

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE CELULOSE REGENERADA A PARTIR DA CELULOSE EXTRAÍDA DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

Edmar Eustáquio de Souza<sup>a</sup>, Rayane da Silva Vale<sup>a</sup>, Júlia Graciele Vieira<sup>a</sup>, Sabrina Dias Ribeiro<sup>a</sup>, Guimes Rodrigues Filho<sup>a</sup>, Fabiana Aparecida Marques<sup>b</sup>, Rosana Maria Nascimento de Assunção<sup>c,\*,#</sup>, Carla da Silva Meireles<sup>d</sup> e Hernane da Silva Barud<sup>e,f</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica, Av. João Naves de Ávila, 2121, CP 593, 38400-902 Uberlândia – MG, Brasil

<sup>b</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Ceres, Rod. 154 Km 03, 76300-000 Ceres – GO, Brasil

<sup>c</sup>Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Campus do Pontal, Av. José João Dib, 2545, 38302-000 Ituiutaba – MG, Brasil

<sup>d</sup>Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, Rodovia BR101 Norte, km 60, 29932-540 São Mateus – ES, Brasil

<sup>e</sup>Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rua Francisco Degni, 55, 14800-900 Araraquara – SP, Brasil

<sup>f</sup>Centro Universitário de Araraquara, Rua Voluntários da Pátria, 1309, 14801-320 Araraquara – SP, Brasil

Recebido em 02/07/2014; aceito em 01/10/2014; publicado na web em 13/11/2014

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF REGENERATED CELLULOSE MEMBRANES USING CELLULOSE EXTRACTED FROM AGROINDUSTRIAL RESIDUES FOR APPLICATION IN SEPARATION PROCESSES. The aim of this study was to produce membranes using the adapted cuprammonium method. The cellulose utilized was obtained from recycled agroindustrial residues: sugarcane bagasse, corn stover and soybean hulls. The levels of Cu (II) ions in regenerated cellulose membranes produced with cellulose from bagasse, corn stover and soybean hulls were 0.0236 wt%, 0.0255 wt% and 0.0268 wt%, respectively. These levels were approximately 15 times lower than those observed in previous studies (0.3634 wt%). Cellular viability data show that membranes produced from bagasse cellulose do not present toxicity to the cellular cultures studied. These results demonstrate an evolution in production of regenerated cellulose membranes from agroindustrial residues mainly due to a decrease in the Cu (II) ions level, showing the possibility of application of these systems with improved membranes processing.

Keywords: regenerated cellulose; agroindustrial residues; separation process; membranes.

### INTRODUÇÃO

A tecnologia de membranas tem se desenvolvido bastante nas últimas décadas e suas aplicações têm se expandido em vários setores industriais: químico, petroquímico, mineral e metalúrgico, farmacêutico, alimentício, tratamento de águas residuais, entre outros.<sup>1</sup> Nestes processos, em geral, a corrente de alimentação é fracionada em duas correntes, uma de concentrado ou retido, formada pelos componentes maiores do que os poros mínimos da membrana e outra de permeado, constituída pelos componentes menores, que atravessam a membrana.<sup>2</sup> Os processos de separação por membranas são caracterizados pela força motriz da separação e pela natureza do material retido e permeado.<sup>2,3</sup>

Membranas de celulose regenerada são empregadas em processos de diálise e ultrafiltração atuando de forma independente. No primeiro caso, a força motriz é o gradiente de concentração nos dois lados da membrana e no segundo caso, o gradiente de pressão.<sup>4</sup> Estas membranas são utilizadas comercialmente em vários processos de separação devido às marcantes propriedades: mecânica, térmica e elevada hidrofobicidade. Além disto, estas membranas podem ser amplamente utilizadas em processos biológicos uma vez que são biocompatíveis. Um exemplo de processo biológico de elevada importância é a hemodiálise. O aspecto que torna as membranas de

celulose regenerada ainda atrativas no emprego como rim artificial é seu baixo custo em comparação a membranas sintéticas, como poliacrilamida e polisulfonas e semi-sintéticas como o hemophan (celulose modificada por substituição de parte dos grupos hidroxilas por grupos dietilamonoetil).<sup>4</sup> Em geral, o algodão é a fonte celulósica mais empregada para a produção destas membranas devido a sua elevada pureza, cerca de 94,0% e elevada massa molar.<sup>5</sup> Polpas celulósicas produzidas com elevada porcentagem de  $\alpha$ -celulose são adequadas à produção destas membranas, fato que permite a utilização de fontes lignocelulósicas alternativas para obtenção de celulose e seu uso na preparação de membranas de celulose regenerada. A conversão de um polímero em membrana envolve o conhecimento do processo de formação da membrana e sua relação com a técnica de separação.<sup>6</sup>

Em trabalhos anteriores, membranas de celulose regenerada foram produzidas a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar. As membranas foram preparadas a partir da dissolução da celulose em dois solventes: o hidróxido de tetramincobre (II)<sup>7,8</sup> e hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre(II).<sup>8</sup> As membranas apresentaram boa estabilidade durante o manuseio. Entretanto, foi observada a retenção de um elevado teor de íons cobre (II) na estrutura das membranas, 6,18% (m/m).<sup>7</sup> Em trabalho posterior observou-se uma redução do teor de íons cobre (II): 0,4468 e 0,3634% (m/m) para as membranas produzidas a partir da dissolução em hidróxido de tetramincobre (II) e hidróxido de bis(etilenodiamino) cobre (II), respectivamente.<sup>8</sup> A retenção dos íons cobre II foi associada a dois

\*e-mail: rosana@pontal.ufu.br

#e-mail alternativo: rosanassuncao@gmail.com

fatores principais: i) a produção de polpas celulósicas com elevado teor de lignina após o processo de deslignificação, cerca de 7 a 8%, este fato foi confirmado quando o processo de purificação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar foi modificado para reduzir a quantidade de lignina, observando com este procedimento uma diminuição no teor de íons Cu(II) com o aumento no tempo de deslignificação,<sup>8</sup> e ii) devido ao processamento, uma vez que mesmo as membranas preparadas a partir do papel de filtro Whatmann apresentavam teores de cobre elevados frente ao valor observado para as membranas comerciais (2 mg Cu(II)/m<sup>2</sup> cerca de 0,010%).<sup>9</sup> Embora tenha sido observado uma diminuição nos teores de íons Cu(II) nas membranas produzidas anteriormente, os valores continuavam ainda muito altos mesmo para a realização de ensaios de citotoxicidade e de biocompatibilidade.

Neste trabalho foram preparadas membranas de celulose regenerada a partir de uma adaptação do método cupramônio empregando como matéria-prima a celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar (MB-BAG), da casca de soja (MB-CS) e da palha de milho (MB-PM). A celulose obtida foi caracterizada quanto aos teores de lignina e hemicelulose após o processo de deslignificação e a massa molecular viscosimétrica média. O teor de íons cobre (II) nas membranas foi avaliado por Espectroscopia de Absorção Atômica visando controlar o teor destes, afim de que as membranas apresentem baixo teor de cobre quando comparadas às membranas produzidas com bagaço de cana-de-açúcar em trabalhos anteriores.<sup>7,8</sup> As membranas foram caracterizadas também por Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Citotoxicidade, Fluxo de Água e Difusão de Íons.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Deslignificação dos resíduos agroindustriais

A deslignificação dos resíduos agroindustriais (bagaço de cana-de-açúcar, casca de soja e palha de milho) foi realizada de acordo com o procedimento descrito em Rodrigues Filho *et al.*<sup>10</sup> A quantificação dos teores de lignina e dos resíduos agroindustriais brutos e após a deslignificação foi realizada de acordo com Vieira *et al.*<sup>11</sup>

### Preparação das membranas de celulose regenerada

Preparou-se uma mistura utilizando-se 1,5 g de celulose e 30 mL de água destilada. Homogeneizou-se a mistura por 5 min, utilizando-se um agitador magnético. Em seguida, filtrou-se em funil de placa porosa e o sólido obtido foi colocado em um erlenmeyer de 150 mL e adicionou-se 21,0 mL de Hidróxido de bis(etilendiamino)cobre (II) (nome comercial Cuproetilenodiamina) e 7,1 mL de água destilada, tampou-se o erlenmeyer e a solução foi agitada por 10 min. Após a agitação, o sistema foi purgado com gás nitrogênio por 20 min. A solução foi vedada e submetida à agitação por 2 h, seguida de repouso por 24 h. Após este período, a solução foi espalhada em uma placa de vidro com o auxílio de um extensor modelo TKB Erkhsen, ajustado com uma abertura de 330 µm. Após 24 h a placa com a membrana foi colocada em um banho com uma solução de ácido clorídrico 2,0 mol L<sup>-1</sup> por 10 min. As membranas foram lavadas por 6 vezes com água destilada e secas por 24 h.

### Determinação da massa molar média viscosimétrica

O procedimento utilizado para determinar a massa molar viscosimétrica da celulose obtida dos resíduos agroindustriais está descrito em Meireles.<sup>12</sup>

### Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento DTG-60H da Shimadzu, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob fluxo contínuo de gás nitrogênio de 30 mL min<sup>-1</sup>. A variação de massa foi registrada a partir da temperatura ambiente até 600 °C.

### Difração de Raios-X

As análises das membranas foram feitas em um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu com radiação Cu K $\alpha$ , de 5° a 40°, com velocidade de varredura de 4° min<sup>-1</sup>.

### Espectroscopia de absorção atômica

Uma amostra de 0,25 g das membranas seccionadas em pequenas áreas foi adicionada em um béquer de 100 mL juntamente com 20 mL de Ácido Clorídrico P.A., adicionados de 5 em 5 mL. Aqueceu-se então a solução em uma chapa elétrica por 20 min. Após o resfriamento a solução foi filtrada em um funil de placa porosa e o filtrado foi adicionado a um balão volumétrico de 100 mL que foi completado com água destilada. A análise do teor de cobre através de absorção atômica foi realizada em um espectrofotômetro de absorção atômica modelo AA905.

### Medidas de transporte

O procedimento utilizado para os ensaios de Fluxo de vapor de água pela técnica do copo de Payne e Difusão de íons através das membranas está descrito em Meireles *et al.*<sup>13</sup>

### Ensaio de citotoxicidade

Os ensaios de citotoxicidade foram conduzidos com a exposição de 929 células do clone NCTC ao extrato obtido de uma amostra da membrana mantido em contato por 24 h em um meio de cultura MEM (minimum Eagle's medium, Sigma Co, São Paulo, Brasil) na temperatura de 37 °C. O efeito citotóxico foi avaliado usando o método de ganho de vermelho neutro. As células foram mantidas em MEM contendo 10% de soro bovino fetal (soro amplamente empregado na cultura de células eucariontes) e 1% de aminoácidos não essenciais (MEM – FFCs) em uma incubadora umidificada na presença de 5% de CO<sub>2</sub> a 37 °C. As células, na concentração de 2,5 x 10<sup>5</sup> células/mL, foram semeadas em uma microplaca com 96 poços e foram incubadas em uma estufa umidificada na presença de CO<sub>2</sub> por 24 h a 37 °C. Após esse período, o meio foi descartado e substituído por 0,2 mL do extrato diluído (50, 25, 12,5, 6,25%). O controle da cultura celular foi substituído com MEM-FCS. No mesmo ensaio as amostras do controle positivo (0,02% Fenol solução) e o controle negativo (estanho não tóxico estabilizado com cloreto de polivinila) foram executados. As amostras e os controles foram testados em triplicata. A placa foi incubada novamente por 24 h nas mesmas condições. Após o período de incubação, o meio e os extratos foram descartados e substituídos por 0,2 mL de solução de vermelho neutro (50 µg/mL) diluído 1:100 em MEM-FCS. Após a incubação a 37 °C por 3 h, o corante foi descartado e as microplacas foram lavadas por duas vezes com solução salina tamponada de fosfato. As células foram lavadas com uma solução 1% de cloreto de cálcio e 0,5% de formaldeído. A ruptura das células e a liberação do vermelho neutro foi obtida por adição de 0,2 mL/poço de solução de extração contendo 50% de etanol em 1% ácido acético. A absorbância foi lida em um espectrofotômetro para microplacas Organon no comprimento de onda de 540 nm. A densidade óptica média foi calculada após a subtração do branco.

**Tabela 1.** Teor dos componentes majoritários dos resíduos agroindustriais brutos e deslignificados

Resíduos	Lignina (%)	Hemicelulose A (%)	Hemicelulose B (%)	Celulose (%)
Bagaço de cana-de-açúcar (Bruto) <sup>14</sup>	23,0 ± 1,0	21,0 ± 1,0	9,0 ± 1,0	50,0 ± 2,0
Bagaço de cana-de-açúcar (Deslignificado)	0,41 ± 0,01	8,0 ± 1,2	5,2 ± 0,9	88,1 ± 2,0
Palha de Milho (Bruto) <sup>15</sup>	19,0 ± 2,1	29,4 ± 1,3	10,5 ± 1,2	32,3 ± 2,0
Palha de Milho (Deslignificado)	2,0 ± 0,2	4,4 ± 1,0	3,5 ± 1,0	92,4 ± 2,0
Casca de Soja (Bruto)	7,4 ± 0,5	12,4 ± 1,0	27,1 ± 1,2	42,7 ± 0,9
Casca de Soja (Deslignificado)	1,4 ± 0,1	2,1 ± 0,3	11,1 ± 1,6	84,3 ± 1,9

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram feitas análises das superfícies e fraturas das membranas no Departamento de Química da Universidade Estadual Paulista. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura modelo FEG-MEV JSM 6330F. A fratura foi obtida por quebra em nitrogênio líquido. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Teor de polissacarídeos e lignina

Os valores dos teores de polissacarídeos e lignina dos resíduos agroindustriais brutos e deslignificados estão apresentados na Tabela 1.

Ao observar os dados na Tabela 1, verifica-se que a soma dos teores dos polissacarídeos e lignina são diferentes de 100% (m/m). Essa discrepância é justificada pelo fato dos experimentos de quantificação serem realizados separadamente e a partir de amostras diferentes. Ainda algumas das fontes lignocelulósicas avaliadas como, por exemplo, a palha de milho, têm elevada porcentagem de extrativos, cerca de 28,0% e, devido a este aspecto, a porcentagem é menor que 100%, o mesmo aspecto deve ser válido para a casca de soja. Além disso, os valores dos desvios-padrões devem ser considerados.

Para todos os resíduos agroindustriais foi observada uma redução do teor de lignina com o tratamento das amostras. Entretanto, o teor de lignina remanescente nos materiais deslignificados é diferente para cada fonte lignocelulósica empregada. Uma possível explicação para as diferenças encontradas está relacionada à estrutura química da lignina que difere de acordo com a matéria-prima empregada. A estrutura química da lignina apresenta diferentes proporções de unidades monoméricas: guaiacila, G; siringila, S e p-hidroxifenila, H dependendo do tipo de fonte lignocelulósica, por exemplo, a lignina da madeira de eucalipto tem sua estrutura geralmente formada pelas unidades siringila e guaiacila (lignina S-G). A lignina de gramíneas, em geral, possui em sua composição três tipos de unidades monoméricas: p-hidroxifenila, guaiacila e siringila (lignina H-G-S). A estrutura química da lignina é um parâmetro importante na indústria de polpa celulósica, uma vez que a reatividade dos monômeros influencia o desempenho do processo de deslignificação, sendo a unidade siringila a mais reativa entre os monômeros. Parâmetros do processo de deslignificação, como a cinética de reação, o consumo dos reagentes, o rendimento da polpa produzida, estão relacionados ao tipo de lignina que será removida.<sup>16,17</sup>

A remoção da hemicelulose das amostras foi menos eficiente que a remoção da lignina. O teor de hemicelulose na polpa celulósica depende do quão eficiente é o processo de deslignificação em extraí-las e reprecipita-las.<sup>18</sup> Em virtude da estrutura complexa das fibras vegetais e da integração das estruturas poliméricas em nível

de macromoléculas individuais, existem muitas dificuldades na separação dos constituintes minoritários em frações discretas. Durante o processo de polpação, a hemicelulose, dependendo do processo empregado, é completa ou parcialmente degradada junto com a matriz de lignina. Esta é a razão primordial que limita a exploração das características químicas e estruturais da hemicelulose em trabalhos científicos e tecnológicos.<sup>19</sup>

Na indústria do papel, a presença da hemicelulose é importante para aumentar a coesão entre as fibras que funcionam como um elemento de ligação. Além disso, devido a sua elevada hidrofilicidade, as hemiceluloses atuam como plastificante, tornando mais flexível as fibras e mais processável o papel.<sup>18</sup>

Nas membranas, a presença das hemiceluloses pode ter efeitos vantajosos, como plastificante,<sup>20</sup> flexibilizando e melhorando a trabalhabilidade da membrana sem provocar efeitos adversos do ponto de vista da biocompatibilidade e citotoxicidade, uma vez que, devido a sua natureza biológica, estas macromoléculas vêm sendo utilizadas na confecção de biomateriais como o Veloderm®, que é uma película biológica natural para cicatrização de feridas.<sup>21</sup>

Em relação ao teor de celulose, após a deslignificação, a palha de milho é a fonte lignocelulósica que possui a maior porcentagem em relação às demais fontes.

### Massa molar média viscosimétrica

A seleção de polpas celulósicas para a produção de celulose regenerada é baseada em alguns parâmetros, como o tipo de polpa empregada e a massa molar média viscosimétrica, uma vez que estes parâmetros influenciam propriedades como a solubilidade das polpas celulósicas e a habilidade de formar filmes com boas propriedades mecânicas e boa estabilidade durante o manuseio.<sup>22</sup> Diante da necessidade de avaliar a potencialidade do uso destas fontes lignocelulósicas na produção de membranas celulose regenerada, um dos parâmetros avaliados é a massa molar média viscosimétrica cujos resultados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Massa molar média viscosimétrica obtida por viscosimetria capilar

Amostras	Massa molar viscosimétrica média (g mol <sup>-1</sup> )
Celulose do bagaço de cana-de-açúcar	110.080
Celulose da palha de milho	107.870
Celulose da casca de soja	79.989

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que as amostras de celulose extraídas do bagaço de cana-de-açúcar e da palha de milho apresentam aproximadamente a mesma massa molar média viscosimétrica, enquanto a celulose extraída da casca de soja apresenta um valor cerca de 30% inferior. As diferenças encontradas podem possivelmente estar relacionadas ao tipo de resíduo agroindustrial

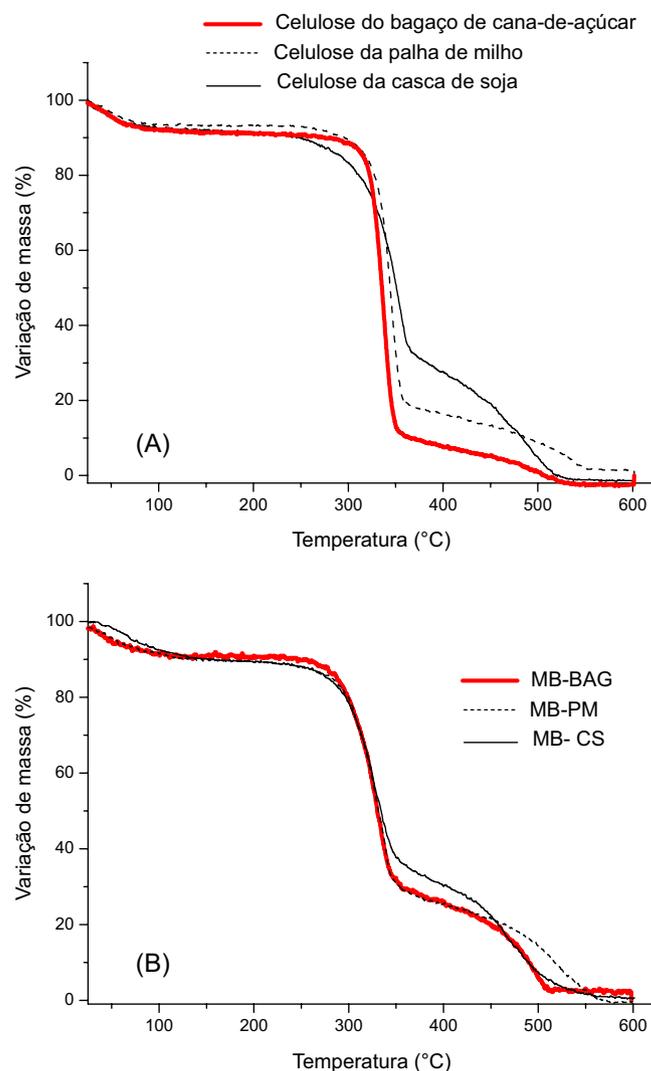
utilizado, uma vez que o mesmo processo de deslignificação foi empregado em todos os casos. A composição da lignina e da hemicelulose nos resíduos agroindustriais influencia o desempenho das reações de deslignificação. O processo de polpação é baseado na remoção seletiva da lignina sem ataque significativo às fibras celulósicas, entretanto, dependendo das condições impostas durante o processo de deslignificação, pode ocorrer degradação das fibras celulósicas, o que pode levar a uma redução na massa molecular. O resultado obtido também pode estar relacionado à natureza das fibras celulósicas em cada uma destas fontes. A boa formação de filme ou da membrana está relacionada à qualidade do emaranhamento físico das cadeias poliméricas, sendo a massa molar do polímero uma propriedade importante neste processo. Este aspecto voltará ser discutido posteriormente.

### Análise termogravimétrica (TGA)

O efeito do aumento de temperatura sobre a estabilidade de materiais poliméricos é um processo que desperta interesse e é extensivamente estudado. Os polímeros, quando submetidos a um tratamento térmico, podem apresentar mudanças estruturais caracterizadas por ruptura de ligações químicas nas cadeias principais e laterais.<sup>22</sup> Neste sentido, a técnica permite caracterizar tanto a matéria-prima (celulose obtida dos resíduos agroindustriais) como os materiais produzidos a partir destes resíduos (membranas de celulose regenerada) considerando dois aspectos: as diferenças encontradas decorrentes do tipo de matéria-prima empregada e as diferenças observadas nas membranas de celulose regenerada produzidas. A Figura 1 apresenta as curvas térmicas da celulose obtida a partir dos três resíduos agroindustriais e das membranas de celulose regenerada obtidas.

O perfil das curvas térmicas observadas na Figura 1 é semelhante para todas as amostras de celulose dos resíduos agroindustriais: observa-se um primeiro evento térmico atribuído à evaporação da água adsorvida na estrutura da celulose, no qual ocorre uma perda de massa entre 8 e 10% em aproximadamente 100 °C. O segundo evento térmico tem seu início em temperaturas diferentes de acordo com o tipo de biomassa avaliada, sendo que a menor estabilidade térmica foi observada para a celulose da casca de soja, para a qual o processo de decomposição térmica se inicia próximo a 238 °C, sendo finalizado em 365 °C com uma perda de massa de 57,0%. A celulose da palha de milho e do bagaço de cana-de-açúcar tem praticamente a mesma estabilidade térmica, sendo o processo de decomposição térmica iniciado em cerca de 295 °C e finalizado em 358 °C com uma perda de massa de 79,6% para a celulose do bagaço de cana e 70,7% para a celulose da palha de milho. As diferenças observadas nas curvas térmicas, particularmente comparando a celulose da casca de soja e as celuloses do bagaço de cana-de-açúcar e da palha de milho, podem estar relacionadas a diferença de massa molecular entre as celuloses obtidas, materiais que apresentam menor valor de massa molecular tendem a se degradar mais facilmente.<sup>24</sup> Ainda, a celulose da casca de soja apresenta elevado teor de hemicelulose B que ficou retido e contribuiu provavelmente para o menor valor de temperatura de decomposição, uma vez que a hemicelulose é o componente mais reativo da biomassa e se decompõe no intervalo de temperatura de 225 a 325 °C, levando à formação de furfural e derivados de furanos, entre outros produtos de decomposição.<sup>23,24</sup> No último estágio o material sofre uma decomposição pirolítica completa.

Para as membranas o mesmo comportamento das curvas térmicas foi observado, no entanto, apresentando uma redução de estabilidade térmica quando comparado aos materiais originais. As mudanças, no entanto, não são significativas para inviabilizar o uso dos materiais. Embora todas as membranas tenham sido produzidas a partir da celulose dos resíduos agroindustriais avaliados, observa-se que praticamente



**Figura 1.** TGA da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho e casca de soja (A) e TGA das membranas de celulose regenerada, MB-BAG, MB-PM e MB-CS (B)

não existem diferenças de estabilidade térmica nas membranas. A mudança observada para todas as membranas está relacionada ao processo de regeneração da membrana, que ocorre inicialmente com a mercerização, que leva a uma redução do índice de cristalinidade da amostra em meio alcalino devido ao inchamento das fibras e mudança da cela unitária de I para II, sendo que em meio ácido ocorre a posterior reestruturação da membrana (regeneração da membrana). O processo de preparação da membrana neste caso é a força motriz que leva as amostras a terem o mesmo comportamento térmico.

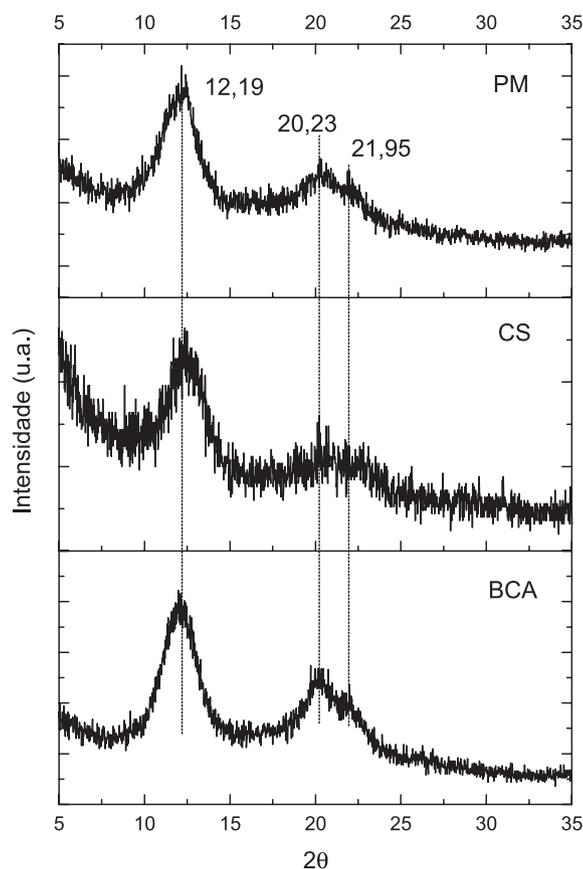
A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X para as membranas de celulose regenerada.

Os picos de difração para a celulose nativa (celulose I) aparecem em  $2\theta = 14.67^\circ$ ,  $16.39^\circ$  e  $22.53^\circ$  para os planos (110),  $(\bar{1}\bar{1}0)$  e (200). Para as amostras de celulose regenerada e celulose II os picos de difração aparecem geralmente em  $2\theta = 12.1^\circ$ ,  $19.8^\circ$  e  $22.0^\circ$  para (110), (110) e (200) (Duchemin *et al.*).<sup>25</sup>

As membranas preparadas neste trabalho apresentam os valores de  $2\theta$  em  $12,19^\circ$ ,  $20,23^\circ$  e  $21,95^\circ$  para os planos (110), (110) e (200), sendo compatível com o esperado para a celulose regenerada.

### Espectroscopia de absorção atômica

As membranas produzidas a partir da regeneração da celulose



**Figura 2.** Difrátogramas de Raios-X das membranas de celulose regenerada obtidas a partir da celulose extraída da Palha de Milho (PM), da Casca de Soja (CS) e do Bagaço de cana-de-açúcar (BCA)

dissolvida em CUEN (hidróxido de bis (etilendiamino) cobre (II)), podem reter íons cobre (II) em sua estrutura, mesmo após o processo de regeneração da membrana em meio ácido. Dependendo do tipo de aplicação das membranas estudadas o elevado teor de íons cobre será indesejado e deverá ser monitorado, como no caso de membranas para uso na terapia de hemodiálise. Considerando este aspecto, as membranas foram avaliadas quanto ao teor de íons cobre. Os resultados estão resumidos na Tabela 3.

**Tabela 3.** Teor de íons Cu(II) presentes nas membranas

Amostras	Teor de Cobre (II) (%)
MCR – Bag <sup>7</sup>	0,4468
MCR – Bag <sup>8</sup>	0,3634
MB-BAG	0,0253
MB-CS	0,0255
MB-PM	0,0268
Cuprofane Comercial <sup>5</sup>	0,0130

Os valores obtidos mostram que a porcentagem de íons Cu (II) retido nas membranas independe da fonte de celulose empregada. No entanto, a retenção destes íons depende do processo de deslignificação do material e do processamento das membranas.

Em trabalhos anteriores, a alteração do processo de deslignificação dos resíduos agroindustriais, no qual se dobrou o tempo de refluxo com solução ácido nítrico/etanol, a fim de reduzir o teor de lignina e hemicelulose, levou a uma redução do teor de íons cobre (II) de 0,4468%<sup>7</sup> para 0,3634%<sup>8</sup>.

No presente trabalho, o processo de deslignificação também foi modificado. São realizados três refluxos sucessivos com solução de

ácido nítrico/etanol e, posteriormente, um tratamento com solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>. Essa alteração no procedimento reduziu ainda mais o teor de lignina residual em aproximadamente dez vezes.

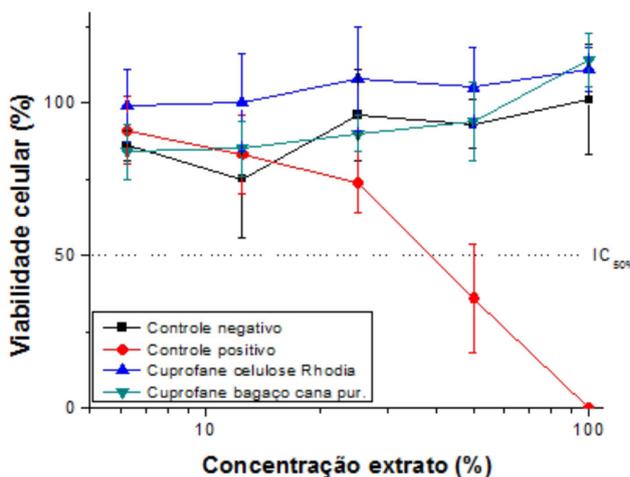
Quanto ao processamento das membranas, também ocorreram alterações. Removeu-se a etapa em meio alcalino, observada em trabalhos anteriores<sup>7,8</sup> e aumentou-se o tempo no banho ácido, que contribui para a remoção dos íons cobre (II) da estrutura das membranas com maior eficiência.

As modificações do método de deslignificação e do processamento das membranas levaram a uma diminuição acentuada no teor de íons cobre II em cerca de 15 vezes. Esses resultados mostram que a presença de lignina contribui para a retenção de íons cobre (II), o que ocorre devido ao complexo formado entre a macromolécula e o íon.

Destaca-se que as membranas atuais apresentam valores de teor de íons cobre (II) apenas 2 vezes superior ao valor encontrado na literatura para membranas comerciais.<sup>9</sup>

### Ensaio de citotoxicidade

Nos ensaios de citotoxicidade as membranas foram colocadas diretamente em contato com uma cultura de células de mamíferos. Foram observadas alterações celulares por meio de diversos mecanismos, sendo que um deles consiste na incorporação de corantes vitais, como o realizado neste trabalho. O corante é solúvel em água e atravessa a membrana celular concentrando-se nos lisossomos. Danos causados à membrana celular devido à presença de substâncias tóxicas resultam na diminuição da adsorção do corante pela célula. Neste caso, células vivas podem ser distinguidas de células mortas pela intensidade da cor do meio de cultura.<sup>26,27</sup> O resultado do ensaio de viabilidade celular em função da concentração do extrato produzido é observado na Figura 3.



**Figura 3.** Gráfico da porcentagem da viabilidade celular em função da concentração da amostra

A partir da Figura 3, observa-se que a viabilidade celular não sofre diminuição significativa com o aumento da concentração da amostra. Isso mostra que tanto o material padrão (MB-ROD) como a membrana produzida a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar (MB-BAG) não apresentam reações adversas às culturas celulares, o que indica que as membranas produzidas a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar não apresentam comportamento citotóxico. O teste foi realizado apenas para as membranas de celulose do bagaço de cana-de-açúcar porque as demais seguem o mesmo perfil, devido à semelhante composição química e a serem submetidas ao mesmo processo de deslignificação.

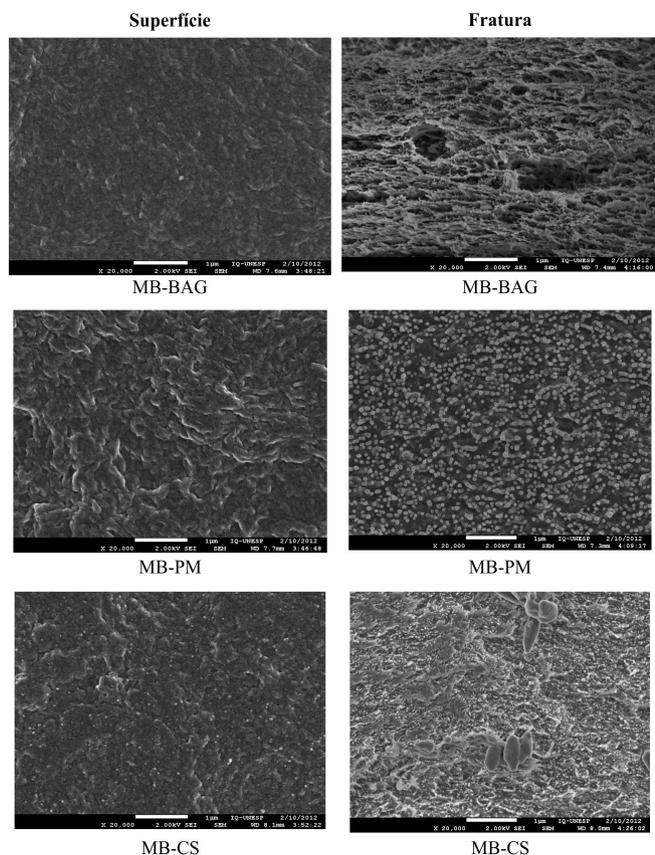


Figura 4. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das membranas

### Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das membranas exerce papel relevante na sua aplicabilidade, o que torna necessária a sua investigação. As microscopias da superfície e fratura das membranas produzidas são observadas na Figura 4.

As micrografias da superfície das membranas apresentam morfologia dependente do tipo de fonte lignocelulósica, embora tenham sido processadas da mesma forma. No corte transversal, observam-se algumas diferenças estruturais. Nas membranas produzidas a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar e da palha de milho são observados poros dispersos de forma não uniforme. Este aspecto não é observado na membrana produzida a partir da casca de soja, que apresenta uma estrutura mais densa.

A preparação das membranas foi realizada a partir da dissolução da celulose em Hidróxido de bis (etilendiamino) cobre (II) e, depois de espalhadas em placa de vidro, o solvente evaporou livremente. Apesar da evaporação livre do solvente, as membranas apresentam um aspecto poroso, devido à baixa taxa de evaporação do mesmo. O maior tempo de permanência do solvente facilita a formação de poros. Entretanto, a membrana da casca de soja apresenta estrutura menos porosa, que pode ser explicada devido à presença de hemicelulose reprecipitada durante a regeneração da membrana, visto que esta fonte lignocelulósica apresenta o maior teor de hemicelulose.

A hemicelulose apresenta uma estrutura complexa<sup>19</sup> e, como citado anteriormente, contribui para a coesão entre as fibras e atua como plastificante.<sup>17</sup> Devido a esse comportamento, provavelmente a hemicelulose B colabora para o maior empacotamento, aumentando a coesão entre as cadeias celulósicas e diminuindo a ocorrência de formação de poros.

### Medidas de transporte

#### Fluxo de vapor de água pela técnica do copo de Payne

A morfologia das membranas é um fator importante nas propriedades de transporte. Um dos testes utilizados para verificar essa influência é o fluxo de vapor de água, o qual avalia a passagem de vapor de água através das membranas. O fluxo é um indicativo da presença de canais ou poros por onde a água é transferida para a superfície da membrana por evaporação.<sup>28</sup> A Tabela 4 apresenta o fluxo de vapor de água para as membranas produzidas a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, da palha de milho e da casca de soja.

Tabela 4. Valores de fluxo de vapor de água das membranas pelo método do copo de Payne

Material	Fluxo de vapor de água (g s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> μm)
Membrana bagaço de cana-de-açúcar	1,21 x 10 <sup>-4</sup>
Membrana palha de milho	1,09 x 10 <sup>-4</sup>
Membrana casca de soja	0,44 x 10 <sup>-4</sup>

Os valores obtidos, apresentados na Tabela 4, mostram que as membranas do bagaço da cana-de-açúcar e da palha de milho apresentam os maiores valores de fluxo de vapor de água e a membrana da casca de soja, o menor. Este resultado pode estar relacionado à morfologia da membrana e sua relação com as diferenças entre as fontes utilizadas.

Como visto na Figura 3, as membranas produzidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar e da palha de milho possuem uma estrutura porosa, e a presença desses poros favorece a passagem do vapor de água pela membrana. Já a membrana produzida a partir da casca de soja apresenta uma estrutura com maior empacotamento das cadeias poliméricas e sem poros, o que justifica o menor valor de fluxo apresentado.

Além disso, o maior teor de hemicelulose B pode dificultar a passagem do fluxo de água, visto que na literatura há trabalhos que relatam o uso de um material derivado da hemicelulose com potencialidade para a produção de filmes com capacidade de barreira em relação ao oxigênio.<sup>29</sup>

#### Difusão de íons através das membranas

Todas as membranas foram avaliadas quanto ao seu desempenho em experimentos de difusão de íons por diálise. A concentração de eletrólito que atravessa a membrana foi obtida por uma curva de calibração da solução de KCl. A partir da inclinação de uma curva de concentração versus tempo e o volume dos compartimentos, pode-se calcular o fluxo através da membrana (J) e, então, o coeficiente de permeabilidade (P).<sup>30</sup> A Tabela 5 mostra os valores do fluxo, coeficiente de permeabilidade e coeficiente de difusão calculados para as membranas de celulose regenerada.

Tabela 5. Parâmetros de caracterização calculados para as membranas de materiais lignocelulósicos

Material	J (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> )	P (cm s <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
Membrana do bagaço de cana	3,11 x 10 <sup>-4</sup>	6,22 x 10 <sup>-4</sup>	3,80 x 10 <sup>-6</sup>
Membrana da palha de milho	3,12 x 10 <sup>-4</sup>	6,24 x 10 <sup>-4</sup>	1,96 x 10 <sup>-6</sup>
Membrana da casca de soja	2,45 x 10 <sup>-4</sup>	4,89 x 10 <sup>-4</sup>	0,89 x 10 <sup>-6</sup>

Por meio dessa técnica é possível saber o comportamento da membrana com relação à passagem de íons, o fluxo através da membrana (J). A membrana que apresentou maior difusividade foi a membrana da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, seguida da membrana produzida a partir da palha de milho e da casca de soja, respectivamente.

Esses valores corroboram os resultados anteriores de fluxo de vapor de água, uma vez que a membrana de casca de soja, novamente, apresenta menor permeabilidade. Nesse experimento, o maior teor de hemicelulose dificulta a passagem dos íons pela membrana, pois a estrutura densa e o empacotamento das cadeias poliméricas diminuem a mobilidade dos íons nas membranas, o que contribui para uma redução no coeficiente de difusão.

## CONCLUSÃO

Os resíduos agroindustriais, bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho e casca de soja mostraram elevado teor de celulose após o processo de deslignificação. Esse resultado viabiliza o uso de tais resíduos como fontes alternativas de celulose. As membranas produzidas pelo método cupramônio apresentaram boa estabilidade térmica, com influência dos valores de massa molecular. Houve uma redução de aproximadamente 15 vezes do teor de cobre (II) em relação a trabalhos anteriores, o que mostra a eficiência das modificações realizadas nos procedimentos. As microscopias das membranas mostraram que a presença de hemicelulose residual exerce influência na estrutura das membranas. Os resultados de fluxo de vapor de água e difusão de íons demonstraram a capacidade de permeação das membranas. Além disso, as membranas não apresentam citotoxicidade. Portanto, os materiais estudados apresentam potencialidade no emprego como matéria-prima alternativa na produção de novos materiais, particularmente aqueles que poderão ser empregados na área médica.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES por disponibilizar o portal de periódicos [www.periodicos.capes.gov.br](http://www.periodicos.capes.gov.br) e pelo Programa de Apoio a Pós-Graduação (PROAP). Ribeiro e Vieira agradecem à CAPES pelas bolsas de doutorado e pós-doutorado, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

- Moura, J. M. L. N.; Ribeiro, A. P. B.; Grimaldi, R.; Gonçalves, L. A. G.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 965.
- Mulder, M.; *Basic Principles of membranes technology*, 2<sup>nd</sup> ed., Edition Academic Publishers: Netherlands, 1997.
- Habert, A. C.; Borges, C. P.; Nobrega, R.; *Processos de separação por membranas*, 1<sup>st</sup> ed., E-papers: Rio de Janeiro, 2006.
- Klein, E.; Smith, J. K.; Holland, F. F. Em *Polymer Science and Technology V6-Permeability of Plastic Films and Coatings to gases, vapors and liquids*; Holpfenberg, H. B., eds.; Plenum Press: New York, 1974.
- Mark, J. E.; *Polymer Handbook*, Oxford University Press, 1999.
- Zavastin, D.; Cretescu I.; Bezdadea, M.; Bourcean, M.; Dragan; M.; Lisa, G.; Mangalagiu, I.; Vasic, V.; Savic, J.; *Colloids Surf., A* **2010**, *370*, 120.
- Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M. N.; *J. Membr. Sci.* **1993**, *82*, 43.
- Rodrigues Filho, G.; Leal, D. A.; Peres, D. S.; Ruggiero, R.; *J. Membr. Sci.* **1996**, *111*, 143.
- Morgan, C. J.; Gelfand, M.; Atreya, C.; Miranker, A. D.; *J. Mol. Biol.* **2001**, *309*, 339.
- Rodrigues Filho, G.; Ribeiro, S. D.; Meireles, C. S.; Silva, L. G.; Ruggiero, R.; Ferreira Júnior, M. F.; Cerqueira, D. A.; Assunção, R. M. N.; Zeni, M.; Poletto, P.; *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33*, 566.
- Vieira, R. G. P.; Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M. N.; Meireles, C. S.; Vieira, J. G.; Oliveira, G. S.; *Carbohydr. Polym.* **2007**, *67*, 182.
- Meireles, C. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2011.
- Meireles, C. S.; Rodrigues Filho, G.; Ferreira Jr, M. F.; Cerqueira, D. A.; Assunção, R. M. N.; Ribeiro, E. A.; Poletto, P.; Zeni, M.; *Carbohydr. Polym.* **2010**, *80*, 954.
- Ribeiro, S. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2012.
- Ribeiro, E. A. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2013.
- Sarkanen, K. V.; Hergert, H. L. Em *Lignins-occurrence, formation, structure and reaction*; Sarkanen, K. V.; Ludwig, C. H., eds.; John Wiley: New York, 1971, cap. 2.
- Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R. A.; Silva, V. L.; Colodette, J. L.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 2035.
- [http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT03\\_fibras.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/PT03_fibras.pdf), acessada em Junho de 2014.
- Silva, R.; Haraguchi, S. K.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 661.
- Shaikh, H. M.; Pandare, K. V.; Nair, G.; Varma, A. J.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *76*, 23.
- Oliveira, M. P.; *Dissertação de Mestrado*. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.
- Strunk, P.; Lindgren, Å.; Agneno, R.; *Cellul. Chem. Technol.* **2012**, *46*, 559.
- Gómez, E. O.; Rocha, J. D.; Pérez, J. M.; Pérez, L. E. B. Em *Biomassa para energia*; Cortez, L. A. B.; Lora, E. E. S.; Gómez, E. O., eds.; Editora da Unicamp: Campinas, 2008, cap. 10.
- Dermibas, A.; *Energy Convers. Manage.* **2000**, *41*, 633.
- Duchemin, B. J. C.; Mathew, A. P.; Oksman, K.; *Composites Part A* **2009**, *40*, 2031.
- Rogero, S. O.; Malmonge, S. M.; Lugão, A. B.; Ikeda, T. I.; Miyamaru, L.; Cruz, A. S.; *Artif. Organs* **2003**, *27*, 424.
- Amaral, M. B.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade de São Paulo, Brasil, 2006.
- Oliveira, J. M.; Mei, L. H.; Mei, I.; *Polim.: Cienc. Tecnol.* **2009**, *19*, 22.
- Hartman, J.; Albertsson, A.-C.; Sjoberg, J.; *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1983.
- Murata, T.; Lee, M.-S.; Tanioka, A.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *220*, 250.