



NOV
30
2001
MEM

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

*Caracterização de Acetato de Celulose Produzido
a partir da Acetilação Heterogênea do Bagaço de
Cana-de-açúcar*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Físico-Química).

Aluno: Sebastião Francelino da Cruz

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

FEVEREIRO-2002



Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO
Instituto de Química – UFU
Uberlândia/MG - Fone: (34) 3239-4385
e-mail: cpqquimica@ufu.br
www.cpqquimica.iqufu.ufu.br

ALUNO: SEBASTIÃO FRANCELINO DA CRUZ

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5992409-5

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO-QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

**“CARACTERIZAÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE PRODUZIDO
A PARTIR DA ACETILAÇÃO HETEROGÊNEA DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR”.**

ORIENTADOR: Prof. Dr. GUIMES RODRIGUES FILHO

A Dissertação foi **APROVADA** em reunião pública, realizada no Anfiteatro da Biblioteca do Campus Santa Mônica, em 06 de fevereiro de 2002, às 14:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA

Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

(IQ/UFU)

Prof. Dr. Evandro Afonso do Nascimento

(IQ/UFU)

Profa. Dra. Elisabete Frollini

(USP/SÃO CARLOS)

Uberlândia, 06 de fevereiro de 2002.

"O ser humano vivencia a si mesmo, seus pensamentos como algo separado do resto do universo - numa espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é uma espécie de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto por pessoas mais próximas. Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza em sua beleza. Ninguém conseguirá alcançar completamente esse objetivo, mas lutar pela sua realização já é por si só parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior".

Albert Einstein

*Dedico este trabalho à
minha mãe D. Maria,
minhas irmãs Vanderléia,
Fátima e Cristina por
tudo que fizeram por
mim.*

*À Isabel,
Minha eterna companheira,
que mesmo distante sempre
esteve tão perto. E à minhas
filhas Gabriela e Victória
pelos eternos sorrisos que me
deram tanta força quando
mais precisei.*

- Ao prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho pela orientação, apoio, paciência, incentivo, preocupação e amizade durante a realização deste trabalho.
- À Dra. Rosana Maria Nascimento Assunção pelas discussões e apoio técnico.
- Aos colegas de laboratório, Pasquini, Rogério, Cabeça, Danilo, Vanessa, Ricardo, Ana Paula, Carla, Evelini, Rosana, Eliângela pelo ótimo ambiente de trabalho que eles proporcionaram.
- Ao IQ-UFU pela condições dadas para realização do trabalho.
- A todos os técnicos de laboratório em especial ao Buiate pelo apoio.
- A todos os funcionários do IQ e do programa de pós-graduação em especial à secretária Isabel, pela gentileza que com sempre nos atenderam.
- À CAPES pela bolsa concedida.
- Ao GEP-Departamento de Química da UFSCar, pelo empréstimo dos copos de Payne e do extensor.
- Ao Instituto de Física da USP de São Carlos (IF-USP) pela realização dos experimentos de WAXS.
- Ao prof. Dr. Adhemar R.C. Filho e a Pós graduanda Harumi do Grupo de Eletroquímica e Polímeros e do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos pela realização dos experimentos de DSC.
- À PROPP/UFU, projeto 046/99 pelo suporte financeiro.
- Ao prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado pelas medidas de FTIR.
- FAESU-UFU pela passagem para a viagem ao congresso da ABPol.
- À Faculdade de Engenharia Mecânica pelo empréstimo do micrômetro.
- À oficina de Hialotecnica Científica do IQUFU e ao técnico Gentil pela construção do viscosímetro.
- Ao Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras e ao aluno Ricardo Alexandrino pelo empréstimo do scanner.
- Aos amigos Romário, Luiz, Marcelo, Wellington, Ricardo, Star e outros pelos momentos de descontração.
- A toda comunidade negra.

Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas.....	vii
Lista de Símbolos.....	viii
Publicações.....	ix
Resumo.....	x
Abstracts.....	xi
Capítulo I. Introdução.....	1
Capítulo II. Procedimento Experimental.....	31
II.1 Purificação do Bagaço de Cana-de-açúcar.....	32
II.2 Acetilação do Bagaço de Cana-de-açúcar.....	32
II.3 Determinação Experimental do Grau de Substituição.....	33
II.4 Experimentos de Espectrometria na Região do infravermelho (FTIR).....	33
II.5 Determinação da Massa Molecular por Viscosimetria.....	34
II.6 Experimentos de Difração de Raio-x de Alto Ângulo (WAXD).....	34
II.7 Experimentos de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	35
II.8 Produção das Membranas.....	35
II.9 Determinação do Fluxo de Água Através das Membranas.....	36
Capítulo III. Resultados e Discussão.....	38
III.1 Purificação do Bagaço de Cana-de-açúcar Purificado.....	39
III.2 Caracterização do Bagaço Acetilado.....	41
III.2.1 Caracterização do Bagaço Acetilado Através de Experimentos de infravermelho e determinação do Grau de Substituição	42
III.2.2 Caracterização do Acetato pela Determinação da Massa Molecular.....	47
III.3.2 Caracterização do Acetato por WAXD.....	48
III.3.3 Caracterização do Acetato por DSC.....	50
III.3.4 Caracterização do Acetato como membranas.....	54
Capítulo IV. Conclusões.....	59
Capítulo V. Referências Bibliográficas.....	62

Figura 1. Representação esquemática da estrutura da celulose. Três unidades glicosídicas estão unidas por ligações β -1,4, onde n é o grau de polimerização.....	3
Figura 2. Esquema da estruturação das fibras da celulose	4
Figura 3. Representação esquemática da estrutura de uma xilana [5].....	6
Figura 4. Exemplo da estrutura de uma lignina [4].....	8
Figura 5. Precursores da lignina.....	9
Figura 6. Representação esquemática do diacetato de celulose. As unidades glicosídicas estão ligadas por ligações β -1,4. Os átomos de hidrogênio dos anéis não estão representados.....	11
Figura 7. Representação das interações no acetato de celulose [13].....	12
Figura 8. Termograma de DSC para um polímero semi-cristalino [14].....	14
Figura 09. Método para determinação da temperatura de transição vítrea [14].....	15
Figura 10. Difratoograma típico para um polímero semi-cristalino [14].....	16
Figura 11. Representação esquemática descrevendo o início da acetilação de um microcristal de celulose. Três cadeias estão representadas no processo de acetilação. Duas estão parcialmente acetiladas e uma que está completamente acetilada abandonou o cristal [16].....	19
Figura 12. Curvas de raio-x para acetatos de celulose com diferentes graus de substituição (GS) [15].....	21
Figura 13. Representação de uma curva de distribuição de massa molecular médias para um polímero, onde M_n é a massa molecular média em número, M_w a massa molecular média em massa, M_z é o Z-médio e M_v a massa molecular média viscosimétrica [19].....	23
Figura 14. Viscosímetros capilares utilizados para medidas de viscosidades de polímeros em solução: (a) Ostwald-Frenske; (b) Ubbelohde [18].....	24

Figura 15. Copo de Payne[22].....	36
Figura 16. FTIR do bagaço antes da purificação.....	39
Figura 17. FTIR do bagaço purificado.....	39
Figura 18. Mecanismo de acetilação da celulose.....	41
Figura 19. FTIR do bagaço acetilado durante 24 horas.....	43
Figura 20. FTIR do bagaço acetilado por 48 horas.....	43
Figura 21. Mecanismo de saponificação do acetato de celulose.....	45
Figura 22. WAXD dos materiais acetilado por 24 (a) e 48 (b) horas.....	48
Figura 23. Curvas de DSC na primeira varredura para o bagaço acetilado por 24 h (a) e 48 h (b).....	50
Figura 24. Curvas de DSC, na primeira varredura, para os materiais acetilados: (a) bagaço de cana acetilado por 24 h e (b) bagaço 48 h, (c) papel de filtro Whatman 4, (d) pasta de celulose (gentilmente cedida pela Rhodia de Santo André-SP): IMP-FLORANIER-F-CD, sulfito, (e) LW-ACET, <i>Eucalyptus</i> /Kraft pulp por 48 h. [31].....	52
Figura 25. $\Delta H_{\text{fusão}}$ versus $\Delta H_{\text{saída de água}}$ para os materiais acetilados[31].....	53
Figura 26. Espessura úmida inicial (L_u) versus espessura final seca (L_s) [43].....	54
Figura 27. Curvas de perda de massa com o tempo para filmes de triacetato de celulose.....	55
Figura 28. Fluxo (J) versus a espessuras (L) para filmes de 20 a 100 μm	56
Figura 29. Fluxos normalizados pela espessura versus a espessura.....	57

Índice de Tabelas

vii

Tabela 1. Porcentagem de celulose em diferentes fontes[1,6].....	5
Tabela 2. Solventes para acetatos de celulose com diferentes GS [6].....	12
Tabela 3. . Propriedades dos acetatos de celulose [13].....	17
Tabela 4. Comparação entre as distâncias interplanares presentes na celulose original e no triacetato de celulose [15].....	20
Tabela 5. Parâmetros para as equações de Mark-Houwink-Sakurada para acetato de celulose em diferentes solventes [21].....	26
Tabela 6. Principais bandas dos espectros de FTIR para o bagaço com suas devidas atribuições [45].....	40
Tabela 7. Principais bandas dos espectros de FTIR para o bagaço acetilado com suas devidas atribuições [32,36].....	44
Tabela 8. Massas moleculares médias de acetatos de celulosos.....	47
Tabela 9. Fluxos calculados e normalizados de acordo com as respectivas espessuras...	55

- GS = grau de substituição
- CTA = triacetato de celulose
- CDA = diacetato de celulose
- T_g = temperatura de transição vítrea
- T_m = temperatura de fusão
- DSC = calorimetria exploratória de varredura
- WAXD = difração de raio-x de alto ângulo
- 2θ = ângulo de difração
- λ = comprimento de onda
- GPC = Cromatografia de Permeação em Gel
- M_n = massa molecular média em número
- M_w = massa molecular média em massa
- M_z = massa molecular média-Z
- M_v = massa molecular viscosimétrica
- N_i = número de moléculas de massa molecular M_i ,
- N = número de moléculas de massa molecular M_i ,
- M_i = massa total
- α = parâmetro do solvente utilizado em viscosimetria.
- GP = grau de polidispersividade
- η_{rel} = viscosidade relativa
- η_{sp} = viscosidade específica
- η = viscosidade intrínseca
- DMAc = dimetilacetamida
- TFA = ácido trifluoracético
- DCM = diclorometano
- TCE = tetracloroetano
- TCM = tricloroetano
- FTIR = espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier

- 1) FILHO G. R., CRUZ S. F., CERQUEIRA, D. A, et al.. Fluxo de água através de membranas de acetato de celulose produzidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar reciclado. In: 5^o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 1999, Águas de Lindóia, São Paulo. **Anais do Congresso Brasileiro de Polímeros CBPol 124**, p. 1200-1201.
- 2) FILHO, G. R., CRUZ, S.F; PASQUINI, D. e ASSUNÇÃO, R.M.N. Estudo da reação de Acetilação Heterogênea do Bagaço de Cana-de-açúcar Através das Técnicas de FTIR e WAXS. In: 5^o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS 1999 Águas de Lindóia, São Paulo. **Anais do 5 ° Congresso Brasileiro de Polímeros, CBPol 125**, p. 1202-1203.
- 3) FILHO, Guimes Rodrigues.; Assunção, R.M.N; Cruz, S.F Ocampos, R.I.; Pasquini D.; A New Value for the Enthalpy of Fusion of a Perfect Crystal of Cellulose Triacetate. In: MACROMOLECULES, POLYMERS IN THE NEW MILLENNIUM, 1999, University of Bath, Inglaterra UK. **V Macromolecules, 1999, ref. PT48.**
- 4) FILHO, G.R.; CRUZ, S.F.; ASSUNÇÃO, R.M.N; PASQUINI D.; CERQUEIRA, D.; PRADO, V. Water flux trough cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *J. of Membrane Science*, v. 177, p. 225-231, 2000.
- 5) FILHO, G.R.; CRUZ, S.F.; CERQUEIRA, D.; ASSUNÇÃO, R.M.N; MACHADO, A.E.H; OTAGURO, H. Acetilações homogênea e heterogênea do Bagaço de Cana-de-açúcar. In: VII SLAP, VCIP e I SOLAQ, Havana-Cuba. In: **Anais VII SLAP, VCIP e I SOLAQ**, 2000, ref. 025.

Na presente dissertação a acetilação heterogênea foi aplicada ao bagaço de cana-de-açúcar. O produto da acetilação foi caracterizado utilizando-se: Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), pela presença da banda de em 1740 cm^{-1} , que é devido ao estiramento do grupo carbonila (C=O), b) Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXD), pela presença do máximo na região de 2θ entre 5° and 10° e c) por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) pela presença do pico endotérmico por volta de 300°C . A partir das medidas de DSC foi sugerido um novo valor para a entalpia de fusão de um cristal perfeito de triacetato de celulose. O valor sugerido foi de 48 J.g^{-1} . O triacetato de celulose produzido a partir da acetilação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar apresentou um grau de cristalinidade de 67 % de acordo com o novo valor de entalpia de fusão proposto. O fluxo de água das membranas produzidas a partir do processo Casting (processo de espalhamento de uma solução) foram obtidos utilizando-se a técnica do copo de Payne. O fluxos da membrana de $50\text{ }\mu\text{m}$ foi de $9.10 \pm 0.06) 10^{-7}\text{ gs}^{-1}\text{cm}^{-2}$. As membranas de triacetato de celulose, com espessuras entre 20 a $100\text{ }\mu\text{m}$ apresentaram duas fases macroscópicas, sendo a espessura crítica de transição de fase a espessura de $50\text{ }\mu\text{m}$.

In this dissertation the reaction of heterogeneous acetylation was applied to sugar cane bagasse. The product was characterized using: a) Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy based on the presence of the stretch band of the carbonyl group (around 1740 cm^{-1}), b) wide angle X-rays scattering (WAXD) based on the presence of a maximum in the region of 2θ between 5° and 10° , and c) differential scanning calorimetry (DSC) based on the presence of an endothermic peak at approximately 300°C . From DSC measurements was suggested a new value for the enthalpy of fusion of perfectly crystalline cellulose triacetate. This value is 48 J.g^{-1} . The triacetate produced by sugar cane bagasse cellulose acetylation had 67 % of crystallinity. The acetate produced was cast into films and the water flux was measured using the cup technique by Payne. The water flux through films of $50\text{ }\mu\text{m}$ was $9.10 \pm 0.06) 10^{-7}\text{ gs}^{-1}\text{cm}^{-2}$. The films of cellulose triacetate, with thickness in the range of 20 to $100\text{ }\mu\text{m}$, had presented two different macroscopic phases, being that the critical thickness for the phase transition was $50\text{ }\mu\text{m}$.

Capítulo I. Introdução

Nos últimos anos, a reciclagem e aproveitamento de materiais tem crescido de forma muito expressiva. Genericamente, as razões fundamentais apontadas para este crescimento são econômicas e/ou são resultantes da priorização do respeito à preservação do meio-ambiente. Dentro da área de reciclagem e aproveitamento de materiais, podemos destacar o setor de reciclagem de polímeros sintéticos e o setor de aproveitamento de resíduos agro-industriais, como bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz e palha de trigo. Os avanços da tecnologia industrial oferecem oportunidades para a utilização econômica de resíduos agro-industriais para produção de novos materiais. Um dos resíduos de maior interesse é o bagaço de cana-de-açúcar [1].

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar. A produção teve grande impulso após a implantação do Proálcool, na década de 80 [2]. Atualmente, o país apresenta uma área total de plantio da ordem de 4,2 milhões de hectares, o que representa 7,5 % da área total de cultivo. Dentre os subprodutos da indústria sucro-alcooleira, o bagaço é produzido na proporção de 280 kg/ton. de cana esmagada. A produção anual de bagaço é estimada em 280 milhões de toneladas e parte deste total é utilizado como suprimento energético das usinas [2,3] e, atualmente com crise de eletricidade usinas de grande porte vêm utilizando o mesmo para a geração de eletricidade externa. Diversos processos e produtos têm sido pesquisados com o objetivo de se utilizar o bagaço como material de partida. Dentre estes, estão incluídos, a produção de polpa e papel, aglomerado de compósitos e de produtos baseados na fermentação [2]. Estas pesquisas são de grande importância, pois nem todo bagaço é consumido pelas indústrias no processo de conversão de energia, e a produção de novos materiais a partir do bagaço agrega um valor adicional ao material.

A composição do bagaço pode variar de acordo com a fonte do vegetal, condições de cultivo, tipo de solo, clima, maturidade, bem como do processo industrial ao qual foi submetido. Entretanto o bagaço é constituído basicamente de três macromoléculas: celulose, lignina e hemicelulose e ainda outros compostos que são classificados como extrativos.

A celulose (figura 1) é um dos mais importantes polímeros naturais existentes, abrangendo cerca de 50 % do carbono orgânico da biosfera e é o maior constituinte estrutural das plantas [4].

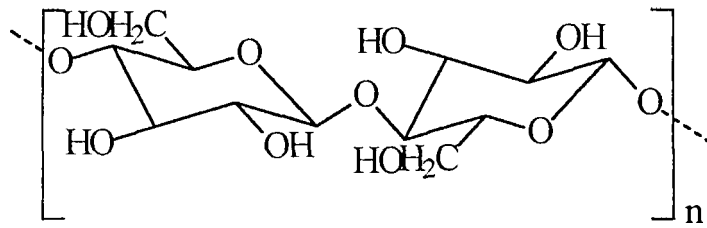


Figura 1. Representação esquemática da estrutura da celulose. Três unidades glicosídicas estão unidas por ligações β -1,4, em que n é o grau de polimerização.

Como mostrado na figura 1, a celulose é um homopolissacarídeo linear, formado por unidades glicosídicas unidas por ligações β -1,4 resultando em um polímero de alta massa molecular. A celulose é utilizada pelas plantas como material de construção e ocorre, às vezes, quase pura como por exemplo no algodão, ou mais freqüentemente associada com lignina e hemicelulose. As moléculas de celulose, tendem a formar ligações de hidrogênio intermolecular (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes) e intramolecular (entre unidades de glicose da mesma molécula). O primeiro tipo de interação é responsável por uma certa rigidez das cadeias unitárias e o segundo pela formação da fibra vegetal. Portanto, a celulose existe como longas fibras compostas de pequenas unidades estruturais denominadas microfibrilas, as quais são envolvidas de agregados de fibras elementares. Na figura 2 está representado um esquema das fibras de celulose [4].

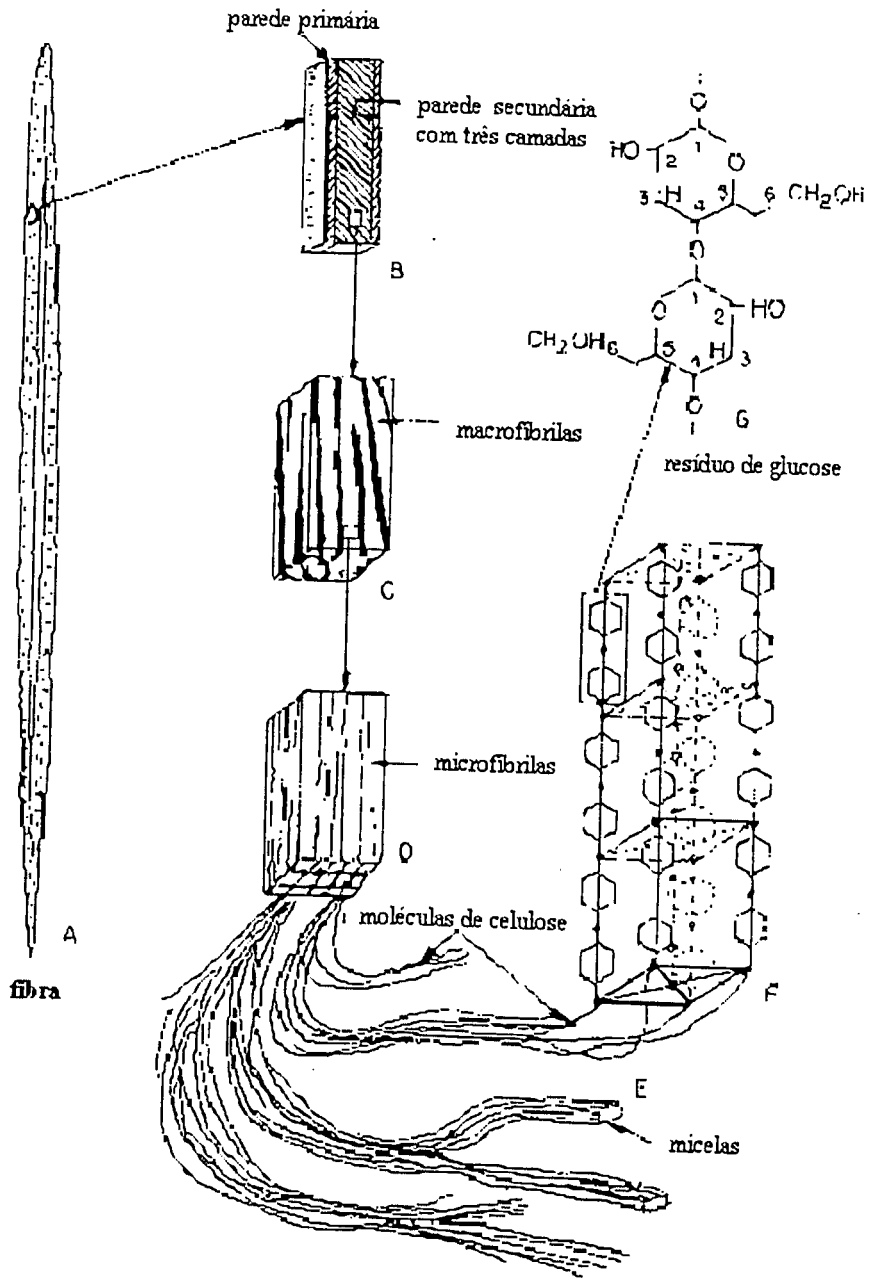


Figura 2. Esquema da estruturação das fibras da celulose [4].

O tamanho das microfibrilas varia com o grau de agregação das fibras elementares as quais dependem largamente da fonte da celulose. Na celulose existem duas fases distintas dentro das microfibrilas: uma fase com grande ordenamento das moléculas denominada fase cristalina e outra com baixo ordenamento denominada porção amorfa [4,5].

O conteúdo de celulose varia de acordo com a espécie de vegetal considerada , como podemos notar na tabela 1[1].

Tabela 1. Porcentagem de celulose em diferentes fontes.[1,6]

Material	% de celulose
Algodão	90-95
Rami	80-90
Bambu	40-50
Madeira	40-50
Casca de árvore	20-30
Musgo	25-30
Bactérias	20-30
Bagaço de cana-de-açúcar	30-50

Como se pode notar pela tabela 1, a porcentagem de celulose no bagaço está na mesma faixa da madeira, a qual é utilizada em processos industriais. Deste ponto de vista, a celulose extraída do bagaço pode ser aproveitada para preparação de derivados de interesse industrial.

Um outro componente importante são as hemiceluloses. Estas macroléculas são formadas por unidades de açúcares, gerando polissacarídeos, os quais estão associados intimamente à celulose nos tecidos das plantas. As hemiceluloses apresentam baixa massa molecular, cerca de 10 a 100 vezes menor do que a celulose, apresentando ramificações em sua estrutura [5]. As unidades de açúcares, que estão presentes em maior frequência são: β -D-glicose, β -D-xilose, β -D-manose, α -D-arabinose, α -D-galactose. Estas cadeias contêm ainda, uma pequena quantidade de ácidos derivados de monossacarídeos, ácido β -D-glucorônico, β -D-galactourônico e ácido α -D-4-O-metilglucourônico. A composição das hemiceluloses varia muito de um vegetal para outro [4].

As unidades de açúcares que estão presentes nas hemicelulose possuem 5 ou 6 átomos de carbono, sendo, portanto denominadas pentoses e hexoses, respectivamente. Os polímeros formados por estas unidades são denominados pentosanas e hexosanas respectivamente. As hemiceluloses podem ser extraídas das plantas por meio do uso de soluções diluídas de hidróxido de sódio com relativa facilidade, e são rapidamente hidrolisados em pentoses e hexoses. Se uma pentosana for hidrolisada, e esta levar a apenas unidades de xilose, esta é denominada de xilana e uma que leva apenas a unidades de arabinose é denominada uma arabinana. Da mesma forma ocorre para as outras unidades hidrolisadas. A figura 3 está representando a estrutura de uma xilana [4,5].

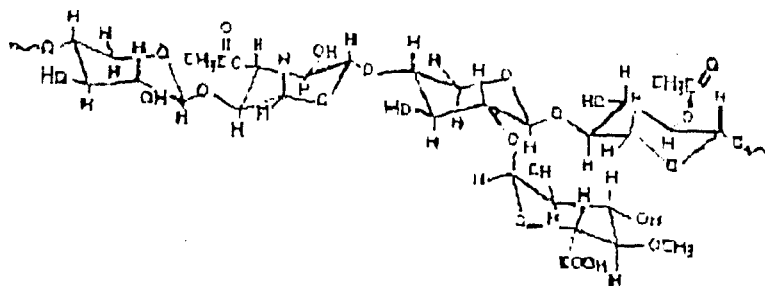


Figura 3. Representação esquemática da estrutura de uma xilana [5].

Deve se ressaltar que o termo hemicelulose não designa um composto químico definido, mas sim uma classe de componentes poliméricos presente em vegetais fibrosos.

A outra espécie de macromolécula presente nos vegetais é a lignina (figura 4). As ligninas, como são mais freqüentemente chamadas, pois representam uma classe de diferentes compostos, são hidrocarbonetos poliméricos complexos, formados por grupos alifáticos e aromáticos. A lignina é o segundo material mais abundante no reino vegetal. É uma substância química que 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. Portanto, a função da lignina é “cimentar” as fibras de celulose, agindo como uma barreira à degradação enzimática da parede celular, estando intimamente ligadas às hemiceluloses. As unidades monoméricas que estão presentes na lignina correspondem a vários anéis substituídos por grupos fenil-propano ligados à parede celular, os quais ainda não são muito bem entendidos[4].

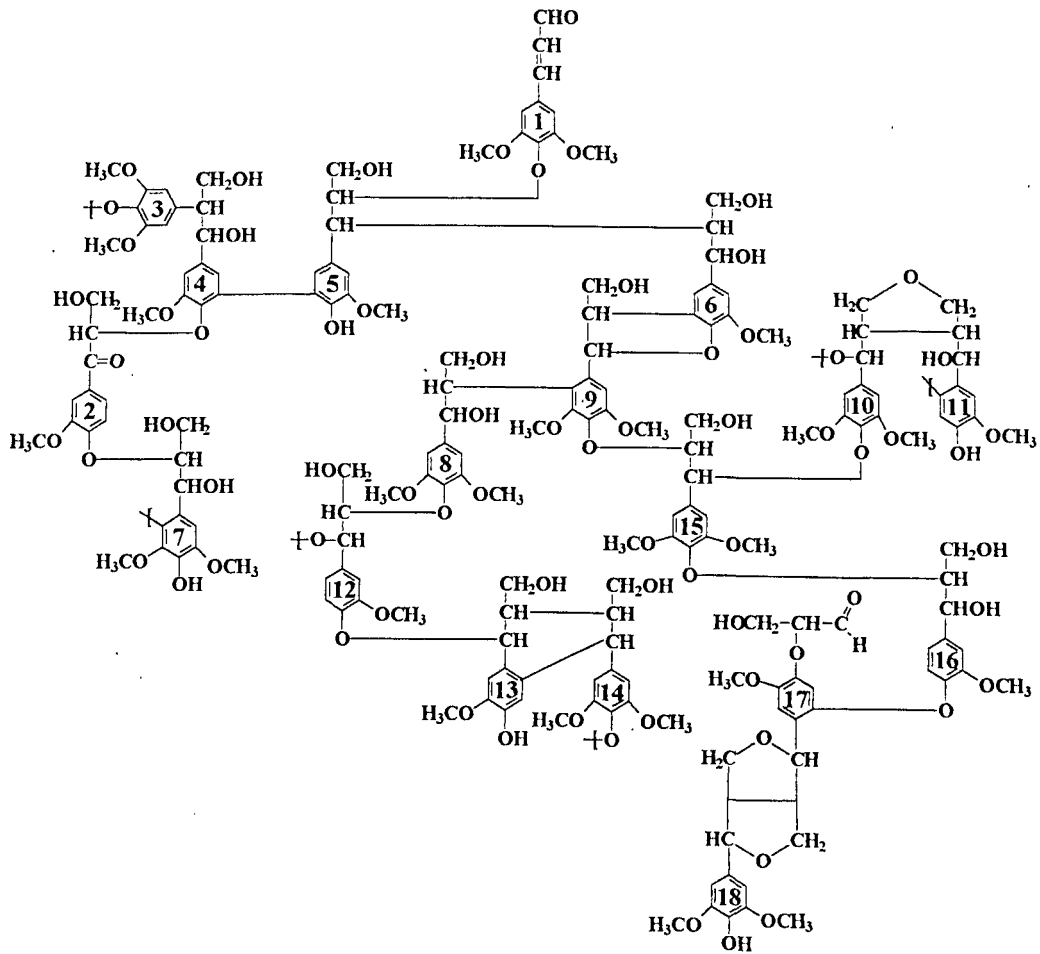
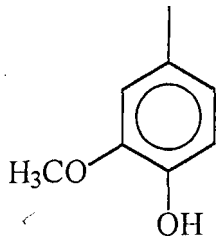
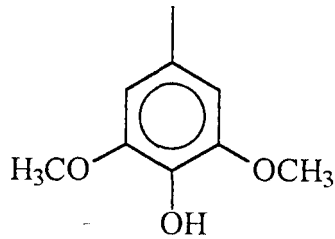


Figura 4. Exemplo da estrutura de uma lignina [4].

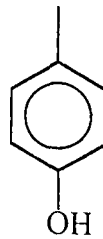
Os detalhes subestruturais das ligninas diferem de uma fonte à outra, podendo conter núcleos aromáticos do tipo guaiacila, ou ambos o tipos, guaiacila e sinrigila os quais estão representados na figura 5. Algumas ligninas também apresentam núcleos aromáticos do tipo p-hidroxifenila (3). No entanto, as ligninas podem ser agrupadas em duas classes principais: “ligninas guaiacila” e “ligninas guaiacila-siringila”, como podem ser vistas na figura 5 abaixo.



(1) Resíduo Guaiacila



(2) Resíduo Siringila



(3) p-Hidroxifenila

Figura 5. Subestruturas da lignina

As ligninas de gramíneas, incluindo o bagaço de cana-de-açúcar, contêm quantidades aproximadamente equivalentes de unidades do tipo guaiacila e siringila e uma quantidade significativa de unidades de p-hidroxifenila [7].

O bagaço também é constituído de outros componente que estão presentes em menores quantidades, que envolvem diversos compostos orgânicos e inorgânicos. Estes compostos estão divididos em duas classes: extrativos, que são removíveis por água e solventes orgânicos, e os não extrativos que não são removíveis por solventes, correspondendo a denominados compostos inorgânicos e cinzas. O bagaço contém cerca de 2,4 % de cinzas, quantidade esta que é bem menor quando se compara com outros resíduos agrícolas como a palha de arroz, 17,5 %, e palha de trigo, com 11,5 % [1].

Como mencionado anteriormente, o bagaço é uma boa fonte de celulose, e esta pode ser utilizada na produção de derivados. Uma alternativa importante para a derivatização da celulose é a produção de ésteres de celulose, como por exemplo, o acetato de celulose .

No Brasil, o acetato de celulose é produzido pela Rhodia de Santo André-SP, principalmente a partir de pasta de celulose da madeira importada dos Estados Unidos. A produção anual da Rhodia está em torno de 15 mil toneladas de acetato de celulose e 27 mil toneladas de cabo de acetato (material utilizado nas indústrias de cigarro) [8]. O acetato de celulose tem várias aplicações comerciais em diversas áreas sendo largamente utilizado como matéria prima essencial, como por exemplo em indústrias têxteis, de plásticos e de cigarros, onde é mais utilizado atualmente e, quando em forma de membranas, é usado em processos de separação de gases, na osmose inversa [9,10] (como por exemplo a purificação de água) [9], bem como para imobilização de enzimas [11].

O acetato de celulose é produzido pela substituição dos grupos hidroxilas das unidades glicosídicas, por grupos acetilas. A figura 6 representa esquematicamente unidades glicosídicas em que as hidroxilas foram parcialmente substituídas por grupos acetila.

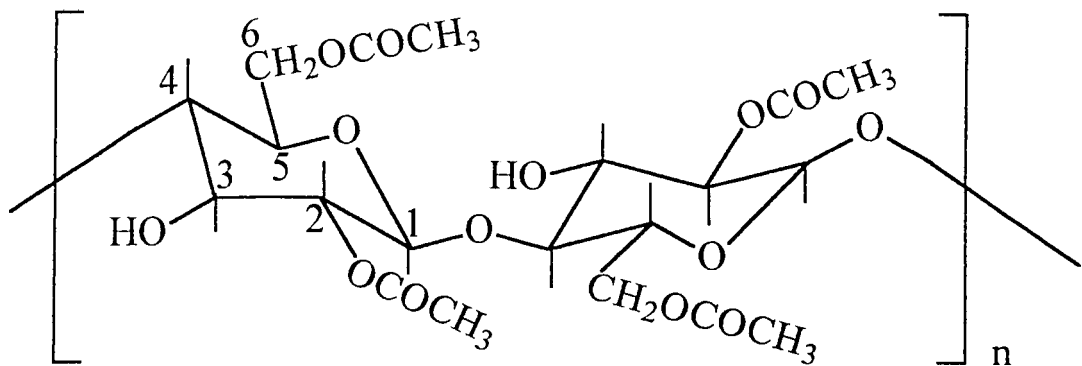


Figura 6. Representação esquemática do diacetato de celulose. As unidades glicosídicas estão ligadas por ligações β -1,4. Os átomos de hidrogênio dos anéis não estão representados.

A utilidade prática do acetato de celulose depende do entendimento prévio de suas propriedades físicas e químicas. Estas propriedades são fortemente influenciadas pelo nível de acetilação ou grau de substituição (GS). O grau de substituição é o valor médio do número de grupos acetila que substituem as hidroxilas nas unidades glicosídicas, as quais se repetem na celulose. Devido a diferença de reatividade das hidroxilas da celulose não há uma distribuição uniforme dos substituintes nas unidades glicosídicas. Por esta razão podemos encontrar regiões de diferentes graus de substituição. A hidroxila ligada ao carbono seis (C6) é mais reativa das três porque está ligada ao carbono primário. A hidroxila ligada ao carbono secundário (C2) é mais reativa do que a hidroxila ligada ao carbono C3, também secundário, pois este se encontra posicionado de forma a estar envolvido em ligações de hidrogênio intramoleculares mais fortes [12]. A determinação do GS de acetatos de celulose pode ser feita por via química através de uma reação de saponificação, método utilizado nesta dissertação, por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), etc.

A celulose acetilada pode apresentar três diferentes faixas de graus de substituição, isto é, o material pode ser mono (0,3–1,8), di (1,9–2,4) ou trissubstituído (2,5–2,9). Um exemplo de propriedade dos acetatos de celulose que depende do GS é a solubilidade, como demonstrado na tabela 2 [6,12].

Tabela 2. Solventes para acetatos de celulose com diferentes GS [6].

GS	Solvente
1,2-1,8	2-metóxi-etanol
1,9-2,4	Acetona
2,5-2,9	Diclorometano, dimetilacetamida

A substituição quase total ou parcial de grupos hidroxila leva a vários tipos de graus de interações intermolecular e intramolecular no polímero. Acetatos de celulose com elevados graus de substituição (GS 2,88) tem em média uma hidroxila por 10 unidades glicosídicas repetitivas, e para amostras com baixo grau de substituição (GS 1,74) em média 12 hidroxilas em 10 unidades repetitivas. Deste modo, nos acetatos de celulose podem aparecer dois tipos de interações entre os grupos ligantes das cadeias: as interações hidróxi-hidróxi e hidróxi-acetil, que são ligações de hidrogênio e as interações dipolo-dipolo do tipo acetil-acetil [13], como mostra a figura 7 a seguir:

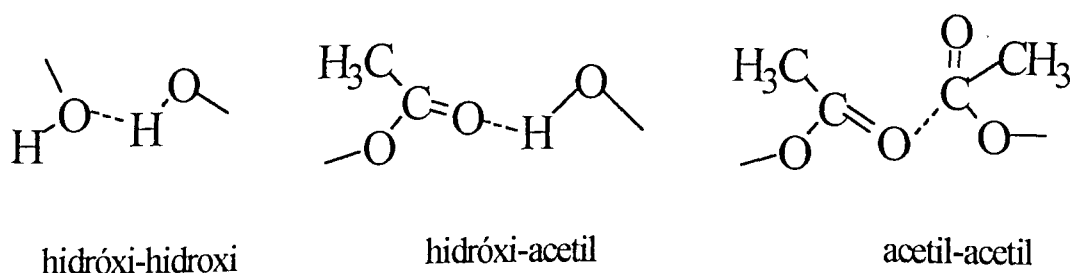


Figura 7. Representação das possíveis interações entre os grupos do acetato de celulose [13].

As interações do grupos acetilas são devidas à natureza dipolar do grupo carbonila. A adição de solventes polares para o acetato, pode enfraquecer as interações entre os grupos, devido às novas interações polares entre o grupo carbonila e o solvente. Entre os três tipos de interações, a interação dipolo-dipolo acetil-acetil é a mais fraca e as outras são comparavelmente fortes. Portanto,

acetatos com alto grau de substituição têm poucos grupos hidroxilas e as interações predominantes são mais fracas e assim são mais facilmente solvatados por solventes apróticos [13].

A natureza volumosa dos grupos acetila reduz a eficiência do empacotamento das cadeias. Os grupos acetila reduzem também a quantidade de ligações de hidrogênio intermolecular e desta forma aumentam a flexibilidade e a mobilidade das cadeias. Ambos os fatores influenciam nas propriedades do polímero, como por exemplo a temperatura de transição vítrea (T_g) - que pode ser definida como a temperatura em que os segmentos de cadeia polimérica recebem energia térmica suficiente para se movimentarem em relação às cadeias adjacentes-, a temperatura de fusão (T_m) - que é a temperatura de mudança de fase do estado sólido para o estado líquido-, e ainda as propriedades mecânicas e de transporte de membranas.

Uma técnica utilizada para determinação das transições de fases em amostras de polímeros é a DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou Calorimetria Diferencial Exploratória. A DSC determina a energia necessária (dQ/dt) para igualar a diferença de temperatura entre a amostra e a referência.

Um exemplo genérico de curvas de DSC é apresentado na figura 8, para amostra de um polímero semi-cristalino.

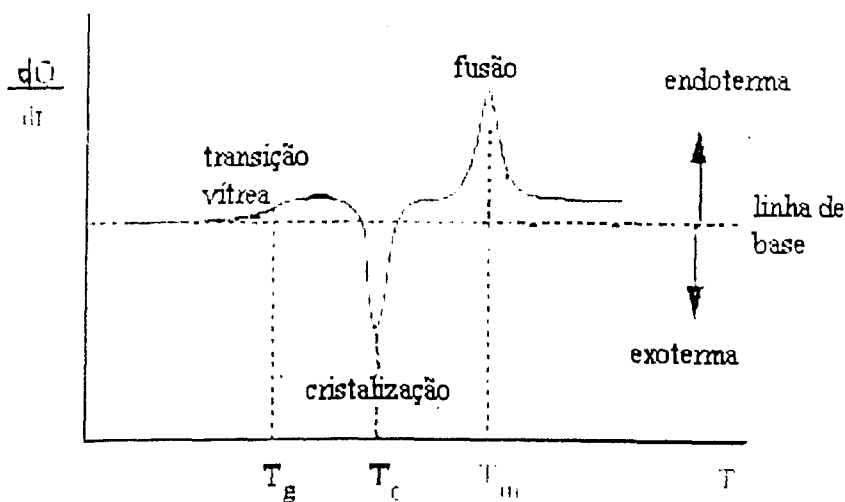


Figura 8. Curva de DSC idealizada para um polímero semi-cristalino [14].

Através das curvas de DSC podemos determinar as transições de primeira e segunda ordem. As transições de primeira ordem aparecem como picos relacionados com a temperaturas de cristalização (pico exotérmico) e fusão do material (pico endotérmico). A área do pico de temperatura de fusão é proporcional à entalpia de fusão do material, e através da entalpia de fusão podemos calcular o grau de cristalinidade do polímero. O grau de cristalinidade pode ser obtido calculando-se a área corresponde ao pico de fusão por unidade de massa do polímero. Através deste cálculo pode-se obter a entalpia de fusão (J/g) da amostra. Para calcular o grau de cristalinidade devemos conhecer a entalpia de fusão para um material considerado como sendo 100 % cristalino. A dificuldade é para os polímeros, em geral, devido ao grande tamanho das macromoléculas, as mesmas apresentam dificuldade de empacotamento, como é o caso do acetato de celulose [14].

A temperatura de transição vítrea é uma transição de segunda ordem e é obtida através das curvas de DSC. A T_g é caracterizada nas curvas por uma mudança na linha de base, resultante da mudança de capacidade calorífica (C_p). A T_g pode ser determinada pelo método apresentado na figura 9.

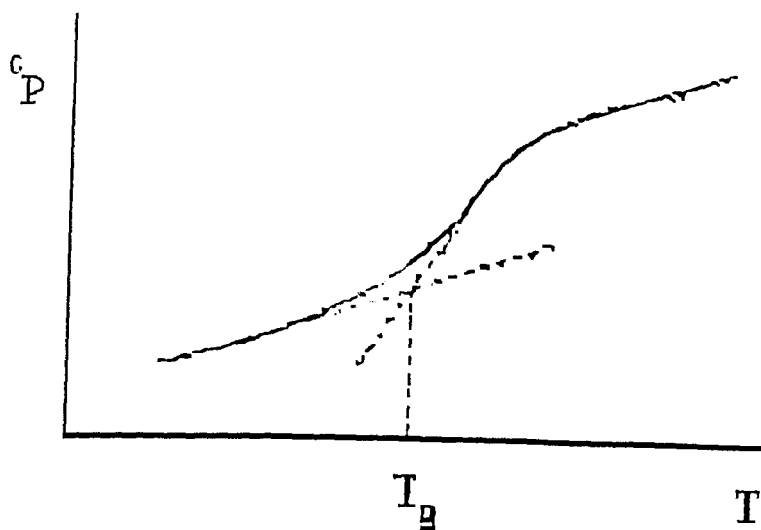


Figura 9. Método para determinação da temperatura de transição vítrea [14].

Neste caso, a T_g é determinada pelo ponto de interseção das duas tangentes (ou ponto de inflexão). As técnicas de DSC e raios-X foram utilizadas neste trabalho para caracterização do acetato de celulose produzido, principalmente do ponto de vista da cristalinidade, e serão descritas no capítulo II.

O grau de cristalinidade também pode ser obtido utilizando-se a difração de raios-X de alto ângulo ou Wide-angle X-ray diffraction (WAXD). A difração de raios-X nos dá informações sobre o tamanho e forma de microcristais. A figura 10 mostra um exemplo de difratograma de raios-X em que a intensidade dos raios é determinada em função do ângulo de difração (2θ) [14].

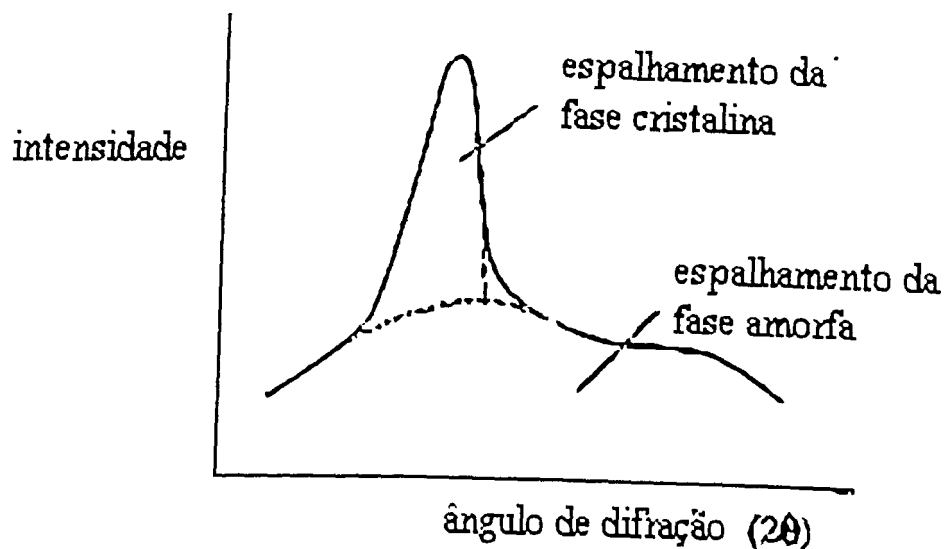


Figura 10. Difratograma típico para um polímero semi-cristalino [14]

As regiões cristalinas apresentam um padrão de difração com picos mais afinados, o que pode ser observado nas curvas, uma vez que os “picos”, chamados de halos, relacionados com as regiões amorfas são mais alargados. O grau de cristalinidade do material pode ser obtido medindo-se a área sobre os picos correspondentes às regiões cristalinas em razão da área total. Entretanto, há uma grande dificuldade em se discriminar entre a difração das fases amorfa e cristalina.

Pode-se ainda obter, a partir dos difratogramas, o espaçamento entre os planos adjacentes utilizando-se a relação de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{eq.1})$$

em que d é a distância interplanar, n neste caso é igual a 1 e λ é o comprimento de onda utilizado.

Puleo e Paul [13] estudaram as propriedades mecânicas e térmicas de filmes de acetato de celulose variando o grau de substituição através de experimentos de raios-X de alto ângulo e DSC. Do ponto de vista das propriedades térmicas, os autores verificaram que a T_g é fortemente influenciada pelo grau de substituição do material e esta decresce a medida que o GS aumenta.

A tabela 3 apresenta os dados obtidos pelos autores [13] através das curvas de DSC.

Tabela 3. Propriedades dos acetatos de celulose [13].

Propriedades térmicas	GS= 1,75	GS=2,25	GS=2,84
Tg(°C)	205	187	185
Tm (°C)	245	233	293
ΔH (cal/g)	2,2	3,0	4,3
Cristalinidade (%)	27	37	52

Para materiais de baixo grau de substituição, em que as interações dos grupos hidroxilas são predominantes, ocorre uma restrição da mobilidade entre as cadeias de polímeros adjacentes e isto aumenta a Tg do material gradualmente. A temperatura de fusão (Tm) decresce com a diminuição do grau de acetilação e isto indica um decréscimo na cristalinidade do material. O grau de cristalinidade foi calculado, pelos autores [13], comparando-se o valor do calor de fusão dos acetatos com aquele de um material que corresponderia a um cristal perfeito, ou seja, um material considerado 100 % cristalino.

De acordo com os autores [13] o aumento da cristalinidade com o grau de acetilação deveria provocar uma diminuição do coeficiente de permeabilidade. Mas por medidas de fluxo de gás, CO₂, constataram que ocorria o inverso ou seja, a permeação aumentava gradualmente com o grau de substituição. Isto poderia ser explicado pelo fato que, ao mesmo tempo que o coeficiente de permeação diminuía com o aumento da cristalinidade, a permeação aumentava em um valor superior nas áreas amorfas. Isto ocorre porque com a acetilação os grupos hidroxilas são trocados por grupos acetilas que são mais volumosos o que provocaria uma diminuição na quantidade de ligações de hidrogênio e uma abertura na estrutura do polímero [13].

Quando os autores utilizaram a técnica da difração de raios-X de alto ângulo (WAXD), que permite, de um ponto de vista qualitativo, observarmos, se os materiais são cristalinos ou amorfos, eles verificaram que os picos que aparecem nos difratogramas se tornam mais afinados e intensos com o aumento do grau de substituição. Isto significa um aumento na cristalinidade do material e provavelmente o aumento e formação de cristais mais perfeitos.

A cristalinidade do acetato de celulose é influenciada pelo método de acetilação ao qual as fibras de celulose são submetidas. A reação de acetilação da celulose pode ocorrer por dois métodos: homogêneo e heterogêneo.

No método homogêneo, o acetato de celulose é produzido sobre a ação do anidrido acético, na presença de ácido acético glacial, sendo o ácido sulfúrico utilizado como catalisador. Neste processo as fibras de celulose são solubilizadas no meio reacional durante a produção do acetato. Ao final da reação, o acetato de celulose é precipitado. Neste caso, a morfologia das fibras sofrem mudanças substanciais devido ao rompimento das interações entre as cadeias adjacentes.

O método heterogêneo consiste na mesma reação do método homogêneo, no entanto, há a presença de tolueno, como agente não inchante. Neste caso, pode-se também utilizar o ácido perclórico como catalisador. Este processo também é conhecido como processo fibroso. Dentro destas condições o acetato permanece insolúvel, devido a presença do agente não inchante, na conversão da celulose sem que ocorra mudanças drásticas na morfologia dos microcristais [15].

Sassi e Chanzy [16], por exemplo, propuseram um modelo para a acetilação heterogênea de cristais de celulose o qual é baseado num mecanismo de reação não inchante que afeta somente cadeias de celulose localizadas na superfície dos cristais. Este modelo pode ser visto esquematicamente na figura 11.

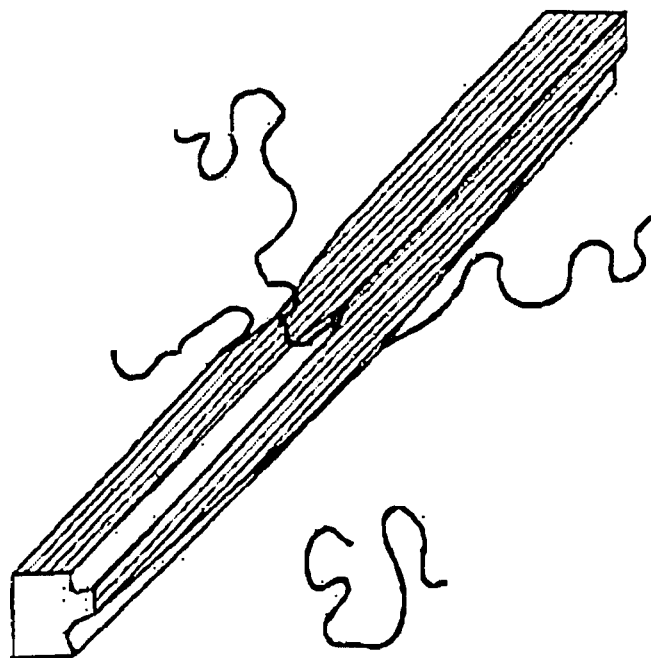


Figura 11. Representação esquemática descrevendo o início da acetilação de um microcristal de celulose. Quatro cadeias estão representadas no processo de acetilação. Três estão parcialmente acetiladas e uma que está completamente acetilada abandonou o cristal [16].

Segundo os autores quando as cadeias de celulose tornam-se suficientemente acetiladas, desprendem-se do cristal tornando-se solúveis no meio reacional. Como consequência o cristal torna-se quebradiço e isso pode ser identificado por uma série de entalhes de onde foram retiradas as cadeias acetiladas[16]. No caso da reação heterogênea, o agente não-inchante evitaria que as cadeias se desprendessem dos microcristais, mesmo depois de acetiladas.

Doyle e Pethick [15] estudaram a acetilação de fibras de algodão usando o método da acetilação heterogênea variando o GS para acompanhar as principais mudanças ocorridas devido a este processo. Os autores mostraram por difração de raios-X que as principais mudanças que ocorrem durante a acetilação, são mostradas pelo aumento da distância interplanar para $11,7 \text{ \AA}$, em relação à distância máxima de $6,13 \text{ \AA}$, presente na celulose original (GS igual a zero).

A tabela 4 resume as distâncias na rede cristalina para a celulose e para o acetato de celulose determinadas pelos autores

Tabela 4. Comparação entre as distâncias interplanares presentes na celulose original e no triacetato de celulose [15].

		d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	plano do cristal
Celulose				
Reflexões equatoriais	(1)	6,13	6,10	(110)
	(2)	5,32	5,50	(110)
	(3)	3,91	3,93	(020)
Reflexões meriodionais	(4)	5,06	--	(002)
	(5)	4,30	--	
	(6)	3,18	--	
	(7)	2,59	--	(004)
Triacetato de celulose				
Reflexões equatoriais	(1)	11,74	11,18	(200)
	(2)	5,36		
	(3)	4,14		
Reflexões meridionais	(4)	3,41	3,48	(003)
	(5)	2,63	2,61	(004)

As distâncias interplanares da tabela 4 foram obtidas através dos difratogramas da figura 12. A figura mostra os perfis das intensidades obtidas a partir análises da difração de raios-X, para uma série de amostras de diferentes graus de substituição[15].

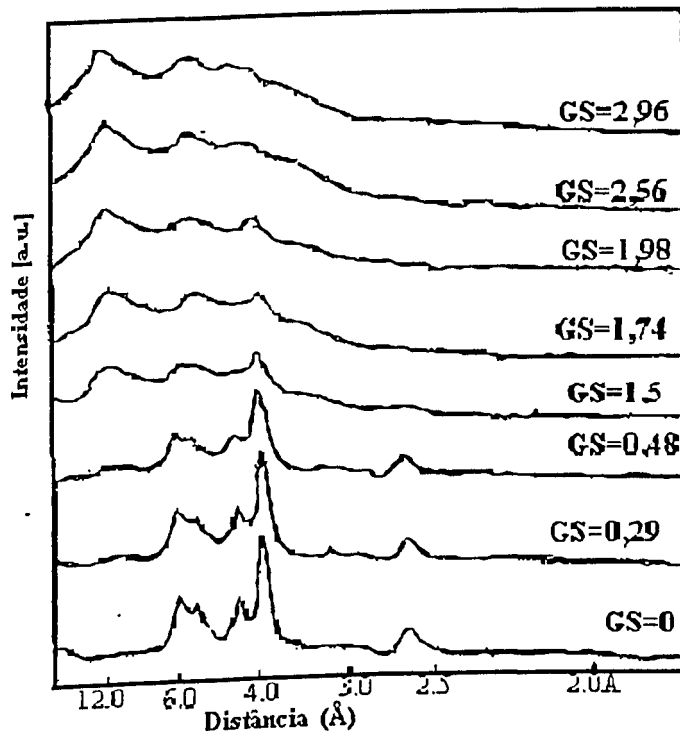


Figura 12. Curvas de raios-X para acetatos de celulose com diferentes graus de substituição (GS) [15]

Segundo os autores, pela análise dos difratogramas de raios-X das amostras, a acetilação heterogênea leva a um produto que retém elementos da ordem original da celulose, porém, ocorre um aumento do nível de espalhamento amorfo. A acetilação promove uma desordem nas regiões cristalinas da celulose, ainda que a reação pareça ser capaz de proceder com a retenção da estrutura cristalina originalmente presente na celulose. Ainda assim, quando se compara os acetatos, o material mais substituído é o mais cristalino devido às características do máximo em 8° principalmente no que se refere à largura à meia altura (que é definida como sendo a largura do pico obtida na metade da altura do mesmo).

As propriedades mecânicas são afetadas diretamente pela quantidade de grupos acetila. Com o aumento do nível de acetilação ocorre um endurecimento e

fortalecimento do material [13]. O tamanho da cadeia também é um parâmetro importante para determinação das propriedades finais dos polímeros, e este parâmetro também está associado com a reação de acetilação das fibras. Os polímeros geralmente consistem de um grande número de cadeias que não são necessariamente do mesmo tamanho. O tamanho das cadeias pode ser expresso por medidas das massas moleculares. Em consequência da existência de diferentes tamanhos de cadeias, os polímeros não apresentam uma massa molecular uniforme, e sim uma distribuição de massa molecular. Portanto as propriedades dos polímeros são influenciadas, não unicamente pelas massas moleculares, mas também pela largura e forma da curva de distribuição. Uma curva de distribuição pode ser obtida utilizando-se a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), a qual separa as moléculas por diferença de tamanho. Através da curva de distribuição podemos obter diferentes valores de massas moleculares médias tais como: M_n que é a massa molecular média em número. M_w é a massa molecular média em massa. M_z é a massa molecular média-Z e M_v é a massa molecular viscosimétrica média, a qual depende do solvente utilizado e da distribuição de massa molecular [17-19]. As definições matemáticas são apresentadas a seguir:

$$M_n = \sum_i N_i M_i / \sum_i N_i \quad (\text{eq. 2})$$

$$M_w = \sum_i N_i M_i^2 / \sum_i N_i M_i \quad (\text{eq. 3})$$

$$M_z = \sum_i N_i M_i^3 / \sum_i N_i M_i^2 \quad (\text{eq. 4})$$

$$M_v = [\sum_i N_i M_i^{1+a} / \sum_i N_i M_i]^{1/a} \quad (\text{eq. 5})$$

Em que:

N_i = número de moléculas de massa molecular M_i ,

N = número total de moléculas,

a = parâmetro do solvente utilizado e varia de 0,5 a 0,8.

Os vários tipos de massa molecular médias são mostradas na curva hipotética da figura 13.

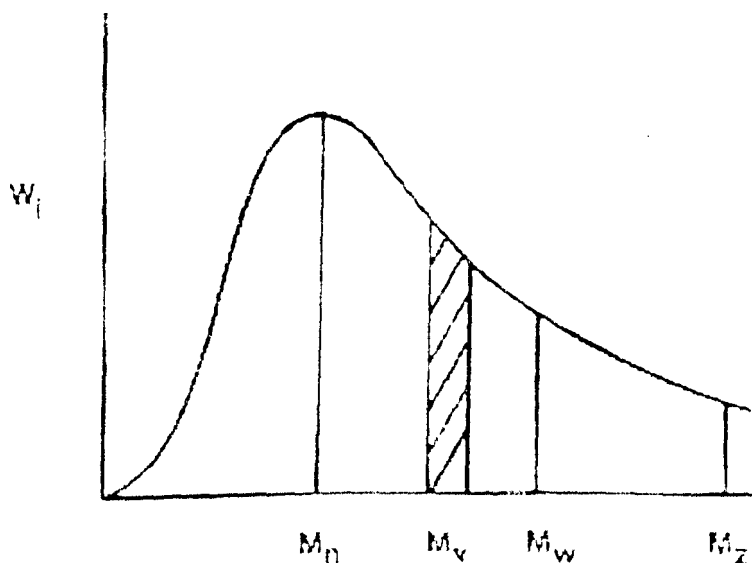


Figura 13. Representação de uma curva de distribuição de massas moleculares médias para um dado polímero, em que M_n é a massa molecular média em número, M_w a massa molecular média em massa, M_z é o Z-médio e M_v a massa molecular média viscosimétrica [19].

A razão entre M_w e M_n nos dá o grau de polidispersividade do polímero (GP). Os valores de M_n são sempre menores que M_w a não ser para polímeros monodispersos ($GP = 1$). A distribuição da massa molecular é importante porque diferentes propriedades dependem das diferentes massas moleculares médias. Por exemplo propriedades coligativas e mecânicas dependem do M_n ; fusão e viscosidade de soluções de M_w e M_v ; propriedades viscoelásticas do M_z [17].

Existe uma relação entre a viscosidade da solução e a massa molecular dos polímeros [17]. A massa molecular viscosimétrica média é obtida com facilidade através de medidas de viscosidades de soluções diluídas. A viscosidade de soluções poliméricas é basicamente uma medida do volume hidrodinâmico (tamanho ou extensão no espaço) do polímero em solução, estando empiricamente relacionada com as propriedades dos polímeros. A viscosidade de

um fluido é uma medida de sua resistência ao fluxo. A viscosidade de soluções diluídas pode ser obtida empregando viscosímetros capilares do tipo Ostwald, de Cannon-Fennske e o de Ubbelohde, sendo os dois primeiros de volume constante. A figura 15 mostra esquema dos viscosímetros de Ostwald e o de Ubbelohde. Para determinação da viscosidade das soluções do material produzido em nosso trabalho utilizou-se um viscosímetro do tipo Ostwald-Frenske.

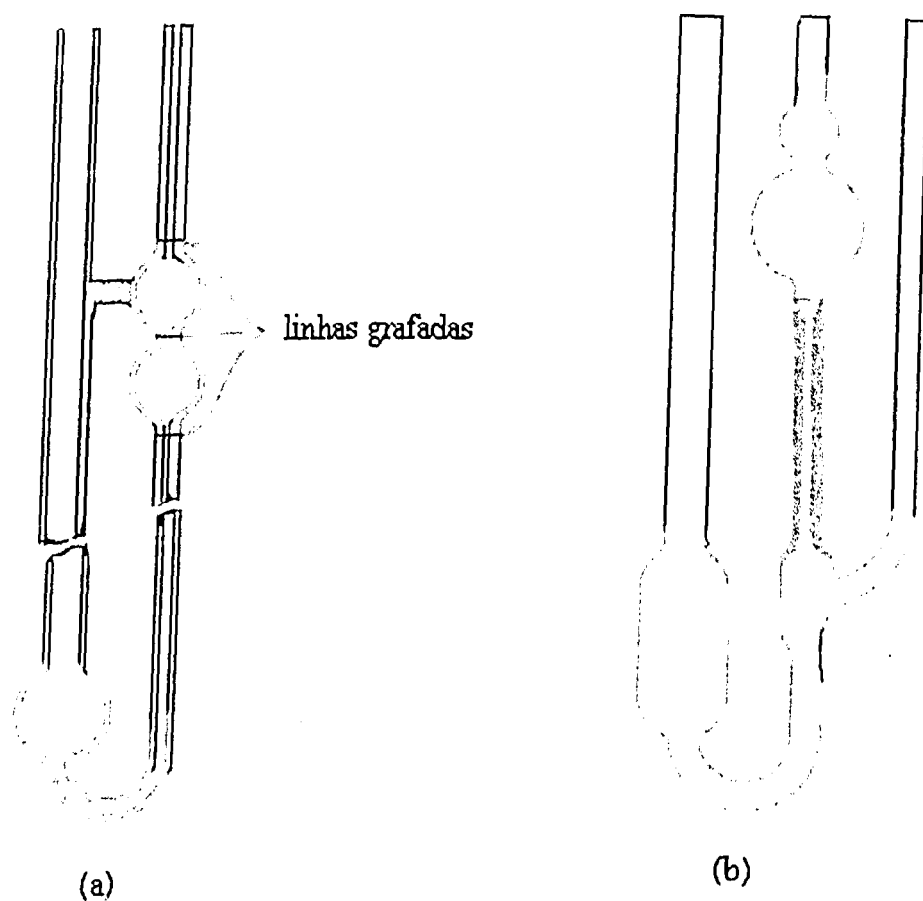


Figura 14. Viscosímetros capilares utilizados para medidas de viscosidades de polímeros em solução: (a) Ostwald-Frenske; (b) Ubbelohde [18].

Para determinação da viscosidade determina-se o tempo necessário para que o menisco da solução passe por duas marcas no viscosímetro. A viscosidade pode então ser calculada a partir da equação dada a seguir.

$$\eta/\eta_0 = (\rho/\rho_0)(t/t_0) \quad (\text{eq. 6})$$

em que, η = viscosidade newtoniana da solução

η_0 = viscosidade newtoniana do solvente puro

ρ = densidade da solução

ρ_0 = densidade do solvente puro

Para soluções muito diluídas ρ e ρ_0 são praticamente iguais e $\eta/\eta_0 \cong t/t_0$. Deste modo a medida de viscosidade de soluções poliméricas diluídas pode ser obtida pelo resultado da comparação entre o tempo de escoamento do solvente num capilar calibrado (t_0) e o da solução, a determinada concentração (t_s). A partir destas medidas físicas obtêm-se a viscosidade relativa (η_{rel}), que pode ser definida como:

$$\eta_{rel} = t_{sol}/t_0 \quad (\text{eq. 7})$$

em que t_0 é o tempo (em segundos) de escoamento do solvente e t_s o tempo de escoamento da solução da marca inicial do capilar até a marca final.

A partir da viscosidade relativa (η_{rel}) obtêm-se a viscosidade específica (η_{sp}), que também é um parâmetro adimensional:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{eq. 8})$$

Aplicando-se o “Método do ponto único” a partir da relação de Solomon Cuitá (a derivada da equação de Huggins) [20], obtêm-se a viscosidade intrínseca (η) que tem como dimensão o inverso da concentração :

$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln\eta_{rel})]^{1/2} / C, \quad (\text{eq. 9})$$

em que $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, η_{sp} é a viscosidade específica, η_{rel} é a viscosidade relativa e C é a concentração em unidades de g / mL.

A viscosidade intrínseca depende do solvente utilizado para a realização das medidas. Este parâmetro reflete as propriedades da macromolécula individual, ou seja, reflete as propriedades de uma única molécula em solução.

A dependência da viscosidade intrínseca com a massa molecular é dada através da equação de Mark-Houwink-Sakurada,

$$[\eta] = KM^a \quad (\text{eq. 10})$$

em que a constante a está relacionada ao volume hidrodinâmico do polímero em solução e k é uma constante característica do polímero e de sua massa molar (M) e ambos dependem da temperatura e do solvente [17-21]. A dificuldade da técnica reside em se determinar as constantes k e a para o solvente utilizado. Algumas destas constantes são tabeladas para alguns solventes. Kamide et al.[21] estudaram o comportamento dos acetatos de celulose em diferentes solventes e relacionaram as diferentes técnicas para determinação de massa molar de polímeros como osmose e espalhamento de luz com dados obtidos por viscosidade. Eles determinaram as constante K e a para distintos solventes onde alguns estão representados na tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros para a equações Mark-Houwink-Sakurada para acetato de celulose em diferentes solventes [21].

Solvente	Temp/ °C	$K \times 10^{-2}$	a
Acetona	25	2,89	0,725
Diclorometano (DCM)	20	2,47	0,704
Dimetilacetamida (DMAc)	25	2,64	0,750

Os autores estabeleceram uma relação entre viscosidade intrínseca $[\eta]$ e a massa molecular média em massa (M_w), obtida por medidas de espalhamento de luz, utilizando os dados para soluções de acetato de celulose em DMAc. Segundo os autores através das constantes pode-se ter uma estimativa da massa molecular média em massa.

$$[\eta] = 3,95 \times 10^{-2} M_w^{0,738} \text{ em DMAc,} \quad (\text{eq. 11})$$

$$[\eta] = 0,133 M_w^{0,616} \text{ em acetona,} \quad (\text{eq. 12})$$

Através destas relações pode-se obter uma estimativa do M_w para acetatos de celulose a partir de medidas de viscosidade intrínseca.

A massa molecular dos acetatos de celulose influencia em seu comportamento em solução e, portanto como já foi mencionado, é um importante parâmetro para a utilização a que se quer dar a esses materiais. Por exemplo, é necessário determinar-se o M_w dos acetatos de celulose comerciais que são utilizados para a produção de membranas, porque normalmente as mesmas são produzidas pela técnica de "casting" de solvente, ou seja, espalhamento de uma solução. Um material com uma massa molecular elevada, em geral, forneceria membranas com melhores propriedades mecânicas.

São basicamente três os métodos para produção de membranas poliméricas por espalhamento de solução.

O primeiro processo é chamado de processo seco de inversão de fase. Nesse processo, a solução é espalhada e o solvente é evaporado livremente para a obtenção da membrana densa. No processo úmido de inversão de fase imediatamente após o espalhamento da solução a placa é mergulhada num banho contendo um não-solvente para o polímero (etapa "quenching"). As membranas produzidas por esse processo são chamadas de assimétricas as quais contêm uma pele densa que recobre a subestrutura porosa. No processo seco-úmido com livre evaporação de solvente, o período de evaporação é determinado de acordo com a utilidade prática das membranas.

O processo de produção de membranas é muito importante, pois a partir do material do qual a mesma é formada, é que se determina o mecanismo de transporte, e por conseqüência sua utilização. O acetato de celulose tem uma alta regularidade na sua estrutura quando na forma de membranas e por esse motivo é bastante utilizado em processos de separação [17,22].

Os processos de separação com membranas têm sido aplicados no fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Por este motivo, estas aplicações requerem a utilização de membranas com características específicas. Dependendo da aplicação estas membranas podem apresentar diferenças significativas em termos funcionais e estruturais. O conhecimento da estrutura de membranas e sua relação com as propriedades de transporte é importante para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos nos problemas de separação e fornece informações que permitem selecionar a melhor estrutura para a separação. Qualquer que seja a técnica empregada no preparo de uma membrana, é necessária a sua caracterização. As membranas de acetato de celulose têm sido utilizadas em vários processos de separação, como pervaporação e osmose inversa. Estes processos utilizam as membranas para separação de compostos orgânicos [23,24], purificação de água, imobilização de enzimas [11], etc.

Para que as membranas produzidas possam ser utilizadas em algum processo de separação, o acetato de partida tem que ser caracterizado quanto ao grau de substituição, cristalinidade e propriedades térmicas, pois estes fatores também influenciam nas características de transporte das membranas e condições ambientais de uso como mencionado neste capítulo. No entanto, as membranas depois de produzidas também são caracterizadas quanto à sua seletividade e quanto ao fluxo de permeação. Cada processo de separação é determinado pela membrana e pelas condições em que o processo é executado. O processo de transporte é determinado pela habilidade que a membrana tem de transportar um componente mais facilmente do que outro, devido às diferenças físicas ou químicas entre a membrana e o componente a ser separado. O fluxo de água através da membrana é o primeiro parâmetro para propor-se um entendimento do transporte de soluções aquosas e a permeoseletividade das mesmas. Este parâmetro é fácil de ser determinado utilizando-se a técnica do copo de Payne, técnica esta que será descrita detalhadamente no capítulo II.

A permeabilidade é a razão absoluta pela qual um componente atravessa a membrana e a seletividade pode ser definida como a razão pela qual um componente atravessa a membrana mais facilmente do que o outro. Em processos de separação a permeabilidade depende das propriedades da membrana, da natureza das espécies penetrantes, e da interação entre a membrana e o penetrante. O coeficiente de permeabilidade pode ser expresso como o produto de dois fatores. A propriedade da membrana e a natureza das espécies do penetrante determinam o coeficiente de difusão (D). A interação entre a membrana e as espécies em separação são determinados pelo coeficiente de solubilidade (S). Deste modo a permeabilidade é dada pela expressão:

$$P = DS \quad (\text{eq. 13})$$

O fluxo através de uma membrana é dado pela primeira lei de Fick.

$$J = P \cdot A \cdot \Delta p / l \quad (\text{eq. 14})$$

Em que J é o fluxo, em regime de estado estacionário, por unidade de área e de tempo, P é a permeabilidade, Δp a diferença de pressão aplicada, A é a área da membrana em centímetros quadrados e l é a espessura da membrana [17].

Em processos de separação como no tratamento de água residuais é de extrema importância a determinação da permeabilidade e seletividade das membranas. Nijhuis et al.[25] estudando a remoção de traços de compostos orgânicos de soluções aquosas por pervaporação, utilizando membrana de um elastômero, verificaram que a seletividade era maior quando utilizavam-se membranas com espessuras mais finas. Mas, nem sempre isto é válido, pois estes fatores dependem da natureza química e da forma como as membranas são processadas[25]. Um decréscimo na espessura da membrana pode promover um fluxo maior, mas nem sempre uma melhor seletividade.

A permeabilidade é independente da espessura quando a membrana é homogênea em toda sua extensão e conseqüentemente o coeficiente de difusão é uniforme através da mesma. Entretanto, quando a membrana apresenta duas ou mais fases, as quais que se diferenciam pela sua densidade macroscópica e seu

tipo de organização estrutural, estas podem apresentar diferentes propriedades de transporte e então a permeabilidade torna-se dependente da espessura da membrana. Neste caso, se considerarmos a membrana com uma única fase estaremos trabalhando com valores médios do coeficiente de difusão e solubilidade. Neste âmbito é de grande importância que se estude a permeabilidade em membranas com diferentes espessuras para que se possa trabalhar com valores verdadeiros de coeficiente de difusão e solubilidade [26].

A variação da permeabilidade com a espessura pode ocorrer por duas razões: uma é a resistência superficial na fronteira penetrante e membrana ; a outra é a variação da permeabilidade através de toda membrana que é o caso de membranas compostas por diferentes camadas com diferentes permeabilidade[26,27].

O objetivo da presente dissertação se constitui na caracterização do acetato de celulose obtido pela acetilação heterogênea do bagaço de cana-de-açúcar, sendo que esta caracterização será concentrada em dois pontos fundamentais, a cristalinidade dos acetatos e o fluxo de água através de membranas produzidas a partir dos mesmos.

Capítulo II. Procedimento Experimental

II.1 Purificação do Bagaço de Cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar foi triturado com auxílio de um liquidificador e colocado de molho em água destilada por 24 h para retirada de impurezas solúveis. Após este procedimento o bagaço foi purificado utilizando o método desenvolvido por Filho et al.[28], o qual é descrito a seguir:

Foram adicionados 76 mL de solução 0,25 M de hidróxido de sódio a 4,0 g de bagaço seco e moído. A mistura reacional foi mantida à temperatura ambiente por 18 h. A amostra foi filtrada e recolocada em água destilada e o pH foi ajustado entre 4,5 e 5 com HCl 0,25 M. A amostra foi então filtrada e 76 mL de etilenodiamina (EDA) 4,2 M foram adicionados e o pH reajustado entre 4,5 e 5,0. Depois de 10 min. a mistura foi então refiltrada e os resíduos foram secos a temperatura ambiente. Depois deste tratamento, o bagaço foi colocado em um sistema de refluxo com três porções sucessivas de uma mistura de etanol e ácido nítrico 20 % v/v, por três horas.

Terminado o refluxo, o bagaço foi lavado com água destilada e seco em estufa a vácuo a 105 °C, durante três horas. O material obtido apresentou uma coloração amarela provavelmente devido ao tratamento com ácido nítrico.

II.2 Acetilação do Bagaço de Cana-de-açúcar

Foi utilizado para acetilação do bagaço uma adaptação do método de Doyle e Pethick[15] uma vez que os autores não deixaram claro algumas variáveis, como o tempo de reação.

A massa de 1,0 g do bagaço purificado foi transformada em polpa com 100 mL de água destilada. Depois, esta solução foi filtrada a vácuo para a separação da polpa. O material foi colocado em um frasco com tampa juntamente com 16 mL de ácido acético glacial, 24 mL de tolueno e 0,4 mL de ácido perclórico. A solução foi agitada por 10 min. usando um agitador magnético. Depois deste procedimento a fase líquida foi separada do bagaço e colocada em outro frasco contendo 15 mL de anidrido acético. Esta mistura foi vigorosamente agitada e imediatamente colocada de volta no frasco contendo o bagaço. Este procedimento minimiza a possibilidade da alta concentração inicial de anidrido acético em contato com as fibras do bagaço produzindo um material com alto grau

de acetilação[15]. A solução foi agitada por 10 min e deixada em repouso inicialmente por 24 h [30].

Depois do período de 24 h, a solução foi filtrada a vácuo e o material foi lavado com 50 mL de etanol para interromper a reação. Em seguida o material foi lavado com três porções consecutivas de 50 mL de água destilada. No final o produto foi lavado novamente com 50 mL de etanol absoluto. O material produzido foi seco em estufa a 105 °C por três horas. Como veremos pelos resultados o tempo reacional de 24 h foi insuficiente para a acetilação do bagaço, então foi utilizado o mesmo procedimento descrito acima com um tempo reacional de 48 h [32]. Os materiais secos foram macerados até ficarem na forma de um pó fino.

II.3 Determinação Experimental do Grau de Substituição

Para determinação experimental do grau de substituição, utilizou-se cerca de 0,3 g de amostra a qual foi transferida para um erlenmeyer contendo 30,0 mL de solução de hidróxido de sódio 0,25 M (sendo 50 % de álcool etílico). Depois de 24 h, 30,0 mL da solução de ácido clorídrico 0,25 M foram adicionados, e após decorrer 30 min a solução foi titulada com hidróxido de sódio (previamente padronizado com biftalato de potássio), sendo a fenolftaleína utilizada como indicador. Este procedimento foi repetido por três vezes[34].

II.4 Experimentos de Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos de espectrometria na região do infravermelho (FTIR) foram utilizados para confirmar a deslignificação e acetilação do bagaço. Utilizou-se para os experimentos um aparelho BOMEM MB103C3 (com uma resolução de 4,00 cm^{-1}). O material foi previamente misturado com KBr, formando, sob pressão, pastilhas. Foram feitas 30 varreduras em cada experimento usando ar como referência. Os experimentos foram feitos no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos e no Instituto de Química da UFU.

II.5 Determinação de Massa Molar por Técnica Viscosimétrica

Para as medidas de viscosidade das soluções poliméricas foram medidos os tempos de escoamento do solvente num capilar calibrado (t_0) e o da solução a determinada concentração (t_s). A massa molar dos acetatos foram determinadas utilizando soluções do polímero em diclorometano e em dimetilacetamida, numa concentração de 0,002 g/mL. Os valores das constantes a e K foram de 2,47 e 0,704 para o diclorometano e 2,64 e 0,750 para o dimetilacetamida respectivamente. As medidas de viscosidade foram realizadas em viscosímetro capilar do tipo Ostwald submerso em um banho termostático a 20 °C para o solvente diclorometano e a 25 °C para o solvente dimetilacetamida. O viscosímetro foi construído no laboratório de Hialotecnica Científica do IQUFU. A partir das equações citadas na página 26, obtidas por Kamide et al. [21], pode-se ter uma estimativa do M_w do acetato produzido nesta Dissertação. Para isso, utilizou-se as constantes de Kamide et al. [21] e um acetato de celulose da Rhodia para se calibrar o viscosímetro. Com este intuito, o M_w do material da Rhodia foi obtido utilizando-se a relação de Kamide et al. [21] e o valor resultante foi comparado com aquele que havia sido determinado, na literatura [22], por GPC. Apesar de que a comparação não é muito adequada, a mesma foi utilizada para a comprovação do método descrito na referência 21 e aqui utilizado.

II.6 Experimentos de Difração de Raios-X de Alto Ângulo (WAXD)

Os experimentos de WAXD foram utilizados para discutir as principais mudanças ocorridas devido a acetilação, do ponto de vista da cristalinidade do material. Os experimentos de difração de raios-X de alto ângulo (WAXD) foram feitos com a amostra em pó, usando um aparelho Rigako Rotaflex Ru 200 B operando com velocidade 4 °/min, empregando-se radiação de $K\alpha$ Cu com 40 KV e 20 mA e filtro de Ni. Os experimentos foram realizados no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Campus de São Carlos.

II.7 Experimentos de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).

Os resultados dos experimentos de DSC foram também utilizados no estudo de cristalinidade do material produzido. Paralelamente, estes experimentos puderam ser utilizados para a proposição de um método de determinação da entalpia de fusão de um cristal perfeito de triacetato de celulose. Os experimentos de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram feitos utilizando-se o material na forma de pó e um equipamento Dupont 2100, empregando-se uma programação cuja a velocidade de varredura foi de 20 °C/min, numa faixa de temperatura de 25 °C a 350 °C e um fluxo de nitrogênio de 50 cm³/min. Os experimentos foram realizados pelo Grupo de Eletroquímica e Polímeros do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

II.8 Produção das Membranas

Primeiramente, para produção das membranas preparou-se uma solução 5 % m/m do material utilizando-se diclorometano como solvente. A solução foi espalhada sobre uma placa de vidro de tamanho 20x20 cm, previamente limpa com o próprio solvente. Utilizou-se um extensor fixo, gentilmente cedido pelo GEP/UFSCar, para espalhar a solução[32].

Inicialmente, espalhou-se a solução com uma abertura inicial de 200 µm. Como estes filmes não se destacavam foi necessário espalhar-se outras alíquotas da solução sobre a mesma placa onde foi feito o espalhamento inicial. Este procedimento foi repetido em intervalos de 1 min para filmes de espessura final de até 50 µm e aumentado para 10 min para filmes mais espessos, devido a dificuldade de se produzir tais filmes

Ao final, o solvente foi evaporado livremente por 10 min. Após este tempo, as placas foram mergulhadas em água destilada à temperatura ambiente para que os filmes se destacassem.

A espessuras dos filmes foram medidas com auxílio de um micrômetro, gentilmente cedido pela Faculdade de Engenharia Mecânica da UFU. Os filmes foram secos à temperatura ambiente e armazenados em envelopes de papel.

II.9 Fluxo de água

As medidas de fluxo de água foram realizadas através de experimentos de perda de massa com o tempo, utilizando a técnica do copo de Payne [16]. Os copos de Payne foram gentilmente cedidos pelo GEP/UFSCar. O objetivo destes experimentos foi estudar propriedades de transporte dos filmes produzidos. A figura 15 mostra uma representação esquemática do copo de Payne utilizado nos experimentos.[22].

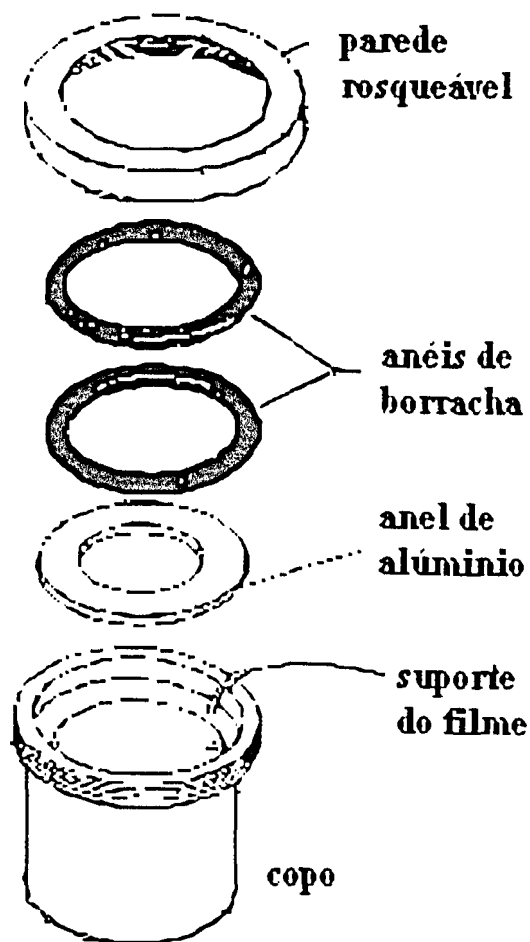


FIGURA 15. COPO DE PAYNE[22].

O copo de Payne, como mostrado na figura 15, é construído em alumínio e tem um suporte no qual se apoia o filme. Dentro do copo é colocada água, a qual é separada do ambiente externo pela membrana. Sobre a membrana é colocado um anel de alumínio e dois anéis de borracha na respectiva ordem para ajudar no fechamento do copo. Uma tampa rosqueada completa o fechamento do copo. A área disponível para transporte do penetrante é limitada pela área circular interna do copo de Payne.

As membranas foram cortadas de acordo com o diâmetro do copo com o auxílio de um estilete utilizando-se o anel de alumínio como padrão da medida. Seguindo o procedimento descrito acima, os copos de Payne foram fechados. A massa inicial do conjunto foi determinada usando uma balança Mettler AE 200. Após a pesagem inicial, o conjunto foi colocado imediatamente dentro de um dessecador com sílica gel, à temperatura ambiente. A perda de massa foi determinada pesando-se o copo em intervalos de 1 h num período de 9 h, tempo suficiente para atingir o estado estacionário, observado em curvas de perda de massa versus tempo que estão apresentadas no capítulo III de resultados e discussão.

O fluxo, em regime de estado estacionário, foi calculado de acordo com a relação descrita abaixo:

$$J = (\Delta m / \Delta t) \times 1 / A \quad (\text{eq. 15})$$

Em que J é o fluxo em gramas por unidade de área e de tempo, A é a área disponível para transporte, Δm é a perda de massa do conjunto (copo, água e a membrana) e Δt o intervalo de tempo. A área do filme disponível para transporte foi determinada medindo-se o diâmetro do copo com auxílio de um paquímetro.

Capítulo III Resultados e discussão

III.1 Purificação do Bagaço de Cana-de-açúcar

A técnica de FTIR foi utilizada para comprovar a designificação do bagaço através do acompanhamento da redução da intensidades das bandas características da lignina. As figuras 16 e 17 mostram os espectros de FTIR do bagaço de cana original e depois da purificação.

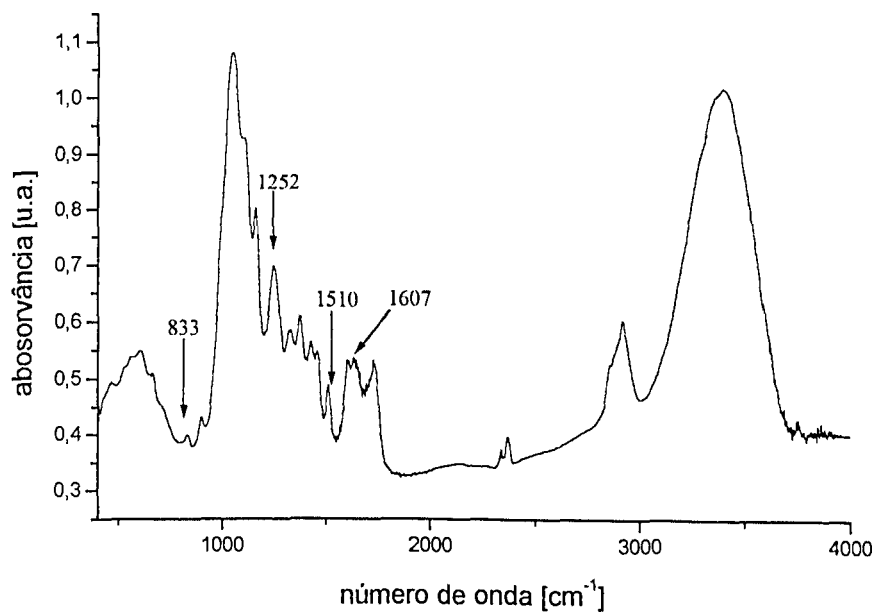


Figura 16. FTIR do bagaço antes da purificação.

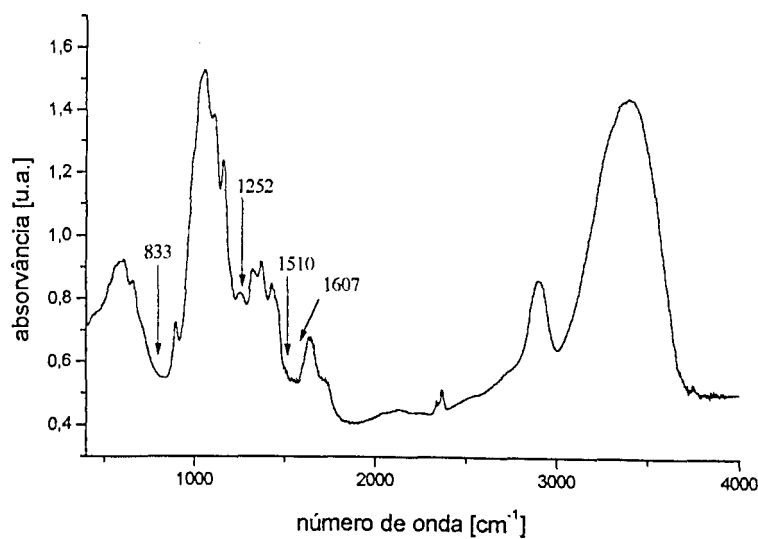


Figura 17. FTIR do bagaço purificado.

A tabela 6 mostra as atribuições das principais bandas relacionadas à estrutura da lignina

Tabela 6. Principais bandas dos espectros de FTIR para o bagaço com suas devidas atribuições [35].

Posição das bandas (cm ⁻¹)	Atribuições
1607	C-C anéis aromáticos
1510	C-C anéis aromáticos
1252	C-O anéis guaiacílicos
833	C-H anéis aromáticos

Podemos notar que o tratamento remove da amostra praticamente toda a lignina. Isto é afirmado porque ocorre uma redução drástica na intensidade das bandas em: 1607,1510,1252 e 833 cm⁻¹. Este fato confirma a deslignificação do bagaço pelo processo de purificação utilizado. No entanto, pode-se notar ainda a presença de lignina residual e de hemicelulose pela presença da banda de intensidade muito fraca por volta de 1740 cm⁻¹, que pode ser atribuída ao estiramento de carbonila não conjugada.

A massa obtida depois da purificação foi de aproximadamente 50 % da massa inicial. Esta perda está associada à extração de lignina e de hemicelulose. Isto demonstra que o método utilizado é eficiente.

III.2 Caracterização do Bagaço Acetilado

O provável mecanismo para a acetilação da celulose utilizando ácido perclórico como catalisador é descrito a seguir.

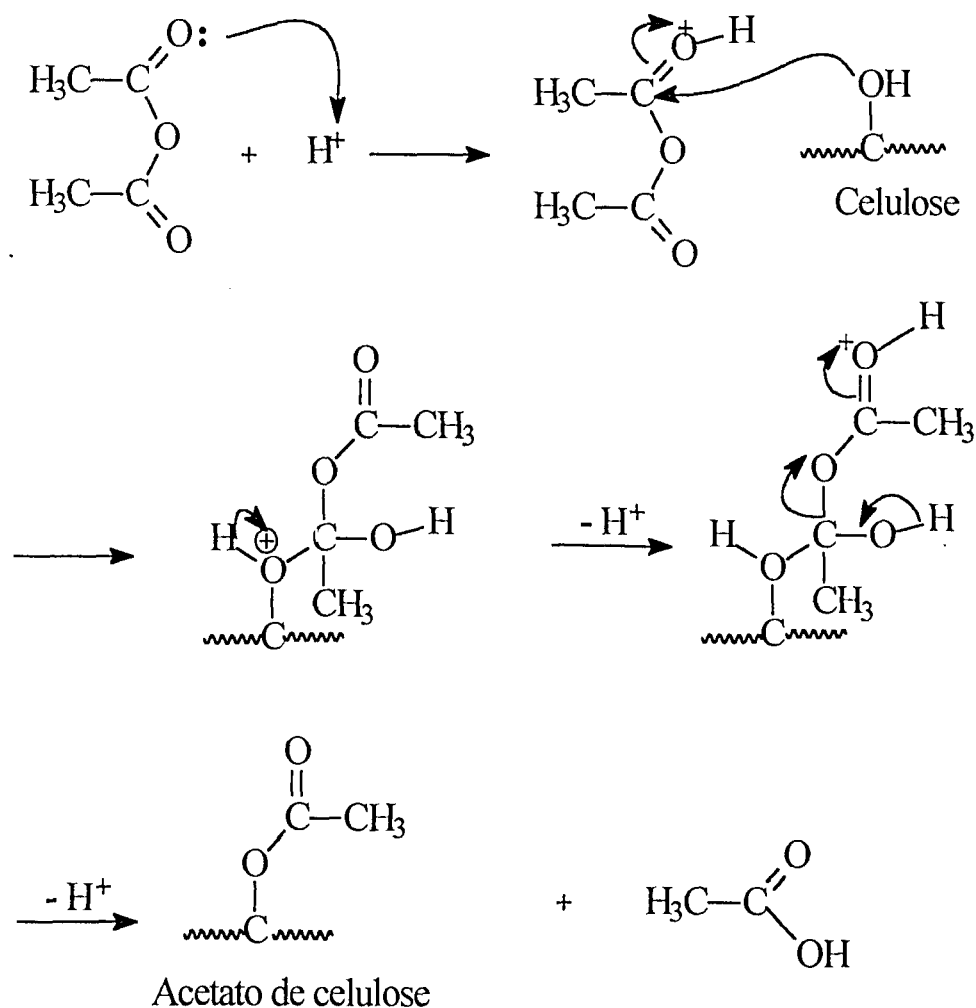


Figura 18 . Mecanismo de acetilação da celulose.

III.2.1 Caracterização do Bagaço Acetilado Através de Experimentos de Infravermelho e de determinação do GS.

Para verificar se realmente o método de acetilação foi efetivo as amostras foram submetidas a análise de FTIR. Isto foi verificado através das atribuições das bandas características do acetato de celulose nos espectros. As figuras 19 e 20 mostram os espectros de infravermelho para o material acetilado por 24 e 48 h com as atribuições das principais bandas que caracterizam o material como acetilado. É necessário mencionar que os espectros não estão na mesma intensidade e que portanto as análises devem ser feitas de forma absoluta apenas dentro de cada um isoladamente.

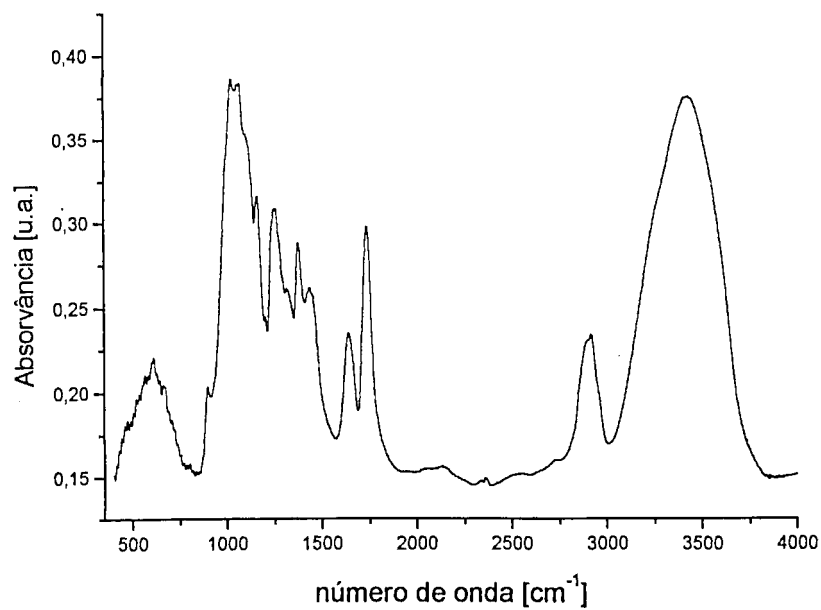


Figura 19. FTIR bagaço acetilado durante 24 h.

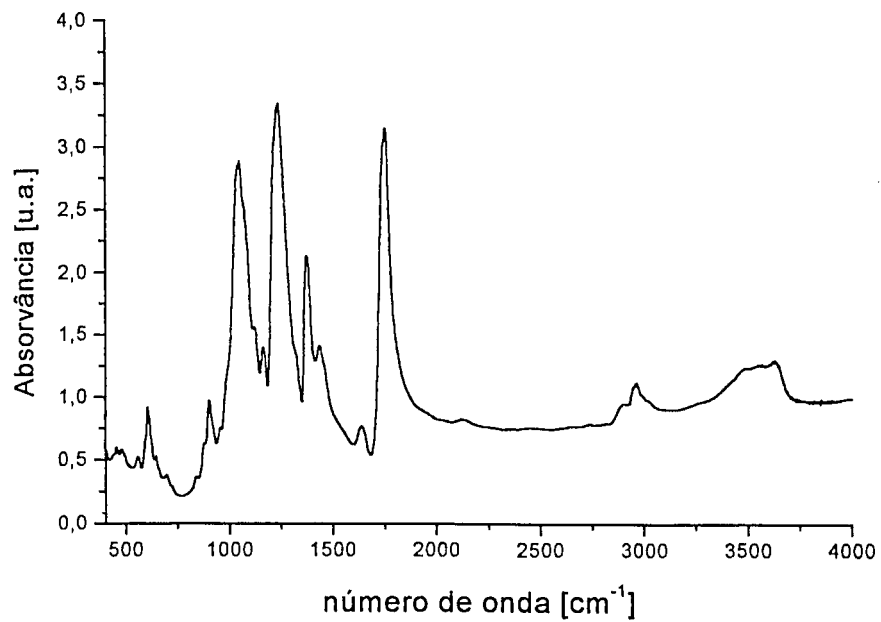


Figura 20. FTIR bagaço acetilado por 48 h.

A tabela 7 apresenta as principais bandas nos espectros de FTIR do bagaço acetilado por 24 h e 48 h.

Tabela 7. Principais bandas dos espectros de FTIR bagaço acetilado com suas devidas atribuições [32,36]

Posição das bandas (cm ⁻¹)	Atribuições
3500	Estiramento OH celulósico
2950	Estiramento CH
2880	Estiramento CH
1744	Estiramento da carbonila de éster
1640	Deformação da água
1432	Deformação CH
1366	Deformação CH
1318	Deformação CH
1233	Estiramento C-O-C
1160	C-O-C
1120	C-O-C
1050	Estiramento C-O-C
800-950	Deformação externa (oscilação) CH ₂
606	-O-C-CH ₃ do grupo acetila

De acordo com as atribuições apresentadas na tabela acima, podemos fazer as seguintes considerações:

a) as bandas localizadas aproximadamente em 1744 cm⁻¹ (estiramento vibracional do grupo carbonila do acetato) e em 606 cm⁻¹ (tipo de vibração incerta, mas é devida à presença de grupos acetatos), caracterizam a existência de unidades glicosídicas substituídas pois estas bandas não estão presentes na celulose original [32,36].

b) a substituição parcial dos grupos hidroxilas das unidades glicosídicas por grupos acetilas pode ser mostrada pela presença da banda residual, que é devida ao estiramento do grupo hidroxila, na região de 3000 a 3600 cm⁻¹ [36].

c) podemos notar que ambos os materiais obtidos pelo tempo reacional de 24 e 48 h apresentam a banda em aproximadamente 1744 cm^{-1} caracterizando-os como materiais acetilados [32].

d) podemos considerar que o tempo de acetilação de 48 h foi mais efetivo devido a ocorrência de uma maior intensidade na banda em 1744 cm^{-1} juntamente com uma diminuição mais drástica na banda entre $3000\text{ a }3600\text{ cm}^{-1}$ [32,36].

Tomando como base a discussão acima pode-se considerar que o tempo de acetilação de 24 h que foi utilizado para a acetilação do papel de filtro [30] não foi suficiente para a acetilação do bagaço na extensão desejada, optando-se assim pelo tempo reacional de 48 h [32]. O grau de substituição do material foi calculado por via química como descrito anteriormente para o material acetilado por 48 horas.

Para determinação do GS foi realizada uma reação de saponificação cujo procedimento foi descrito no capítulo II. A representação do mecanismo da reação está descrita a seguir:

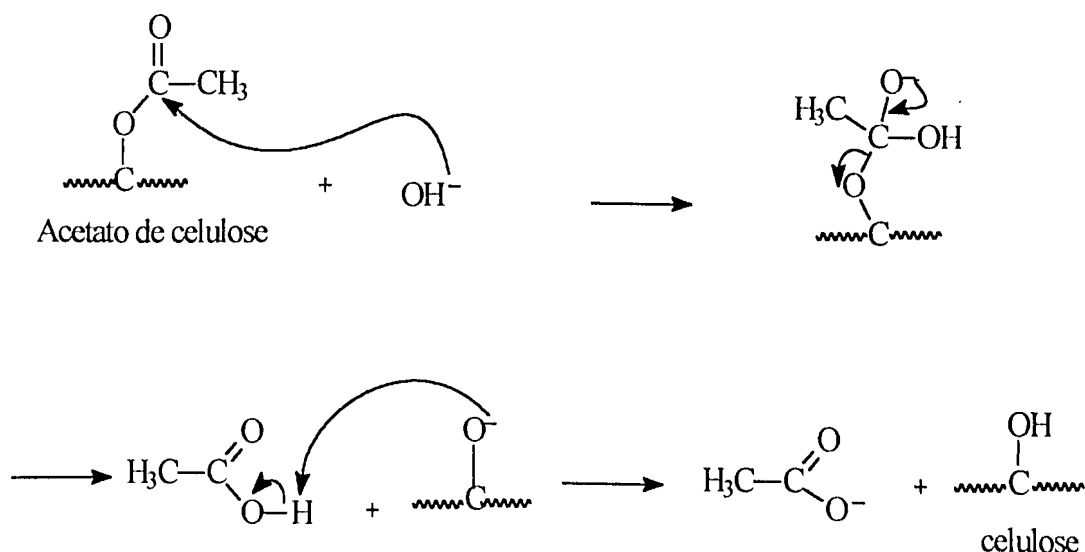


Figura 21. Representação do mecanismo de saponificação do acetato de celulose.

O GS foi determinado segundo o procedimento descrito por Puleo e Paul [13], que determinaram que a porcentagem de grupos acetila de 43,5 % corresponde a um grau de substituição médio de 2,88. Desde modo podemos calcular o GS utilizando-se as expressões abaixo:

$$\% \text{ grupos acetila} = [n_1 - (n_2 - n_3)] \times 43 \times 100 / m \quad (\text{eq. 17})$$

em que:

n_1 é o número de mols de NaOH da solução alcóolica

n_2 é o número de mols de HCl

n_3 é o número de mols de NaOH utilizado na titulação

m é a massa de acetato de celulose em gramas

43 é a massa molecular do grupo acetila.

Segundo a literatura [13] um acetato de celulose com grau de substituição de 2,88 possui 43 % de grupos acetila. Deste modo através de uma regra de três simples podemos obter o GS do material.

$$\text{GS} = \% \text{ de grupos acetila} \times 2,88 / 43 \% \quad (\text{eq. 18})$$

Utilizando-se a porcentagem de grupos acetilas que foi de 40,6 % obtidos através do método de saponificação, foi calculado o grau de substituição (GS) para as amostras. Portanto o valor do GS é $2,69 \pm 0,03$ para o acetato de celulose produzido a partir do bagaço o que corresponde a um triacetato de celulose.

III.2.2. Caracterização do Acetato pela Determinação da Massa Molecular

A massa molecular dos acetatos foram determinadas pelo método viscosimétrico. Na tabela 8 estão indicadas as massas molares dos acetados obtidos neste trabalho e de outros encontrados na literatura [6,22].

Tabela 8. Massas moleculares médias de acetatos de celuloses.

Amostras	GS	$M_w^{**}(\text{g.mol}^{-1})$	$M_w^*(\text{g.mol}^{-1})$
Bagaço 48 h	2,69		26.118*
Bagaço (polpação) NaOH/antraquinona)[6]	1,61	25.000**	
DAC [22]	2,4	109.000**	98.070*

* Estimado por parâmetros viscosimétricos

** Dados da literatura obtidos por GPC [6,22].

Para obtenção da viscosidade intrínseca das soluções, obteve-se os seguintes tempos de escoamento: $t_0 = 59,33$ s (tempo de escoamento do solvente dimetilacetamida), $t_{\text{solução}} = 68,36$ s (tempo de escoamento da solução de acetato do bagaço) e $t_{\text{solução}} = 84,9$ s (tempo de escoamento da solução de diacetato de celulose da Rhodia).

Uma análise da tabela 8 mostra que o valor da massa molecular obtida através das medidas de viscosidade, nesta Dissertação, para o diacetato de celulose da Rhodia (DAC), está próximo do valor obtido por GPC [22]. Deste modo, demonstrou-se que pode-se utilizar as constantes obtidas por Kamide et al [22] para obter uma estimativa do M_w para o acetato de celulose produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar. O valor da massa molecular do nosso material caracteriza o mesmo como sendo um polímero de baixa massa molecular. O valor obtido é comparável com aquele da literatura para um acetato de celulose produzido a partir do bagaço de cana purificado pelo processo soda/antraquinona [6] ainda que os graus de substituição sejam diferentes. Por outro lado, ambos os valores estão abaixo daqueles dos acetatos produzidos industrialmente. Isto pode ser devido às distintas fontes de celulose empregadas e poderia estar relacionado com graus de

polimerização diferentes, além da ocorrência de degradação durante os processos de purificação e acetilação.

III.3.2. Caracterização do Acetato por WAXD

O objetivo nesta etapa foi estudar as principais mudanças ocorridas no material do ponto de vista da cristalinidade devido a acetilação da celulose. A figura 22 apresenta difratogramas de raios-X de alto ângulo para os materiais acetilados por 24 (a) e 48 (b) h respectivamente.

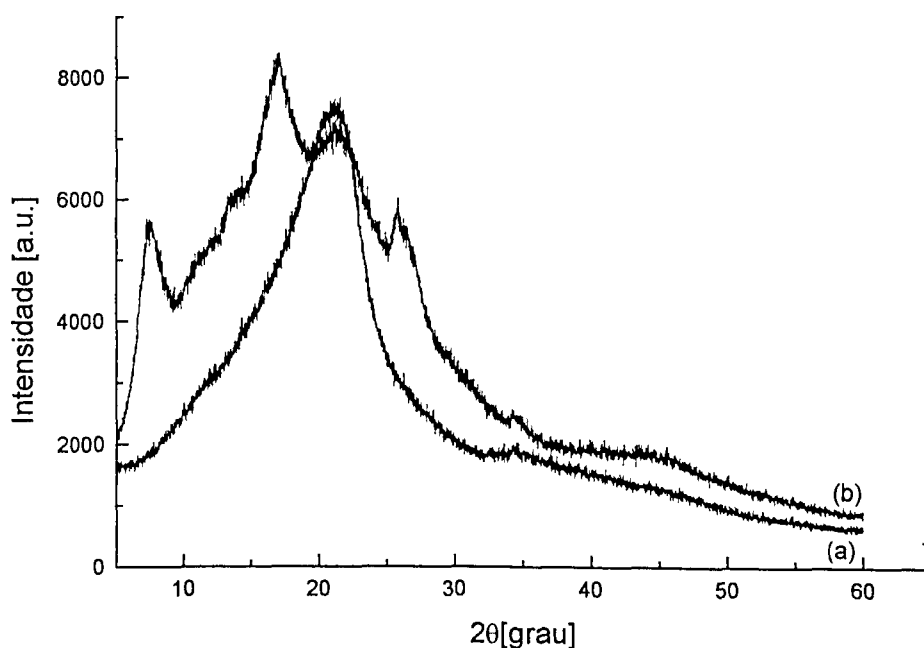


Figura 22. Difratograma de raios-X dos materiais acetilado por 24 (a) e 48 (b) h.

O bagaço acetilado por 24 h apresenta um sinal máximo em torno de $22,5^\circ$, dentro da região estudada. Este máximo está presente em todos os polímeros e corresponde ao halo de Van der Waals[37-39]. Devido ao material apresentar este único máximo, este tem basicamente características amorfas.

O material acetilado por 48 h apresenta um série de máximos na região estudada, o que o caracteriza como sendo semicristalino. Particularmente podemos destacar como mais importantes o halo de Van der Waals, que está localizado por volta de $22,5^\circ$, e o máximo localizado por volta de 8° . O último é citado na

literatura[15], como sendo a principal característica da celulose acetilada e corresponde a distância interplanar de 11,1 Å. A posição deste máximo de acordo com Doyle e Pethick[15] indica a geração de desordem quando a celulose é acetilada porque a distância interplanar de 11,1 Å é maior que a distância de 6,13 Å originalmente presente nas curvas de raios-X da celulose não acetilada. De acordo com a literatura [15,16], a desordem é causada pela projeção dos grupos substituintes ao longo do eixo. Isto está associado com o aumento da distância interfibrilar, causando ruptura da estrutura microcristalina da celulose. Se compararmos os difratogramas de raios-X obtidos para o material acetilado por 48 h com o de Tange e Hon [40], podemos notar que nosso material assemelha-se a um CTaII ou seja, um triacetato de celulose II, uma das formas polimórficas do acetato de celulose.

III.3.3 Caracterização do acetato por DSC

Através das curvas de DSC do pó, pode-se determinar o conteúdo de água, temperatura de fusão (T_m), bem como o ΔH de fusão nesta temperatura. Como mencionaremos mais tarde tais determinações foram importantes para o desenvolvimento de um método para determinar o ΔH de fusão para um cristal perfeito de triacetato de celulose. A figura 23 as curvas de DSC dos materiais acetilados por 24 (a) e 48 (b) h

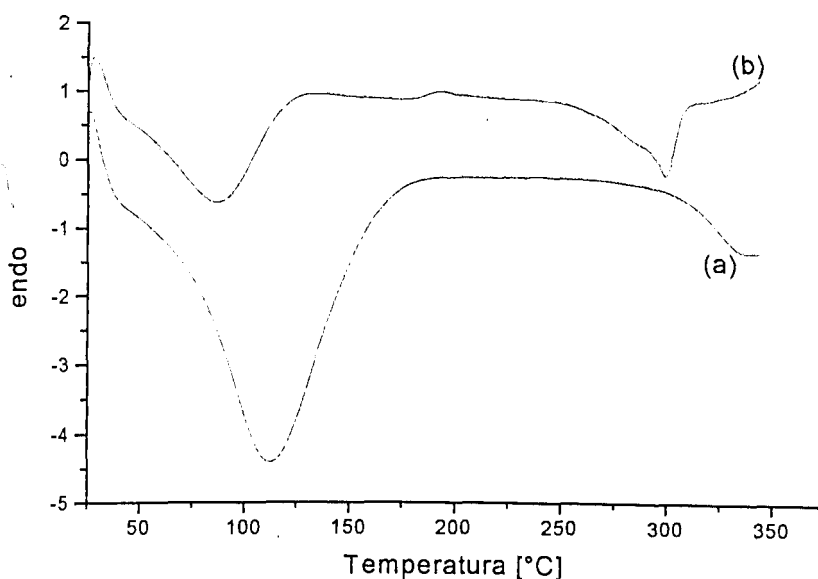


Figura 23. Curvas de DSC, na primeira varredura, para o bagaço acetilado por 24 h (a) e 48 h (b).

Podemos notar que a curva do material acetilado por 48 h apresenta duas endotermas, uma por volta de 100 °C e outra em 300 °C, enquanto que o material acetilado por 24 h apresenta uma única endoterma por volta de 100 °C. De acordo com a literatura[13,41] a endoterma por volta de 100 °C é atribuída a saída de água do polímero. Esta endoterma pode ser utilizada para indicar o grau de amorficidade do material pois, um material mais amorfo apresentaria um maior conteúdo de água [42]. O bagaço acetilado por 48 h apresentou uma exoterma por volta de 190 °C . A

presença desta exoterma de cristalização, a qual tem uma entalpia de 2 J/g, indica que houve cristalização de uma fração do material durante a execução do experimento de DSC, porém esta fração é pequena em relação a quantidade de material cristalino original. Este material também apresentou uma endoterma de fusão localizada por volta de 300 °C. Esta endoterma não está presente no material acetilado por 24 h, então podemos dizer que o material acetilado por 48 h é mais cristalino do que o de 24 h como já havia sido observado pelas curvas de raios-X. Para se obter a entalpia de fusão do material temos que fazer a diferença entre a entalpia relacionada à endoterma a 300 °C que tem um valor de 32 J/g menos 2 J/g do pico exotérmico, localizado por volta de 190 °C. Ainda assim o valor resultante será de 30 J/g o qual é muito próximo, dentro do erro experimental, do valor de 34 J/g empregado na literatura[5], de forma aproximada, como sendo o valor da entalpia de fusão de um cristal perfeito de acetato de celulose. O questionamento do valor da literatura se faz necessário porque, como mostrado pela curva de raios-X o material obtido por 48 h apresenta ainda um alto padrão de amorficidade juntamente com a fase cristalina.

A celulose nativa geralmente se decompõe antes da fusão, e portanto não apresenta endoterma de fusão em curvas de DSC. Isto quer dizer que apesar da estrutura microcristalina da celulose ser mantida após a acetilação heterogênea[15,16], a origem da endoterma de fusão na curva de DSC do material acetilado deve ser creditada a algum tipo de arranjo dos grupos acetatos.

Como mencionado anteriormente os picos endotérmicos por volta de 100 °C nas curvas de DSC são devidos a saída de água presente nas regiões amorfas, uma vez que estas regiões são mais acessíveis do que as regiões cristalinas. Portanto a área do pico endotérmico devido a saída de água deveria ser inversamente proporcional àquela pico endotérmico creditado a fusão do material. Pensando deste modo distintas amostras de celulose que haviam sido acetiladas no grupo de reciclagem de polímeros, do IQUFU, com a intenção de se produzir acetatos com diferentes entalpias de fusão foram utilizadas de modo que fosse possível confirmar a hipótese aqui levantada de que um gráfico de ΔH de fusão versus ΔH de saída de água forneceria uma reta, cuja extrapolação para o eixo OY nos daria o valor do ΔH de fusão de um cristal perfeito de triacetato de celulose.

A figura 24 mostra as curvas de DSC das diferentes amostras acetiladas.

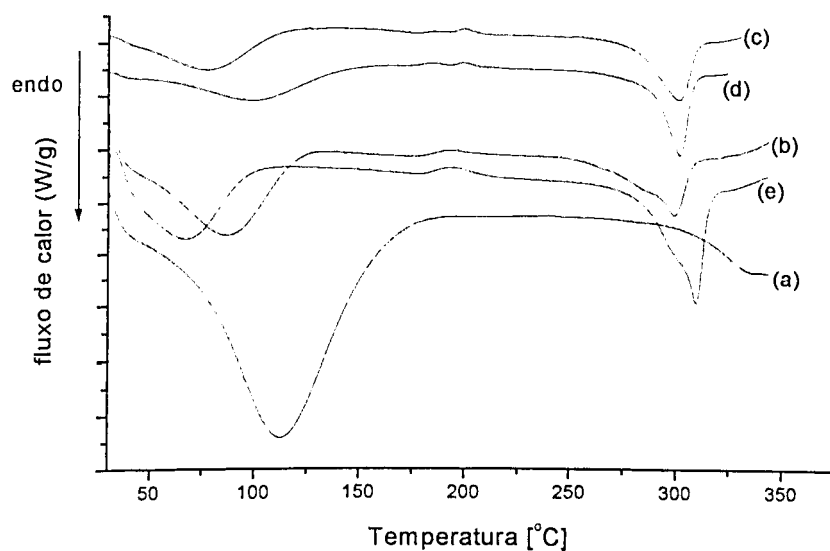


Figura 24. Curvas de DSC, na primeira varredura, para os materiais acetilados: (a) bagaço de cana acetilado por 24 h e (b) bagaço 48 h, (c) papel de filtro Whatman 4, (d) pasta de celulose (gentilmente cedida pela Rhodia de Santo André-SP): IMP-FLORANIER-F-CD, sulfito. (e) LW-ACET, *Eucalyptus*/Kraft pulp por 48 h. [31].

A figura 25 mostra um gráfico de $\Delta H_{\text{fusão}}$ versus $\Delta H_{\text{água}}$.

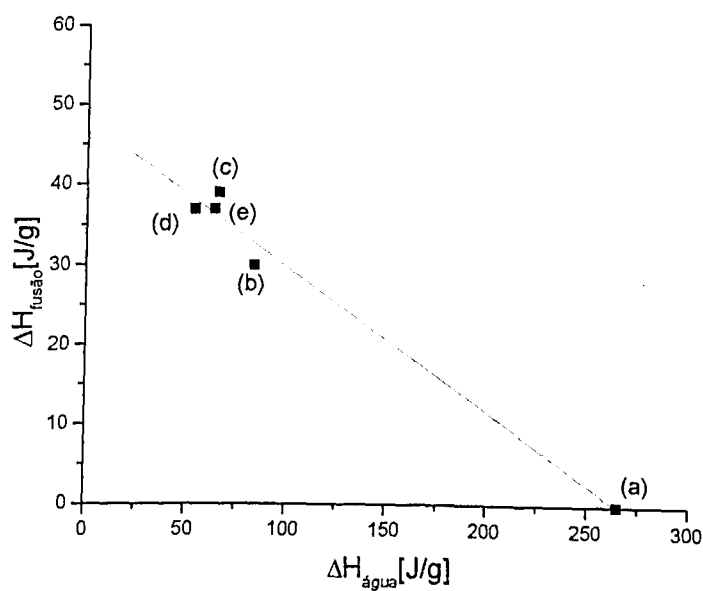


Figura 25. $\Delta H_{\text{fusão}}$ versus $\Delta H_{\text{saída de água}}$ para os materiais acetilados[31].

Podemos notar que a figura 25 confirma a hipótese levantada anteriormente. A extrapolação da curva para o eixo $0Y$ nos fornece um valor de 48 J/g para o ΔH de fusão de um material que seria considerado 100 % cristalino [31]. O valor proposto é maior que o valor utilizado na literatura atualmente que é de 34 J/g. Portanto o bagaço acetilado por 48 horas tem um grau de cristalinidade de 67 % de acordo com o novo valor de ΔH de fusão por nós sugerido [31].

III.3.4 Caracterização dos Acetatos como Membranas

A partir das espessuras úmida (inicial) e seca (final) dos filmes construiu-se um gráfico em que se pode controlar as espessuras de outros filmes produzidos [43]. O gráfico é mostrado na figura 26.

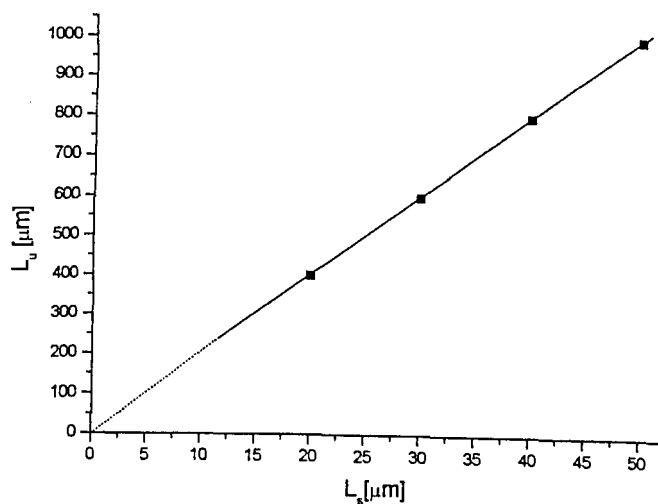


Figura 26. Espessura úmida inicial (L_u) versus espessura final seca (L_s) [43].

As membranas foram caracterizadas quanto ao fluxo de água. Essas medidas foram feitas utilizando a técnica do copo de Payne conforme o procedimento descrito no capítulo II. O fluxo de água foi medido em regime de estado estacionário para filmes de espessuras no intervalo de 20 a $100 \pm 2 \mu\text{m}$. A partir das curvas de perda de massa (figura 27) obtidas pode-se calcular o fluxo empregando-se a equação abaixo:

$$J = (\Delta m / \Delta t) \times l / A \quad (\text{eq. 15})$$

em que Δm é a perda de massa, Δt a variação de tempo e A é a área do filme disponível para transporte. Podemos calcular $\Delta m / \Delta t$ pela declividade das curvas de perda de massa obtidas.

em que Δm é a perda de massa, Δt a variação de tempo e A é a área do filme disponível para transporte. Podemos calcular $\Delta m/\Delta t$ pela declividade das curvas de perda de massa obtidas.

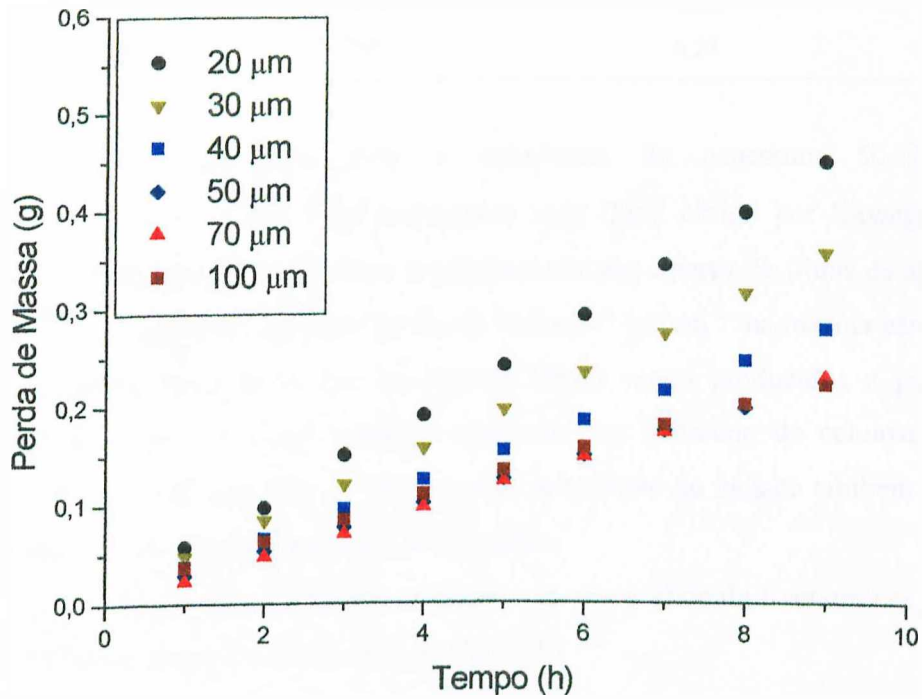


Figura 27. Curvas de perda de massa com o tempo para filmes de triacetato de celulose.

As perdas de massa para as membranas de espessuras de 50 a 100 μm sobrepõem-se, indicando que os fluxos para estas espessuras têm valores próximos.

Os fluxos calculados de acordo com as espessuras estão apresentados na tabela 9.

Tabela 9. Fluxos calculados e normalizados de acordo com as respectivas espessuras das membranas.

Espessuras L (cm10 ⁻⁴)	J (g s ⁻¹ cm ⁻² 10 ⁻⁷)	JxL (g s ⁻¹ cm ⁻¹ 10 ⁻⁹)
20	18,0	3,60
30	15,5	4,65
40	12,4	4,96
50	9,10	4,65
70	9,08	6,36
100	9,25	9,25

O fluxo calculado para a membrana de espessura 50±2 μm (9,10x10⁻⁷ ± 0,06 gs⁻¹cm⁻²) foi comparado com fluxo obtido por Kawaguchi et al.[31] para membranas de acetato de celulose obtidos a partir de fibras de algodão. O fluxo calculado por estes autores foi de 9,05x10⁻⁷ gs⁻¹cm⁻² na mesma espessura. Os resultados demonstram que mesmo os filmes sendo produzidos a partir do bagaço de cana, que como sabemos apresenta um conteúdo de celulose muito menor do que o do algodão, é viável o aproveitamento do bagaço também para a produção de membranas de acetato de celulose.

A partir dos fluxos obtidos construiu-se um gráfico de J versus a espessura da membrana que está representado na figura 28.

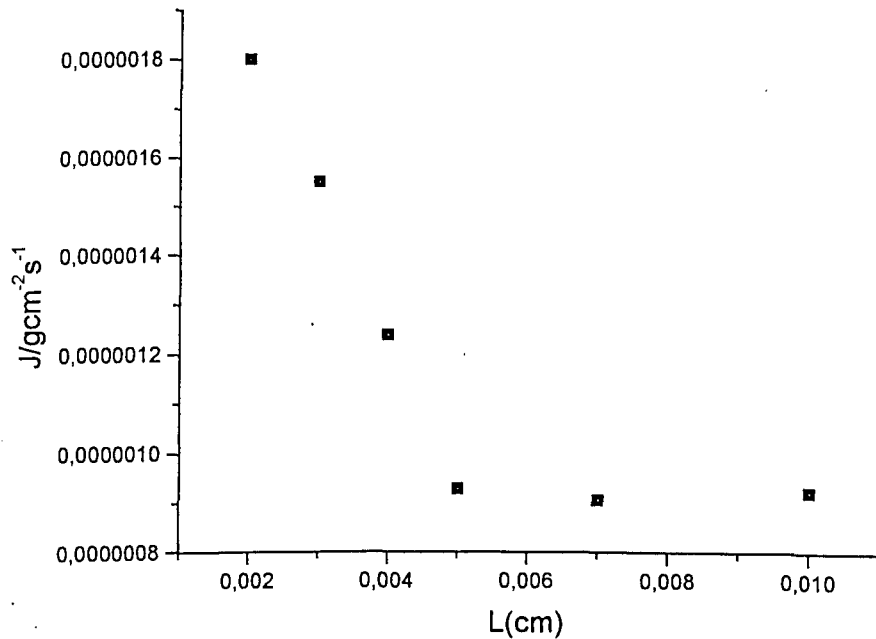


Figura 28. Fluxo (J) versus a espessuras (L) para as membranas de 20 a 100 μm .

Fazendo-se uma análise do gráfico da figura 28 podemos notar que o fluxo tem um comportamento Fickiano, ou seja, é inversamente proporcional à espessura da membrana. Entretanto, o conjunto de valores de fluxo, poderia ser dividido em dois grupos, tendo como espessura crítica aquela de 50 μm . Se isto for verdadeiro apontaria para a existência de duas fases macroscópicas. Sendo a fase macroscópica aqui entendida como regiões com propriedades diferentes, como por exemplo, a densidade, o fluxo, etc. Para esse entendimento, deve-se ter em mente que uma membrana de 100 μm seria composta nos seus 50 primeiros micrômetros de uma fase distinta. Neste sentido, uma representação utilizando-se o modelo de Schneider et al. [45], caso existisse mais de uma fase, deveria apresentar um desvio a partir de uma dada espessura crítica, que no nosso caso seria 50 μm .

A figura 29 apresenta o resultado da aplicação do modelo de Schneider et al. [45] aos dados da tabela 8.

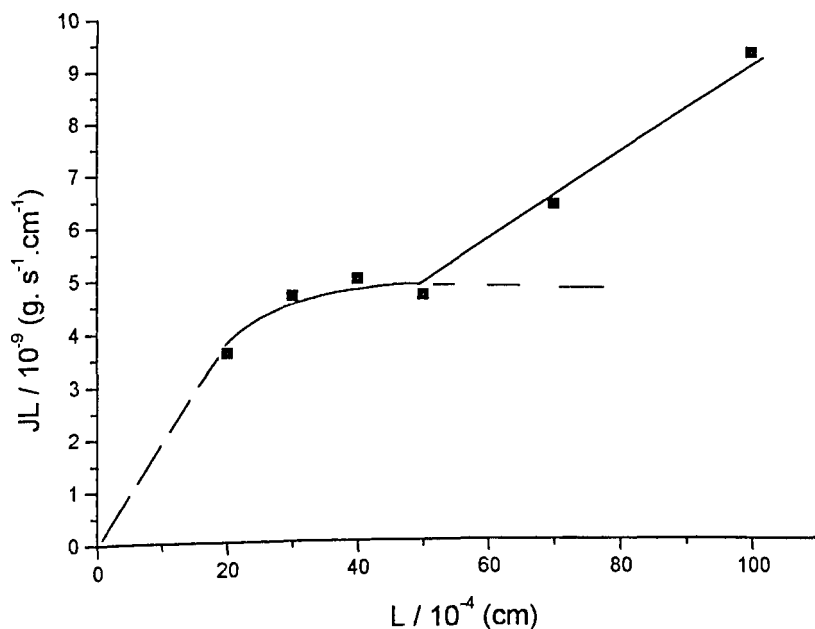


Figura 29. Fluxos normalizados pela espessura versus a espessura das membranas.

A figura 29 mostra a representação proposta por Schneider et al. [45] pela qual o fluxo deveria se manter constante conforme mostra a linha tracejada. No entanto, a figura 29 mostra claramente que os resultados obtidos não seguem a representação mencionada [45], em toda a faixa de espessura estudada. Ao invés disso, a figura evidencia uma mudança de comportamento a partir de uma espessura crítica de 50 μm . Esta representação confirma a hipótese anteriormente levantada de que as membranas produzidas com uma espessura maior do que a espessura crítica, 50 μm , são formadas por duas fases com diferentes propriedades de fluxo. Deste modo para o cálculo da permeabilidade, e para medidas de separação devemos realizar um estudo mais profundo com relação às fases macroscópicas para tentar propor um modelo estrutural para as membranas.

Capítulo IV. Conclusões

- 1) A partir dos resultados obtidos verificou-se que é possível aplicar o método da acetilação heterogênea ao bagaço de cana-de-açúcar. A acetilação foi conduzida à temperatura ambiente por um período de 48 h. A acetilação foi confirmada por FTIR e pelo grau de substituição. O grau de substituição do material foi $2,69 \pm 0,03$ o que corresponde a um triacetato de celulose.
- 2) Através das curvas de DSC de diferentes materiais pôde-se propor um novo valor para o ΔH de fusão para o acetato de celulose 100% cristalino. O valor proposto foi de 48 J/g, o qual é maior que o valor de 34 J/g utilizado atualmente na literatura. O acetato de celulose do bagaço de cana apresentou um grau de cristalinidade de 67%.
- 3) O fluxo de água através das membranas de $50 \pm 2 \mu\text{m}$ ($9,10 \times 10^{-7} \text{gs}^{-1}\text{cm}^{-2}$) foi comparável ao valor de $9,05 \times 10^{-7} \text{gs}^{-1}\text{cm}$ obtido por outros autores para membranas de acetato de celulose produzidas a partir do algodão [44]. Este resultado indica que o acetato de celulose produzido a partir do bagaço pode ser utilizado na produção de membranas, ainda que as mesmas não tenham sido testadas em nenhum processo de separação.
- 4) Através da análise das medidas de fluxo de água em diferentes espessuras pôde-se evidenciar a existência de duas fases com diferentes propriedades de fluxo. Tal verificação foi possível aplicando-se o modelo proposto por Schneider et al. [45]. A partir da espessura de 50 μm ocorre um desvio que foi creditado ao aparecimento de uma nova fase.

Propostas de Trabalhos futuros

Verificação da viabilidade do uso das membranas em processos como de pervaporação e osmose inversa na separação de compostos orgânicos e purificação de água.

Capítulo V. Referências Bibliográficas

Capítulo V. Referências Bibliográficas

- [1] PANDEY, A; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P. and et al. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 74, p. 69-80, 2000.
- [2] VITTI, D.M.S.S.; DEL MASTRO; KIKUCHI, N.L., O.K. et al. Irradiação de Resíduos Fibrosos com Feixes de Elétrons: Efeito na Composição Química e Digestibilidade, *Sci. agric.*, v. 55 (2), p.491-505, 1998.
- [3] PIMENTA, M.J.A; FROLLINI, E. Lignin: utilization as a “macromonomer” in the synthesis of phenolic type resins. In: ASSOC. BRAS. QUÍM., 46,1997 São Luís, MA. **Anais Assoc. Bras. Quím.** 1997. p.43-49.
- [4] CELLULOSE e Papel. **Tecnologia de fabricação da pasta celulósica.** São Paulo: 2º ed., IPT, 1998. p. 5-98.
- [5] BLEDZKI, A.K. and GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polym. Sci.* v. 24, p. 221 – 274, 1999.
- [6] REGIANI, M. **Síntese de ésteres de celulose em meio homogêneo.** 1997. 75 p. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química da USP-SC, 1997.
- [7] CARASCHI, J.C.; **Preparação e caracterização de carboximetilcelulose a partir de bagaço de cana de açúcar, São Carlos, 1993.** 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química da USP-SC, 1993.
- [8] RHODIA Online, Rhodia Brasil Ltda, Informações sobre negócios e produtos, 2001. Disponível em: <<http://www.rhodia.com.br/negocios/frnegoci.htm>>. Acesso em: 18 de nov. 2001.

- [9] LOEB, S.; TITELMAN, L.; KORNGOLD et al. Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane, *J. Mem. Sci.*, v. 129, p. 129-143, 1997.
- [10] DEY, T.K. and MISRA, B.M. Characteristic properties of a few selected polymers for reverse osmosis applications. *J. Polym. Materials*, v. 16 (1), p. 13-21, 1999.
- [11] MURTINHO; LAGOA, A R.; GARCIA, F. A. P. et al. Cellulose derivatives membranes as supports for immobilisation of enzymes. *Cellulose*, v. 5, p.299-308, 1998.
- [12] KAMIDE, K.; OKAJIMA, K.; KOWASAKA, K.; et al. Solubility of cellulose acetate prepared by different methods and its correlations with average acetyl group distribution on glucopyranose units. *Polymer Journal*, v. 19 (12), p. 1405-1412., 1987.
- [13] PULEO, A.C.; PAUL D.R. and Kelley S.S. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. *J. Membrane Sci.*, v. 47, p.301 – 317, 1989.
- [14] MULDER, M. **Basic principles of membrane technology.**, London: 2nd ed.,1996 Klumer Academic Publishers. p. 5-124.
- [15] DOYLE, S.E. and PETHRICK, R. A.. Structure of fibrous cellulose acetate: X-ray diffraction, positron annihilation and electron microscopy investigation. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 33, p. 95-106, 1987.
- [16] SASSI, J-F; CHANZY, H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. *Cellulose*, v. 2(2), p.111-127, 1995.

- [17] KESTING, RE and CALFORNIA. I. **Synthetic polymer membranes: a structural perspective**. New York: 2nd John Wiley & Sons, 1985. p. 106-185.
- [18] BILLMEYER, FWJr. **Textbook of polymer science**. New York: 3th ed Jonh Wiley & Sonc, 1984. p. 3-244.
- [19] SPERLING, L.H. **Introduction to physical polymer science**. New York: 2nd ed John Wiley & Sons, 1992. p. 65-121.
- [20] ELIAS, H.-G. **An introduction to plastics**. Alemanha: 1nd ed. VCH – Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993. p. 122-175.
- [21] KAMIDE, K.; MYUAZADI, Y.; ABE, T. Dilute solution properties and unperturbed chain dimension of cellulose triacetate; *Polymer J.*, v. 11 (7), p.523-538, 1979.
- [22] FILHO GR. **Morfologia de filmes poliméricos: o caso do diacetato de celulose, tese de doutorado**, 1997. 143 f. tese (doutorado em ciências) – Programa de Pós-Graduação em química PPGQ, Universidade Federal de São Carlos - Instituto de Química, 1997.
- [23] CAO, S., SHI, Y.; CHEN, G. Influence of acetylation degree acetate on pervaporation properties for MeOH / MTBE mixture. *J. of Membrane Sci.*, v. 165, p. 89 – 97, 2000.
- [24] BHAT, A – A; PANGARKAR, V. B. Metanol – selective membranes for the pervaporative separation of methanol-toluene mixtures; *J. of Membrane Sci.*, v.167, p.187- 201, 2000.

- [25] NIJHUIS, H. H.; MULDER, M.H.V.; SMODERS, C.A. Removal of trace organics from aqueous solutions effect of membrane thickness. *J. of Membrane Sci.*, v. 61, p. 99-111, 1991.
- [26] KAMMERMEYER, K; HWANG, S-T. **Effect of thickness on permeability**, in **Polymer Science and Technology**. New York and London: 1974 Plenum Press: edited by Hopfenberg, H. B., v. 6, p. 195 – 205.
- [27] NETO, HJT. **Estudo da morfologia de filmes poliméricos de epóxi-amina, através de medidas de transporte**. dissertação (mestrado) 1990 p.187. - Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de materiais, Universidade Federal de São Carlos –Centro de Ciências e Tecnologia, 1990.
- [28] FILHO, G. R.; ASSUNÇÃO DE, R. M. N. Application of cuprammonium process (process for the production of regenerated cellulose membranes for hemodialysis) to sugar cane bagasse. *J. of Membrane Sci.*, v. 8, p. 43-49, 1993.
- [29] FILHO, G. R., LEAL, D. A., Peres D. S. and et al. Alternatives for the reduction of Cu(II) ion levels in hemodialysis membranes produced from sugar cane bagasse. *J. of Membrane Sci.*, v. 111, p.143-146, 1995.
- [30] FILHO, G. R; Pasquini, D, Cristalinidade em triacetato de celulose, in: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 1997 Salvador-BA. Anais do IV Congresso Brasileiro de Polímeros 1997. p. 227 –228.
- [31] FILHO ,GR; CRUZ, SF; OCAMPOS, RI; and et al. A new value for the enthalpy of fusion for a perfect crystal of cellulose acetate derivatives. In: V MACROMOLECULES 99'. 1999 Bath- UK Inglaterra. V **Macromolecules 99'**. 1999 ref. PT48.

- [32] FILHO, G. R.; CRUZ, S. F., PASQUINI, D., et al. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogenous acetylation of sugar cane bagasse. *J. of Membrane Sci.*, v. 177, p. 225-231, 2000.
- [33] FILHO G. R., CRUZ S. F., PASQUINI, D. e et al, Estudo da reação de acetilação heterogênea, via FTIR e WAXS, do bagaço de cana-de-açúcar reciclado, In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 1999, Águas de Lindóia-SP. *Anais V Congresso Brasileiro de Polímeros 1999, CBPol 125*, p. 1610-1612.
- [34] MYAMOTO T., SATO, Y., SHIABATA, T. and et al.. ¹³C Nuclear magnetic resonance studies of cellulose acetate. *J. Polym. Sci.: Polymer Chemistry*, v. 22, p. 2363-2370., 1984.
- [35] LEAL, DA; PERES DS; RUGGIERO, R.; and et al., Production of Hemodialysis Membrane from sugar cane bagasse: Characterization na optimization of NaOH/eda/HNO3-EtOH method, In: 2° SIAP, 4° SLAP, 6° IMC, Gramado – Brasil, 1994. *Anais 2° SIAP, 4° SLAP, 6° IMC 1994*. p. 768-770.
- [36] ZHABANKOV, R. G., *Infrared spectra of cellulose and its derivatives*, 1nd ed New York: Consultant Bureau 1966. p. 167-184.
- [37] MILLER, R. L.; BOYER, R. F. X-ray scattering from amorphous acrylate and methacrylate polymers: evidence of local order. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, p. 2220-2041, 1984.
- [38] MURTHY, N. S., CORREALE, S. T.; MINOR, H. Structure of the amorphous phase in crystallizable polymers: poly(ethyleneterephthalate), *Macromolecules*, v. 24, p. 1185 - 1205. 1991

- [39] VANCOSO, G., SNÉTVY D.; TOMKA, I.. Structure change during polystyrene orientation: a study of optical birefringence and wide angle x-ray scattering. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 42, p.1351-1359, 1991.
- [40] TANG, L-G.; HON, DAVID N-S. Polymorphic transformations of cellulose acetates prepared by solution acetylation at an elevated temperature. *J.M.S.-Pure Appl. Chem.*, v. 33, p. 203-208, 1996.
- [41] SCANDOLA, M. CECCORULLI, G. Viscoelastic properties of cellulose derivatives: I. Cellulose acetate. *Polymer*, v. 26, 1953-1957 p., 1985.
- [42] BERTRAN, M.S.; DALE, B. E. Determination of Aecessibility by Diferential Scanning Calorimetry. *J. of Appl. Polym. Science*, v. 32, p. 4241-4253, 1986.
- [43] FILHO G. R., CRUZ S. F., CERQUEIRA, D. A, et al., Fluxo de água através de membranas de acetato de celulose produzidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar reciclado, In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 1999, Águas de Lindóia, São Paulo. **Anais do Congresso Brasileiro de Polímeros CBPOL124** p. 1200-1201.
- [44] KAWAGUCHI, M., TANIGUCHI, T., TOCHIGI, K. and et al. *Permeability of Water and Water vapor Through Cellulose Membranes. J. Appl. Polym. Sci.*, v. 19, p. 2515-2527, 1975.
- [45] SCHNEIDER N. S., ALLEN, A. L., L.; DUSABLON; V. Water vapor permeability of ultrathin polyurethan films. *J. Macromol. Sci. Phys.*, v. 4 (B3), p. 767-776, 1969.