



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química**

Síntese, caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem da palha de milho em processo de ultrafiltração.

Elaine Angélica Mundim Ribeiro

**Uberlândia - MG
Fevereiro/2013**

Elaine Angélica Mundim Ribeiro

Síntese, caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem da palha de milho em processo de ultrafiltração.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho
Co-orientadora: Profª. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Uberlândia - MG
Fevereiro/2013



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÉMICO, NÚMERO 166/COPGQ.

DATA: 28/02/2013

DISCENTE: Elaine Angélica Mundim Ribeiro

MATRÍCULA: 11112QMI005

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose a partir
da reciclagem da palha de milho.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-química de Macromoléculas e Coloides

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Reciclagem de polímeros a partir de resíduos industriais e
urbanos.

Às quatorze horas do dia vinte e oito de fevereiro do ano de dois mil e treze, no Auditório 5R-C
do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores
Doutores Luiz Di Souza, da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, Rodrigo Alejandro
Abarza Muñoz, do Instituto de Química da UFU e Guímes Rodrigues Filho, professor(a)
orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa
apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e
discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma
Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à)
candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em
ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de
arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição,
desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os
conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título
do trabalho será Síntese, caracterização e aplicação de
membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem
de milho de milho em processos de cultivo.
Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do
estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As
correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30
dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 14 horas e 39
minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca
Examinadora.

Prof. Dr. Luiz Di Souza – UERN

Prof. Dr. Rodrigo A. A. Muñoz – IQUFU

19/02/11
Orientador(a): Prof. Dr. Guímes Rodrigues Filho – IQUFU

Agradecimentos

- A Deus por iluminar meu caminho e me dar forças.
- Em especial aos meus pais, Romualdo e Luzia, as minhas irmãs Poliana e Fabiane e cunhados Gilberto e Ernane pelo carinho, pelo incentivo e todo o apoio;
- Ao meu namorado, Eduardo, pelo carinho, companheirismo, incentivo e paciência.
- À toda minha família por sempre ter acreditado em mim e me apoiado na luta pela realização dos meus ideais;
- Ao Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho pela orientação, amizade e oportunidade de realização deste trabalho;
- À Professora Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção pela amizade, dedicação, paciência e apoio nas discussões;
- À Professora Dra. Mara Zeni Andrade da Universidade de Caxias do Sul, pela oportunidade, por toda a atenção e carinho durante o estágio técnico.
- Aos amigos do Grupo de Reciclagem de Polímeros e demais Laboratórios, Julia, Joyce, Carla, Sabrina, Leandro, Ingrid, Fernanda; por todo o companheirismo, por tantos momentos alegres juntos e pela contribuição na realização deste trabalho.
- Aos novos amigos de Caxias do Sul, por toda atenção e carinho durante meu estágio técnico; Joce, Francine, Guilherme, Patrícia, Sônia, Juliane e Fernanda.
- A todos os amigos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.
- A todos os técnicos dos laboratórios, em especial Aníbal, Moacir, Buiatte, Ivan, Ildo, André e Edmar por toda ajuda proporcionada
- Aos professores do Instituto de Química por todo o apoio e companheirismo;
- A CAPES pela bolsa, verba PROAP e disponibilização do Portal de Periódicos.

Índice

Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas	vii
Lista de símbolos e abreviaturas	viii
Publicações oriundas deste trabalho	x
Resumo	xi
Abstract	xii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Cultivo do milho	1
1.2 Celulose.....	2
1.3 Hemicelulose	6
1.4 Lignina	7
1.5 Acetato de celulose	8
1.6 Processo de separação por membranas	10
1.6.1 Processo de Ultrafiltração	12
1.7 Membranas para processo de separação	13
1.8 Inversão de fase	14
1.9 Membranas de triacetato de celulose e diacetato de celulose	17
Objetivos	19
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
2.1 Caracterização da palha de milho	20
2.1.1 Lignina Klason.....	20
2.1.2 Lignina solúvel	20
2.1.3 Obtenção da holocelulose.....	21
2.1.4 Obtenção da Hemicelulose A, Hemicelulose B e Celulose.....	21
2.1.5 Deslignificação da palha de milho	22

2.2 Produção e caracterização dos acetatos de celulose	23
2.2.1 Acetilação	23
2.2.1.1 Triacetato de celulose	23
2.2.1.2 Diacetato de celulose	23
2.2.1.3 Diacetato de celulose comercial	23
2.2.2 Determinação do grau de substituição	24
2.2.3 Espectroscopia no Infravermelho	24
2.2.4 Determinação da Massa molecular média viscosimétrica	24
2.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	26
2.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	26
2.2.7 Difração de Raio-X	27
2.3 Produção e caracterização das membranas	27
2.3.1 Produção de membranas de acetato de celulose	27
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
2.3.3 Compactação das membranas e Fluxo de água pura (FAP)	28
2.3.4 Rejeição de proteínas e determinação do ponto de corte molar (MWCO-Molecular Weight Cut-Off)	28
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
3.1 Caracterização da palha de milho	30
3.1.1 Teores de Lignina e polissacarídeos	30
3.1.2 Análise por espectroscopia de infravermelho	32
3.2 Produção e caracterização do acetato de celulose	35
3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho	35
3.2.2 Determinação do grau de substituição do acetato de celulose	36
3.2.3 Determinação da massa molecular média viscosimétrica (M _v) do acetato de celulose	37
3.2.4 Difração de Raio-X	37
3.3 Caracterização das membranas produzidas	39

3.3.1 Produção de membranas de acetato de celulose puras	39
3.3.2 Análises Térmicas: DSC e TGA	40
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
3.3.4 Fluxo de água pura (FAP) e compactação da membrana	48
3.3.5 Rejeição de proteínas e ponto de corte molar (MWCO – Molecular Weight Cut-Off)	49
4. CONCLUSÃO	52
5. PRÓXIMAS ETAPAS	53
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁRICAS	54

Índice de Figuras

Figura 1: Representação da cadeia linear de celulose	2
Figura 2: Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares (A) e intramoleculares (B) na estrutura da celulose	3
Figura 3: Esquema da formação da parede celular.....	4
Figura 4: Representação da estrutura da celulose I (nativa) e celulose II (mercerizada) 5	
Figura 5: Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses	6
Figura 6: Unidades precursoras da lignina	7
Figura 7: Fórmula estrutural do acetato de celulose	8
Figura 8: Mecanismo proposto para reação de acetilação do acetato de celulose	9
Figura 9: Representação esquemática do processo de separação por membranas	10
Figura 10: Esquema da morfologia da secção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas	14
Figura 11: Esquema dos processos envolvidos na formação de membranas por inversão de fase	15
Figura 12: Representação esquemática do método de inversão de fase pela técnica de imersão-precipitação e a transferência de massa entre a solução polimérica interface filme/banho (J_S é o fluxo do solvente e J_{NS} é o fluxo de não-solvente)	16
Figura 13: Esquema do viscosímetro de Ostwald	25
Figura 14: Esquema do sistema utilizado para os ensaios de UF	29
Figura 15: Degradção oxidativa das unidades fenólicas da lignina com dióxido de cloro	31

Figura 16: Espectro de Infravermelho para a palha de milho bruta e purificada (A) e com destaque para as regiões de 750 a 1775 cm ⁻¹ (B)	33
Figura 17: Aspecto físico da palha de milho: A) PM bruta e B) PM purificada	34
Figura 18: Espectro de infravermelho para a palha purificada e os acetatos produzidos a partir da PM	35
Figura 19: Acetatos de celulose obtidos da palha de milho (DAC-PM e TAC-PM) e comercial (DAC-Rhodia)	36
Figura 20: Representação do mecanismo de saponificação do acetato de celulose	36
Figura 21: Difratograma de raio-X: (A) AC na forma de pó e (B) membranas produzidas	38
Figura 22: Termogramas de DSC (A), TGA (B) e DTG (C) para as amostras de AC na forma de pó	40
Figura 23: Termogramas de DSC (A), TGA (B) e DTG (C) para as membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho	42
Figura 24: Termograma típico de DSC, na segunda varredura, para as membranas produzidas	43
Figura 25: MEV das superfícies em contato com o substrato e com o ar para as membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho (1000x)	45
Figura 26: MEV do corte transversal das membranas (1000x), com destaque para a camada superior formada “pele” (3000x) para as membranas (A) M-TAC, (B) M-TAC/DAC e (C) M-TAC/DAC-Rho	46
Figura 27: Aspecto físico das membranas, M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho	48

Figura 28: Compactação das membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho	49
Figura 29: Ensaio de ultrafiltração das membranas de M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho	50

Índice de Tabelas

Tabela 1: Características dos Processos de Separação com Membranas	11
Tabela 2: Proporções (%) utilizadas no preparo das membranas	27
Tabela 3: Composição química da palha de milho em porcentagem	30
Tabela 4: Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para a palha antes e depois da purificação	33
Tabela 5: Atribuições das principais bandas no FTIR do acetato de celulose	35
Tabela 6: Entalpias (segunda varredura) de fusão e cristalização para as membranas M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho.....	44
Tabela 7: Valores do fluxo de permeado de proteína para as membranas de AC	51

Lista de Símbolos e abreviaturas

A – área da membrana

a – Parâmetro do solvente utilizado em viscosimetria

AC – Acetato de celulose

AO – Albumina de ovo

C_f – Concentração da alimentação

C_p – Concentração do permeado

DAC – Diacetato de celulose

DAC-Rho – Diacetato de celulose – Rhodia

DRX – Difração de Raios-X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FAP – Fluxo de água pura

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

%GA – Porcentagem de grupos acetila

GS – Grau de Substituição

ΔH_c – Entalpia de cristalização

ΔH_f – Entalpia de fusão

IF – inversão de fase

J_p – Fluxo permeado

K – Parâmetro do solvente utilizado em viscosimetria

kDa – Quilo Dalton

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

M-DAC – Membrana de diacetato de celulose

M-DAC-Rho – Membrana de diacetato de celulose da Rhodia

MF – Microfiltração

M-TAC – Membrana de Triacetato de celulose

M-TAC/DAC – Membrana de triacetato de celulose e diacetato de celulose

M-TAC/DAC-Rho – Membrana de triacetato de celulose e diacetato de celulose

Rhodia

\bar{M}_v – Massa Molecular Média Viscosimétrica

MWCO – Molecular Weight Cut-Off

OI- Osmose inversa

PM – Palha de milho

PEG – Polietilenoglicol

PSM – Processo de separação por membranas

%RP – Percentual de rejeição de proteína

TAC – Triacetato de celulose

TAC II – Triacetato de celulose II

TGA – Análise Termogravimétrica

UF – Ultrafiltração

V_p – Volume permeado

η_r – Viscosidade relativa

η_s – Viscosidade específica

$[\eta]$ – Viscosidade intrínseca

Publicações oriundas deste trabalho

1 - Síntese e caracterização do acetato de celulose para produção de membranas a partir da palha de milho. Trabalho apresentado na forma de poster no 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 16 a 20 de Outubro (2011) – Campos do Jordão – SP.

2- Caracterização de membranas de acetato de celulose assimétricas produzidas a partir do aproveitamento do resíduo da palha de milho para uso em ultrafiltração. Artigo submetido à Química Nova (2013).

Resumo

Neste trabalho a palha de milho (PM) foi utilizada como fonte alternativa de celulose para produção de acetato de celulose (AC) visando, além da produção de membranas assimétricas, o estudo de suas características morfológicas e propriedades de transporte. A PM foi previamente purificada e caracterizada de acordo com seus teores de celulose, hemicelulose e lignina. A celulose da palha de milho foi acetilada e se obteve dois tipos de AC com graus de acetilações diferentes. Estes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, calorimetria diferencial exploratória (DSC), termogravimetria (TGA), difratometria de Raio-X, determinação do grau de substituição por via química e por massa molecular viscosimétrica. Os ACs da palha de milho obtidos apresentaram um grau de substituição de 2,78 e 2,49, sendo, portanto, caracterizados como triacetato de celulose e diacetato de celulose, respectivamente. As propriedades dos ACs produzidos a partir da PM foram comparados com o AC comercial (Rhodia) na forma de membranas. Estas membranas foram preparadas utilizando um sistema AC/dioxano/acetona pelo método de inversão de fases, que levou à formação de membranas assimétricas. As membranas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difratometria de Raio-X, DSC e TGA. Entao, elas foram avaliadas quanto as suas propriedades de transporte de fluxo de água pura e ensaios de ultrafiltração (UF), que foram realizados a uma pressão de 100 KPa, e determinou assim sua rejeição a proteínas e ponto de corte molar. As micrografias mostraram diferentes morfologias nas superfícies bem como no suporte poroso, devido principalmente à diferença das massas moleculares viscosimétricas e o grau de substituição dos AC utilizados. Nos ensaios de UF as membranas produzidas a partir da mistura polimérica M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho apresentaram maior fluxo de água pura e valores para rejeição a proteínas maiores que 80% para a albumina de ovo (45 kDa). Assim, estas membranas mostram características mais adequadas do que aquela produzida sem a mistura para aplicações em processos de UF.

Palavras-chaves: Palha de milho, acetato de celulose, mistura polimérica e ultrafiltração

Abstract

In this study corn stover (CS) was used as an alternative source of cellulose for the production of cellulose acetate (CA) in order to produce asymmetric membranes and study their morphologic characteristics and transport properties. CS was previously purified and characterized according to its cellulose content, hemicellulose and lignin. The corn stover cellulose was acetylated and two types of CA with different acetylation degrees were obtained. They were characterized by infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), termogravimetric analysis (TGA), X-ray diffractometry, and determination of the degree of replacement by chemical route and viscosimetric molecular mass. The obtained corn stover CAs presented a substitution degree of 2.78 and 2.49, thus they were characterized as cellulose triacetate and diacetate, respectively. The properties of the ACs produced from CS were compared with the commercial CA (Rhodia) in the membrane form. These membranes were prepared using the CA/dioxane/acetone system by the inversion of phase method, which led to the formation of asymmetric membranes. The membranes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry, DSC and TGA. They were evaluated based on their transport properties by pure water flux and ultrafiltration (UF) trials, which were conducted under a pressure of 100 KPa. In addition, their protein rejection and molar point cut were determined. The micrographs showed different morphologies on the surface and in the porous support due to mainly a difference in the viscosimetric molecular mass and to the degree of substitution of AC used. At the UF trials, the membranes produced from M-TAC/DAC and M-TAC/DAC-Rho polymeric mixture presented pure water flux and protein rejection values higher than 80% for the egg albumin (45kDa). Therefore, these membranes show more adequate characteristics for application in UF processes than the ones produced without the mixture.

Keywords: corn stover, cellulose acetate, polymeric mixture, ultrafiltration.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Cultivo do milho

Consumido pelos povos americanos desde o ano 5 mil a.C., o milho (*Zea mays*) foi a alimentação básica de várias civilizações importantes ao longo dos séculos. Com a descoberta da América e as grandes navegações do século XVI, a cultura do milho se expandiu para outras partes do mundo. Hoje é cultivado e consumido em todos os continentes e sua produção só perde para a do trigo e do arroz. No Brasil, o cultivo do milho vem desde antes do descobrimento. Os índios, principalmente os guaranis, tinham o cereal como principal ingrediente de sua dieta. Com a chegada dos portugueses, o consumo aumentou e novos produtos à base de milho foram incorporados aos hábitos alimentares dos brasileiros (Aguiar, 2010).

O milho representa um produto estratégico para a segurança alimentar da população mundial sendo utilizado para a nutrição humana e alimentação animal, principalmente na avicultura, suinocultura e bovinocultura (de corte e de leite). Além dessas finalidades, o milho é cultivado para a produção do bioetanol, principalmente nos Estados Unidos. Além disso, também é utilizado na indústria química e alimentícia, de onde se obtém mais de quinhentos derivados (Alves e Amaral, 2011). Da produção mundial de milho 45,76% provêm dos Estados Unidos, maior produtor, da China, segundo maior produtor e do Brasil, terceiro maior produtor. Esses três países contribuem com 70% da produção mundial (Melo Filho e Richetti, 1996).

A produção de milho, no Brasil tem-se caracterizado pela divisão da produção em duas épocas de plantio. Os plantios de verão, ou primeira safra, são realizados na época tradicional, durante o período chuvoso, que varia entre fins de agosto, na região Sul, até os meses de outubro/novembro, no Sudeste e Centro-Oeste, sendo que no Nordeste, esse período ocorre no início do ano (Embrapa, 2006). O Brasil, terceiro maior produtor mundial de milho, teve uma produção na safra de 2010/2011 de 57,40 milhões de toneladas e a safra prevista para 2011/2012 é de 61,70 milhões de toneladas, uma variação de 7,5% maior em relação à safra passada (Acompanhamento da Safra Brasileira-Grãos, 2012).

Após a colheita do milho no campo, os principais resíduos gerados são o caule, a palha e o sabugo (Aguiar, 2010). A palha de milho (PM) é considerada um resíduo agrícola, geralmente incinerada ou utilizada como cama nos criadouros de aves nas

propriedades rurais brasileiras, sendo um material abundante, porém pouco aproveitado de forma a gerar renda, exceto quando destinado à produção do artesanato. A PM representa cerca de 10% do peso da espiga seca, o que permite a estimativa de produção global, em 2008, de 7 milhões de toneladas, aproximadamente, considerando o volume de milho produzido mundialmente no mesmo ano de 695 milhões de toneladas (Paes *et al.*, 2008). A palha de milho é um importante resíduo agrícola que está disponível em grande quantidade e em baixo custo (Reddy e Yang, 2005). Este resíduo lignocelulósico é constituído principalmente de carboidratos complexos (celulose e hemicelulose) e lignina (Biswas *et al.*, 2006; Gáspár *et al.*, 2007).

1.2 Celulose

A celulose, que responde, isoladamente, por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera, é a fonte mais abundante deste elemento base dos componentes orgânicos. Está presente em todas as plantas, desde árvores altamente desenvolvidas até em organismos mais primitivos e seu conteúdo, nestas espécies, varia de 20 a 99% (Rabelo, 2007).

A celulose é um homopolissacarídeo de ocorrência natural (Fig. 1), constituído por unidades de anidroglucopiranose (β -D-glucopiranose) ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo β -(1→4) formando uma cadeia linear. Duas unidades adjacentes formam uma ligação glicosídica através da eliminação de uma molécula de água, que envolve os grupos hidroxílicos dos carbonos 1 e 4. Esta estrutura dissacarídica recebe o nome de celobiose. A celobiose é definida como unidade conformacional mínima de celulose, enquanto a glucose representa tão somente a unidade fundamental das cadeias de homopolímeros (Pitarelo, 2007; Nascimento, 2010; Meireles, 2011).

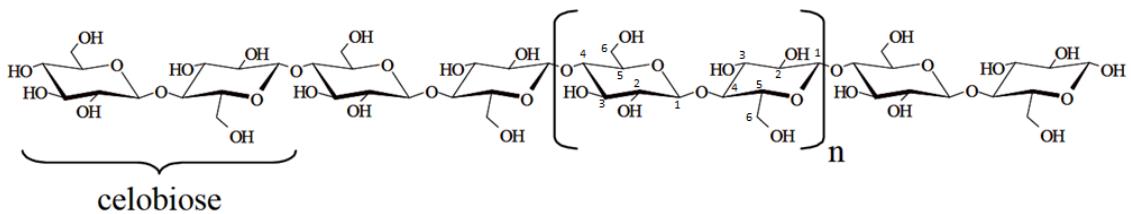


Figura 1: Representação da cadeia linear de celulose (Pitarelo, 2007).

Como demonstrado na Fig. 1, na macromolécula de celulose, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilos livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilos, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio de dois tipos: intramoleculares e intermoleculares (Fig. 2). As ligações intermoleculares ocorrem entre unidades de glicoses de moléculas adjacentes e as ligações intramoleculares ocorrem entre unidades de glicose da mesma molécula. As quais são extremamente importantes para as características químicas e físicas da celulose (Vieira 2004; Meireles, 2011).

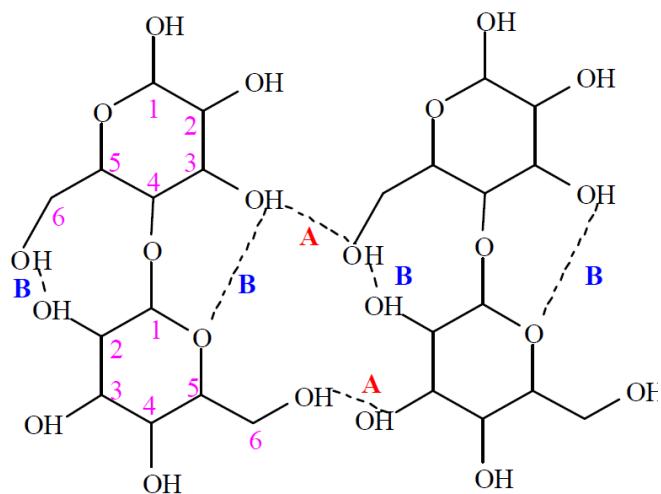


Figura 2: Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares (A) e intramoleculares (B) na estrutura da celulose. (Almeida, 2009).

As ligações intramoleculares conferem à celulose uma significativa rigidez, enquanto as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra, Fig. 3. (D'Almeida, 1988).

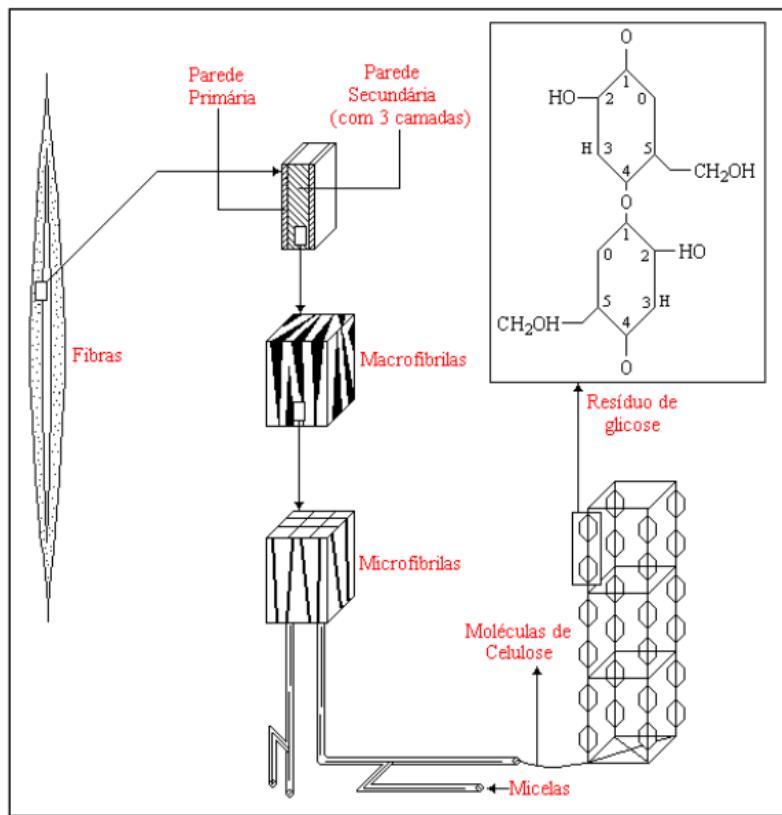


Figura 3: Esquema da formação da parede celular (Klock *et al.*, 2005).

Através de análise por raios-X, verifica-se que as fibras da celulose são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado desordenado ou amorfó, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor. As regiões ordenadas são conhecidas sob os nomes de microcristalitos, cristalitos e micelas. Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento, e à solvatação (absorção de solvente) (D'Almeida, 1988).

As fibras de celulose, quando colocadas em contato com a água e certos solventes orgânicos, sofrem intumescimento. A extensão do intumescimento da celulose pode ser intercristalino ou intracristalino. No primeiro caso o agente intumescedor penetra nas regiões desordenadas (amorfas) da microfibrila de celulose e nos espaços entre elas. O caso mais comum de intumescimento intercristalino é o inchamento da celulose em água. No segundo caso o agente intumescedor penetra nas regiões ordenadas (cristalinas) das microfibrilas. O intumescimento intracristalino pode ser

efetuado pelo uso de soluções concentradas de ácidos e bases fortes e de soluções de alguns sais (D'Almeida, 1988).

O processo de tratamento da celulose com solução alcalina é chamado de mercerização. A solução de hidróxido de sódio pode ter a concentração variada aproximadamente no intervalo de 12 a 20 %. O processo de mercerização da celulose é irreversível e leva a uma modificação na estrutura supramolecular e na morfologia da celulose, facilitando a posterior solubilização da mesma (Almeida, 2009).

Dentre as estruturas cristalinas da celulose a mais importante, neste meio, corresponde à mudança de celulose I (nativa) para a celulose II. Esta mudança é decorrente do fato de que o grupo hidroximetila ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) pode assumir diferentes conformações, gerando duas estruturas diferentes de empacotamento das cadeias de celulose em um microcristal (Almeida, 2009; Meireles 2011).

A estrutura das cadeias paralelas, característica da celulose I, ocorre quando os grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ de cadeias adjacentes se encontram na mesma conformação (Fig. 4). A estrutura antiparalela, característica da celulose II, ocorre quando cadeias adjacentes possuem os grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ em diferentes posições (Fig. 4). O empacotamento antiparalelo permite a formação de ligações de hidrogênio em maior extensão, formando arranjos em escala tridimensional, resultando numa estrutura mais estável e de menor energia, o que explica, parcialmente, porque a celulose II não pode ser revertida a celulose I, menos estável. (Kroon-Batenburg e Kroon, 1997; Meireles, 2011).

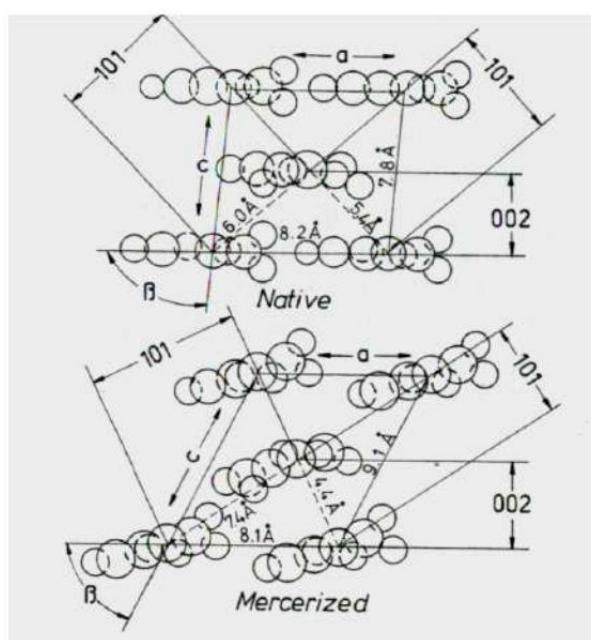


Figura 4: Representação da estrutura da celulose I (nativa) e celulose II (mercerizada).

1.3 Hemicelulose

As hemiceluloses são uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão associados intimamente à celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose, como substância química, contém somente a D-glucose como unidade fundamental, as hemiceluloses podem aparecer em proporções variadas compostas por vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos que possuem cinco átomos de carbono, chamadas pentoses (xilose e arabinose), seis átomos de carbono, chamadas hexoses (galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil-glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. A massa molecular das hemiceluloses é cerca de 10 a 100 vezes menor do que a da celulose e apresenta ramificação em sua estrutura. As hemiceluloses são diferenciadas da celulose pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas. A Figura 5 mostra as unidades de açúcares mais comuns que constituem as hemiceluloses (Sjöström, 1981; Morais *et al.*, 2005).

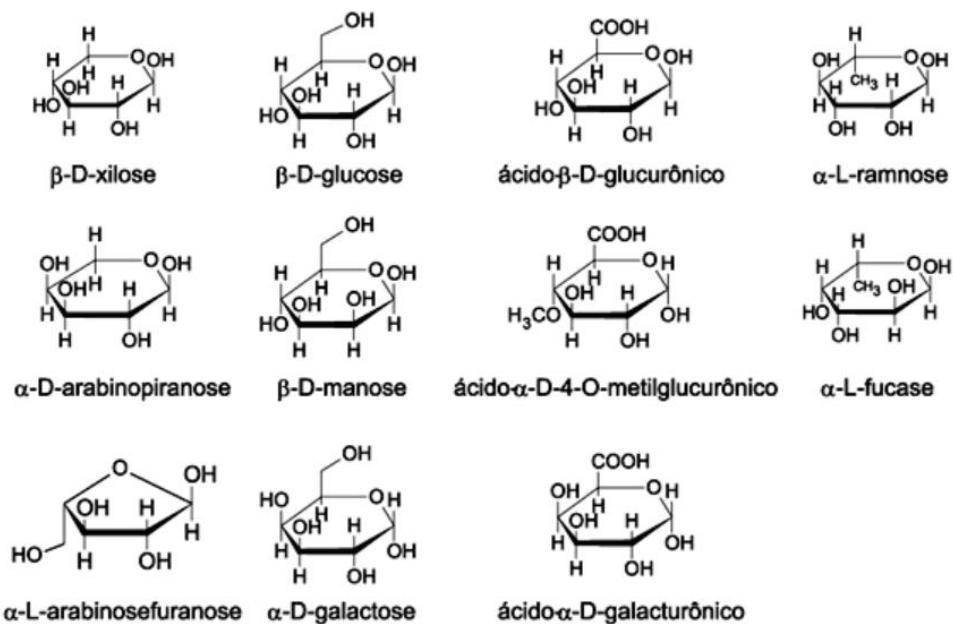


Figura 5: Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses

As hemiceluloses, ao contrário da celulose, são “*in situ*”, amorfas; possuem configuração irregular e ramificada e não formam arranjo fibroso, logo a maioria dos agentes químicos atinge, mais facilmente as hemiceluloses do que a celulose, que possui regiões cristalinas e forma arranjo fibroso (Vieira, 2004).

Estas diferenças entre as reatividades da celulose e da hemicelulose são importantes, porque nelas se apóiam grande parte das técnicas utilizadas para modificar

as propriedades da pasta celulósica e, portanto, do papel, assim como os princípios de manufatura de pastas para dissolução, onde é desejada uma remoção seletiva das hemiceluloses (Vieira, 2004).

1.4 Lignina

A lignina, depois da celulose, é a macromolécula orgânica mais abundante dentre os materiais lignocelulósicos. É uma substância que vai sendo incorporada durante o crescimento do vegetal, sendo composta basicamente de unidades fenilpropano que formam uma macromolécula tridimensional e amorfa. (Rabelo, 2007)

As ligninas são hidrocarbonetos poliméricos complexos, formados por grupos alifáticos e aromáticos. É um material hidrofóbico, altamente ramificado e pode ser classificado como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenil propano, que pode conter grupos hidroxila, éter e metoxila como substituintes no grupo fenil. Sua estrutura provém da polimerização de precursores como: álcool coníferílico, sinapílico, p-cumarílico (Fig. 6). Esses álcoois possuem diferenças nos grupos substituintes do anel aromático e são os respectivos precursores primários das unidades conhecidas como β -hidroxifenila, guaiacila e siringila (Sjöström, 1981; Meireles, 2011).

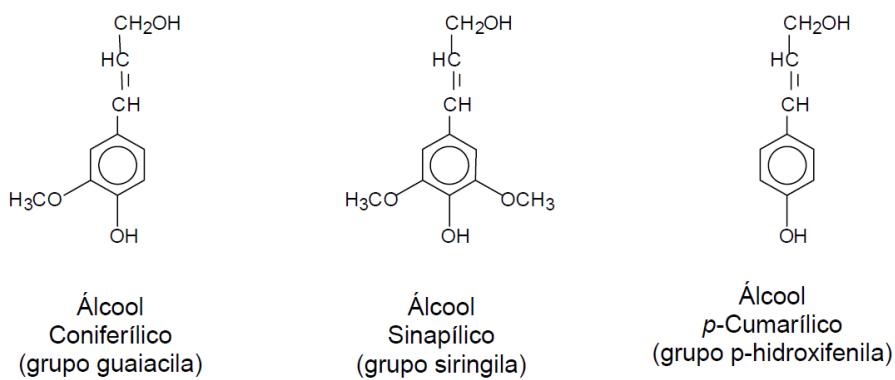


Figura 6: Unidades precursoras da lignina (D'Almeida, 1988)

A polimerização dos precursores inicia-se com a formação de um radical fenólico estabilizado por ressonância devido a ação enzimática, seguida da formação de dímeros que reagem formando moléculas com três, quatro, cinco ou mais unidades de fenil-propano. A lignina confere rigidez à parede celular e age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto,

compressão e dobra. É encontrada em muitas plantas, porém sua constituição não é a mesma em todas elas e assim, geralmente, pode ser classificada segundo a abundância dos seus precursores: ligninas de madeiras duras, ou angiospermas, são formadas principalmente de unidades guaiacila e siringila; ligninas de madeiras moles, ou gimnospermas, são formadas fundamentalmente de unidades guaiacila; enquanto ligninas de gramíneas são formadas de unidades guaiacila-siringila-hidroxifenila (Nascimento, 2010; Meireles, 2011).

1.5 Acetato de celulose

O acetato de celulose (AC), Fig. 7, é um dos mais importantes ésteres orgânicos derivados da celulose. É amplamente utilizado em produtos da indústria têxtil devido ao seu baixo custo, brilho e transparência elevada, também possuem aplicação em fibras, plásticos, revestimentos resistentes a solventes, dentre outros como produção de membranas para processos de separação. (Lucena *et al.*, 2003; Biswas *et al.*, 2006; Chou *et al.*, 2007; Meireles, 2011)

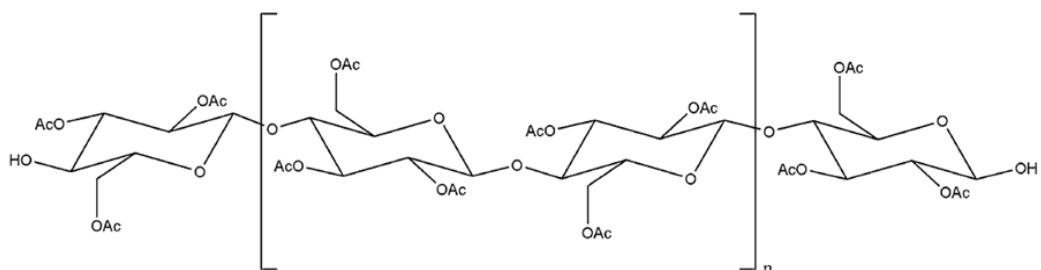


Figura 7: Fórmula estrutural do acetato de celulose (Puls *et al.*, 2011).

O acetato de celulose é produzido pela substituição dos grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila. Assim pode-se obter materiais com diferentes graus de substituição (sendo o grau de substituição o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica), podendo variar de zero para a celulose e três para um material tri-substituído. A Fig. 8 apresenta um mecanismo proposto de reação de acetilação da celulose (Ferreira Júnior, 2009).

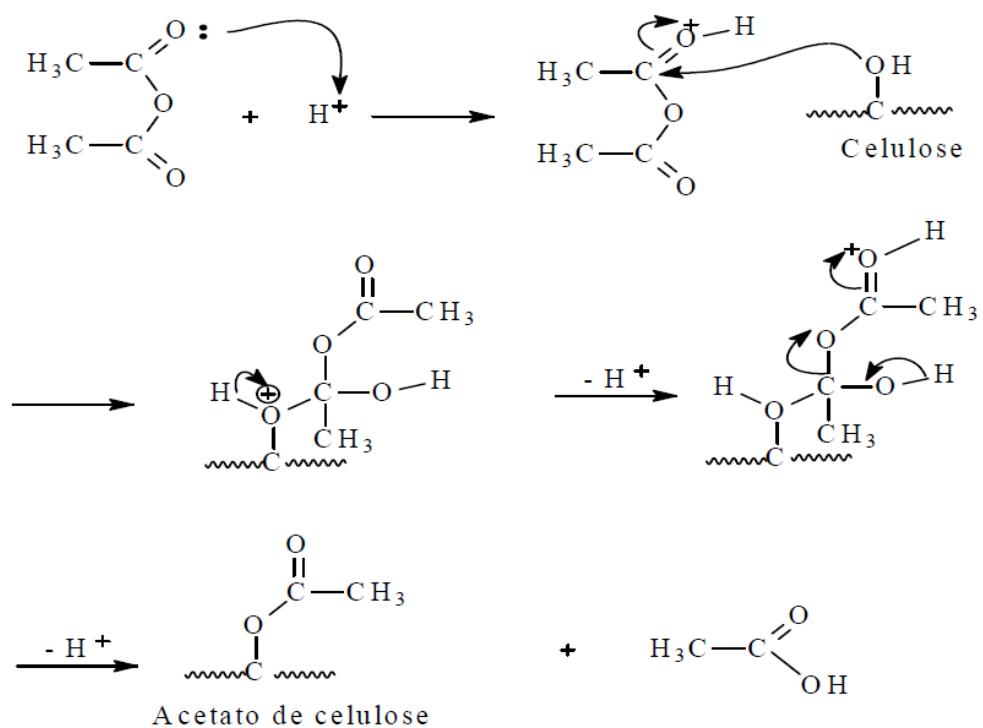


Figura 8: Mecanismo proposto para reação de acetilação do acetato de celulose.

O acetato de celulose pode ser obtido a partir de uma reação de acetilação da celulose pelo método homogêneo ou heterogêneo. Ambos os métodos se constituem na reação da celulose com uma mistura de ácido acético e anidrido acético, na presença de ácido sulfúrico ou perclórico como catalisador. A principal diferença entre os dois métodos é que na acetilação heterogênea utiliza-se um agente não inchante, como o tolueno, que mantém a estrutura fibrosa da celulose. Na acetilação homogênea não se utiliza o tolueno e o acetato formado é solubilizado no meio reacional, o que causa mudanças na morfologia das fibras (Sassi e Chanzy, 1995; Rodrigues Filho *et al.*, 2008).

Na literatura encontram-se diferentes metodologias para a obtenção do acetato de celulose a partir da celulose de madeira e de resíduos agroindustriais (Sato *et al.*, 2003; Biswas *et al.*, 2006). O Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia vem demonstrando a viabilidade de produzir acetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar, caroço de manga e jornal pós-uso pela metodologia homogênea (Meireles *et al.*, 2007a; Rodrigues Filho *et al.*, 2008, Cerqueira *et al.*, 2009; Meireles *et al.*, 2010).

1.6 Processo de separação por membranas

No final da década de 60, os processos de separação por membranas (PSM) tais como, a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), e osmose inversa (OI), consolidaram-se como uma alternativa importante em nível industrial. Tornaram-se, técnicas de separação viáveis e seguras quando comparadas aos processos de separação tradicionais, como a destilação e evaporação. A principal característica que distingue estes processos de outras técnicas de separação é o uso de membranas seletivas em módulos compactos e em condições de baixo consumo de energia (Habert *et al.*, 2006).

Os PSMs fazem uso de membranas que podem ser produzidas a partir do acetato de celulose. Nestes processos de separação (Fig. 9), 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 (Mulder, 1997).

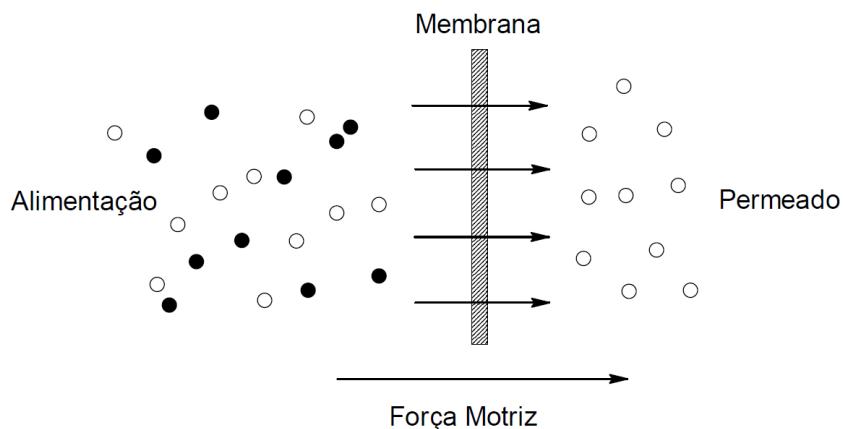


Figura 9: Representação esquemática do processo de separação por membranas.

Os PSMs são geralmente diferenciados pela força motriz utilizada no transporte dos componentes através da membrana. As forças motrizes podem ser separadas em dois grupos: diferença de potencial químico, que compreende a diferença de pressão, concentração e/ou temperatura; e diferença de potencial elétrico. A Tabela 1 apresenta os principais PSMs, como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, diálise, eletrodiálise, pervaporação e permeação de gás, com suas respectivas forças motrizes, o mecanismo básico de separação das espécies envolvidas e algumas de suas aplicações (Habert *et al.*, 2006).

Tabela 1: Características dos Processos de Separação com Membranas.

Processo	Força Motriz	Material retido	Aplicação
Microfiltração (MF)	Pressão (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. PM > 500 kDa	Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e cervejas;
Ultrafiltração (UF)	Pressão (1 – 7 atm)	Colóides, macromoléculas. PM > 5-500 kDa	Recuperação de pigmentos e óleo, concentração de proteínas;
Nanofiltração (NF)	Pressão (5 – 25 atm)	Solutos de baixa massa molecular (íons divalentes e microsolutos)	Purificação de enzimas;
Osmose inversa (OI)	Pressão (15 – 80 atm)	Solutos de baixa massa molecular (íons)	Dessalinização de água, concentração de sucos de fruta;
Diálise	Concentração	Moléculas em suspensão (PM > 1 kDa)	Hemodiálise – rim artificial, recuperação de NaOH;
Eletrodiálise	Gradiente do potencial elétrico	Não iônicos e macromoléculas	Concentração de soluções salinas, purificação de água;
Pervaporação	Concentração	Líquido menos permeável	Desidratação de alcoóis, concentração de aromas;
Permeação de gás	Concentração	Gás menos permeável.	Recuperação de H ₂ , separação CO ₂ / CH ₄ ;

As propriedades de transporte das membranas são de fundamental importância para o destino de sua utilização. Essas propriedades compreendem o fluxo de permeado e a seletividade da membrana a um determinado componente presente na solução de alimentação (Mulder, 1997).

As membranas podem ser caracterizadas em função de sua permeabilidade quando aplicadas em diferentes condições de operação, tais como, em diferentes pressões e temperaturas da corrente de alimentação (Rafe *et al.*, 2009). A medida de fluxo permeado também pode ser utilizada para caracterizar membranas obtidas a partir de diferentes condições do processo de preparação (Chakrabarty *et al.*, 2008).

A permeabilidade quantifica a massa ou o volume que passa através da membrana. Quando uma membrana polimérica é mantida sob pressão, ela sofre deformação mecânica, conhecida como compactação. Porém admitindo-se que a membrana seja inerte em relação ao permeante e que não se deforme pela ação da pressão (compactação), o fluxo permeado apresentará uma dependência linear com a pressão, independente do processo em questão (Habert *et al.*, 2006).

A compactação é uma deformação mecânica na matriz da membrana polimérica que ocorre em operações utilizando pressão como força motriz. Nessa condição, a estrutura da membrana torna-se mais densa, resultando em menor porosidade e consequentemente em uma redução no fluxo permeado, o qual depende da pressão aplicada e das características estruturais da membrana (Persson *et al.*, 1995).

A caracterização de membranas pelo ponto de corte nominal (MWCO – Molecular Weight Cut-Off) expressa a massa molecular rejeitada pela membrana em daltons ou $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. O termo ponto de corte molar refere-se assim ao menor peso molecular do soluto que é rejeitado pela membrana de 80-100% em experiências de UF no estado estacionário (Arthanareeswaran *et al.*, 2004). O método consiste na medida de permeabilidade de diferentes pesos moleculares de um determinado soluto sob condições controladas. O perfil do MWCO ou a curva de retenção é construída através das medidas dos coeficientes de retenção dos diferentes pesos molares do soluto. Assim, o perfil pode ser caracterizado por uma média do MWCO. Geralmente, os solutos utilizados são o polietilenoglicol (PEG) de diferentes pesos moleculares ou proteínas de alto peso molecular, como a tripsina, pepsina, albumina de ovo (AO) e albumina sérica bovina (Poletto, 2010).

1. 6.1 Processo de Ultrafiltração

A UF tornou-se uma ferramenta de separação promissora em muitos processos industriais sendo aplicada principalmente no fracionamento e concentração de substâncias. O processo de UF envolve a separação de micro-solutos e é aplicada em diferentes indústrias como a metalúrgica, farmacêutica, alimentos entre outras. Uma das maiores aplicações das membranas de UF está na área biotecnológica, onde fármacos de alta pureza e substâncias termo-sensíveis são concentrados (Scott, 1995). Alguns exemplos de aplicações da UF são apresentados a seguir:

- recuperação de tintas coloidais utilizadas na pintura de veículos;
- recuperação de proteínas do soro de queijo;
- recuperação de goma na indústria têxtil;
- concentração de gelatina;
- recuperação de óleos;
- clarificação de sucos.

As membranas poliméricas de UF são em sua maioria preparadas pelo método de IF, onde são obtidas membranas assimétricas com uma fina camada densa superior e uma subcamada altamente porosa (Poletto, 2010).

1.7 Membranas para processo de separação

As membranas utilizadas nos processos de separação podem ser definidas como barreiras semipermeáveis, cuja seletividade à passagem do soluto está relacionada com o tamanho da molécula, a ser retida, e o tamanho dos poros da membrana. Podem ser classificadas de acordo com a sua natureza (natural ou sintética), composição (orgânica ou inorgânica), e morfologia (simétrica ou assimétrica). De acordo com a morfologia, as membranas simétricas ou isotrópicas, possuem propriedades estruturais constantes em toda sua espessura, ou seja, podem ser totalmente porosas ou totalmente densas. As membranas assimétricas ou anisotrópicas podem ter um gradiente de porosidade ao longo da estrutura ou ainda possuir uma camada superior fina (denominada “pele”), densa ou com poros muito pequenos, responsável pela seletividade, suportada sobre uma subestrutura porosa, que na maioria dos casos proporciona resistência mecânica a “pele” e oferece pouca resistência ao transporte. Essas membranas anisotrópicas ainda podem ser classificadas em integrais, quando essas duas regiões são compostas pelo mesmo material, ou compostas quando um material diferente da matriz polimérica é usado para a formação da pele. Uma representação esquemática dos diferentes tipos de morfologia das membranas é apresentada na Fig. 10 (Mulder, 1997; Meireles, 2011).

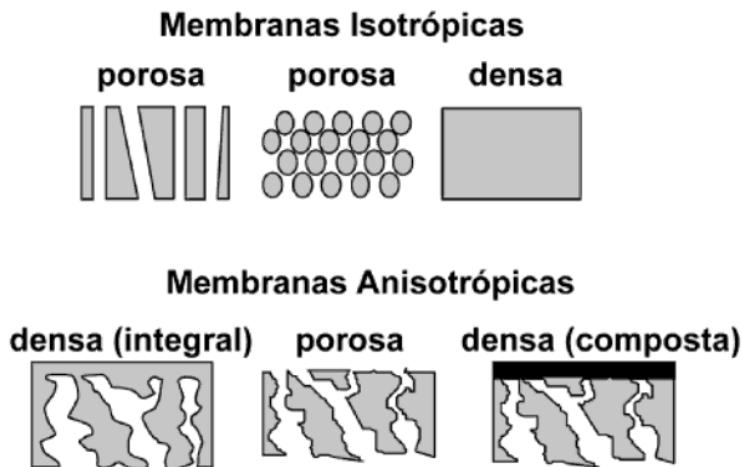


Figura 10: Esquema da morfologia da secção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas (Habert *et al.*, 2006).

1.8 Inversão de fase

As primeiras membranas preparadas pelo método de inversão de fase foram relatadas por Loeb e Sourirajan, em 1961. Este método se tornou o mais utilizado para fabricação de membranas anisotrópicas, pois permite o preparo de membranas para serem utilizadas em diversos tipos de PSM. Nesta técnica um polímero é dissolvido em um solvente adequado e a solução é espalhada formando um filme de espessura uniforme. O processo se inicia pela desestabilização da solução polimérica, o que se consegue através da indução do estado de supersaturação, pela adição de um outro componente, um não-solvente para o polímero, ou pela mudança da temperatura da solução. A solução, então, torna-se termodinamicamente instável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas: rica e pobre em polímero. No processo de formação de uma membrana, a fase rica dará origem à estrutura, enquanto a fase pobre dará origem aos poros. A viscosidade aumenta com a concentração de polímero na fase rica, dificultando a transferência de massa no sistema. Durante este processo, caso a transição vítreia da fase concentrada em polímero ocorra, o equilíbrio termodinâmico entre as fases líquidas não é alcançado, o que leva à fixação da estrutura e a formação da membrana (Habert *et al.*, 2006).

Dependendo da natureza do sistema, podem ocorrer interações físico-químicas entre as cadeias poliméricas, podendo levar à gelificação, ou até mesmo à formação de regiões cristalinas, acelerando a precipitação. A competição destes fenômenos durante a separação de fases dará origem a diferentes tipos de membrana. A Fig. 11 mostra os

possíveis caminhos para a formação de membranas por inversão de fase (Habert *et al.*, 2006).

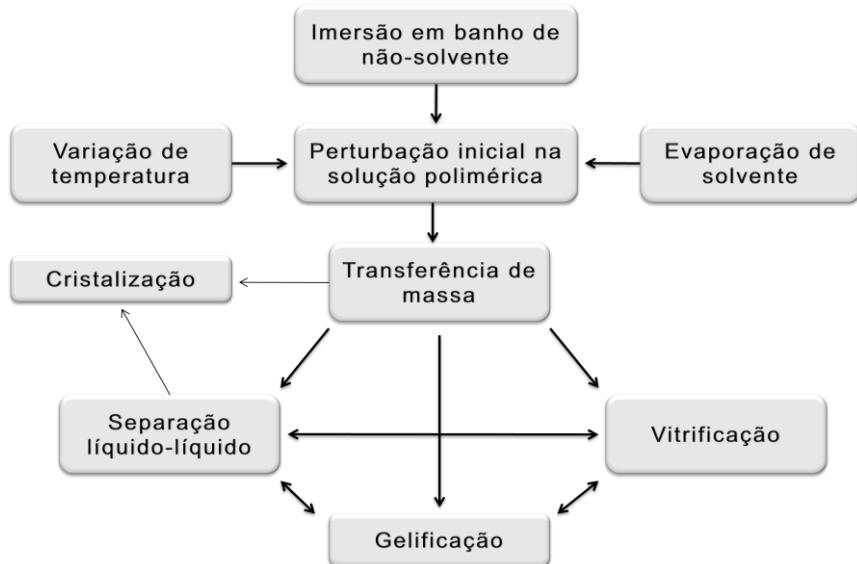


Figura 11: Esquema dos processos envolvidos na formação de membranas por inversão de fase.

Existem vários meios de se induzir instabilidade a uma solução polimérica, podendo levar a sua precipitação. Para se obter um certo controle sobre o processo de inversão de fase, algumas técnicas têm sido empregadas.

Dentre as diversas técnicas de preparo de membranas por inversão de fase, destacam-se (Mulder, 1997; Habert *et al.*, 2006):

a) Precipitação térmica

A separação de fase ocorre através da diminuição da solubilidade do polímero no solvente por variação da temperatura da solução polimérica. Normalmente, a solução é preparada em temperaturas elevadas, tornando-se supersaturada em temperaturas mais baixas. O grau de supersaturação e a taxa de resfriamento envolvida influenciam na morfologia final da membrana resultante.

b) Precipitação por evaporação controlada de solvente

Esta técnica caracteriza-se pela presença de um não-solvente pouco volátil e um solvente volátil. É essencial que o solvente seja mais volátil que o não-solvente, de forma que a evaporação preferencial do solvente provoque aumento nas concentrações de polímero e não solvente, criando condições necessárias para que a precipitação

ocorra. A taxa relativa de evaporação permite a formação de membranas anisotrópicas com pele densa.

c) Precipitação na presença de vapores de não-solvente

Nesta técnica, a solução polimérica formada de polímero e solvente é exposta a vapores de não-solvente ao polímero. A difusão do vapor de não-solvente na solução polimérica elevará sua concentração até ocorrer a precipitação. Como a concentração final de polímero é menor que a inicial, normalmente são formadas membranas microporosas.

d) Precipitação por imersão-precipitação

Nesta técnica, a precipitação da solução polimérica ocorre pela imersão de um filme polimérico em um banho de não-solvente para o polímero. No processo de transferência de massa entre o filme polimérico e o banho de não-solvente, representado na Fig. 12 para membrana plana, o solvente do filme de solução polimérica migra para o banho precipitante e o não-solvente do banho precipitante se solubiliza e se difunde no filme de solução polimérica, provocando a separação de fases líquido-líquido da solução polimérica. Esta técnica permite uma grande flexibilidade e, portanto, variação na morfologia das membranas. Os principais parâmetros envolvidos são: o tipo do solvente e do não-solvente para o polímero, o tipo de aditivo na solução polimérica, a presença de solvente no banho de não-solvente e as condições de precipitação as quais é submetida a solução polimérica.

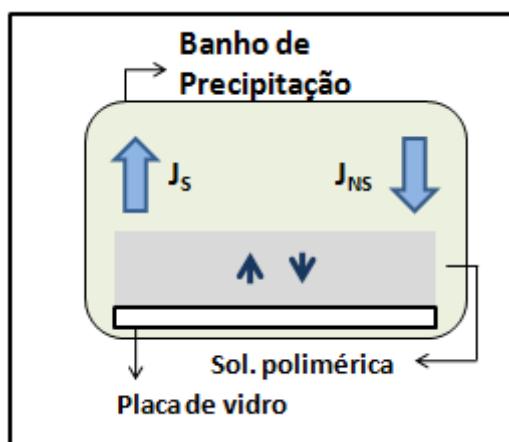


Figura 12: Representação esquemática do método de inversão de fase pela técnica de imersão-precipitação e a transferência de massa entre a solução polimérica interface filme/banho (J_S é o fluxo do solvente e J_{NS} é o fluxo de não-solvente) (modificado de Carvalho *et al.*, 2001).

Esta técnica pode ser utilizada em conjunto com outras técnicas de inversão de fase como a “precipitação por evaporação controlada de solvente” e “precipitação na presença de vapores de não-solvente” (Habert *et al.*, 2006). No método de inversão de fase, a transferência de massa entre o banho de coagulação e a solução polimérica ocorre devido à diferença de potencial químico (força motriz promotora do movimento) dos componentes entre o banho e a solução. Deste modo, além da termodinâmica do processo, deve-se levar em consideração o mecanismo de transferência de massa na formação da membrana (Mulder, 1997; Thürmer, 2010).

No processo de inversão de fases, as condições utilizadas exercem efeitos importantes sobre as características morfológicas e propriedades funcionais da membrana formada. Fatores importantes como temperatura e composição do banho de coagulação, tempo de imersão e espessura do filme polimérico depositado e formado, bem como a natureza do polímero e do solvente e a presença ou não de aditivos permitem a formação de membranas com diferentes características para aplicações distintas (Thürmer, 2010).

1.9 Membranas de triacetato de celulose e diacetato de celulose

O crescente interesse em explorar derivados celulósicos, assim como novas aplicações, é decorrente principalmente do fato da celulose ser proveniente de fonte renovável (Heinze e Liebert, 2001). A derivatização da celulose ocorre principalmente com o polissacarídeo proveniente da madeira, o que a torna um material de lenta regeneração, considerando o número de anos que são necessários para que uma árvore possa ser utilizada para produzir celulose (Schurz, 1999). A utilização de celulose de fontes lignocelulósicas de crescimento rápido, como o linter de algodão, sisal e cana-de-açúcar, e o aproveitamento da hemicelulose e lignina e os outros componentes majoritários de fontes lignocelulósicas, são fatores que podem favorecer a competitividade econômica (Ciacco *et al.*, 2008 e 2009).

O Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia vem demonstrando a viabilidade de produzir membranas de acetato de celulose di e trisubstituídos a partir de resíduos como o bagaço de cana-de-açúcar, jornal pós-uso e caroço de manga (Ferreira Junior *et al.*, 2010; Meireles *et al.*, 2010; Rodrigues Filho *et al.*, 2005).

Neste sentido foi proposta a utilização da palha de milho, um resíduo subutilizado, para a síntese de acetatos di e trisubstituídos para produção de membranas de blendas destes materiais.. A escolha do diacetato na composição da blenda deve-se ao fato de que por ser um material de menor massa molecular e grau de substituição, tende a melhorar a retenção da membrana e assim proporcionar melhor desempenho em processos de UF (Loske *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 2008).

As misturas poliméricas são uma ferramenta comprovada para obter novos tipos de materiais com uma ampla diversidade de propriedades intermediarias entre os componentes puros. As blendas têm melhor permeabilidade seletiva do que as membranas compostas pelos polímeros individuais. Esta mistura polimérica é motivada pela necessidade de sobrepor as propriedades requeridas dos polímeros puros nas propriedades de transporte (Sivakumar *et al.*, 2006). Desse modo, membranas de blendas de triacetatos e diacetato de celulose da palha de milho começaram a ser produzidas, com o intuito de melhorar as propriedades de transporte das membranas.

Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi à síntese de acetato de celuloso, caracterização e produção de membranas assimétricas de acetato de celulose para aplicação em processos de ultrafiltração.

Dentre os objetivos específicos destacamos:

- i) Aproveitamento do resíduo agroindustrial, a palha de milho, para produção de acetato de celulose;
- ii) Caracterização das propriedades químicas e físicas dos acetatos produzidos;
- iii) Produção de membranas com mistura poliméricas,
- iv) Produção de membranas de acetato de celulose por inversão de fases;
- v) Caracterização morfológica das membranas produzidas frente a suas propriedades de transporte por meio de ensaios de ultrafiltração.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Caracterização da palha de milho

2.1.1 Lignina Klason

Para a obtenção da lignina Klason (ou lignina insolúvel em ácido) da palha de milho, foi seguido o procedimento padrão TAPPI 222 om-98 (Vieira *et al.*, 2007). Este método tem como objetivo a determinação do teor de lignina e consiste no tratamento da amostra, livre de extractivos, com ácido sulfúrico (72% m/m). O ácido dissolve a fração polissacarídica, deixando como resíduo a lignina. O procedimento é descrito a seguir e foi realizado em triplicata. Transferiu-se aproximadamente 1,00 g de palha de milho, sem extractivos, para um balão onde foram adicionados 30 mL de ácido sulfúrico (72% m/m), lentamente e sob agitação. A amostra foi então mantida durante 2 horas em um banho à temperatura ambiente (25 °C) sob agitação. Ao conteúdo do balão foram então adicionados 560 mL de água destilada. O sistema foi colocado sob refluxo a uma temperatura de 100 °C, para que não ocorresse perda de água por evaporação, e consequentemente, alteração na concentração da solução de ácido. Após 4 horas, o sistema foi deixado em repouso para a sedimentação do material insolúvel. Este material foi filtrado em funil de placa porosa, previamente tarado. O filtrado foi reservado para a determinação da lignina solúvel. O funil foi lavado com 500 mL de água destilada quente. Em seguida, foi seco em estufa a 105 °C, por 12 horas, e pesado para quantificação do resíduo e determinação da lignina Klason.

2.1.2 Lignina solúvel

Para a obtenção da lignina solúvel da palha de milho foi seguido o procedimento descrito por Gomide e Demuner (1986). A um balão volumétrico de 25 mL adicionou-se 2,0 mL do filtrado anteriormente reservado e completou-se com água destilada. A seguir, em um espectrofotômetro ultravioleta-visível registrou-se a absorbância em 215 e 280 nm da solução resultante. Para o cálculo da concentração de lignina solúvel, os valores de absorbância obtidos foram aplicados na Equação 1:

$$C_{LC} = \frac{4,53 (A_{215} - A_{280})}{300} \quad (1)$$

Onde:

C_{LS} = concentração em $g\ L^{-1}$ de lignina na amostra;

A_{215} = absorbância da solução a 215 nm;

A_{280} = absorbância da solução a 280 nm.

2.1.3 Obtenção da holocelulose

Para determinação foi seguido o procedimento padrão TAPPI 235 cm-00 (Vieira *et al.*, 2007). O procedimento para obtenção da holocelulose é descrito a seguir: 5,00 g da palha de milho foram colocados em um balão e adicionou-se 100 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho-maria, a 75 °C e adicionou-se 2,0 mL de ácido acético e 3,00 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o balão para não ocorrer a perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 2,0 mL de ácido acético e 3,00 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavada com água destilada a 5 °C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada. O funil com o resíduo fibroso foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

2.1.4 Obtenção da Hemicelulose A, Hemicelulose B e Celulose

O teor de celulose da PM foi determinado, de acordo com o procedimento adaptado de Vieira *et al.* (2007), como segue: transferiu-se 3,00 g de holocelulose para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de solução de KOH (5%) e fez-se uma atmosfera inerte pela passagem de gás nitrogênio, durante os dez minutos iniciais da extração para evitar a oxidação com a celulose. O erlenmeyer foi vedado, e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de placa porosa, lavada com 50 mL de solução de KOH (5%) e em seguida com 100 mL de água destilada. Recolheu-se o filtrado em um erlenmeyer de 1L e o precipitou com uma solução de partes iguais de ácido acético glacial e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer). A mistura foi deixada em repouso por 24 horas e posteriormente filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado. Secou-se o funil com o precipitado em

estufa a 80 °C por 6 horas, resfriando-o em seguida em um dessecador e pesando-o para se quantificar o rendimento da hemicelulose A.

Para a obtenção da hemicelulose B, o resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o erlenmeyer de 250 mL. O mesmo procedimento para a obtenção da hemicelulose A foi então repetido, utilizando solução de KOH (24%). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizou-se 25 mL de solução de KOH (24%), 50 mL de água destilada, 25 mL de ácido acético (10%) e 100 mL de água destilada, respectivamente. O filtrado recolhido em erlenmeyer de 1 L, foi precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético glacial e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer). A mistura foi deixada em repouso por 24 horas e posteriormente filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado. Secou-se o funil com o precipitado em estufa a 80 °C por 6 horas, resfriando-o em seguida em um dessecador e pesando-o para se quantificar o rendimento da hemicelulose B.

Após a extração das partes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, lavou-se sucessivamente o resíduo fibroso assim obtido, com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro e em seguida lavou-o com 50 mL de acetona. O funil com o resíduo foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas e pesado.

Esse resíduo é denominado celulose.

2.1.5 Deslignificação da palha de milho

A palha de milho foi moída e a deslignificação foi realizada como descrito por Meireles (2011): 25,00 g de palha de milho foi colocada em refluxo com 333 mL de uma mistura de etanol/ácido nítrico (80/20 v/v), a qual era trocada a cada hora e o material filtrado e lavado com água destilada até a retirada do excesso de reagentes, esse procedimento foi repetido por um período de 3 horas. Ao final o material, ainda úmido, foi imerso em uma solução de NaOH (1,0 mol L⁻¹) por 24 horas e novamente lavado com água para retirada do excesso de hidróxido de sódio e neutralizado com uma solução 10% de ácido acético.

2.2 Produção e caracterização dos acetatos de celulose

2.2.1 Acetilação

2.2.1.1 Triacetato de celulose

Uma mistura de 2,00 g de celulose (palha de milho purificada) e 50 mL de ácido acético glacial foi agitada durante 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida uma solução composta de 0,32 mL de H_2SO_4 concentrado e 18 mL de ácido acético glacial foi adicionada ao sistema, a qual foi agitada durante 25 minutos. A mistura foi filtrada e 64 ml de anidrido acético foram adicionados ao filtrado. Esta solução foi devolvida ao recipiente contendo celulose e agitou-se durante 30 minutos. Após este tempo, a mistura permaneceu durante 14 horas sob agitação, à temperatura ambiente. Em seguida a mistura foi filtrada para remover partículas não dissolvidas e foi adicionada água ao filtrado para promover a precipitação do triacetato de celulose (TAC); o material foi filtrado e lavado com água destilada para remover o ácido acético e seco a 70 °C durante 2 horas (Cerqueira *et al.*, 2007 e 2009).

2.2.1.2 Diacetato de celulose

Para a produção do diacetato de celulose (DAC) utilizou-se uma variação do procedimento de produção do TAC. Antes da etapa de adição de água para parar a reação adicionou-se uma mistura contendo 10 mL de ácido acético, 10 mL de água e 0,75 mL de ácido sulfúrico, lentamente, ao meio reacional. O frasco foi imerso em um banho de água a 80 °C por 10 minutos e após esse período, adicionou-se água à mistura para precipitar o diacetato de celulose, o qual foi filtrado e lavado para remover o excesso de ácido acético, e então seco à 50 °C (Cerqueira *et al.*, 2010).

2.2.1.3 Diacetato de celulose comercial

Foi utilizado como acetato de referência o AC comercial que foi gentilmente cedido pela Rhodia-Santo André / SP Brasil, que apresenta GS de 2,45, conforme especificações fornecidas pelo fabricante.

2.2.2 Determinação do grau de substituição

O grau de substituição (GS) foi determinado através de uma titulação ácido-base (Rodrigues Filho *et al.*, 2008). Adicionou-se 5,0 mL de NaOH (0,25 mol L⁻¹) e 5,0 mL de etanol a 0,1000 g de acetato de celulose e deixou-se a mistura em repouso. Após 24 horas adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico (0,25 mol.L⁻¹) e deixou-se em repouso por mais 30 minutos, em seguida a solução foi titulada com uma solução de NaOH, previamente padronizado com biftalato de potássio utilizando fenolftaleína como indicador. O grau de acetilação (%GA) foi calculado de acordo com a Eq.2 .

$$\%GA = \frac{[(Vb_i + Vb_t)\mu_b - (V_a \cdot \mu_a)]M.100}{m_{AC}} \quad (2)$$

Onde o %GA é a porcentagem de grupos acetila, V_{b_i} é o volume de hidróxido de sódio adicionado no início do processo, V_{b_t} é o volume de hidróxido de sódio obtido na titulação, μ_b é a molaridade do hidróxido de sódio, V_a é o volume de ácido clorídrico adicionado, μ_a é a molaridade do ácido clorídrico, M é a massa molar dos grupos acetila e m_{ac} é a massa de acetato utilizada.

Com o resultado obtido com o %GA, o GS pôde ser calculado a partir da Eq.3:

$$GS = \frac{162 \cdot \%GA}{M.100 - 42 \cdot \%GA} \quad (3)$$

2.2.3 Espectroscopia no Infravermelho

Foram feitas pastilhas de acetato de celulose utilizando-se KBr na proporção de 1/100 m/m. Os experimentos foram realizados em um aparelho de Infravermelho com Transformada de Fourrier Shimadzu IRPrestige-21. Foram feitas 32 varreduras na resolução de 4,0 cm⁻¹.

2.2.4 Determinação da Massa molecular média viscosimétrica

Colocou-se 8,0 mL da mistura solvente, diclorometano/etanol 8/2 v/v, no bulbo do viscosímetro de Ostwald, Figura 13, que foi mergulhado e fixado em uma cuba de

vidro, com água, acoplada a um banho termostatizado na temperatura de 25°C. Após 5 minutos de repouso (tempo suficiente para que o sistema entre em equilíbrio com a temperatura do banho), utilizando um pipetador de borracha, elevou-se o nível do sistema solvente até a marca superior do capilar e marcou-se o tempo de escoamento até a segunda marca. Foram feitas 6 medidas do tempo de escoamento do solvente. A concentração da solução de acetato de celulose no sistema solvente diclorometano/etanol (8/2 v/v) (Liu *et al.*, 2007) foram preparadas em uma faixa de concentração de 0,2 a 1,9 mg/mL.

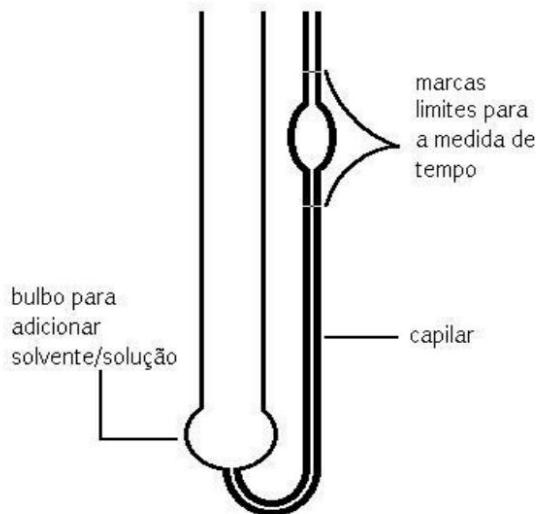


Figura 13: Esquema do viscosímetro de Ostwald (Nascimento, 2010).

A viscosidade relativa, η_r , é calculada usando a Eq. 4, utilizando tempos de fluxos da solução e do solvente puro.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (4)$$

onde t e t_0 são os tempos de fluxo da solução e do solvente, respectivamente.

A viscosidade específica, η_{sp} , é calculada de acordo com a Eq. 5, usando valores η_r .

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (5)$$

A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, é determinada de acordo com a equação de Huggins (Eq. 6) (Knaus e Bauer-Heim, 2003),

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + b[\eta]^2 C \quad (6)$$

onde C é a concentração da solução e b é uma constante.

Através da representação gráfica da Equação de Huggins, a reta fornece um único intercepto, que corresponde à viscosidade intrínseca, ou seja, a viscosidade à concentração zero (Lucas *et al.*, 2011)

A viscosidade intrínseca é relacionada ao massa molecular por meio da equação conhecida como equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada (Eq. 7) (Sperling, 1992; Knaus e Bauer-Heim, 2003).

$$[\eta] = K (\bar{M}_v)^a \quad (7)$$

onde K e a são constantes relacionadas com o polímero, solvente e temperatura, $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, e \bar{M}_v é o massa molecular viscosimétrico médio. Para o sistema solvente utilizado, K é de $13,9 \times 10^{-3}$ mL g⁻¹ e a é 0,834.

2.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os experimentos foram realizados em um equipamento modelo Q-20, TA Instruments. Foram utilizadas panelinhas de alumínio com tampa. A velocidade de aquecimento e resfriamento utilizada foi 10 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio a 50 cm³ min⁻¹.

2.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise de estabilidade térmica por perda de massa com a temperatura foi feita em um equipamento modelo TGA-50 da Shimadzu. A amostra foi aquecida até 600 °C na velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio a 50 cm³ min⁻¹, foi utilizado panelinha de alumínio. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.

2.2.7 Difração de Raio-X

A técnica de difração de raio-X foi utilizada para caracterizar os materiais produzidos pelo padrão de difração obtido em um Difratômetro XRD-6000 da Shimadzu, empregando-se radiação Cu K α e filtro de Ni, com 2 θ variando de 5° a 40°.

2.3 Produção e caracterização das membranas

2.3.1 Produção de membranas de acetato de celulose

As membranas foram preparadas com o sistema solvente 1,4 dioxano/acetona (D/A=2,5) através de uma modificação descrita por Joshi e Rao e Kastelan-kunst *et al.* (Joshi e Rao, 1984; Kastelan-kunst *et al.*, 1991). A concentração de polímero de 6% m/m com proporções m/m de acetato de celulose mostradas na Tabela 2, onde M-TAC corresponde à membrana de triacetato da palha de milho, M-TAC/DAC membrana de triacetato e diacetato da palha de milho e M-TAC/DAC-Rho membrana de triacetato da PM e diacetato comercial da Rhodia. A solução foi mantida sob agitação por 48 horas e depois espalhada em uma placa de vidro. A solução foi espalhada utilizando um espalhador da marca TKB Erichsen com 225 μ m de espessura à temperatura controlada de 23 °C e umidade de 40%. Depois de um tempo de evaporação de 270 segundos, o sistema foi imerso em um banho de água a 4 °C durante 1 hora.

Tabela 2: Proporções (%) utilizadas no preparo das membranas.

Material	Triacetato (%)	Diacetato (%)	Rhodia (%)
M-TAC	100	-	-
M-DAC	100		
M-DAC-Rho	100		
M-TAC/DAC	50	50	-
M-TAC/DAC-Rho	50	-	50

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro e analisadas quanto à superfície e secção transversal obtidas por fratura em nitrogênio líquido. A morfologia da superfície e secção transversal das membranas foram avaliadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Shimadzu SSX-550 operando a 15 kV. Este experimento foi realizado no laboratório de microscopia da Universidade de Caxias do Sul.

2.3.3 Compactação das membranas e Fluxo de água pura (FAP)

As membranas foram compactadas utilizando-se água destilada como alimentação e pressão constante de 100 kPa por um período de 90 minutos, com o fluxo de água medido a cada 10 minutos. O fluxo geralmente diminui inicialmente até atingir o estado estacionário que corresponde à compactação da membrana. As membranas compactadas foram utilizadas nos experimentos subsequentes de ultrafiltração.

O experimento de fluxo de água pura foi realizado em sistema de filtração com fluxo frontal, área da membrana de 15,9 cm² delimitado pelo equipamento, e o sistema com uma pressão constante de 100 kPa. O FAP foi determinado através do volume permeado usando a Eq. 8 (Chakrabarty *et al.*, 2008).

$$J_p = \frac{V}{A\Delta t} \quad (8)$$

onde, J_p é o fluxo de água (L m⁻² h⁻¹), V é o volume permeado (L), A é a área da membrana (m²) e Δt é o tempo de permeação (h).

2.3.4 Rejeição de proteínas e determinação do ponto de corte molar (MWCO-Molecular Weight Cut-Off)

A rejeição de proteína foi realizada utilizando soluções de proteínas de diferentes pesos moleculares, Tripsina (20 kDa) e Albumina de Ovo (45 kDa). As soluções foram preparadas individualmente na concentração de 100 ppm com fluxo de permeado das soluções protéicas a pressão constante de 100 kPa. A concentração da solução de alimentação (C_f) e no permeado (C_p) foram medidas através da leitura da absorbância no comprimento de onda de 280 nm usando espectrofotômetro de ultravioleta – Genesys 10 UV, Thermo Spectronic (UV-Visível). A retenção de proteína (%RP) foi calculada pela Eq. 9 (Kang *et al.*, 2007):

$$\%RP = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (9)$$

O sistema de filtração utilizado neste ensaio está esquematizado na Fig. 14 com área de membrana de 15,9 cm², delimitado pelo equipamento. Este experimento foi realizado no laboratório de membranas da Universidade de Caxias do Sul.

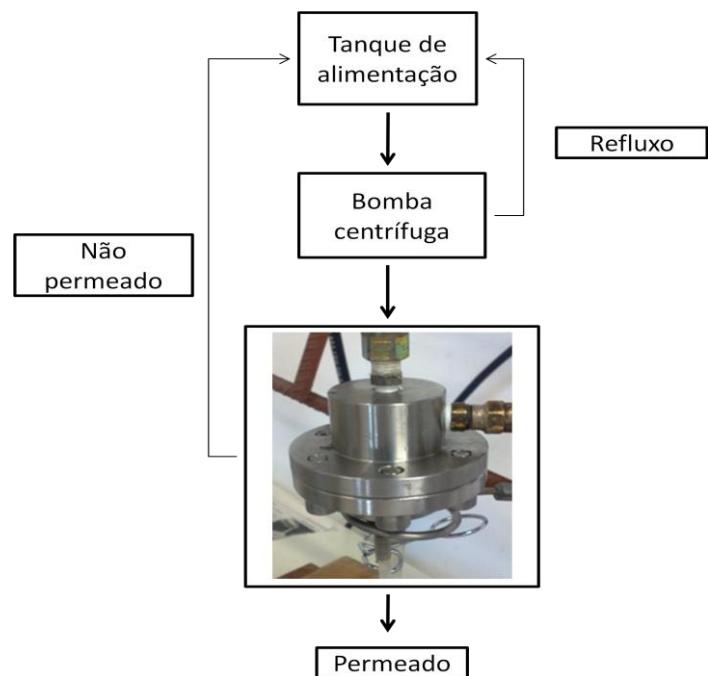


Figura 14: Esquema do sistema utilizado para os ensaios de UF.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da palha de milho

3.1.1 Teores de lignina e polissacarídeos

O teor de lignina da PM bruta e purificada, foram quantificados em triplicata através da determinação do teor de Lignina Klason e lignina solúvel e são apresentados na Tabela 3. Na determinação da lignina os polissacarídeos são removidos por hidrólise com ácido sulfúrico 72% deixando como resíduo a lignina (D’Almeida, 1988).

Nessa determinação, foi obtido 19,00% de lignina Klason, 1,70% de lignina solúvel para a palha de milho *in natura* (bruta) e 0,6 % de lignina Klason e 0,39 de lignina solúvel para a palha purificada. Verifica-se, portanto, que houve uma redução de aproximadamente 96,84% no teor de lignina, após o procedimento de deslignificação. Essa remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica, ocorre principalmente por meio das reações de clivagens das ligações α -aril éter e β -aril éter feitas pelos ânions hidróxido que clivam a macromolécula de lignina em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino (Silva *et al.*, 2009). Desse modo pode-se dizer que o processo de purificação utilizado é eficiente, uma vez que reduz, significativamente, a quantidade de lignina presente na PM.

Tabela 3: Composição química da palha de milho em porcentagem.

Componente	Palha de milho bruta (%)	Palha de milho purificada (%)
Lignina Klason	19,00 \pm 2,10	0,60 \pm 0,33
Lignina solúvel	1,70 \pm 1,32	0,39 \pm 0,29
Celulose	32,24 \pm 2,01	92,71 \pm 1,38
Hemicelulose A	29,39 \pm 1,32	1,90 \pm 1,18
Hemicelulose B	10,47 \pm 1,19	0,85 \pm 0,53

Para determinação da celulose foi utilizado o método clorito ácido em que determina-se primeiramente a holocelulose que é o produto resultante da extração da lignina, constituída por celulose e hemiceluloses (A e B). Este processo de deslignificação utiliza o clorito de sódio e está baseado na reação de degradação oxidativa da lignina, conforme mostrado abaixo:



(clorito de sódio)



A aproximadamente 70 a 75 °C:



(reage com a lignina)

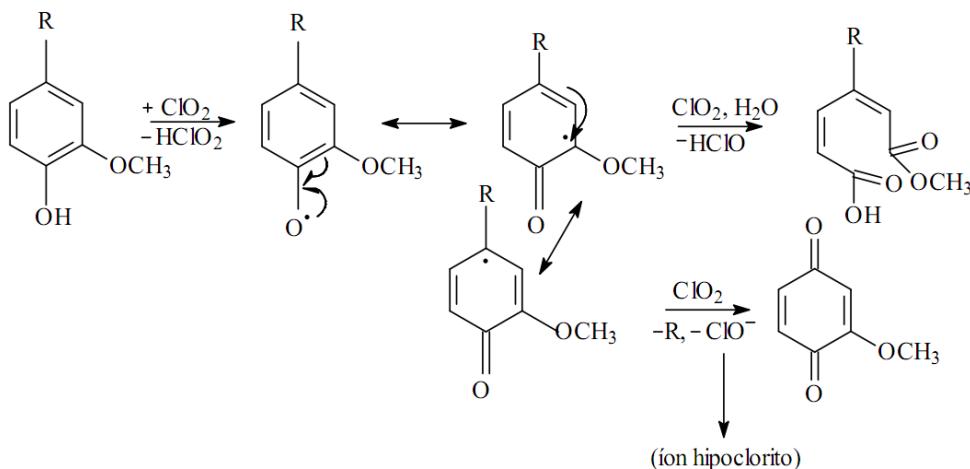


Figura 15: Degradção oxidativa das unidades fenólicas da lignina com dióxido de cloro (Nascimento, 2010).

A celulose distingue-se analiticamente dos extractivos pela sua insolubilidade em água e solventes orgânicos, das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas e da lignina pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e suscetibilidade à hidrólise por ácidos. A extração sucessiva da holocelulose com hidróxido de potássio 5 e 24% resulta em valores que, somados, representam verdadeiramente a fração de hemiceluloses da palha. Assim, a fração de hemiceluloses solubilizada pelo hidróxido de potássio 5% é designada hemicelulose A, a fração solubilizada pelo hidróxido de potássio 24% é designada hemicelulose B e o resíduo fibroso após as duas extrações é designado celulose (Morais *et al.*, 2005).

A PM bruta é constituída de 72,10% de holocelulose, ou seja, celulose e hemiceluloses A e B. Para a PM purificada o teor de polissacarídeos foi de 93,46%, sendo que 92,71 correspondem à celulose. Assim, verifica-se que a PM purificada se

destaca pelo alto teor de celulose, sendo, de grande potencial para produção de derivados celulósicos.

3.1.2 Análise por espectroscopia de infravermelho

A Fig. 16-A mostra os espectros de FTIR da PM antes e depois da purificação. A fim de observar as principais mudanças advindas do processo de deslignificação que se concentram na região de 750 a 1750 cm^{-1} , a mesma foi ampliada, conforme mostrado na Fig. 16-B. A Tabela 4 apresenta as principais atribuições presentes nos espectros da PM (Pandey e Pitman, 2003; Adebajo e Frost, 2004).

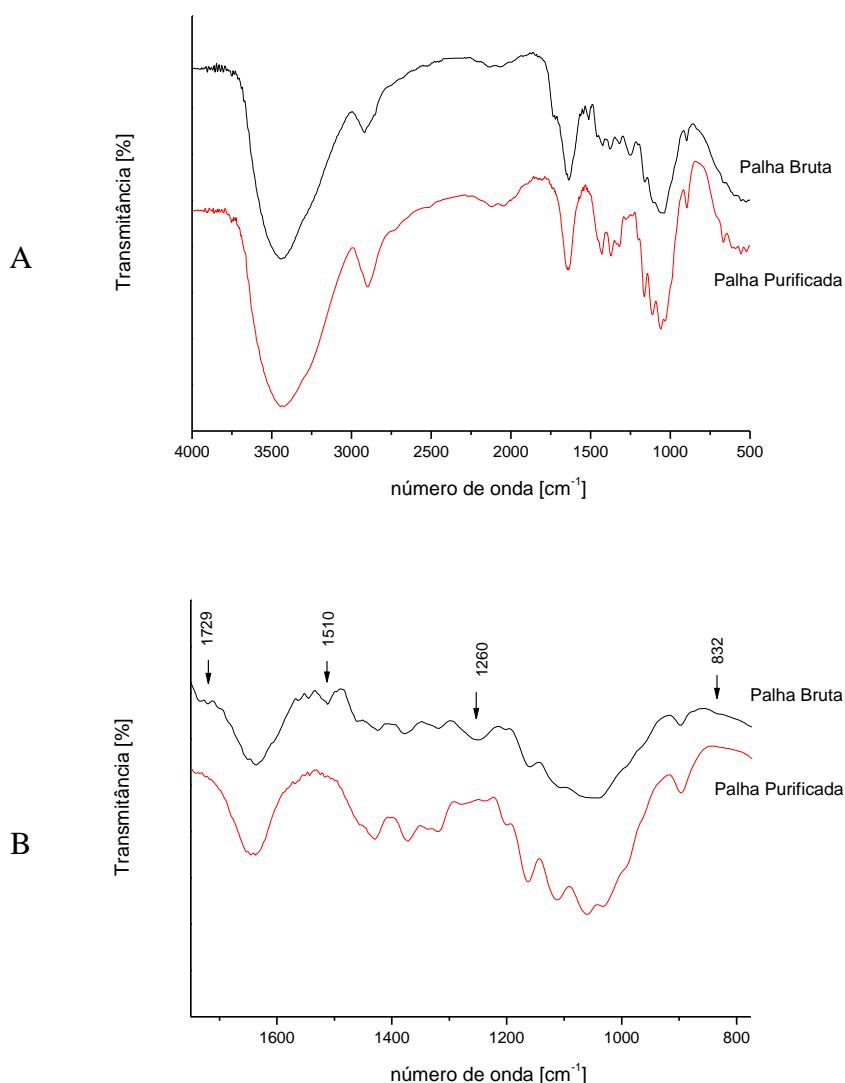


Figura 16: Espectro de Infravermelho para a palha de milho bruta e purificada (A) e com destaque para as regiões de 750 a 1775 cm⁻¹ (B).

Tabela 4: Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para a palha antes e depois da purificação .

Posição das bandas (cm ⁻¹)	Atribuições
3437	Estiramento O-H
2926	Estiramento (C-H) de grupos CH ₂ e CH ₃
1729	Estiramento C=O
1642	Deformação da água

1604	Estiramento C-C anéis aromáticos
1510	Estiramento C-C anéis aromáticos
1430	Deformação CH ₂
1373	Deformação CH ₃
1260	Estiramento C-O anéis guaiacílicos
1038	Estiramento C-O
832	Estiramento C-H anéis aromáticos

Os espectros (Fig. 16) apresentam um perfil típico observado em materiais lignocelulósicos. A deslignificação é acompanhada pela redução das intensidades das bandas características da lignina, localizadas em aproximadamente 1729 cm⁻¹ atribuída aos estiramentos C=O de ácidos ou ésteres não conjugados com anéis aromáticos, 1510 cm⁻¹ atribuída ao estiramento C-C de anéis aromáticos na lignina, 1260 cm⁻¹ e 832 cm⁻¹ atribuída ao estiramento C-O de anéis guaiacilas da palha de milho purificada em comparação com a palha bruta (Meireles *et al.*, 2010). Estas observações indicam que a lignina da palha foi显著mente reduzida, o que está de acordo com a redução verificada no teor de lignina, que foi de 96,84%, mostrando que o processo de deslignificação empregado foi eficiente para a redução da lignina e isolamento da celulose.

A Fig. 17 mostra o aspecto físico da PM bruta e após o procedimento de purificação para a obtenção da polpa celulósica. O processo de purificação da PM possui um rendimento de 30% em relação à massa da palha bruta utilizada no início do processo de deslignificação.

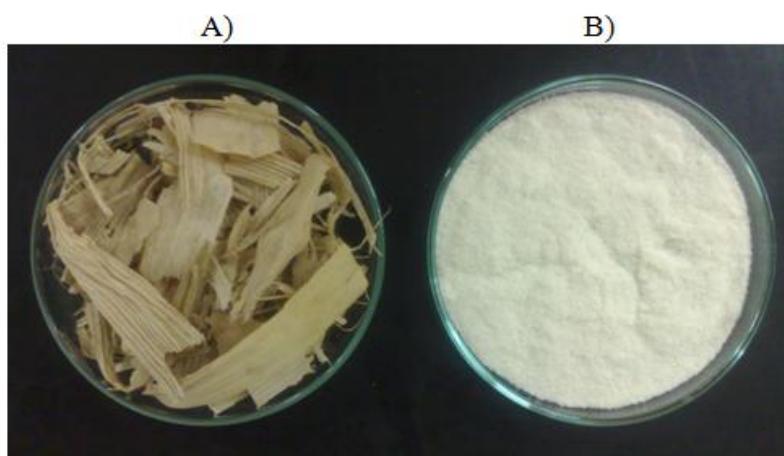


Figura 17: Aspecto físico da palha de milho: A) PM bruta e B) PM purificada.

3.2 Produção e caracterização do acetato de celulose

3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

A Fig. 18 apresenta o espectro de FTIR de ambos os ACs produzidos a partir da celulose extraída da PM, com bandas de absorção típicas de materiais acetilados.

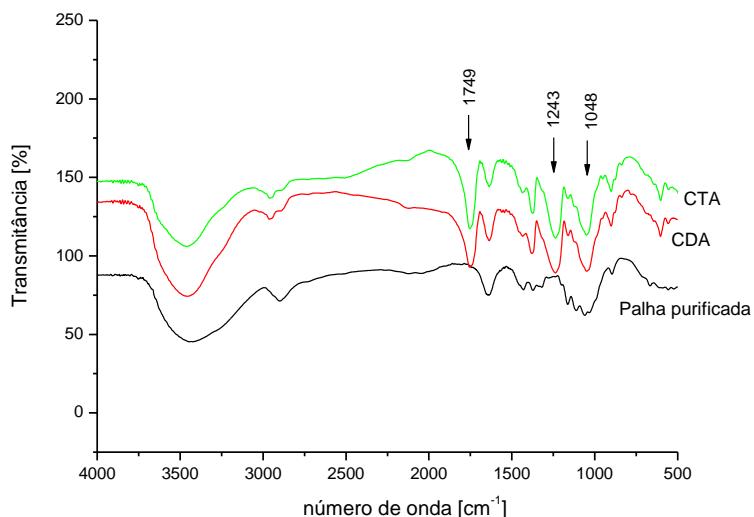


Figura 18: Espectro de infravermelho para a palha purificada e os acetatos produzidos a partir da PM.

As características principais dos materiais acetilados são o aumento na intensidade das bandas de 1749 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=O dos grupos carbonila de ester, 1243 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C-C-O de acetatos e 1048 cm^{-1} que é atribuída às bandas de C-O característica de materiais acetilados (Mark, 1999; He *et al.*, 2009). Observa-se também a redução da intensidade da banda em 3486 cm^{-1} estiramento O-H dos grupos hidroxílicos. Tais características evidenciam a substituição do hidrogênio dos grupos hidroxilas por grupos acetila. A Tabela 5 apresenta as atribuições das principais bandas no espectro de FTIR dos acetatos de celulose da PM (Meireles, 2011).

Tabela 5: Atribuições das principais bandas no FTIR do acetato de celulose.

Posição das bandas (cm^{-1})	Atribuições
3480	Estiramento O-H celulósico
2960	Estiramento assimétrico CH_3
2888	Estiramento simétrico CH_3

1749	Estiramento de carbonila de éster
1439	Deformação assimétrica CH ₂
1374	Deformação simétrica CH ₃
1243	Estiramento C-C-O de acetato
1048	Estiramento C-O

O aspecto físico dos acetatos de celulose utilizados neste trabalho, o AC da palha de milho e o acetato comercial são apresentados na Fig. 19.

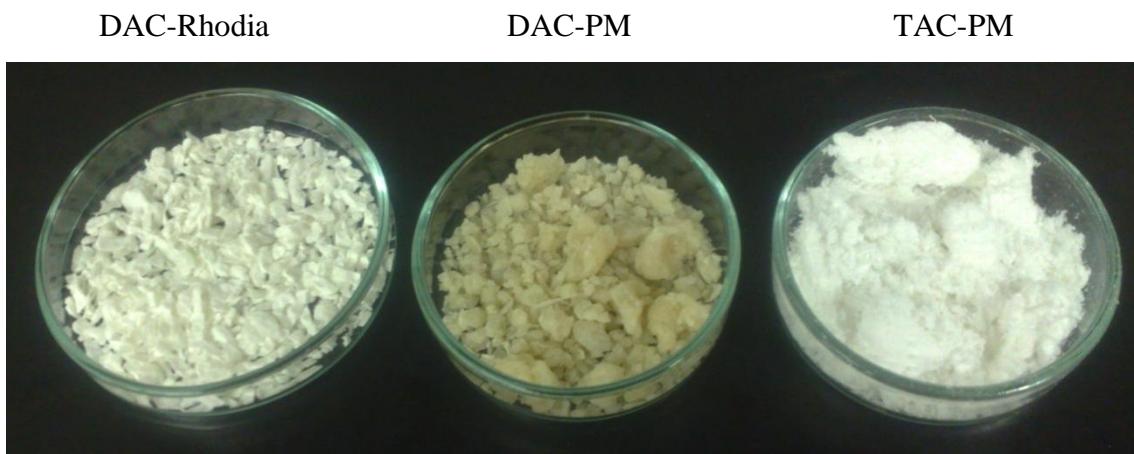


Figura 19: Acetatos de celulose obtidos da palha de milho (DAC-PM e TAC-PM) e comercial (DAC-Rhodia).

3.2.2 Determinação do grau de substituição do acetato de celulose

O grau de substituição (GS) foi determinado por uma reação de saponificação cuja representação do mecanismo da reação está descrita na Fig. 20.

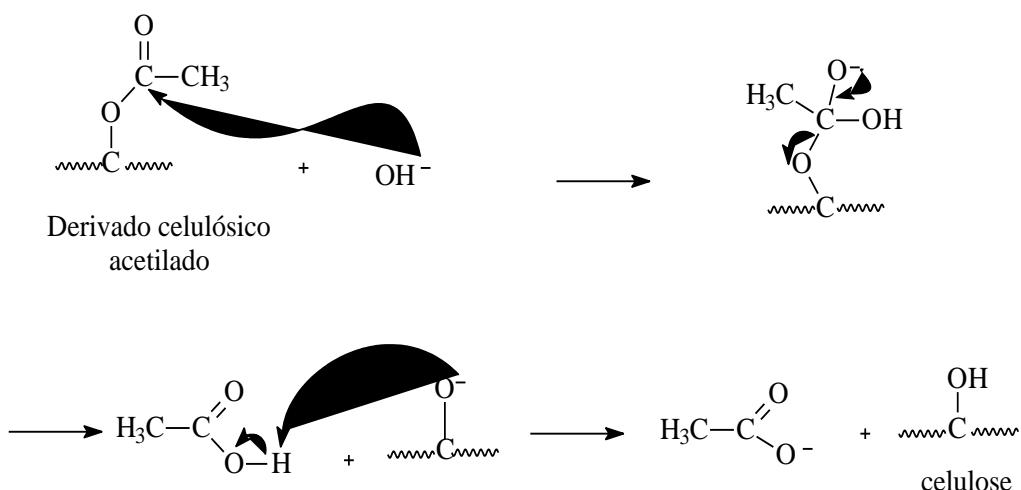


Figura 20: Representação do mecanismo de saponificação do acetato de celulose (Meireles, 2007b).

O grau de substituição, que é o valor médio de grupos acetila (GA) que substituem os hidrogênios dos grupos hidroxilas nas unidades glicosídicas foi determinado através das equações (2) e (3).

Os GS determinados foram de $2,49 \pm 0,01$ para o DAC e $2,78 \pm 0,04$ para o TAC, o que caracteriza os derivados como sendo diacetato de celulose e triacetato de celulose, respectivamente (Samios *et al.*, 1997). O acetato de celulose comercial, utilizado como referência, possui um GS de 2,45, como informado pelo fabricante.

3.2.3 Determinação da massa molecular média viscosimétrica (M_v) do acetato de celulose

A massa molecular do material foi determinada por viscosimetria. A viscosidade intrínseca está diretamente relacionada com a massa molecular, de modo que quanto maior a viscosidade maior será a massa molecular. As M_v para os acetatos de celulose foram determinadas pelas equações (4 a 7) e os resultados obtidos foram de 98.313 g.mol⁻¹ para o TAC e 41.130 g.mol⁻¹ para o DAC. A M_v para o acetato comercial foi determinada por Ferreira Junior *et al.* (2010) como sendo 46.000 g.mol⁻¹. Resultados posteriores mostram que esta diferença no valor das massas moleculares reflete nas morfologias da membrana produzidas a partir desses AC.

3.2.4 Difração de Raio-X

A Fig. 21-A mostra os difratogramas de raio-X para as amostras na forma de pó dos ACs produzidos a partir da PM e para o AC comercial fornecido pela Rhodia, e a Fig. 21-B apresenta os difratogramas para as membranas.

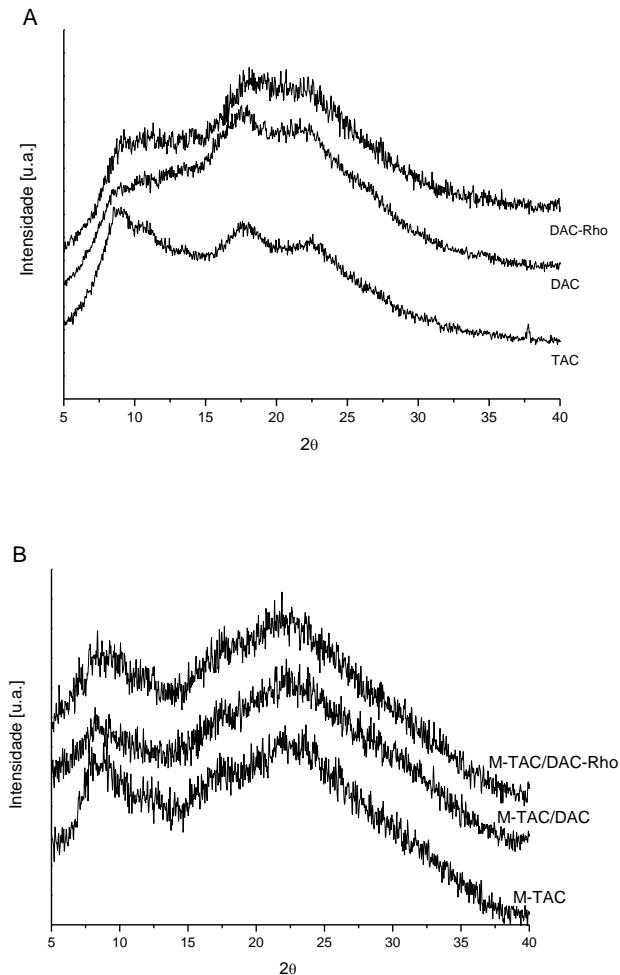


Figura 21: Difratograma de raio-X: (A) AC na forma de pó e (B) membranas produzidas.

Na Fig. 21-A são apresentados os difratogramas para as três amostras de AC na forma de pó, comparando os padrões de raio-X dos acetatos com aqueles obtidos por Kono *et al.* (1999), observa-se que os ACs apresentam um padrão de difração semelhante ao obtido para o triacetato de celulose II (TAC II). Os materiais apresentam estrutura Mercerizada, pois durante o processo de purificação, o material é imerso em NaOH 1 mol.L⁻¹, o que foi suficiente para mercerização da celulose I em celulose II e neste caso observase um padrão de difração de acetato II, produzido a partir da celulose II. Os difratogramas típicos da celulose II apresentam difrações em 2θ: 20° (plano 101), 2θ: 22° (plano 002) e em 2θ: 13° (plano 101). Para as amostras de AC da palha, o pico que deveria aparecer em 2θ: 13° estão sobrepostos e não podem ser distinguidos a menos que seja feita uma separação matemática dos mesmos, no entanto, os picos

atribuídos ao plano de 101 e 002, aparecem nitidamente (Kawano e Logarezzi, 1995; Meshitsuka e Isogai, 1995).

Na Fig. 21-B para os difratogramas de raio-X para as membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho apresentam picos centrados em $2\theta = 8,5^\circ$, que é atribuído à geração de desordem quando a celulose é acetilada. O pico em $2\theta = 22,5^\circ$ é conhecido como halo de Van der Waals, e está presente em todos os polímeros e corresponde ao empacotamento dos átomos de carbono devido às forças de Van der Waals (Rodrigues Filho *et al.*, 2000). Este padrão de difração para os AC corresponde a estrutura de materiais acetilados (Shaikh *et al.*, 2009).

Segundo Cao *et al.* (2000) no interior das membranas com elevado grau de acetilação a regularidade estrutural da matriz deve ser maior do que a membrana com baixo grau de acetilação, fazendo com que o grau de cristalinidade seja relativamente maior. Isso ocorre, uma vez que a região cristalina atua no agente reticulante da matriz, assim, o intumecimento e a difusão para dentro da matriz da membrana são reduzidos em comparação com um polímero totalmente amorfo. A região de cristalinidade é considerada como não sendo adequada para agentes de transporte através da matriz. Pode-se observar no difratograma uma pequena diferença da membrana M-TAC em relação às membranas de mistura polimérica no pico semicristalino próximo a $8,6^\circ$, mostrando uma regularidade maior dessa membrana em relação às outras (Wu *et al.*, 2008). Esta maior regularidade contribui para um fluxo menor da membrana M-TAC, como será demonstrado posteriormente.

3. 3 Caracterização das membranas produzidas

3.3.1 Produção de membranas de acetato de celulose.

As membranas M-DAC e M-DAC-Rho produzidas a partir dos acetatos dissubstituídos puros eram extremamente quebradiças não sendo possível a utilização das mesmas. Esse fato deve-se as massas moleculares e GS menores e, principalmente, por causa do sistema solvente, que por possuir uma proporção superior de dioxano, interferiu desfavoravelmente na formação das membranas. Uma vez que os diacetatos solubilizam-se em acetona e possuem como não solvente no sistema o dioxano.

3.3.2 Análises Térmicas: DSC e TGA

A Fig. 22 apresenta os termogramas de DSC, TGA e a derivada de perda de massa (DTG) para o TAC, DAC e DAC-Rho.

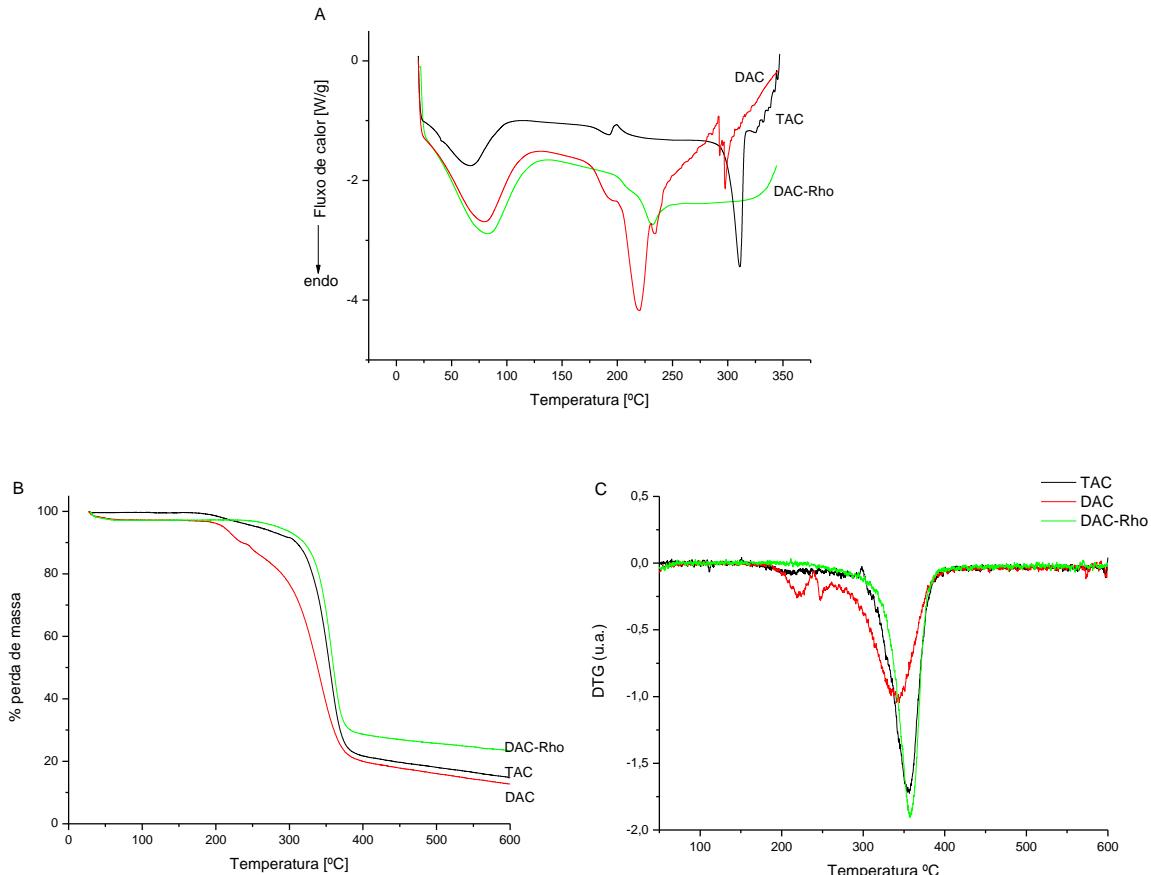


Figura 22: Termogramas de DSC (A), TGA (B) e DTG (C) para as amostras de AC na forma de pó.

Os termogramas de DSC para os materiais na forma de pó mostram uma primeira endoterma por volta de 78 °C que é atribuída à saída de água. O TAC apresenta uma endoterma em 192° C seguida por uma exoterma por volta de 200 °C e uma outra endoterma em 310 °C. A endoterma em 192 °C pode ser atribuída à degradação de interferentes, dentre eles, uma pequena fração residual de hemiceluloses e ligninas que restaram da purificação. Segundo a literatura, hemiceluloses acetiladas, como acetato de xilanas, apresentaram endotermas em 215 °C (Meireles *et al.*, 2010). A exoterma em 200 °C é atribuída à cristalização do material e a endoterma por volta de 310 °C com início em 285 °C pode ser atribuída à fusão seguida de degradação do triacetato de celulose, pois segundo a literatura o acetato de celulose se funde por volta de 300 °C,

temperatura próxima da temperatura de degradação do material, assim os dois fenômenos podem ocorrer de forma sobreposta (Mark, 1999; Meireles, 2007).

Pela curva de DTG para o TAC nota-se dois eventos de degradação que ocorre em aproximadamente 205 e 350 °C, sendo o primeiro evento atribuído a degradação dos interferentes, e o pico em 350 °C atribuído a degradação do triacetato de celulose, portanto, em 310 °C o fenômeno observado na curva de DSC trata-se realmente da fusão do material. Nas curvas de TGA observa-se fundamentalmente uma perda de massa de 180 a 380°, atribuída à degradação dos interferentes e triacetato de celulose e um evento na faixa de 381 a 598 °C atribuído à carbonização dos produtos degradados a cinzas (Monteiro, 2007).

A degradação térmica do acetato de celulose é reportada na literatura como ocorrendo em três estágios. Da temperatura inicial de varredura, temperatura ambiente, a temperatura próxima de 100 °C ocorre evaporação de água absorvida no material. A segunda etapa ocorre entre 330 ° e 500 °C, principal faixa de degradação térmica do material onde ocorre a degradação das cadeias do acetato de celulose e saída de matéria volátil. Próximo de 500 °C e em temperaturas superiores ocorre a carbonização dos produtos degradados a cinzas, que corresponde à terceira etapa da degradação térmica dos acetatos de celulose (Monteiro, 2007).

Para os materiais dissubstituídos o DAC-Rho apresenta uma endoterma por volta de 230 °C que é atribuída à fusão seguida de degradação do material. Uma vez que pelo DTG a temperatura de degradação do AC é 355 °C e segundo a literatura a degradação do DAC ocorre a temperaturas acima de 250 °C (Price e Church, 1997). Na curva de TGA a perda de massa para o DAC-Rho ocorre de 240 a 390 °C atribuída à degradação do acetato e o evento na faixa de 391 a 597 °C atribuído à carbonização dos produtos degradados a cinzas.

O DAC apresenta uma endoterma por volta de 219 °C que é atribuída basicamente à degradação do material, esta endoterma apresenta uma ampliação (ou ombro) do lado esquerdo e direito, que é causado por acetatos de diferentes massas moleculares. No DTG, é possível observar três picos de degradação, em 220 °C, 246 °C e 340 °C, demonstrando que foi produzida uma mistura de três acetatos com diferentes estabilidades térmicas, esta degradação é acompanhada também pela perda de massa no TGA na faixa de 190 °C a 375 °C. Quando comparado com o DAC-Rho, o DAC da PM apresenta menor estabilidade térmica. Este fenômeno pode ser atribuído a um fracionamento maior das cadeias de celulose durante o processo de desacetilação

empregado no presente trabalho. Isso conduz a uma redução da massa molar fazendo com que as cadeias menores se degradem primeiro, e o processo de degradação do material comece antes, já que a estabilidade térmica também depende do peso molecular e cristalinidade do polímero. Em geral, reduzir o peso molecular ou diminuir a cristalinidade do material facilita a degradação do polímero (Shaikh *et al.*, 2009).

A Fig. 23 mostra os termogramas de DSC, TGA e DTG para as membranas produzidas.

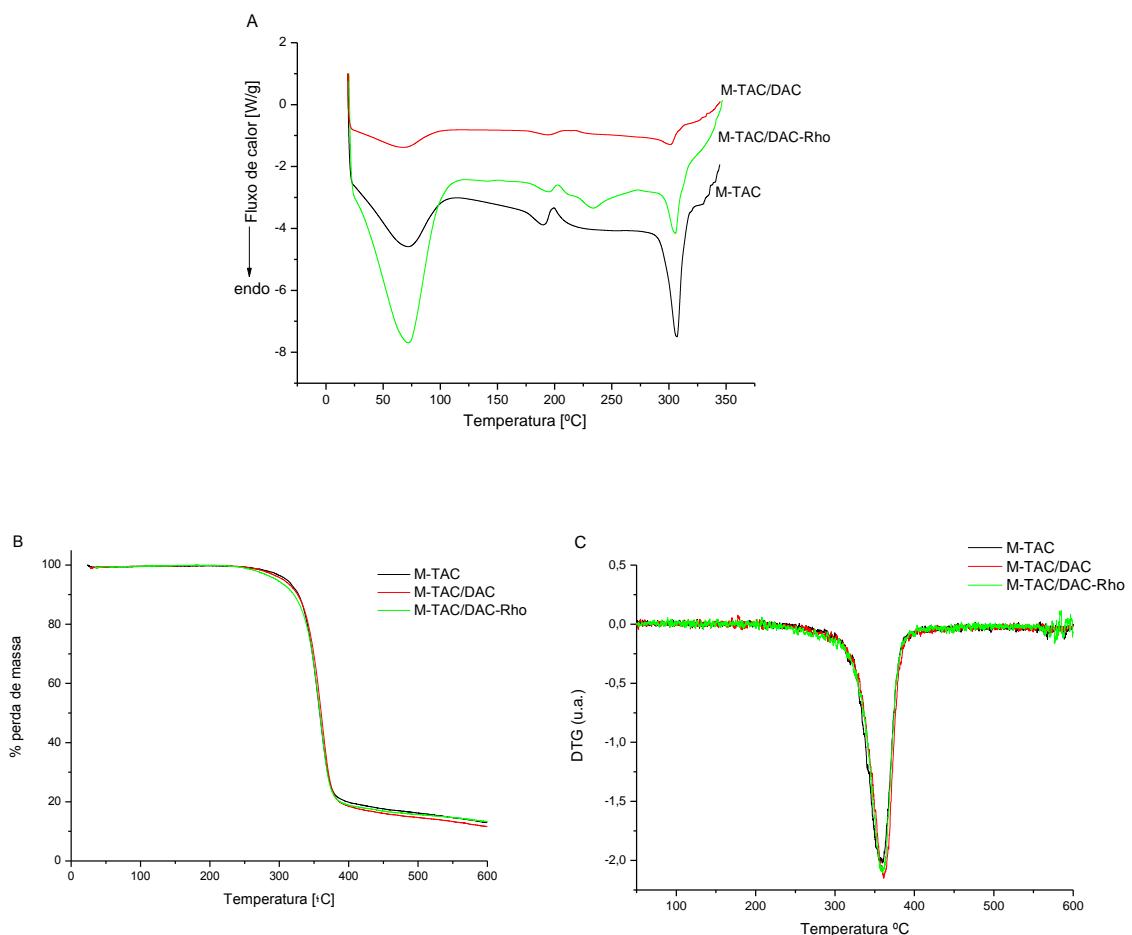


Figura 23: Termogramas de DSC (A), TGA (B) e DTG (C) para as membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho.

Nos termogramas de DSC para as amostras de membranas apresentadas na Fig. 23, observa-se uma endoterma por volta de 73 °C que pode ser atribuída à saída de água. As membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho apresentam uma exoterma por volta de 198, 203 e 202 °C respectivamente, que podem ser atribuídas à cristalização dos acetatos. Além disso, todas as membranas apresentam uma endoterma de fusão por volta de 305 °C. Nas curvas de DTG observa-se a temperatura máxima de degradação

muito próxima a 360°C para as três membranas produzidas. É importante observar que nas membranas produzidas de mistura polimérica, ao que tudo indica os diacetatos não interferiram na estrutura dos cristais do TAC durante o processo de coagulação da membrana, pois as temperaturas de degradação das membranas de mistura polimérica mantiveram-se praticamente inalteradas em relação a M-TAC (Rodrigues Filho *et al.*, 2000).

Nas curvas de perda de massa, TGA, para as três amostras de membranas, observam-se os eventos ocorrendo, praticamente, à mesma temperatura isto ocorre porque há uma interação interfacial favorável, principalmente, nas regiões amorfas dos materiais, entre o TAC e os AC dissubstituídos nas membranas compostas de misturas poliméricas.

A Fig. 24 apresenta o DSC segunda varredura para as membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho.

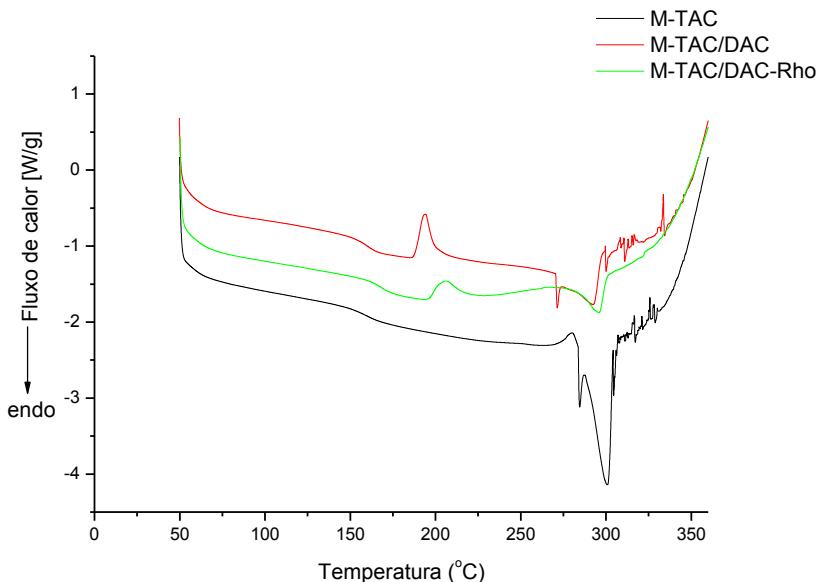


Figura 24: Termograma típico de DSC, na segunda varredura, para as membranas produzidas.

A partir da segunda varredura do DSC foi possível determinar os valores da entalpia de fusão (ΔH_f) e de cristalização (ΔH_c), os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Entalpias (segunda varredura) de fusão e cristalização para as membranas M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho.

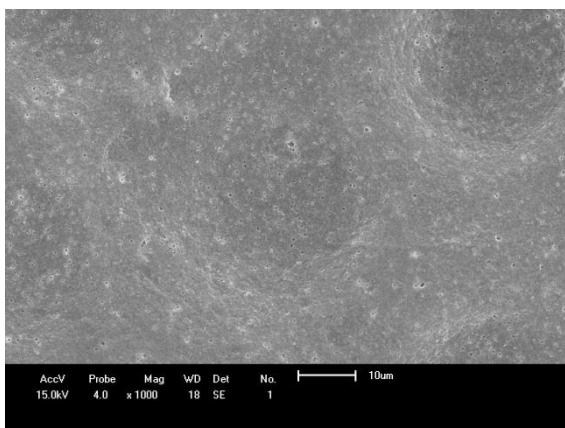
	$\Delta H_f (\text{J.g}^{-1})$	$\Delta H_c (\text{J.g}^{-1})$
M-TAC/DAC	8,73	6,71
M-TAC/DAC-Rho	6,06	4,42

No termograma de segunda varredura foi possível observar novamente a endoterma de fusão para todas as membranas, e para as membranas M-TAC/DAC, M-TAC/DAC-Rho a exoterma de cristalização indicando que o material foi capaz de cristalizar novamente durante o experimento de DSC. Pode-se observar ainda que os materiais são fundamentalmente amorfos, uma vez que as entalpias (Tabela 6) são próximas. Com relação à transição vítreia dos materiais (Tg), estes apresentaram apenas uma Tg, evidenciando a interação entre os polímeros (Meireles, 2007b).

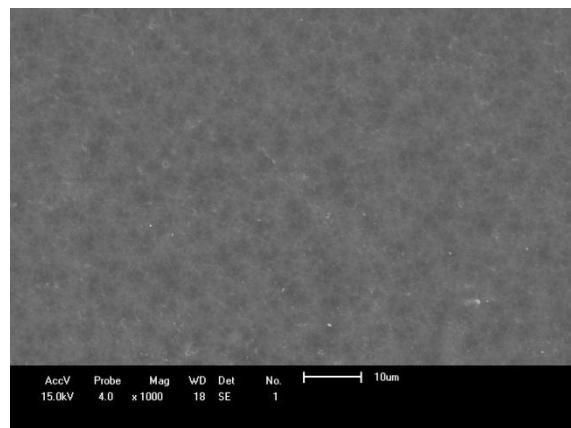
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Fig. 25 apresenta as micrografias eletrônicas das duas superfícies das membranas, em contato com o ar e em contato com o substrato (placa de vidro) para M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho.

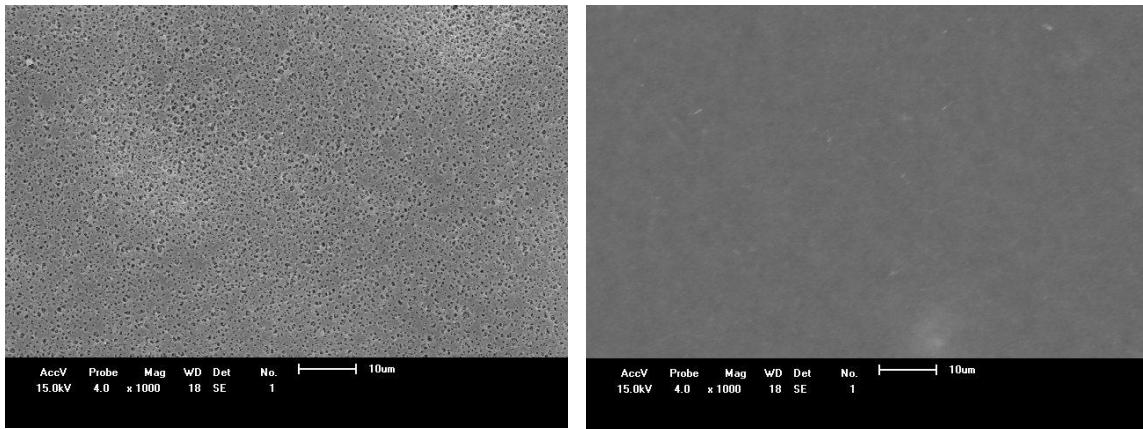
Superfície em contato com o substrato



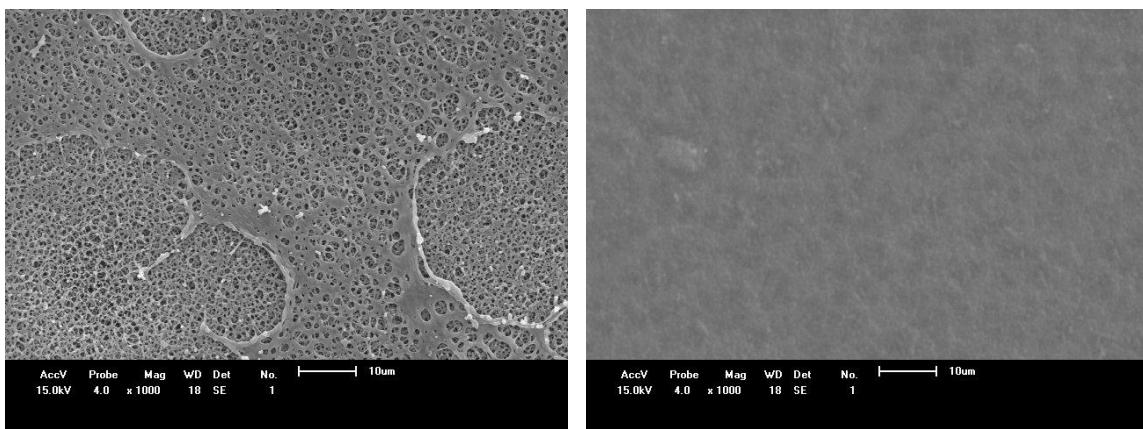
Superfície em contato com o ar



M-TAC



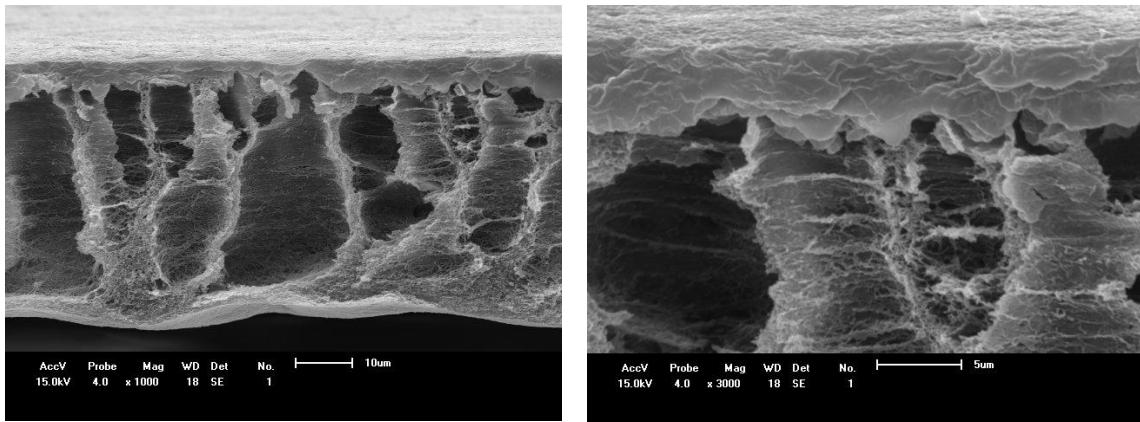
M-TAC/DAC



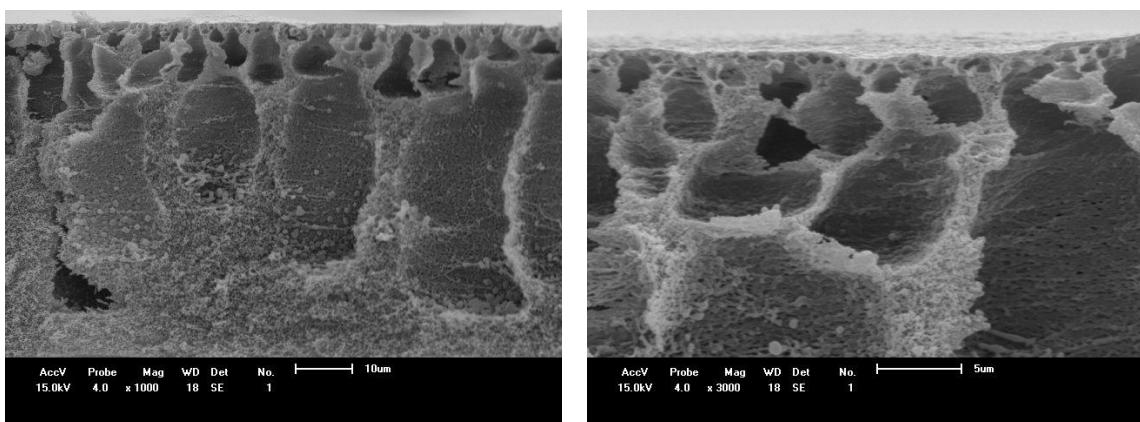
M-TAC/DAC-Rho

Figura 25: MEV das superfícies em contato com o substrato e com o ar para as membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho (1000x).

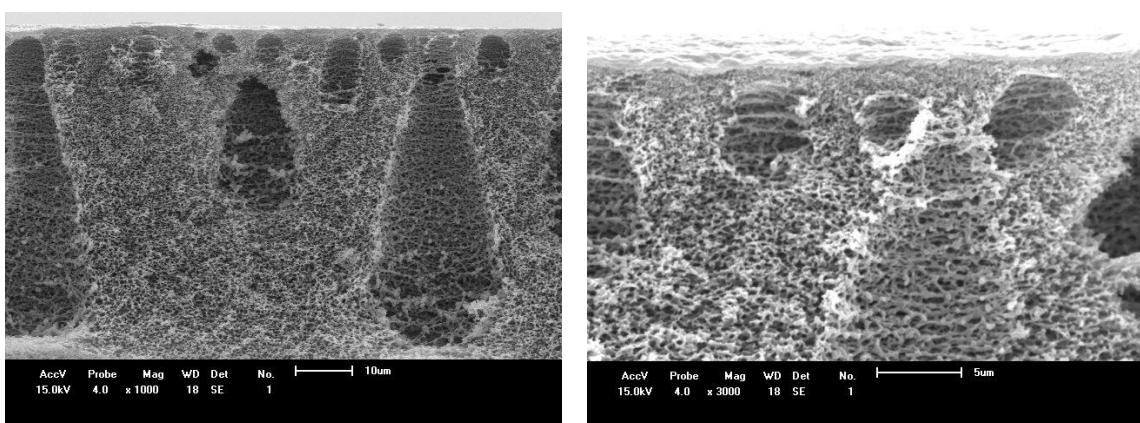
Observou-se que as membranas produzidas, não tiveram diferenças quanto à morfologia da interface voltada para o ar, isso significa que houve a formação de uma pele integra e densa para todas as membranas. Verifica-se na interface voltada para o substrato, que a membrana M-TAC possui uma porosidade menor do que as membranas produzidas de mistura polimérica, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho. As microscopias do corte transversal das membranas são apresentadas na Fig. 26 e mostram uma estrutura assimétrica para todas as membranas.



(A) M-TAC



(B) M-TAC/DAC



(C) M-TAC/DAC-Rho

Figura 26: MEV do corte transversal das membranas (1000x), com destaque para a camada superior formada “pele” (3000x) para as membranas: (A) M-TAC, (B) M-TAC/DAC e (C) M-TAC/DAC-Rho.

As diferenças morfológicas nas membranas podem ser vistas na formação da pele e do suporte poroso. A formação do suporte poroso ocorre durante o processo de

inversão de fase, onde ocorre a transferência de massa entre o filme polimérico e o banho de não-solvente. O solvente da solução polimérica migra para o banho precipitante e o não-solvente do banho precipitante se solubiliza e se difunde no filme de solução polimérica, provocando a separação de fases líquido-líquido da solução polimérica (Mulder, 1997). As diferenças morfológicas devem-se, principalmente, a acetatos de diferentes massas moleculares, que estão influenciando as morfologias das membranas formadas, tanto do ponto de vista da pele como da subestrutura porosa, uma vez que todos os parâmetros como concentração do polímero, concentração do não-solvente, tempo de evaporação e temperatura do banho de coagulação utilizados na preparação das membranas foram mantidos constantes para as três membranas.

Na microscopia de corte transversal para a M-TAC (Fig. 26-A) nota-se a formação de uma camada superficial com maior densidade que as outras membranas. Esse fato ocorre, pois durante o processo de produção, quando há evaporação de solvente antes da imersão, há aumento da concentração de polímero na superfície do filme, gerando membrana anisotrópica com pele densa (Peisino, 2009). Para as membranas M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho (Fig. 26-A e B) na etapa de evaporação do solvente há a presença de não-solvente menos volátil que o solvente na solução polimérica antes da imersão, o que gera membranas mais porosas (Peisino, 2009).

Segundo Wienk *et al.* (1996) a adição de um componente de elevado peso molecular a solução polimérica, muda drasticamente a estrutura das membranas, a porosidade é mais elevada, os poros são bem interligados e a formação de macroporos é suprimida. Ainda sugere que a separação das microfases entre os dois polímeros ocorre e impede a formação de uma pele densa. Como observado nas microscopias da superfície em contato com o substrato (Fig. 25), as membranas que possuem mistura polimérica possuem maior porosidade que a membrana apenas de triacetato de celulose M-TAC. Nas microscopias de corte transversal (Fig 26) observa-se também o aumento de microporos e a diminuição de macroporos para as membranas M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho.

A microscopia de corte transversal mostra também a formação de nódulos no interior dos poros das membranas produzidas a partir de mistura polimérica, esse fenômeno é observado em decorrência dos processos de dissociação da solução na separação de fases, onde as fases coexistentes (que continuamente mudam a sua composição durante a precipitação do polímero) mantém alguma mobilidade. A fase do polímero com menor massa molecular é expulsa do meio polimérico que contem o

polímero de maior massa molecular. Com isso, os nódulos são formados e devem conter preferencialmente cadeias mais curtas (Boom *et al.*, 1992; Eckelt *et al.*, 2003).

A membrana M-TAC/DAC-Rho obtida a partir do AC comercial foi produzida como uma membrana de referência para comparação do desempenho com a membrana de diacetato produzida a partir da palha de milho. As micrografias da Fig. 26-C mostram uma estrutura com poros menores e mais interligados entre si, se comparada com M-TAC/DAC. Esse fato deve-se à predominância de cadeias de tamanhos mais homogêneos no material comercial.

3.3.4 Fluxo de água pura (FAP) e compactação da membrana

A Fig. 27 apresenta o aspecto físico das membranas utilizadas nos experimentos de UF, M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho.



Figura 27: Aspecto físico das membranas, M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho.

As membranas foram estudadas através da medida de fluxo de água pura (FAP) a uma pressão constante (100 kPa). Observou-se que os valores de FAP foram afetados pela utilização de pressão. O FAP obtido, inicialmente elevado, diminuiu gradativamente até atingir o estado estacionário após 40 minutos de compactação para todas as membranas (Fig. 28). Este declínio inicial no fluxo pode ser devido ao fato de que os poros das membranas estavam sendo compactados formando poros de tamanhos uniformes e um FAP em estado estável (Arthanareeswaran *et al.*, 2004).

Após a compactação, as membranas produzidas foram submetidas a uma pressão de 100 kPa para a medição do FAP no estado estacionário. Observou-se que as membranas de mistura polimérica, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho apresentaram fluxos de $20,37 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e $67,63 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ respectivamente, que são maiores se comparados com a M-TAC que possui um fluxo de $7,54 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Esse aumento deve-se ao fato das membranas produzidas, a partir da mistura polimérica, possuírem maior quantidade de microporos e por serem mais interligados. Esta observação está de acordo com o que foi observado nas microscopias e também com o que foi observado nos difratogramas de raios-X, pois a membranas de diacetato de celulose da Rhodia apresentam um padrão de difração mais amorfó, o que contribui para um fluxo maior.

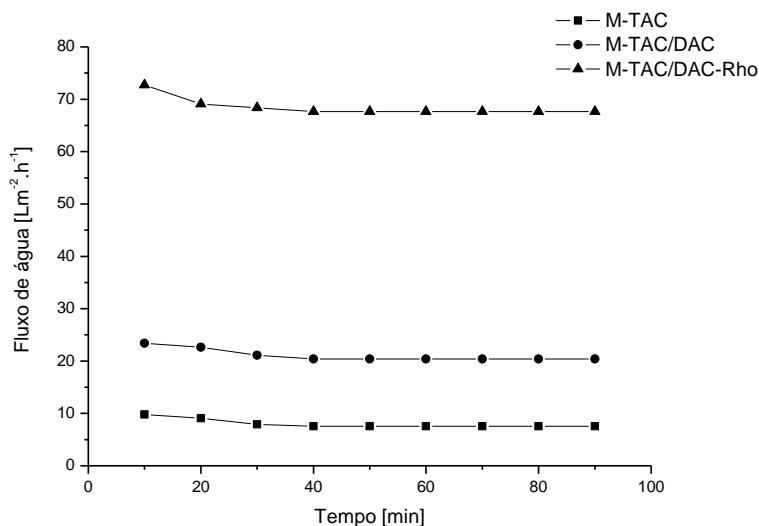


Figura 28: Compactação das membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho.

3.3.5 Rejeição de proteínas e ponto de corte molar (MWCO-Molecular Weight Cut-Off)

A Fig. 29 apresenta os resultados, de fluxo de permeado e rejeição de proteína, obtidos nos ensaios de ultrafiltração para as membranas produzidas. Os resultados apresentados foram obtidos após a compactação das membranas com água pura.

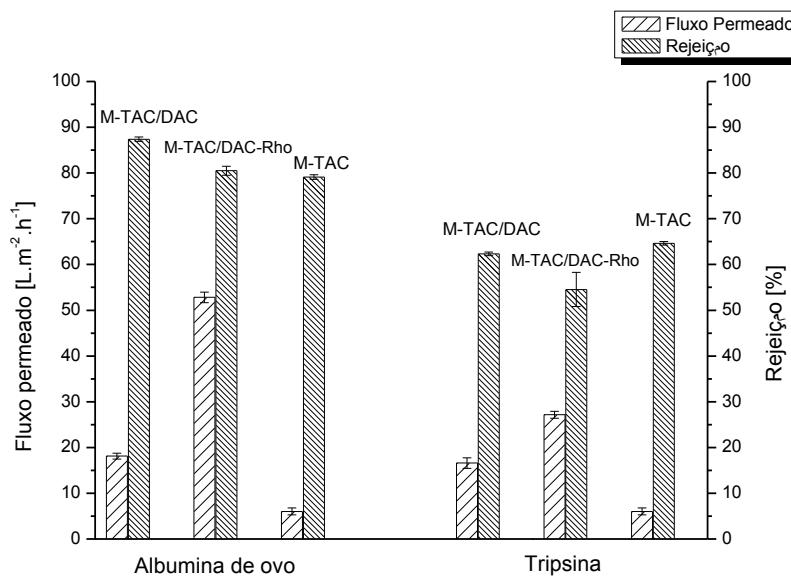


Figura 29: Ensaio de ultrafiltração das membranas de M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho.

Analizando a rejeição a proteínas apresentadas na Fig. 29 podemos observar que a M-TAC/DAC é a membrana que obteve maior retenção para AO chegando a 87,39% de rejeição, seguida pela M-TAC/DAC-Rho que obteve 80,50% e a de menor rejeição foi a M-TAC com 79,13%. Considerando a percentagem de rejeição, há um melhor desempenho da M-TAC/DAC.

O objetivo do experimento de fluxo de permeado com diferentes proteínas é investigar a rejeição para caracterizar o ponto de corte molar da membrana (MWCO). Segundo Arthanareeswaran *et al.* (2004) o MWCO de uma membrana corresponde a massa molecular do soluto no qual a rejeição é maior que 80%. Analisando a rejeição das membranas para AO e tripsina, observa-se que as três amostras de membranas possuem rejeição menores que 80% para a tripsina (20 kDa), não sendo portanto possível determinar um ponto de corte utilizando esta proteína. As membranas produzidas por mistura polimérica M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho obtiveram rejeição para AO (45 kDa) acima de 80%, assim ambas as membranas poderiam ser utilizadas em processos de ultrafiltração para retenção de solutos com massa molecular maior que 45 kDa.

A Tabela 7 apresenta os resultados do fluxo de permeado de proteínas para as membranas produzidas.

Tabela 7: Valores do fluxo de permeado de proteína para as membranas de AC.

	Albumina de ovo (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Rejeição (%)	Tripsina (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Rejeição (%)
M-TAC	6,03 ± 0,755	79,13 ± 0,502	6,03 ± 0,755	64,62 ± 0,392
M-TAC/DAC	18,11 ± 0,671	87,39 ± 0,484	16,60 ± 1,155	62,344 ± 0,381
M-TAC/DAC-Rho	52,83 ± 1,15	80,50 ± 0,385	27,17 ± 0,755	54,54 ± 3,747

Pelos dados da Tabela 7 pode-se observar que as três membranas seguem um mesmo padrão de fluxo de permeado de AO em relação ao fluxo de água pura. Assim a M-TAC apresenta menor fluxo se comparada com as demais e a M-TAC/DAC-Rho maior fluxo. Segundo Krishnamoorthy *et al.* (2011) a porosidade é considerada como uma característica importante, pois as membranas preparadas devem possuir um grande número de poros, mas com tamanhos pequenos. Um maior número de poros aumenta a permeabilidade e os poros de tamanhos menores aumentam a seletividade.

4. CONCLUSÃO

Os acetatos de celulose produzidos a partir da celulose extraída da palha de milho apresentaram grau de substituição de 2,78 e 2,49, sendo caracterizados como triacetato de celulose e diacetato de celulose, respectivamente. A massa molecular viscosimétrica média dos acetatos foi de 98.313 e 41.130 g.mol⁻¹, para TAC e DAC, respectivamente. Os dados foram comparados com o material comercial da Rhodia com GS de 2,45 e massa molecular de 46.000 g.mol⁻¹. Foram preparadas membranas a partir destes acetatos, que apresentou diferenças na estabilidade térmica, cristalinidade e rejeição de proteínas. As membranas produzidas a partir de mistura poliméricas, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho, apresentaram resultados satisfatórios em ensaios de ultrafiltração. A membrana M-TAC/DAC obteve um fluxo de água pura de 20,37 L.m⁻².h⁻¹ e o melhor resultado de rejeição, sendo de 87,39% para AO. A M-TAC/DAC-Rho apresentou rejeição de 80,50% para AO e maior fluxo de água pura, de 67,63 L.m⁻².h⁻¹. A M-TAC mostrou um fluxo de 7,54 L.m⁻².h⁻¹ e rejeição de 79,13% para AO. Assim ambas as membranas preparadas a partir da mistura poliméricas obtiveram rejeição de proteína acima de 80%, determinando o MWCO em relação à AO (45kDa), podendo ser utilizadas em processos de ultrafiltração para retenção de solutos com massa molecular maior que 45kDa.

5. PRÓXIMAS ETAPAS

- Avaliação de diferentes proporções das blendas de TAC/DAC na produção membranas, para avaliar sua influência na morfologia.
- Mudança na composição da solução polimérica de preparo das membranas puras de diacetato de celulose, para avaliar o desempenho destas em processos de ultrafiltração.
- Uso de diferentes aditivos como PEG, na produção de blendas, para avaliar o desempenho destas frente a processos de separação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acompanhamento da Safra Brasileira-Grãos (2012). Disponível em <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_03_13_11_04_08_boletim_marco_2012.pdf>, consultado em 15/11/2012.
- Adebajo, M. O., Frost, R. L. (2004). Infrared and ^{13}C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. *Spectrochimica Acta, Part A*, 60, 449-453.
- Aguiar, C. M. (2010). Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulases produzidas pelo fungo *Aspergillus niger*. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.
- Almeida, E. V. R. (2009). Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose. Tese (Doutor em Ciências – Físico-Química). Universidade de São Paulo. São Carlos.
- Alves, H. C. R., Amaral, R. F. (2011). Produção, área colhida e produtividade do milho no nordeste. Disponível em <http://www.bnb.gov.br/content/aplicacao/etene/etene/docs/ire_ano5_n16.pdf>, consultado em 03/01/2013.
- Arthanareeswaran, G., Thanikaivelan, P., Srinivasn, K., Mohan, D., Rajendran, M. (2004). Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive. *European Polymer Journal*, 40(9), 2153-2159.
- Biswas, A., Saha, B. C., Lawton, J. W., Shogren, R. L., Willett, J. L. (2006) Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products. *Carbohydrate Polymers*, 64, 134-137.
- Boom, R. M., Wienk, I. M., Boomgaard van den, Th., Smolders, C. A. (1992) Microstructures in phase inversion membranes. PartII. The role of a polymeric additive. *Journal of Membrane Science*, 73(2-3), 277-292.

- Cao, S., Shi, Y., Chen, G. (2000). Influence of acetylation degree of cellulose acetate on pervaporation properties for MeOH/MTBE mixture. *Journal of Membrane Science*, 165(1), 89-97.
- de Carvalho, R. B., Borges, C. P., Nobrega, R. (2001). Formação de Membranas Planas Celulósicas por Espalhamento Duplo para os Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 11 (2), 65-75.
- Cerqueira, D. A., Rodrigues Filho, G., Meireles, C. S. (2007). Optimization of Sugarcane Bagasse Cellulose Acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 69, 579-582.
- Cerqueira, D. A.; Valente, A. J. M.; Rodrigues Filho, G.; Burrows, H. D. (2009). Synthesis and properties of polyaniline-cellulose acetate blends: The use of sugarcane bagasse waste and the effect of the substitution degree. *Carbohydrate Polymers*, 78 (3), 402-408.
- Cerqueira, D.A., Rodrigues Filho, G.. Carvalho, R. de A., Valente, A. J. M. (2010). Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por H-RMN. *Polímeros*, 20, 85-91
- Chakrabarty, B., Ghoshal, A. K., Purkait, M. K. (2008). Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. *Journal of Membrane Science*, 309(1-2), 209-221.
- Chou, W. L., Yu, D. G., Yang, M. C., Jou, C. H. (2007). Effect of molecular weight and concentration of PEG additives on morphology and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers. *Separation and Purification Technology*, 57 (2), 209-219.
- Ciacco, G. T., Ass, B. A. P., Ramos, L. A., Frollini, E. (2008). Sisal, sugarcane and microcrystalline cellulose: influence of the composition of the solvent system N,N Dimethylacetamide/ Lithium Chloride on the solubility and acetylation of these polysaccharides. *E-Polymers*, 22, 1-11.

- Ciacco, G. T., Morgado, D. L., Frollini, E., Possidonio, S., El Seoud, O. A. (2009). Some aspects of acetylation of untreated and mercerized sisal cellulose. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 21, 71-77.
- D'Almeida, M. L. O. (1988). Celulose e papel- Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. Escola SENAI.; São Paulo.
- Eckelt, J., Loske, S., Gonçalves, M. C., Wolf, B. A. (2003). Formation of micro- and nano-spheric particles (filter dust) during the preparation of cellulose acetate membranes. *Journal of Membrane Science*, 212(1-2), 69-74.
- Embrapa milho e sorgo. (2006). Disponível em <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho_2ed/index.htm>, consultado em 28/12/2012.
- Ferreira Junior, M. F. (2009). Reciclagem química do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de membranas assimétricas de diacetato de celulose. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- Ferreira Junior, M. F., Mundim, E. A. R., Filho Rodrigues, G., Meireles, C. S., Cerqueira, D. A., Assunção, R. M. N., Marcolin, M., Zeni, M. (2010). SEM study of the morphology of asymmetric cellulose acetate membranes produced from recycled agro-industrial residues: sugarcane bagasse and mango seeds. *Polymer Bulletin*, 66(3), 377-389.
- Gomide, J. L., Demuner, B. J. (1986). Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método klason modificado. *O Papel*, 47 (8), 36–38.
- Habert, A. C., Borges, C. P., Nobrega, R. (2006). Processos de separação com membranas. E-papers, Rio de Janeiro.

- He, J-X., Zhang, M., Cui, S-Z., Wang, S-Y. (2009). High-quality cellulose triacetate prepared from bamboo dissolving pulp. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(1), 456–465.
- Heinze, T., Liebert, T. (2001). Unconventional methods in cellulose functionalization. *Progress in Polymer Science*, 26, 1689-1762.
- Joshi, S. V., Rao, A. V. (1984). Cellulose triacetate membranes for seawater desalination. *Desalination*, 51(3), 307-312.
- Kang, S., Asatekin A., Mayes, A. M., Elimelech, M. (2007). Protein antifouling mechanisms of PAN UF membranes incorporating PAN-g-PEO additive, *Journal of Membrane Science*, 296, 42–50.
- Kastelan-kunst, L., Sambrailo, D., Kunst,B. (1991). On the skinned cellulose triacetate membranes formation. *Desalination*, 83(1-3), 331-342.
- Y. Kawano, A. J. M. (1995). Logarezzi, X-Ray-Induced Degradation of Regenerated Cellulose Membrane Films. *Polymer Degradation an Stability*, 50(1), 125-130.
- Klock, U., Muñiz, G. I. B., Hernandez, J. A., Andrade, A. S. (2005). *Química da Madeira*. 2º edição revisada. Universidade Federal do Paraná. Curitiba.
- Knaus, S., Bauer-Heim, B. (2003). Synthesis and properties of anionic cellulose ethers: influence of functional groups and molecular weight on flowability of concrete. *Carbohydrate Polymers* 53(4), 383–394.
- Kono, H., Numata, Y., Nagai, N., Erata, T., Takai, M., CPMAS ^{13}C NMR and X-Ray Krishnamoorthy, L., Arif, P. M., Ahmedkhan, R. (2011). Separation of proteins from aqueous solution using cellulose acetate/poly (vinyl chloride) blend ultrafiltration membrane. *Journal of Materials Science*, 46(9), 2914-2921.

Kroon-Batenburg, L. M. J., Kroon, J. (1997). The crystal and molecular structures of cellulose I and II. *Glycoconjugate Journal*, 14, 677-690.

Liu, C. F., Sun, R. C., Zhang, A. P., Ren, J. L. (2007). Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium. *Carbohydrate Polymers*, 68, 17-28.

Loske, S., Gonçalves, M. C., Wolf, B. A. (2003). Fractionation of cellulose acetate for the investigation of molecular weight influences on the morphology of membranes. *Journal of Membrane Science*, 214(2), 223-228.

Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. E. C. (2001). Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. e-papers. Rio de Janeiro

Lucena, M. C. C., de Alencar A. E. V., Mazzeto, S. E., Soares, S. A. (2003). The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate. *Polymer Degradation and Stability*. 80, 149-155.

Mark, J. E. (1999). Polymer data handbook. Oxford University Press, Oxford.

Meireles, C. S., Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N., Zeni, M., Mello, K. (2007a). Blend compatibility of waste materials-cellulose acetate (from sugarcane bagasse) with polystyrene (from plastic cups): Diffusion of water, FTIR, DSC, TGA, and SEM study. *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2), 909-914.

Meireles, C. S. (2007b). Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno dos copos plásticos descartados. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Meireles, C. S., Rodrigues Filho, G., Ferreira Júnior, M. F., Cerqueira, D. A., Assunção, R. M. N., Ribeiro, E. A. M., Poletto, P., Zeni, M. (2010)

Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. *Carbohydrate Polymers*, 80(3), 954-961

Meireles, C. S. (2011). Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Melo Filho, G. A., Richetti, A. Aspectos socioeconômicos da cultura do milho. Disponível em <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/253920/1/CT597Milho.pdf>>, consultado em 02/01/2013.

Meshitsuka, G., Isogai, A. (1995). Chemical structures of cellulose, hemicelluloses, and lignin, in Chemical Modification of Lignocellulosic Materials, D. N.-S. Hon (Eds.), CRC Press.

Monteiro, D. S. (2007). Reciclagem química do jornal para a produção de membranas de acetato de celulose pelo processo de acetilação homogêneo. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Morais, S. A. L., Nascimento, E. A., de Melo, D. C. (2005). Análise da madeira de pinus oocarpa parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extractivos voláteis. *Revista Árvore*, 29 (03), 461-470.

Mulder, M. (1997). Basic Principles of membranes thechnology. Second ed.; Edition Academic Publishers: Netherlands.

Nascimento, B. (2010) Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açucar, para aplicação como aditivo na construção civil. Dissertação (Mestrado em química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

- Gáspár, M., Kálmán, G., Réczey, K. (2007). Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production. *Process Biochemistry*, 42, 1135–1139.
- Paes, M. C. D., Teixeira, F. F., Martins, I. S. (2008). Composição Química da Palha de Milho com Qualidade para Artesanato. *XXVII Congresso Nacional de milho e sorgo*. Londrina, Paraná.
- Pandey, K. K., Pitman, A. J. (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52, (3), 151-160.
- Peisino, A. L. (2009) Membranas anisotrópicas densas para a remoção de CO₂ e H₂S do gás natural. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Persson, K. M., Gekas, V., Tragargh, G. (1995). Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. *Journal of Membrane Science*, 100, 155-162.
- Pitarelo, A. P. (2007). Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná. Curitiba.
- Poletto, P. (2010). Caracterização de membranas de poliamida 66 preparadas pelo método de inversão de fases. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.
- Price, D. M., Church, S. P. (1997). FTIR evolved gas analysis of the decomposition products of cellulose diacetate. *Thermochimica Acta*, 294, 107-112.
- Puls, J., Wilson, S. A., Hölder, D. (2011). Degradation of cellulose acetate-based materials: A Review. *Journal Polymer Environment*. 19, 152-165.

Rabelo, S. C. Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Rafe, A., Mohammad, S., Razavi, A. (2009). Water and hexane permeate flux through UF polysulfone amide membrane. *Desalination*, 236, 39-45, 2009.

Reddy, N., Yang, Y. (2005). Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. *Trends in Biotechnology*, 23, 22-27.

Rodrigues Filho, G., da Cruz, S. F., Pasquini, D., Cerqueira, D. A., Prado, V. D., & Assuncao, R. M. N. (2000). Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *Journal of Membrane Science*, 177(1-2), 225-231.

Rodrigues Filho, G., Silva, R. C., Meireles, C. S., Assunção, R. M. N., Otaguro, H. (2005). Water Flux through blends from waste materials: Cellulose Acetate (from sugar cane bagasse) with Polystyrene (from plastics cups), *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 516-522.

Rodrigues Filho, G., Monteiro, D. S., Meireles, C. S., Assunção, R. M. N., Cerqueira, D. A., Barud, H. S., Ribeiro, S. J. L., Messadeq, Y. (2008). Syntesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers*, 73, 74-82

Samios, E., Dart, R. K., Dawkins, J. V. (1997). Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetate with varying degrees of substitution. *Polymer*, 38 (12), 3045-3054.

Sassi, J. F.; Chanzy, H. (1995). Ultrastructural Aspects of the Acetylation of Cellulose. *Cellulose*, 2 (2), 111-127.

- Sato, H., Uraki, Y., Kishimoto, T., Sano, Y. (2003). New process for producing cellulose acetate from wood in concentrated acetic acid. *Cellulose*, 10 (4), 397-404.
- Schurz, J. (1999) Trends in polymer science, a Bright Future for Cellulose. *Progress in Polymer Science*, 24, 481-483.
- Scott, K. (1995). Handbook of industrial membranes. 1.ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, USA.
- Shaikh, H. M., Pandare, K. V., Nair, G., & Varma, A. J. (2009). Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer. *Carbohydrate Polymers*, 76(1), 23–29.
- Silva, R., Haraguchi, S. K., Muniz, E. C., Rubira, A. F. (2009). Aplicação de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, 32, 661-671.
- Sivakumar, M., Mohan, D. R., Rangarajan, R. (2006). Studies on cellulose acetate-polysulfone ultrafiltration membranes. II. Effect of additive concentration. *Journal of Membrane Science*, 268, 208-219.
- Sjöström, E. (1981). “Wood Chemistry-Fundamentals and Applications”. Orlando Academic Press, New York, 69-79.
- Sperling LH (1992) Introduction to physical polymer science, 2nd edn. Wiley, New York.
- Thürmer, M. B. (2010). Preparação e caracterização de membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) para uso em nanofiltração. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul.

Vieira, R. G. P. (2004). Síntese e caracterização da metilcelulose a partir da metilação heterogênea do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia

Vieira, R. G. P., Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N., Meireles, C. S., Vieira, J. G., de Oliveira, G. S. (2007). Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 67 (2), 182-189.

Wienk, I.M., Boom, R. M., Beerlange, M. A. M., Bulte, A. M. W., Smolders, C. A., Strathmann, H. (1996). Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers. *Journal of Membrane Science*, 113, 361-371.

Wu, H., Fang, X., Zhang, X., Jiang, Z., Li, B., Ma, X. (2008). Cellulose acetate–poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blend membrane for pervaporation separation of methanol/MTBE mixtures. *Separation and Purification Technology*, 64(2), 183-191.