

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - *CAMPUS* DE SOROCABA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

JÉSSICA DE SOUZA RODRIGUES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGEL PARA PROCESSO DE  
FRACIONAMENTO DA LIGNINA EXTRAÍDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-  
AÇÚCAR**

Sorocaba - SP  
2019

JÉSSICA DE SOUZA RODRIGUES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGEL PARA PROCESSO DE  
FRACIONAMENTO DA LIGNINA EXTRAÍDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-  
AÇÚCAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Sorocaba  
2019

Souza Rodrigues, Jéssica

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGEL PARA PROCESSO DE FRACIONAMENTO DA LIGNINA EXTRAÍDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR / Jéssica Souza Rodrigues. -- 2019.

123 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Banca examinadora: Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto, Profa. Dra. Jane Maria Faultich de Paiva

Bibliografia

1. Cromatografia de permeação em gel. 2. Hidrogel. 3. Lignina. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Jéssica de Souza Rodrigues, realizada em 08/03/2019:

Prof. Dr. Wagner Roberto Botaro  
UFSCar

Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto  
UNESP

Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva  
UFSCar



## AGRADECIMENTOS

*Início meus agradecimentos a Deus que possibilitou a concretização do meu sonho, me dando discernimento e força para ultrapassar cada obstáculo durante essa caminhada. E, também, pelas pessoas maravilhosas que colocou na minha vida, serei eternamente grata.*

*Agradeço a minha mãe e meus irmãos, Bruno e Caio, por acreditarem na minha capacidade e apoiarem minhas escolhas.*

*Agradeço ao meu amor, Rafael Paixão, por todo incentivo, toda paciência e todo amor depositado a mim. Obrigada por sempre ter acreditado tanto na minha capacidade, até quando eu mesma não acreditei.*

*Agradeço toda minha família, vocês são essenciais para mim.*

*Agradeço em especial ao meu orientador, Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro, pela confiança em mim depositada. Obrigada pela orientação, compreensão, incentivo e carinho. Obrigada por ter me apresentado a família GPML e me deixado fazer parte dela.*

*Agradeço a minha família científica GPML por todo aprendizado, apoio nos momentos de dificuldades e todo carinho. Com certeza serei sempre grata a vocês.*

*Agradeço as minhas queridas amigas de jornada: Cristiane Maciel, Amanda Freitas e Natália Reigota, a caminhada foi mais agradável e feliz por ter sido dividida com vocês.*

*Agradeço a todos os colegas da pós e do laboratório de Materiais Lignocelulósicos, pelo companheirismo e momentos de descontração.*

*À Jéssica e Priscila (PUC) pelo auxílio nas análises de FTIR. Obrigada por tão prontamente atenderem ao meu pedido.*

*À Larissa (UNESP) pela metalização das minhas amostras.*

*Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e professores. E agências de fomento, CNPQ, CAPES e FAPESP (Projeto regular - 2016/19896-2).*

*E finalmente a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho, o meu muito obrigada!*

*Sua tarefa é descobrir seu trabalho e, então, com todo o coração,  
dedicar-se a ele (Buda)*

## RESUMO

RODRIGUES, Jéssica. Síntese e Caracterização de Hidrogel para Processo de Fracionamento da Lignina Extraída do Bagaço de Cana-De-Açúcar. 2019. 123f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos materiais) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2019.

O Brasil é considerado atualmente o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, o que resulta diretamente em toneladas de resíduos de biomassa lignocelulósica. O aproveitamento e reciclagem desses resíduos de processos, reduziria os problemas ambientais ligados à estocagem inadequada na natureza, agregaria valor aos constituintes dos materiais lignocelulósicos e diminuiria o uso de combustíveis fósseis. O presente trabalho tem como objetivo separar frações de lignina, extraída do bagaço de cana-de-açúcar, em cromatografia de permeação em gel (GPC) em escala preparativa, contendo como fase estacionária o hidrogel (HEDTA) derivado do acetato de celulose (AC) e dianidrido do etilenodiaminotetracético ácido (EDTAD). A polpação acetossolve foi empregada para a extração da lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar, utilizando ácido acético como solvente, o ácido clorídrico como catalisador e água, na temperatura de ebulição da mistura. Para a síntese do HEDTA, o AC e o EDTAD foram solubilizados em dimetilformamida (DMF), e como catalisador da reação foi utilizado a trietilamina, para esterificação e entrecruzamentos entre os grupos hidroxilas livres do AC e o EDTAD. Após o período de cura, o HEDTA foi neutralizado, moído e peneirado para se obter partículas no tamanho de 35 mesh. O HEDTA foi intumescido com tetrahydrofurano (THF) antes de ser empacotado na coluna de fracionamento e a solução de lignina previamente preparada foi passada pela coluna de separação para gerar diferentes frações de massas molares de lignina. As amostras do HEDTA e da lignina extraída foram caracterizadas pelas técnicas: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), GPC, análise termogravimétrica (TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para o HEDTA foi realizado, também, análise de densidade por picnometria. As frações de lignina foram caracterizadas por GPC e FTIR. No espectro de FTIR da lignina, o estiramento em  $1594\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento de C-C do esqueleto aromático e estiramento C=O, e o estiramento em  $1511\text{ cm}^{-1}$ , relativo às vibrações dos anéis aromáticos, juntos comprovam que a estrutura aromática da lignina foi preservada após o processo de polpação acetossolve. O espectro de FTIR do AC e HEDTA demonstram a reação de esterificação entre o EDTAD e as hidroxilas livres presentes no AC. O HEDTA apresentou uma densidade de  $1,344\text{ g/cm}^3$ . A caracterização por MEV do AC e HEDTA constatou que eles são visualmente similares. O fracionamento da amostra de lignina acetossolve (LA), lignina acetossolve hidrolisa (LH) e fenol (FE) ocorreu de acordo com o seu volume hidrodinâmico, comprovado pela técnica de GPC. As primeiras frações não apresentaram curvas de GPC e nem bandas de FTIR características de fenol, comprovando seu fracionamento seletivo. Concluindo que a aplicabilidade do HEDTA como fase estacionária em GPC em escala preparativa foi comprovada.

**Palavras-chave:** Hidrogel. Fracionamento. Lignina.

## ABSTRACT

RODRIGUES, Jessica. Synthesis and Characterization of Hydrogel for Process of Fractionation of Lignin Extracted from Sugarcane Bagasse. 2019. 123f. Dissertation (MSc in Materials Science) – Federal University os São Carlos, Sorocaba, 2019.

Brazil is currently considered the largest producer of sugarcane in the world, which results directly in tons of lignocellulosic biomass residues. The use and recycling of these process residues would reduce the environmental problems associated with improper storage in nature, add value to the constituents of lignocellulosic materials and reduce the use of fossil fuels. The objective of the present work is to separate lignin fractions extracted from sugarcane bagasse in preparative scale gel permeation chromatography (GPC), containing as a stationary phase the hydrogel (HEDTA) derived from cellulose acetate (AC) and ethylenediaminetetraacetic acid dianhydride (EDTAD). The acetosolv pulping was used for the extraction of the lignin present in sugarcane bagasse, using acetic acid as solvent, hydrochloric acid as catalyst and water at the boiling temperature of the mixture. For the synthesis of HEDTA, the AC and EDTAD were solubilized in dimethylformamide (DMF), and triethylamine was used as the reaction catalyst for esterification and crosslinking between free hydroxyl groups of CA and EDTAD. After the curing period, HEDTA was neutralized, milled and sieved to obtain 35 mesh size particles. HEDTA was swollen with tetrahydrofuran (THF) before being packed in the fractionation column and the previously prepared lignin solution was passed through the separation column to generate different fractions of lignin moieties. The HEDTA and extracted lignin samples were characterized by the following techniques: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), GPC, Thermogravimetric (TG) and Scanning Electron Microscopy (SEM). For HEDTA, density analysis was also performed by pycnometry. The lignin fractions were characterized by GPC and FTIR. In the FTIR spectrum of lignin, the 1594  $\text{cm}^{-1}$  stretching, attributed to the stretching of the aromatic skeleton CC and C = O stretching, and the stretching at 1511  $\text{cm}^{-1}$  relative to the vibrations of the aromatic rings, together prove that the structure lignin was preserved after the acetosolv pulping process. The FTIR spectrum of AC and HEDTA demonstrate the esterification reaction between EDTAD and the free hydroxyls present in AC. HEDTA had a density of 1.344  $\text{g/cm}^3$ . The MEV characterization of AC and HEDTA found that they are visually similar. The fractionation of the lignin acetosolv sample (LA), lignin acetosolv hydrolyzate (LH) and phenol (EF) occurred according to its hydrodynamic volume, as evidenced by the GPC technique. The first fractions showed no GPC curves and no FTIR bands characteristic of phenol, proving their selective fractionation. Concluding that the applicability of HEDTA as stationary phase in GPC on a preparative scale has been proven.

**Keywords:** Hydrogel; Fractionation; Lignin.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Refinaria de petróleo versus biorrefinaria .....	19
Figura 2 - Produtos obtidos a partir de biomassa lignocelulósica em biorrefinaria....	20
Figura 3 - Mapa de produção das principais regiões produtoras de cana-de-açúcar	21
Figura 4 – Estrutura lignocelulósica evidenciando a distribuição de celulose, hemicelulose e lignina e suas cadeias químicas, respectivamente.....	23
Figura 5 - Representação esquemática do mero da celulose .....	25
Figura 6 - Representação das ligações de hidrogênio intra e intermolecular na estrutura da celulose .....	26
Figura 7 - Estrutura parcial do acetato de celulose .....	27
Figura 8 - esquema parcial e simplificado que mostra o preparo do AC .....	28
Figura 9 - Estrutura química dos principais açúcares encontrados nas hemiceluloses .....	29
Figura 10 - Precursores da lignina .....	30
Figura 11 - Estrutura molecular da lignina da madeira de faia proposta por Nimz....	30
Figura 12 – Principais derivados da lignina.....	31
Figura 13 - Reação de acetilação dos grupos OH presentes na molécula de lignina	33
Figura 14 - Representação esquemática do processo de intumescimento .....	34
Figura 15 - Síntese do hidrogel derivado de acetato de celulose.....	36
Figura 16 - Cromatografia por permeação em gel (GPC) .....	37
Figura 17 - Evaporador Rotativo .....	46
Figura 18 - Etapas da síntese do EDTAD (A = mistura inicial realizada para a síntese de EDTAD; B = mistura após 24h de reação e C = EDTAD seco e pronto pra uso) .	49
Figura 19 - Síntese do HEDTA (Ponto gel) .....	51
Figura 20 - Coluna Cromatográfica empacotada.....	53
Figura 21 - Cromatógrafo líquido de alta eficiência.....	55
Figura 22 - Metalizador de amostras.....	57
Figura 23 – Imagem do microscópio estereoscópico do bagaço integral (Com aumento de 10x) .....	59
Figura 24 - Imagem do microscópio estereoscópico do bagaço com presença de impurezas (Com aumento de 10x) .....	60
Figura 25- Análise em microscópio estereoscópico do fracionamento da amostra de bagaço de cana-de-açúcar integral. Onde A= 20 mesh, B=35mesh e C= 60 mesh (Com aumento de 10x).....	61
Figura 26 - EDS das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento .....	64
Figura 27 – Gráfico do percentual de distribuição dos principais elementos encontrados nas cinzas do bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento. ....	64
Figura 28 - Espectro de FTIR do bagaço de cana-de-açúcar. Onde B1= bagaço “ <i>in natura</i> ”, B2 = Bagaço sem extrativos solúveis em água e B3 = bagaço sem extrativos solúveis em água e solventes orgânicos.....	66
Figura 29 - Amostra de LA .....	68
Figura 30 - Espectro de FTIR da LA extraída do bagaço de cana-de-açúcar .....	69
Figura 31 – Curva termogravimétrica da LA.....	72

Figura 32 - EDS das cinzas de LA .....	74
Figura 33 – Gráfico do percentual de distribuição dos principais elementos encontrados nas cinzas da lignina acetossolve.....	74
Figura 34 - Cromatograma da lignina acetossolve .....	76
Figura 35 - Espectro de FTIR do Acetato de celulose comercial.....	78
Figura 36 - Espectro de FTIR do EDTA ácido .....	79
Figura 37 - Estrutura química do EDTA ácido .....	80
Figura 38- Espectro de FTIR do EDTAD .....	81
Figura 39 - Estrutura química do EDTAD .....	81
Figura 40 - Espectro de FTIR do AC e HEDTA .....	83
Figura 41 - Reação de esterificação do HEDTA.....	84
Figura 42 - Espectro de FTIR do HEDTA com e sem moagem criogênica .....	85
Figura 43 - Curvas de TG e DTG do AC comercial .....	86
Figura 44 - Curvas de TG e DTG do EDTAD .....	87
Figura 45 - Curva de TG e DTG do HEDTA.....	88
Figura 46 - Curva de TG do AC, EDTAD E HEDTA .....	89
Figura 47 - Micrografias de MEV da superfície do HEDTA após moagem criogênica. .....	90
Figura 48 - Micrografias de MEV da superfície do AC comercial. ....	90
Figura 49 - Micrografias de MEV da superfície do HEDTA. ....	91
Figura 50 - Curva de calibração de padrões de poliestireno .....	92
Figura 51- Cromatograma dos componentes da mistura (LA= lignina acetossolve, LH= lignina acetossolve hidrolisada e FE= fenol) e a mistura (LAHF). ....	93
Figura 52 - Cromatograma de GPC da LAHF e das frações F1, F2, F3, F5, F8 E F11. .....	97
Figura 53 - Mecanismo da quebra da ligação $\beta$ -O-4 .....	99
Figura 54 - Espectro de FTIR do Fenol comercial.....	100
Figura 55 - Espectro de FTIR da LAHF, F1, F2, F3 E F5 .....	102

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teores de celulose, hemiceluloses e lignina de diferentes biomassas lignocelulósicas .....	24
Tabela 2 - Composição química do bagaço de cana-de-açúcar .....	61
Tabela 3 - Composição das cinzas do bagaço.....	65
Tabela 4 - Atribuições das bandas do bagaço de cana-de-açúcar.....	66
Tabela 5 - Bandas presentes no espectro de lignina e suas respectivas atribuições	70
Tabela 6 - Valores de massa molar média e polidispersividade.....	76
Tabela 7 - Bandas características do espectro de acetato de celulose.....	78
Tabela 8–Principais bandas características do HEDTA .....	83
Tabela 9 - Massa molar numérica média (Mn), Massa molar média ponderada (Mw) e polidispersividade (PD), dos componentes da mistura da amostra inicial e sua mistura. ....	94
Tabela 10 - Massa molar numérica média (Mn), Massa molar média ponderada (Mw) e polidispersividade das frações da macromolécula de lignina.....	96
Tabela 11 - Principais atribuições do fenol.....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC - Acetato de Celulose

ASTM – American Society for Testing and Materials

DMF - Dimetilformamida

EDTA - Etilenodiaminotetracético.

EDTAD - Dianidrido de EDTA ácido

FTIR – Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

FE – Fenol

HEDTA - Hidrogel Derivado de Acetato de Celulose e EDTA

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

GPML – Grupo de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos

GS – Grau de substituição

LA – lignina acetossolve

LAHF – Mistura de lignina acetossolve, lignina acetossolve hidrolisada e fenol.

LaPTec – Laboratório de Plasmas Tecnológicos

LH – Lignina acetossolve hidrolisada

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mn – Massa molar numérica média

Mw – Massa molar ponderal média

PUC - Pontifícia Universidade Católica

RPM – Rotação Por Minuto

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry

TG – Termogravimetria

Tp – Temperatura de pico

UNESP – Universidade Estadual de São Paulo

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo geral .....	18
2.2 Objetivos específicos .....	18
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1 Biorrefinaria .....	19
3.2 Cana-de-açúcar.....	21
3.3 Materiais lignocelulósicos.....	22
3.3.1 Celulose .....	24
3.3.1.1 Acetato de celulose.....	26
3.3.2 Polioses (Hemiceluloses).....	28
3.3.3 Lignina.....	29
3.3.3.1 Derivados da lignina .....	31
3.3.3.2 Lignina organossolve.....	32
3.4 Hidrogel .....	33
3.4.1 O hidrogel derivado de acetato de celulose e etilenodiaminotetracético .....	35
3.5 Cromatografia de permeação em Gel (GPC) .....	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	39
4.1 Extração da lignina – Materiais .....	39
4.1.1 Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.....	39
4.1.1.1 Origem do material.....	39
4.1.1.2 Granulometria do bagaço de cana-de-açúcar .....	39
4.1.1.3 Determinação de umidade.....	40
4.1.1.4 Determinação do teor de cinzas .....	40
4.1.1.5 Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar.....	41
4.1.1.5.1 Determinação do teor de extrativos solúveis em água .....	41
4.1.1.5.2 Determinação de extrativos solúveis em solventes orgânicos .....	41
4.1.1.6 Determinação do teor de lignina.....	42
4.1.1.6.1 Teor de lignina Klason insolúvel.....	42
4.1.1.6.2 Teor de lignina Klason solúvel.....	43
4.1.1.7 Teor de holocelulose .....	44

4.1.1.8 Teor de $\alpha$ -celulose .....	44
4.1.1.9 Teor de hemicelulose .....	45
4.1.2 Polpação acetossolve .....	45
4.1.2.1 Rendimento do processo de extração da lignina .....	46
4.2 Síntese do hidrogel derivado do acetato de celulose (HEDTA).....	47
4.2.1 Materiais.....	47
4.2.2 Grau de substituição (GS) do acetato de celulose.....	47
4.2.3 Síntese do dianidrido do etilenodiaminotetracético ácido (EDTAD).....	48
4.2.3.1 Grau de pureza do EDTAD sintetizado .....	49
4.2.4 Síntese de HEDTA .....	50
4.2.4.1 Neutralização e moagem do HEDTA.....	51
4.2.4.2 Moagem Criogênica.....	51
4.2.4.3 Determinação granulométrica .....	52
4.2.5 Determinação da densidade do HEDTA.....	52
4.3 Cromatografia de permeação em gel em escala preparativa .....	53
4.3.1 Fracionamento por GPC em escala preparativa .....	53
4.3.1.1 Fracionamento 1.....	53
4.3.1.2 Fracionamento 2.....	53
4.3.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC) .....	54
4.3.2.1 Curva de Calibração .....	55
4.3.2.2 Preparação da amostra.....	56
4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	56
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	56
4.5.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) .....	57
4.6 Termogravimetria (TG) .....	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
5.1 Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar .....	59
5.1.1 Análises químicas.....	61
5.1.2 Análise de FTIR do bagaço de cana-de-açúcar .....	65
5.1.3 Rendimento do processo de polpação acetossolve .....	67
5.2 Caracterização da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar.....	68
5.2.1 Análise de FTIR da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar .....	68
5.2.2 Análise de termogravimetria .....	71

5.2.3	Análise de EDS das cinzas de lignina acetossolve.....	73
5.2.4	Distribuição de massa molar da lignina acetossolve .....	75
5.3	Síntese e caracterizações do HEDTA .....	77
5.3.1	Determinação do grau de substituição (GS) do acetato de celulose .....	77
5.3.1.1	Análise de FTIR do acetato de celulose comercial.....	77
5.3.2	Síntese do dianidrido de EDTA (EDTAD).....	79
5.3.2.1	Espectro de FTIR do EDTA ácido e do EDTAD sintetizado.....	79
5.3.2.2	Teor de pureza do EDTAD sintetizado .....	82
5.3.3	Caracterização do HEDTA.....	82
5.3.3.1	Análise de FTIR do HEDTA.....	82
5.3.3.1.1	Análise de FTIR do HEDTA após moagem criogênica.....	84
5.3.3.2	Análise de termogravimetria.....	85
5.3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	90
5.3.3.4	Determinação de densidade do HEDTA .....	92
5.4	Análise de massa molar por GPC .....	92
5.4.1	Cromatografia de permeação em gel (GPC) .....	92
5.4.1.1	Curva de calibração .....	92
5.4.1.2	Caracterização de LAHF .....	93
5.4.1.3	Fracionamento por GPC em escala preparativa .....	95
6	CONCLUSÃO .....	104
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	105
	REFERÊNCIAS .....	106
	Apêndice A – Cromatograma do fracionamento 4.3.1.1 .....	120
	Apêndice B – Cromatograma completo de todas as frações de lignina obtidas .....	121
	Apêndice C - Principais tipos de ligações presentes na estrutura da lignina .....	123

## 1 INTRODUÇÃO

O esgotamento gradual de combustíveis fósseis, a conscientização ambiental e as legislações mais rigorosas motivaram o surgimento de processos sustentáveis de reaproveitamento da biomassa lignocelulósica, não apenas para o desenvolvimento de combustíveis de segunda geração, mas também para a obtenção de produtos químicos de maior valor agregado. Consequentemente o estudo, desenvolvimento e inserção de biorrefinarias no contexto industrial atual se tornam indispensáveis (TUCK, 2018).

As biorrefinarias convertem integralmente as biomassas lignocelulósicas em produtos de maior valor agregado, como: biocombustíveis, produtos químicos e outros materiais (RINALDI *et al.*, 2016). A implementação de biorrefinarias além de ter como ponto central o controle do envio de resíduos poluentes para o meio ambiente, é economicamente vantajosa, já que limitaria a alta dependência de matéria-prima de origem fóssil, e, ainda, reduziria o custo, pela utilização de um material, como por exemplo, a lignina, que anteriormente seria apenas queimada para a geração de energia (MOSHKELANI *et al.*, 2013).

A maioria dos processos ocorridos em biorrefinarias são predominantemente centralizados na utilização de frações de carboidratos extraídos da celulose e hemicelulose para a geração de produtos químicos. Porém, as perspectivas futuras focam incessantemente no aproveitamento da lignina presente na biomassa lignocelulósica devido ao seu potencial de produção de produtos aromáticos e geração de bicombustíveis (XU *et al.*, 2014).

A lignina é frequentemente utilizada na indústria de produção de papel e celulose para a geração de calor mediante sua queima. O restrito uso de lignina como combustível ocorre em razão de sua estrutura heterogênea e extremamente complexa (LEIBBRANDT *et al.*, 2011). Sua aplicação é limitada devido às propriedades indesejáveis para o desenvolvimento de produtos de maior valor agregado como: estrutura amorfa e complexa, baixa solubilidade em solventes orgânicos e ampla distribuição de frações com diferentes massas molares (RAGAUSKAS *et al.*, 2014).

A presença de unidades aromáticas e fenólicas reativas, após isolamento e fracionamento da lignina, desperta o interesse para o desenvolvimento de produtos derivados, como: estabilizantes para plásticos, resinas fenólicas, benzeno, dispersantes, antioxidantes, pesticidas, carvão vegetal e outras utilizações (GILLET

*et al.*, 2017; XU *et al.*, 2014; LASKAR *et al.*, 2013a; SCHUTYSER *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018). Estudos vigentes propõem uma forma de fracionar a macromolécula de lignina para se obter frações mais homogêneas e menos complexas. Os métodos mais promissores de fracionamento são a cromatografia de permeação em gel e o fracionamento sequencial em solventes orgânicos (BOTARO; CURVELO, 2009; KOMURA, 2015; WANG *et al.*, 2018; PARK *et al.*, 2018).

A técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) é baseada no fracionamento de macromoléculas de acordo com o seu volume hidrodinâmico (ZHAO, 2017). Esta técnica utiliza como fase estacionária esferas poliméricas reticuladas, que na presença de uma fase móvel, solvente, são denominadas como géis. Tais géis formam redes poliméricas tridimensionais que atuam em um processo seletivo (BOTARO; CURVELO, 2009).

A matéria-prima mais empregada na técnica de filtração em gel é conhecida como Sephadex, foi lançada pela Pharmacia em 1959, após o trabalho publicado por Jerker Porath e Per Flodin. O Sephadex é formado por uma rede de dextranos quimicamente entrecruzados, normalmente utilizado para a separação de frações heterogêneas de proteínas (PORATH; FLODIN, 1959; COLLINS, 2011). Além de se tratar de um gel de alto investimento, carece de importação (ZHAO, 2017; AZINFAR, 2018; KRENEK, 2014).

Atualmente não há na literatura brasileira referências literárias acerca de patentes de géis empregados como fase estacionária em cromatografia de permeação em gel. Contudo, no ano de 2014, um hidrogel, o HEDTA, foi sintetizado através do entrecruzamento do AC e EDTAD, na presença de trietilamina como catalisador. Além de se tratar de um gel biodegradável, biocompatível, renovável, se trata de um gel de fácil obtenção e baixo custo (SENNA *et al.*, 2014).

A complexidade em separar frações homogêneas de lignina em escalas industriais é o fator restritivo em muitas aplicações. O presente trabalho é pioneiro na utilização do hidrogel derivado de acetato de celulose e EDTAD como fase estacionária, em fracionamento por cromatografia de permeação em gel (GPC) em escala preparativa, com a finalidade de obter frações homogêneas de lignina acetossolúvel extraída do bagaço de cana-de-açúcar. O fracionamento da macromolécula de lignina será mostrado no decorrer da apresentação dos resultados deste trabalho, focando principalmente na caracterização das frações de lignina.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Desenvolver uma coluna de fracionamento de cromatografia de permeação em gel em escala preparativa, contendo como fase estacionária o hidrogel derivado do AC e EDTAD, e o tetrahidrofurano como fase móvel, com o intuito de separar e caracterizar as frações de lignina, previamente extraídas do bagaço de cana-de-açúcar através do método de polpação acetossolve.

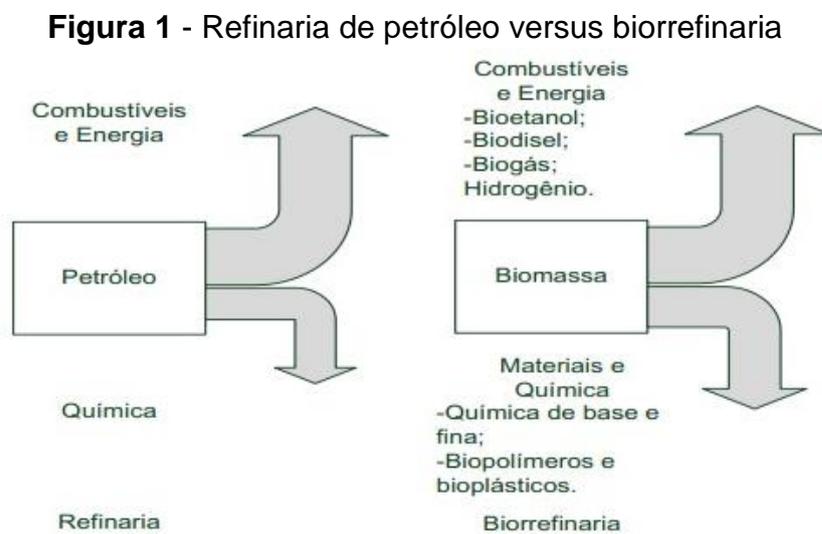
### **2.2 Objetivos específicos**

- Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar;
- Extração da lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar através do método de polpação acetossolve;
- Caracterização da lignina acetossolve;
- Síntese do hidrogel derivado do AC e EDTAD;
- Caracterização do HEDTA;
- Construção da coluna de fracionamento do HEDTA;
- Eluição da lignina por GPC, utilizando o HEDTA como fase estacionária;
- Caracterização das frações de lignina.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Biorrefinaria

A Biorrefinaria é amplamente definida como uma planta industrial que, por diferentes rotas tecnológicas (bioquímica, microbiana, mecânica, química e termoquímica), converte a biomassa utilizada como insumo em produtos de maior valor agregado, como por exemplo: biocombustíveis, eletricidade, calor e insumos químicos (IEA BIOENERGY, 2010). As biorrefinarias têm o intuito de potencializar o uso de recursos renováveis, minimizando os efluentes e maximizando os benefícios e o lucro com a geração de múltiplos produtos (DEMIRBAS, 2009a).



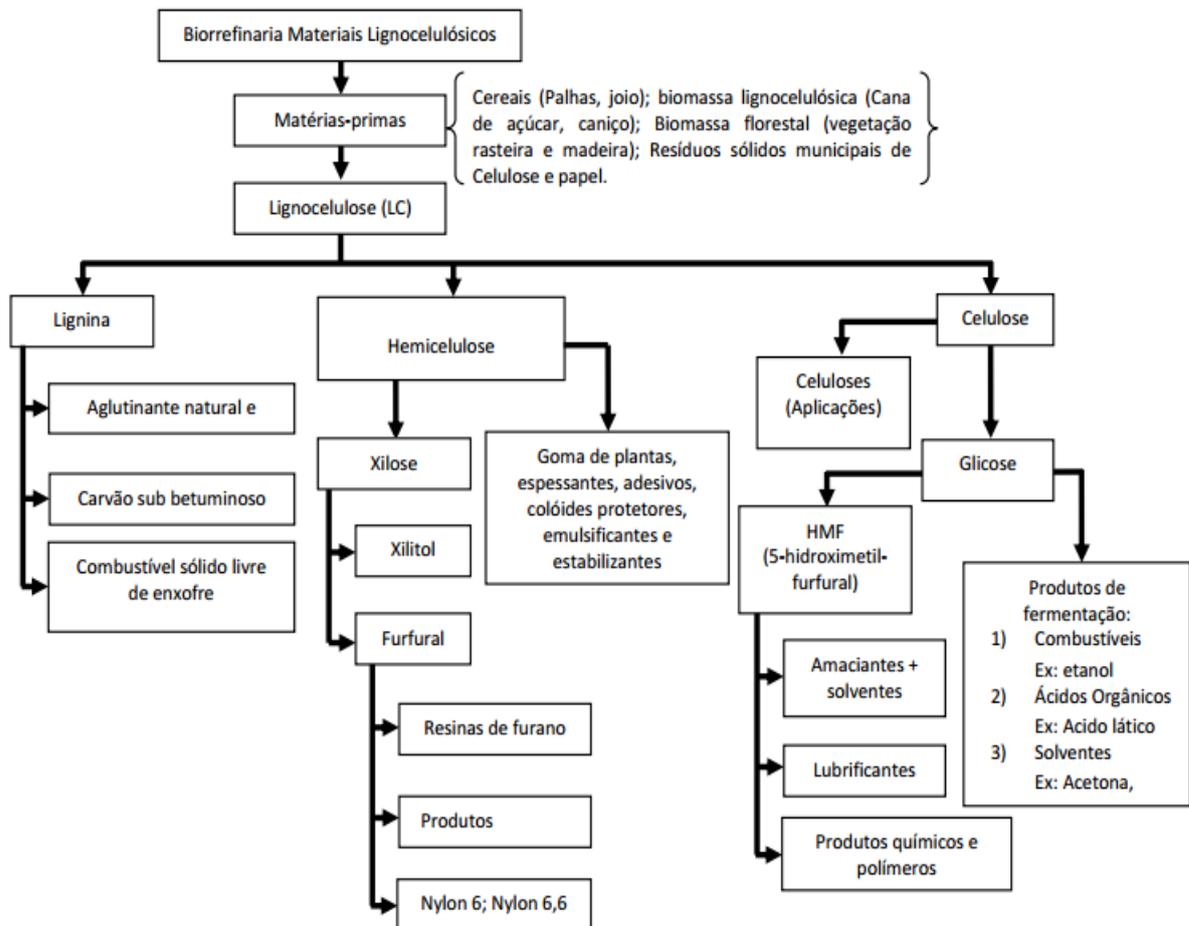
FONTE: KAMM *et al.*, 2006.

A FIG. 1 resumidamente apresenta a principal diferença entre refinaria e biorrefinaria, onde as refinarias petroquímicas dependem unicamente de um tipo de matéria-prima, o petróleo, enquanto as biorrefinarias utilizam diversas fontes de biomassa para a geração de produtos de maior valor agregado. E, ainda, as refinarias geram principalmente combustíveis para transporte e energia, e uma porcentagem menor é empregada na produção de insumos químicos. Enquanto as biorrefinarias empregam uma porcentagem maior para a geração de produtos químicos e matérias (DEMIRBAS, 2009a; KAMM *et al.*, 2006).

O conceito de biorrefinaria é muito extenso e integra todas as vertentes de uso da biomassa, podendo ser classificada de acordo com a biomassa utilizada, os produtos a serem produzidos e o tipo de processo de conversão necessário (DEMIRBAS, 2009a). ANNEVELINK e REE (2007) citaram a existência de sete

diferentes tipos de biorrefinarias em desenvolvimento, sendo elas: biorrefinarias convencionais; biorrefinarias verdes; biorrefinarias de cereais; biorrefinarias de material lignocelulósico; biorrefinarias de duas plataformas; biorrefinarias termoquímicas e biorrefinarias aquáticas.

**Figura 2** - Produtos obtidos a partir de biomassa lignocelulósica em biorrefinaria



FONTE: DEMIRBAS, 2009a; ALVIM *et al.*, 2015.

A biorrefinaria a partir de materiais lignocelulósicos (FIG. 2) consiste na utilização de biomassas que apresentam três frações principais: celulose, lignina e hemicelulose (FERNANDO *et al.*, 2006). A biomassa utilizada como insumo desse processo pode ser denominada como qualquer matéria orgânica que possa ser transformada em energia mecânica, térmica ou elétrica. Essa biomassa normalmente é derivada de processos químicos, rejeitos urbanos, indústrias, animais, florestais e agrícolas (FOELKEL, 2012). Os produtos gerados em biorrefinarias a partir do polímero de glicose, presente na celulose, pelo polímero de

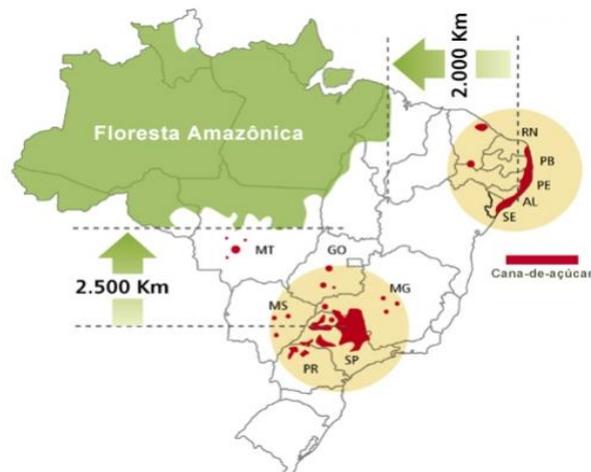
açúcar com cinco ou seis carbonos, presente nas hemiceluloses, e o fenol, derivado da lignina, são exemplificados na FIG. 2.

### 3.2 Cana-de-açúcar

A *Saccharum officinarum* L., popularmente conhecida como cana-de-açúcar, pertence ao grupo de monocotiledônea, caracterizada como uma planta fina de formato cilíndrico, com folhas grandes que podem alcançar até seis metros de altura, originária das regiões da Indonésia e Nova Guiné (SILVA, 2017). A cana-de-açúcar é produzida para dois fins principais: produção de açúcar e etanol. Para a produção de açúcar, a cana-de-açúcar é inicialmente moída e dela escorre o açúcar em estado líquido, essa solução de açúcar é fervida para a evaporação da água, e assim, se forma o açúcar sólido. E para a produção de etanol, a solução de açúcar é fermentada através do uso de microorganismos, que fazem a quebra das moléculas de açúcar, e então essa, se transforma em álcool (NOVA CANA, 2018).

O Brasil é considerado atualmente o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, sendo também, classificado como o maior exportador de etanol do mundo (BODUNRIN *et al.*, 2018; CALDEIRA-PIRES *et al.*, 2018). De acordo com a UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (2018), a produção de cana-de-açúcar se concentra nas regiões Centro-Sul e Nordeste do Brasil, conforme ilustrado na FIG. 3. Na safra de 2017/2018 o Brasil atingiu a casa de aproximadamente 641 milhões de toneladas de moagem de cana-de-açúcar, equivalendo 596 milhões de toneladas na região Centro-Sul e 44 milhões de toneladas na região Nordeste (UNICADATA, 2018).

**Figura 3** - Mapa de produção das principais regiões produtoras de cana-de-açúcar



FONTE: UNICA, 2018.

O bagaço de cana-de-açúcar é considerado um subproduto gerado pelo processo de extração da matéria-prima utilizada tanto para a produção de etanol quanto para a produção de açúcar (NOVA CANA, 2018). A cada tonelada de cana-de-açúcar moída é gerado aproximadamente 300 kg de bagaço (SOUZA, 2006). Estudos atuais visam uma forma de reutilizar a biomassa de lignocelulósicos, não apenas para a co-geração de energia em usinas produtoras de açúcar e etanol, como, também, para a produção de produtos de maior valor agregado (MACRELLI *et al.*, 2012), como: reforço para compósitos de poliestireno (ANGGONO *et al.*, 2019), produção de etanol de segunda geração (SANTOS *et al.*, 2012), produção de compósitos cimentícios (CABRAL *et al.*, 2018) e entre outros (HAN *et al.*, 2019; MARCELINO *et al.*, 2019; SOARES *et al.*, 2018).

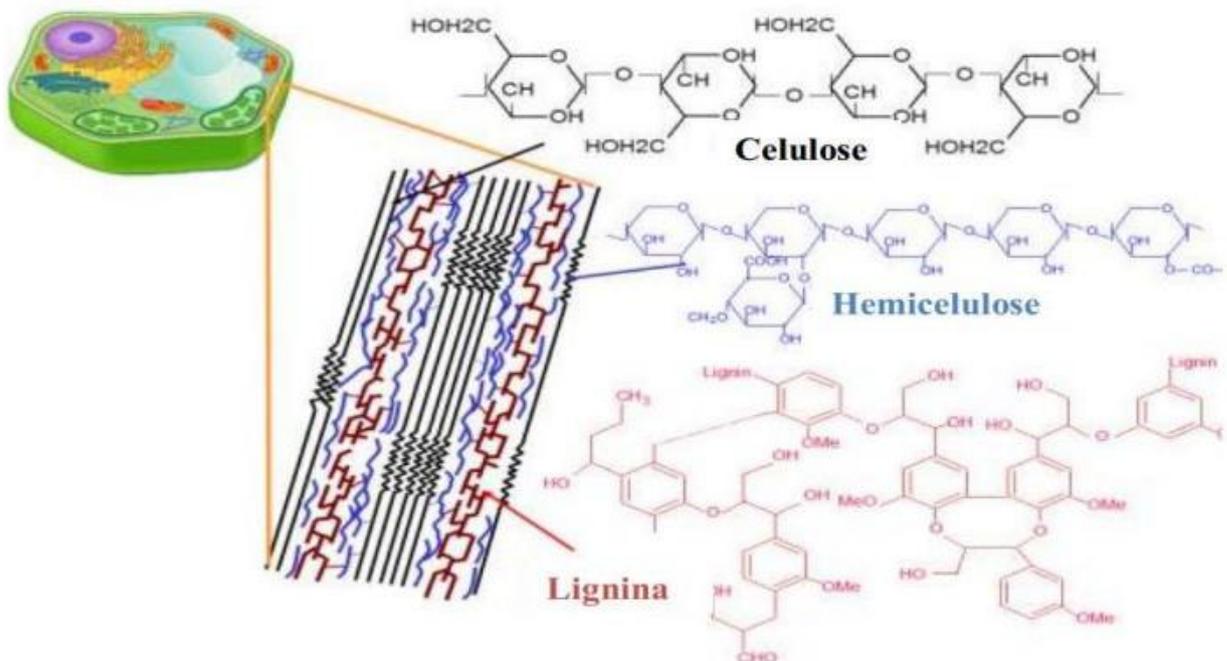
### **3.3 Materiais lignocelulósicos**

Desde a antiguidade, matérias-primas como galhos, folhas e outros tipos de materiais lignocelulósicos vêm sendo empregado para a geração de energia térmica e luminosa, através de sua queima. Porém, com o passar do tempo, mais especificamente durante a Revolução Industrial no século XVIII, os materiais lignocelulósicos foram substituídos pelo carvão mineral. E no século XX, o petróleo se tornou a principal fonte de energia e fornecimento de combustíveis (MOREIRA, 2016).

A utilização exacerbada de carvão mineral e petróleo desde o século XX até os dias atuais acarretaram não só em problemas ambientais, já que o petróleo é um material não renovável, como, também, econômicos e políticos. Com isso, a atenção de pesquisadores e investidores se volta novamente para o uso de materiais lignocelulósicos, sendo esses de fontes renováveis, como fonte de geração de energia e combustível, e também, para o desenvolvimento de biomoléculas de alto valor agregado (BALAT, 2010; MOREIRA, 2016).

Os materiais lignocelulósicos são formados principalmente por: celulose (30–50%), hemiceluloses (15-35%) e lignina (10-30%), e sua composição varia de acordo com o tipo de fonte vegetal (ZAMPIERI, 2011). Esse tipo de matéria-prima é considerado o material orgânico mais abundante do mundo, chegando a aproximadamente 60% da biomassa existente, classificado como polímeros de carboidratos complexos que possuem uma estrutura cristalina estável (BALAT, 2010; DIAS, 2013; HAMELINCK, 2005).

**Figura 4** – Estrutura lignocelulósica evidenciando a distribuição de celulose, hemicelulose e lignina e suas cadeias químicas, respectivamente.



FONTE: ZAMPIERI, 2011.

A FIG. 4 evidencia a distribuição da lignina, celulose e hemiceluloses na estrutura lignocelulósica, bem como, as cadeias químicas representativas de cada polímero. Onde as fibras de celulose são envolvidas em uma matriz amorfa de polioses e lignina. A lignina é responsável por dar rigidez a parede celular e a proteger contra possíveis ataques microbianos (PÉREZ *et al.*, 2002), e as hemiceluloses (polioses) têm a função de interligar as microfibrilas de celulose (COUGHLAN & HAZLEWOOD, 1993).

Como observada na Tabela 1, as composições químicas dos componentes presentes nos materiais lignocelulósicos variam conforme a biomassa utilizada. Esses tipos de matérias-primas estão presentes na grande maioria nas fibras vegetais, resíduos agrícolas, florestais e industriais (PEREIRA JR.; COUTO; SANTA ANNA, 2008; FOELKEL, 2012).

**Tabela 1** – Teores de celulose, hemiceluloses e lignina de diferentes biomassas lignocelulósicas

<b>Biomassas lignocelulósicas</b>	<b>% Celulose</b>	<b>% Hemiceluloses</b>	<b>% Lignina</b>
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Sisal	73,1	14,2	11
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Ferragem de milho	38-40	28	7-21
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

FONTE: SANTOS *et al.*, 2012.

O aproveitamento e reciclagem desses resíduos de colheitas reduziriam os problemas ambientais ligados à estocagem inadequada na natureza, agregaria valor aos constituintes de materiais lignocelulósicos e diminuiriam o uso de combustíveis fósseis. Se tornando grande foco de pesquisa por possuírem baixo custo, alta disponibilidade e rentabilidade (PENG, 2012).

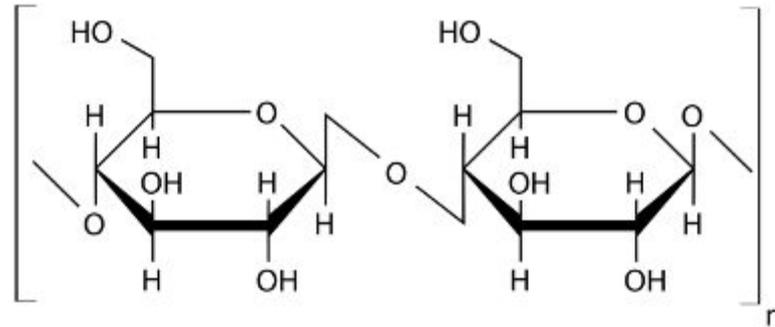
### 3.3.1 Celulose

A celulose é considerada o polímero natural mais abundante já encontrado na natureza (KLEMM *et al.*, 1998). É fibrosa, resistente, atóxica, biodegradável, insolúvel em água e solventes comuns, responsável pela manutenção da estrutura das paredes celulares das plantas e de fontes renováveis (KLEMM *et al.*, 2005; HABIBI *et al.*, 2010; AZZAOUÏ *et al.*, 2015). A crescente demanda dos estudos sobre esse tipo de composto se dá por se tratar de uma fonte renovável e praticamente inesgotável de matéria-prima (KIM *et al.*, 2015).

Os primeiros relatos acerca do isolamento da celulose foram realizados por Anselme Payen em 1838, o qual definiu a celulose como sendo um carboidrato formado por unidades condensadas de glicose (FENGEL, D.; WEGENER, G., 1984). Classificada como um polissacarídeo, composto por uma cadeia longa com unidades repetitivas de anidroglicopiranosose unidos por ligações  $\beta$ -1,4 glicosídicas, conhecida como celobiose (FIG.5) (FENGEL, D.; WEGENER, G., 1984; KLEMM *et*

*al.*, 1998). A fórmula química do seu monômero é  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (CANEVAROLO JR., 2002).

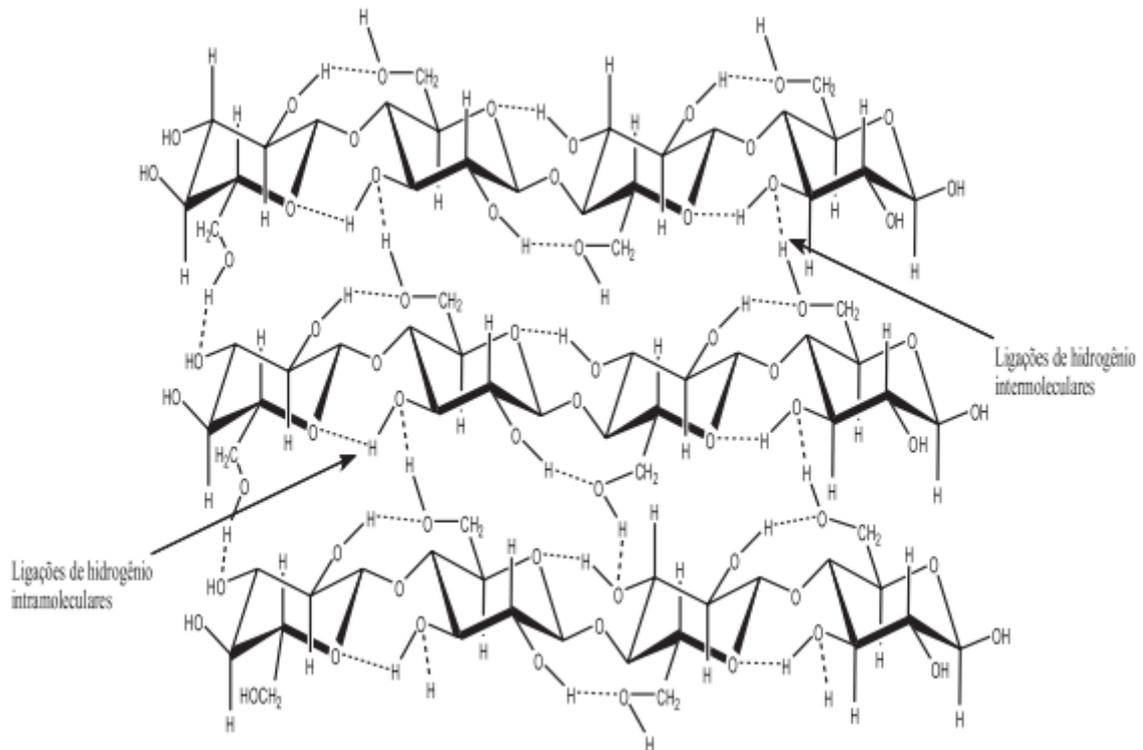
**Figura 5** - Representação esquemática do mero da celulose



FONTE: SANTOS, 2018.

Por possuir regiões cristalinas e amorfas, o polímero de celulose é considerado semicristalino (SALAS *et al.*, 2014). Sua estrutura é linear e seus grupos de hidroxilas e de oxigênios presentes nos anéis adjacentes são ligados através de ligações intra e intermoleculares de hidrogênio (FIG.6) que se arranjam e formam microfibrilas (BOTARO *et al.*, 2009). Devido à presença das fortes interações de hidrogênio, a celulose forma cristais que são insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos (LIU *et al.*, 2015).

**Figura 6** - Representação das ligações de hidrogênio intra e intermolecular na estrutura da celulose



FONTE: SANTOS *et al.*, 2012.

A celulose é facilmente encontrada em plantas, como: cana-de-açúcar, juta, linho, algodão, cânhamo e entre outras. E, também, pode ser encontrada em alguns animais marinhos, algas e bactérias (EICHHORN *et al.*, 2010; HABIBI *et al.*, 2010). Sua utilização é bastante conhecida no cotidiano de qualquer ser humano, na fabricação de fraldas descartáveis, papel higiênico, emulsionantes e dentre muitas outras utilizações (SANTOS, 2018).

Para aumentar a solubilidade da celulose em solventes tradicionais é comum substituir os grupos OH por grupos menos polares, por acetilação, para formação derivados, como o acetato de celulose (MORGADO *et al.*, 2011). A vantagem da conversão da celulose em ésteres de celulose se deve ao fato de que suas propriedades físico-químicas como ponto de fusão e solubilidade em solventes orgânicos são mais facilmente controladas nos derivados da celulose (CERQUEIRA *et al.*, 2010; PULS *et al.*, 2011; LIU e SUN, 2010).

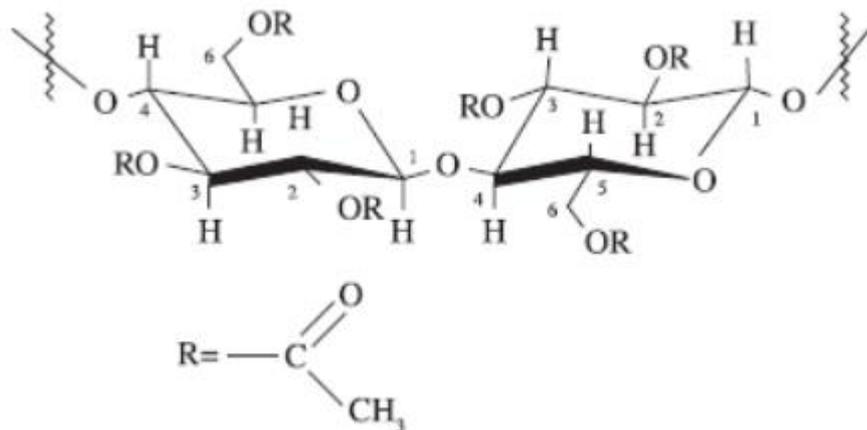
### 3.3.1.1 Acetato de celulose

O acetato de celulose (AC) é o derivado da celulose com maior importância comercial (BRUM *et al.*, 2012). Foi sintetizado por Schutzenberger, em 1865, após o

aquecimento da celulose com ácido acético sob pressão. E, em 1879, Franchimont promove a esterificação na presença de ácido sulfúrico como catalisador, processo esse empregado até os dias atuais (GEDON; FENGL, 1996).

Suas propriedades dependem do grau de substituição dos grupos hidroxilas pelos grupos acetila (FIG.7) (SENNA, MENEZES, BOTARO, 2013; BOTARO *et al.*, 2009), porém suas características mais relevantes são: baixo preço, fácil síntese, resistência, brilho, derivado de um material biodegradável e renovável (CRUZ *et al.*, 2011; CERQUEIRA *et al.*, 2010; FREITAS, 2016).

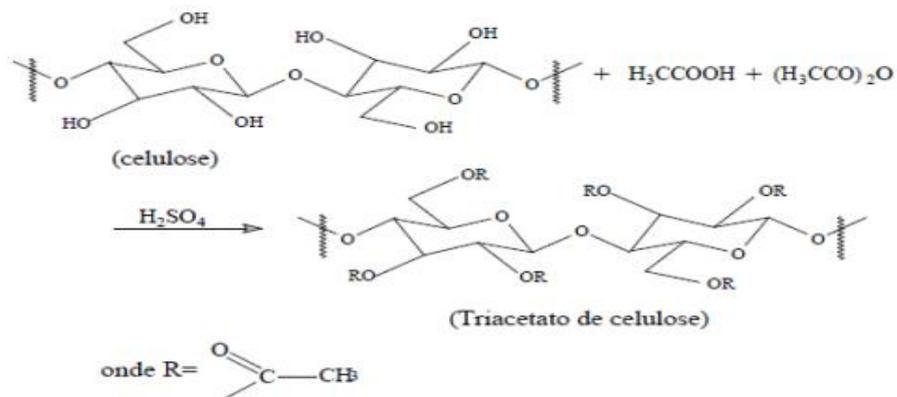
**Figura 7** - Estrutura parcial do acetato de celulose



FONTE: CERQUEIRA *et al.*, 2010.

A síntese do acetato de celulose normalmente emprega uma mistura de ácido acético e anidrido acético, como agente acetilante da reação, e ácido sulfúrico ou perclórico, como catalisador (LIU e SUN, 2010; RIBEIRO *et al.*, 2014). No entanto, existem dois métodos de acetilação para a produção do acetato de celulose, o método homogêneo e o método heterogêneo. A diferença entre eles é que no método heterogêneo utiliza-se o tolueno como agente não inchante. A utilização de cada método depende das propriedades finais que o material necessita ter, no método homogêneo a celulose é solubilizada e no método heterogêneo, a estrutura fibrosa da celulose é mantida (MEIRELES, 2007). A FIG. 8 demonstra o processo de acetilação parcial da celulose.

**Figura 8** - esquema parcial e simplificado que mostra o preparo do AC



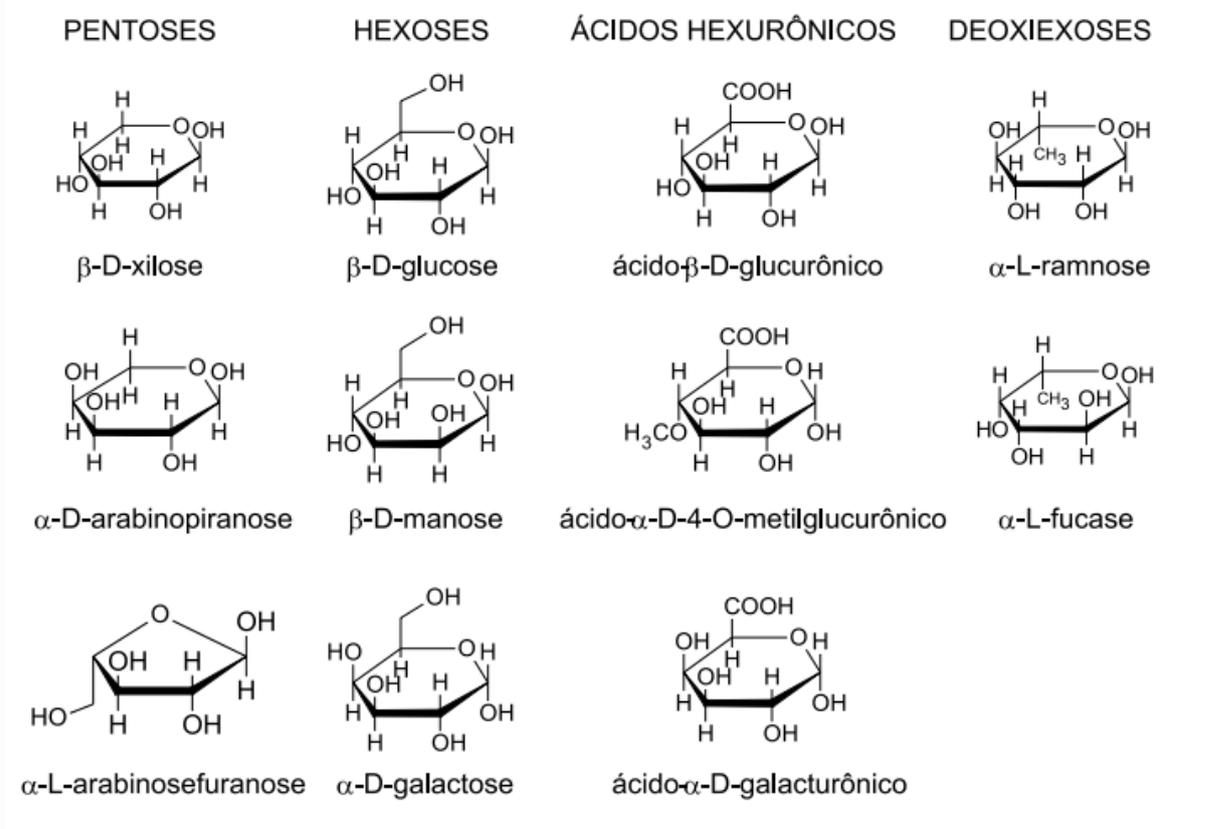
FONTE: MEIRELES, 2007.

As aplicações para o acetato de celulose são inúmeras, algumas delas são: produção de filmes, filtros de cigarro, guarda-chuvas, na indústria têxtil, indústria alimentícia, separação de membranas (hemodiálise e osmose), processos de dessalinização da água, hidrogéis, película fotográfica e entre outras aplicações (MOHANTY *et al.*, 2000; BOTARO *et al.*, 2009; CERQUEIRA *et al.*, 2010; SOUSA *et al.*, 2010; PULS *et al.*, 2011; GUTIÉRREZ *et al.*, 2012; SENNA *et al.*, 2013; SENNA, NOVACK, BOTARO, 2014; SENNA, 2015; FREITAS, 2016).

### 3.3.2 Polioses (Hemiceluloses)

As polioses, também conhecidas como hemiceluloses, são formadas por polissacarídeos de baixa massa molar que formam a parede celular dos vegetais juntamente com a celulose e a lignina. As hemiceluloses ficam intercaladas às microfibrilas de celulose e são responsáveis por dar elasticidade às células vegetais. A intercalação ocorre através das ligações de hidrogênio entre as hemiceluloses e a celulose e as ligações covalentes entre as hemiceluloses e a lignina (FENGEL; WEGENER, 1984; COUGHLAN; HAZLEWOOD, 1993).

Diferentemente da celulose, que são macromoléculas homogêneas, as hemiceluloses são macromoléculas heterogêneas, composta por pentoses, hexoses e ácidos derivados do açúcar. As pentoses são monossacarídeos compostos de cinco carbonos, as quais são divididas entre: xiloses e arabinoses. As hexoses são monossacarídeos com seis carbonos, os quais podem ser divididos entre: manose, glucose e galactose. Os ácidos derivados do açúcar são divididos entre: hexurônicos e desoxihexoses (COUGHLAN; HAZLEWOOD, 1993). A FIG. 9 ilustra as estruturas químicas dos principais açúcares encontrados nas hemiceluloses.

**Figura 9** - Estrutura química dos principais açúcares encontrados nas hemiceluloses

FONTE: MORAIS *et al.*, 2005

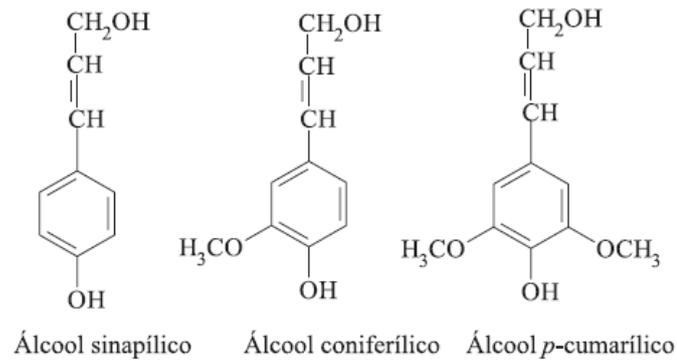
A maior porcentagem de hemicelulose é empregada como combustível para gerar energia através de sua queima (URAKY; KODA, 2015). Aplicações como agente espessante, estabilizante, emulsificante, reforço de embalagens estão cada vez mais sendo desenvolvidas para o aumento do valor agregado da molécula de polioses (YADAV; JOHNSTON; HICKS, 2009. TATAR *et al.*, 2014; BOUAZIZ *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2017).

### 3.3.3 Lignina

A lignina é o segundo biopolímero mais abundante da Terra, sendo o primeiro lugar ocupado pela celulose. Em contrapartida, é considerada a maior fonte de polímeros aromáticos de natureza fenólica encontrados na natureza. Diferentemente da celulose, a lignina tem uma estrutura molecular complexa e extremamente amorfa, com grupos alifáticos e aromáticos. As porcentagens de lignina presente em materiais lignocelulósicos variam de acordo com a fonte vegetal, idade da planta, período de colheita e outros requisitos, possuindo um intervalo médio entre 10 a 30% (FENGEL, D.; WEGENER, G., 1984).

As ligninas são polimerizadas a partir de três monômeros básicos, os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico, conforme ilustrados na FIG. 10 (BUDZIAK *et al.*, 2004; XU, 2010).

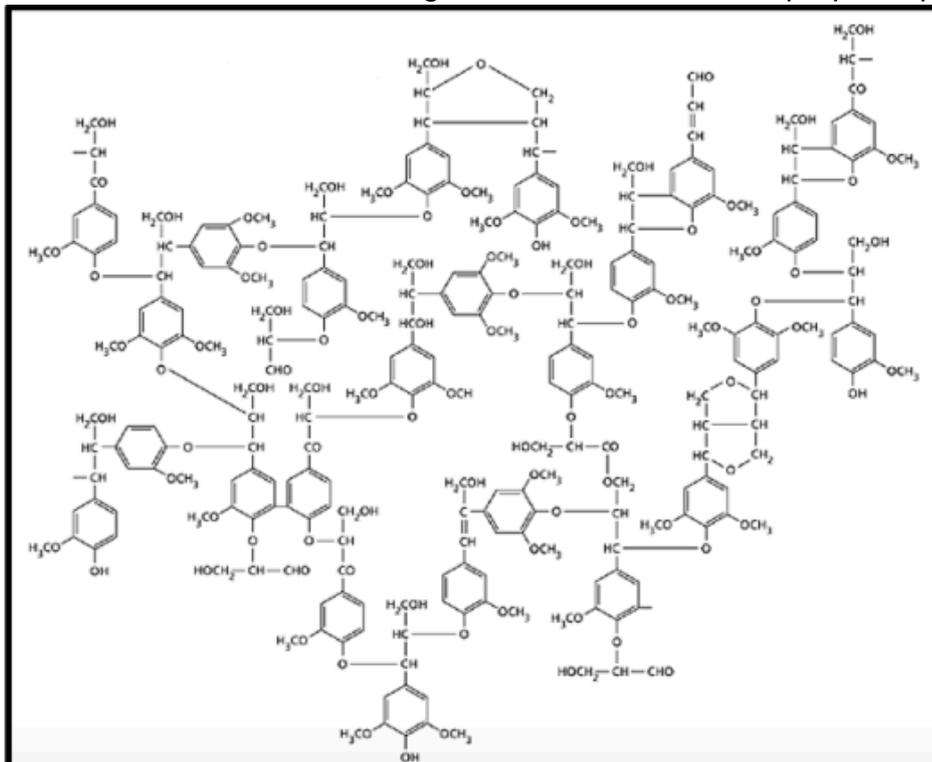
**Figura 10** - Precursores da lignina



FONTE: BUDZIAK *et al.*, 2014.

A FIG. 11 representa o conceito estrutural da lignina presente em um material lignocelulósico, a madeira de faia (NIMZ, 1974), como a proporção dos precursores muda de acordo com a fonte vegetal (MOHANTY *et al.*, 2000), esse será apenas um exemplo para demonstrar a estrutura complexa da macromolécula de lignina.

**Figura 11** - Estrutura molecular da lignina da madeira de faia proposta por Nimz



FONTE: NIMZ, 1974.

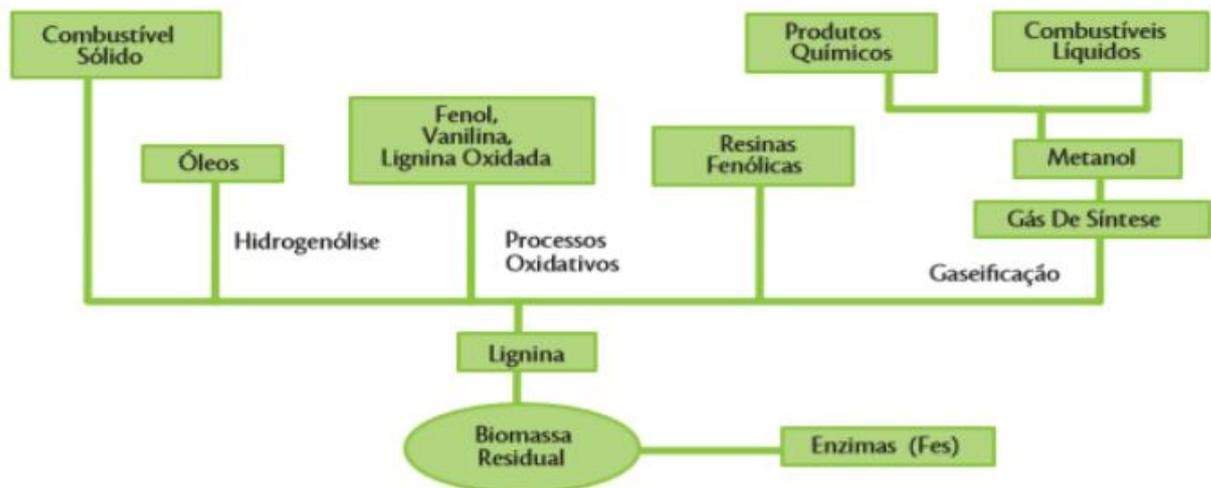
O grupo químico fenil-propano ligado a diferentes quantidades de grupos hidroxílicos e metoxílicos é a base da macromolécula de lignina. Sua fórmula química pode ser descrita como  $C_9H_{7,16}O_{2,44}(OCH_3)_{1,36}$  (FENGEL, D.; WEGENER, G., 1984). Esta macromolécula é responsável por dar rigidez às plantas e atuar como barreira contra umidade, enzimas e microorganismos, ou seja, é a fonte de proteção contra possíveis danos físicos e químicos ocorridos nas plantas (FEOFILOVA; MYSYAKINA, 2016; SEN; PATIL; ARGYROPOULOS, 2015).

### 3.3.3.1 Derivados da lignina

Como a lignina é composta por inúmeros grupos aromáticos e fenólicos, e possui característica específica, como termoplasticidade, muitos estudos têm sido direcionados para a valorização da lignina com parcial substituição aos combustíveis derivados do petróleo (LORA, 2000; MU, 2013).

As primeiras aplicações de ligninas foram observadas na década de 80, onde os lignosulfonatos foram empregados em banho de curtimento e tintura de couro (TSOUMIS, 1991). Posteriormente, a lignina começou a ser utilizada como agente emulsionante na alimentação animal, na produção de vanilina para aromatizantes de alimentos e como fragrância na indústria de cosmético. Desde então, a aplicação e o estudo de lignina só têm crescido no mercado mundial (PEREIRA JR., COUTO e SANTA ANNA, 2008). A FIG. 12 apresenta os principais produtos derivados da lignina.

**Figura 12** – Principais derivados da lignina



FONTE: adaptado de PEREIRA JR., COUTO E SANTA ANNA, 2008.

A lignina tem sido aplicada como dispersantes e aditivos de concreto (JOHNSON *et al.*, 2005) e como aglomerante para tratamento de efluentes (GONÇALVES, 2001). Outros estudos têm testado a lignina como estabilizadora para plásticos, fibras de carbono e resinas lignofenólicas (LORA, 2000; MU, 2013) e no comportamento reológico de tintas, vernizes e óleos vegetais (NACEUR *et al.*, 2003). E ainda, frações de baixa massa molar de lignina foram aplicadas na produção de espumas poliuretanas, para produção de fenol e etileno, e como resinas fenólicas e epóxi (LORA; GLASSER, 2002).

### **3.3.3.2 Lignina organossolve**

As propriedades físicas e químicas da lignina dependem diretamente da espécie vegetal estudada e da técnica adotada para sua extração (MOHANTY *et al.*, 2000). Existem quatro tipos principais de extrações: o processo sulfito, processo Kraft, processo alcalino e Organossolve. Cada extração gera um tipo específico de fração de lignina, como por exemplo, os lignosulfonatos são hidrofílicos, enquanto as ligninas Kraft são hidrofóbicas (KOMURA, 2015).

Os estudos relacionados aos processos organossolve foram desenvolvidos com o intuito de substituir o processo Kraft e assim diminuir as emissões de compostos poluentes na atmosfera (SILVA *et al.*, 2001). As desvantagens do processo Kraft são inúmeras, mas as que mais se destacam são: emissão de gases poluentes na atmosfera (compostos de enxofre), alto custo e alto consumo de água (SANTOS *et al.*, 2016). Existem ainda desvantagens ligadas diretamente com a lignina extraída pelo processo Kraft, como: baixa massa molar da lignina extraída, elevado teor de sólidos inorgânicos, presença de compostos de enxofre e açúcares derivados da hemicelulose (OBST *et al.*, 1985; PINTO *et al.*, 2015).

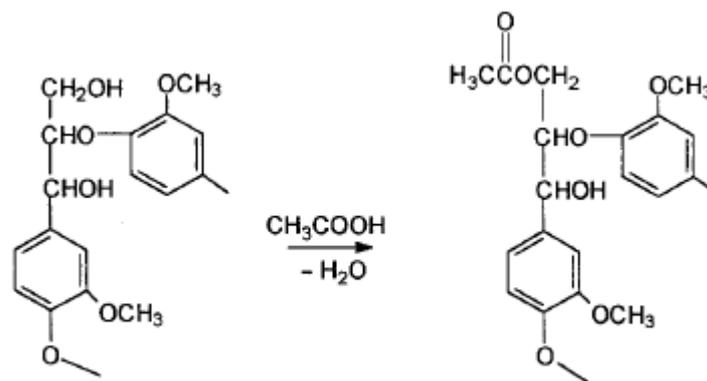
O processo organossolve é realizado através da mistura de solventes orgânicos e água, sob altas temperaturas (BOTARO, 1992). Os solventes orgânicos mais utilizados nesse tipo de polpação são: acetona, metanol, etanol, ácido acético e ácido fórmico. O solvente utilizado depende do tipo de material lignocelulósico empregado e o custo gerado (ABELHA *et al.*, 2013; RAMOS *et al.*, 2013). Esse tipo de polpação ocorre através da decomposição ocorrida no contato da molécula do solvente com a biomassa. Na presença do solvente e alta temperatura, a viscosidade do meio diminuiu facilitando a penetração dos reagentes da solução no interior da biomassa (BOERIU *et al.*, 2014; MCDONOUGH *et al.*, 1993). Nesse tipo

de polpação ocorre a quebra das ligações da lignina e por consequência sua condensação no meio, hidrólises do complexo lignina-carboidrato e esterificação dos grupos hidroxilas (ZHANG *et al.*, 2016).

Dentro dos processos organossolve existem dezenas de processos possíveis de polpações, dentre eles se destaca o processo acetossolve. Esse processo é conhecido por utilizar o ácido acético como solvente, o ácido clorídrico como catalisador e água (BOTARO, 1992). Os parâmetros utilizados para esse tipo de polpação são: temperatura, catalisador, solvente e tempo de reação. Sendo o solvente o parâmetro mais importante para esse tipo de procedimento (HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, 2016). Nesse procedimento, a temperatura pode variar de 150 a 200°C, o tempo de reação entre 2 a 5 horas de cozimento e a concentração do solvente varia de 75% a 95% (ZHANG *et al.*, 2016).

A FIG.13 esquematiza a reação de acetilação ocorrida na molécula de lignina. Onde o grupo acetato (nucleófilo) se desloca para a cadeia propânica (grupos alcoólicos) presente na lignina e quebra as ligações do tipo éter dessa cadeia (BENAR, 1996).

**Figura 13** - Reação de acetilação dos grupos OH presentes na molécula de lignina



FONTE: BENAR, 1996.

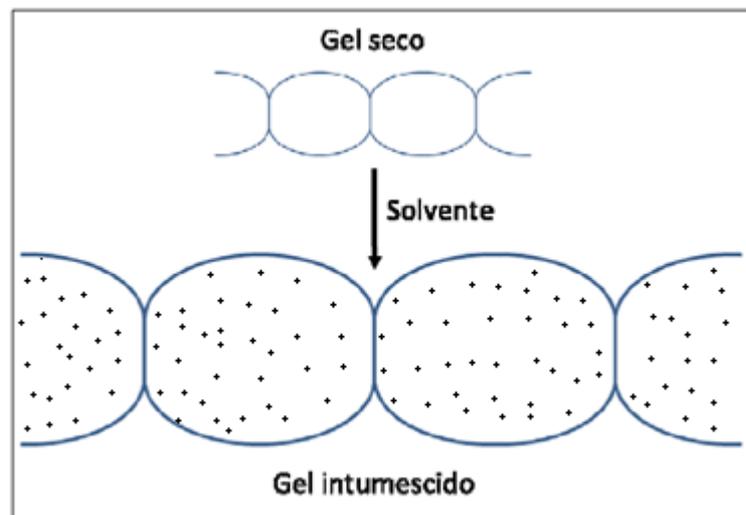
### 3.4 Hidrogel

Em 2000, PEPPAS *et al.* definem hidrogel como sendo um composto de redes tridimensionais de polímeros e copolímeros hidrofílicos capazes de absorverem enormes quantidades de água. Podendo ser definido também, como um composto com uma fase líquida presa a fase sólida, no caso dos hidrogéis a fase líquida é a água ou, também, fluidos biológicos (ROSA, 2016).

A forte interação intermolecular entre as cadeias do hidrogel fazem com que esse tipo de polímero tenha um comportamento diferente dos polímeros não

reticulados, em vez de se solubilizar em contato com a água, o hidrogel se expande até o seu limite volumétrico, dado pelo grau de reticulação e cruzamento de suas cadeias poliméricas (SENNA, 2011). Essa expansão volumétrica é conhecida também como intumescimento, em alguns géis esse aumento pode chegar a 100 vezes de seu volume inicial (DANTAS, 2011). A capacidade de intumescimento vem da presença de grupos hidrofílicos como  $-OH$ ,  $-CONH$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$  e  $-CONH_2$  em sua rede polimérica (PEPPAS & KHARE, 1993; OLIVEIRA, 2008). A FIG. 14 ilustra uma representação esquemática desse intumescimento.

**Figura 14** - Representação esquemática do processo de intumescimento



FONTE: adaptado de ROSA, 2016.

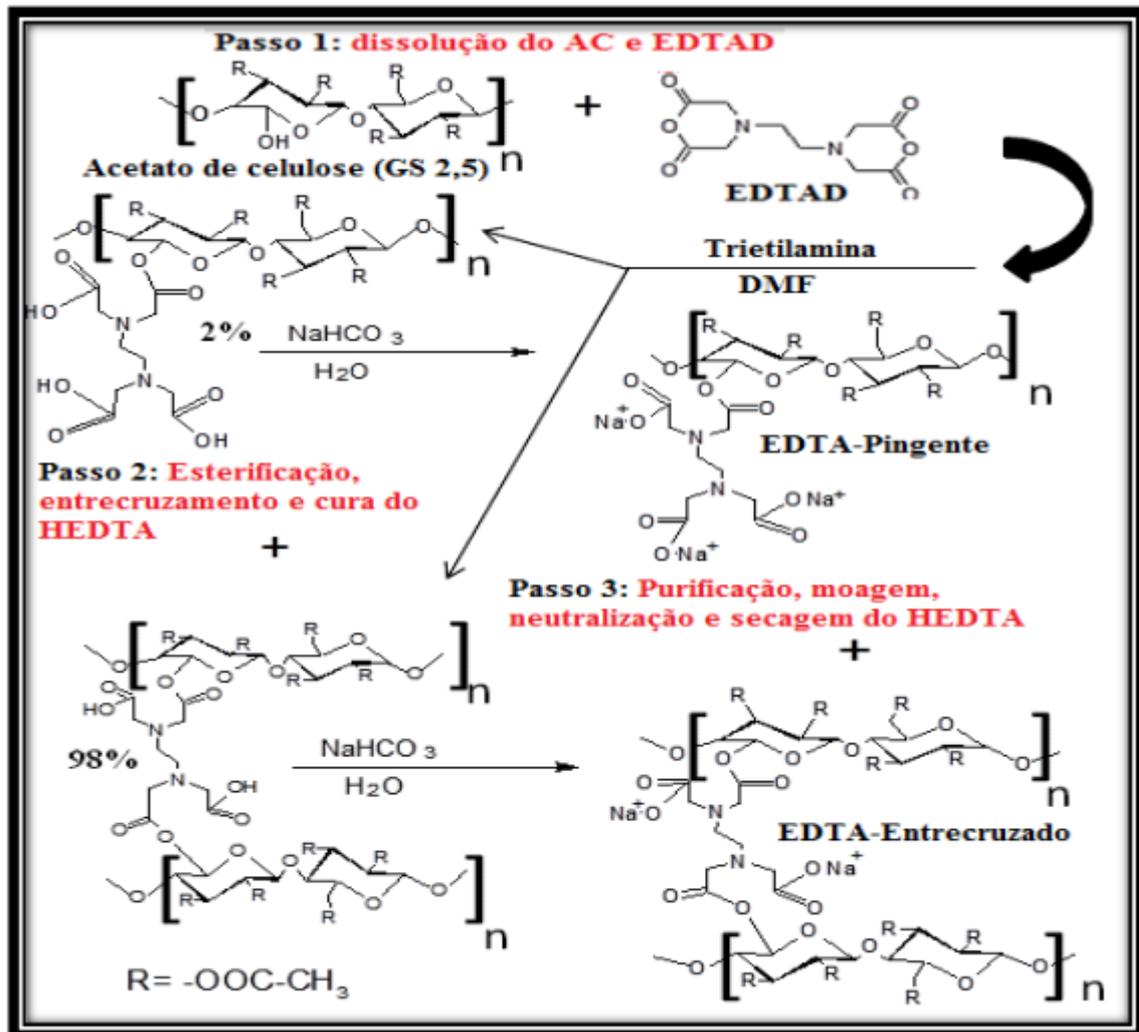
A classificação dos hidrogéis pode ser dividida entre: método de preparação, carga iônica presente no hidrogel e características estruturais (VLIEBERGHE *et al.*, 2011). O método de preparação se subdivide em: homopolímeros, copolímeros e polímeros de cadeia interpenetrada. Os hidrogéis classificados como homopolímeros apresentam cadeia reticulada com apenas um tipo de monômero hidrofílico, em contrapartida os copolímeros apresentam dois ou mais monômeros, devendo ter pelo menos um hidrofílico. Os polímeros de cadeia interpenetrada são aqueles que possuem cadeias cruzadas sob a ação de ligações de hidrogênio. A classificação de acordo com a carga iônica dos hidrogéis está diretamente ligada com os grupos laterais presentes no composto e pode ser subdividida em: neutros, aniônicos e catiônicos. E por fim, classificados de acordo com sua estrutura: amorfos, semicristalino, supramolecular e etc (VLIEBERGHE *et al.*, 2011).

As publicações sobre a utilização de hidrogéis vêm aumentando drasticamente desde o ano de 1995 até os dias atuais (VLIEBERGHE *et al.*, 2011; DANTAS, 2011; OLIVEIRA, 2013; SENNA, 2017; SLAVUTSKY, 2019; DHIBAR *et al.*, 2019). Por demonstrarem boa biocompatibilidade, não toxicidade, alta capacidade de expansão e apresentarem uma natureza hidrofílica (QUEIROZ, 2010), a aplicabilidade do hidrogel vem ganhando ênfase entre as pesquisas atuais. O hidrogel vem sendo amplamente utilizado na indústria farmacêutica para hidratação de feridas e queimaduras, (VLIERBERGHE *et al.*, 2011; CAMPOS *et al.*, 2013), empregado como substrato de liberação controlada de fertilizantes NPK e retenção de água em solo (SENNA, 2015) e em estudos de fracionamentos de materiais lignocelulósicos (OLIVEIRA, 2016; BOTARO; CURVELO, 2009).

#### **3.4.1 O hidrogel derivado de acetato de celulose e etilenodiaminotetracético**

SENNA (2014) desenvolveu um hidrogel derivado de AC e EDTAD (HEDTA), formado por ligações cruzadas entre as moléculas de dianidrido etilenodiaminotetracético (EDTAD) e as de AC com grau de substituição de 2,5. A utilização de um derivado da celulose em vez da própria celulose ocorre, pois a celulose é extremamente insolúvel em solventes orgânicos, enquanto o acetato de celulose é bastante solúvel em solventes orgânicos convencionais, como por exemplo: acetona, dimetilformamida, e etc. Essa síntese ocorre através da solubilização do acetato de celulose em dimetilformamida e então esterificação do AC com a utilização do reticulante EDTAD e a presença da trietilamina como catalisador. A FIG. 15 representa esquematicamente a síntese do hidrogel derivado de acetato de celulose e EDTAD.

**Figura 15** - Síntese do hidrogel derivado de acetato de celulose



FONTE: SENNA, 2016.

De acordo com a FIG. 15, o primeiro estágio da síntese é caracterizado pela solubilização do EDTAD e o AC em dimetilformamida (DMF). O segundo estágio é composto pela esterificação e entrecruzamento das cadeias de AC e do EDTAD, e a cura do HEDTA. E, no terceiro estágio é feita a purificação, moagem, neutralização e secagem do HEDTA.

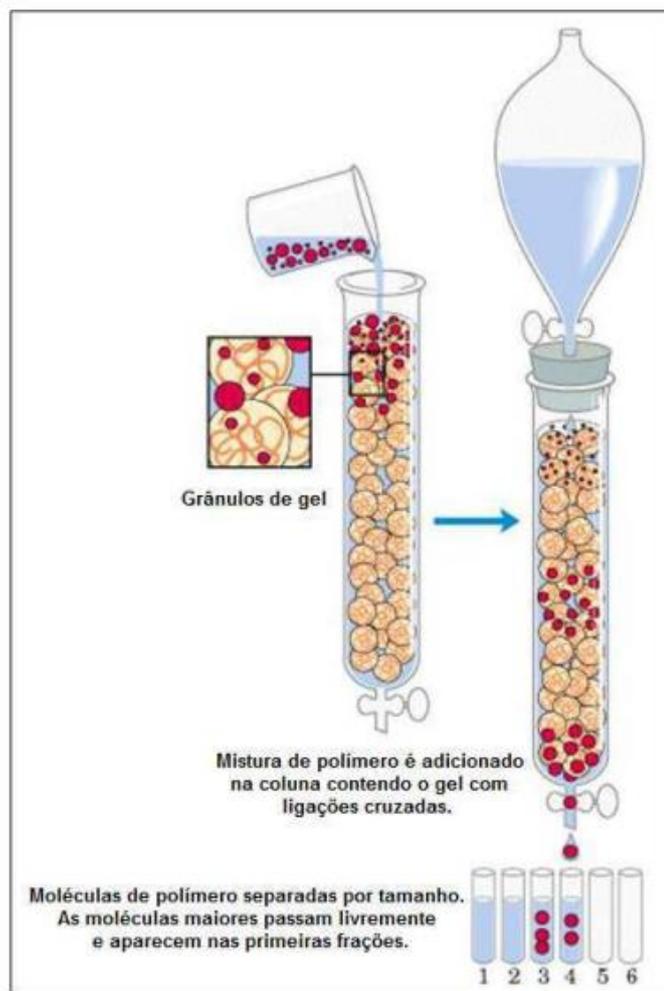
### 3.5 Cromatografia de permeação em Gel (GPC)

A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) é popularmente conhecida como filtração em gel, permeação em gel e entre outros nomes. É um método de separação e caracterização de materiais, onde a separação ocorre conforme o volume hidrodinâmico presente nas moléculas (MALERE, 2011). Em que a molécula de menor massa molar apresenta uma velocidade de deslocamento menor dentro da coluna, do que a molécula de maior massa molar, isso ocorre, pois as moléculas de

menor massa molar ficam presas nos poros dos géis, enquanto as maiores passam direto. Obtendo-se um cromatograma qualitativo do fracionamento da massa molar de certo composto (BOTARO; CURVELO, 2009).

As propriedades da GPC são: técnica simples, insensibilidade a solventes e variações de temperatura, e versatilidade. Sendo possível separar compostos com baixíssimas massas molares (COLLINS, 1988). A FIG. 16 representa o processo de separação de frações poliméricas por permeação em gel.

**Figura 16 - Cromatografia por permeação em gel (GPC)**



FONTE: Adaptado de LEHNINGER, 2000.

A fase estacionária empregada nesse tipo de fracionamento é dividida entre dois tipos: base de sílica e recheios poliméricos. As fases estacionárias a base de sílica são mais específicas e menos utilizadas, devido ao seu baixo volume de poros. Para os recheios poliméricos, com géis e hidrogéis, serem aplicados como fase estacionária é importante que a interação entre o soluto e o gel seja fraca, ou seja, é

necessário apresentar um pH neutro entre esses dois compostos. A fase estacionária quando apresenta uma distribuição homogênea do seu composto apresenta melhor eficiência e resolução (COLLINS, 1998).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

Nos tópicos a seguir serão detalhados os materiais e métodos utilizados nas etapas de extração e caracterização da lignina presente no bagaço da cana-de-açúcar, as etapas da síntese e caracterização do hidrogel derivado de acetato de celulose e EDTAD (HEDTA), a construção da coluna de fracionamento e as caracterizações das frações de lignina coletas.

### **4.1 Extração da lignina – Materiais**

Reagentes: cicloexano PA, álcool etílico 99,8%, ácido acético 99,8% PA (NEON); ácido clorídrico (SYNTH), ácido sulfúrico (CINÉTICA CHEMICAL); clorito de sódio 80% (SIGMA – ALDRICH); hidróxido de sódio (FISHER CHEMICAL).

#### **4.1.1 Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar**

##### **4.1.1.1 Origem do material**

O bagaço de cana-de-açúcar, utilizado nesse projeto para a extração da lignina foi coletado de uma usina de açúcar e etanol, localizada no município de Boituva/SP.

##### **4.1.1.2 Granulometria do bagaço de cana-de-açúcar**

Usualmente, o bagaço triturado em usinas apresenta em sua composição final fibras, medulas (células do parênquima) e extrativos. Os pré-tratamentos explanados nos itens e 4.1.1.5.1 e 4.1.1.5.2 removeram a medula e os extrativos, com o intuito de se isolar a fibra do bagaço de cana-de-açúcar. A composição do bagaço de cana-de-açúcar mantém sua heterogeneidade após os pré-tratamentos no que diz respeito a sua distribuição de tamanhos granulométricos. A classificação granulométrica das fibras é normalmente feita por peneiramento, porém no presente trabalho se mostrou inviável, por ocasionar perdas da quantidade total de matéria-prima, o que não ocorre em plantas de biorrefinarias atuais. Dessa maneira, a opção foi utilizar o bagaço de cana-de-açúcar de maneira integral, a fim de simular uma futura aplicação do mesmo em escala industrial.

Com a finalidade de se obter um intervalo médio da granulometria da amostra de bagaço integral, essa foi separada utilizando-se um agitador orbital de peneiras com batidas intermitentes, da marca Marconi - MA 750, por 3 minutos. E então, as amostras que apresentaram maior porcentagem de retenção (20, 35 e 60 mesh) foram analisadas com um microscópio estereoscópico da marca Leica

Microsystems, modelo DM2700M, instalado no Laboratório de materiais lignocelulósicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR – Campus Sorocaba).

#### 4.1.1.3 Determinação de umidade

A umidade das amostras de bagaço de cana-de-açúcar foi averiguada antes e após cada análise e/ou processo químico, para se obter o valor real de fibra utilizada em cada processo, em gramas, sem a porcentagem de água presente no material. A umidade de cada material foi calculada a partir de uma balança determinadora de umidade, da marca A&D Company, modelo MX-50. O procedimento foi feito de acordo com a NBR 14929:2017, utilizando-se, aproximadamente, 1 g de amostra e aquecimento de 100°C.

#### 4.1.1.4 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar foi determinado pelo teor de resíduos da queima completa do bagaço, conforme TAPPI T 211 om-93. O cadinho utilizado no processo foi previamente calcinado em mufla (Modelo LF0212, Jung, Brasil) a 950°C durante 30 minutos. Em seguida, foi pesado cerca de 1,0 g de amostra de bagaço de cana-de-açúcar seca e adicionado em um cadinho de porcelana de massa conhecida à 600°C durante 6 horas. Após este intervalo, o cadinho foi colocado e mantido no dessecador até alcançar a temperatura ambiente e então pesado.

O teor de cinzas da amostra foi determinado pela diferença entre a massa inicial e final, de acordo com a Equação 1.

$$\%Cinzas = \left( \frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:  $m_1$  = massa de cinzas (g);

$m_2$  = massa da amostra de bagaço de cana-de-açúcar seco (g);

$\%Cinzas$  = teor de cinzas (%).

#### 4.1.1.5 Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar

##### 4.1.1.5.1 Determinação do teor de extrativos solúveis em água

Neste procedimento, foram pesadas cerca de 30 gramas de bagaço de cana-de-açúcar “*in natura*”. Em seguida, em um béquer com 1 L de água destilada foi adicionada a amostra anteriormente pesada e colocada sob uma placa aquecedora á 70°C(± 5°C) com agitação magnética durante uma hora. Repetiu-se a operação trocando-se a água. Após o período de extração em água a mistura passou por uma peneira de 16 mesh para reter as fibras e descartar a medula que passou pela peneira. Então, a fibra foi filtrada por filtração a vácuo em funil de Buchner. A amostra retida no papel filtro foi colocada para secagem em estufa a 60°C até sua completa secagem e, então, colocada em dessecador até alcançar a temperatura ambiente. Em seguida foi pesado em balança analítica, sendo todo o procedimento realizado em triplicada para fim de cálculo de teor de extrativos solúveis em água.

O teor de extrativos solúveis em água foi determinado pela norma TAPPI T 212 om-98. E calculado através da diferença de massa inicial e final conforme a Equação 2.

$$\%Ext.H_2O = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde:  $m_1$  = massa da amostra de bagaço de cana-de-açúcar seca antes da extração (g);

$m_2$  = massa da amostra de cana-de-açúcar seca após a extração (g);

$\%Ext.H_2O$  = teor de extrativos solúveis em H<sub>2</sub>O a 70°C (%).

##### 4.1.1.5.2 Determinação de extrativos solúveis em solventes orgânicos

As fibras secas e livres de extrativos solúveis em água foram pesadas e acondicionadas em cartuchos de papel filtro a fim de se extrair extrativos solúveis em solventes orgânicos através do extrator Soxhlet, utilizando 350 mL de uma mistura de cicloexano/etanol (1:1, vol.). O tempo de extração foi de 3 horas, sendo realizada até o momento em que a mistura de solventes ao passar pelo bagaço não apresentasse cor no interior do sifão do sistema. Após a retirada dos cartuchos de papel filtro esses foram secos á 70°C em estufa e então pesados em balança

analítica, para fins de cálculos de teor de extrativos solúveis em solventes orgânicos presentes no bagaço.

O teor de extrativos solúveis em solventes orgânicos foi determinado pela norma TAPPI T 207 om-93, através da diferença de massa inicial e final, de acordo com a Equação 3.

$$\%Ext.\text{solventes orgânicos} = \left( \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:  $m_1$  = massa da amostra de bagaço de cana-de-açúcar seca antes da extração (g);

$m_2$  = massa da amostra de cana-de-açúcar seca após a extração (g);

$\%Ext.\text{solventes orgânicos}$  = teor de extrativos solúveis em solventes orgânicos (%).

#### 4.1.1.6 Determinação do teor de lignina

##### 4.1.1.6.1 Teor de lignina Klason insolúvel

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado pela ASTM D1106-96 (2013).

Cerca de 1,0g de amostra seca de bagaço de cana-de-açúcar foi pesado e colocado em almofariz com 15 mL de ácido sulfúrico (72%). A mistura foi macerada cuidadosamente por 5 minutos e mantida em banho de gelo a 2°C. Após a dispersão, o conjunto foi coberto com um vidro relógio e colocado em banho-maria a 20°C sob agitação por 2 horas. Em um Erlenmeyer de 500 mL, foram adicionados 300 mL de água destilada e a solução preparada do béquer foi diluída para 3% de ácido sulfúrico e fervida por 4 horas com volume constante. Para finalizar, a solução foi filtrada e lavada em um funil de Buchner até atingir pH próximo ao da água. O filtrado foi coletado para a determinação da lignina solúvel. A lignina insolúvel contida no funil foi seca em estufa a 80°C até completa secagem, aproximadamente 24 horas, e, depois de seco, foi pesado.

A porcentagem de lignina Klason insolúvel foi determinada de acordo com a Equação 4.

$$\%Lignina = \left( \frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:  $m_1$  = massa de lignina Klason insolúvel seca (g);

$m_2$  = massa da amostra de bagaço de cana-de-açúcar seca inicial (g);

% Lignina = teor de lignina insolúvel (%).

#### 4.1.1.6.2 Teor de lignina Klason solúvel

O filtrado obtido no procedimento anterior de teor de lignina Klason insolúvel foi analisado através de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis segundo norma TAPPI T13 m-54, modificada e adaptada por Botaro (1996).

Para a realização desse ensaio, o filtrado obtido anteriormente foi diluído com água destilada até que a concentração final de ácido sulfúrico fosse igual a 0,05 mol.L<sup>-1</sup>. Foi preparada uma solução de referência (branco) de ácido sulfúrico 0,05 mol.L<sup>-1</sup>, a partir da solução 72%. Foram medidas as absorvâncias nos comprimentos de onda de 215 e 285nm, utilizando a espectroscopia na região do UV-visível em um espectrofotômetro UV-Vis (modelo Genesys 6, ThermoScientific, USA), localizado no laboratório FINEP 1 da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar - *Campus Sorocaba*)

A concentração de lignina Klason solúvel foi determinada de acordo com a Equação 5, baseada na Lei de Lambert Beer.

$$C_{(g/L)} = \frac{[4,53 \times (A_{215} - A_{280})]}{300} \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde:  $C_{(g/L)}$  = concentração de Lignina Klason solúvel em amostras diluídas (g/L);

$A_{215}$  = valor da absorvância em 215nm;

$A_{280}$  = valor da absorvância em 280nm.

Foi medido o volume do filtrado e calculado através da concentração, a massa de lignina Klason solúvel. A porcentagem de lignina Klason solúvel foi determinada de acordo com a Equação 6.

$$\%Lignina = \left( \frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde:  $m_1$  = massa de lignina Klason solúvel a partir da concentração (g);

$m_2$  = massa da amostra de bagaço seca inicial (g);

%Lignina = teor de lignina solúvel (%).

#### 4.1.1.7 Teor de holocelulose

O teor de holocelulose foi determinado pela norma TAPPI T257 om-85.

Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 3,0 g de amostra de bagaço de cana-de-açúcar seco e livre de extrativos, 120 mL de água destilada, 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. O erlenmeyer foi tampado e mantido sob agitação e temperatura constante de 70°C por 1 hora em banho maria. Depois de 1 hora, foram adicionados novamente 2,5 g de clorito de sódio e 1,0 mL de ácido acético glacial. Esse procedimento foi realizado mais uma vez após uma hora, totalizando três horas de agitação neste meio. Em seguida, a mistura foi resfriada em banho de gelo por 30 minutos. O material foi então lavado com água destilada e acetona e filtrado em um funil de Buchner até atingir pH próximo ao da água. O papel filtro com o material retido (holocelulose) foi colocado em estufa a 80 °C e, depois de secos, foram pesados. O percentual de holocelulose foi obtido através da Equação 7.

$$\% \text{ de holocelulose} = \frac{M_1}{M_2} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:  $m_1$  = massa de holocelulose seca (g);

$m_2$  = massa de fibras de bagaço de cana-de-açúcar seca (g);

% holocelulose = Porcentagem do teor de holocelulose.

#### 4.1.1.8 Teor de $\alpha$ -celulose

O teor de  $\alpha$ -celulose foi determinado pela norma ASTM D1103-60. A  $\alpha$ -celulose refere-se à celulose que não foi degradada.

A amostra de holocelulose, extraída no item 4.2.8, foi previamente seca em estufa à 60°C até apresentar peso constante e macerada até um tamanho homogêneo. Então, cerca de 1,0 g de holocelulose foi pesada em balança analítica e transferida para um béquer de 100 mL. No béquer foram adicionados 10 mL de solução aquosa de NaOH 17,5%. O sistema foi deixado em repouso por 2 minutos e as fibras foram cuidadosamente maceradas novamente por 8 minutos. Após esse procedimento foi acrescentado novamente 10 mL da solução de NaOH 17,5% e foi deixado em repouso por 20 minutos. Em seguida foram acrescentados 40 mL de água destilada e a mistura foi filtrada e lavada em um funil de Buchner, sendo lavada com 200 mL de água destilada, 20 mL de solução 20 v/v (%) de ácido acético e

novamente com 200 mL de água destilada. A amostra retida no papel filtro foi levada à estufa a  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  por 24h. Após o período na estufa a amostra foi colocada no dessecador até alcançar a temperatura ambiente ( $26^\circ\text{C} \pm 2$ ), em seguida foi pesada em balança analítica. O teor de  $\alpha$ -celulose foi determinado de acordo com a Equação 8.

$$\% \alpha - \text{celulose} = \frac{M_1}{M_2} \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Onde: %  $\alpha$ -celulose: Teor de  $\alpha$ -celulose presente no bagaço de cana-de-açúcar (%);  
 $M_1$  = massa de  $\alpha$ -celulose seca (g);  
 $M_2$ : Massa de bagaço seca (g).

#### 4.1.1.9 Teor de hemicelulose

RAZERA (2006), determinou o teor de hemicelulose pela Equação 9. Utilizando-se as porcentagens de holocelulose e  $\alpha$ -celulose determinadas nos itens 4.1.1.7 e 4.1.1.8 respectivamente.

$$\% \text{ de holocelulose} = \% \alpha - \text{celulose} + \% \text{ de hemicelulose} \quad (\text{Equação 9})$$

#### 4.1.2 Polpação acetossolve

O processo acetossolve de polpação inclui a utilização de uma massa seca e livre de extrativos de bagaço e uma mistura de ácido acético/água e ácido clorídrico como catalisador. Sendo utilizada uma proporção de massa/solução de 1/12, de acordo com BOTARO (1992). Onde 93% da solução é composta por ácido acético, 0,135% ácido clorídrico e 6,87% de água destilada. Em um balão reacional de 1000 mL são adicionados a água e o ácido acético, previamente medido em proveta e adicionado com o auxílio de um funil, o ácido clorídrico, adicionado com o auxílio de uma pipeta volumétrica, e por último o bagaço de cana-de-açúcar. O balão reacional foi ligado a uma coluna de condensação e sob aquecimento em banho-maria de óleo vegetal à  $80^\circ\text{C}$ . Após a ebulição da mistura o sistema foi mantido por 3 horas. Então a mistura (polpa e solução) presente no balão reacional foi filtrada em funil de Buchner e lavada com pequenas quantidades de ácido acético. A polpa retida no funil de Buchner foi armazenada em dessecador e o filtrado foi utilizado no item 4.1.2.1.

#### 4.1.2.1 Rendimento do processo de extração da lignina

Após a filtração foram obtidas a polpa marrom, que permanece na parte superior do funil de Buchner, e o licor negro na parte inferior, que nada mais é que a lignina e os solventes da reação.

Para a separação da lignina dos solventes da reação, o licor negro foi evaporado em evaporador rotativo, conforme a FIG. 17, da marca IKA Rotary Evaporators RV 10 digital V, localizado no laboratório FINEP 1 da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar - *Campus Sorocaba*), em banho-maria à temperatura de 80°C até o licor apresentar 50 mL de solução bastante viscosa.

**Figura 17** - Evaporador Rotativo



FONTE: AUTOR.

A solução viscosa resultante do processo de evaporação foi gotejada em um béquer com 500 mL de água destilada sob agitação magnética, nessa etapa a lignina foi precipitada e posteriormente filtrada a vácuo em funil de Buchner. O sólido (Lignina) retido após o processo de filtração no papel filtro foi lavado várias vezes com água destilada para eliminar o ácido residual e então foi mantido em estufa à 70°C até sua completa secagem. E então a lignina precipitada foi pesada para fins de cálculos de rendimento da polpação acetossolve.

O rendimento do processo foi calculado baseando-se na massa inicial da fibra seca e na massa final de lignina precipitada. De acordo com a Equação 10.

$$\% \text{ Rendimento} = \left( \frac{m1}{m2} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 10})$$

Onde: m1 – é a massa seca de lignina (g);

m2 – é a massa inicial de bagaço de cana-de-açúcar seca (g);

% Rendimento – rendimento de lignina no processo de polpação acetossolve (%).

## 4.2 Síntese do hidrogel derivado do acetato de celulose (HEDTA)

### 4.2.1 Materiais

Na síntese do HEDTA, o acetato de celulose com GS 2,5, massa molar ponderal média (Mw) de 50240 g/mol e massa molar numérica média (Mn) de 14776 g/mol e polidispersividade de 3,4 foi fornecido pelo grupo Rhodia Solvay® (França), o Dimetilformamida (DMF) P.A (99,8% de pureza) e a piridina P.A (99,0% de pureza) foram fornecidos pela NEON, o EDTA ácido (99,9% de pureza) e o catalisador Trietilamina P.A com 99,9% de pureza da Dinâmica®, o anidrido acético P.A (99,8% de pureza) foi fornecido pela SYNTH.

### 4.2.2 Grau de substituição (GS) do acetato de celulose

O grau de substituição do acetato de celulose foi realizado de acordo com a norma Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate ASTM D 871-96.

O AC foi colocado em estufa por 1 hora a 80°C e então acondicionado em um dessecador até chegar à temperatura ambiente. Em um erlenmeyer foi adicionado aproximadamente 0,500g de AC e 20mL de solução etanol/água 75% v/v. O frasco foi tampado e aquecido por 30 minutos a 60°C em banho-maria, após esse período foi adicionado 25 mL de solução de NaOH 0,5 M, previamente padronizada. O meio reacional foi aquecido novamente por 15 minutos a 60°C e em seguida reagiu por 72h à temperatura ambiente. O excesso de NaOH foi titulado com solução padronizada de HCl 0,5M, utilizando-se fenolftaleína como indicador.

Repetiu-se o mesmo procedimento descrito acima utilizando-se papel filtro (GE Healthcare) no lugar do AC, porém esse foi cortado e seco em estufa por 1 hora

a 50°C antes de dar início ao procedimento. Esse meio reacional serviu como branco para os cálculos do GS. O cálculo utilizado para calcular o GS foi o descrito pelas equações 11 e 12.

$$\%Acetil = \frac{\{[V_{NaOH} \times A] - (V_{HCl} \times B)\} - [V''_{NaOH} \times A] - (V''_{HCl} \times B)}{W} \times 4,3 \quad (\text{Equação 11})$$

$$GS = \frac{3,86 \times (\% Acetil)}{102,4 - (\% Acetil)} \quad (\text{Equação 12})$$

Onde: %Acetil = porcentagem de grupos acetil na amostra;

A = concentração da solução de NaOH (mol/L);

B = concentração da solução de HCl (mol/L);

$V_{NaOH}$  e  $V''_{NaOH}$  = volumes (L) da solução de NaOH adicionados nas amostras e no branco respectivamente;

$V_{HCl}$  e  $V''_{HCl}$  = volumes (L) de HCl adicionados nas amostras e no branco respectivamente;

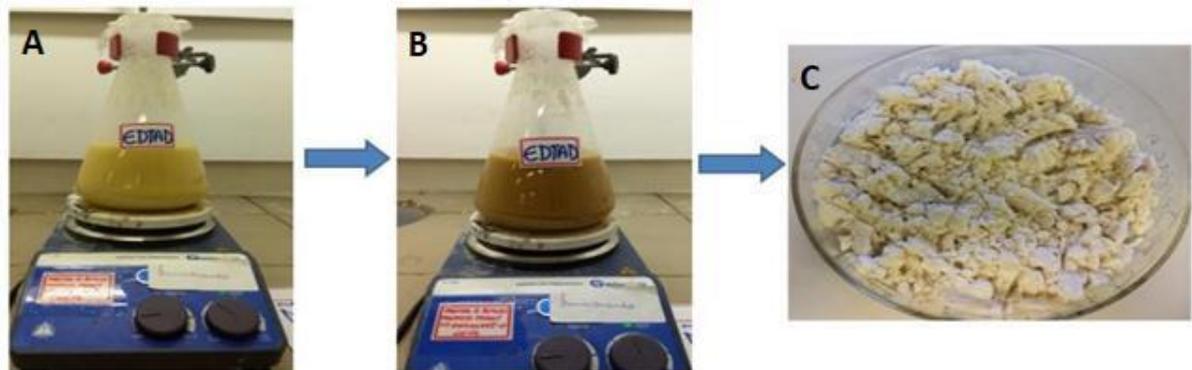
w = massa da amostras (g).

Todo o procedimento para a determinação do grau de substituição do acetato de celulose foi realizado em triplicata.

#### 4.2.3 Síntese do dianidrido do etilenodiaminotetracético ácido (EDTAD)

Em um balão de fundo chato de 1000 mL foram adicionados 180g de EDTA ácido seco, 310 mL de piridina anidra e 240 mL de anidrido acético. O balão foi colocado sob uma chapa de aquecimento e ligado num sistema de condensador de bolas. Sendo todo sistema montado dentro da capela de exaustão. A mistura foi então agitada a 60°C durante 24 horas, durante as primeiras horas foi feito o monitoramento da temperatura para que não ocorresse o aumento dessa. A mistura começa apresentando um aspecto leitoso e passa para a cor caramelo no final da reação. Após as 24 horas o sólido formado foi filtrado a vácuo e lavado repetidas vezes com anidrido acético e éter etílico. O dianidrido de EDTA foi seco em estufa a 80°C e guardado em dessecador (KARNITZ *et al.*, 2009). A FIG. 18 representa as mudanças ocorridas com o EDTAD durante sua síntese.

**Figura 18** - Etapas da síntese do EDTAD (A = mistura inicial realizada para a síntese de EDTAD; B = mistura após 24h de reação e C = EDTAD seco e pronto pra uso)



FONTE: AUTOR

#### 4.2.3.1 Grau de pureza do EDTAD sintetizado

A determinação do grau de pureza do EDTAD foi realizada através de titulação. Em um erlenmeyer de 250 mL foi adicionado aproximadamente 0,5g de EDTAD e 40 mL de NaOH 0,5M, e agitados até a completa solubilização. Então foi adicionado de 4 a 5 gotas de fenolftaleína (1%) como indicador. E em uma bureta de 50 mL foi adicionado HCl 0,5M. O HCl foi titulado no NaOH até apresentar uma cor levemente rósea (SENNA, 2015).

O cálculo utilizado para determinar o grau de pureza do EDTAD foi o da equação 13 até a 16.

$$\% \text{ EDTAD} = \frac{(N_{\text{NaOH}}(\text{inicial}) - N_{\text{HCl}}(\text{final}))}{N_{\text{EDTAD}} \times 4} \times 100 \quad (\text{Equação 13})$$

$$N_{\text{NaOH}}(\text{inicial}) = V1 \times M_{\text{NaOH}} \quad (\text{Equação 14})$$

$$N_{\text{HCl}}(\text{final}) = V2 \times M_{\text{HCl}} \quad (\text{Equação 15})$$

$$N_{\text{edta}} = m / MM_{\text{Edta}} \quad (\text{Equação 16})$$

Onde:  $N_{\text{NaOH}}$  - quantidade em matéria de NaOH (mol);

$V1$  - Volume utilizado de NaOH (L);

$M_{\text{NaOH}}$  - concentração molar de NaOH (mol/L);

$N_{\text{HCl}}$  - Quantidade em matéria de HCl (mol);

$V_2$  – média do volume de HCl gasto nas titulações (L);

$M_{\text{HCl}}$  – concentração molar de HCl (mol/L);

$m$  – média das massas de EDTAD utilizado (g);

$MM_{\text{EDTAD}}$  – molaridade do EDTA (g/mol).

#### 4.2.4 Síntese de HEDTA

SENNA (2015) descreve que a estequiometria ideal, ou seja, sem excesso de reagente (EDTAD) e sem hidroxilas livres, para a síntese do hidrogel derivado do acetato de celulose e EDTAD é a de 2 mols de hidroxilas livres do AC para um mol de EDTAD. Para o cálculo das massas necessárias de AC e EDTAD foi levado em conta que no acetato de celulose com grau de substituição 2,5, dos 6 grupos OH livres da unidade repetitiva de celulose, 5 foram substituídos por grupos acetato, ou seja, possui apenas 1 unidade de OH livre.

A primeira etapa da síntese consiste na dissolução do EDTAD e do AC, ambos em dimetilformamida (DMF). Dessa forma, 55,00 g de EDTAD foram pesados em balança analítica e dissolvidos em bquer com 500 mL de DMF sob temperatura de 80°C e agitação em chapa aquecedora. E cerca de 220 g de AC foram dissolvidos em 800 mL de DMF sob agitação em agitador mecânico.

Na segunda etapa, após o EDTAD ser completamente dissolvido ele foi adicionado ao AC previamente dissolvido em DMF e a mistura permaneceu por cerca de 1 hora e 30 minutos sob agitação mecânica, até a mistura apresentar um aspecto homogêneo.

Após a dissolução completa da mistura foram adicionados 20 mL do catalisador trietilamina seguido da diminuição da rotação de 1160 para 970 RPM, após alguns minutos foram adicionados mais 20 mL de trietilamina e a rotação diminuída para 750 RPM, nessa etapa o material já apresenta um aumento de viscosidade. Quando o material começou a subir pela haste agitadora a rotação foi novamente diminuída para 520 RPM e ao atingir o ponto gel (FIG.19), que é o aumento drástico da viscosidade, o agitador foi desligado.

O material sintetizado (HEDTA) foi então transferido para um recipiente fechado, onde permaneceu durante 5 dias para curar.

**Figura 19 - Síntese do HEDTA (Ponto gel)**



FONTE: AUTOR.

#### **4.2.4.1 Neutralização e moagem do HEDTA**

Após o período de cura, o hidrogel foi cortado e colocado em moinho de facas com água destilada e foi triturado. Após a trituração, o hidrogel foi filtrado a vácuo, sendo o pó retido na parte superior do funil de Buchner o HEDTA e na parte inferior o resíduo, o qual foi consecutivamente tratado com hidróxido de sódio para poder ser descartado. O hidrogel já em pó foi colocado novamente em béquer com água destilada, sob agitação. Com o auxílio de um pHmetro calibrado, o hidrogel foi neutralizado através da pipetagem de NaOH 1M, chegando ao pH entre 8 e 8,5. Depois de neutralizado o hidrogel ficou em água destilada durante 3 dias, após esse período foi filtrado em filtração a vácuo e seco em estufa a 60°C até obter massa constante. Após o período de cura, o hidrogel foi cortado e colocado em moinho de facas com água destilada e foi triturado.

#### **4.2.4.2 Moagem Criogênica**

A moagem criogênica tem o intuito de diminuir o tamanho da partícula de HEDTA e conseqüentemente aumentar sua área superficial. Dessa forma, depois de neutralizado e seco, o hidrogel foi acondicionado em saco plástico e colocado em um ultrafreezer da marca Sanyo, modelo MDF-U33V-PE, localizado no laboratório de fisiologia vegetal da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar – *Campus*

Sorocaba), a  $-80^{\circ}\text{C}$  por 24 horas, após esse período o HEDTA foi retirado do saco plástico e colocado em um moinho de facas para sua completa moagem.

#### 4.2.4.3 Determinação granulométrica

Para a classificação granulométrica do HEDTA foi utilizado um agitador orbital de peneiras com batidas intermitentes no topo, modelo MA 750, da marca Marconi, por um período de três minutos. O HEDTA foi peneirado em tamanhos predeterminados utilizando-se uma sequência de peneiras de 20 mesh, 35 mesh e coletor, sendo essas encaixadas consecutivamente. O HEDTA utilizado para o preenchimento da coluna de separação foi o retido na peneira de 35 mesh.

#### 4.2.5 Determinação da densidade do HEDTA

A determinação da densidade do HEDTA foi realizada através da técnica de picnometria, para eliminar qualquer interferência de bolhas no interior do material. O hidrogel utilizado nessa caracterização foi o retido na peneira de 35 mesh.

Em um picnômetro de 10 mL foi adicionado água destilada à temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , depois de completamente preenchido com água destilada o picnômetro foi seco com papel absorvente.

Em uma balança analítica foi colocado uma placa de Petri com um béquer de 10 mL no seu interior e tarou-se a balança. Colocou-se o picnômetro em cima da placa de Petri, ao lado do béquer de 10 mL, e anotou a massa obtida ( $m_1$ ). Em seguida, foi adicionada uma amostra de HEDTA no béquer de 10 mL ( $m_2$ ).

Após devidamente pesado o picnômetro+água e a amostra de HEDTA, transferiu-se toda a massa da amostra de HEDTA presente no béquer de 10 mL para dentro do picnômetro, o qual foi novamente seco com papel absorvente e pesado ( $m_3$ ). Sendo todo esse procedimento realizado em triplicata. As densidades das amostras foram calculadas através da equação 17.

$$\rho_{\text{sólido}} = \frac{m_{\text{sólido}}}{m_{\text{água}}} \quad (\text{Equação 17})$$

Onde:  $m_{\text{sólido}} = m_2 - m_1$  (Picnômetro com água destilada e a massa do hidrogel presente no béquer de 10mL – Picnômetro com água destilada);

$m_{\text{água}} = m_2 - m_3$  (Picnômetro com água destilada e a massa do hidrogel presente no béquer de 10mL – Picnômetro com água destilada e amostra);

$\rho_{\text{sólido}} = \text{densidade do HEDTA (g/cm}^3\text{)}$ .

### 4.3 Cromatografia de permeação em gel em escala preparativa

Inicialmente cerca de 20 gramas de HEDTA, com granulometria de 35 mesh, foram intumescidos em 200 mL de THF, empregado como fase móvel, por 24 horas. Utilizou-se uma coluna de vidro de 30 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro interno, e lã de vidro como bloqueio de saída. A coluna foi empacotada com HEDTA intumescido intercalado com esferas de vidro sinterizado de 3 mm de diâmetro (FIG. 20). O fluxo da coluna foi manualmente mantido em 3 mL/min, a temperatura ambiente.

**Figura 20** - Coluna Cromatográfica empacotada



FONTE: AUTOR

#### 4.3.1 Fracionamento por GPC em escala preparativa

##### 4.3.1.1 Fracionamento 1

Para o fracionamento 1 a lignina acetossolve (LA) extraída foi dissolvida em THF, na concentração da mistura em massa/volume de 0,5 g de amostra / 30 mL de THF. Após empacotada a coluna e com fluxo constante de 3,0 mL/min, foi vertido cerca de 5 mL da mistura. Durante a corrida foram coletas manualmente em tubos de Falcon (em polipropileno) 5 mL de amostra, totalizando 5 frações coletadas. As frações foram evaporadas até à secagem em temperatura ambiente por 5 dias e subsequentemente armazenada em um dessecador.

##### 4.3.1.2 Fracionamento 2

Antes da preparação da mistura para o fracionamento 2, a LA foi submetida a uma hidrólise alcalina com o intuito de degradar suas cadeias químicas e assim, aumentar sua polidispersividade. Em um balão reacional de fundo chato de 500 mL

foram adicionadas 2 gramas de lignina acetossolve, 100 mL de solução etanol/água (v/v) e 5 gramas de NaOH. Sequencialmente, o balão reacional foi ligado a um sistema de refluxo com manta aquecedora a 110°C por 24 horas. Após o período de reação, a lignina foi precipitada, sob agitação, gotejando-se HCl 0,5M até o pH ácido, aproximadamente pH 3. Então foi filtrada a vácuo em funil de Buchner e colocada pra secar em estufa à 60°C.

Como a lignina acetossolve extraída apresentou baixa distribuição de suas massas molares, foi preparada uma mistura (LAHF) com a LA extraída, fenol (FE), lignina acetossolve hidrolisada (LH) e THF. A concentração da mistura em massa/volume foi de 0,5 g de amostra/30 mL de THF, onde a proporção da amostra (g) utilizada foi de 40% de lignina acetossolve, 40% de lignina acetossolve hidrolisada e 20% de fenol.

Após empacotada a coluna e com fluxo constante de 3,0 mL/min, foi vertido cerca de 10 mL da mistura. Durante a corrida foram coletas manualmente em tubos de falcon (em polipropileno) 3 mL de amostra a cada 1 minuto, totalizando 11 frações coletadas. As frações foram evaporadas até à secura em temperatura ambiente por 5 dias e subsequentemente armazenada em um dessecador.

#### **4.3.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)**

Para as análises das curvas de distribuição de massas molares das frações de lignina foi utilizada a técnica de GPC. Essas análises permitem avaliar as propriedades físicas e químicas finais dos polímeros, pois diferentes curvas de distribuição de massas molares levam a diferentes propriedades poliméricas. A técnica baseia-se na separação de uma dada amostra de polímero por uma coluna, ou conjunto de colunas, de acordo com os tamanhos das cadeias, seguida da quantificação da concentração de cada fração da amostra original.

Através da técnica de GPC é possível determinar as massas molares e distribuições molares de certa amostra. Sendo capaz de se obter uma variação de massas molares médias, como: Massa Molar Numérica Média ( $M_n$ ), Massa Molar Ponderal Média ( $M_w$ ), Massa Molar Viscosimétrica Média ( $M_v$ ), Massa Molar Z Média ( $M_z$ ) e a Polidispersividade da amostra (PD). Onde:  $M_n$  é a média aritmética da massa molar de todas as cadeias poliméricas;  $M_w$  considera a massa da cadeia polimérica de cada fração;  $M_v$  é a medida da viscosidade das soluções diluídas de

polímeros que permite o cálculo de uma massa molar média;  $M_z$  é considerado um dado estático da massa molar da fração molar. A polidispersividade é dada pela razão entre a massa molar média ponderal e a massa molar média numérica de um polímero.

As análises utilizaram um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), localizado no laboratório de materiais lignocelulósicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar - *Campus Sorocaba*), com um Software de GPC da marca Agilent Technologies modelo 1260 Infinity II Quaternary System (FIG. 21), equipado com uma bomba isocrática modelo G7110B, um termostato multicolumna modelo G7116A, um detector de índice de refração (RID) modelo G7162A e um injetor manual. A coluna GPC/SEC empregada nos experimentos foi da marca Agilent Technologies, modelo PLgel 10 $\mu$ m 10<sup>3</sup>Å.

**Figura 21** - Cromatógrafo líquido de alta eficiência



FONTE: AUTOR.

#### 4.3.2.1 Curva de Calibração

A curva de calibração é representada pelo tempo de retenção do sinal, em minutos, *versus* sua massa molar média ponderal. O GPC é considerado um método relativo, e por esse motivo necessita de uma curva de calibração. Para a construção da curva de calibração no GPC foram utilizados padrões de poliestireno (PS). As massas molares dos padrões de poliestireno utilizadas foram 2450, 3250, 5050, 6,4x10<sup>3</sup>, 9,1x10<sup>3</sup>, 1,81x10<sup>4</sup>, 3,79x10<sup>4</sup> e 4,3x10<sup>4</sup> g/mol respectivamente. Para a

análise do poliestireno comercial foi injetado 20  $\mu$ L de solução de PS 1 mg/0,2mL em THF, com fluxo de 1 mL/min, pressão de 22 bar, numa temperatura de 30°C para a bomba isocrática e 40°C para o detector de índice de refração.

#### **4.3.2.2 Preparação da amostra**

Cerca de 10 mg de lignina acetossolve foram solubilizadas em 0,2 mL de THF e injetadas utilizando a mesma metodologia empregada para a injeção de PS para a construção da curva de calibração.

#### **4.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A análise foi realizada no laboratório de biomateriais PUC-SP, *campus* Sorocaba. O equipamento utilizado foi o modelo Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR Spectrum 400FT Mid-IR, com varredura de 400 e 4000 $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos no Ominicsoftware (ThermoScientific, USA) e através do Origin Pro 8.0 foram obtidos os espectros. Foram realizadas as análises para identificar as bandas características presentes no bagaço de cana-de-açúcar, acetato de celulose, na lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar, no HEDTA, no EDTAD e no EDTA ácido.

#### **4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Inicialmente a amostra de HEDTA foi recoberta com uma fina camada de Ouro (Au) e Paládio (Pa), para evitar o carregamento com o feixe de elétrons. O recobrimento da amostra foi realizado em um metalizador da marca Denton Vacuum (FIG. 22), modelo Desk V, por 90 segundos, numa corrente de 45 mA e pressão ambiente de 0,05 Torr. A metalização da amostra foi realizada no Laboratório de Plasmas e Tecnológicos (LaPTec) da UNESP de Sorocaba-SP.

**Figura 22 - Metalizador de amostras**

FONTE: AUTOR.

As análises morfológicas do HEDTA foram realizadas no laboratório de materiais lignocelulósicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar – *Campus Sorocaba*) utilizando-se o MEV. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi modelo TM3000. A amostra foi colocada em porta-amostras de alumínio, com uma fita adesiva dupla face de carbono, utilizando uma aceleração de 15KV juntamente com um detector de energia dispersiva de raios-x (EDS).

#### **4.5.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)**

O EDS (Energy Dispersive System), também conhecido como análise de energia dispersiva de raios-X. É um sistema acoplado ao Microscópio eletrônico de varredura, que a partir da emissão de raios-X característicos, determina semiquantitativamente a composição química da amostra em estudo (DUARTE, et al., 2003). A análise por EDS foi realizada nas cinzas do bagaço após pré-tratamento e nas cinzas da lignina acetossolve extraída.

#### **4.6 Termogravimetria (TG)**

Nesse tipo de análise é possível ver as características de decomposição térmica do material utilizando uma termobalança. O ganho ou perda de massa que ocorre no material é medido em função de uma variação de temperatura, ou tempo, neste último caso a temperatura é mantida constante. A termogravimetria foi realizada no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Pyris1 TGA, localizado no

laboratório de materiais lignocelulósicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar - *Campus Sorocaba*), a uma razão de aquecimento constante de 10°C/min até 800°C, em uma atmosfera inerte foi mantida com um fluxo de 50 mL/min de Nitrogênio para a lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar.

As análises para o acetato de celulose e para o HEDTA foram realizadas no mesmo equipamento, porém de acordo com o seguinte método: com ar sintético, com rampa de aquecimento de 10°C/min e temperatura máxima de 900°C.

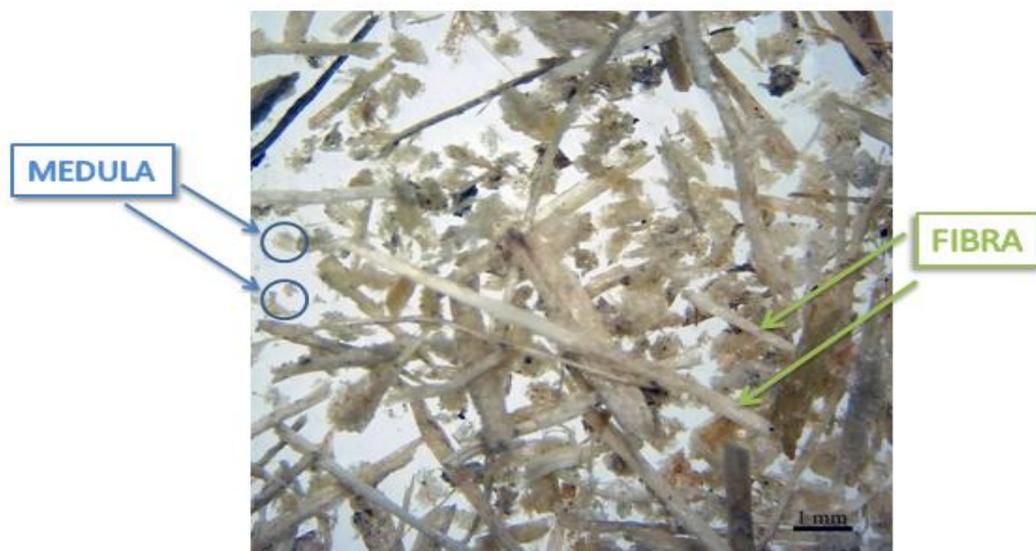
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

No presente trabalho, a utilização integral do bagaço de cana-de-açúcar ocorre em razão de que assim as condições laboratoriais estariam próximas de uma possível aplicação em larga escala industrial, como é o caso das biorrefinarias. Se apenas um ou dois tipos de granulometrias do bagaço de cana-de-açúcar fossem empregados para a extração da lignina acetossolve, os resultados dos fracionamentos apresentados neste trabalho seriam limitados, enquanto o objetivo proposto é reutilizar toda ou grande porcentagem desta matéria-prima, evitando assim, desperdício e maior rendimento em termos de lignina extraída.

A FIG. 23 apresenta a imagem obtida pelo microscópio estereoscópico da amostra de bagaço integral e sem pré-tratamento. As micrografias demonstram a heterogeneidade da amostra, bem como a presença de impurezas, medulas (indicadas pelas setas azuis na FIG. 23) e fibras (indicadas pelas setas verdes na FIG. 23). Como o intuito foi de se obter uma lignina com alto grau de pureza, o pré-tratamento (remoção dos extrativos solúveis em água quente e solúveis em cicloexano/etanol) se tornou primordial, já que remove grande porcentagem dos extrativos presentes na amostra de bagaço e evita contaminação da amostra de lignina extraída.

**Figura 23** – Imagem do microscópio estereoscópico do bagaço integral (Com aumento de 10x)



FONTE: AUTOR.

As impurezas visivelmente notadas, destacadas pelas setas vermelhas na micrografia (FIG. 24), foram: terra, areia e fuligem. Porém, além das impurezas visíveis, em amostras de bagaço de cana-de-açúcar podem ser encontrados metais potencialmente tóxicos, como chumbo, açúcar residual, polissacarídeos de baixa massa molar e compostos inorgânicos, tais como óxido de alumínio, óxido de ferro, óxido de cálcio e entre outros (MARABEZI, 2009; BOTARO, 1992; XU, 2010). Na FIG. 24 também foi possível notar as rupturas bruscas ocorridas nas fibras do bagaço de cana-de-açúcar após os processos mecânicos nas usinas produtoras de açúcar e etanol.

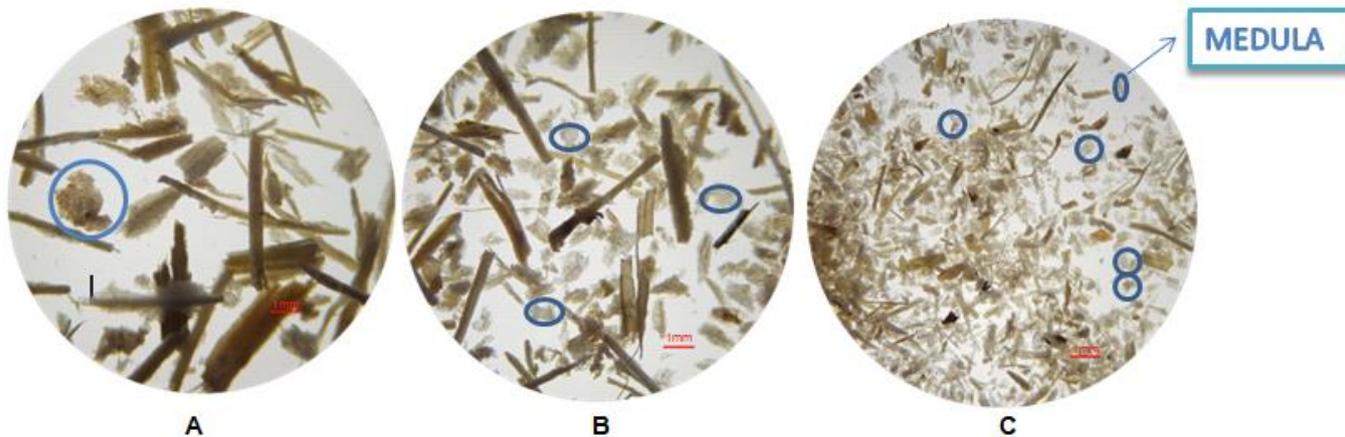
**Figura 24** - Imagem do microscópio estereoscópico do bagaço com presença de impurezas (Com aumento de 10x)



FONTE: AUTOR.

As micrografias do bagaço de cana-de-açúcar apresentadas na FIG. 25 foram realizadas com o intuito de se obter uma granulometria média da amostra integral. As imagens evidenciaram a presença de frações típicas das peneiras de 20 mesh (A), 35 mesh (B) e 60 mesh (C) existentes na amostra de bagaço integral. Pode-se notar uma maior porcentagem de medula na micrografia C do que quando comparado com A e B, e uma maior quantidade de fibra na micrografia A.

**Figura 25-** Análise em microscópio estereoscópico do fracionamento da amostra de bagaço de cana-de-açúcar integral. Onde A= 20 mesh, B=35mesh e C= 60 mesh (Com aumento de 10x)



FONTE: AUTOR.

### 5.1.1 Análises químicas

O bagaço da cana-de-açúcar é composto principalmente por uma mistura de celulose, hemicelulose e lignina. Com o intuito de conhecer a composição, as características químicas e entender suas propriedades foram realizadas caracterizações químicas no bagaço de cana-de-açúcar. Estas análises servem para prever o comportamento e as características da lignina acetossolve após o processo de extração. A Tabela 2 apresenta os resultados experimentais obtidos através das análises químicas e dados comparativos encontrados na literatura para o bagaço da cana-de-açúcar.

**Tabela 2** - Composição química do bagaço de cana-de-açúcar

Componentes	Resultado experimental (%)	BOTARO, 1992 (%)	CANILHA <i>et. al</i> , 2007 (%)	GOUVEIA <i>et. al</i> , 2009 (%)
Cinzas*	2,07±0,01	0,6	1,61±0,02	1,4
Umidade*	8,23±0,23	8,0	-	-
Extrativos solúveis em água	12,85±0,42	7,7	-	-
Extrativos solúveis em cicloexano/etanol	1,59±0,15	5,5	6,13±0,04	6,1
Lignina Klason Total*	20,09±0,24	21,7	26,27±0,71	22,1
α-celulose*	51,47 ± 2,00	53,2	46,86±0,22	42,8
Holocelulose*	79,48 ± 2,56	78,2	74,36	68,6
Hemicelulose*	28,03 ± 2,28	25,0	27,50±0,14	25,8

\*Análise realizada com o bagaço seco após pré-tratamento

FONTE: AUTOR.

A composição química do bagaço de cana-de-açúcar varia de acordo com o país de origem, solo, tempo de cultivo, clima e entre outros aspectos importantes. Quando comparado as madeiras moles, o bagaço contém menor teor de lignina, menor teor de alfa celulose e maior teor de hemicelulose (REIN, 2007; CANILHA *et al.*, 2007; BOTARO, 1992). Após a análise da Tabela 2, verificou-se que os resultados obtidos nas análises químicas do presente trabalho se assemelham aos trabalhos encontrados na literatura.

O bagaço de cana-de-açúcar empregado neste trabalho se apresentou bastante impuro, contendo além das fibras, medulas (células do parênquima) e porções inorgânicas, como diferentes sais, e impurezas como terra, fuligem, e certa quantidade de açúcar residual (XU, 2010). Por esse motivo, o teor de extrativos solúveis em água apresentou uma porcentagem elevada quando comparado aos extrativos solúveis em solventes orgânicos (Tabela 2). Após a retirada dos extrativos solúveis em água, os extrativos como resinas, graxas, ceras e compostos orgânicos foram removidos através do extrator Soxhlet com cicloexano/etanol, apresentando uma média de 1,59% de extrativos orgânicos, sendo esse valor próximo ao intervalo proposto por MARABEZI (2009) que foi de 1,8% a 2,9% de extrativos solúveis em cicloexano/etanol.

A análise do teor de cinzas de uma amostra pode ser utilizada como parâmetro de eficiência do pré-tratamento empregado, se a média do teor de cinzas apresentar valores acima do retratado na literatura, a amostra pode conter compostos inorgânicos diferentes daqueles normalmente encontrados numa amostra de bagaço de cana-de-açúcar. Os principais elementos encontrados nas cinzas do bagaço são sílica, potássio, cálcio, fósforo, magnésio e outros inorgânicos (CAMARGO *et al.*, 1992). O teor de cinzas encontrado para o bagaço de cana-de-açúcar “*in natura*” foi de aproximadamente 4,7% e após pré-tratamento apresentou uma média de 2,07% (Tabela 2), a porcentagem de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar “*in natura*” foi maior devido à presença de impurezas. Sendo esses valores dentro dos valores encontrados na literatura que variam de 0,5% a 6% de teor de cinzas (BOTARO, 1992).

A análise do teor de lignina Klason insolúvel e solúvel do bagaço de cana-de-açúcar previu o rendimento médio esperado de lignina após sua extração. Na primeira etapa foi calculado o teor de lignina Klason insolúvel, e o filtrado, na

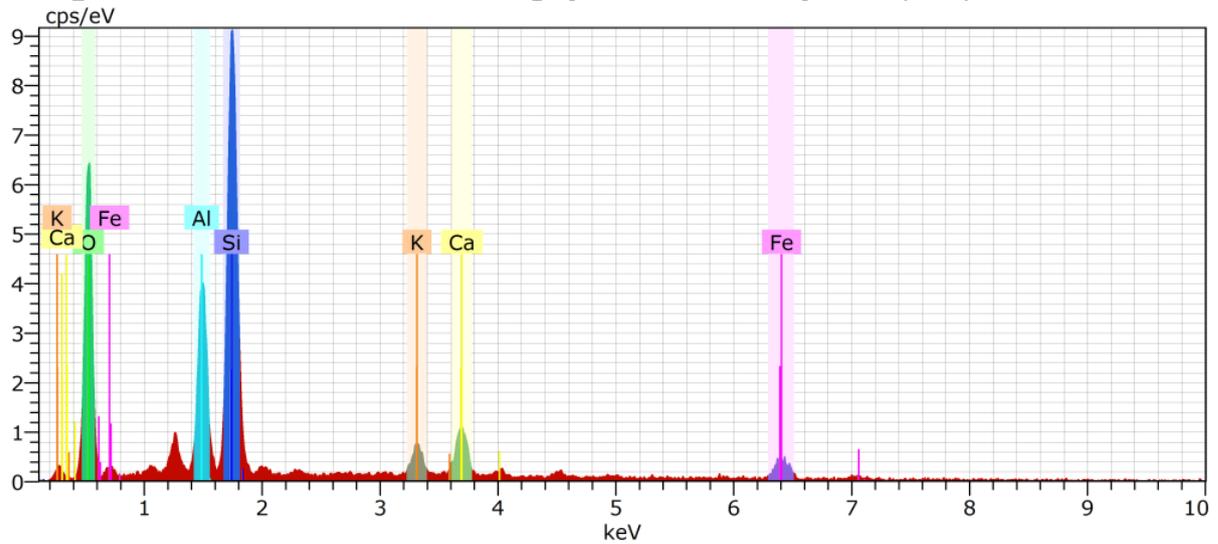
segunda etapa, foi analisado através da análise por UV-VIS nas absorvâncias de 215nm e 280nm. O teor de lignina Klason insolúvel foi de 18,98% e o teor de lignina solúvel foi de 1,1%. De acordo com a literatura o teor de lignina Klason insolúvel apresenta um intervalo de 19 a 22% aproximadamente, e o teor de lignina Klason solúvel entre 1 até 2,60%, sendo esses intervalos próximos aos encontrados nas análises químicas do presente trabalho (BOTARO, 1992; CANILHA *et al.*, 2007).

O teor de holocelulose é basicamente descrito pela soma do teor de  $\alpha$ -celulose e o teor de hemicelulose, que nada mais é que os carboidratos totais presentes na amostra de bagaço de cana-de-açúcar. O teor de holocelulose para o bagaço de cana-de-açúcar foi determinado através da deslignificação do bagaço com clorito de sódio, o resultado experimental apresentou um teor médio de 79,48% de holocelulose, onde aproximadamente 51,47% representam o teor de  $\alpha$ -celulose e 28,03% o teor de hemicelulose. O valor encontrado para o teor de holocelulose no bagaço de cana-de-açúcar se assemelha aos valores encontrados na literatura, ARANTES (2009) apresenta um intervalo de 66,0 a 79,9% de teor de holocelulose e CANILHA *et al.* (2007) descreve um valor aproximado de 74,36% de holocelulose, sendo esses valores próximos aos encontrados nas análises químicas para o bagaço de cana-de-açúcar do presente trabalho.

#### **5.1.1.1 EDS das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar**

A análise de microscopia eletrônica de varredura com EDS possibilita a verificação semiquantitativa de elementos, como metais potencialmente tóxicos, presentes na amostra das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar. A análise foi realizada na amostra das cinzas do bagaço após pré-tratamento, com o intuito de verificar a presença de metais potencialmente tóxicos e a eficiência do pré-tratamento empregado. A FIG. 26 apresenta o gráfico de EDS das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento com cicloexano/etanol e água quente.

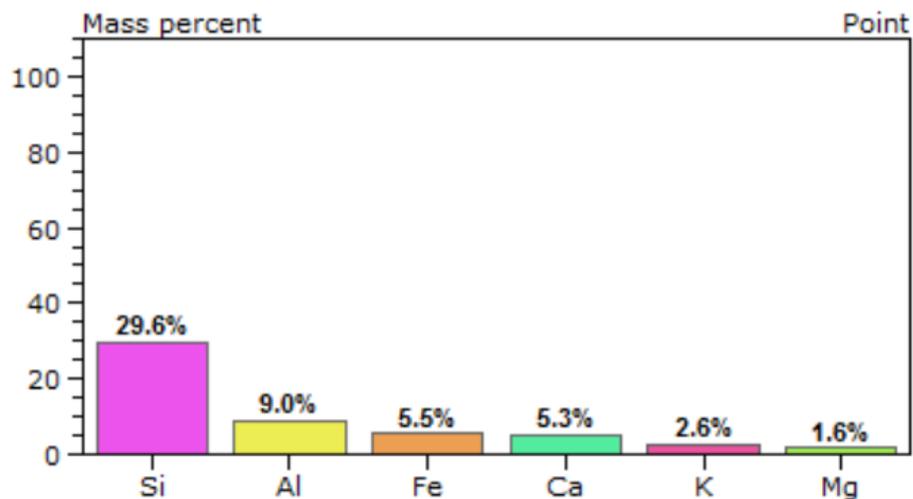
**Figura 26** - EDS das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento



FONTE: AUTOR.

A FIG. 27 apresenta o percentual de distribuição semiquantitativo dos principais elementos encontrados na amostra das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento, como pode ser verificada a porcentagem de distribuição dos elementos não chegam a 100%, devido aos elementos como Carbono e Oxigênio serem desconsiderados, já que esses estão presentes em toda amostra lignocelulósica e não são considerados impurezas.

**Figura 27** – Gráfico do percentual de distribuição dos principais elementos encontrados nas cinzas do bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento.



FONTE: AUTOR.

A Tabela 3 apresenta a composição das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar de acordo com diferentes autores da literatura.

**Tabela 3 - Composição das cinzas do bagaço**

Referências	Rein, 2007	Camargo et al., 1992	Jenkins et al, 1998	Turn et al., 1997	Gabra, 2001	Manyà e Arauzo, 2008
SiO <sub>2</sub>	75,20	46,00	46,61	41,87	72,30	64,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,70	2,80	17,69	22,25	8,00	3,44
Fe <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,60	3,00	14,14	20,90	6,20	3,69
Ti <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,01	0,53	2,63	3,87	0,60	1,25
BaO		0,13				0,70
PsO <sub>2</sub>	1,46		2,72	1,13	0,90	2,89
CaO	6,90	5,40	4,47	3,50	4,20	4,84
MgO	1,70	0,79	3,33	1,45	2,30	1,33
NaO <sub>2</sub>	0,60	0,50	0,79	0,26	1,00	0,31
K <sub>2</sub> O	5,10	23,00	0,15	2,59	4,50	14,34
SO <sub>3</sub>	2,70		2,08	0,90		0,97
MnO <sub>2</sub>	0,02	7,30	3,33		0,10	0,54
Outros elementos	0,92	10,55	2,06	1,28	-0,10	1,41
Total	99,91	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

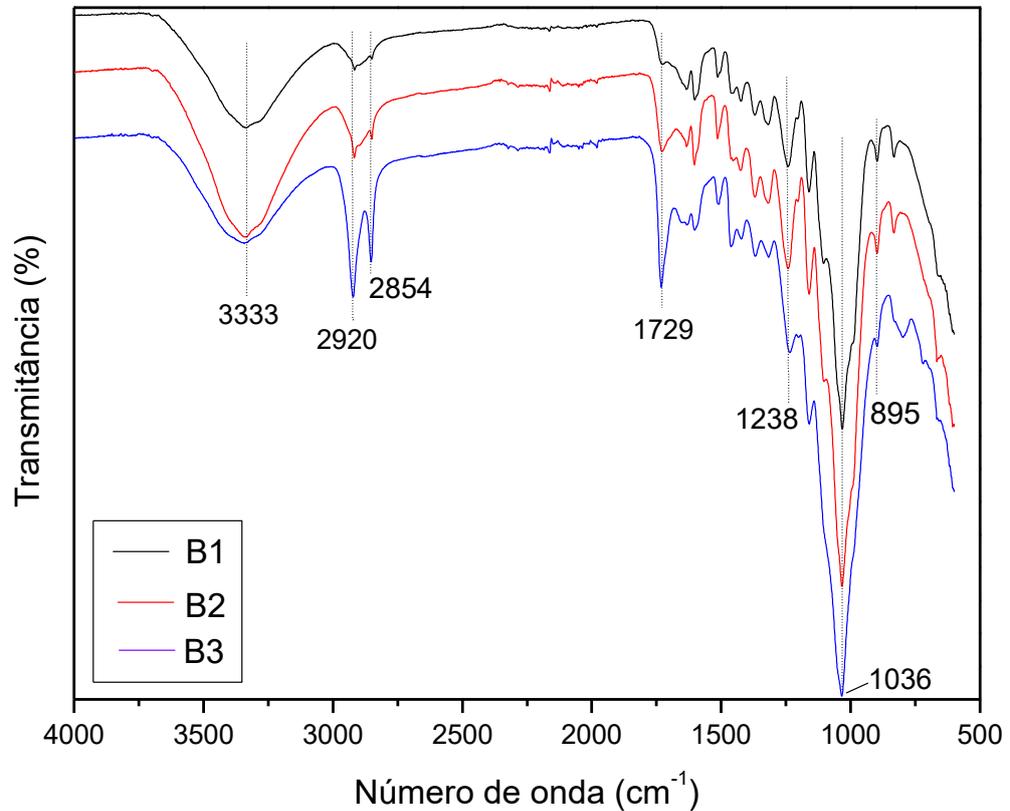
AUTOR: adaptado de LENÇO, 2010.

A partir da análise de MEV com EDS foi possível observar na amostra estudada a presença de elementos como Silício, Alumínio, Ferro, Cálcio, Potássio e Magnésio (FIG. 26 e 27). Observando a FIG. 27 e a comparando com os resultados apresentados na Tabela 3, pode se concluir que o bagaço de cana-de-açúcar empregado para a extração da lignina acetossolve não apresentou elementos diferentes daqueles esperados pra uma amostra de bagaço de cana-de-açúcar, aumentando assim a segurança em extrair uma lignina com maior teor de pureza.

### 5.1.2 Análise de FTIR do bagaço de cana-de-açúcar

A análise de FTIR foi aplicada ao bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, bagaço de cana-de-açúcar sem extrativos solúveis em água e bagaço de cana-de-açúcar sem extrativos solúveis em solventes orgânicos e água (FIG. 28), com o objetivo de determinar os principais grupos funcionais presentes nas amostras e verificar se o pré-tratamento alterou a composição química do bagaço. Os espectros foram registrados em um número de onda entre 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 28** - Espectro de FTIR do bagaço de cana-de-açúcar. Onde B1= bagaço “*in natura*”, B2 = Bagaço sem extrativos solúveis em água e B3 = bagaço sem extrativos solúveis em água e solventes orgânicos.



**Tabela 4** - Atribuições das bandas do bagaço de cana-de-açúcar

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições	Polímero
3333	Estiramento O-H	Celulose e Lignina
2920	Estiramento assimétrico do grupo C-H	Lignina
2854	Estiramento simétrico do grupo C-H	Celulose e Lignina
1729	Estiramento do grupo C=O das ligações acetila e éster	Hemicelulose e Lignina
1645 – 1595	Estiramento C=O de anel aromático	Lignina
1238	Estiramento do grupo acetil	Hemicelulose
1036	Deformação angular do grupo C-O-C do anel pirano	Celulose
896	Deformação angular C-H aromático	Lignina

FONTE: VIEIRA *et al.*, 2007; CAMARGO *et al.*, 2014 e KUMAR *et al.*, 2014

Analisando o espectro representado na FIG. 28 e a Tabela 4, e os comparando com a literatura, pode-se concluir que mesmo após o pré-tratamento aplicado no bagaço “*in natura*” suas principais bandas foram mantidas. No entanto, o estiramento em  $1729\text{ cm}^{-1}$ , atribuído a carbonila, apresentou uma banda mais visível e aguda após o pré-tratamento com cicloexano/etanol e água, isso ocorre devido à retirada de açúcares e resinas solúveis em solventes orgânicos e a maior exposição dos grupos químicos presentes na lignina (CANILHA, 2007).

De acordo com o trabalho de CANILHA (2007), o pré-tratamento com cicloexano/etanol extraiu os seguintes componentes: extrativos, ácido fórmico e lignina solúvel. No número de onda de aproximadamente  $900\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao C-H aromático, notou-se uma diminuição em sua intensidade, provavelmente ocorrida pela solubilização de frações aromáticas de baixa massa molar que são solúveis nessa mistura de solventes.

### **5.1.3 Rendimento do processo de polpação acetossolve**

A porcentagem de lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar depende diretamente do método de isolamento, e o método depende de sua aplicação final, porém estudos atuais mostram que sua média é de aproximadamente 23% de lignina sobre o total de biomassa (ARNI, 2018). A polpação acetossolve é geralmente um método eficaz de extração de fibras vegetais não madeira. Ao analisar quimicamente (Tabela 2) o bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado, pode-se concluir que o bagaço apresentou em média 20,09% de lignina e através da polpação acetossolve foi possível chegar a um rendimento de 19,95%, aproximadamente 100% de lignina conseguiu ser extraída do bagaço de cana-de-açúcar.

Outros métodos propostos para a extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar apresentaram valores inferiores de rendimento, conforme descritos por ARNI (2018). O método de polpação alcalina apresentou segundo o autor um rendimento de 13% (MOUBARIK *et al.*, 2013), o método de deslignificação por meio de um processo de carbonato de sódio obteve três tipos diferentes de lignina em cada etapa do processo, sendo seus rendimentos: lignina alcalina: 7,2%; lignina oxidada: 5,5%; e lignina acetilada: 6,2% (COSTA *et al.*, 2017), o método de isolamento sequencial por dioxano alcalino apresentou um rendimento de 7,2% de lignina com base no bagaço de cana-de-açúcar total seco (ZHANG *et al.*, 2013) e outros

métodos com rendimentos de ligninas inferiores (SUN *et al.*, 2003; HOAREAU *et al.*, 2004).

Além de ser um método interessante quando se considera a recuperação dos solventes utilizados na polpação, apresenta um controle maior sob a precipitação da lignina extraída, devido a sua precipitação ocorrer em meio aquoso, enquanto em outros processos sua precipitação é feita através da acidificação do meio.

## 5.2 Caracterização da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar

A FIG. 29 refere-se a uma imagem da amostra de LA extraída do bagaço de cana-de-açúcar pelo processo acetossolve. Como observado, a amostra pode ser caracterizada como um material particulado na cor marrom.

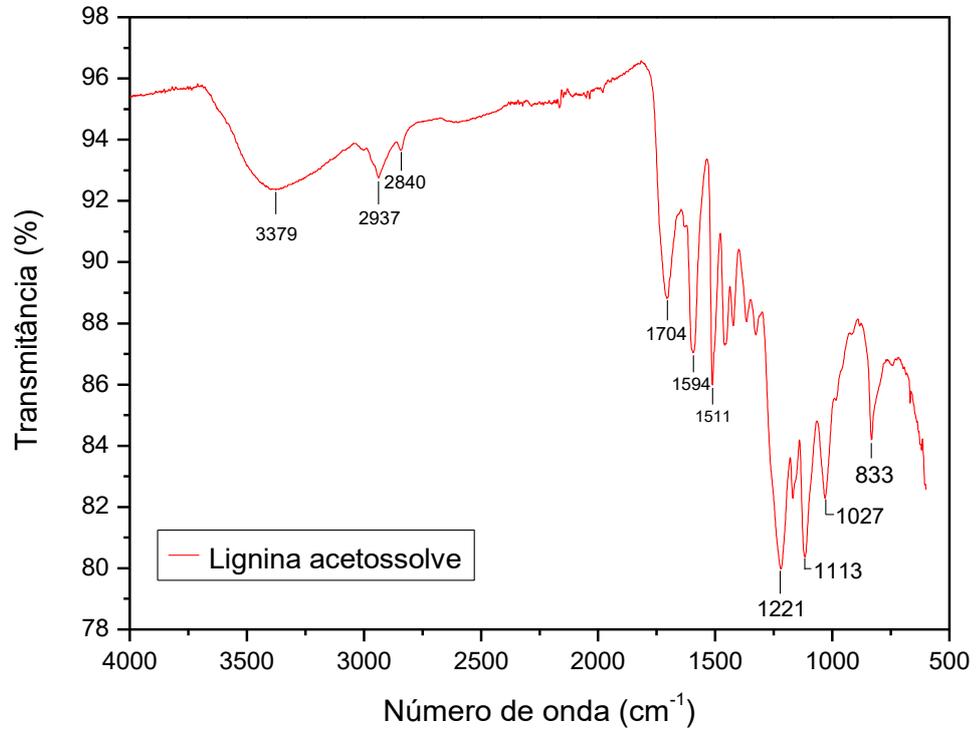
**Figura 29** - Amostra de LA



FONTE: AUTOR

### 5.2.1 Análise de FTIR da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar

A análise de FTIR foi aplicada a amostra de LA extraída do bagaço de cana-de-açúcar com o objetivo de determinar os principais grupos funcionais presentes na lignina acetossolve. Os espectros foram registrados em um número de onda entre 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  (FIG. 30).

**Figura 30** - Espectro de FTIR da LA extraída do bagaço de cana-de-açúcar

**Tabela 5** - Bandas presentes no espectro de lignina e suas respectivas atribuições

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições</b>
3440 – 3375	Estiramento de grupos hidroxílicos O-H
3000	Estiramento C-H em grupos metílicos e metilênicos
2936-2850	Estiramento C-H alifático
1720-1700	Estiramento C=O em cetonas não conjugado, carbonilas e grupos éster
1675-1660	Estiramento C=O (conjugado)
1603-1514	Vibrações do esqueleto aromático C=C
1470-1460	Deformação angular C-H de CH <sub>3</sub> e CH <sub>2</sub>
1430-1415	Vibração do esqueleto aromático combinado com deformação C-H no plano
1270	Vibração do anelguiacilícos, influenciada por estiramento C=O
1221 – 1230	Estiramento C-C e C-O
1140	Estiramento de C-O de alcoóis secundários
1060 – 1030	Deformação angular C-O do grupo metoxil
865-815	Deformação de C-H aromático fora do plano

FONTE: Adaptada de OLIVEIRA, 2016; QUINELATO, 2016.

O espectro de FTIR da LA apresentou todos os grupos funcionais esperados em uma amostra de lignina de acordo com as citações de CHEN *et al.* (2015), GAMBARATO (2014), QUINELATO(2016) e OLIVEIRA (2016). De acordo com a FIG. 30 e a Tabela 5, os principais picos encontrados no espectro foram: estiramento em 3379 cm<sup>-1</sup> que ocorreu devido à presença de hidroxilas; intervalo de 2840 a 3000 cm<sup>-1</sup> caracterizado pelo estiramento de C-H alifático presente em grupos metílicos e metilênicos; pico médio em 1704 cm<sup>-1</sup> representando o

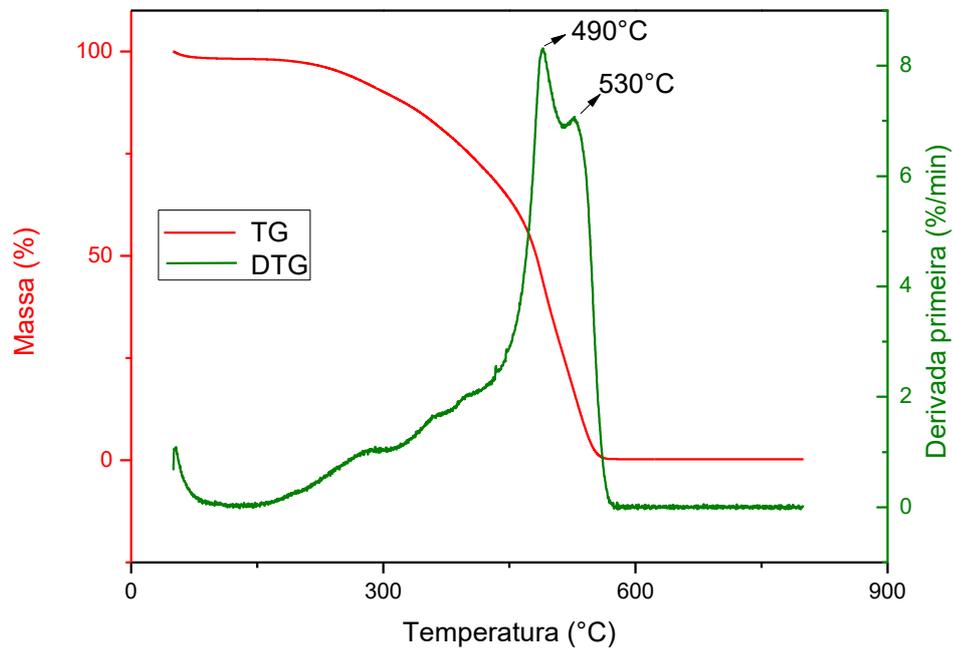
estiramento de C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e grupo éster (GAMBARATO, 2014); em  $1594\text{ cm}^{-1}$  ocorreu o estiramento de C-C do esqueleto aromático e estiramento de C=O;  $1511\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído as vibrações do esqueleto aromático;  $1221\text{ cm}^{-1}$  ocorreu o estiramento do tipo C-C e C-O;  $1113\text{ cm}^{-1}$  o estiramento C-C e C-O em grupos éster conjugados;  $1027\text{ cm}^{-1}$  foi caracterizado pela deformação no plano de C-H aromático e deformação C-O em alcoóis primários, e em  $833\text{ cm}^{-1}$  característico de deformação do tipo C-H fora do plano nas posições 2, 5 e 6 de unidade Guaiacila.

No espectro da FIG. 30 o estiramento em  $1594\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento de C-C do esqueleto aromático e estiramento C=O, e o estiramento em  $1511\text{ cm}^{-1}$ , relativo às vibrações dos anéis aromáticos, juntos comprovaram que a estrutura aromática da LA foi preservada após o processo de polpação acetossolve (LI; GE, 2011).

### **5.2.2 Análise de termogravimetria**

A análise térmica apresentou curvas de TG e DTG para a degradação térmica da amostra de LA. A degradação ocorreu principalmente no intervalo entre  $300^{\circ}\text{C}$  e  $570^{\circ}\text{C}$ , onde pode ser calculado o percentual de 86%, resultando em, aproximadamente, 97% da massa total da amostra inicial (FIG 31).

**Figura 31 – Curva termogravimetrica da LA**



FONTE: AUTOR

Na faixa de temperatura entre 50°C a 200°C ocorre perda de massa de aproximadamente 3%, que pode ser atribuída à desidratação da amostra. Isso pode ser sugerido devido ao fato de que após este evento a massa se mantém sem variação acentuada até a temperatura de 180°C.

Entre 185°C e 290°C ocorre a perda de 7% da massa, resultante de possíveis carboidratos presentes na estruturada lignina após o processo de extração acetossolve (MANARA *et al.*, 2014), além de gases e clivagem das ligações  $\beta$ -O-4. A lignina do bagaço da cana-de-açúcar extraída através do método acetossolve apresentou características de um material com maior pureza quando comparado aos dados encontrados na literatura para outras investigações a partir de lignina extraídas através do método Kraft. Portanto, é esperado que não ocorra uma perda de massa acentuada nessa faixa de temperatura, diferentemente do que foi observado nas investigações de MOUSTAQIM *et al.* (2018) durante estudo das propriedades térmicas da lignina Kraft, onde ocorrem diversos eventos de perdas de massa característicos de possíveis impurezas ou resquícios de outros componentes das fibras vegetais.

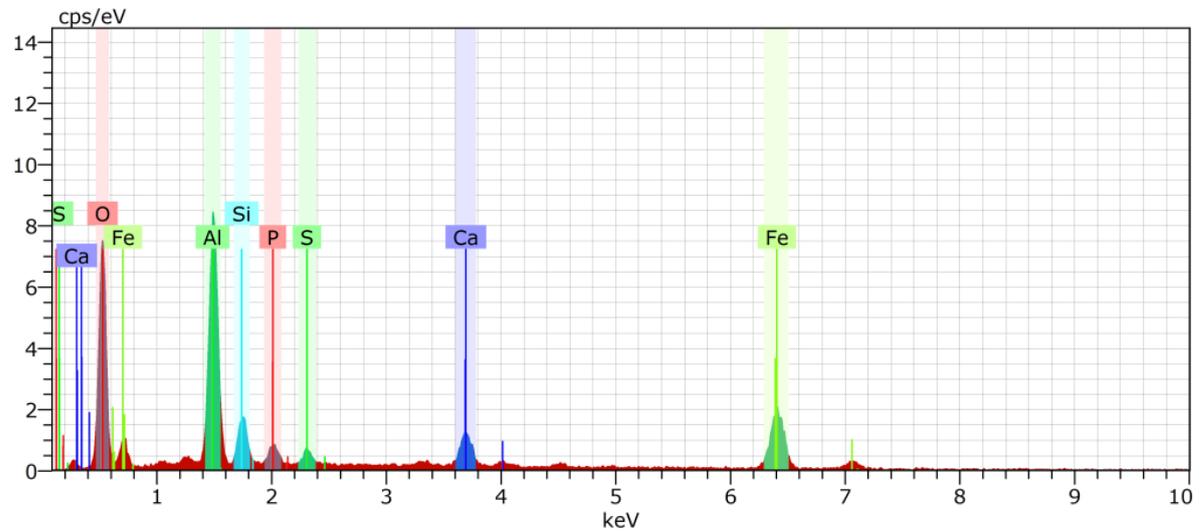
Houve uma pequena perda de massa na faixa de 290°C a 330°C de aproximadamente 3,5% que pode ser atribuído à degradação da lignina na quebra das ligações  $\beta$ -O-4, conforme apresentado por Kim no estudo da degradação térmica da lignina obtida da madeira de álamo (*PopulusAlbaglandulosa*) (KIM *et al.*, 2013).

Após este evento pode-se observar uma grande perda de massa, por volta de 34%, no intervalo de 330°C a 477°C. Conforme observado nas curvas TG e DTG, onde TG apresentou uma curva constante com perda de massa acentuada durante todo o intervalo e DTG variações características de degradação de diferentes grupos presentes na lignina. Esse evento pode ser atribuído a degradação da maior fração de lignina considerada pura, ou com menor percentual de impurezas e carboidratos residuais e quebra das ligações C-C,  $\beta$ - $\beta$  e  $\beta$ -O-4 (KIM *et al.*, 2013).

No intervalo de 480°C a 570°C a DTG apresentou um pico bem definido, caracterizando o término da variação mais intensa de perda de massa. Nessa faixa de temperatura estima-se que a degradação da lignina ocorre através da condensação e polimerização, resultando apenas em compostos inorgânicos em baixa quantidade e carvão vegetal resultante das ligações C-C que são mais estáveis termicamente (MOUSTAQIM *et al.*, 2018; KIM *et al.*, 2013). O que pode ser observado na curva TG para temperaturas acima desse intervalo, onde não ocorre uma variação significativa até a temperatura limite de 800°C.

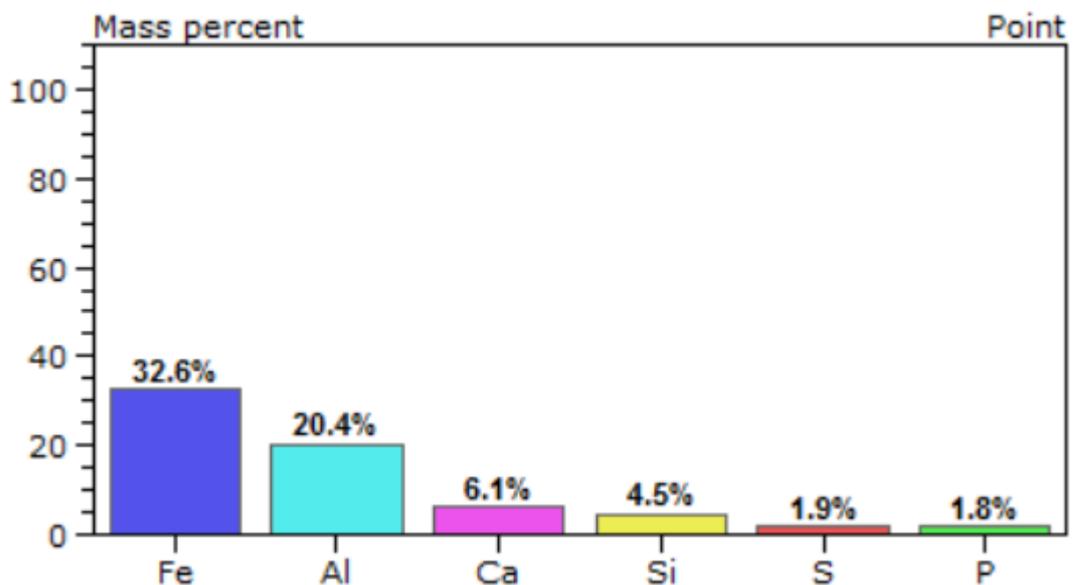
### **5.2.3 Análise de EDS das cinzas de lignina acetossolve**

A análise semiquantitativa de microscopia eletrônica de varredura com EDS das cinzas da LA (FIG.32) foi realizada com o objetivo de verificar a presença de impurezas na amostra extraída.

**Figura 32 - EDS das cinzas de LA**

FONTE: AUTOR

A FIG. 33 apresenta o percentual de distribuição semiquantitativo dos principais elementos encontrados na amostra de cinzas da LA. Como pode ser observada a porcentagem de distribuição dos elementos não chega a 100%, da mesma forma que ocorre para as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, devido aos elementos como carbono e oxigênio serem desconsiderados, já que esses estão presentes em toda amostra lignocelulósica e não são considerados impurezas.

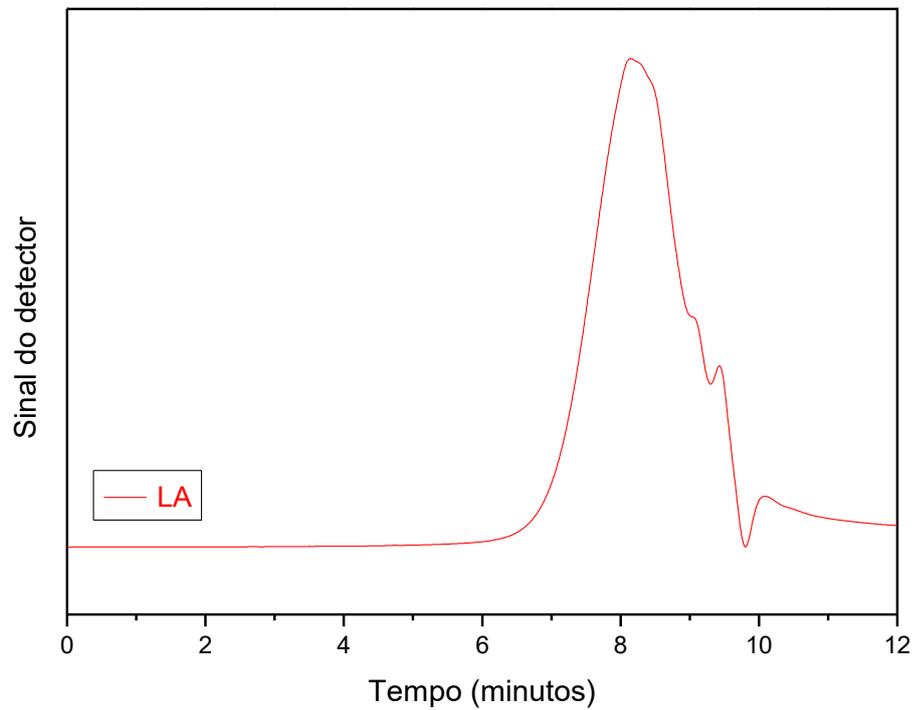
**Figura 33 – Gráfico do percentual de distribuição dos principais elementos encontrados nas cinzas da lignina acetossolve**

FONTE: AUTOR.

Ao se examinar a FIG. 32 e 33, pode-se concluir que os elementos encontrados na amostra de LA foram: Ferro, Alumínio, Cálcio, Silício, Enxofre e fósforo. Através de uma análise comparativa entre o EDS do bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento e o EDS da lignina acetossolve, verificou-se que os elementos enxofre e fósforo não estavam presentes na amostra inicial do bagaço pré-tratado, porém, por se tratar de uma análise semiquantitativa, esses compostos podem não ter aparecido na análise das cinzas do bagaço pré-tratado, por causa da baixa porcentagem de enxofre e fósforo na amostra. E ainda, quando comparada à porcentagem dos elementos enxofre e fósforo com a Tabela 3, pode-se concluir que esses elementos quando em baixas porcentagens são normalmente encontrados em bagaço de cana-de-açúcar. Dessa forma, a lignina acetossolve extraída não indicou a presença de metais potencialmente tóxicos ou impurezas inesperadas em uma amostra de lignina.

#### **5.2.4 Distribuição de massa molar da lignina acetossolve**

A complexa e heterogênea estrutura da lignina, bem como sua distribuição de massa molar, tem limitado sua aplicação pela dificuldade de caracterizar e conhecer suas propriedades poliméricas. Os diferentes processos de isolamento da macromolécula de lignina visam obter, por meio de processos menos poluentes ao meio ambiente e de baixo custo, moléculas menos complexas e mais homogêneas. A análise por GPC utilizando a curva de calibração do item 5.4.1.1, possibilitou obter os valores da distribuição da massa molar (FIG 34) e sua polidispersividade (Tabela 6), análises que interferem diretamente nas propriedades dos polímeros.

**Figura 34** - Cromatograma da lignina acetossolve

Por intermédio do cromatograma foi possível verificar que o tempo de retenção da lignina acetossolve manteve-se no intervalo entre 7 e 9 minutos conforme Figura 34, com a presença de apenas um pico pouco alargado, característico de baixa polidispersividade. Nota-se também, que se trata de um cromatograma preferencialmente monomodal.

**Tabela 6** - Valores de massa molar média e polidispersividade

Massa molar média	(g/mol)
Mn	457
Mw	873
Mz	1536
Mv	2372
PD	1,91

(Mn= Massa molar numérica; Mw = Massa molar ponderal média; Mz = Massa molar Z média; Mv = Massa molar viscosimétrica média e PD = Polidispersividade)

FONTE: AUTOR

A LA extraída do bagaço de cana-de-açúcar pelo método de polpação organossolve apresentou uma baixa polidispersividade conforme Tabela 6. De acordo FARIS (2017) a baixa polidispersividade da lignina pode levar a uma maior

solubilidade em solventes orgânicos, facilitando assim sua utilização para a obtenção de produtos com alto valor agregado. O grupo hidroxila fenólica é o grupo mais importante para aplicações de lignina e normalmente aparecem em maior quantidade em ligninas de baixa massa molar (SAITO et. al., 2014), e por esse motivo, pode ser mais facilmente utilizada como matéria-prima na produção de alguns compostos de baixa massa molar, como a vanilina, aromáticos hidroxilados, quininas, aldeídos e ácidos alifáticos (PARK et. al., 2018; BOTARO et. al., 2009; FARIS, 2017).

### **5.3 Síntese e caracterizações do HEDTA**

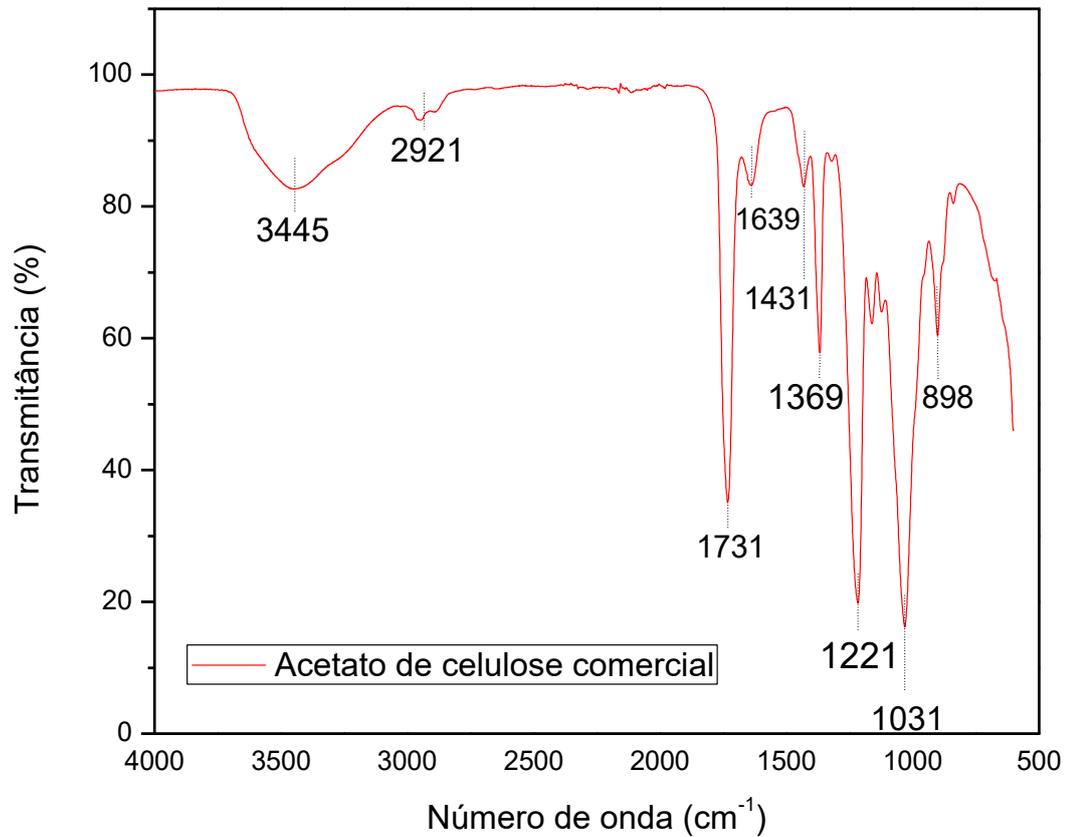
Os tópicos abordados neste item foram todos relacionados com a caracterização do HEDTA aplicado como fase estacionária em cromatografia de permeação em gel em escala preparativa para fracionamento de lignina acetossolve.

#### **5.3.1 Determinação do grau de substituição (GS) do acetato de celulose**

O valor do GS indicado pelo fornecedor RHODIA foi de 2,50 e o valor médio encontrado através da análise química confirmaram um valor de  $2,53 \pm 0,07$ . Dessa forma, comprovou-se que o GS do acetato de celulose comercial utilizado para a síntese do HEDTA estava de acordo com o GS especificado pelo fornecedor.

##### **5.3.1.1 Análise de FTIR do acetato de celulose comercial**

A análise de infravermelho por transformada de Fourier foi aplicada ao acetato de celulose comercial com o objetivo de determinar os principais grupos funcionais e aprovar sua utilização na síntese do HEDTA. Os espectros foram registrados em um número de onda entre  $4000$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$  (FIG. 35).

**Figura 35** - Espectro de FTIR do Acetato de celulose comercial

A Tabela 7 relacionou o valor do número de onda apresentado na FIG. 35 com as atribuições relatadas na literatura para o acetato de celulose comercial.

**Tabela 7** - Bandas características do espectro de acetato de celulose

<b>Atribuições</b>	<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>
Estiramento de OH intra e intermolecular	3445
Estiramento CH <sub>3</sub> assimétrico	2921
Estiramento carbonila de éster	1731
Deformação – água	1639
Deformação CH <sub>2</sub> assimétrico	1431
Deformação CH <sub>3</sub> simétrica	1369
Estiramento C-O – acetato	1221
Estiramento C-O	1031
Deformação oscilação CH <sub>2</sub>	898

FONTE: Adaptado de FREITAS, 2016; CÉSAR, 2013.

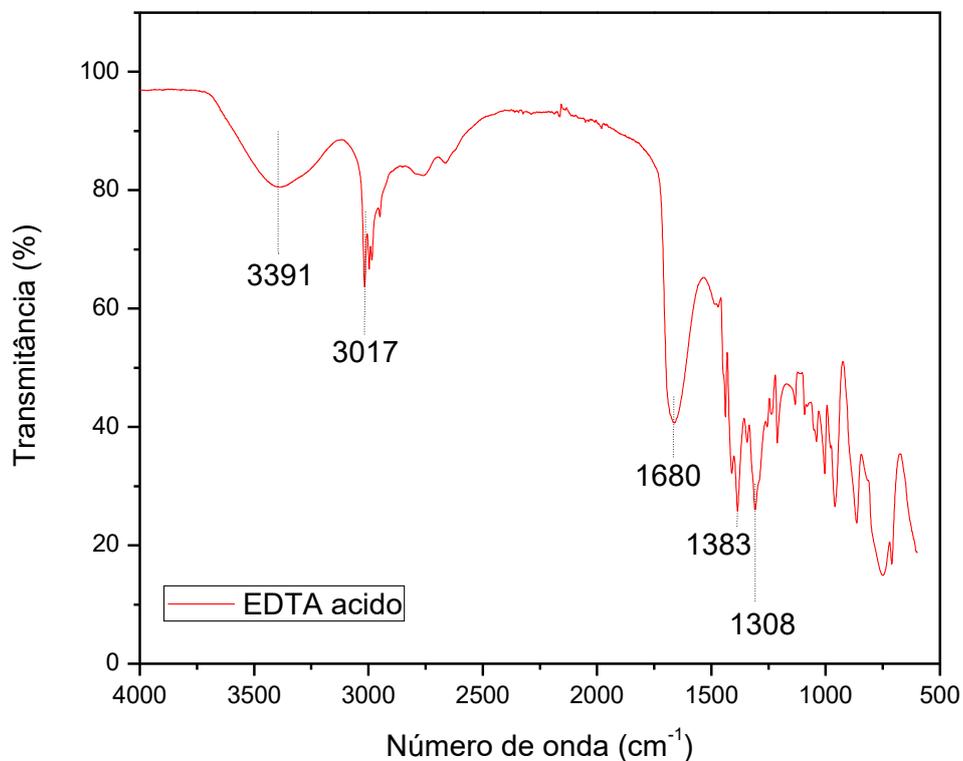
De acordo com literatura, a análise de FTIR da amostra de acetato de celulose comercial apresentou todas as bandas características dessa matéria-prima (Tabela 7), deste modo se tornou viável sua utilização como um dos principais componentes para a síntese do HEDTA (FREITAS, 2016; CÉSAR, 2013).

### 5.3.2 Síntese do dianidrido de EDTA (EDTAD)

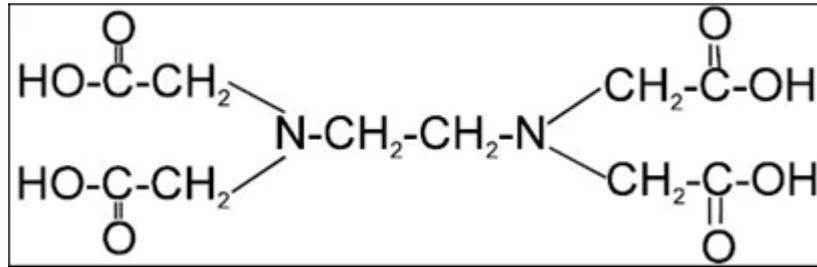
#### 5.3.2.1 Espectro de FTIR do EDTA ácido e do EDTAD sintetizado

A análise de infravermelho por transformada de Fourier foi aplicada ao EDTA ácido (FIG. 36) e ao dianidrido de EDTA (FIG. 38) com o objetivo de determinar os principais grupos funcionais presentes nas amostras e comprovar a síntese do EDTAD. Os espectros foram registrados em um número de onda entre 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 36** - Espectro de FTIR do EDTA ácido

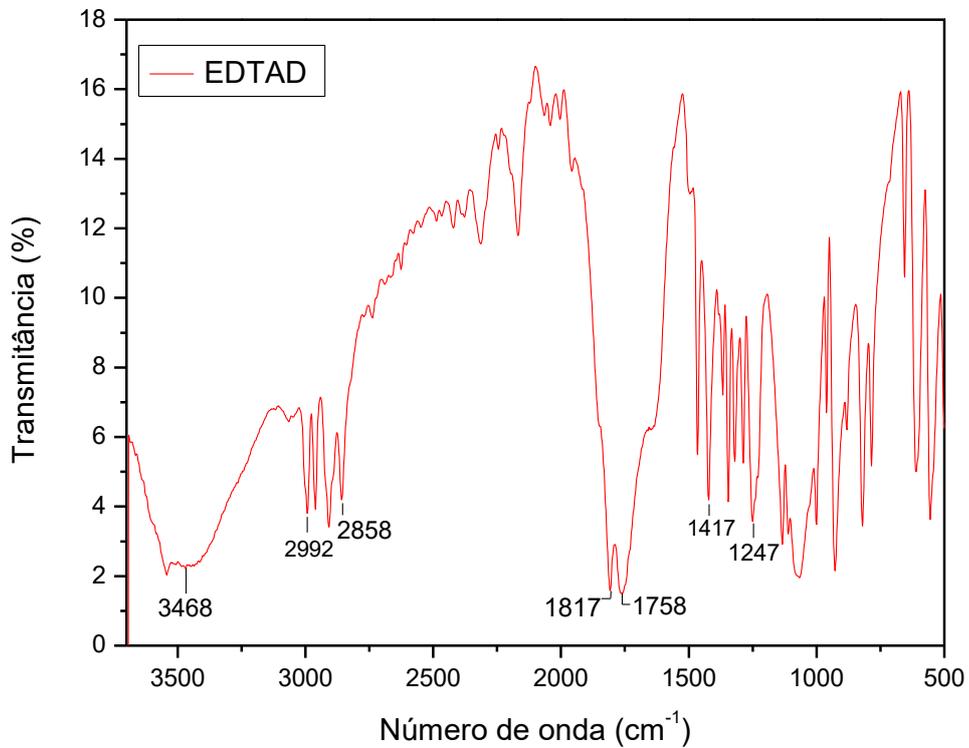
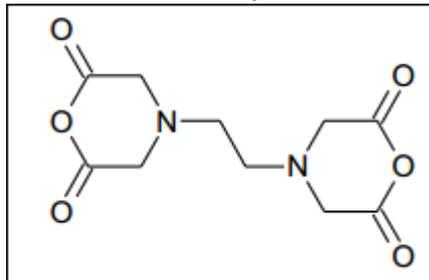


**Figura 37** - Estrutura química do EDTA ácido



FONTE: Disponível em: <<https://quimicandovzp.com.br/o-acido-etilenodiaminotetracetico-edta/>> acesso em 17 de agosto de 2018.

Os principais grupos funcionais (FIG. 37) presentes no espectro do EDTA ácido (FIG. 36) são observados nos seguintes comprimentos de onda: 3391 cm<sup>-1</sup>, 3017 cm<sup>-1</sup>, 1680 cm<sup>-1</sup>, 1383 cm<sup>-1</sup> e 1308 cm<sup>-1</sup>. O estiramento em 3391 cm<sup>-1</sup> foi caracterizado pela presença do grupo OH de ácido carboxílico, o pico médio em 3017 cm<sup>-1</sup> pela vibração do grupo C-H, em 1680 cm<sup>-1</sup> pelo estiramento de C=O de ácido carboxílico, o estiramento 1383 cm<sup>-1</sup> foi caracterizado pela presença do grupo C-C e o pico em 1308 cm<sup>-1</sup> pelo grupo C-N de amina terciária (SILVERSTEIN et. al., 2005).

**Figura 38-** Espectro de FTIR do EDTAD**Figura 39 -** Estrutura química do EDTAD

FONTE: SENNA, 2015.

De acordo com SENNA (2015), o pico dentro do intervalo 1817–1758 cm<sup>-1</sup> comprova a síntese do EDTAD e a viabilidade da metodologia utilizada para sua formação. O grupo funcional C=O de anidridos (FIG. 39) apareceu dentro do intervalo de 1820-1760 cm<sup>-1</sup>, caracterizado por duas bandas, correspondentes aos dois grupos C=O. A banda em 1817 cm<sup>-1</sup> representou o estiramento assimétrico do grupo carbonila de anidrido de ácido carboxílico e a banda em 1758 cm<sup>-1</sup> caracterizou o estiramento simétrico de grupos carbonila (SILVERSTEIN *et. al.*, 2005).

A banda em  $3468\text{ cm}^{-1}$  foi caracterizada pelo estiramento do grupo O-H, indicando que provavelmente uma fração de EDTA ácido não reagiu. O intervalo de  $2992\text{--}2858\text{ cm}^{-1}$  correspondeu ao estiramento de C-H. O pico médio em  $1417\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao grupo C-C. E no número de onda de  $1247\text{ cm}^{-1}$  predomina-se o grupo de amina terciária C-N, também presente no espectro de EDTA ácido (SILVERSTEIN *et. al.*, 2005).

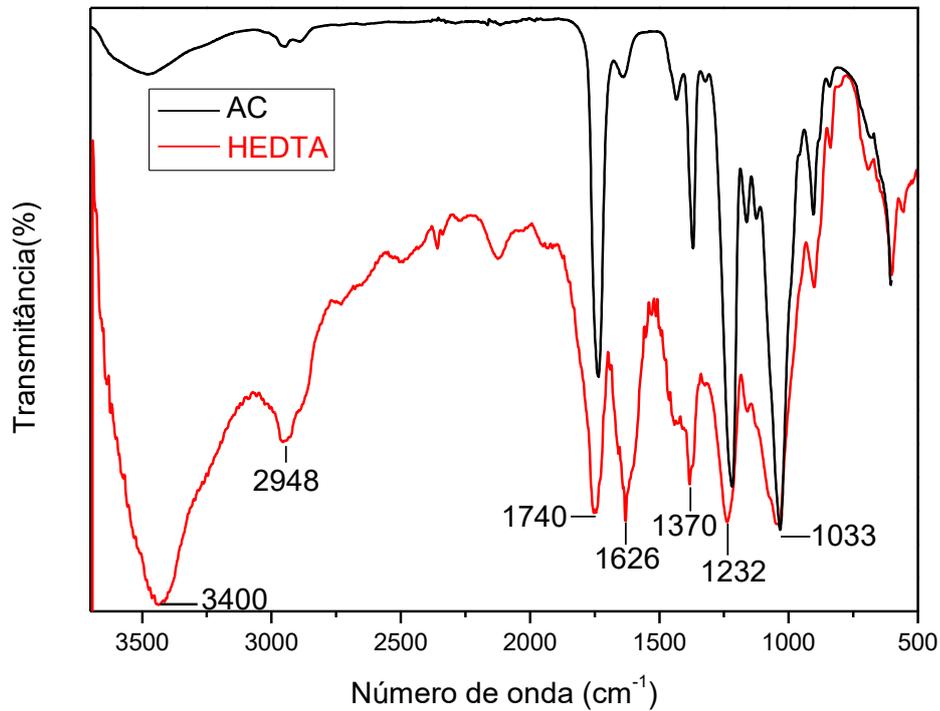
### **5.3.2.2 Teor de pureza do EDTAD sintetizado**

A análise química do EDTAD sintetizado foi executada através de uma titulação com HCl 0,05M padronizado, o teor de pureza encontrado para o EDTAD foi 97,57% ( $\pm 0,3$ ). Comprovando, desta forma, que foi possível sintetizar um EDTAD com alto grau de pureza.

### **5.3.3 Caracterização do HEDTA**

#### **5.3.3.1 Análise de FTIR do HEDTA**

A análise de FTIR foi aplicada ao HEDTA com o objetivo de determinar seus principais grupos funcionais e comprovar sua síntese a partir de acetato de celulose e EDTAD (FIG. 40). Os espectros foram registrados em um número de onda entre  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ .

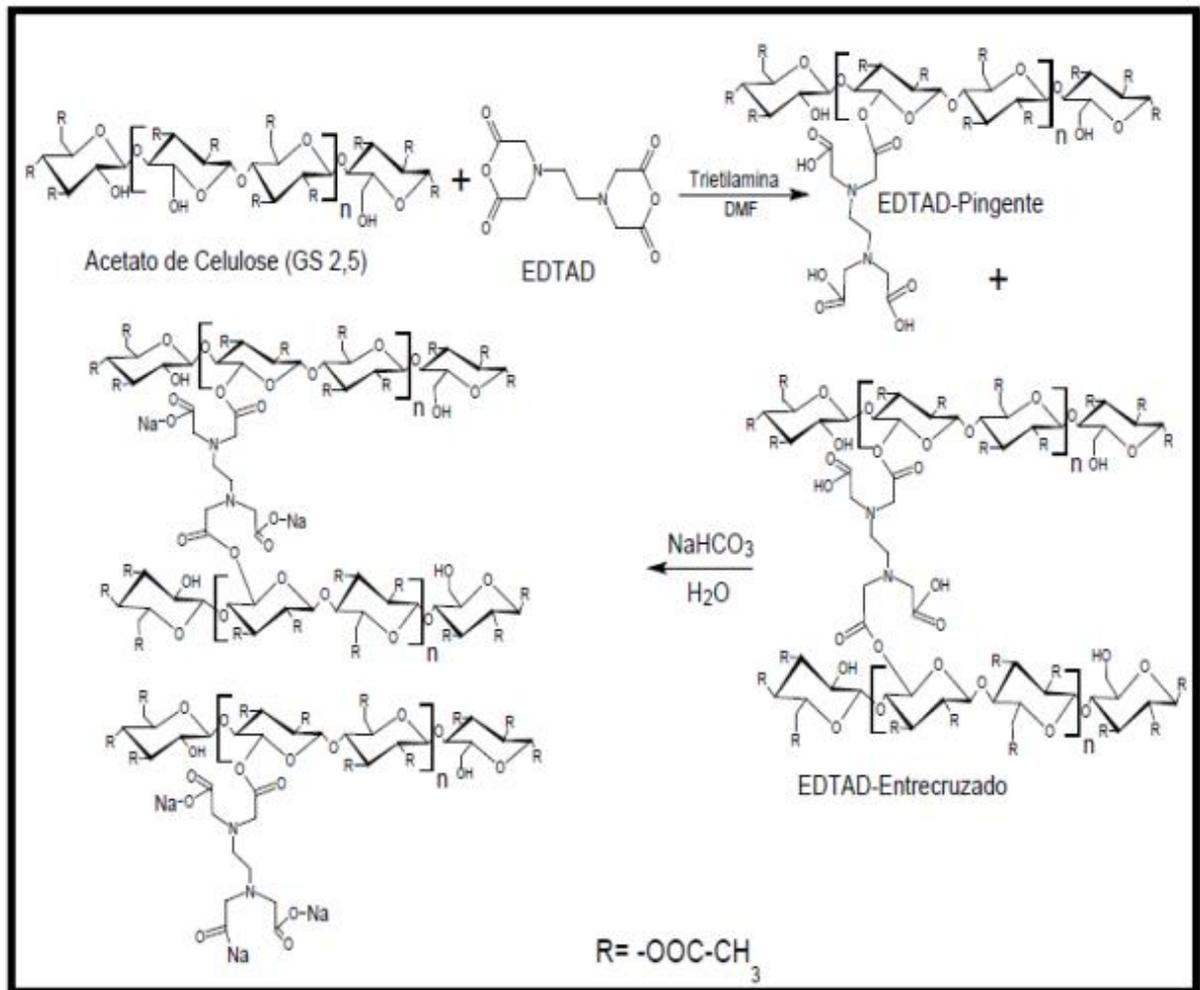
**Figura 40** - Espectro de FTIR do AC e HEDTA**Tabela 8**—Principais bandas características do HEDTA

Atribuição	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Estiramento de hidroxilas (OH)	3400
Estiramento assimétrico e simétrico de C-H	2948
Estiramento de carbonila de éster (C=O)	1740
Estiramento assimétrico de carbonila de ácido carboxílico (C=O)	1626
Deformação de CH <sub>3</sub> simétrico	1370
Deformação de acetato (C-C-O)	1232
Estiramento de C-O	1033

FONTE: SILVERSTEIN, 2005; SENNA, 2015.

Ao comparar as Tabelas 7 e 8, e observar a FIG. 40 foi visível a presença de picos que são atribuídos a estrutura do AC, isso ocorre devido ao HEDTA ter como base o AC. O HEDTA depois de sintetizado apresenta maior definição e intensidade no estiramento de 1626 cm<sup>-1</sup> devido à formação de grupos carboxilatos (SENNA, 2015). Os grupos carboxilatos podem ser facilmente observados na reação de esterificação e entrecruzamento detalhadamente explicada por SENNA (2015) através da estrutura química de cada componente do HEDTA (FIG. 41).

**Figura 41 - Reação de esterificação do HEDTA**

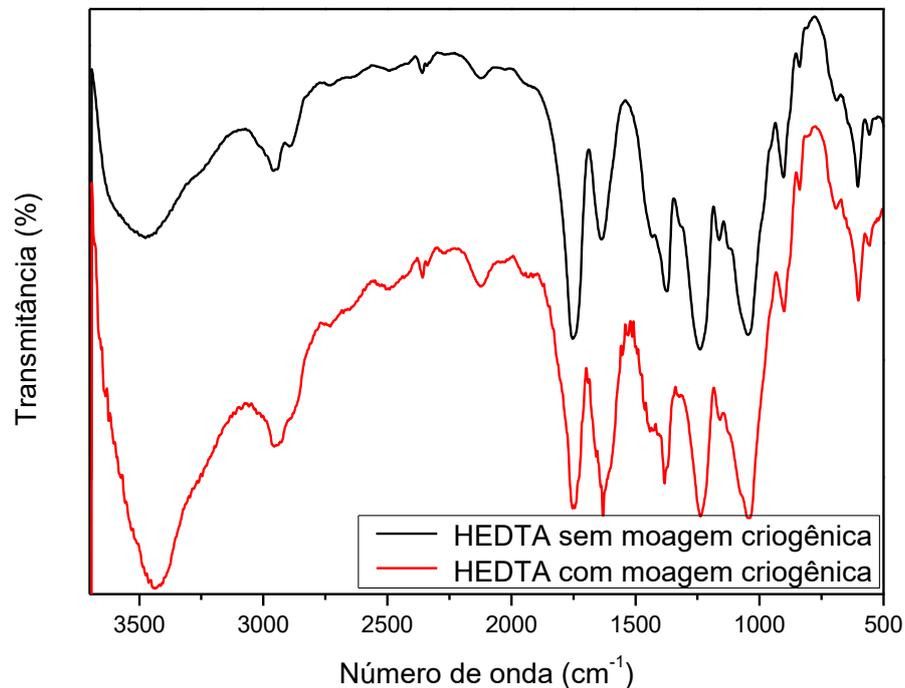


FONTE: SENNA, 2015.

De acordo com SENNA *et al.* (2014), a caracterização por FTIR se mostrou extremamente útil, pois quando comparado o espectro de AC e o espectro de HEDTA, comprovou-se a reação de esterificação, ou formação de éster, através do estiramento de carbonila de éster no número de onda de  $1740\text{ cm}^{-1}$ , entre o EDTAD e as hidroxilas livres presentes no AC.

### 5.3.3.1.1 Análise de FTIR do HEDTA após moagem criogênica

O espectro da FIG. 42 representa o HEDTA antes da moagem criogênica e após a moagem criogênica, está análise foi realizada com o intuito de comprovar que a moagem criogênica não modificou a estrutura química do HEDTA e sim a física. Após a moagem criogênica o HEDTA se apresentou extremamente fino, com o aspecto de pó.

**Figura 42** - Espectro de FTIR do HEDTA com e sem moagem criogênica

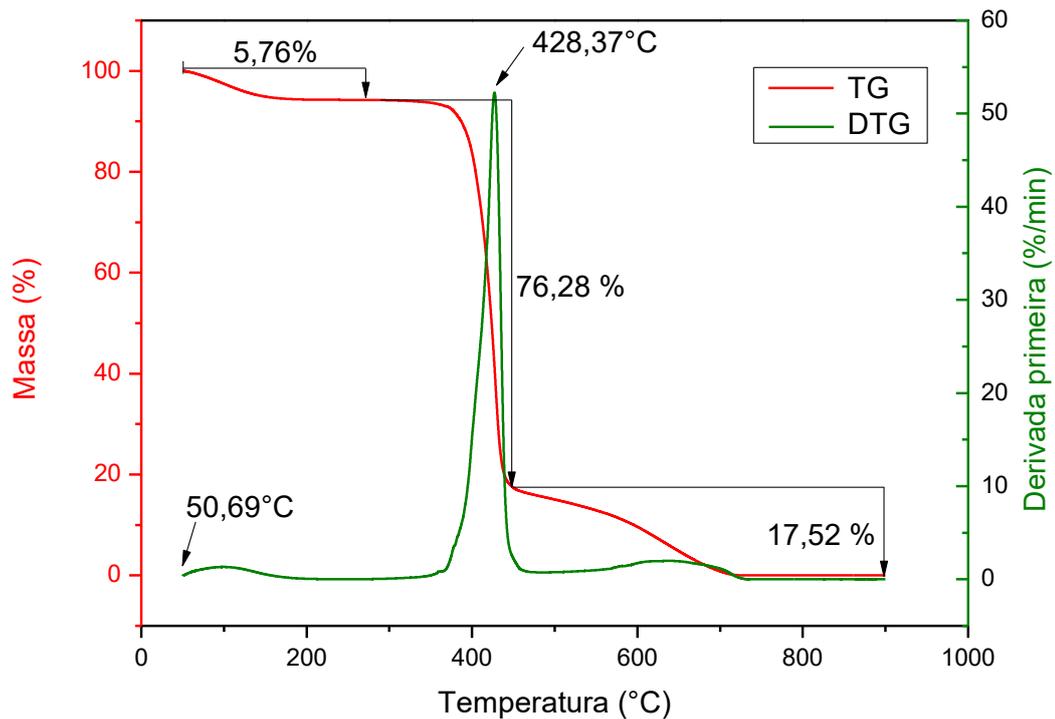
Ao observar o espectro da FIG. 42 foi possível notar que o HEDTA após a moagem criogênica apresentou uma maior intensidade nas suas bandas características, isso ocorre, pois a moagem criogênica aumenta a área superficial do hidrogel sintetizado, deixando os grupos característicos mais expostos. A moagem criogênica foi empregada com o intuito de estabilizar o HEDTA utilizado como fase estacionária em cromatografia de permeação em gel e aumentar sua homogeneidade, tornando o ambiente inerte dentro da coluna de fracionamento.

### 5.3.3.2 Análise de termogravimetria

Os principais patamares de degradação do AC comercial foram representados na FIG. 43, bem como, sua porcentagem de perda de massa no decorrer da análise. No primeiro patamar foi possível observar a ocorrência da desidratação da amostra no intervalo aproximado de 50°C até 170°C, com perda de massa de 5,57%, isso pode ser afirmado devido ao fato de que após este evento a massa se mantém sem variação acentuada até a temperatura de 350°C. O segundo patamar inicia-se em 350°C e é finalizado em 450°C, com perda de 76,28% de massa, sendo esse o principal patamar, caracterizado pelo início da degradação das cadeias de AC. O terceiro patamar inicia-se em 350°C e é finalizado em 715°C, com

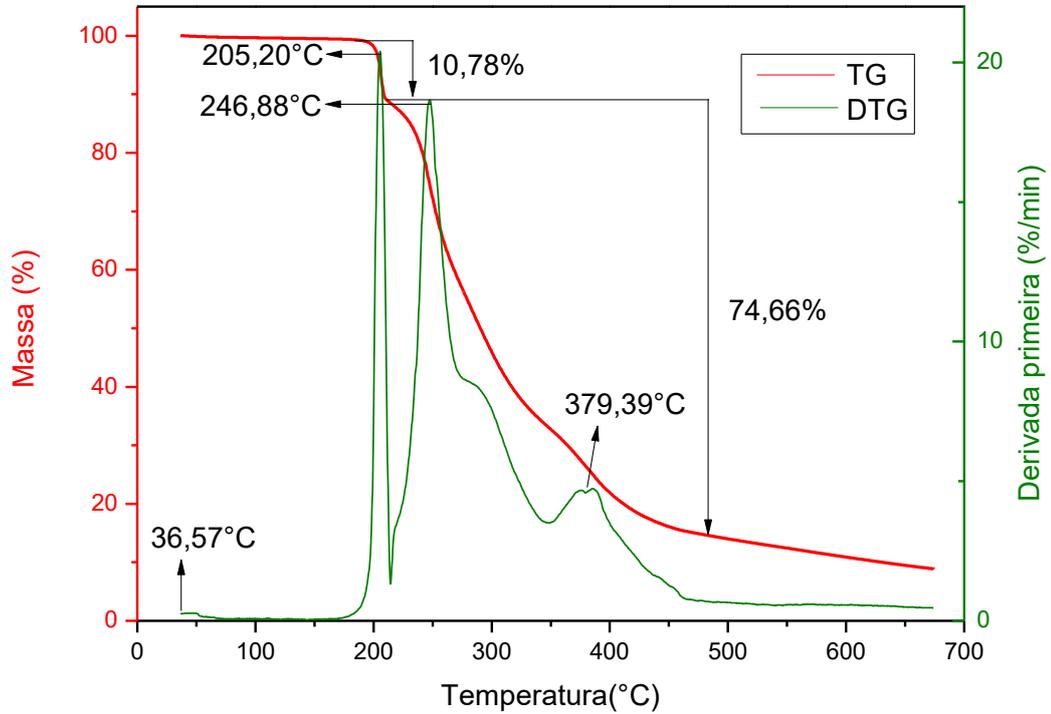
perda de massa de 17,52%, representado pela carbonização dos produtos até a formação das cinzas, as quais representam 0,44% de massa ao final da análise. A temperatura em 428,37°C na curva DTG, corresponde à temperatura de pico (Tp), onde a taxa de variação de massa é máxima.

**Figura 43 - Curvas de TG e DTG do AC comercial**



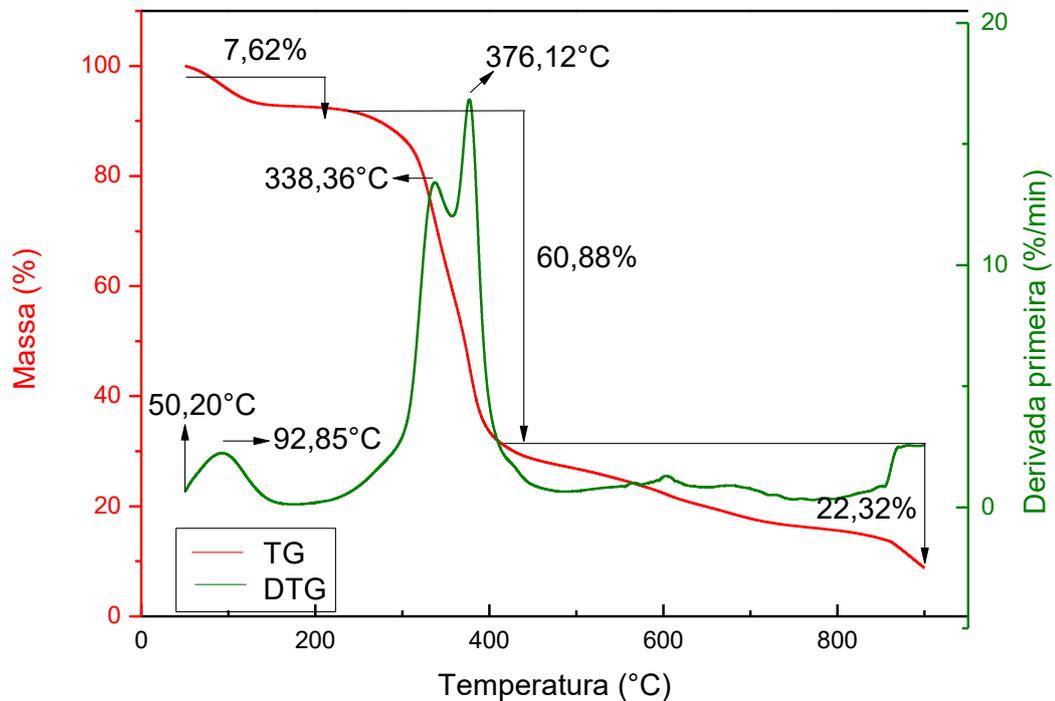
O estágio de degradação do EDTAD sintetizado e suas porcentagens de perda de massa no decorrer da análise foram apresentados na FIG. 44. No intervalo aproximado de 195°C até 210°C, ocorre perda de massa de 10,78%, decorrendo a desidratação da amostra. O estágio de degradação da amostra ocorre em um único patamar, se iniciando em aproximadamente 210°C e finalizando em 480°C, com perda de 74,66% de massa. Após o estágio de degradação da amostra ocorre a formação residual de 14,56% de cinzas atribuídas aos resíduos carbonáceos. A curva de DTG apresentou três picos correspondentes à Tp, que são 205,20°C, 246,88°C e 379,39°C, nessas temperaturas a taxa de variação de massa na amostra é máxima.

**Figura 44 - Curvas de TG e DTG do EDTAD**



Ao analisar os gráficos de TG e DTG do HEDTA na FIG. 45, foi possível observar que na curva de TG, ocorreu a desidratação da amostra no intervalo de 50°C até 142°C, com perda de aproximadamente 7,62% de água e/ou matéria volátil; A degradação ocorreu em duas etapas, sendo a primeira em 238,52°C com término em 415,97°C, com perda de massa em 60,88%; e a segunda etapa entre aproximadamente 415°C e 900°C, com perda de massa de 22,32% e formação residual de 9,18% de cinzas atribuídas aos resíduos carbonáceos. A curva de DTG apresentou três picos correspondentes à  $T_p$ , que são aproximadamente 92,85°C, 338,36°C e 376,12°C, nessas temperaturas a taxa de variação de massa na amostra é máxima.

**Figura 45** - Curva de TG e DTG do HEDTA



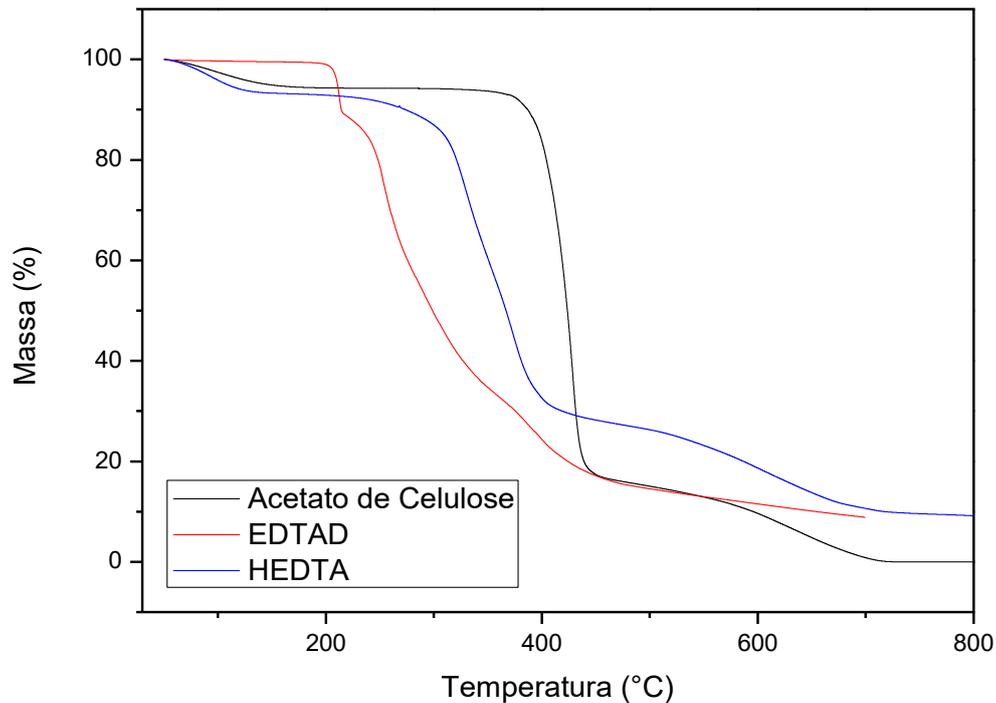
O estágio de degradação do HEDTA ocorre em duas etapas diferentes devido à presença de grupos aromáticos em sua estrutura química, onde a segunda etapa foi caracterizada pela decomposição desses grupos que frequentemente ocorre acima de 400°C (ROSA, 2016).

As análises por TG e DTG foram empregadas ao AC, EDTAD e HEDTA com o intuito de fornecer informações importantes sobre cada patamar de degradação e relacioná-lo com as ligações formadas após o entrecruzamento entre o AC e o EDTAD. Através da análise comparativa entre as curvas de TG dos três materiais, pode-se concluir que a perda de massa em temperatura inferior a 200°C foi pequeno para todas as amostras. Este intervalo de perda de massa foi relacionado à evaporação de água e/ou matéria volátil (BOTARO, 1996).

Ao observar o percentual de cinzas nas curvas de TG das amostras estudadas ficou evidenciado que o percentual de cinzas presente no EDTAD e no HEDTA foi extremamente maior do que o percentual de cinzas para o AC. Isso ocorre devido à maior quantidade de anéis aromáticos presente na estrutura química

do EDTAD e HEDTA, gerando assim maior quantidade de resíduos carbonáceo (FIORIO, 2011; SENNA, 2016).

**Figura 46** - Curva de TG do AC, EDTAD E HEDTA

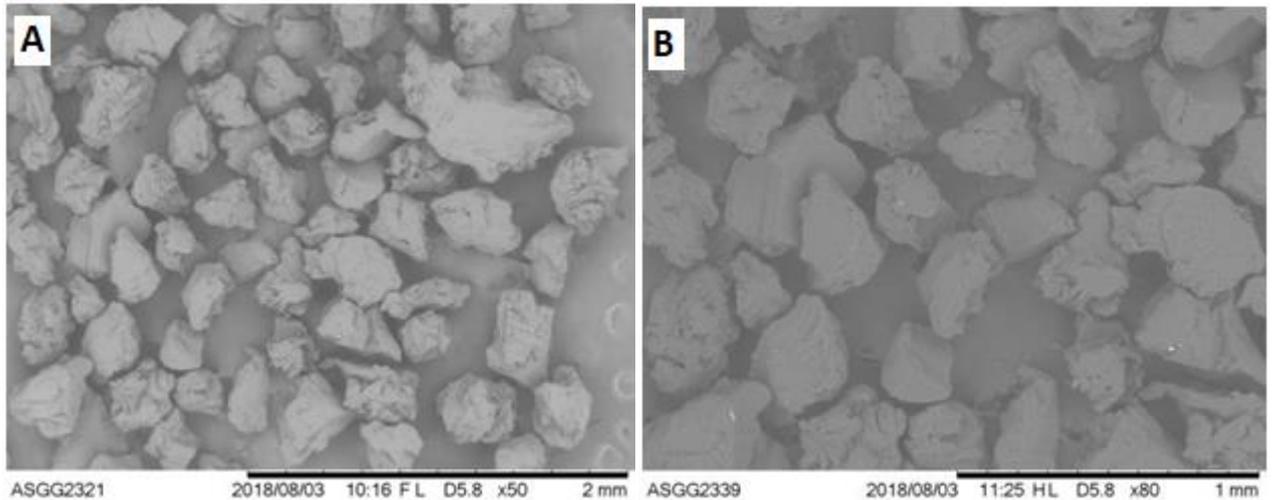


As análises térmicas mostraram que o EDTAD é menos estável termicamente, com início de degradação em temperaturas inferiores que o AC (FIG. 46). Por ser composto pelo entrecruzamento do AC e EDTAD, o HEDTA apresenta uma estabilidade térmica mediana entre esses dois compostos, acima da temperatura de início de degradação do EDTAD e abaixo da temperatura de início de degradação do AC. O AC apresenta maior estabilidade térmica devido à interação do tipo ligação de hidrogênio em sua estrutura química. A diminuição da temperatura de estabilidade térmica do HEDTA pode estar relacionada a dois fatores, ao afastamento das cadeias de AC após a formação de ligação cruzada com o EDTAD e a presença de C-N (amina) na estrutura do HEDTA. O afastamento das cadeias de AC provoca a diminuição da intensidade das forças intermoleculares. E as ligações de amina apresentam menor energia de ligação e com isso degradam em temperaturas inferiores (SENNA, 2015; ROSA, 2016).

### 5.3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

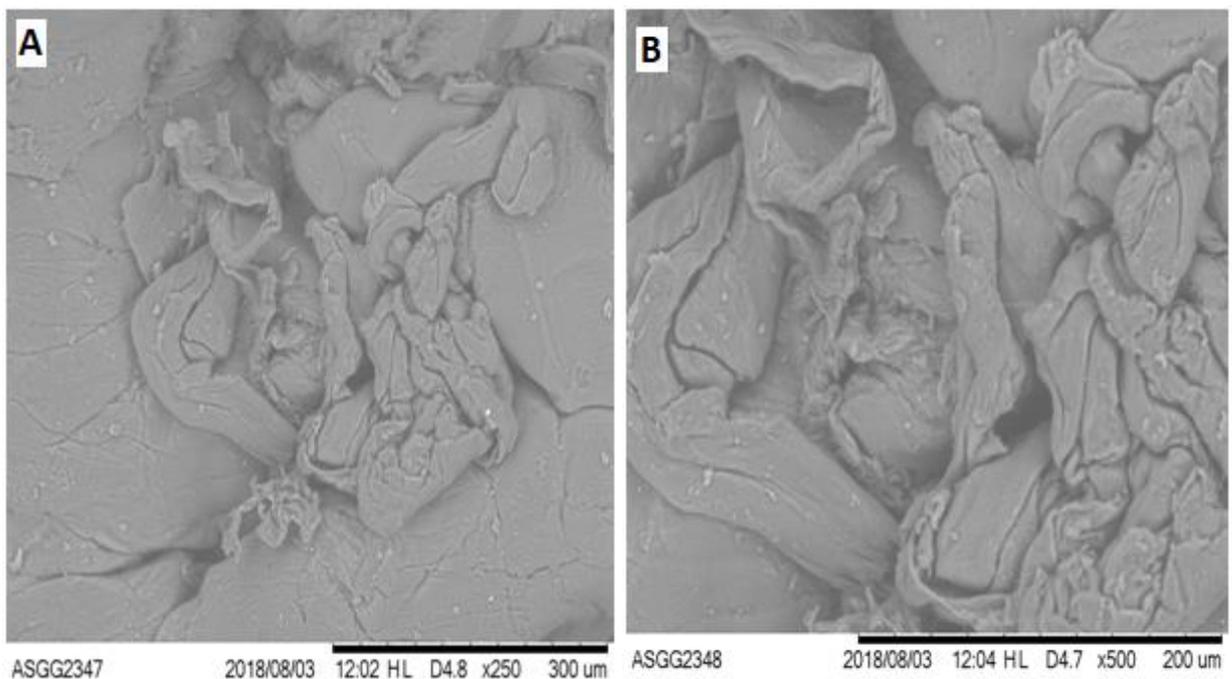
A análise de MEV é uma técnica capaz de avaliar a estrutura superficial de uma amostra e assim detalhar suas características físicas.

**Figura 47** - Micrografias de MEV da superfície do HEDTA após moagem criogênica. Aumentos: (A)50x e (B)80x.



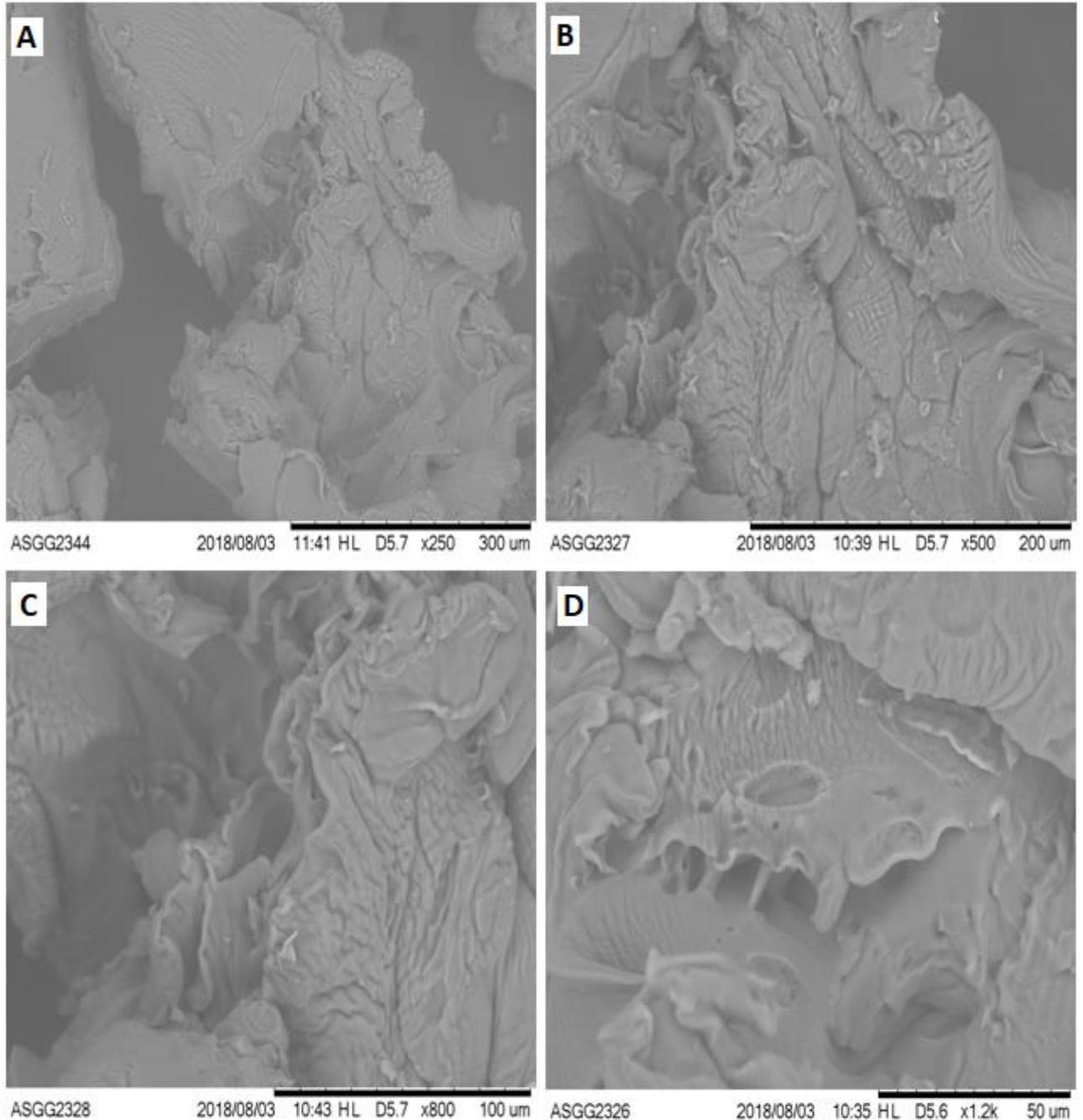
Ao observar a FIG. 47 foi possível notar uma distribuição relativamente uniforme das partículas de hidrogel após a moagem criogênica, porém com uma geometria irregular. Pode-se observar presença de partículas num intervalo aproximado entre 2 – 5 mm, não maior do que 7 mm.

**Figura 48** - Micrografias de MEV da superfície do AC comercial. Aumentos: (A) 250x e (B) 500x.



A FIG. 48 e 49 representam, respectivamente, o AC com aumento de 250x e 500x, e o HEDTA com um aumento de 250x, 500x, 800x e 1200x.

**Figura 49** - Micrografias de MEV da superfície do HEDTA.  
Aumentos: (A) 250x, (B) 500x, (C) 800x e (D) 1200x



Através da análise da morfologia da superfície do acetato de celulose comercial (FIG. 48) e do hidrogel derivado do acetato de celulose e EDTAD (FIG. 49), constatou-se que eles são visualmente similares e não apresentou qualquer poro apreciável em sua superfície.

### 5.3.3.4 Determinação de densidade do HEDTA

A determinação da densidade do HEDTA foi realizada através da técnica de picnometria utilizando-se a água como solvente à 25°C. A densidade média do HEDTA sintetizado foi  $1,344 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ . A densidade do HEDTA sintetizado por SENNA (2015) apresentou densidade de  $1,332 \text{ g/cm}^3$ , sendo esse valor extremamente próximo a densidade do HEDTA sintetizado nesse trabalho.

## 5.4 Análise de massa molar por GPC

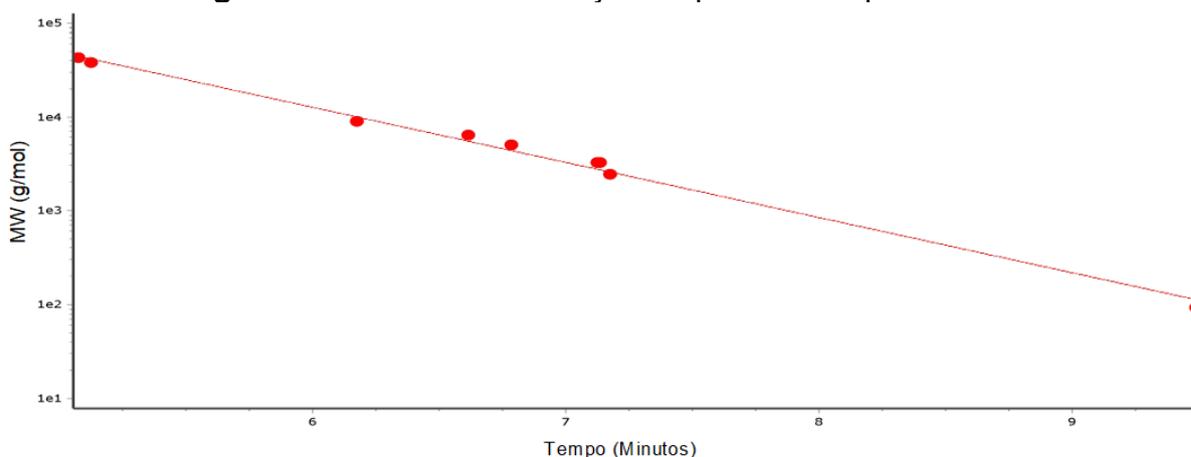
A LA foi fracionada de duas maneiras distintas, conforme item 4.3.1.1 e 4.3.1.2. Entretanto, após análise e estudo dos resultados se observou que o fracionamento ocorrido no item 4.3.1.1 não obteve variações pertinentes para um estudo mais aprofundado, sendo assim, para conhecimento foi apenas apresentado vide apêndice A. Dessa forma, os resultados discutidos a seguir serão relacionados ao fracionamento ocorrido no item 4.3.1.2.

### 5.4.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

#### 5.4.1.1 Curva de calibração

A curva de calibração foi construída com o intuito de se determinar as massas molares médias e a distribuição de massas molares através de uma análise comparativa. Para isso foi utilizado um intervalo de padrões de poliestireno, que variaram de 2450 a  $4,3 \times 10^4 \text{ g/mol}$  (FIG. 50).

**Figura 50** - Curva de calibração de padrões de poliestireno



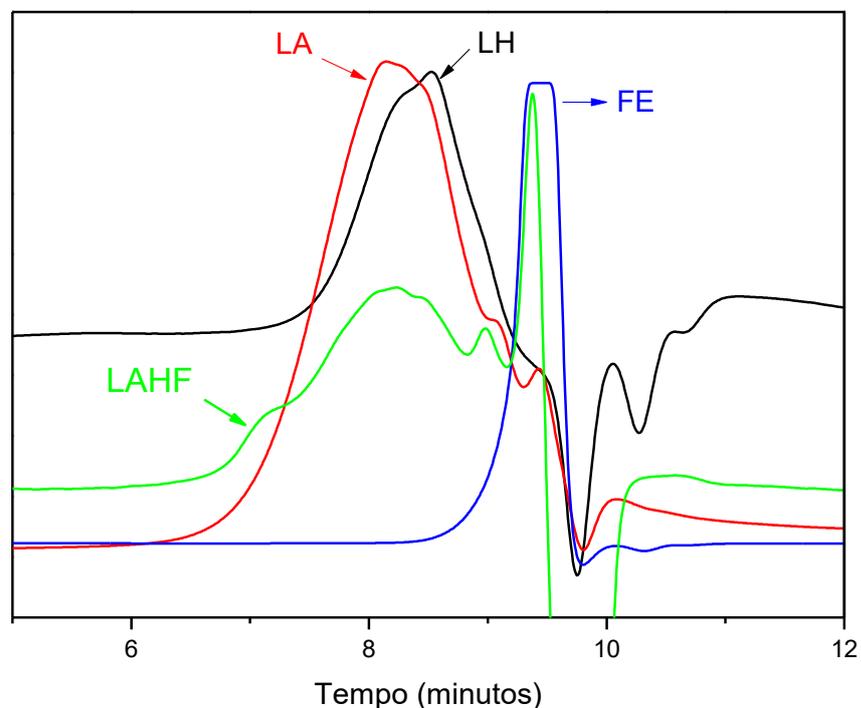
A linearidade do método foi avaliada através de uma regressão linear, obtendo-se um coeficiente de correlação linear de 0,997337.

Algumas discussões foram geradas em torno da utilização de padrões de poliestireno para se determinar massas molares de lignina, porém BOTARO (2009) comprovou através de uma análise comparativa entre padrões de lignina e poliestireno que ambos os padrões são possíveis de serem utilizados na construção da curva de calibração para análise da distribuição de massas molares de lignina.

#### 5.4.1.2 Caracterização de LAHF

A mistura inicial (LAHF) fracionada na coluna de GPC preparativa teve como composição: a lignina acetossolve (LA) extraída do bagaço de cana-de-açúcar, o fenol (FE), a lignina hidrolisada (LH) e o THF, como solvente. A LAHF foi preparada com o intuito de aumentar a heterogeneidade da amostra, já que a polidispersividade da LA isolada foi baixa e de difícil fracionamento. Os componentes da amostra antes da mistura e a LAHF foram caracterizados por GPC, conforme FIG. 51.

**Figura 51-** Cromatograma dos componentes da mistura (LA= lignina acetossolve, LH= lignina acetossolve hidrolisada e FE= fenol) e a mistura (LAHF).



O tempo de saída da curva de GPC é inversamente proporcional a massa molar média, ou seja, quanto maior o tempo de saída da amostra menor será sua

massa molar média. Como retratado na Tabela 9 e observado na FIG. 51, o FE foi o componente da mistura inicial que mais retardou sua saída na curva de GPC e por esse motivo apresentou menores massas molares média, sendo seu tempo de saída mais tardio de aproximadamente 8,5 minutos, enquanto a LH foi de aproximadamente 7,25 minutos e a LA 6,30 minutos.

**Tabela 9** - Massa molar numérica média ( $M_n$ ), Massa molar média ponderada ( $M_w$ ) e polidispersividade (PD), dos componentes da mistura da amostra inicial e sua mistura.

<b>Amostra</b>	<b><math>M_w</math></b>	<b><math>M_n</math></b>	<b>PD</b>
LA	873	457	1,91
LH	744	522	1,43
FE	149	141	1,05
LAHF	757	293	2,58

(LA= Lignina acetossolve; LH = Lignina acetossolve hidrolisada; FE = Fenol; LAHF = mistura de LA, LH e FE)

FONTE: AUTOR

A LA exibiu o menor tempo de saída na curva de GPC por apresentar cadeias moleculares com massas molares média maiores do que as cadeias presentes tanto na amostra de FE quanto na de LH.

Pode ser observado que após a hidrólise, a polidispersividade da lignina diminuiu em relação a LA. Este comportamento está associado a degradação por hidrólise das ligações éter da lignina, presentes em maior extensão nas frações de maior massa molar. A diminuição de  $M_w$  da lignina LH quando comparada a LA mostra da mesma forma a degradação dessas ligações.

A massa molar teórica do fenol é de 94,11 g/mol e a tabela mostra um valor de  $M_w$  e  $M_n$  um pouco superiores. Este fato pode estar associado a interações intermoleculares via ligação hidrogênio do fenol durante o processo de separação no interior da coluna.

A mistura dos componentes foi realizada com o intuito de aumentar a distribuição de massa molar da mistura inicial (LAHF). O FE consiste em uma hidroxila ligada ao anel benzênico que foi selecionado devido a sua baixa massa molar (Tabela 9), além de ser a função orgânica mais presente na estrutura de

lignina de baixa massa molar. E a LA foi hidrolisada com o intuito de degradar suas cadeias químicas e assim chegar a uma lignina de menor massa molar.

Dessa forma, a mistura das amostras escolhidas foi estratégica para a obtenção de uma amostra mais heterogênea e com maiores possibilidades de ser fracionada nos ensaios de GPC preparativa, visto que a LA apresentou-se extremamente homogênea e não poderia ser separada.

#### **5.4.1.3 Fracionamento por GPC em escala preparativa**

A percepção do aproveitamento da lignina por outras vias de conversão proporciona não só a geração de energia e calor, como também a geração de insumos químicos com potencial de substituição aos derivados do petróleo (SCHUTYSER *et al.*, 2018). A superação de desafios para o desenvolvimento de tecnologias capazes de disponibilizar o potencial aromático mais abundante do mundo são citados por WANG *et al.* (2018). Dentre os desafios encontrados, o principal deles é fracionamento da macromolécula de lignina.

O fracionamento da macromolécula da lignina tem sido descrito por muitos autores com o objetivo de fornecer maior homogeneidade à lignina extraída de diversas fontes lignocelulósicas (PARK, 2018; BOTARO *et al.*, 2009; ZHAO, 2018; GOLDMANN *et al.*, 2019; RODRIGUEZ *et al.*, 2019; ZIKELI *et al.*, 2016; PÉREZ *et al.*, 2018).

A Tabela 10 apresenta os resultados fornecidos pelo fracionamento da LAHF em cromatografia de permeação em gel, em coluna preparativa, utilizando o HEDTA como fase móvel, para as 11 frações coletadas.

**Tabela 10** - Massa molar numérica média (Mn), Massa molar média ponderada (Mw) e polidispersividade das frações da macromolécula de lignina.

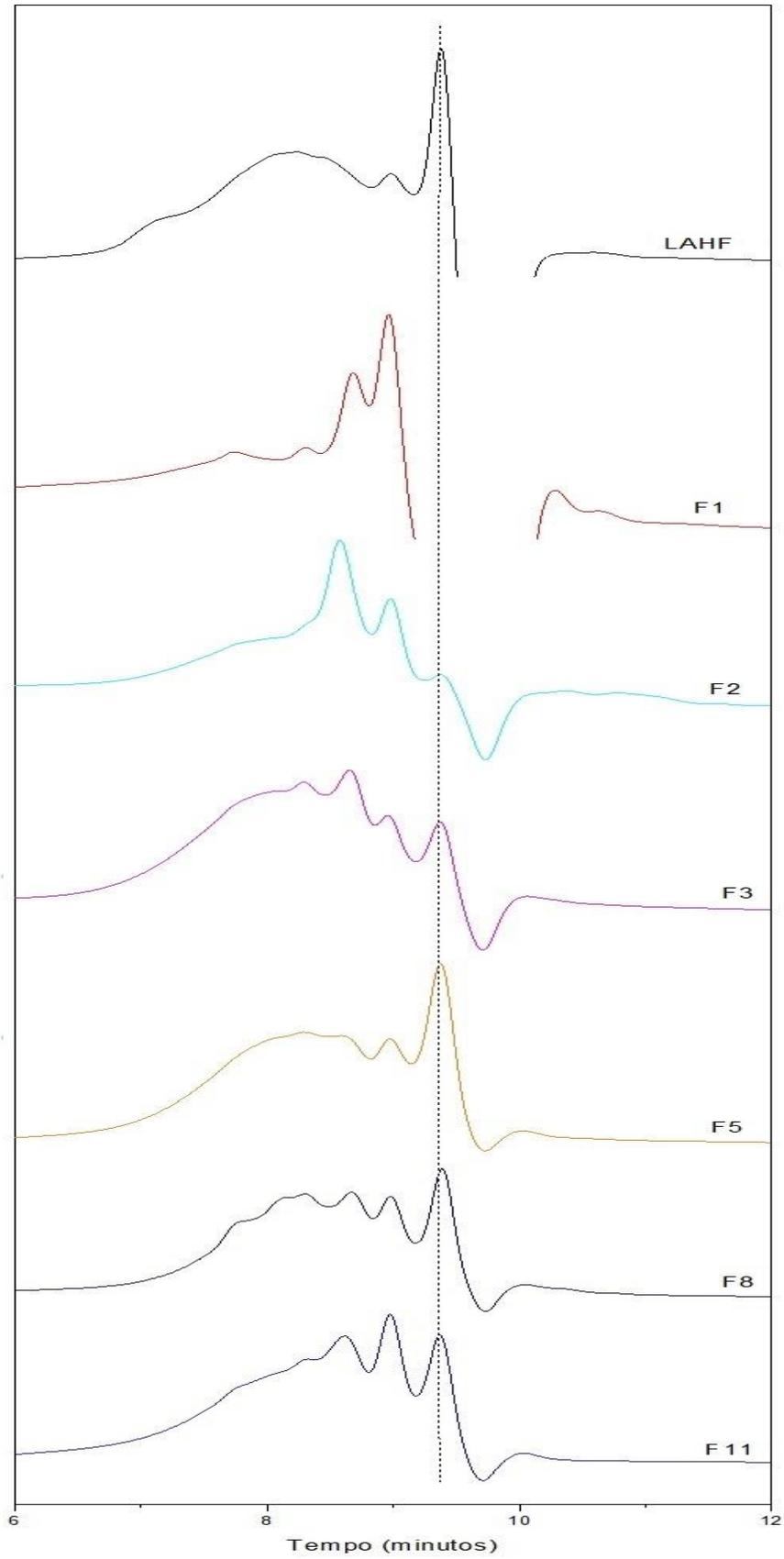
<b>FRAÇÃO</b>	<b>M<sub>w</sub></b>	<b>M<sub>n</sub></b>	<b>PD</b>
LAHF	757	293	2,58
F1	1026	598	1,68
F2	792	449	1,76
F3	882	423	2,09
F4	818	361	2,26
F5	764	318	2,40
F6	665	303	2,19
F7	661	305	2,17
F8	649	324	2,00
F9	744	353	2,11
F10	728	342	2,13
F11	740	347	2,13

FONTE: AUTOR

Mediante análise da Tabela 10 foi possível afirmar que o fracionamento da LAHF ocorreu por exclusão de tamanho. Na primeira fração coletada (F1) verificou-se uma notória diminuição da polispersividade, bem como o aumento do Mw e Mn, o que indica que as ligninas de maior massa molar passaram primeiro pela coluna de fracionamento. A diminuição gradativa do valor de Mw e Mn até a sétima fração (F7), ocorre em razão do início da saída de frações com menores massas molares.

As frações de F6 a F11 apresentaram baixa variação de polidispersividade, entre 2,0 a 2,19. Por apresentarem esse perfil contínuo e homogêneo, conclui-se que a coluna chegou ao seu limite de fracionamento e saturou. O limite de exclusão do HEDTA é ainda desconhecido, podendo variar de acordo com o solvente empregado. Sabe-se que a lignina acetossolve apresenta mais de 60% (p/p) de fragmentos com baixa massa molar, em média 5000 g/mol (BOTARO, 1996). Sendo assim, a baixa variação de polidispersividade nas frações de F6 E F11, pode estar ligada ao solvente empregado, THF, ou ao limite de exclusão do HEDTA ser abaixo de 5000 g/mol.

**Figura 52** - Cromatograma de GPC da LAHF e das frações F1, F2, F3, F5, F8 E F11.



Algumas frações exibiram curvas de GPC claramente idênticas a fração que a antecede e/ou seguinte (F4, F6, F7, F10), e, em vista disso, foram ocultadas da FIG. 52 e apresentadas no apêndice B, para conhecimento. O intervalo de saída de diferentes frações da coluna de fracionamento pode variar de uma fração pra outra, não respeitando cautelosamente o intervalo de coleta escolhido para o fracionamento. O que existe são intervalos de frações, frações bem próximas podem sair em um intervalo de tempo específico como frações idênticas seguintes podem ter um intervalo de tempo específico maior ou menor, e por esse motivo algumas frações acabaram tendo curvas idênticas à fração que a antecede e/ou seguinte.

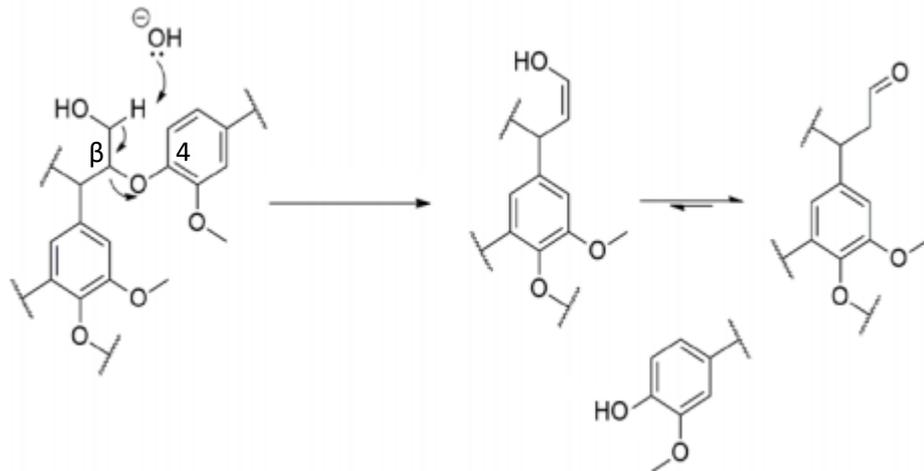
Logo na fração F1 verificou-se a eluição de LAHF, por meio da curva de GPC (FIG. 52), devido ao desaparecimento da curva característica de fenol na fração inicial (F1), como destacado no cromatograma. A F1 apresentou frações de alta massa molar, comprovada através do tempo de saída de 6,30 minutos e os altos valores apresentados de  $M_w$  e  $M_n$  (Tabela 10). Esperava-se que a coluna de fracionamento separa-se por completo as frações de baixa massa molar (fenol e ligninas de baixa massa molar) e as de alta massa molar, porém as curvas de GPC distintas e a variação dos resultados de polidispersividade comprovam sua separação. Acredita-se que uma melhora nos parâmetros como: tamanho da coluna de fracionamento, tempo de coleta das frações e a utilização de outro solvente, como, por exemplo, a dimetilformamida, representaria uma melhor eficiência no fracionamento empregado.

Os cromatogramas das frações coletadas (FIG. 52) e os resultados apresentados na Tabela 10 corroboram para o reconhecimento da aplicação do HEDTA como fase estacionária em cromatografia de permeação em gel em escala preparativa. O fracionamento ocorreu de acordo com o volume hidrodinâmico da amostra, onde as frações de menor massa molar apresentam uma velocidade de descolamento menor dentro da coluna de separação quando comparadas com as de maior massa molar, da mesma forma que os trabalhos descritos na literatura (MALERE, 2011; BOTARO; CURVELO, 2009).

#### **5.4.2 Espectroscopia na Região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

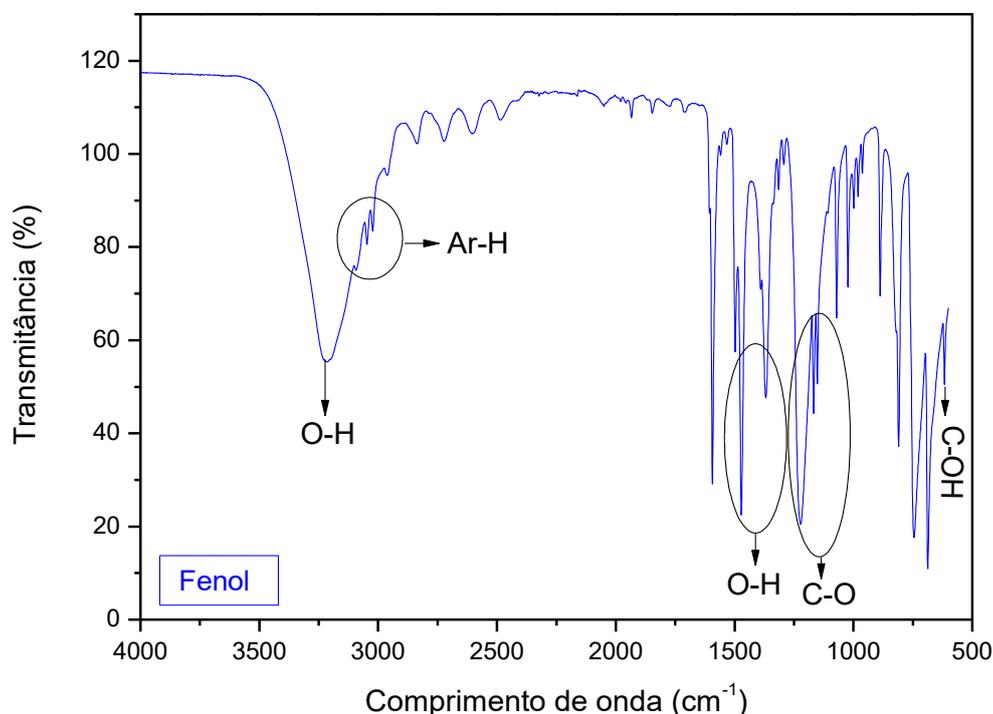
O conhecimento das ligações existentes entre os monômeros de lignina que incluem ligações do tipo  $\beta$ -O-4,  $\alpha$ -O-4, 5-5,  $\beta$ - $\beta$ , 4-O-5,  $\beta$ -5, ou  $\beta$ -1 (Apêndice C), é extremamente importante, visto que o fracionamento seletivo da macromolécula de lignina pode gerar monômeros capazes de produzir produtos de maior valor agregado. Quando pouco degradada a macromolécula de lignina não apresenta uma quantidade tão expressiva de OH fenólico, do que quando comparado com os precursores de lignina. Assim, quanto maior a cadeia química da macromolécula de lignina, menor será a quantidade de OH fenólico presente em sua estrutura. O principal tipo de ligação presente entre os precursores de lignina é a ligação éter do tipo  $\beta$ -O-4, quando esse tipo de ligação é quebrada ocorre à formação de OH fenólico, de acordo com o exemplo citado na FIG. 53. Quanto mais degradada a cadeia da lignina estiver, maior será a presença de OH fenólico (BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016; DUTTA; WU; SAHA, 2014).

**Figura 53** - Mecanismo da quebra da ligação  $\beta$ -O-4



FONTE: Adaptado de XU et al.(2014)

Previamente a discussão dos resultados obtidos nos espectros de FTIR das frações de LAHF (FIG. 55), se fez necessário compreender a estrutura química do fenol adicionado a mistura LAHF, bem como o fenol presente nas ligninas com maior grau de degradação e conseqüentemente menor massa molar. A FIG. 54 apresentou o espectro de FTIR do fenol utilizado.

**Figura 54** - Espectro de FTIR do Fenol comercial**Tabela 11** - Principais atribuições do fenol

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3225	Estiramento -OH
3085-3024	Estiramento Ar-H
1476-1368	Deformação no plano O-H
1216-1157	Estiramento C-O
612	Deformação fora do plano C-OH

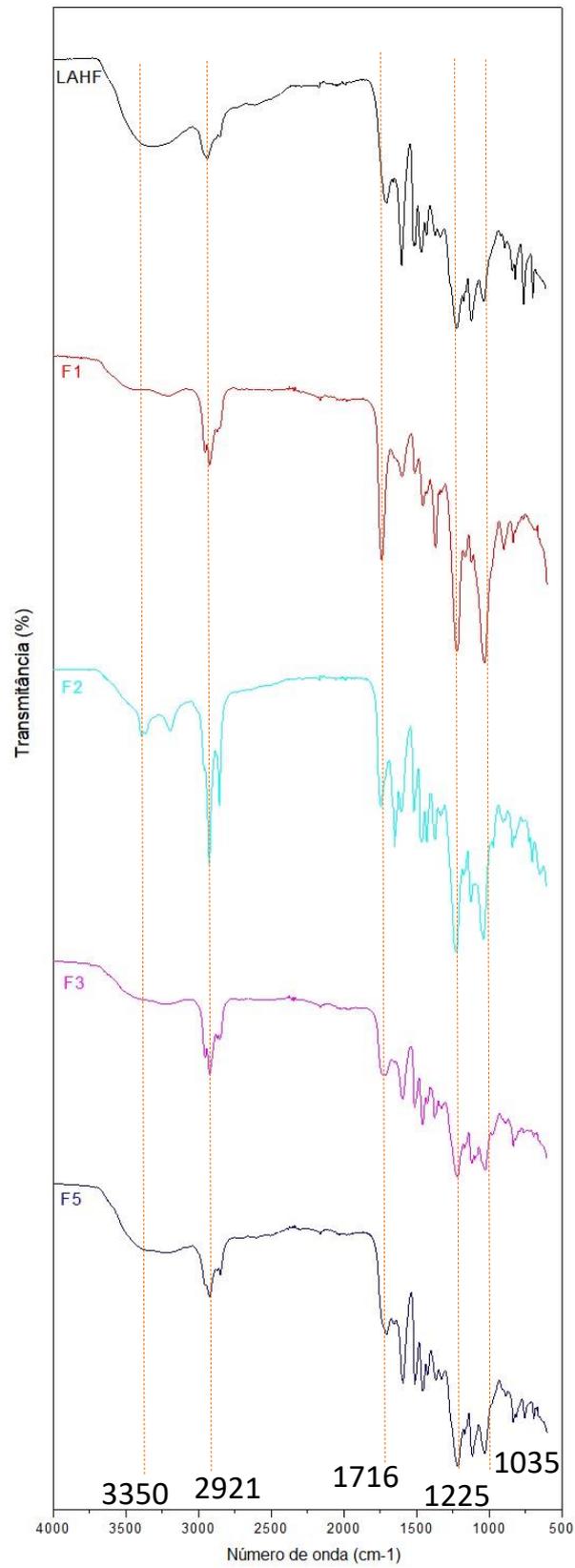
FONTE: SILVERSTEIN, 2005.

O espectro de FTIR do fenol foi caracterizado através de cinco principais bandas (FIG. 54 e Tabela 11), sendo elas: Estiramento forte em 3225 cm<sup>-1</sup> característico de OH fenólico; estiramento de anel aromático em 3085-3024 cm<sup>-1</sup>; deformação no plano de O-H no intervalo de 1476-1368 cm<sup>-1</sup>; estiramento C-O no intervalo 1216-1157 cm<sup>-1</sup> e deformação fora do plano de C-OH em 612 cm<sup>-1</sup>. O estiramento alargado de OH e o estiramento de C-O, são as principais bandas que diferem o fenol de outras funções orgânicas que também possuem OH em sua composição, como por exemplo, todos os alcoóis apresentam a banda alargada de

OH em aproximadamente  $3300\text{cm}^{-1}$ , porém para os alcoóis primários a banda de C-O é encontrada no número de onda de  $1050\text{ cm}^{-1}$ , para os alcoóis secundários em  $1100\text{ cm}^{-1}$ , terciários em  $1150\text{ cm}^{-1}$  e fenol em  $1220\text{ cm}^{-1}$ , se tornando mais claro a presença ou não de fenol na mistura estudada (SILVERSTEIN, 2005).

Evidenciou-se na FIG. 55 o desaparecimento do estiramento alargado característico de OH fenólico em aproximadamente  $3500\text{ cm}^{-1}$  nas frações F1, F2 e F3. Esse resultado corrobora com os desfechos da FIG. 52 e Tabela 10, onde a fração F1 não apresentou a curva de GPC característica de fenol, bem como valores altos de Mw e Mn, os quais não são característicos de fenol, já que este apresenta baixa massa molar. As frações seguintes F2 e F3 também se mostraram distintas em relação à quantidade de fenol, a intensidade da curva de GPC característica de fenol aumenta com o decorrer do fracionamento, enquanto o Mw e Mn apresentaram uma diminuição característica da inclusão de lignina de baixa massa molar nessas frações.

A diferença entre as intensidades de outros picos, exceto o estiramento de OH em  $3350\text{ cm}^{-1}$  que foi discutido anteriormente, também puderam ser observadas. As bandas destacadas são predominantemente atribuídas à estrutura química da lignina, caracterizados pelo estiramento C-H alifático em  $2921\text{ cm}^{-1}$ , estiramento C=O de cetonas não conjugadas, carbonilas e grupo éster em  $1716\text{ cm}^{-1}$ , estiramento C-C e C-O em  $1225\text{ cm}^{-1}$ , e deformação angular em  $1035\text{ cm}^{-1}$  característico de C-O de grupo metoxil. O aumento da intensidade das bandas em  $1726\text{ cm}^{-1}$ ,  $1225\text{ cm}^{-1}$  e  $1035\text{ cm}^{-1}$  na F1 e F2, pode estar ligado à maior presença de lignina alta massa molar, conforme apêndice C, cuja estrutura química apresenta maior quantidade de grupo éster, carbonilas e cetonas não conjugadas (SILVERSTEIN, 2005).

**Figura 55 - Espectro de FTIR da LAHF, F1, F2, F3 E F5**

Através dos cromatogramas apresentados na FIG. 52, a Tabela 10 e os espectros da FIG. 55, conclui-se que o fracionamento ocorreu por exclusão de tamanho, devido à diferença do volume hidrodinâmico das frações de lignina no intervalo entre F1 e F11. Porém, não se descarta a chance do fracionamento ter ocorrido, também, por conta da interação entre o hidrogel e o fenol. O atraso da saída do fenol pode estar ligado ao fato que o OH presente no fenol tenha interagido com os anéis aromáticos presentes no hidrogel e formado pontes de hidrogênio, fazendo com que, o fenol apresentasse uma velocidade de deslocamento inferior dentro da coluna de separação.

## 6 CONCLUSÃO

No presente estudo pode-se confirmar que o método de polpação acetossolve se apresenta como alternativa aos métodos atuais de extração de lignina. Sendo um método menos poluente, visto que seus solventes são recuperados no fim de cada etapa da extração e não geram compostos tóxicos. Exibe alta eficácia na obtenção de frações de lignina com menor índice de degradação e alta pureza. E ainda, possui uma alta porcentagem de rendimento quando comparado com outros métodos de extração citados na literatura.

A caracterização por FTIR constatou que estrutura aromática da lignina acetossolve se preservou, por conta das atribuições relativas às vibrações dos anéis aromáticos. A análise por GPC exibiu uma baixa distribuição de massa molar e polidispersividade. Observou-se na curva TG um processo de degradação constante, sem grandes variações de perda de massa em intervalos curtos de temperatura, o que corrobora com os dados disponíveis na literatura quanto à pureza da amostra extraída. A curva DTG confirma os eventos observados na curva TG, uma vez que não apresentou grandes variações nas faixas de temperatura onde ocorre a degradação dos compostos da lignina ricos em ligações  $\beta$ -O-4. O que sugere uma amostra de lignina condensada e com boa estabilidade térmica.

O isolamento da lignina pelo método acetossolve se apresentou extremamente vantajoso para a obtenção de produtos derivados de suas frações, por conta de sua variedade de compostos aromáticos, pureza e ainda ser proveniente do reuso de resíduos agroindustriais.

Também foi possível sintetizar e caracterizar o hidrogel derivado de acetato de celulose com grau de substituição 2,5 e EDTAD, empregando-o como fase estacionária em escala preparativa de GPC para fracionamento de lignina acetossolve.

O espectro de FTIR do HEDTA demonstrou a reação de esterificação ocorrida entre o EDTAD sintetizado e as hidroxilas livres presentes no AC. O HEDTA apresentou uma densidade de  $1,344\text{g/cm}^3$ . A caracterização por MEV do AC e HEDTA constatou que eles são visualmente similares. A caracterização por TG apresentou uma diminuição da temperatura de estabilidade térmica do HEDTA

quando comparado com AC isolado, fato este, ocorrido por causa do afastamento das cadeias de AC após a formação de ligação cruzada com o EDTAD.

A eficiência na aplicação do HEDTA como fase estacionária em cromatografia de permeação em gel foi comprovada através da caracterização das frações coletadas. As frações coletadas foram caracterizadas por GPC e FTIR e seus resultados corroboram para o reconhecimento do uso do HEDTA como fase estacionária em cromatografia por Exclusão de Tamanho. As frações de lignina foram fracionadas de acordo com seu volume hidrodinâmico, onde as frações de maior massa molar apresentaram maior velocidade de deslocamento dentro da coluna de separação do que as de menor massa molar, da mesma forma que os trabalhos descritos na literatura para outros hidrogéis.

O fracionamento da amostra LAHF ocorreu principalmente nas primeiras frações coletas, entre F1 e F5, onde a polidispersividade, as curvas de GPC e os espectros de FTIR, corroboram entre si a efetividade da separação das frações de fenol e ligninas de alta massa molar. O mesmo não ocorreu entre as frações F6 e F11, acredita-se que por uma questão de saturação da coluna empregada e/ou algum parâmetro empregado como: tamanho da coluna de fracionamento, tempo de coleta das frações e o solvente utilizado, que devem ser estudados mais detalhadamente em trabalhos futuros.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Este trabalho apresentou a viabilidade da utilização do hidrogel derivado de acetato de celulose e EDTAD (HEDTA) como fase estacionária em cromatografia de permeação em gel para fracionamento da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar. Porém, requer um estudo mais detalhado de sua aplicação variando: tamanho de coluna, solvente, intervalo de coleta das frações e, até mesmo, variando o polímero empregado para ser fracionado.

Um estudo comparativo da aplicação, eficiência e custo do HEDTA e SEPHADEX LH 20 seria extremamente interessante, já que o SEPHADEX LH 20 é o hidrogel mais utilizado como fase estacionária em GPC para fracionamento de polímeros do mundo.

## REFERÊNCIAS

- ABELHA, P., FRANCO, C., PINTO, F., LOPES, H., GULYURTLU, I., GOMINHO, J., LOURENÇO, A. & PREREIRA, H. Thermal conversion of cynara Cardunculus L. and mixtures with Eucalyptus Globulus by Fluidized Bed Combustion and Gasification. **Energy Fuel**, v. 27, 2013.
- ALVIM, J., SILVA-ALVIM, F., SALES, V. H., OLIVEIRA, E., VICTOR GOMES SALES, P., & CLAUDIA RODRIGUES COSTA, A. Biorrefinarias: Conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **Journal of Bioenergy and Food Science**, v.1, n.3, pp. 71-86, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM D 1103-60**: Method of Test for Alpha-Cellulose in Wood. Withdrawn, 1985.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - **ASTM D 1106-96**: Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood. West Conshohocken, PA, 2013
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - **ASTM D 871-96**: Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate.
- ANGGONO, J., FARKAS, Á. E., BARTOS, A., MÓCZÓ, J., ANTONI, PURWANINGSIH, H., & PUKÁNSZKY, B. Deformation and failure of sugarcane bagasse reinforced PP. **European Polymer Journal**, v.112, pp. 153–160, 2019.
- ANNEVELINK, B.; REE, R. V. Status Report Biorefinery 2007. **Wageningen: Agrotechnology and Food Sciences Group**, ISBN 9789085851394 – 11, 2007.
- ARANTES, T.M. **Uso de soluções hidrotrópicas na deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar. Tese de Mestrado**. Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Química, São Carlos, 2009.
- ARNI, S. AL., “Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: a review”, **Industrial Crops and Products**, v. 115, pp. 330–339, Mai. 2018
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14929**: Madeira - Determinação do teor de umidade de cavacos - Método por secagem em estufa. Rio de Janeiro, 2017.
- AZZAOUI, K. et al. Structure and properties of hydroxyapatite/hydroxyethyl cellulose acetate composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 170–176, 22 jan. 2015
- AZINFAR, B., ZIRRAHI, M., HASSANZADEH, H., & ABEDI, J., “Characterization of heavy crude oils and residues using combined Gel Permeation Chromatography and simulated distillation”. **Fuel**, v. 233, pp. 885–893, 2018.
- BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy conversion and management**. Vol. 52. p.858-875, Fevereiro, 2010.

BEHLING, R.; VALANGE, S.; CHATEL, G. Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: what results? What limitations? What trends? **Green Chem.**, v. 18, n. 7, p. 1839–1854, 2016.

BENAR, P. **Ligninas acetosolv e formacell de eucalipto e de bagaço de cana: isolamento, fracionamento, caracterização e uso como componente de resinas fenólicas do tipo resol**, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 1996.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). **Biorrefinarias, bicomcombustíveis e química renovável: revolução tecnológica e financiamento**. Rio de Janeiro, 1ª edição, Dezembro de 2012. 55 p. Disponível em: <<http://www.web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1963>>. Acesso em 01 de junho de 2018.

BODUNRIN, M.O., BURMAN, N.W., CROFT, J., ENGELBRECHT, S., GOGA, T., LADENIKA, A.O., MACGREGOR, O.S., MAEPA, M., HARDING, K.G., The availability of life-cycle assessment, water footprinting, and carbon footprinting studies in Brazil. **Int. J. Life Cycle Assess**, v. 23, n. 8, pp. 1701–1707, 2018.

BOERIU, C. G., FITIGAU, F., GOSSELINK, R. J. A., FRISSEN, A. E., STOUTJESDIJK, J. & PETER, F. Fractionation of five technical lignins by selective extraction in green solvents and characterization of isolated fractions. **Industrial crops and Products**, v. 62, p. 481–490, 2014.

BOTARO, V.R.; CURVELO, A. A. S. Monodisperse lignin fractions as standards insize-exclusion analysis Comparison with polystyrene standards. **Journal of Cromatography A**, v.1216, p. 3802-3806, 2009.

BOTARO, V. R.; SANTOS, C. G.; OLIVEIRA, V. A. Hidrogéis superabsorventes a base de acetato de celulose modificado por dianidrido 3,3', 4,4' benzofenonatetracarboxílico (BTDA): síntese, caracterização e estudos físico-químicos de absorção. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 278-284, 2009.

BOTARO, V.R.; **Análise e caracterização por métodos físico-químicos da lignina de bagaço de cana-de-açúcar obtida pelo processo acetosolve**. Tese de mestrado, Universidade de São Paulo, Departamento de Físico-Química, São Carlos, 1992.

BOTARO, V. R.; CURVELO, A. A. DA S. Monodisperse lignin fractions as standards in size-exclusion analysis. Comparison with polystyrene standards. **Journal of Chromatography. A**, v.1216, n. 18, 3802–3806, 2009.

BOTARO, V. R., SANTOS, C. G., & OLIVEIRA, V. A. Hidrogéis superabsorventes a base de acetato de celulose modificado por dianidrido 3,3', 4,4' benzofenona tetracarboxílico (BTDA): síntese, caracterização e estudos físico-químicos de absorção. **Polímeros**, v.19, n. 4, 278–284, 2009.

BOUAZIZ, F.; KOUBAA, M.; BEN JEDDOU, K.; KALLEL, F.; BOISSET HELBERT, C.; KHELFA, A.; ELLOUZ GHORBEL, R.; ELLOUZ CHAABOUNI, S. Water-soluble

polysaccharides and hemicellulose from almond gum: Functional and prebiotic properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 93, p. 359-368, 2016.

BRUM, S. S. et al. Synthesis of cellulose acetate from the bean straw using N-bromosuccinimide (NBS) as catalyst. *Polímeros*, v. 22, n. 5, p. 447–452, 2012

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C.M.B.F.; MANGRICH, A.S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

CABRAL, M. R., NAKANISHI, E. Y., DOS SANTOS, V., PALACIOS, J. H., GODBOUT, S., SAVASTANO JUNIOR, H., & FIORELLI, J. Evaluation of pretreatment efficiency on sugarcane bagasse fibers for the production of cement composites. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, v.18, n. 4, 1092–1102, 2018.

CALDEIRA-PIRES, A., BENOIST, A., DA LUZ, S.M., SILVERIO, V.C., SILVEIRA, C.M., MACHADO, F.S., Implications of removing straw from soil for bioenergy: an LCA of ethanol production using total sugarcane biomass. *J. Clean. Prod.*, v. 181, pp. 249–259, 2018.

CAMARGO, C. A. et al. Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool. **São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT**, pp.796 1992.

CAMARGO L. A DE; PEREIRA, S. C., FARINAS, C. S., & MARCONCINI, J. M. Obtenção De Nanowhiskers De Celulose a Partir Dos Resíduos Da Hidrólise Enzimática Do Bagaço De Cana-de-açúcar. **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ**, pp. 40–45, 2014.

CAMPOS, F. S. et al. Preparation and characterisation of Dextran-70 hydrogel for controlled release of praziquantel. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.49, n. 1, p. 75-86, 2013

CANEVAROLO JR., S.V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3ª Edição. São Paulo: Artliber Editora, 2002, 280.

CANILHA, L.; CARVALHO, W.; ROCHA, G.J.M; ALMEIDA E SILVA, J.B.; GIULIETTI, M. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol. In: **Associação Brasileira de Química - Seção Regional do Rio Grande do Norte (ABQ-RN)**, v. 47, p. 11, 2007.

CARROTT, P.J.M. & RIBEIRO CARROTT, M.M.L. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 2301-2312, 2007.

CERQUEIRA, D. A. et al. Caracterização de Acetato de Celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por 1H-RMN1. *Polímeros*, v. 20, n. 2, p. 85–91, jun. 2010.

CÉSAR, N.R. **Nanocompósito de acetato de celulose reforçado com whiskers extraídos da macrófita *Typha domingensis***. 2013. 174 p.(Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013.

CHEN et al. Modification of xylan in alkaline treated bleached hardwood kraft pulps classified by attenuated total-internal-reflection (ATR) FTIR spectroscopy.

**Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 418-426, 2015

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 3ª edição. Campinas: Editora UNICAMP, 1988.

COLLINS, C.H., "Separações em colunas abertas: cromatografia por exclusão e por bioafinidade", **Scientia Chromatographica**, v.3. n. 2, pp. 107-114, 2011.

COUGHLAN, M.P.; HAZLEWOOD, G. P-1,4-D-Xylan-degrading enzyme systems: Biochemistry, molecular biology and applications. **Biotechnol. Appl. Biochem**, v. 17, pp. 259-289, 1993.

COSTA, E.S., PERLATTI, B., SILVA, E.M., MATOS, A.P., DA SILVA, M.F.G.F., FERNANDES, J.B., ZUIN, V.G., DA SILVA, C.M.P., FORIM, M.R., "Use of lignins from sugarcane bagasse for assembling microparticles loaded with azadirachtaindica extracts for use as neem-based organic insecticides", **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 1, pp. 126–135, Jan. 2017.

CRUZ, A. C. et al. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraído do bagaço de manga com matriz para a produção de sistemas microparticulados. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 385–389, 2011.

DANTAS, P.A. **Géis superabsorventes de propionato acetato de cellose e acetato de celulose: Síntese, caracterização e liberação controlada de pesticida**. 2011. 125 f. Dissertação (Mestre em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v.50, pp.2782-2801, 2009a.

DIAS M.; JUNQUEIRA T. L.; CAVALETT O.; PAVANELLO L. G.; CUNHA M. P.; JESUS C. D. F.; BONOMI A. Biorefineries for the production of first and second generation ethanol and electricity from sugarcane. **Applied Energy**. 2013.

DUTTA, S.; WU, K. C.-W.; SAHA, B. Emerging strategies for breaking the 3D amorphous network of lignin. **Catal. Sci. Technol.**, v. 4, n. 11, p. 3785–3799, 2014.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. N.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **J. Mater Sci**, v. 4, p. 1–33, 2010.

FARIS, A.H., RAHIM, A.D., IBRAHIM, M.N.M., HUSSIN, M.H., ALKURDY, A.D., SALEHABADI, A., Investigation of oil palm based Kraft and auto-catalyzed organosolv lignin susceptibility as a green wood adhesives, **International journal adhesion and adhesive**, v.74, pp.0115–122, Dez. 2017.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood, chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: **Walter de Gruyter**, 1984.

FEOFILOVA, E.P.; MYSYAKINA, I.S. Lignin: Chemical structure, biodegradation, and practical application (a review). **Applied Biochemistry and Microbiology**, v. 52, n. 6, p. 573-581, 2016.

FERNANDO S., ADHIKARI S., CHANDRAPAL C., MURALI N. Biorefineries: Current Status, Challenges and a Future Direction. **Energy & Fuels**, v. 20, pp. 1727-1737, 2006.

FIORIO, R. **Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo POSS via extrusão reativa**. 2011. 135 f. Tese (Doutor em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

FOELKEL, C. As Biorrefinarias Integradas no Setor Brasileiro de Fabricação de Celulose e Papel de Eucalipto. **Eucalyptus Online Book e Newsletter**, p. 1-270, 2012.

FREITAS, R.R. DE. **Estudo das Propriedades Dinâmico Mecânicas e de Biodegradação de Acetatos de Celulose com Diferentes Graus de Substituição**. 2016. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016.

GAMBARATO, B.C. **Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar**. 2014. 106p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

GABRA, M. et al. Evaluation of cyclone gasifier performance for gasification of sugar cane residue - Part 2: Gasification of cane trash. **Biomass and Bioenergy**, v. 21 p. 371-380, nov. 2001.

GEDON, S.; FENGL, R., Cellulose Acetate, in: **The Polymeric Materials Encyclopedia**, CRP, Press Inc, 1996.

GHAREEB, H. O. et al. Molar mass characterization of cellulose acetates over a widerange of high DS by size exclusion chromatography with multi-angle laser lightscattering detection. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 1, p. 96–102, mar. 2012.

GILLET, S., AGUEDO, M., PETITJEAN, L., MORAIS, A.R.C., DA COSTA LOPES, A.M., LUKASIK, R.M., ANASTAS, P.T., “Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry”, **Green Chem**, v.19, n.18, pp. 4200-4233, Jul. 2017.

GONÇALVES, A.R.; PRISCILA, B. Hydroxymethylation and oxidation of organosolvlignins and utilization of the products. **Bioresource Technology**, Philadelphia, n. 79, p. 103-111, 2001.

GOUVEIA et al. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, vol. 32, nº. 6, 1500-1503, 2009.

GUTIÉRREZ, M. C. *et al.* Biocomposites based on cellulose acetate and short Curaua fibers treated with supercritical CO<sub>2</sub>. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 295–302, 2012

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HAMELINCK C. N.; HOOIJDONK G. V.; FAAIJ A. P. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short- middle- and long-term. **Biomass and Bioenergy**, p.384-410, 2005.

HAN, J., ZHANG, L., ZHAO, B., QIN, L., WANG, Y., & XING, F. The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO<sub>2</sub> adsorption. **Industrial Crops and Products**, v.128, pp.290–297, 2019.

HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, H. M.; CHANONA-PÉREZ, J. J.; VEGA, A.; LIGERO, P.; MENDOZA-PÉREZ, J. A.; CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, G.; TERRÉS, E.; FARRERA REBOLLO, R. R. Acetosolv treatment of fibers from waste agave leaves: Influence of process variables and microstructural study, **Industrial Crops and Products**, v. 86, p. 163-172, 2016.

HOAREAU, W., TRINDADEA, W. G., SIEGMUND, B., CASTELLAN, A., FROLLINI, E., “Sugarcane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability”, **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, pp. 567–576, Dez. 2004.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Sustainable Production of Second-Generation Biofuels**. p.221. 2010

JENKINS, B. M. *et al.* Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**. v.54 p.17-46, mar.1998.

JOHNSON, D. K. *et al.* Use of lignin in the biorefinery. Barcelona: **International Lignin Institute Forum**, pp. 31-34, 2005.

KAMM, B.; GRUBER, P.R.; KAMM, M. Biorefineries – Industrial Processes and Products. **Wiley-VCH**, ISBN: 3-527-31027-4, Weinheim, Germany, 2006.

KARNITZ, J. O., Gurgel, L. V. A., Freitas, R. P. & Gil, L. F. Adsorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 643-650, 2009.

KIM, J.-H.; SHIM, B.S.; KIM, H.S.; LEE, Y.-J.; MIN, S.-K.; JANG, D.; ABAS, Z.; KIM, J. Review of nanocellulose for sustainable future materials. **International Journal of Precision Engineering and manufacturing-Green Technology**, v.2, n.2. p. 197-213, 2015.

KIM, J.Y., OH, S., HWANG, H., KIM, U.J., CHOI, J.W., “Structural features and thermal degradation properties of various lignin macromolecules obtained from

poplar wood (*Populus albaglandulosa*)”, **Polymer Degradation Stability**, v. 98, n. 9, pp. 1671–1678, JUN. 2013.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, n.22, p. 3358 – 3393, 2005.

KLEMM, D.; PHIPIPP, B.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. Comprehensive Cellulose Chemistry: fundamentals and analytical methods. **Weinheim: Wiley-VCH**, v. 1, 1998.

KOMURA, R. K., **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da lignina proveniente da biomassa lignocelulósica**. 2015. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

KRENEK, K., MARHOL, P., PEIKEROVÁ, Z., KREN, V., BIEDERMANN, D., “Preparatory separation of the silymarin flavonolignans by Sephadex LH-20 gel”, **Food Res. Int.**, v. 65, pp. 115–120, 2014.

KUMAR A.; NEGI Y.S.; CHOUDHARY V.; BHARDWAJ N.K.; Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. In: **Journal of Materials Physics and Chemistry**, v.2, p.1-8, 2014.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

LASKAR, D.D., YANG, B., WANG, H.M., LEE, J., “Pathways for biomass-derived lignin to hydrocarbon fuels”, **Biofuels Bioproducts Biorefining.**, v. 7, n.5 , pp. 602-626, Jul. 2013.

LEHNINGER, A.L.; NELSON, D. L.; COX, M.M. **Princípios de bioquímica. 2ª edição**. 2ª reimpressão. São Paulo: Sarvier, 2000.

LEIBBRANDT, N.H., KNOETZE, J.H., GÖRGENS, J.F. “Comparing biological and thermochemical processing of sugarcane bagasse: an energy balance perspective”, **Biomass and Bioenergy**, v.35, n. 5, pp. 2117–2126, Mai. 2011.

LENÇO, P.C. **Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia**, 161f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2010.

LI, ZHILI; GE, YUANYUAN. Extraction of lignin from sugar cane bagasse and its modification into a high performance dispersant for pesticide formulations. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo , v. 22, n. 10, p. 1866-1871, 2011.

LIU, C. F; SUN, R. C. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels – chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. **Elsevier**, p. 138-146, 2010.

LIU, Z. et al. Preparation and characterization of regenerated cellulose from ionic liquid using different methods. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 99–105, 6 mar. 2015.

LORA, J.K.; GLASSER, W.G. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, Cham, v. 10, n. 1/2, p. 39-48, Apr. 2002.

LORA, J.H. Glasser, Recent industrial application of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials, **J. Polymers Environ.** V.10, pp. 39-40, 2000.

MACRELLI, S.; MOGENSEN, J.; ZACCHI, G. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with sugarbased ethanol process. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, p. 22, 2012.

MALERE, C.P.R. **Síntese e caracterização de padrão de poliestireno para cromatografia de permeação em gel através da polimerização via radical livre controlada mediada por radicais nitróxidos**. 2011. 90 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

MANARA, P., ZABANIOTOUA, A., VANDERGHEMB, C., RICHEL A., “Lignin extraction from Mediterranean agro-wastes: Impact of pretreatment conditions on lignin chemical structure and thermal degradation behavior”, **Catalysis today**, v. 223, pp. 25-34, OUT. 2013.

MANYÀ, J.J.; ARAUZO, J.. An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p.549-561, jun. 2008.

MARABEZI, K.; **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar**, 2009, 142 f. Dissertação (mestrado em Ciências Físico-Químicas), Universidade de São Paulo – USP – São Carlos, São Paulo, 2009.

MARCELINO, P. R. F., PERES, G. F. D., TERÁN-HILARES, R., PAGNOCCA, F. C., ROSA, C. A., LACERDA, T. M., ... DA SILVA, S. S. Biosurfactants production by yeasts using sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate as new sustainable alternative for lignocellulosic biorefineries. **Industrial Crops and Products**, v. 129, pp. 212–223, 2019.

MCDONOUGH, T. J. The Chemistry of Organosolv Delignification. **Tappi Journal**, v. 76, n. 8, pp. 186-193, 1993.

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

MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; HINRICHSEN G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromol. Mater. Eng.** v. 276/277, p. 1–24, 2000.

MORAIS, S. A. L. DE, NASCIMENTO, E. A. DO, & MELO, D. C. DE. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n.3, pp. 461–470, 2005.

MORGADO, D. L. *et al.* Aggregation of chains of cellulose acetates in LiCl/DMAc: evaluation via viscometry. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 143–145, 2011.

MOUSTAQIM, M.E., KAIHALA, A.E., MAROUANIB, M.E., MEN-LA-YAKHAFI, S., TAIBIC, M., SEBBAHIB, S., HAJJAJIB, S.E., KIFANI-SAHBANA, F., “Thermal and thermomechanical analyses of lignin”, **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v.9, pp. 63-68, JUN. 2018.

MOUBARIK, A., GRIMI, N., BOUSSETTA, N., PIZZI, A., “Isolation and characterization of lignin from Moroccan sugarcane bagasse: production of lignin–phenol-formaldehyde wood adhesive”, **Industrial Crops and Products**, v. 45, pp. 296–302, Fev. 2013.

MOREIRA, T.M.; SEO, E.M.S. Obtenção e caracterização de polímero reforçado com fibras da folha de milho. **Revista Matéria**, São Paulo, v. 21, n. 4, p.1054-1068, 2016.

MORGADO, D. L. *et al.* Aggregation of chains of cellulose acetates in LiCl/DMAc: evaluation via viscometry. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 143–145, 2011

MOSHKELANI, M.; MARINOVA, M.; PERRIER, M.; PARIS, J., 2013. “The forest biorefinery and its implementation in the pulp and paper industry: energy overview”, **Applied Thermal Engineering**, v. 50, n.10, pp. 1427–1436. Feb. 2013

MU, W. *Et al.* Lignin pyrolysis components and upgrading – technology review, **Bioenergy Res.** v. 6, n. 4, pp.1183-1204, 2013.

NACEUR, M.B.; ANNE, B.; ALESSANDRO, G. Organosolv lignin a filler in inks, varnishes and paints. **Industrial Crops and Products**, Philadelphia, n. 18, p. 145-153, 2003.

NOVA CANA. Disponível em <<https://www.novacana.com/cana-de-acucar/>>. Acessado em 19 de Março de 2018.

NIMZ, H. Beech Lignin-Proporsal of a Constitutional Scheme. **Angewandte Chemie International Edition In English**, v. 13, n.5, p. 313 – 321, 1974.

OBST, J. R. & KIRK, T. K. Isolation of Lignin. **Methods in Enzymology**, “Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components”. T. Higuchi (ed.), **Academic Press**, San Diego, California, v. 161, p. 19-21, 1985.

OLIVEIRA, C.T. **Estudos de separação de lignina do licor negro kraft em diferentes condições experimentais: caracterização e fracionamento**. 2016. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) –Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016.

OLIVEIRA, Victor. **Síntese e caracterização de géis de acetato de celulose utilizando o dianidrido do ácido 1,2,4,5benzenotetracarboxílico e o dianidrido**

da 3,3',4,4'benzofenona tetracarboxílico como agente reticulante. 2008. 139 folhas. Dissertação (Engenharia de Materiais)-REDEMAT/UFOP, 2008.

PARK, S. Y., KIM, J. Y., YOUN, H. J., & CHOI, J. W., "Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications", **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, pp. 793–802, AGO. 2018.

PENG F, PENG P, XU F, SUN RC. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. **Biotechnology Advances**, v.30, pp. 879-903, 2012.

PEPPAS, N. A. & KHARE, A. R. Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release, **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 11, p.1-35, 1993.

PEPPAS, N. A., BURES, P., LEOBANDUNG, W. & ICHIKAWA, W. Hydrogels in pharmaceutical formulations. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. 50 (1), 27-46, 2000

PEREIRA JR., N.; COUTO, M. A. P. G.; SANTA ANNA, L. M. M., Biomass of lignocellulosic composition for fuel production within the context of Biorefinery. 1º Edição. Rio de Janeiro: Brazilian National Library, **Series on Biotechnology**, v. 2, p. 47, 2008.

PÉREZ, J.; MUFÍOZ-DORADO, J.; DE-LA-RUBIA, T.; MATTÍNEZ, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **Int. Microbiol**, v. 5, pp. 53-63, 2002.

PINTO, P. C. R., OLIVEIRA, C., COSTA, C. A., GASPAS, A., FARIA, T., ATAÍDE, J. & RODRIGUES, A. E. Kraft Delignification of Energy Crops in View of Pulp Production and Lignin Valorization. **Industrial Crops and Products**, v. 71, p. 153–162, 2015.

PORATH, J., FLODIN, P., "Gel Filtration: a method for desalting and group separation", **Nature** , v. 183, pp. 1657-1659, 1959.

PULS, J.; WILSON, S. A.; HÖLTER, D. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 1, p. 152– 165, 1 mar. 2011

QUEIROZ, P.M. **Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes obtidos a partir da copolimerização de acrilamida, N - isopropilacrilamida e metacrilato de sódio**. 2010. 95 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Escola de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

QUINELATO, C. **Métodos De Extração Da Lignina Do Bagaço Da Cana-De Açúcar Da Região Noroeste Do Estado De São Paulo**. 2016, 95f. Dissertação de mestrado em química, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2016.

RAMOS, P. A. B., GUERRA, A. R., GUERREIRO, O., FREIRE, C. S. R., SILVA, A. M. S., DUARTE, M. F. & SILVESTRE, A. J. D. Lipophilic Extracts of Cynara

Cardunculus L. Var. Altilis (Dc): A Source of Valuable Bioactive Terpenic Compounds. **Agric. Food Chem.**, v. 61, p. 8420-8429, 2013.

RAGAUSKAS A.J., et al, Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery, **Science**, v. 344, pp. 6185, 2014.

RAZERA, I. A. T. **Fibras Lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências (Físico-química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

REIN, P. **Cane sugar engineering**. Berlim: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 768 p., 2007.

RIBEIRO, E. A. M. et al. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from recycling of residue corn stover for use in ultrafiltration. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 385–391, jun. 2014.

RINALDI, R., JASTRZEBSKI, R., CLOUGH, M.T., RALPH, J., KENNEMA, M., BRUIJNINCX, P.C., WECKHUYSEN, B.M., Paving the way for lignin valorisation: Recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 55, pp. 8164-8215, 2016

ROSA, W.O. **Síntese e caracterização de géis para cromatografia de exclusão por tamanho via reticulação de acetato de celulose com 4,4'-difenilmetanodiisocianato (mdi)**. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2016.

SAITO, T., PERKINS, J.H., VAUTARD, F., MEYER, H.M., MESSMAN, J.M., TOLNAI, B., NASKAR, H.K., Methanol fractionation of softwood kraft lignin: impact on the lignin properties, **Chemistry & Sustainability**, v. 7, n. 1, pp. 221–228, Jul. 2013.

SALAS, C. *et al.* Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 383–396, out. 2014.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNANDES. S. A; GUIMARÃES, V. M.; RESENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para a produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, V.S. "O que é celulose?"; **Brasil Escola**. Disponível em <<https://brasilecola.uol.com.br/o-que-e/biologia/o-que-e-celulose.htm>>. Acessado em 05 de junho de 2018.

SANTOS, R.; JÚNIOR, J. A. M.; CARASCHI, J. C.; VENTORIM, G.; PEREIRA, F. A. Polpação kraft e kraft/aa da madeira pré-hidrolisada de híbrido de *Eucalyptusurophylla x grandis*, **Ciência Florestal**, v. 26, n. 4, p. 1281-1290, 2016.

SCHUTYSER, W., RENDERS, T., VAN DEN BOSCH, S., KOELEWIJN, S.F., BECKHAM, G., SELS, B., "Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading", **Royal Society of chemistry**, v. 47, n.3, pp. 852-908. 2018.

SEN, S.; PATIL, S.; ARGYROPOULOS, D.S. Thermal Properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review. **Green Chem.**, v.17, n.11, p. 4862 – 4887, 2015.

SENNA, A. M.; MENEZES, A. J. DE; BOTARO, V. R. Study of the crosslinking density in superabsorbent gels obtained from cellulose acetate. **Polímeros**, v. 23, n.1, p. 59–64, 2013.

SENNA, A.M. et al. Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 996 – 1002, 2015.

SENNA, A. M.; NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R. Synthesis and characterization of hydrogels from cellulose acetate by esterification crosslinking with EDTA dianhydride. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 260–268, 19 dez. 2014.

SENNA, A. M.; BOTARO, V. R. Biodegradable hydrogel derived from cellulose acetate and EDTA as a reduction substrate of leaching NPK compound fertilizer and water retention in soil. **Journal of Controlled Release**, v. 260, pp. 194-201, 2017.

SILVA, F. J.; GOMIDE, J. L. Efeito da redução da sulfidez, com adição de AQ, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa kraft de eucalipto, **Anais do 34º Congresso Anual de Celulose e Papel**, 2001.

SILVA, J.A. The importance of the wild cane *Saccharum spontaneum* for bioenergy genetic breeding. **Sugar Technol**, v.19, n. 3 pp. 229–240, 2017.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Carboxylic acid and amines. Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 7, 96–102, 2005.

SOARES, L. A., BORGES SILVA RABELO, C. A., SAKAMOTO, I. K., DELFORNO, T. P., SILVA, E. L., & VARESCHE, M. B. A., Metagenomic analysis and optimization of hydrogen production from sugarcane bagasse. **Biomass and Bioenergy**, v. 117, pp. 78–85, 2018.

SOUSA, M.; BRÁS, A. R.; VEIGA, H. I. M.; FERREIRA, C. F.; PINHO, M. N.; CORREIA, N. T.; DIONÍSIO, M. Dynamical Characterization of a Cellulose Acetate Polysaccharide. **J. Phys. Chem. B.**, v. 114, n. 34, p. 10939–10953, 2010.

SOUZA, R. R. de. **Panorama, oportunidades e desafios para o Mercado Mundial de Álcool Automotivo**. 129 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SUN, J.X., SUN, X.F., SUN, R.C., FOWLER, P., BAIRD, M. S., “Inhomogeneities in the chemical structure of sugarcane bagasse lignin”, **Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 23, pp. 6719–6725, Ago. 2003.

TATAR, F.; TUNC, M.T.; DERVISOGLU, M.; CEKMECELIOGLU, D.; KAHYAOGU, T. Evaluation of hemicellulose as a coating material with gum arabic for food microencapsulation. **Food Research International**, v. 57, p. 168 – 175, 2014.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method **T13 m-54** – Tappi Test Methods, 1991.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method **T207 om-93** – Tappi Test Methods, 1993.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method **T 211 om-93** – Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 degrees Celsius, Tappi Standards, 1993.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method **T212 om-98** – Tappi Test Methods, 1998.

TAPPI (Technical Association of Pulp and Paper Industry) Standart Method **T257 om-85** – Tappi Test Methods, 1985.

UNICA. Disponível em <<http://www.unica.com.br/mapa-da-producao/>>. Acessado em 19 de março de 2018.

TSOUMIS, G. Science and technology of wood: struture, proprieties and utilization. **New York: V. N. Reinold**, 1991. 494 p

TURN, S. Q.; KINOSHITA C. M.; ISHIMURA, D. M.. Removal of inorganic constituents of biomass feedstocks by mechanical dewatering and leaching. **Biomass and Bioenergy**, v.12, p.241-252, 1997.

TUCK, C.O, PÉREZ, E., HORVÁTH, I.T., SHELDON, R.A., POLIAKOFF, M., “Valorizationofbiomass: deriving more valuefromwaste”, **Science**, v.337, pp. 695–699, 2012.

UNICADATA. Disponível em <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem>>.Acessadoem 19 de Março de 2018.

URAKY, Y.; KODA, K. Utilization of wood cell wall components. **Journal Wood Science**, 2015.

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

VLIEBERGHE, S. V.; DUBRUEL, P. & SCHACHT, E. Biopolymer-based hydrogels as scaffolds for tissue engineering applications: A review. **Biomacromolecules**, v.12, p. 1387-1408, 2011.

WANG, H., PU, Y., RAGAUSKAS, A., YANG, B., “From Lignin to Valuable Products– Strategies, Challenges, and Prospects”, **Bioresource Technology**,v. 271, pp. 449-461, Set. 2018.

WANG, W.; LI, N.; LI, S.; WANG, W.; WANG, A.; CONG, Y.; WANG, X.; ZHANG, T. Synthesis of Renewable High-Density Fuel with Cyclopentanone Derived from Hemicellulose. **ACS Sustainable Chemistry E Engineering**, v. 5, n.2, p.1812 – 1817, 2017.

XU, C. P., ARANCON, R. A. D., LABIDI, J., LUQUE, R., “Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels”, **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, pp. 7485-7500, 2014.

XU, F. **Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels – chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose**, Oxford, Elsevier, 2010, 293 p. Bibliografia: p. 34-44.

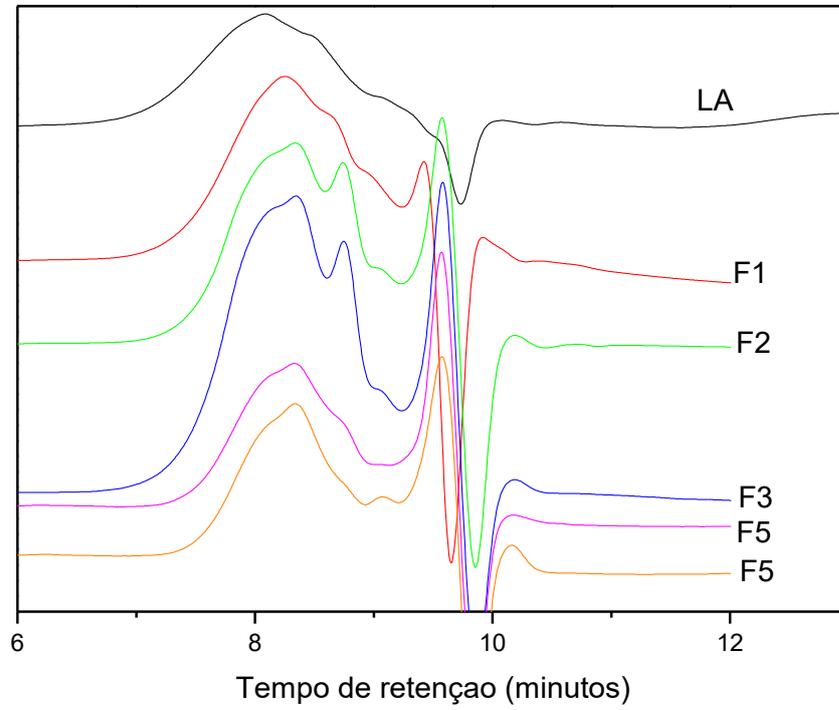
YADAV, M. P., JOHNSTON, D. B., & HICKS, K. B., Corn fiber gum: New structure/function relationships for this potential beverage flavor stabilizer. **Food Hydrocolloids**, 23(6), 1488–1493, 2009.

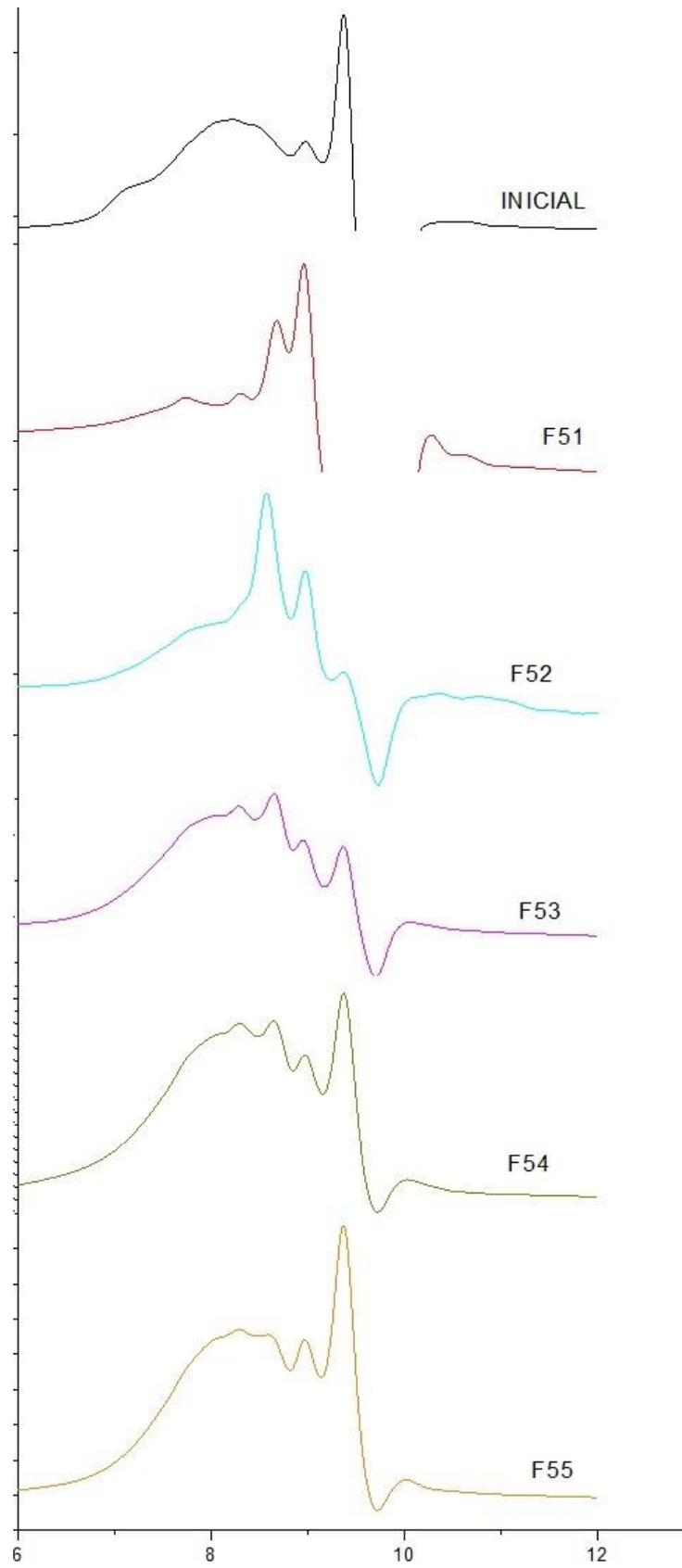
ZAMPIERI, D. **Expressão do complexo celulolítico em penicillium .echinulatum**. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul , centro de ciências agrárias e biológicas instituto de biotecnologia, 2011.

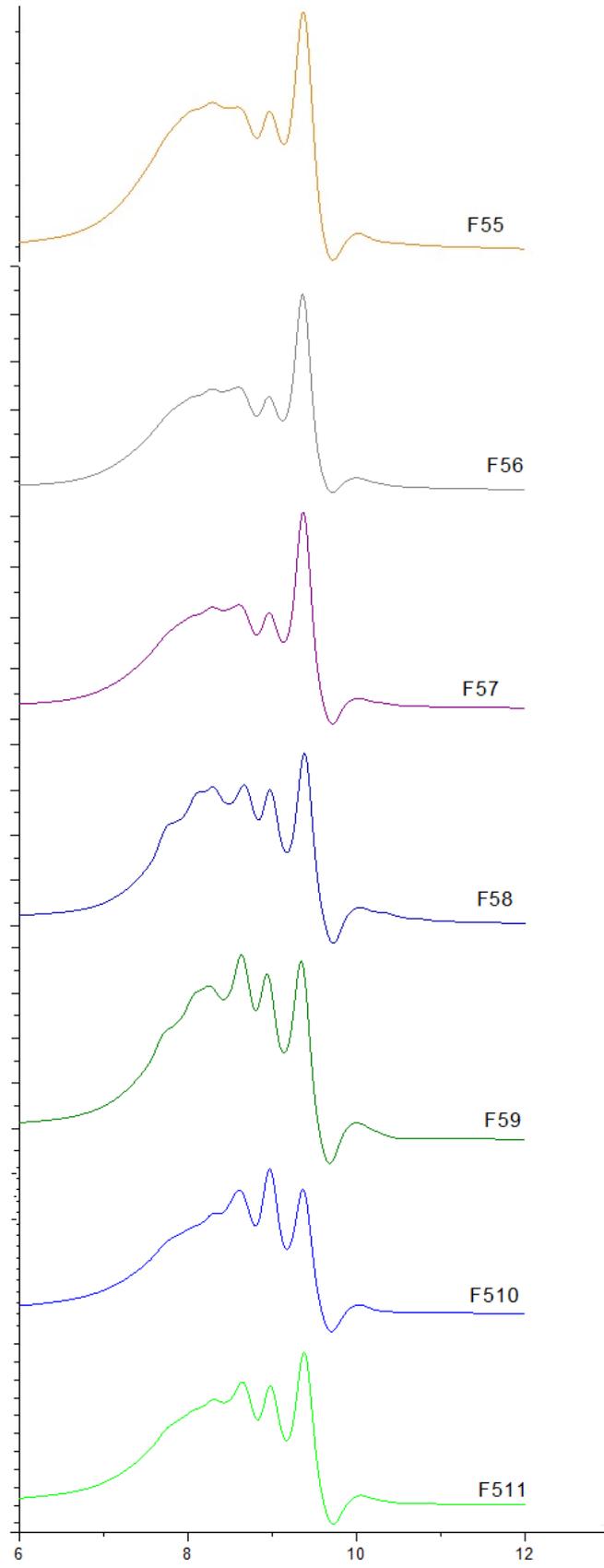
ZHANG, A.P., LIU, C.F., SUN, R.C., XIE, J., “Extraction, purification, and characterization of lignin fractions from sugarcane bagasse”, **BioResources**, v. 8, n. 2, pp. 1604–1614, Fev. 2013.

ZHANG, K.; PEI, K.; WANG, D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: a review, **Bioresource Technology**, v. 199, p. 21-33, 2016.

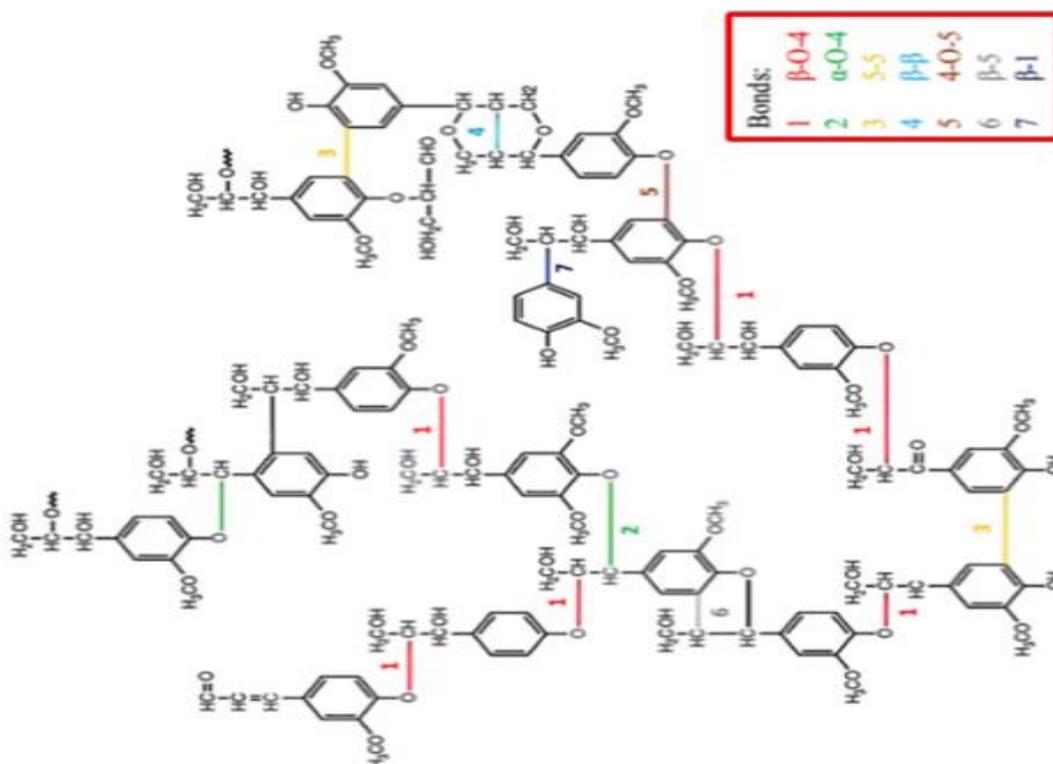
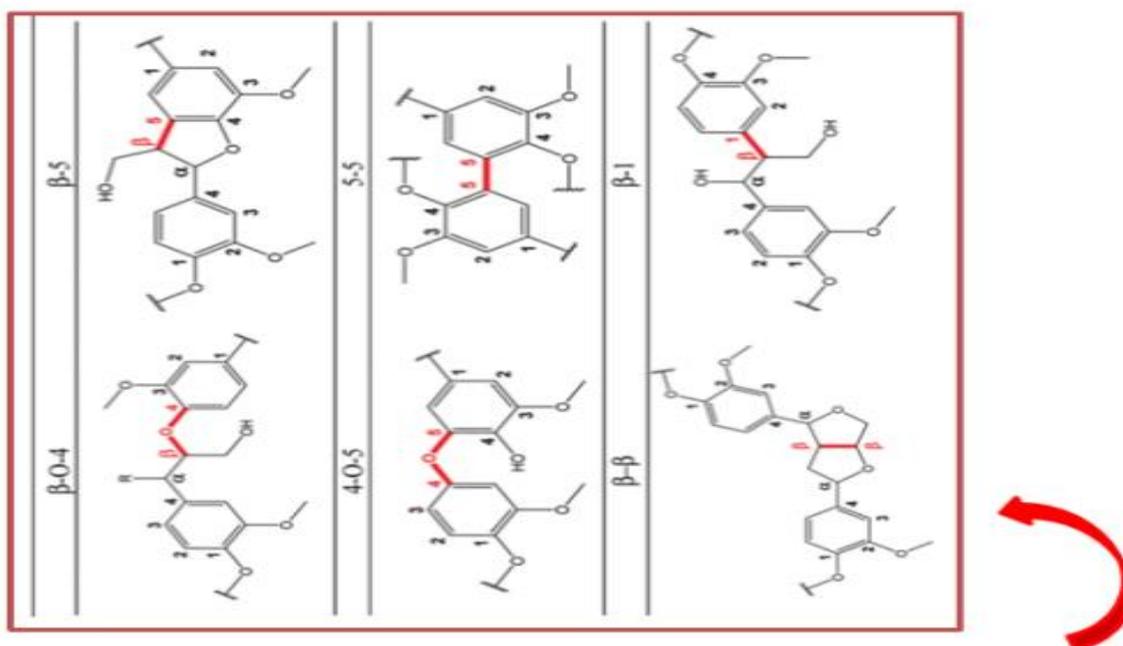
ZHAO, Y., OUYANG, X., CHEN, J., ZHAO, L., & QIU, X., “Separation of aromatic monomers from oxidatively depolymerized products of lignin by combining Sephadex and silica gel column chromatography”, **Separation and Purification Technology**, v. 191, pp.250–256, 2017

**APÊNDICE****Apêndice A – Cromatograma do fracionamento 4.3.1.1**

**Apêndice B – Cromatograma completo de todas as frações de lignina obtidas**



## Apêndice C - Principais tipos de ligações presentes na estrutura da lignina



FONTE: BEHLING; VALANGE; CHATEL, (2016) e LAURICHESSE; AVÉROUS,