulose na matriz.

Nas amostras de fibra e bagaço a hemicelulose está em menor quantidade em comparação ao percentual de celulose, cerca de 20%. Mas a reação do ácido com a biomassa a hemicelulose tem a maior probabilidade de ser hidrolisada e formar monossacarídeos em comparação com a celulose devido à sua estrutura ramificada e amorfa. A celulose possui característica cristalina, suas ligações intra e intermoleculares são mais estáveis além da existência da lignina para proteger o complexo da celulose. Sob condições diluídas de hidrólise ácida, a taxa de decomposição dos monossacarídeos tem a seguinte ordem: xilose> arabinose> manose> galactose> glicose. Dessa forma, ao analisar a composição destacada nas tabelas em conjunto com os dados da cromatografia é possível relatar que o tratamento ácido interagiu principalmente com a fração hemicelulósica, aumentou o teor de celulose, além de modificar a estrutura da lignina para a etapa subsequente (BHOWMICK; SARMAH; SEN, 2018).

As condições experimentais utilizadas nesse tratamento também foram abordadas por outros pesquisadores de forma semelhante. Láinez et al. (2018) realizaram o estudo cinético do tratamento com ácido diluído a 4% em uma espécie de Agave mexicano e constataram que em temperaturas brandas os tempos reacionais acima de 60 minutos surtem um efeito negativo na solubilização da hemicelulose. Nessas condições ocorreu a remoção de aproximadamente 60% da fração hemicelulósica da estrutura. Ren et al. (2016) sugerem que em pré-tratamentos com ácido diluído em palha de milho, que a partir de 5% de concentração de ácido sulfúrico o índice de recuperação de carboidratos da estrutura começa a decrescer, formando compostos como HMF, furfural dentre outros. Devido à imensa complexidade da matriz lignocelulósica, é altamente improvável que o pré-tratamento com ácido diluído seja capaz de quebrar todas as ligações polissacarídeo-lignina, assim, é esperado que nem todos os açúcares monoméricos possam ser recuperados. Portanto, as condições de operação do pré-tratamento ácido diluído devem ser otimizadas para obter o máximo rendimento de recuperação de açúcar monomérico em cada caso específico, ou seja, para cada tipo de biomassa.

Ao final do pré-tratamento ácido foi possível constatar que das condições estudadas para o planejamento experimental o ensaio 8 com 3% de ácido sulfúrico, 60 minutos reação e temperatura de 120 °C foi a condição mais eficaz de remoção da fração hemicelulósica da fibra

e bagaço de sisal. Essa afirmação foi ratificada pela análise estatística dos resultados das concentrações dos componentes detectados por cromatografia (CLAE) para os licores hidrolisados, e análise dos sólidos pós-tratados através de sua composição lignocelulósica e percentual de perda de massa, onde o pré-tratamento removeu 42% da hemicelulose da fibra de sisal e cerca de 30% do bagaço.

4.2.2 Deslignificação Alcalina

A melhor condição do tratamento ácido passou por um processo de deslignificação para obtenção da celulose. As condições experimentais e os resultados da caracterização estão demonstrados na Tabelas 21 e 22.

Tabela 21 – Número Kappa, teor de lignina e percentual de massa removida pelo tratamento alcalino na fibra de sisal

Experimento	Concentração de NaOH (m/v)	Tempo (min)	% massa removida	Kappa	Lignina de Klasson
1 (F1B)	2,5%	60	34,12	27,95	9,25
2 (F2B)	2,5%	30	38,99	26,63	7,12
3 (F3B)	5%	60	33,79	31,41	9,89
4 (F4B)	5%	30	35,93	27,12	8,75

Analisando a Tabela 21 para amostras de fibra de sisal foi possível observar que as condições experimentais com menor tempo de tratamento foram as que obtiveram menor concentração de lignina e menor valor de número kappa. O número kappa é um valor experimental que determina o percentual de componentes diferente de celulose presentes na amostra. As condições que apresentaram maiores índice de perda de massa foram as mesmas que exibiram os menores número kappa e lignina insolúvel ainda presentes nas amostras, as condições F2B e F4B. Dentre elas destaca-se o ensaio F2B que obteve melhores resultados em termos de resíduos ainda presentes na celulose mesmo utilizando concentrações de NaOH menores em comparação a condição F4B.

Tabela 22 – Número Kappa, teor de lignina e percentual de massa removida pelo tratamento alcalino no bagaço de sisal

Experimento	Concentração (m/v)	Tempo (min)	% massa removida	Kappa	Lignina de Klasson
1 (B1B)	2,5%	60	23,91	46,61	8,56
2 (B2B)	2,5%	30	28,01	33,21	5,15
3 (B3B)	5%	60	15,58	35,78	7,35
4 (B4B)	5%	30	16,19	39,42	12,88

O bagaço de sisal de acordo com os dados apresentados na Tabela 22 demonstrou comportamento distinto em relação a fibra de sisal. Apesar da melhor condição de remoção de lignina ser a B2B, onde os parâmetros experimentais foram idênticos a melhor condição da fibra F2B, o tempo não se mostrou decisivo na remoção da lignina. As amostras que apresentaram menor quantidade de lignina residual juntamente com menor número Kappa foram as condições B2B e B3B. Os parâmetros experimentais utilizados nesses ensaios são distintos em concentração e tempo de reação. Portanto, as duas amostras foram selecionadas para passar pelo tratamento de branqueamento e selecionar qual apresentaria menor quantidade de resíduos de outros componentes e uma celulose mais pura, visto que, o pré-tratamento com maior concentração de NaOH e maior tempo pode ter conseguido bons índices de remoção porém pode ter afetado a estrutura cristalina da celulose (HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2018).

Comparando o número Kappa e os teores de lignina insolúvel presentes nas amostras com o percentual de massa removida na estrutura vemos que os dados se complementam, onde as amostras que apresentaram maior perda de massa foram as que proporcionam menor quantidade de impurezas na estrutura da celulose. Porém ao relacionar o número kappa da fibra com o do bagaço de sisal vemos uma pequena diferença. A amostra B2B bagaço de sisal apresentou um teor de lignina insolúvel de 5,15 ao final do tratamento básico, já a fibra de sisal apresentou teores de 7,12 para o ensaio F2B. Quando verificamos os valores do número kappa vemos que o bagaço de sisal apresentou um valor maior que o da fibra, cerca de 6,58 superior, indicando que apesar de apresentar o um menor teor de lignina a amostra ainda apresentava em sua estrutura outros componentes que diminuía a pureza final da celulose obtida. Isso corrobora os dados do pré-tratamento ácido, onde foi constatado que para o bagaço de sisal o índice de remoção foi inferior ao da fibra, resultando em um maior teor de hemicelulose na estrutura da amostra após o tratamento. Apesar do tratamento alcalino remover uma pequena

fração da hemicelulose além da lignina, vemos que na matriz polimérica do bagaço a existência de componentes da hemicelulose e extrativos organosolúveis, e devido a esses fatores temos um número Kappa mais elevado para o bagaço de sisal.

A escolha do tipo de método de deslignificação empregado pode afetar a celulose final obtida, devido a lignina poder ser decomposta em produtos distintos. Em meio alcalino ocorre principalmente com a clivagem das ligações éster da estrutura, resultando na geração de grupos fenólicos livres. Os fragmentos de lignina resultantes são solúveis em água e podem ser facilmente isolados do licor de pasta através de precipitação. A lignina isolada neste método tem uma pureza maior que a obtida pelo processo sulfito e apresenta baixo peso molecular, sendo consideradas as ligninas mais puras porque são livres de enxofre e contêm uma baixa quantidade de impurezas, portanto, essas estruturas de lignina são consideradas as mais próximas da estrutura na forma natural (UPTON; KASKO, 2016).

Ismail et al. (2017) estudando o efeito da concentração de NaOH no pré-tratamento alcalino em diferentes espécies de biomassas constatou que a composição final do resíduo era afetada por concentrações acima de 5% (m/v) de hidróxido de sódio em reações de 60 minutos. Nesse estudo foi constatado que em concentração altas (>5%) o processo de deslignificação era afetado e decrescia o percentual de lignina removida da estrutura. No presente trabalho os índices de remoção de lignina foram de 57,47% para o bagaço e 41,20% para a fibra de sisal nas melhores condições, onde foram utilizadas concentrações de NaOH de 2,5% e menores tempos reacionais. Kim et al (2016) citam que o pré-tratamento alcalino com NaOH apresenta rendimentos que variam entre 50 – 80% de deslignificação, além de remoção de hemicelulose da matriz lignocelulósica. Láinez et al. (2018) trabalhando na deslignificação alcalina da fibra de sisal para produção açúcares fermentáveis utilizou uma concentração de NaOH de 4% (m/v) obtendo resultados que variaram de 6-60% de remoção de lignina. Resultados bem similares aos observados no presente trabalho utilizando o mesmo tipo de biomassa.

4.2.3 Branqueamento químico da celulose

Após os pré-tratamentos ácido e alcalino foi observado a presença de outros componentes além da celulose na estrutura obtida. Dessa forma se fez necessário a utilização do branqueamento das amostras de celulose da fibra e bagaço de sisal para obtenção de uma celulose mais pura e sem a presença interferentes para a modificação química de sua estrutura e posteriormente confecção das membranas. Foram utilizadas as amostras pós tratamento

alcalino F2B da fibra de sisal e as amostras B2 e B3 do bagaço de sisal. Durante este tratamento dois métodos de branqueamento foram avaliados: por clorito de sódio e por peróxido de hidrogênio.

4.2.3.1 Branqueamento com clorito de sódio ($NaClO_2$)

As amostras de fibra e bagaço de sisal passaram por um branqueamento utilizando clorito de sódio e os resultados estão expressos na Tabela 23

Tabela 23 – Percentual de massa removida e número kappa das amostras de fibra e bagaço de sisal branqueadas com clorito de sódio ($NaClO_2$)

Biomassa	Amostra	% de massa removida	Kappa
Fibra de sisal	F2B	18,22	1,30
Bagaço de sisal	B2	13,01	9,94
	B3	8,90	10,20

A técnica empregada para o branqueamento das amostras de celulose tem como principal agente oxidante o clorito de sódio. Ele tem por característica oxidar em meio ácido a lignina presente na amostra. Analisando os dados expostos na Tabela 23 destaca-se a efetividade do tratamento na fibra de sisal. Onde o número kappa ao final do processo foi de 1,30, indicando uma celulose com pureza de aproximadamente 98,7%. Das condições do bagaço de sisal que foram examinadas, observa-se que a amostra B2 obteve um menor número kappa em relação a amostra B3. A diferença entre ambas foi muito pequena, não houve diferença estatística significativa. Dessa forma foi selecionada a amostra B2, que obteve um resultado semelhante e suas condições experimentais utilizaram duas vezes menos reagentes e tempo de reação.

A deslignificação incompleta dos materiais da biomassa confere sombra marrom aos componentes celulósicos. Durante os métodos de pré-tratamento químico e físico-químico, novos cromóforos também são gerados a partir de lignina e hemicelulose. O principal motivo do branqueamento é, assim, remover a lignina não degradada para um melhor acesso aos componentes polissacáridos, a celulose. Nas Figuras 34 e 35 são demonstradas as celuloses isoladas após o branqueamento.

Figura 34 – Mudanças físicas do bagaço de sisal da sua forma natural até isolamento da celulose



Figura 35 – Mudanças físicas da fibra de sisal da sua forma natural até isolamento da celulose



Verifica-se na Figura 35 que a celulose da fibra de sisal por apresentar um número kappa muito pequeno a celulose está mais próxima de sua forma pura e consequentemente adquire uma coloração mais branca. Na Figura 34 a celulose do bagaço de sisal possui uma tonalidade mais amarelada em relação a obtida para a fibra de sisal, fato este confirmado pelo número kappa superior ao da fibra, indicando que mesmo após o branqueamento ainda existe pequenas quantidades de ligninas e outros componentes na estrutura. Apesar de ainda existir outros componentes além de celulose do bagaço do sisal, o valor obtido do seu número kappa após o branqueamento está dentro do padrão encontrado na literatura. Candido et al.(2016), trabalhando na obtenção de membranas derivadas de bagaço de cana de açúcar realizaram o branqueamento das amostras antes de modificar a sua estrutura e na melhor condição do seu trabalho o número kappa foi próximo de 15, dessa forma o bagaço de sisal deste trabalho

apresentou características superiores para remoção de componentes durante as etapas de pré-tratamento.

4.2.3.2 Branqueamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

Como previsto anteriormente as amostras de fibra e bagaço de sisal foram branqueadas com outro agente e utilizando diferentes catalisadores. Os dados das amostras branqueadas com peróxido de hidrogênio estão expostos na Tabela 24.

Tabela 24 – Número kappa e percentuais de perdas de massa nos ensaios de branqueamento com peróxido de hidrogênio para o bagaço de sisal

Exp.	Concentração H_2O_2 (v/v)	Catalisador	% de massa removida	Kappa
1	1,5 %	Tioureia (CH_4N_2S)	12,73	31,98
2	6%	Tioureia (CH_4N_2S)	11,60	25,54
3	12 %	Tioureia (CH_4N_2S)	12,94	25,70
4	1,5 %	Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$)	8,08	27,34
5	6%	Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$)	8,20	23,41
6	12 %	Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$)	10,85	25,47

Das condições experimentais avaliadas é possível constatar na Tabela 24 que o ensaio 5 foi o que apresentou o menor número kappa dentre as condições estudadas, 23,41. Observa-se também que para as concentrações de 1,5% de peróxido de hidrogênio independe do catalisado o valor número kappa é alto, sugerindo baixa remoção de componentes.

O uso de peróxido de hidrogênio é uma das estratégias mais utilizadas para purificar e designificar a biomassa pré-tratada. Como ela não é a base de cloro, diminui os prejuízos ambientes gerados ao branquear amostras de celulose. O peróxido de hidrogênio atua na molécula provocando a desprotonação dos grupos fenólicos presentes na lignina em condições fortemente alcalinas ($pH \geq 12$). Através da formação de uma variedade de espécies aniônicas oxigenadas e de radicais livres os anéis aromáticos e cadeias laterais são convertidos em espécies moleculares simples que são solúveis em meio básico. Os catalisadores sulfato de magnésio e a tioureia tem a função de converter H_2O_2 em radicais $OH^\cdot$. Os radicais formados também podem interagir com os as hidroxilas da celulose remover juntamente com a lignina a celulose mais amorfa (KUMAR, 2017).

Visto isso, é observado que em alguns ensaios o percentual de massa removido foi elevado mas o número kappa foi maior também, como foi o caso dos ensaios 1, 3 e 6. No caso

de experimento 1 a baixa concentração de H_2O_2 utilizada não removeu uma quantidade muito grande de lignina. Já nos ensaios onde concentração de H_2O_2 foi a maior no intervalo estudado, vemos que juntamente com a lignina parte da celulose foi removida para poder aumentar o percentual de massa e o número kappa permanecer com valores próximos a condições iniciais. Dessa forma a melhor condição estudada para o bagaço de sisal foi a que utilizou concentrações intermediária de H_2O_2 , 6%, e utilizando o sulfato de magnésio como catalisador.

Tabela 25 – Número Kappa e percentuais de perdas de massa nos ensaios de branqueamento com peróxido de hidrogênio para a fibra de sisal

Exp.	Concentração H_2O_2 (v/v)	Catalisador	% de massa removida	Kappa
1	1,5 %	Tioureia (CH_4N_2S)	7,68	24,36
2	6%	Tioureia (CH_4N_2S)	12,71	20,84
3	12 %	Tioureia (CH_4N_2S)	14,18	22,50
4	1,5 %	Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$)	6,83	27,12
5	6%	Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$)	9,21	19,24
6	12 %	Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$)	7,47	20,28

Na Tabela 25 é possível verificar comportamento similar ao apresentado pelo bagaço de sisal. Onde a melhor condição em termos de número kappa foi o experimento 5, que foi utilizado sulfato de magnésio como catalisador e concentração de H_2O_2 de 6%. Os maiores valores de número kappa observado foram para as condições com menores percentuais de perda de massa. Essas condições também as mesmas onde foram utilizadas as menores concentrações de H_2O_2 , 1,5%.

Halim e AL-Deyab (2013) estudando o efeito da tioureia sobre o branqueamento de polpa celulósicas observou que a temperatura e o pH foram os principais fatores que afetaram a significância do tratamento. Segundo os mesmos o efeito máximo de branqueamento é alcançado em pH 11 e em temperaturas inferiores a 70 °C. O presente trabalho utilizou em suas reações pH acima de 12, o que pode ter prejudicado a eficiência da tioureia em relação ao sulfato de magnésio. (CORREIA, 2013) verificaram que em concentrações acima de 4% o tratamento com peróxido de hidrogênio em meio básico foi capaz de remover cerca de 60% da lignina presente na amostra de biomassa de caju. Nakanishi et al. (2010) trabalhando com bagaço de cana de açúcar para produção de membranas utilizou o branqueamento com peróxido de hidrogênio catalisado por sulfato de magnésio e conseguiu ao final do processo uma celulose com número kappa próximo de 19. O presente trabalho com a fibra e bagaço de sisal seguiu um

comportamento similar, onde nas melhores condições foi verificado números kappa de 19,24 e 23,41 respectivamente.

Comparando os métodos de branqueamento ficou nítido que as amostras branqueadas com clorito de sódio apresentaram menores valores de lignina residual e número kappa menor que as amostras branqueadas com o peróxido de hidrogênio. O comportamento foi o mesmo para a fibra e o bagaço de sisal, onde a fibra apresentou a celulose de pureza mais elevada em comparação com o bagaço de sisal.

4.2.4 Deslignificação organosolv

Esse método é mais rápido de execução em relação aos outros abordados anteriormente. Ele não necessita de tantas etapas até chegar a celulose, e mais ainda, a celulose obtida na maioria dos casos não precisa passar por uma etapa de branqueamento. As amostras de fibra e bagaço de sisal *in natura* foram pesadas e passaram pelo tratamento organosolv. Os resultados estão expostos na Tabela 26.

Tabela 26 – Tratamento organosolv da fibra e bagaço de sisal

Amostra	% perda de massa	Kappa
Fibra	46,35	2,60
Bagaço	61,04	14,56

Ao analisar o percentual de perda de massa nota-se que o bagaço de sisal apresentou um percentual maior em relação a fibra, o que já era esperado, visto que na composição inicial do bagaço existia uma menor quantidade de celulose e um maior teor de outros componentes como lignina e extrativos. O kappa obtido para a fibra de sisal é muito próximo do resultado da amostra branqueada com clorito de sódio. Para o bagaço de sisal o valor do kappa é superior em relação a amostra branqueada com clorito de sódio. A amostra obtida através do branqueamento com clorito ainda demonstra ser a mais promissora para produção de membranas, porém quando comparamos com as amostras branqueadas com peróxido de hidrogênio, o tratamento organosolv demonstrou ser mais efetiva para remoção de componentes da lignina e demais impurezas.

Para ambas as biomassas o uso da deslignificação pelo o método organosolv apresentou resultados bastante satisfatórios com elevados índices de pureza, ou seja, baixo valor de número kappa, sendo uma alternativa viável para produção de membranas.

Segundo Upton et al. (2016) todos os métodos de isolamento têm o mesmo objetivo, a degradação química da estrutura da lignina polimérica, até que os fragmentos resultantes se tornem solúveis no meio de polpa. O método organosolv se destaca por ser um método mais limpo e que produz moléculas de baixo peso molecular no licor negro resultante.

Outros estudos na literatura comprovam a boa efetividade do método. Ribeiro et al. (2014) no estudo de produção de membranas derivadas de palha de milho utilizaram o método organosolv e conseguiram índices de remoção de aproximadamente 90%. Fato este confirmado por Meireles et al. (2010) conseguiu remoção de 40% da lignina da estrutura de caroço de manga.

Ao comparar o número Kappa obtido para as amostras branqueadas com clorito de sódio e as obtidas com o método organosolv observa-se uma diferença de cerca de 5% para a celulose do bagaço de sisal e 1% para fibra. Desse modo, optou-se pelo método de branqueamento com clorito de sódio para isolamento da celulose antes da acetilação.

4.3 Caracterização da celulose da fibra e bagaço de sisal

Recapitulando as melhores condições estudadas até o presente momento. A celulose recuperada a partir da fibra e bagaço de sisal foram obtidas através das seguintes condições:

- Pré-tratamento ácido: concentração de 3%, temperatura de 120 °C e tempo de 60 minutos;
- Deslignificação alcalina: NaOH 2,5% (m/v), tempo de 30 minutos e temperatura de 120°C;
- Branqueamento químico da polpa celulósica com clorito de sódio;

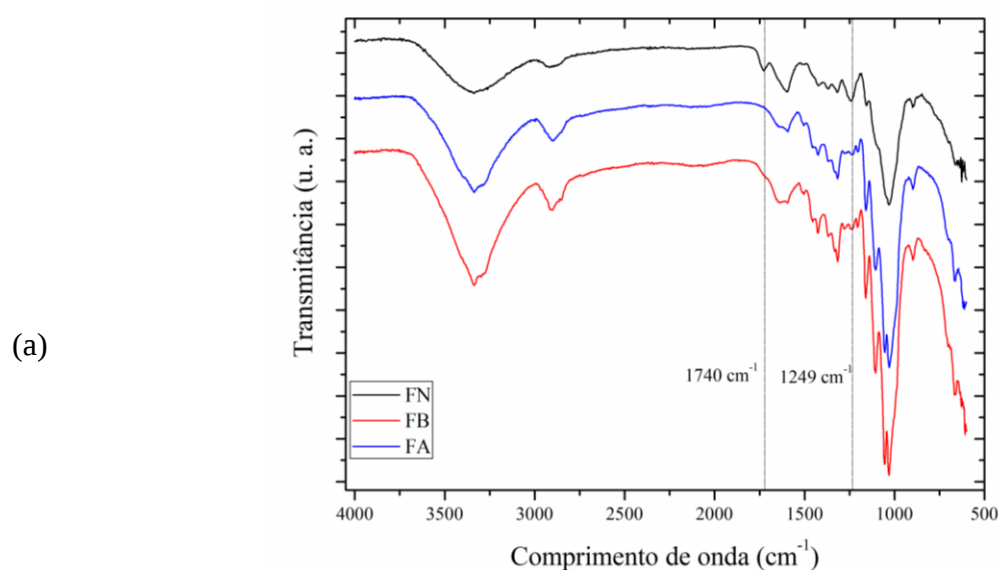
Para confirmar a pureza e efetividade dos pré-tratamentos empregados, as amostras além de sua composição determinadas, tiveram sua estrutura analisada através de DRX e infravermelho.

4.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

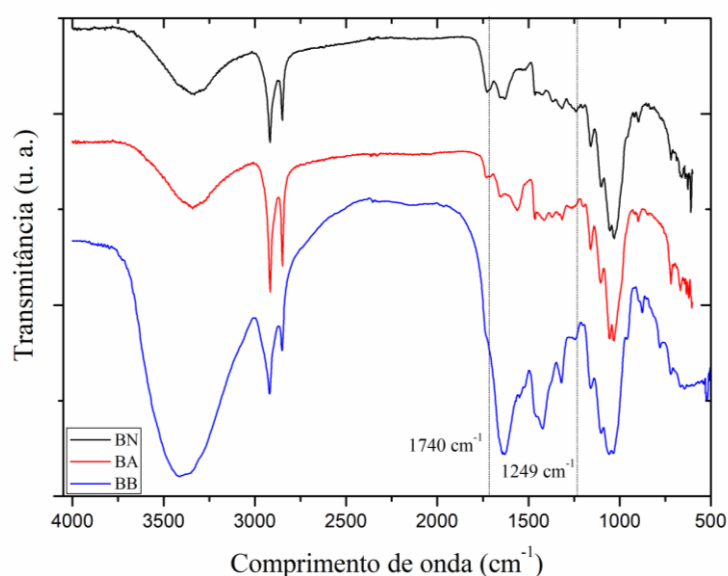
A análise por infravermelho teve o intuito de verificar a efetividade do pré-tratamento observando as variações em determinadas bandas características de cada espécie química que compõe a matriz polimérica. Na Figura 36 são expostos os espectros de infravermelho da fibra de sisal *in natura* (FN), após o pré-tratamento ácido (FA) e a celulose após a deslignificação

alcalina (FB). Para o espectro de todas as amostras, a maior faixa de absorção é em torno de 3340 cm^{-1} foi atribuída à vibração de estiramento de O-H. Na amostra *in natura* destaca-se a banda situada na região de 1740 cm^{-1} , que pode ser atribuída a estiramento de ligações C=O, presentes nas ligações éster e/ou em ácidos carbóxicos da fração hemicelulósica (KABIR, 2013). A hemicelulose é composta principalmente de pentoses, como xilose e arabinose, mas em sua composição apresenta unidades básicas de ácidos urônicos (4-o-metil-glucurônico, ácido galacturônico, e ácido D-glucurônico), além de grupos acetil. As ligações ésteres estão presentes entre a interação de açúcares oxidados ou ácidos urônicos na hemicelulose e entre fenóis na lignina (REN, 2016; (VO; NAVARD, 2016)). A banda em 1249 cm^{-1} é característica de grupos acetil presentes na lignina (ZHAU, 2014). Com decorrer dos tratamentos é observado o desaparecimento dessas respectivas bandas nos espectros de infravermelho da fibra de sisal, sugerindo que os pré-tratamentos empregados provocaram a remoção dos componentes responsáveis por essas bandas. Fato este, também confirmado por Dun et al. (2019) e Fiore et al. (2016), onde ambos trabalhando com fibra de sisal observaram a presença dessas mesmas bandas na amostra *in natura* e após o uso do pré-tratamento básico e ácido, respectivamente, ocorreu o desaparecimento destas bandas e indicação da remoção parcial de componentes da hemicelulose e lignina em suas amostras.

Figura 36 – Infravermelho das amostras de sisal *in natura* e deslignificadas. (a) fibra e (b) bagaço de sisal



(b)



As principais bandas de FTIR e grupos funcionais encontrados em espectros de biomassas lignocelulósica de sisal estão resumidos na Tabela 27.

Tabela 27 – Bandas de transmitância do infravermelho para a fibra de sisal

Atribuição do grupo funcional			Comp. de onda (cm ⁻¹)	Referência
Vibração de estiramento – OH da celulose			3300-3500	Dun et al. (2019)
Estiramentos	simétricos e	assimétricos de grupos CH ₂	2900	Santos et al. (2013)
Estiramento de ligações C=O da hemicelulose			1740	Kabir et al. (2013)
Água adsorvida na fibra, vibração da ligação C=C em moléculas aromáticas na lignina			1645	Zhou; Cheng; Jiang, (2014), Ferreira et al. (2015)
Deformação axial de ligações C-H da celulose cristalina			1430	Zhau et al. (2014)
Vibração de estiramento C-O de grupos acetil na lignina			1249	Fiore et al. (2016)
Vibração de estiramento C-O-C do anel piranose em polissacáridos			1124	Fiore et al. (2016)

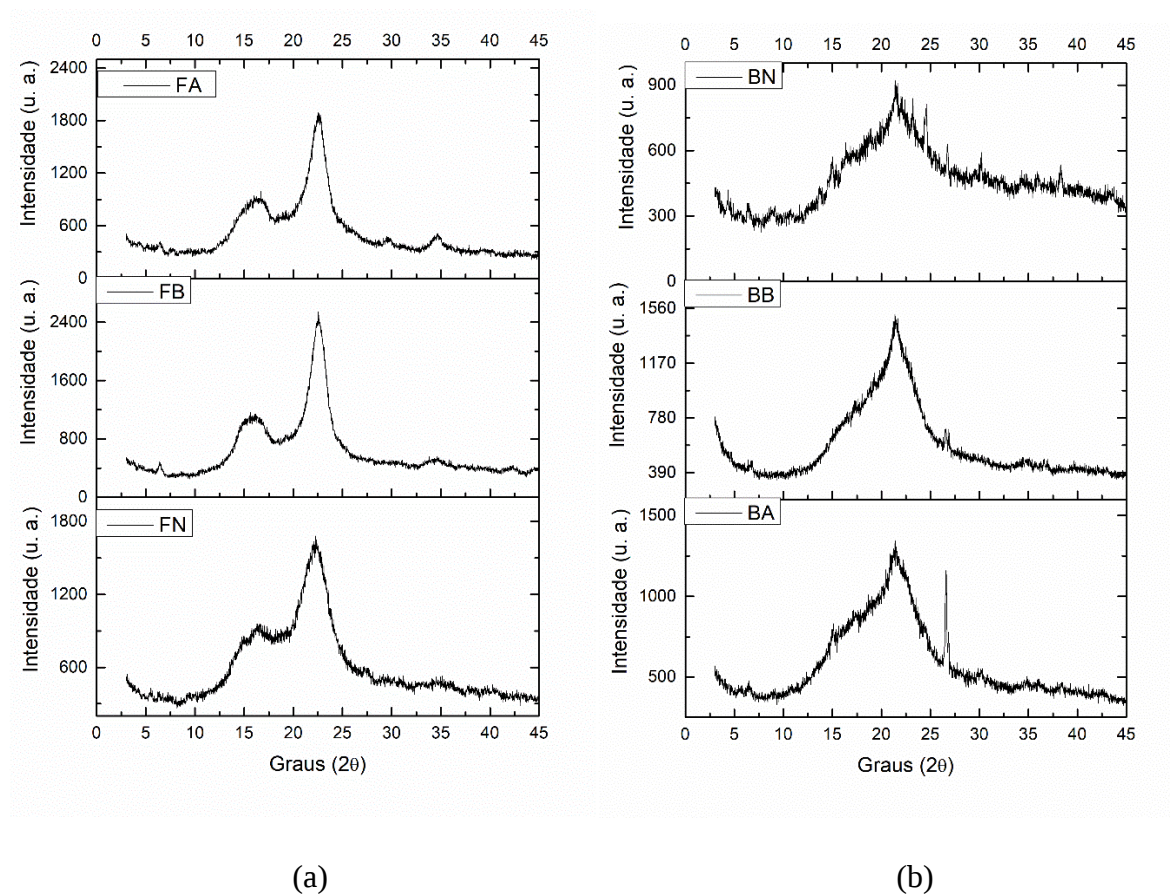
A efetividade dos pré-tratamento empregado para as amostras de bagaço de sisal também foram avaliados. Na Figura 36 está exposto o espectro de infravermelho da amostra de bagaço de sisal *in natura* (BN), após o pré-tratamento ácido (BA) e deslignificado (BB).

O comportamento apresentado pelo bagaço de sisal foi semelhante ao da fibra de sisal. Na amostra *in natura* apresentou a banda características de ligações ésteres da hemicelulose em 1740 cm^{-1} , que após o tratamento ácido ocorreu uma redução na intensidade desta banda. Ao realizar o processo de deslignificação percebe-se o desaparecimento dessa banda, indicando remoção parcial de componentes da hemicelulose. Uma das bandas característica dos grupos acetil da lignina em 1249 cm^{-1} ocorre um declínio na intensidade de transmitância, indicando perdas de componentes dessa região da lignina (WANG, 2018). Corroborando os valores de números kappa apresentados para as amostras deslignificadas. A fibra apresentou um kappa muito pequeno e no espectro da respectiva amostra é observado o desaparecimento das bandas com pico em 1740 e 1249 cm^{-1} e o aumento de intensidade nas regiões características da celulose. Como o kappa para o bagaço foi mais elevado é constatado que na banda referente a lignina ocorreu um declínio de intensidade, indicando que ainda existe teores presentes na estrutura.

4.3.2 Difractometria de Raios-X

As amostras de fibra e bagaço de sisal foram dispostas na granulometria de 150 mesh e realizada a análise de Difração de Raios-X. A mudança na cristalinidade da celulose de amostras de sisal não tratadas e pré-tratadas foi determinada usando a Difração de Raios-X (DRX) e expressa pelo índice de cristalinidade (I_c), na Figura 37 estão os gráficos obtidos para as amostras de fibra e bagaço de sisal. A codificação dos rótulos das amostras seguiu os mesmos parâmetros utilizados nas análises de infravermelho.

Figura 37 – DRX do sisal bruto e após deslignificação. (a) fibra de sisal; (b) bagaço



Os dados de DRX da amostra de sisal não tratada exibiram comportamento típicos da celulose com os picos característicos para biomassas lignocelulósicas em $2\theta = 15-18^\circ$, $22,5^\circ$ e $34,6^\circ$, que correspondem aos planos de difração 101, $10\bar{1}$, 002 e 004, respectivamente (WEN, 2017). Para as amostras de bagaço de sisal não foi possível calcular o índice de cristalinidade devido a não visualização do pico da região de $2\theta = 15-18^\circ$. A medida que ocorre a remoção de componentes amorfos a parte cristalina da amostra (celulose) vai ficando mais exposta e consequentemente alguns picos vão aparecendo, como é o caso do pico situado na região de $34,6^\circ$ nas amostras FA e FB, onde na amostra *in natura* não é possível visualizá-lo nitidamente. O índice de cristalinidade da fibra foi calculado e expresso na Tabela 28.

Tabela 28 – Índice de cristalinidade da fibra de sisal

Amostra	Índice de Cristalinidade
FN	44,89 %
FA	58,50 %

FB	64,53 %
-----------	---------

Observa-se na Figura 37 que à medida que os pré-tratamentos são efetuados a cristalinidade da amostra aumenta, isto é evidenciado pelo aumento na intensidade do pico cristalino situado em aproximadamente $22,5^\circ$ e diminuição dos ruídos causado pelos componentes amorfos. A cristalinidade é um fator importante para sua aplicação para produção de membranas, visto que quanto mais cristalina é amostra maior será sua cadeia polimérica e a membranas obtidas apresentarão melhores propriedades mecânicas, além da evidência da ausência de componentes amorfos na estrutura. O pré-tratamento ácido ou alcalino não alterou a posição das regiões de cristalinidade, indicando que a estrutura cristalina em ambas amostras de sisal não foi alterada significativamente por nenhum dos tratamentos. Comparando o índice de cristalinidade da amostra não tratada (44,89%), com as duas condições pós-tratadas, FA e FB possuíam um I_c maior (58,50% e 64,53%, respectivamente). Esse aumento no índice de cristalinidade pode ser conferido principalmente à remoção de lignina e hemicelulose amorfa durante os processos de pré-tratamento (WANG, 2018). O I_c um pouco maior para a amostra deslignificada FB (64,53%) do que a amostra pré-tratada com ácido FA (58,50%) foi provavelmente devido ao maior conteúdo de celulose na amostra FB.

O índice de cristalinidade para todas as amostras foi calculado e está de acordo com outras pesquisas disponíveis na literatura. Caliar et al. (2017) trabalhando com biomassa de cana de açúcar citam índices de cristalinidade que variam de 50-70%. Mariano et al. (2016) observaram que a fibra de sisal inicialmente apresentava um índice de cristalinidade de 48% e após deslignificação utilizando NaOH 10% (m/v) ocorreu um aumento para 63% causado pela remoção de componentes amorfos. Yang et al. (2018) estudando o resíduos do desfibramento do sisal para hidrólise enzimática observaram índices de cristalinidade para a amostra bruta em torno de 31,29% e que após deslignificação alcalina/ H_2O_2 esse índice aumentou para 45,42%.

4.4 Síntese e caracterização do acetato de celulose

As amostras de celulose obtidas foram acetiladas por meio da acetilação homogênea. O acetato de celulose produzido foi avaliado por ganho de massa, grau de substituição (GS) e infravermelho. Na Tabela 29 a seguir estão dispostas as condições estudadas e os respectivos ganho de massa e grau de substituição.

Tabela 29 – Grau de substituição do acetato de celulose

Biomassa	Tipo de celulose	Tempo de contato (horas)	Temperatura (°C)	% ganho de massa	Grau de substituição
Fibra	CBC	24	25	64,31	2,89
	CBC	24	55	9,53	2,08
	COS	24	25	50,77	2,71
Bagaço	CBC	24	25	25,83	2,58
	CBC	24	55	16,96	1,66
	COS	24	25	19,47	2,16

CBC: Celulose branqueada com clorito de sódio; COS: celulose organosolv;

Foram realizados estudos preliminares e constatado que em tempos superiores a 24 horas não ocorria formação de triacetato de celulose, nesses casos ocorreu a formação de diacetato de celulose para a fibra de sisal após 48 horas de reação, com grau de substituição de 2,27. Rodrigues Filho et al. (2008) analisando a acetilação em celulose de jornais verificou fato similar, onde o acetato de celulose formado após 48 horas de reação foi classificado como diacetato com GS de 1,98 e em 24 horas de reação ocorreu formação de triacetato. Segundo Candido et al. (2017) o triacetato de celulose é caracterizado por apresentar um grau de substituição acima de 2,52. Examinando os dados da Tabela 29 verifica-se que a temperatura não foi um fator decisivo para a formação do triacetato de celulose, visto que nos dois casos onde a temperatura foi 55 °C o grau de substituição foi inferior a 2,08. O grau de substituição influi diretamente na solubilidade do polímero e na escolha do solvente a ser utilizado para a produção das membranas (EDGAR, 2001). Segundo Cerqueira et al. (2009) acetatos de celulose com $GS \approx 1$ são solúveis em água; $GS \approx 2$ são solúveis em acetona e $GS \approx 3$ solúveis em diclorometano ou dimetilformamida. As reações que utilizaram a celulose branqueada pelo método de oxidação por clorito de sódio apresentaram GS de 2,89 e 2,58 para fibra e bagaço respectivamente, ambas sendo caracterizadas como sendo triacetato de celulose (TAC).

O valor de GS obtido para o acetato oriundo da celulose branqueada com clorito de sódio da fibra de sisal é semelhante ao encontrado para o triacetato de celulose comercial, que

possui em média 2,88. O bagaço de sisal por sua vez apresentou um valor inferior ao da fibra, mas dentro da margem para ser considerado TAC (PEREDO, 2015).

As celulosas derivadas do método organosolv foram acetiladas utilizando a melhor condição das duas estudadas para a celulose branqueada (tempo de 24 horas e temperatura de 25 °C) e constatado que para a celulose oriunda da fibra de sisal ocorreu a formação de triacetato de celulose, com um GS de 2,71. Para a celulose do bagaço de sisal o acetato de celulose obtido foi classificado como diacetato de celulose. Os resultados obtidos para celulose oriunda do método organosolv se mostrou promissora e com resultados satisfatórios de GS.

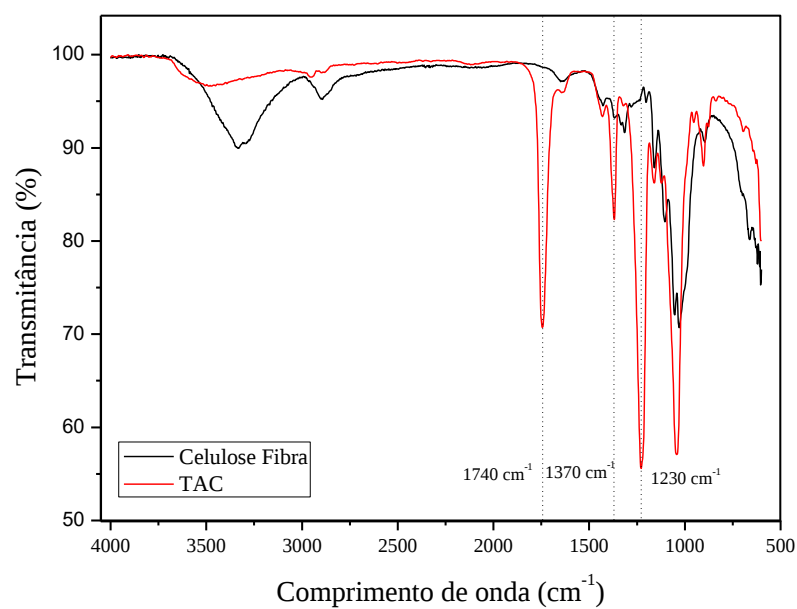
Os valores obtidos para as biomassas de sisal são próximos aos demonstrados na literatura para outras biomassas. Rodrigues Filho et al. (2016) utilizando o método de acetilação homogênea em celulosas de bagaço de cana de açúcar obteve grau de substituição de 2,80, por sua vez, Candido et al. (2017) utilizando o mesmo tipo biomassa e método de acetilação equivalente citam um acetato de celulose com GS de 2,54. Comparando-as com a fibra de sisal observa-se valores superiores em termos de GS, chegando a ser comparável a celulose comercial, já o bagaço de sisal aproxima-se dos valores para o bagaço de cana de açúcar com 2,58.

4.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

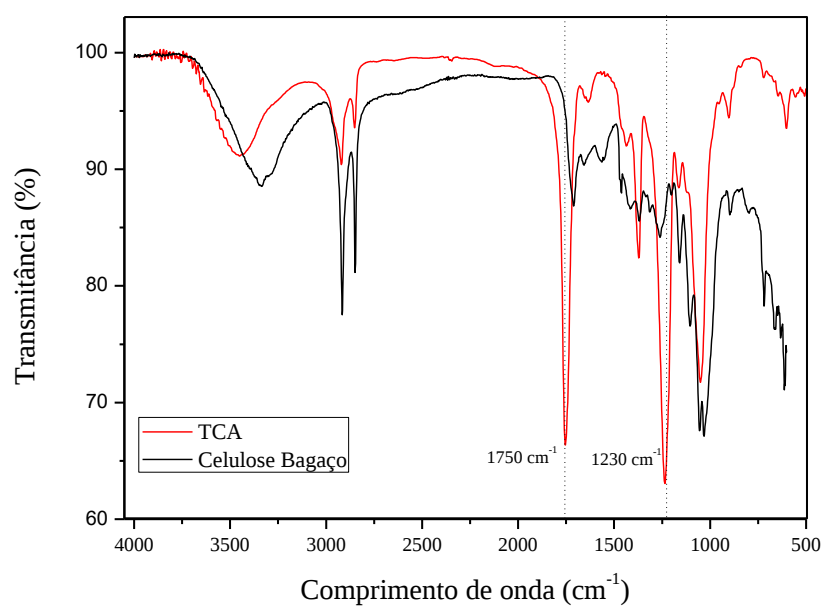
Outra forma de caracterizar o acetato de celulose obtido é através de espectroscopia na região do infravermelho. A Figura 38 demonstra a comparação entre os espectros obtidos para a celulose branqueada e a o triacetato formado nas melhores condições.

Figura 38 – Gráfico dos espectros de infravermelho da celulose branqueada e o material acetilado: (a) Fibra de sisal; (b) Bagaço de sisal

(a)



(b)



Na Tabela 30 a seguir estão dispostos as atribuições da principais bandas.

Tabela 30 – Atribuições das principais bandas do triacetato de celulose

Comprimento de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3330	Estiramento OH presentes na celulose
1750	Estiramento C=O, estiramento característico de carbonila de ésteres
1640	Deformação de água
1432	Deformação assimétrica CH ₂
1370	Deformação C–H de acetato
1230	Estiramento C – O de acetato

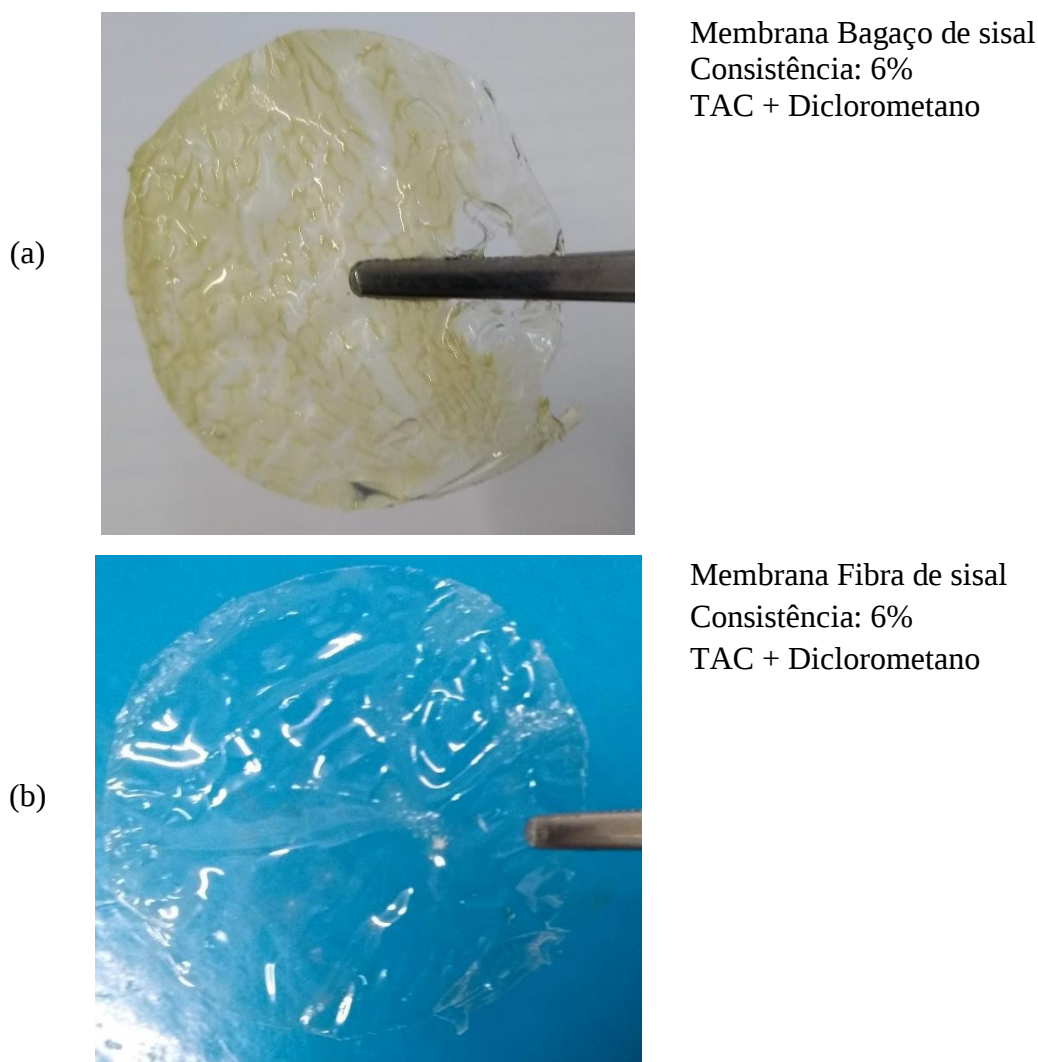
Fonte: (DAUD; DJUNED, 2015); (MEIRELES et al., 2010)

Analisando os espectros de infravermelho da fibra e bagaço de sisal é possível destacar 4 mudanças na estrutura que caracterizam a formação do triacetato de celulose: o surgimento de três novas bandas e a redução na intensidade de transmitância na região de 3330 cm⁻¹. A redução de intensidade nessa região foi ocasionado devido a redução de hidroxilas nas cadeias celulósicas, visto que, a reação de acetilação provoca a substituição das hidroxilas por grupos acetil. Em decorrência da substituição desses grupos funcionais ocorre o aparecimento de bandas referentes a ligações ésteres e do grupo acetil. A região situada em 1750 cm⁻¹ é em consequência de estiramento de carbonila (C=O) de ésteres; 1370 cm⁻¹ deformação C–H e 1230 cm⁻¹ estiramento C–O em grupos acetil (DAUD; DJUNED, 2015). No espectro da fibra de sisal foi observado o aparecimento de uma banda em 1040 cm⁻¹ que pode ser atribuída a O=C–O–CH₃ segundo Saiful et al. (2022). As variações demonstradas são indicadores de substituição de grupos hidroxila pelos grupos acetila que ocorrem no processo de acetilação e são corroboradas dados relatados na literatura (PEREDO, 2015).

4.5 Produção das membranas

Da matriz experimental proposta na metodologia de produção de membranas apenas os ensaios com diclorometano como solvente conseguiram formar as membranas no método de inversão de fases. Na Figura 39 estão as membranas produzidas a partir da triacetato de celulose (TAC) da fibra e bagaço de sisal com o uso de diclorometano como solvente, ambas com 5 minutos de evaporação de solvente e consistência de 6%.

Figura 39 – Membranas de acetato de celulose da fibra e bagaço de sisal



A membrana derivada da celulose da fibra de sisal demonstrou um aspecto transparente enquanto a de bagaço de sisal foi opaca, pouco amarelada. Essa diferença na estrutura das membranas é um indício que diferentes tipos de celulose e graus de pureza produzem membranas com diferentes morfologias. A primeira diferença entre os tipos de celulose utilizadas é a cristalinidade, onde a partir dos difratogramas gerados foi possível constatar que a celulose da fibra apresentava um índice de cristalinidade maior. A celulose do bagaço após o branqueamento era levemente amarelada enquanto a da fibra apresentou uma coloração branca, isso refletiu na aparência das membranas.

As duas membranas destacadas na Figura 39 apresentaram fluxo de vapor de água segundo o teste de Payne. A membrana oriunda da fibra de sisal apresentou um fluxo de vapor

de $1,44.10^{-2} \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ sendo superior ao da membrana do bagaço de sisal com fluxo de $7,77.10^{-2} \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$. Segundo Meireles et al (2010) quanto maior o volume vapor permeado mais uniforme é a distribuição dos poros na membrana, devido a passagem do vapor ocorrer de forma mais direta.

Algumas membranas produzidas não se formaram satisfatoriamente utilizando acetona como solvente. Na Figura 40 estão sendo demonstrados dois casos onde não ocorreu a formação das membranas com o TAC da fibra de sisal e acetona como solvente. Na Figura 40a foi testado uma consistência de 6% mais a adição de PEG para melhorar as propriedades físicas das membranas. Na Figura 40b foram utilizados apenas o acetato de celulose e o solvente. Em ambos os casos não ocorreu a formação das membranas, fato este observado assim que os filmes eram inseridos na água do banho eles se desfizeram ou ficaram grudados na placa de vidro como foi o caso da Figura 40b. Acredita-se que o aspecto quebradiço da membrana da Figura 40a deve-se a uma quantidade de material sólido não dissolvido no solvente. Um dos fatores mais importantes para a formação da membrana é que o polímero esteja bem dissolvido no solvente. Segundo Candido (2016) se o polímero está uniformemente dissolvido no solvente, as cadeias poliméricas ficam fortemente separadas e estendidas, como consequência aumentam a viscosidade da solução, o que leva a uma forte interação entre as moléculas do polímero e solvente. Os filmes após o tempo de evaporação são inseridos no banho de coagulação, se a estrutura estiver como descrita anteriormente, acelera a difusão por parte do não solvente na matriz polimérica, acarretando um processo de inversão de fases instantâneo, e assim formando a membrana de modo apropriado. As membranas deviradas do bagaço de sisal utilizando acetona como solvente também não se formaram, seguindo o mesmo tipo de problema dos apresentados para fibra de sisal.

Figura 40 – Membranas de TAC da fibra de sisal utilizando acetona como solvente. (a) TAC + Acetona + PEG400; (b) TAC + Acetona



(a)



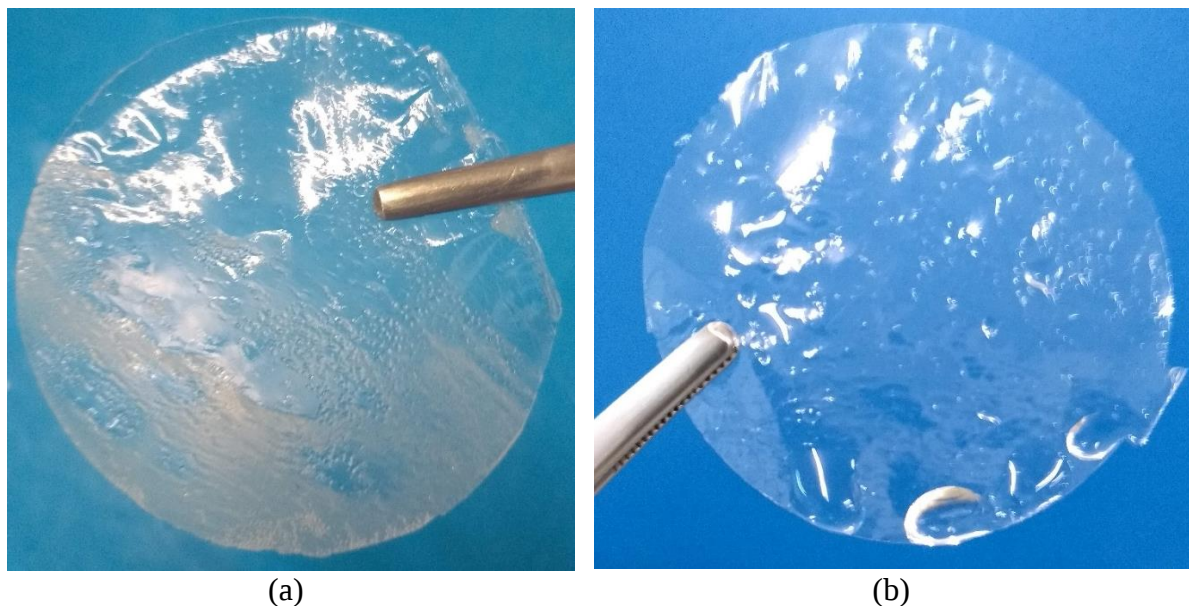
(b)

Outro fato apontado para a não formação das membranas pode ser a relação entre o grau de substituição do acetato de celulose utilizado em relação ao solvente. De acordo com o grau de substituição o acetato de celulose é mais solúvel em solventes específicos. É reportado na literatura que o diacetato é mais solúvel em acetona, já o triacetato de celulose é mais solúvel e forma melhores membranas em solventes como o diclorometano. Ribeiro et al. (2014) estudando a produção de membranas a partir da palha do milho observaram que as membranas utilizando o triacetato de celulose demonstraram ser frágeis e quebradiças enquanto nos casos onde existia um grau de substituição intermediário com a presença de diacetato de celulose ocorreu a formação de membranas com boa porosidade e resistência mecânica. O TAC da fibra de sisal utilizado nesses testes possuía um grau de substituição elevado, 2,89, o que pode ter influenciado na solubilidade em solvente específico. Outros fatores podem ter afetado, como tempo de agitação polímero/solvente, tempo de evaporação, temperatura do banho e o uso de aditivos.

Os experimentos de 1 a 4 da matriz experimental de produção de membranas foram realizados e obtido sucesso na formação das membranas. Foram utilizados o TAC da celulose sisal juntamente com diclorometano como solvente e PEG 400 como agente formador de poros e para melhorar as características físicas das membranas, assim como abordado por Rodrigues Filho et al. (2008) e EL-Gendi et al. (2017). A Figura 41a demonstra a membrana obtida com

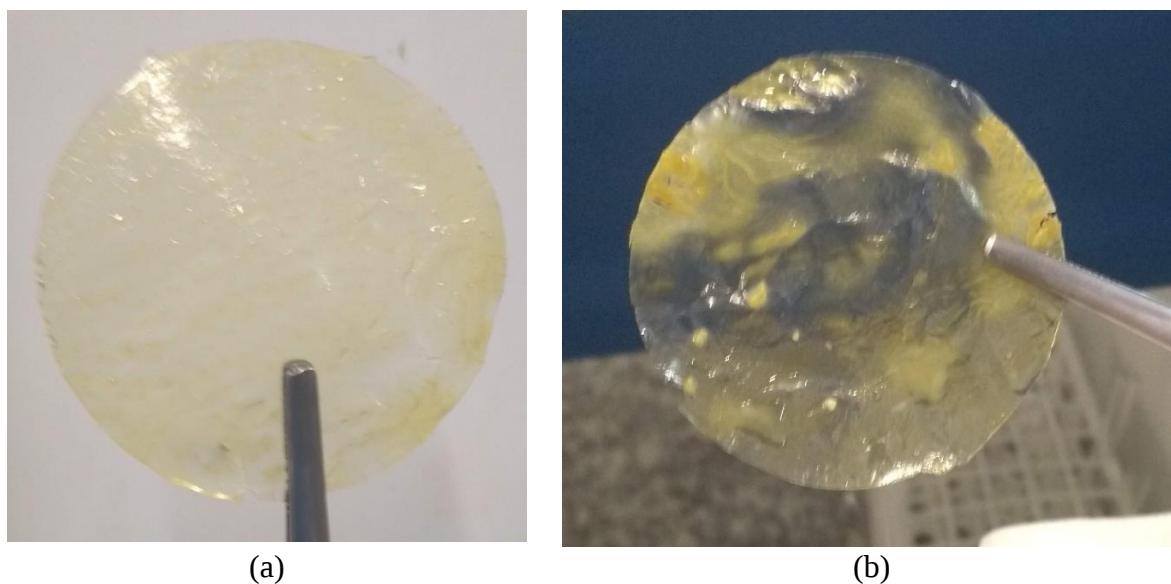
banho de coagulação de 25 °C e na Figura 41b a membrana obtida banho de coagulação de 5 °C.

Figura 41 – Membranas TAC da fibra de sisal com o uso PEG400 com agente formador de poros. (a) Membrana M4 banho de coagulação de 25 °C; (b) Membrana M3 banho de coagulação de 5 °C.



As membranas produzidas para fibra de sisal que foram utilizadas PEG400 como aditivo para sua síntese apresentaram um aspecto translúcido, porém para membrana M4 é possível observar regiões mais opacas onde ocorre indícios de que matriz polimérica não estava bem solubilizada pelo solvente que acarretou uma má formação nessa região durante o processo de inversão de fases. Na Figura 42 abaixo mostra as membranas sintetizadas utilizando a celulose do bagaço de sisal com uso de PEG400 em sua formulação.

Figura 42 - Membranas TAC do bagaço de sisal com o uso PEG400 com agente formador de poros. (a) Membrana B3 banho de coagulação de 5 °C; (b) Membrana B4 banho de coagulação de 25 °C.



Diretamente da membrana apresentada na Figura 39, a membrana B3 apresentou um aspecto mais uniforme indicando boa solubilidade da matriz polimérica durante a síntese. Já para membrana B4 é possível observar zonas nas quais ocorreram uma má formação durante o processo de inversão de fases.

Na maioria dos experimentos efetuados ocorreu a formação de membranas, com uma aparência física de acordo com dados reportados na literatura Candido et al. (2017); Kovaleva et al. (2017) e Souza et al. (2015). Para análise mais detalhada de suas características físicas e de retenção foram realizados ensaios de retenção de partículas e inibidores assim como a microscopia eletrônica de varredura.

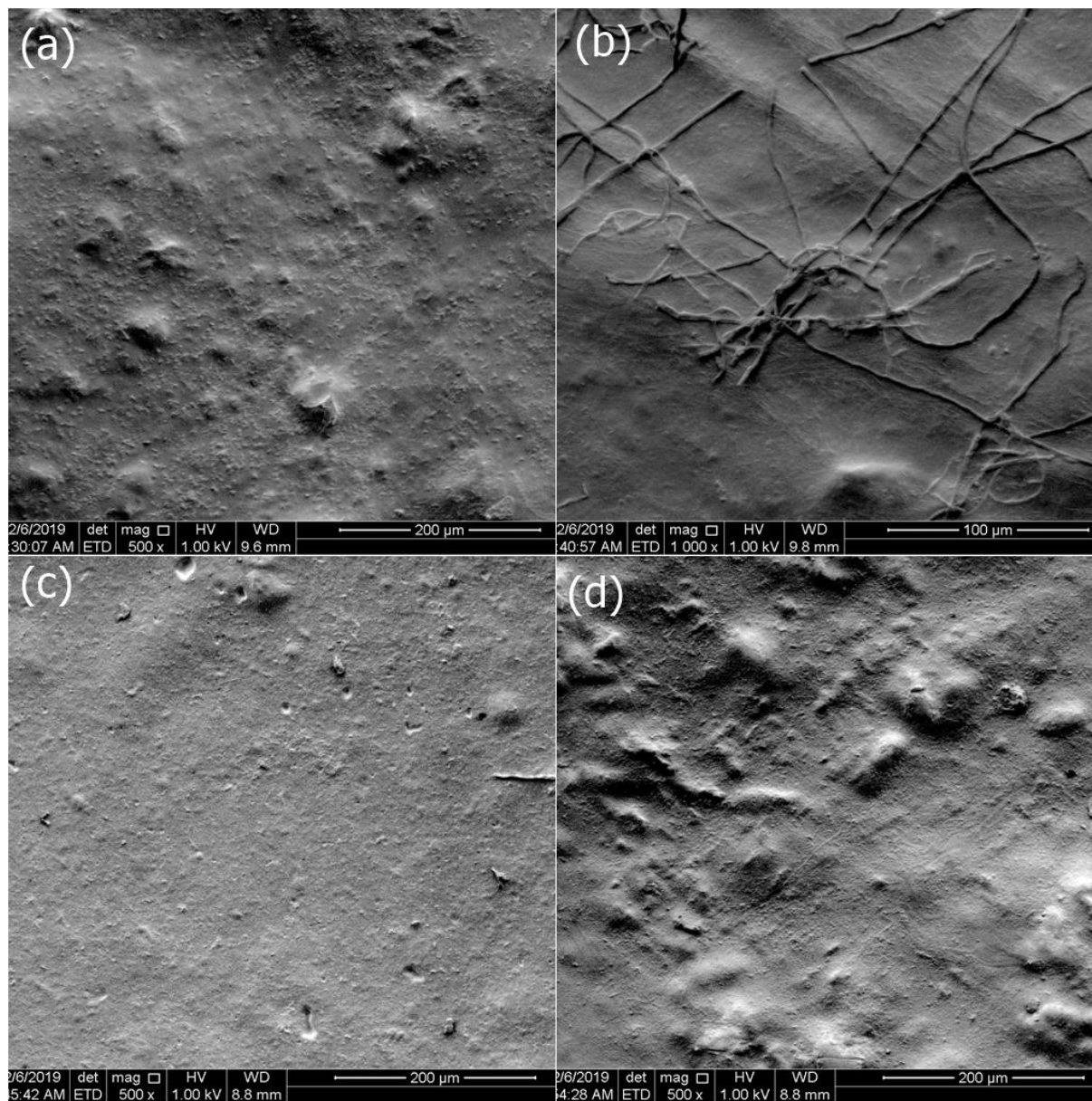
4.6 Caracterização das membranas

4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Como apenas as membranas sintetizadas com diclorometano como solvente apresentaram bons resultados de síntese, as mesmas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. As membranas de acetato de celulose produzidas apresentaram características de um filme com superfície firme de aspecto opaco e plano com espessura média

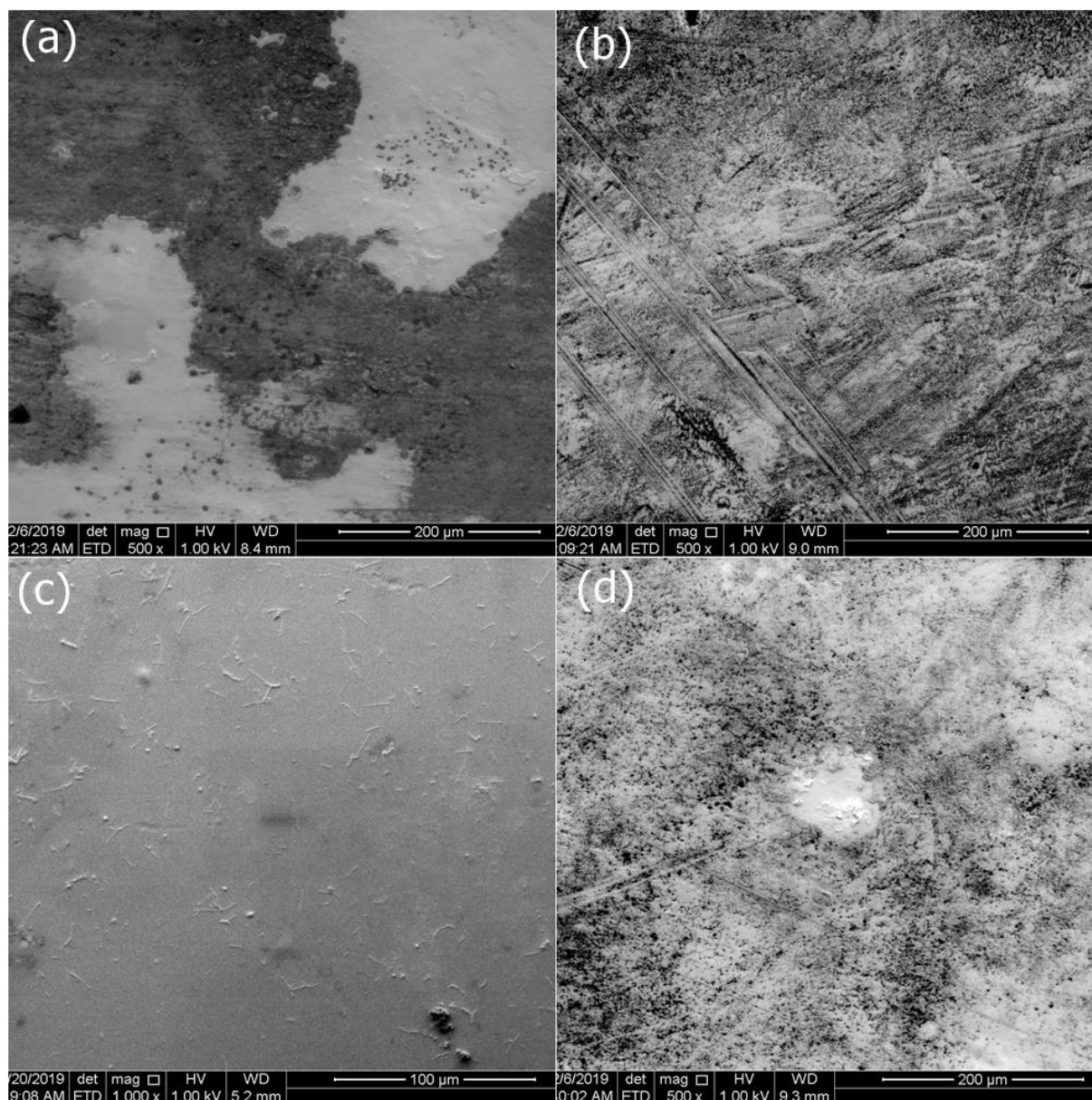
de 0,16 mm. As Figuras 43 e 44 representam as micrografias obtidas para as membranas de CA do bagaço e fibra de sisal.

Figura 43 - Micrografias das diferentes membranas de CA sintetizadas para o bagaço de sisal



(a): membrana B1; (b): membrana B2; (c): membrana B3; (d) membrana B4

Figura 44 – Micrografias das diferentes membranas de CA sintetizadas para a fibra de sisal



(a): membrana M1; (b): membrana M2; (c): membrana M3; (d) membrana M4

As Figuras 43 e 44 mostram as superfícies das membranas de CA que ficaram em contato com o ar e banho de coagulação durante a síntese. É possível observar nas micrografias que a morfologia das membranas mostram diferenças de formação durante o processo de síntese. A membrana de acetato de celulose formada em todos os casos tem uma estrutura assimétrica. Observa-se na Figura 43 que superfície das membranas do bagaço de sisal é mais densa nas membranas B1 e B3 onde a temperatura do banho de coagulação foi de 5°C. A condição B4 mostra a superfície da membrana de acetato de celulose irregular, diferentemente da membrana B3, o que corrobora Figura 42 que indicava zonas onde existia má formação. Esse

fato também é possível observar para membrana B2, onde é destacado cadeias celulósicas não dissolvidas na matriz polimérica da membrana.

Para as membranas da fibra de sisal destacadas na Figura 44 os ensaios M4 e M3 apresentaram morfologias que sugerem que a temperatura do banho de coagulação foi um fator determinante em sua estrutura. A membrana M3 apresentou um aspecto mais denso enquanto a membrana M4 apresentou uma superfície porosa, sendo que em ambas as estruturas possuíam PEG400 em sua formulação. Em sua maioria as membranas da fibra apresentaram uma morfologia porosa e assimétrica. Para as membranas M1 e M2, sem a presença de PEG400 em sua estrutura, a matriz polimérica não estava totalmente dissolvida no solvente e assim observa-se polímeros com coloração distinta na superfície assim como zonas que não reagiram durante o processo de inversão de fases. Na membrana M4 é possível observar que resíduos de acetato de celulose que não reagiu com o solvente ficaram encrustados na superfície das membranas, sendo o uso de aditivo um possível fator que determinante para uma superfície mais uniforme. Algumas membranas da fibra e bagaço de sisal apresentaram uma morfologia que indicam que a matriz polimérica de acetato de celulose não estava totalmente dissolvida no solvente, o que produziu membranas assimétricas com regiões porosas e outras densas. Essa morfologia está de acordo com a encontrada por Kumar et al. (2019) e Vatanpour et al. (2022), que sugerem que à presença de fragmentos de lignina ou outros interferentes afetaram as interações entre as cadeias poliméricas, resultando em regiões de baixa densidade no polímero. Fato esse pode ser confirmado pelo número Kappa obtido para o celulose de ambos, que ainda existia resquícios de lignina e outros componentes antes da acetilação e produção do acetato usado na síntese das membranas.

Como na literatura não foram encontrados trabalhos que utilizem o sisal para a produção de membranas foram escolhidas biomassas que se assemelhem com a estrutura lignocelulósica do sisal para comparar os dados obtidos. Ribeiro et al. (2014) produziram membranas derivadas triacetato de celulose obtido da palha de milho, observaram uma membrana mais densa sem a presença significativa de poros, ao contrário do apresentado para a membrana da fibra de sisal. Candido et al. (2017) observaram que membranas formadas a partir da mistura de TAC de bagaço de cana e diclorometano, apresentavam uma porosidade elevada, onde existia uma região mais clara na superfície da membrana e poros largos distribuídos ao longo da camada, aspectos muito semelhantes ao visualizado para a membrana de fibra de sisal.

4.6.2 Propriedades físicas e remoção de inibidores fermentativos

A análise de porosidade determinou a porcentagem de poros presentes na estrutura da membrana, constando que todas as membranas possuem poros em sua estrutura, fato esse corroborado pelos dados da estrutura morfológica obtidos nas micrografias. Mas deve-se atentar que esse percentual não está relacionado com o tamanho do poro ou sua distribuição na estrutura (CANDIDO, 2017). Os dados das propriedades físicas bem como os índices de remoção de inibidores fermentativos estão expressos nas Tabelas 31 e 32.

Tabela 31 – Parâmetros físicos e desempenho das membranas de acetato de celulose do bagaço de sisal

Membrana	Porosidade (%)	Fluxo de vapor de água ($\text{mg h}^{-1} \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	% de remoção de furfural	% de remoção de ácido acético
B1	12,92	$1,44.10^{-2}$	81,88	17,92
B2	9,85	$5,79.10^{-2}$	77,23	22,93
B3	26,23	$1,16.10^{-2}$	94,51	36,62
B4	22,07	$2,99.10^{-2}$	90,54	5,55

Tabela 32 – Parâmetros físicos e desempenho das membranas de acetato de celulose da fibra de sisal

Membrana	Porosidade (%)	Fluxo de vapor de água ($\text{mg h}^{-1} \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	% de remoção de furfural	% de remoção de ácido acético
M1	51,23	$4,24.10^{-2}$	89,32	14,63
M2	38,10	$7,77.10^{-2}$	86,37	13,58
M3	72,78	$3,24.10^{-2}$	92,01	28,93
M4	71,10	$4,36.10^{-2}$	90,82	5,23

Analisando o fluxo de vapor de água permeado observa uma diferença entre as membranas sintetizadas nas mesmas condições, onde o fluxo de vapor de água permeado para a fibra de sisal foi maior na maioria dos ensaios em comparação com a membrana do bagaço sisal. Na Tabela 32 é possível constatar que a membrana M3 apresentou a maior porosidade

com 72,78%, porém com um valor baixo para o fluxo e vapor permeado, isso indica que apesar de possuir uma grande quantidade de poros os mesmos possuem um tamanho menor em relação as demais membranas, como, por exemplo a membrana M2 que possui um elevado fluxo de vapor de água com $7,77.10^{-2} \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ mas com uma porosidade inferior a membrana M3. Isso também pode ser observado na micrografia da membrana M3 que era a única que a visualização dos poros era impossível no intervalo de aproximação estudado, fato esse observável para as demais membranas derivadas da fibra, visto a fácil observação dos poros. Esse era um dos objetivos do uso do PEG como aditivo, visto que proporcionaria um aumento no número de poros e com a melhoria de suas propriedades mecânicas é possível obter membranas com tamanho de poros menor. Segundo Rashidi et al. (2022), o PEG é amplamente utilizado para aumentar a resistência de membranas, aumentando a hidrofiliabilidade da superfície e diminuindo a interação dela com incrustantes. O PEG pode ser utilizado como um agente formador de poros para controlar a distribuição do tamanho dos poros das membranas e também como um modificador de superfície para melhorar a preparação das mesmas. No presente trabalho ao comparar as membranas M3 e M4 que apresentaram PEG em sua formulação, ambas apresentaram os melhores resultados de porosidade e diferença pequena entre elas, cerca de 1,5%. Mas a temperatura de síntese pode ser o diferencial para que as diferenças entre tamanho de poros e consequentemente menor fluxo de vapor permeado, visto que quanto menor o tamanho de poro maior a seletividade para inibidores como o furfural. A membrana M3 que utilizou a temperatura de 5°C para o banho de coagulação mas PEG como aditivo conseguiu remover cerca de 92% do furfural contido no licor hidrolisado inicial (SAWATDIRUK, 2022). A membrana M1 sintetizada com a mesma do banho de coagulação apresentou valores similares a M4 com 89% de remoção de furfural, fato esse que corrobora a importância da temperatura na produção das membranas pelo método de inversão de fases. Estudos que utilizaram o PEG com a finalidade de melhorador de seletividade e também como formador de poros em uma membrana polimérica demonstraram que as membranas preparadas apresentaram crescimento em macro-vazios e consequentemente menor tamanho de poros (RABBANI, 2019).

Comparando os dados de porosidade e fluxo de vapor de água dispostos na Tabela 31 observa-se valores inversamente proporcionais entre as membranas, ou seja, quanto maior a porosidade menor o fluxo de vapor de água. A porosidade indica apenas sobre a quantidade de poros, mas ao relacionar com a quantidade de vapor permeado é possível sugerir que a membrana B3 possui o maior percentual de poros entre as membranas produzidas com 26,23%. Estes poros possuem provavelmente um tamanho de poro menor em relação ao demais

sintetizados nos outros ensaios (VETRIVEL, 2018). O tempo de agitação adequado juntamente com o uso do PEG levou a maior compactação da cadeia de acetato de celulose e consequentemente maior a formação dos poros. Em contrapartida a temperatura foi um fator impactante, visto que membranas sintetizadas com temperaturas diferentes como B4 e B3 apresentaram valores de fluxo de vapor permeado maior com o aumento da temperatura.

As membrana B2 e B4 que foram sintetizadas com a maior temperatura do banho de coagulação apresentaram o maior fluxo de vapor permeado. O uso de PEG permitiu a formação de uma membrana mais uniforme promovendo a passagem de solvente de forma mais direta pela membrana. Apesar de ter apresentado a menor porosidade o ensaio B2 teve o maior fluxo de vapor de água $5,79 \times 10^{-2} \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$, confirmando que a disposição dos poros é um fator determinante para passagem de vapor de água pela membrana (MEIRELES, 2010). Outros trabalhos que utilizaram biomassas para produção de membranas citaram valores próximos para o fluxo de água permeado. Rodrigues Filho et al. (2008) citam membranas produzidas com celulose de jornal com valores de $3,4 \times 10^{-5} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, por sua vez Meireles et al. (2010) a partir membranas derivada de biomassa de caroço de manga citam valores de $3,11 \times 10^{-5} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Westphal et al. (2016) produziram membranas utilizando casca de coco e obteve uma permeabilidade de vapor de $6,61 \times 10^{-5} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, valor este inferior ao obtido para membranas da fibra e bagaço no presente trabalho.

A comparação das membranas em ambas as biomassas revelou que o uso do PEG como aditivo e o decaimento da temperatura do banho de coagulação aumentou a porosidade da membrana e sua seletividade para composto toxicos como o furfural. Segundo GHAEMI et al. (2019) isso ocorre devido o incremento desses fatores que levaram ao aumento da instabilidade termodinâmica da fundição do filme durante o processo de inversão de fase propiciando que a taxa de inversão de fase fosse aumentada. As membranas B3 e B4 não apresentaram uma grande diferença em suas porcentagens de porosidade, cerca de 4%, assim como observado para as membranas B1 e B2 que apresentaram valores proximos entre si.

4.6.3 Avaliação da performance das membranas de acetato de celulose

O licor hidrolisado utilizado para avaliar a performance das membranas quanto a rejeição de inibidores fermentativos apresentou $5,39 \text{ g L}^{-1}$ de glicose, $11,09 \text{ g L}^{-1}$ de xilose, $4,10 \text{ g L}^{-1}$ de ácido acético e $5,57 \text{ g L}^{-1}$ de furfural. Dentre as membranas testadas as membrana M3

e B3 apresentaram o maior percentual de retenção de inibidores 94,51% de furfural e 36,62 de ácido acético para a B3 e 92% de furfural e 28,93 de ácido acético para a membrana M3. Ao observar a Tabela 31 verificasse que todas as membranas apresentaram excelentes resultados para retenção de furfural a B1 81,88%, B2 77,23% e B4 90,54%. A Tabela 32 demonstra que as membranas derivadas da fibra também apresentaram resultados bastante significativos para as demais membranas onde M1 e M4 reteram cerca no 90% do furfural contido no hidrolisado inicial. Esses valores ficam mais satisfatórios quando comparados com outros trabalhos. Sawatdiruk et. al. (2021) obteve 75,6% de seletividade na recuperação de furfural utilizando separação por membranas mistas. Wang et al. (2018) avaliaram membranas mistas em um processo de osmose reversa para detoxificar um licor hidrolisado e obtiveram retenção de 69,7% de furfural em condições normais de operação. Os valores obtidos no presente trabalho também se destacam quando comparadas com técnicas aplicadas na indústria, a principal seria a destilação fracionada onde os valores de recuperação são inferiores a 60% (LEE; WU, 2021). De modo geral todas as membranas exibiram resultados inferiores para seletividade do ácido acético quando comparadas ao furfural, porém esses valores se encontram similares a outras técnicas de separação empregadas: destilação, a extração líquido-líquido e a adsorção que são de aproximadamente 40% de recuperação (SAWATDIRUK, 2021; TIAN; ZHAO; CHEN, 2018).

Quando analisamos as propriedades físicas e os valores de rejeição é possível constatar que os parâmetros de síntese com PEG e menor temperatura produziram as membranas com melhores valores de remoção de furfural e ácido acético. Atentando para fatores como concentração dos analitos na solução a ser testada, tamanho de poro e interações físico-químicas podem definir a eficácia do processo de separação (Vatanpour, 2022).

As membranas M3 e B3 apresentaram uma maior porosidade e uma morfologia se ruosidades em sua superfície. As membranas B4, B1, M4 e M1 apresentaram resquícios de outros componentes poliméricos o que dificultou sua distribuição de poros e consequentemente seus resultados de rejeição de açúcares.

As membranas caracterizadas inicialmente demonstraram elevado fluxo de água permeado, assim como porosidade. De acordo com características físicas e sua seletividade elevada para compostos inibitórios é possível classificar essas membranas para processos de micro ou ultrafiltração. As membranas oriundas de biomassas lignocelulósicas podem ser aplicadas em outros processos além dos de separação de inibidores fermentativos de acordo

como o método de filtração adotado e tamanho de analito a ser separado bem como sua natureza química (FAVVAS, 2017).

O furfural industrialmente é recuperado através tecnologia de separação convencional que é a destilação fracionada. Onde o consumo de energia e custo geralmente são altos e os resultados obtidos são de baixa concentração extraída (HIEU, 2022). Outro método utilizado em processos industriais é a destilação a vapor durante a hidrólise, porém o alto gasto energético e a geração de águas residuais é impecílio para o seu uso (LEE; WU, 2021). Segundo Zhuang et al. (2023) o uso de membranas para processos de recuperação de furfural é cada vez mais crescente além do fato de apresentar baixo custo operacional e modulos menores para seu uso.

Capítulo 5 - Conclusão

5 CONCLUSÃO

A composição inicial da fibra e bagaço de sisal demonstraram que sua estrutura possuía cerca de 50% de celulose para a fibra e 36% para o bagaço, lhe credenciando para a produção de membranas orgânicas de acetato de celulose.

Constatou-se estatisticamente que o tratamento com ácido sulfúrico diluído na concentração de 3%, temperatura de 120 °C e 60 minutos obteve a maior remoção de hemicelulose. A celulose isolada apresentou bons valores de número kappa. A celulose acetilada da fibra e do bagaço de sisal foi caracterizada como triacetato de celulose (TAC) e confirmada através de infravermelho.

As membranas produzidas que utilizaram acetona, não chegaram a se formar devido a matriz polimérica não estar bem dissolvida no solvente. As membranas desenvolvidas a partir do diclorometano foram sintetizadas e caracterizadas. Ao analisar as micrografias juntamente com os dados de porosidade e fluxo de água permeado constatou-se que na superfície das membranas derivadas da fibra de sisal ocorre a predominância de poros distribuídos em sua estrutura, cujo valor máximo foi superior aos 70% para membranas M3 e M4. Para o bagaço de sisal a membrana de maior porosidade apresenta cerca da metade do percentual da fibra, corroborado pelas micrografias onde é possível perceber uma estrutura mais densa.

De acordo com os parâmetros de síntese estudados para a produção das membranas o uso de PEG em conjunto com menores temperaturas do banho de coagulação foram o que mais influenciou a síntese para um desempenho satisfatório de retenção de inibidores por parte das membranas estudadas. As membranas M3 e B3, que foram produzidas com a presença de PEG em sua estrutura, apresentaram melhores percentuais de retenção de furfural e ácido acético. A membrana B2 apresentou o melhor fluxo de vapor de água para as membranas derivadas do bagaço, já a M2 demonstrou a maior quantidade de fluxo permeado. Ambas as membranas produzidas na condição 3 apresentaram maior porosidade, onde a membrana M3 alcançou índices de 72% de poros. Além disto, as membranas B3 e M3 demonstraram os melhores desempenho dentre as membranas sintetizadas, tanto quanto suas propriedades físicas como sua seletividade na remoção de furfural do hidrolisado lignocelulósico com 94,51% de remoção e 92% respectivamente.

As membranas produzidas no presente trabalho apresentam excelentes resultados de retenção de furfural, com mais de 90%, e resultados satisfatórios para recuperação do ácido acético, assim como agregam valor a uma biomassa promissora para diversos campos de pesquisa devido a grande presença de carboidratos em sua estrutura. Além das membranas outro ativo de valor comercial bastante requisitado foi sintetizado, o triacetato de celulose com elevado grau de pureza acima de 2,8. De acordo com as moléculas de inibidores retidas e levando em consideração as propriedades físicas determinadas por MEV, porosidade e fluxo permeado é possível sugerir a aplicação das membranas sintetizadas em processos de ultra e microfiltração.

REFERÊNCIAS

- ABNT ISO 302:2005. Pastas celulósicas - Determinação do número Kappa. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 1–13, 2005.
- ACOSTA, J. L. E. et al. Lignin in storage and renewable energy applications: A review. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 1422–1438, 2018.
- ALBUQUERQUE, T. L. DE et al. Biotechnological production of xylitol from lignocellulosic wastes: A review. **Process Biochemistry**, v. 49, n. 11, p. 1779–1789, 2014.
- ALBUQUERQUE, T. L. et al. Xylitol production from cashew apple bagasse by *Kluyveromyces marxianus* CCA510. **Catalysis Today**, v. 255, 2015.
- ASADA, C. et al. Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 413–419, 2015.
- BATTIROLA, L. C. et al. Cellulose acetate/cellulose nanofiber membranes for whey and fruit juice microfiltration. **Cellulose**, v. 24, n. 12, p. 5593–5604, 2017.
- BEHERA, S. et al. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 91–106, 2014.
- BHOWMICK, G. D.; SARMAH, A. K.; SEN, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource Technology**, v. 247, n. September 2017, p. 1144–1154, 2018.
- BOŽIČ, M. et al. New findings about the lipase acetylation of nanofibrillated cellulose using acetic anhydride as acyl donor. **Carbohydrate Polymers**, v. 125, p. 340–351, 10 jul. 2015.
- CABRAL, M. R. et al. Evaluation of pre-treatment efficiency on sugarcane bagasse fibers for the production of cement composites. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 18, n. 4, p. 1092–1102, 2018.
- CALIARI, Í. P. et al. Estimation of cellulose crystallinity of sugarcane biomass using near infrared spectroscopy and multivariate analysis methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 158, p. 20–28, 2017.
- CANDIDO, R. G.; GODOY, G. G.; GONÇALVES, A. Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 280–289, 2017a.
- CANDIDO, R. G.; GODOY, G. G.; GONÇALVES, A. Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 280–289, 2017b.
- CANDIDO, R. G.; GONÇALVES, A. R. Synthesis of cellulose acetate and carboxymethylcellulose from sugarcane straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 679–686, 2016.

- CERQUEIRA, D. A. et al. Synthesis and properties of polyaniline-cellulose acetate blends: The use of sugarcane bagasse waste and the effect of the substitution degree. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 402–408, 2009.
- CHEN, J. et al. Cellulose acetate fibers prepared from different raw materials with rapid synthesis method. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 685–692, 2016.
- CHOUDHARY, S. et al. Advantages and applications of sisal fiber reinforced hybrid polymer composites in automobiles: A literature review. **Materials Today: Proceedings**, 2023.
- COELHO, E. M. et al. Simultaneous analysis of sugars and organic acids in wine and grape juices by HPLC: Method validation and characterization of products from northeast Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 66, n. August 2017, p. 160–167, 2018.
- CORREIA, J. A. DA C. et al. Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of cashew apple bagasse for ethanol production: Study of parameters. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 249–256, 2013.
- DAUD, W. R. W.; DJUNED, F. M. Cellulose acetate from oil palm empty fruit bunch via a one step heterogeneous acetylation. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 252–260, 2015.
- DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, v. 129, p. 695–716, 2018.
- DOREZ, G. et al. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 323–331, 2014.
- DUN, M. et al. Sisal fiber reinforced high density polyethylene pre-preg for potential application in filament winding. **Composites Part B: Engineering**, v. 159, n. July 2018, p. 369–377, 2019.
- EDGAR, K. J. et al. Advances in cellulose ester performance and application.pdf.crdownload. **Prog. Polym. Sci.**, v. 26, 2001.
- EL-GENDI, A. et al. Investigation of polyvinylchloride and cellulose acetate blend membranes for desalination. **Journal of Molecular Structure**, v. 1146, p. 14–22, 2017.
- FAVVAS, E. P. et al. A review of the latest development of polyimide based membranes for CO₂ separations. **Reactive and Functional Polymers**, v. 120, n. July, p. 104–130, 2017.
- FERREIRA, S. L. C. et al. Robustness evaluation in analytical methods optimized using experimental designs. **Microchemical Journal**, v. 131, p. 163–169, 2017.
- FERREIRA, S. R. et al. Effect of fiber treatments on the sisal fiber properties and fiber-matrix bond in cement based systems. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 730–740, 2015.
- FIGLIORE, V. et al. A new eco-friendly chemical treatment of natural fibres: Effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fibre and its epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 85, p. 150–160, 2016.
- FU, L. et al. Rapid and accurate determination of the lignin content of lignocellulosic biomass by solid-state NMR. **Fuel**, v. 141, p. 39–45, 2015.

- GALIANO, F. et al. Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 564, n. May, p. 562–586, 2018.
- GAUTAM, A. K.; MENKHAUS, T. J. Performance evaluation and fouling analysis for reverse osmosis and nanofiltration membranes during processing of lignocellulosic biomass hydrolysate. **Journal of Membrane Science**, v. 451, p. 252–265, 2014.
- GHAEMI, N.; KHODAKARAMI, Z. Nano-biopolymer effect on forward osmosis performance of cellulosic membrane: High water flux and low reverse salt. **Carbohydrate Polymers**, v. 204, p. 78–88, 15 jan. 2019.
- GUO, H. et al. Low-pressure membrane integrity tests for drinking water treatment: A review. **Water Research**, v. 44, n. 1, p. 41–57, 2010.
- HAGHIGHI MOOD, S. et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 77–93, 2013.
- HALIM, E. S. A.; AL-DEYAB, S. S. One-step bleaching process for cotton fabrics using activated hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1844–1849, 2013.
- HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 262, p. 310–318, 2018.
- HE, Y. et al. Recent advances in membrane technologies for biorefining and bioenergy production. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 4, p. 817–858, 2012.
- HIEU, N. H. et al. Recovery of furfural by pervaporation technology using the ceramic tubular supported graphene-polydimethylsiloxane nanocomposite membranes. **FlatChem**, v. 34, 1 jul. 2022.
- HOLDA, A. K.; VANKELECOM, I. F. J. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 27, p. 1–17, 2015.
- HUANG, X. A lithium-ion battery separator prepared using a phase inversion process. **Journal of Power Sources**, v. 216, p. 216–221, 2012.
- ISMAIL, S.; SAHARUDDIN, M. Q.; ZAHARI, M. S. M. Upgraded Seawater-Alkaline Pre-Treatment of Lignocellulosic Biomass for Bio-Methane Production. **Energy Procedia**, v. 138, p. 372–379, 2017.
- KABIR, M. M. et al. Effects of chemical treatments on hemp fibre structure. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 13–23, 2013.
- KANG, S.; FU, J.; ZHANG, G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, n. March 2017, p. 340–362, 2018.
- KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 42–48, 2016.

- KOVALEVA, O. A.; LAZAREV, S. I.; KOVALEV, S. V. Effect of transmembrane pressure on microfiltration concentration of yeast biomass. **Petroleum Chemistry**, v. 57, n. 11, p. 974–982, 2017.
- KUMAR, M. et al. Use of cellulose acetate/polyphenylsulfone derivatives to fabricate ultrafiltration hollow fiber membranes for the removal of arsenic from drinking water. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 715–727, 15 maio 2019.
- KUMAR, R.; SHARMA, R. K.; SINGH, A. P. Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 232, p. 62–93, 2017.
- LÁINEZ, M. et al. Release of simple sugars from lignocellulosic biomass of Agave salmiana leaves subject to sequential pretreatment and enzymatic saccharification. **Biomass and Bioenergy**, v. 118, n. July, p. 133–140, 2018.
- LEE, C. B. T. L.; WU, T. Y. A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, 1 mar. 2021.
- LIMA, C. S. S. et al. Characterization of acid hydrolysis of sisal. **Applied Energy**, v. 102, p. 254–259, 2013.
- LIMA, F. C. S. et al. Biotechnological production of xylitol: Evaluation of detoxification process with residual lignin using response surface methodology. **Chemical Engineering Transactions**, v. 38, p. 415–420, 2014.
- LOOW, Y. L. et al. Typical conversion of lignocellulosic biomass into reducing sugars using dilute acid hydrolysis and alkaline pretreatment. **Cellulose**, v. 23, n. 3, p. 1491–1520, 2016.
- MARIANO, M.; CERCENÁ, R.; SOLDI, V. Thermal characterization of cellulose nanocrystals isolated from sisal fibers using acid hydrolysis. **Inflammation Research**, v. 94, n. 2, p. 454–462, 2016.
- MEDEIROS, L. L. et al. Efficient hydrolysis of cellulosic biomass into free sugars for a future development processing a biorefinery context. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 16, p. 448–452, 2018.
- MEIRELES, C. DA S. et al. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 954–961, 2010a.
- MEIRELES, C. DA S. et al. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 954–961, 2010b.
- MISRA, S.; RAGHUWANSHI, S.; SAXENA, R. K. Evaluation of corncob hemicellulosic hydrolysate for xylitol production by adapted strain of *Candida tropicalis*. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1596–1601, 2013.
- MIYAMOTO, T. et al. Comparative analysis of lignin chemical structures of sugarcane bagasse pretreated by alkaline, hydrothermal, and dilute sulfuric acid methods. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 124–131, 2018.

- MU, K. et al. Corrigendum to “Enhanced permeability and antifouling performance of cellulose acetate ultrafiltration membrane assisted by L-DOPA functionalized halloysite nanotubes” [Carbohydr. Polym. 174 (2017) 688–696] (S0144861717307269) (10.1016/j.carbpol.2017.06.0. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 158, 2017.
- NAKANISHI, S. C. et al. Use of Lignocellulosic Components of Sugarcane Bagasse to Obtaining Polymeric Composite Membranes. **Advanced Materials Research**, v. 123–125, p. 1203–1206, 2010.
- OGEDA, T. L. et al. Hidrólise Enzimática de Biomassa. v. 33, n. 7, p. 1549–1558, 2010.
- OLIVEIRA, F. et al. Phenolic and lignosulfonate-based matrices reinforced with untreated and lignosulfonate-treated sisal fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 96, p. 30–41, 2017.
- PEI, Y. et al. G-lignin and hemicellulosic monosaccharides distinctively affect biomass digestibility in rapeseed. **Bioresource Technology**, v. 203, p. 325–333, 2016.
- PEREDO, K. et al. Acetylation of bleached Kraft pulp: Effect of xylan content on properties of acetylated compounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 1014–1020, 2015.
- RABBANI, Y.; HAJINAJAF, N.; TAVAKOLI, O. An experimental study on stability and rheological properties of magnetorheological fluid using iron nanoparticle core–shell structured by cellulose. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 135, n. 3, p. 1687–1697, 2019.
- RAO, L. V. et al. Bioconversion of lignocellulosic biomass to xylitol: An overview. **Bioresource Technology**, v. 213, p. 299–310, 2016.
- RASHIDI, R. et al. Effects of GO-PEG on the performance and structure of PVC ultrafiltration membranes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 177, p. 815–825, 1 jan. 2022.
- RAT’KO, A. I. et al. The retentiveness of ceramic microfiltration membranes with respect to ferric iron ions. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 48, n. 5, p. 553–556, 2012.
- REN, N. Q. et al. A review on bioconversion of lignocellulosic biomass to H₂: Key challenges and new insights. **Bioresource Technology**, v. 215, p. 92–99, 2016.
- RIBEIRO, E. A. M. et al. CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS DE ACETATO DE CELULOSE PRODUZIDAS A PARTIR DO APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DA PALHA DE MILHO PARA USO EM ULTRAFILTRAÇÃO. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 385–391, 2014.
- RODRIGUES FILHO, G. et al. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 1, p. 74–82, 2008a.
- RODRIGUES FILHO, G. et al. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 1, p. 74–82, 4 jul. 2008b.

- RODRIGUES FILHO, G. et al. Controlled release of drugs from cellulose acetate matrices produced from sugarcane bagasse: monitoring by square-wave voltammetry. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 42, n. 7, p. 1066–1072, 2016.
- SAHA, K. et al. Membranes as a tool to support biorefineries: Applications in enzymatic hydrolysis, fermentation and dehydration for bioethanol production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 873–890, 2017.
- SAIFUL et al. Cellulose acetate from palm oil bunch waste for forward osmosis membrane in desalination of brackish water. **Results in Engineering**, v. 15, 1 set. 2022.
- SAINI, J. K. et al. Cellulase adsorption on lignin: A roadblock for economic hydrolysis of biomass. **Renewable Energy**, v. 98, p. 29–42, 2016.
- SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.
- SANTOS, J. D. G. et al. Aqueous extraction of pectin from sisal waste. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1997–2001, 2013.
- SARKAR, N. et al. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. **Renewable Energy**, v. 37, n. 1, p. 19–27, 2012.
- SAWATDIRUK, S. et al. POSS/PDMS composite pervaporation membranes for furfural recovery. **Separation and Purification Technology**, v. 278, 1 jan. 2022.
- SENGUPTA, R. et al. A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties. **Engineering**, v. 47, p. 21–25, 2007.
- SMAN, R. G. M. V. et al. Review of hypotheses for fouling during beer clarification using membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 396, p. 22–31, 2012.
- SMIT, A. T.; HUIJGEN, W. J. J. The promotional effect of water-soluble extractives on the enzymatic cellulose hydrolysis of pretreated wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 994–999, 2017.
- SOUZA, E. E. DE et al. Preparation and characterization of regenerated cellulose membranes using cellulose extracted from agroindustrial residues for application in separation processes. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 202–208, 2015.
- SUHAS et al. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066–1076, 2016.
- SUN, S. et al. Simultaneous determination of rhamnose, xylitol, arabitol, fructose, glucose, inositol, sucrose, maltose in jujube (*Zizyphus jujube* Mill.) extract: Comparison of HPLC-ELSD, LC-ESI-MS/MS and GC-MS. **Chemistry Central Journal**, v. 10, n. 1, 2016.
- TESFAY, D. et al. Sisal fibre / polypropylene composites properties by plunger injection moulding. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. 448–453, 1 jan. 2022.
- TIAN, S. Q.; ZHAO, R. Y.; CHEN, Z. C. Review of the pretreatment and bioconversion of lignocellulosic biomass from wheat straw materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 91, n. June 2017, p. 483–489, 2018.

UPADHYAYA, L. et al. Filtration membranes from self-assembled block copolymers – a review on recent progress. **European Physical Journal: Special Topics**, v. 224, n. 9, p. 1883–1897, 2015.

UPTON, B. M.; KASKO, A. M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 4, p. 2275–2306, 2016.

VATANPOUR, V. et al. Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: A review. **Chemosphere**, v. 295, 1 maio 2022.

VENKATESWAR RAO, L. et al. Bioconversion of lignocellulosic biomass to xylitol: An overview. **Bioresource Technology**, v. 213, p. 299–310, 2015.

VETRIVEL, S. et al. Fabrication of cellulose acetate nanocomposite membranes using 2D layered nanomaterials for macromolecular separation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1607–1612, 2018.

VO, L. T. T.; NAVARD, P. Treatments of plant biomass for cementitious building materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 121, p. 161–176, 2016.

WANG, T. et al. Removal of furfural and HMF from monosaccharides by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 3, p. 473–480, 2018a.

WANG, Z. et al. Comparison of ultrasound-assisted ionic liquid and alkaline pretreatment of Eucalyptus for enhancing enzymatic saccharification. **Bioresource Technology**, v. 254, p. 145–150, 2018b.

WEN, X. et al. Preparation and characterization of cellulose laurate ester by catalyzed transesterification. **Carbohydrate Polymers**, v. 168, p. 247–254, 2017.

WESTPHAL, S.; MEIRELES, C. DA S. CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO (PU) COM LIGNINA EXTRAÍDA A PARTIR DA FIBRA DA CASCA DO COCO CHARACTERIZATION. **Brazilian Journal of Production Engineering**, v. 2, p. 77–83, 2016.

XAVIER, F. et al. Potential Application of Membrane Obtained from Sisal Bagasse in the Removal of Inhibitors from the Fermentation Process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2023.

XAVIER, F. D. et al. Evaluation of the Simultaneous Production of Xylitol and Ethanol from Sisal Fiber. **Biomolecules**, v. 8, n. 1, p. 2, 2018.

YANG, Y. et al. Efficient extraction of pectin from sisal waste by combined enzymatic and ultrasonic process. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 189–196, 2018a.

YANG, Y. et al. Pretreatment with concurrent UV photocatalysis and alkaline H₂O₂ enhanced the enzymatic hydrolysis of sisal waste. **Bioresource Technology**, v. 267, n. May, p. 517–523, 2018b.

YEO, Z. Y. et al. Synthesis and performance of microporous inorganic membranes for CO₂ separation: A review. **Journal of Porous Materials**, v. 20, n. 6, p. 1457–1475, 2013.

ZABED, H. et al. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 751–774, 2016.

ZHOU, F.; CHENG, G.; JIANG, B. Reversal of MRP-mediated doxorubicin resistance with quinoline-based drugs. **Applied Surface Science**, v. 292, n. 10, p. 806–812, 2014.

ZHUANG, Y. et al. **Recent progress in pervaporation membranes for furfural recovery: A mini review**. **Journal of Cleaner Production** Elsevier Ltd, , 10 abr. 2023.

ZOUBEIK, M. et al. New Developments in Membrane Technologies Used in the Treatment of Produced Water: A Review. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 43, n. 5, p. 2093–2118, 2018.

APÊNDICE A: Curvas de calibração

Figura i – Curvas de calibração da xilose, glicose, ácido acético e xilitol utilizadas na cromatografia líquida de alta eficiência

