

num banho contendo um não-solvente, a Figura 11 mostra uma representação da interface filme/banho durante a imersão. O solvente se difunde no banho de coagulação (J_2) enquanto o não-solvente se difundirá no filme espalhado (J_1). Após certo período de tempo em que a troca do solvente e não-solvente se processa a solução torna-se termodinamicamente instável e ocorre a separação dos componentes. A estrutura final da membrana obtida resulta de uma combinação de transferência de massa e separação de fase ²⁹.

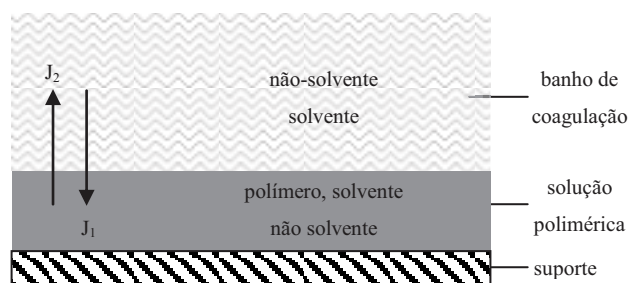


FIGURA 11: Representação esquemática da interface filme/banho. J_1 é o fluxo de não-solvente e J_2 é o fluxo de solvente ²⁹

A tecnologia de separação por membranas tem se destacado quando comparada aos processos de separação convencionais, como destilação e evaporação, devido à simplicidade de operação, pelo uso de módulos compactos e baixa energia utilizada. Nestes processos as membranas assimétricas encontram uma série de aplicações, dentre elas a osmose inversa, a hemodiálise, a separação de misturas orgânicas, etc. ^{38, 43-45}. Os processos de separação por membranas são caracterizados pela força motriz da separação e pela natureza do material retido e permeado ¹⁷. A Tabela 1 apresenta as características dos processos de separação por membranas.

TABELA 1: Processos de separação por membranas ¹⁷

Processo	Força motriz	Material retido	Material permeado
Osmose inversa	Diferença de pressão (10-80 atm)	Solutos de baixa massa molecular (íons)	Água
Nanofiltração	Diferença de pressão (10-25 atm)	Solutos de baixa massa molecular (íons divalentes e microsolutos)	Água e sais monovalentes (Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻)
Ultrafiltração	Diferença de pressão (1-10 atm)	Macromoléculas 5-500 K Da	Água e sais
Microfiltração	Diferença de pressão (até 2 atm)	Partículas > 500K Da	Água e sólidos dissolvidos
Diálise	Diferença de concentração	Moléculas em suspensão > 1 K Da	Íons e orgânicos de baixa massa molecular
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico	Não iônicos e macromoléculas	Íons
Permeação de gases	Diferença de pressão Diferença de concentração	Gás menos permeável	Gás mais permeável
Pervaporação	Diferença de concentração	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável

**Otimização do processo de acetilação do
bagaço de cana-de-açúcar**

Cerqueira, D.A.; Rodrigues Filho, G.; Meireles, C.S.;

Carbohydrate Polymers 69 [1] (2007) 579-589

DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.01.010

*Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila
2121, CEP 38400-902 Cx. P. 593 Uberlândia, Minas Gerais, Brasil*

Introdução

O Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia publicou em 2000 um artigo mostrando o uso do bagaço de cana-de-açúcar para produzir acetato de celulose e membranas com o acetato de celulose obtido ⁴⁶. Entretanto, as membranas produzidas com esse material eram difíceis de manipular devido a seu caráter quebradiço, provavelmente relacionado à baixa massa molecular do acetato de celulose. Uma tentativa de se melhorar a trabalhabilidade dessas membranas foi produzir misturas poliméricas com poliestireno ^{47, 48}, as quais realmente resultaram em membranas mais resistentes. Ainda assim, o acetato de celulose produzido a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar ainda apresentava uma baixa massa molecular, o qual era provavelmente resultante da metodologia de acetilação. Assim, procurou-se melhorar as condições da reação de acetilação para, com isso, melhorar a massa molecular do acetato de celulose produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

Para melhorar o procedimento de acetilação, foi utilizada uma metodologia de otimização simplex ^{49, 50}. Nessa metodologia, é necessário um conjunto de $n+1$ experimentos para definir um simplex de n dimensões, onde n é o número de variáveis a ser otimizado. Após a realização de cada um dos $n+1$ experimentos, o simplex se move na direção do ótimo ao refletir-se o ponto com o pior valor através do ponto centróide (P_c) dos n pontos restantes.

Por exemplo, em um sistema no qual duas variáveis precisam ser otimizadas (X e Y), um simplex de duas dimensões seria estabelecido. Uma vez que $n=2$ (duas variáveis) é necessário usar três pontos: P_1 , P_2 e P_3 . Esse conjunto é mostrado na Figura 12-a. Considerando que após a análise dos resultados P_1 tenha sido considerado como o pior ponto em relação a qualquer propriedade mensurável dos materiais

produzidos, o ponto centróide é calculado como a média dos pontos restantes, P2 e P3, (Figura 12-b) de acordo com a equação 1.

$$P_c = \frac{P2 + P3}{2} \quad \text{EQUAÇÃO 1}$$

O próximo ponto (P4), também chamado de reflexão, é obtido da reflexão do pior ponto através do ponto centróide (Figura 12-c), o qual é calculado através da equação 2.

$$P4 = P_c + (P_c - P_1) \quad \text{EQUAÇÃO 2}$$

O novo ponto, assim como os pontos intermediários e melhor do conjunto anterior são reclassificados em um novo conjunto como melhor, pior e intermediário. Utiliza-se então as equações 1 e 2 para recalculá-lo um novo ponto centróide e obter-se uma nova reflexão (Figura 12-d). Para assegurar o progresso do simplex, duas regras adicionais podem ser aplicadas: (i) se qualquer ponto do simplex é retido para n+1 reflexões, uma nova medida será obtida naquele ponto para repor a observação corrente. Essa regra existe para que o simplex não permaneça em um ponto cujo valor é muito baixo /alto devido a um erro experimental; (ii) se um ponto refletido é ainda o pior do simplex, esse ponto não será aceito. Ao invés disso, o ponto com valor mais próximo ao pior é refletido através dos outros pontos (Figura 12-e/12-f). Essa regra faz com que o simplex circule em volta da região contendo o ótimo.

Nesse trabalho, a otimização simplex foi executada utilizando-se cinco variáveis: volume de ácido acético, volume de catalisador, volume de anidrido acético, tempo de ativação e tempo de reação. A viscosidade intrínseca foi utilizada como parâmetro de comparação.

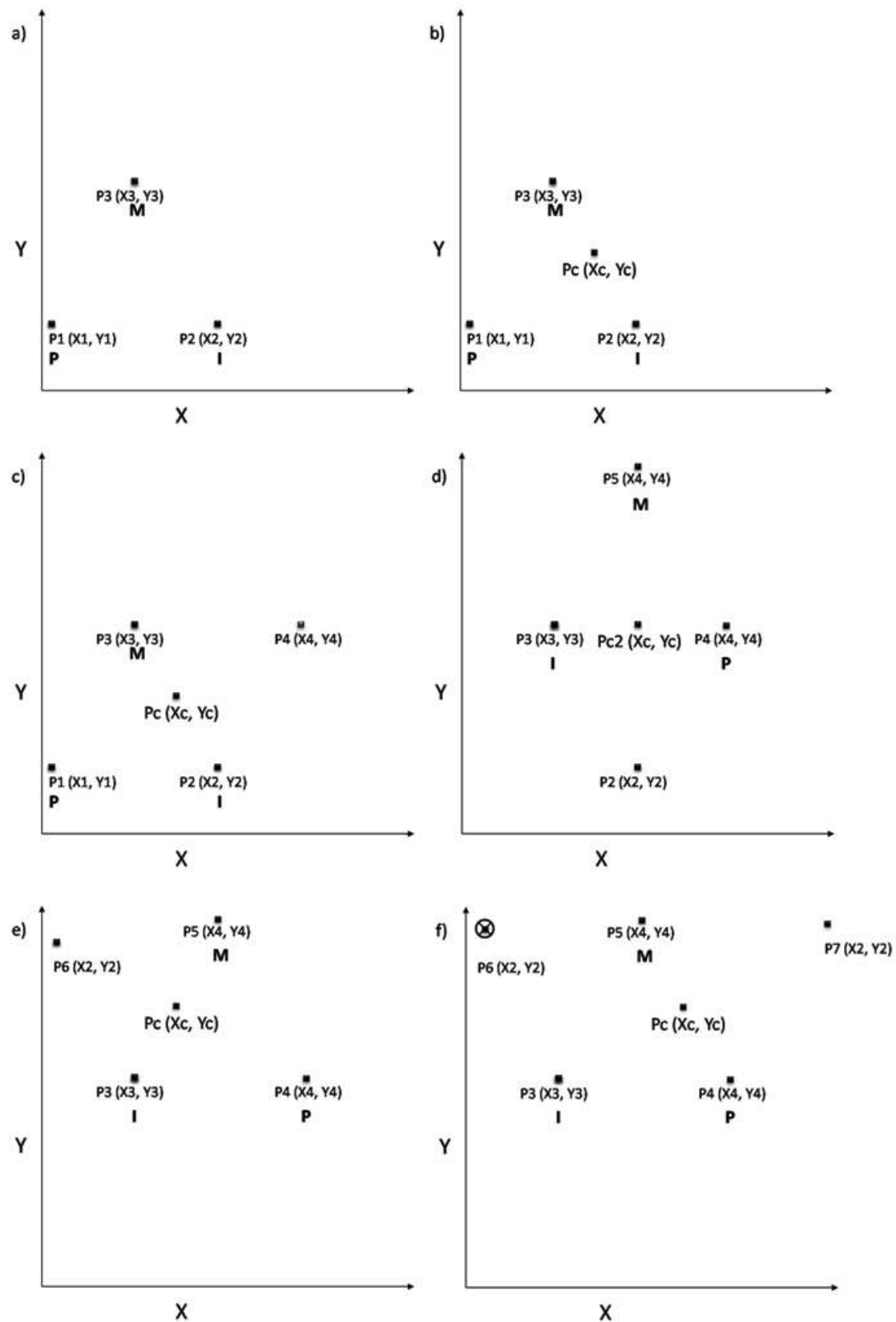


FIGURA 12: Exemplo de reflexão em uma otimização simplex.

Experimental

Purificação do Bagaço de Cana-de-açúcar

O bagaço foi purificado usando o método desenvolvido por Rodrigues Filho et al. (2000)⁴⁶, descrito abaixo. Uma mistura de 76 mL de hidróxido de sódio (0,25 M) e 4 g de bagaço seco e moído foi mantida à temperatura ambiente por 18 h. Então, a mistura foi filtrada e lavada com água destilada para remover as impurezas solúveis. A seguir, o bagaço foi colocado em refluxo com uma solução ácido nítrico/etanol (20% v/v) por 3 h, com a solução alcoólica sendo trocada em intervalos de 1 h. Após o refluxo, o bagaço foi lavado com água destilada e secado em estufa a 105 °C por 3 h

Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

A caracterização do material foi feita pela determinação do conteúdo de lignina Klason (lignina insolúvel em ácido) e de celulose de acordo com Vieira et al.⁵¹.

Lignina Klason

1,00 g de bagaço, sem extrativos, foram transferidos para um balão de 1L onde foram adicionados 15 mL de ácido sulfúrico (72%), lentamente e sob agitação. A amostra foi então mantida durante 2 horas em um banho à temperatura ambiente (25 °C) sob agitação. Ao conteúdo do balão foram então adicionados 560 mL de água destilada, para diluir a solução do ácido a 3%. O sistema foi colocado sob refluxo a uma

temperatura de 100 °C, para que não ocorresse perda de água por evaporação, e conseqüentemente, alteração na concentração da solução de ácido. Após 4 horas, o sistema foi deixado em repouso para a sedimentação do material insolúvel. Este material foi filtrado em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavado com 500 mL de água destilada quente. Em seguida, foi seco em estufa a 105 °C, por 12 horas, e pesado para quantificação do resíduo insolúvel e determinação da lignina Klason.

Obtenção da holocelulose

A holocelulose é o produto resultante da extração da lignina sendo constituída por celulose e hemiceluloses. Para a obtenção da holocelulose 5,00 g de bagaço, livre de extrativos e seco, foram colocados em um balão e adicionou-se 100 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho aquecido a 75 °C e adicionou-se 2 mL de ácido acético e 3,00 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o balão para não ocorrer a perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 2 mL de ácido acético e 3,00 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavada com água destilada a 5 °C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada. O funil com o resíduo fibroso foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

Obtenção da celulose

A celulose distingue-se analiticamente das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas. A extração sucessiva da holocelulose (preparada pelo método do clorito ácido) com hidróxido de potássio 5 e 24% resulta em valores que, somados, representam verdadeiramente a fração de hemiceluloses nas plantas e madeiras. Assim, a fração de hemiceluloses solubilizada pelo hidróxido de potássio 5% é designada hemicelulose A, a fração solubilizada pelo hidróxido de potássio 24% é designada hemicelulose B e o resíduo fibroso após as duas extrações é designado celulose ¹⁸. Desta forma, o procedimento para obtenção da quantidade de celulose presente no bagaço de cana-de-açúcar é descrito abaixo:

Transferiu-se 3,00 g de holocelulose para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de solução de hidróxido de potássio (5%) e fez-se uma atmosfera inerte pela passagem de gás nitrogênio, durante os dez minutos iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado, e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de placa porosa, lavada com 50 mL de solução de hidróxido de potássio (5%) e em seguida com 100 mL de água destilada. O filtrado foi então recolhido em um erlenmeyer de 1L e precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer), obtendo-se assim a hemicelulose A.

Para a obtenção da hemicelulose B, o resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o Erlenmeyer de 250 mL, e o mesmo procedimento para a obtenção da hemicelulose A foi então repetido, utilizando solução de KOH (24 %). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizou-se 25 mL de solução de KOH (24%), 50 mL de água destilada, 25 mL de ácido acético (10%) e 100 mL de água

destilada, respectivamente. O filtrado recolhido em erlenmeyer de 1 L, foi precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer), obtendo-se assim a hemicelulose B.

Após a extração das partes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso assim obtido, foi lavado sucessivamente com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro, secado a 105 °C e pesado. Esse resíduo é denominado celulose.

Otimização do processo de acetilação

A metodologia de acetilação foi executada baseando-se na metodologia descrita por Sassi e Chanzy (1995) ²⁵.

As seguintes variáveis foram otimizadas: VHAc – volume de ácido acético; VC – volume de catalisador (ácido sulfúrico); TA – tempo de ativação; VAA – volume de anidrido acético; TR – tempo de reação.

Uma mistura composta por 1 g de bagaço purificado e VHAc mL de ácido acético foi agitada por 30 min. Então, uma solução composta por VC mL H₂SO₄ e 9mL de ácido acético foi adicionada ao sistema, o qual foi agitado por TA minutos. A mistura foi filtrada e VAA mL de anidrido acético foram adicionados ao filtrado. Essa solução foi recolocada no recipiente contendo bagaço e agitada por 30 minutos. Após esse período, a mistura ficou em repouso por TR horas a 28°C. A mistura foi filtrada para remover as partículas não dissolvidas. Água foi adicionada ao filtrado para parar a reação e precipitar o acetato de celulose, o qual foi lavado com água destilada para remover o ácido acético, e então seco a temperatura ambiente.

Os experimentos iniciais da otimização são mostrados na Tabela 2.

TABELA 2: Experimentos iniciais do processo de otimização

	TR	TA	VC	VHAc	VAA
	(h)	(min)	(mL)	(mL)	(mL)
P1	48	15	0,25	20	20
P2	48	15	0,25	20	10
P3	48	15	0,15	20	20
P4	28	15	0,25	20	20
P5	24	15	0,15	20	20
P6	2	25	0,10	25	20
P7	3	30	0,05	25	25

Determinação da viscosidade intrínseca usando o método de ponto único

Para cada amostra de acetato de celulose, uma solução 2 g L^{-1} foi preparada usando uma solução 8:2 diclorometano/etanol como solvente ⁵². A determinação experimental foi efetuada contando-se o tempo de fluxo do sistema solvente e das soluções das amostras em um viscosímetro de Ostwald, o qual foi imerso em um banho termostático a 25°C , deixando a temperatura das amostras estabilizar antes das medidas.

A viscosidade intrínseca foi determinada usando o método do ponto único, desenvolvido por Solomon e Ciută (1962) ⁵³, em que a viscosidade intrínseca é calculada de acordo com as seguintes equações:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln(\eta_{rel}))}}{c}$$

EQUAÇÃO 3

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_o}$$

EQUAÇÃO 4

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

EQUAÇÃO 5

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, η_{rel} é a viscosidade relativa, η_{sp} é a viscosidade específica e c é a concentração da solução, t e t_o são os tempos de fluxo da solução e do solvente, respectivamente.

A massa molecular média viscosimétrica ($\bar{M}_v$) foi determinada usando a equação de Mark-Houwink-Sakurada, equação 6.

$$[\eta] = k(\bar{M}_v)^a$$

EQUAÇÃO 6

onde k e a são constantes relacionadas ao polímero, solvente e temperatura.

Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, Perkin-Elmer Spectrum 1000. Trinta e duas varreduras foram obtidas com 4 cm^{-1} de resolução na região entre 4400 e 400 cm^{-1} , usando

pastilhas de KBr na proporção de 1/100 (amostra/KBr m/m). Os graus de substituição (GS) das amostras foram determinados como descrito por Hurtubise ⁵⁴, onde a razão entre as intensidades de absorbância relativas do estiramento C=O (1750 cm^{-1}) e estiramento O–H (3400 cm^{-1}) é relacionada ao grau de substituição das amostras de acetato de celulose.

Resultados e Discussão

O bagaço de cana-de-açúcar foi quimicamente caracterizado e seus teores de α -celulose e lignina foram, respectivamente, 44,9% e 23,8%. Após a purificação, os teores de α -celulose e lignina foram, respectivamente, 75% e 3,84%.

Antes de começar a discussão da otimização simplex desenvolvida nesse artigo, deve-se dizer que o processo original utiliza $n+1$ experimentos para cada passo, onde n é o número de variáveis. Entretanto, nesse artigo foram utilizados $n+2$ experimentos. Ainda assim a otimização foi válida uma vez que o procedimento levou à produção de um material com viscosidade intrínseca mais alta que o processo original.

A Tabela 3 mostra o conjunto de dados usados para o sistema simplex, assim como os valores da viscosidade intrínseca para esses experimentos.

TABELA 3: Seqüência da otimização do processo de acetilação da celulose

	TR	TA	VC	VHAc	VAA	$[\eta]$
	(h)	(min)	(mL)	(mL)	(mL)	(mL g ⁻¹)
P1	48	15	0,25	20	20	17,0
P2	48	15	0,25	20	10	34,5
P3	48	15	0,15	20	20	54,2
P4	28	15	0,25	20	20	47,0
P5	24	15	0,15	20	20	55,9
P6	2	25	0,10	25	20	75,3
P7	3	30	0,05	25	25	136,4
Pc 1=	26	19	0,16	22	19	–
np(P8)=	3	25	0,07	23	18	Insolúvel
P1	48	15	0,25	20	20	17,0

P2	48	15	0,25	20	10	34,5
P3	48	15	0,15	20	20	54,2
P4	28	15	0,25	20	20	47,0
P5	24	15	0,15	20	20	55,9
P6	2	25	0,10	25	20	75,3
P7	3	30	0,05	25	25	136,4
Pc 2=	26	19	0,16	22	21	–
np(p9)=	6	23	0,07	23	32	47,5
P1	48	15	0,25	20	20	17,0
P3	48	15	0,15	20	20	54,2
P4	28	15	0,25	20	20	47,0
P5	24	15	0,15	20	20	55,9
P6	2	25	0,10	25	20	75,3
P7	3	30	0,05	25	25	136,4
Pc 3=	19	21	0,13	22	23	–
np(P10)=	9	26	0,01	24	26	74
P3	48	15	0,15	20	20	54,2
P4	28	15	0,25	20	20	47,0
P5	24	15	0,15	20	20	55,9
P6	2	25	0,10	25	20	75,3
P7	3	30	0,05	25	25	136,4
P9	6	23	0,07	23	32	47,5
Pc 4=	16	22	0,10	23	24	–
np(p11)=	8	29	0,06	25	27	57,6
P5	24	15	0,15	20	20	55,9
P6	2	25	0,10	25	20	75,3
P7	3	25	0,05	25	25	136,4

P8	3	23	0,07	23	18	Insolúvel
P9	6	23	0,07	23	32	47,5
P10	9	26	0,01	24	26	74
P11	8	30	0,06	26	28	57,6
Pc 5=	9	24	0,07	24	25	–
np(P12)=	14	25	0,08	25	32	125,9

Como mostrado na Tabela 3, o experimento P1 apresentou o menor valor de viscosidade intrínseca entre os experimentos iniciais. A primeira reflexão, P8, resultou em um material que não se dissolveu no sistema solvente utilizado; assim, uma nova reflexão foi feita usando o segundo pior experimento, levando ao experimento P9. O processo de otimização foi executado normalmente nos seguintes experimentos, P10 e P11. Entretanto, em uma tentativa de eliminar os procedimentos de 48 h do conjunto de otimização para reduzir o tempo de reação, outro conjunto de experimentos com pontos entre P5 e P11 foi proposto, resultando no passo P12. Nesse ponto, P12 produziu um material com alto valor de viscosidade intrínseca. Assim, decidiu-se por terminar a otimização simplex. A Figura 13 mostra os espectros de FTIR para os materiais resultantes desses processos. As atribuições das bandas dos espectros de infravermelho das amostras de acetato de celulose são mostradas na tabela 4.

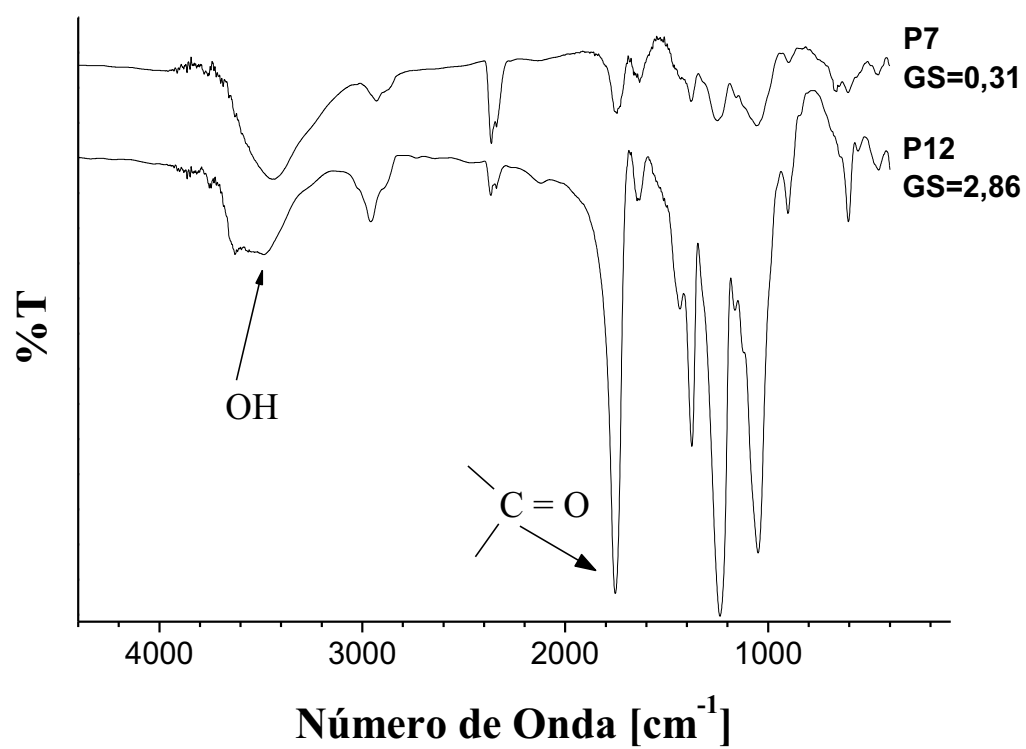


FIGURA 13: FTIR dos acetatos de celulose produzidos de acordo com P7 e P12.

TABELA 4: Atribuição das bandas do espectro de infravermelho do acetato de celulose

Posição das bandas (cm^{-1})	Atribuições
3490	Estiramento O-H
2960	Estiramento assimétrico CH_3
2880	Estiramento simétrico CH_3
1754	Estiramento de carbonila de éster
1634	Deformação da água
1429	Deformação assimétrica CH_2
1370	Deformação simétrica CH_3
1321	Deformação CH_2
1240	Estiramento C-O de acetato
1157	Estiramento C-O
1120	Estiramento C-O
1052	Estiramento C-O
909	Deformação externa (oscilação) CH_2

Como esperado, as amostras apresentaram uma banda larga referente ao estiramento do grupo OH por volta de 3400 cm^{-1} , assim como uma banda por volta de 1750 cm^{-1} para grupo C=O de acetatos. Uma maior razão entre essas duas bandas ($1750 \text{ cm}^{-1}/3400 \text{ cm}^{-1}$) indica uma amostra com maior GS, uma vez que durante a reação de

acetilação os grupos OH são substituídos por grupos acetatos ⁵⁴. Assim, embora P7 apresentasse um alto valor de viscosidade intrínseca, ele apresentou baixo GS. Por outro lado, P12 apresentou tanto um alto GS como uma alta viscosidade intrínseca, sendo considerado a melhor metodologia de acetilação para obter o acetato de celulose.

Para o solvente utilizado, diclorometano/etanol (8:2 v/v), as constantes de Mark-Houwink-Sakurada são $K=13,9 \times 10^{-3} \text{ ml mol}^{1/2} \text{ g}^{-3/2}$ e $a=0,834$ ⁵². A massa molecular média viscosimétrica, $\bar{M}_v$, do material produzido de acordo com P1 e P12 foram $\bar{M}_v = 5031 \text{ g mol}^{-1}$ e $\bar{M}_v = 55541 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente. Esse resultado representa um aumento de cerca 1100 % na $\bar{M}_v$ do acetato de celulose produzido a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar.

Caracterização de membranas de triacetato de celulose, produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar, usando PEG600 como aditivo

Cerqueira, D.A.¹; Rodrigues Filho, G.¹; Assunção, R.M.N.¹; Meireles, C.S.¹; Toledo, L.C.¹; Zeni, M.²; Mello, K.²; Duarte, J.²;
Polymer Bulletin 60 [2-3] (2008) 397-404
DOI: 10.1007/s00289-007-0856-8

¹ Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila 2121, CEP 38400-902 Cx. P. 593 Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

² Departamento de Física e Química da Universidade de Caxias do Sul – Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil

Introdução

Como mencionado anteriormente, as membranas produzidas com o acetato de celulose obtido da acetilação da celulose do bagaço de cana eram muito quebradiças ⁴⁶, mesmo quando se utilizava poliestireno como reforço para as membranas ⁴⁷. Numa tentativa de se produzir membranas com acetato de celulose obtidas do bagaço de cana de açúcar utilizando-se poli (etileno glicol) de massa molecular 600 g mol⁻¹ (PEG600), observou-se que à medida que PEG600 era adicionado ao sistema as membranas se tornavam mais frágeis, o que dificultava a sua utilização ¹¹. O uso de PEG como aditivo levaria à produção de poros na matriz de acetato de celulose, as quais poderiam ser utilizadas, por exemplo, em sistemas de liberação controlada de drogas ⁵⁵⁻⁵⁹.

O problema da fragilidade das membranas foi associado à baixa massa molecular do acetato de celulose produzido a partir da acetilação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar e corrigido através da otimização do processo de acetilação ⁶⁰.

Nesse capítulo, descreve-se a produção de membranas de triacetato de celulose produzidas a partir do processo e acetilação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar otimizado ⁶⁰, usando PEG600 como aditivo. Essas membranas foram caracterizadas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), fluxo de água pura e difusão de íons.

Procedimento Experimental

Materiais

Triacetato de celulose foi produzido de acordo com a metodologia descrita no capítulo relativo à otimização do processo de acetilação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar. Diclorometano e PEG600 foram adquiridos da Merck.

Preparação das membranas

Soluções contendo triacetato de celulose (TAC), PEG600 e diclorometano foram preparadas nas proporções (m/m) mostradas na Tabela 5, e a partir de agora, as membranas serão denominadas A, B, C e D, de acordo com a primeira coluna na Tabela 5.

Cada solução foi agitada por 24 horas à temperatura ambiente e então deixadas em repouso por 1 hora para remover bolhas da solução. Essas soluções foram então espalhadas sobre uma placa de vidro usando uma faca de espalhamento ajustada em 300 μm . Deixou-se o solvente evaporar por 2 minutos a 22°C, e então a placa foi imersa em um banho de água a 22°C para que a membrana se destacasse da placa.

TABELA 5: Porcentagens (%m/m) de TAC, PEG600 e diclorometano nas soluções

Membrana	%TAC	%PEG600	%CH ₂ Cl ₂
A	8,0	0,0	92,0
B	8,0	2,5	89,5
C	8,0	5,0	87,0
D	8,0	10,0	82,0

Análise Térmica (TGA e DSC)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TGA-50 Shimadzu. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 800°C utilizando taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ sob fluxo de nitrogênio de 50 cm³ min⁻¹.

Os experimentos de DSC foram realizados em um equipamento DSC-50, Shimadzu, utilizando uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 50 cm³ min⁻¹.

Difusão de íons

Para esses experimentos, foi utilizado um sistema de dois compartimentos separados pela membrana utilizada. Um dos compartimentos estava preenchido com água deionizada e o outro com cloreto de potássio 10⁻³ mol L⁻¹. Os coeficientes de permeabilidade (P) do cloreto de potássio foram medidos por uma célula condutivimétrica e a concentração foi calculada usando uma curva de calibração previamente preparada. O fluxo (J) através da membrana foi calculado a partir do

coeficiente angular da curva de concentração versus tempo. O coeficiente de permeabilidade foi calculado a partir da equação 7.

$$P = \frac{J}{\Delta C} \quad \text{EQUAÇÃO 7}$$

onde ΔC é a diferença de concentração entre os dois compartimentos.

Os coeficientes de difusão (D_c) através das membranas foram calculados usando a equação 8.

$$D_c = P \times d \quad \text{EQUAÇÃO 8}$$

onde d é a espessura da membrana, medida com um micrômetro.

Medida do fluxo de água pura

As membranas foram sujeitas a medidas de fluxo de água pura para testar sua resistência à pressão. O fluxo foi calculado usando a equação 9.

$$J_w = \frac{Q}{A_m \Delta T} \quad \text{EQUAÇÃO 9}$$

onde J_w é o fluxo de água ($L \, m^{-2} \, h^{-1}$), Q é o volume de permeado (L), A_m é a área da membrana (m^2) e ΔT é o tempo de permeação (h).

MEV

As amostras de TAC foram recobertas com ouro em um equipamento Bal-Tec SCD-050 e as microscopias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 6060, operado a 10 kV.

Resultados e Discussão

Análise Térmica

Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 14 mostra os termogramas de TGA e sua derivada, dTGA, das membranas.

Como pode ser visto na Figura 14, todas as membranas apresentam um padrão muito semelhante, com dois estágios de perda de massa. O primeiro, devido à perda de água, enquanto o segundo é devido à decomposição do acetato de celulose ⁶¹. A ausência de um estágio de decomposição para o PEG600 indica que esse material deve ter sido eliminado da membrana durante a etapa de inversão de fases. Ainda assim, a presença de PEG600 deve ter induzido mudanças estruturais nas membranas, como pode ser visto pela comparação do pico de degradação da membrana A (370°C) com os picos de degradação das outras membranas (378 °C).

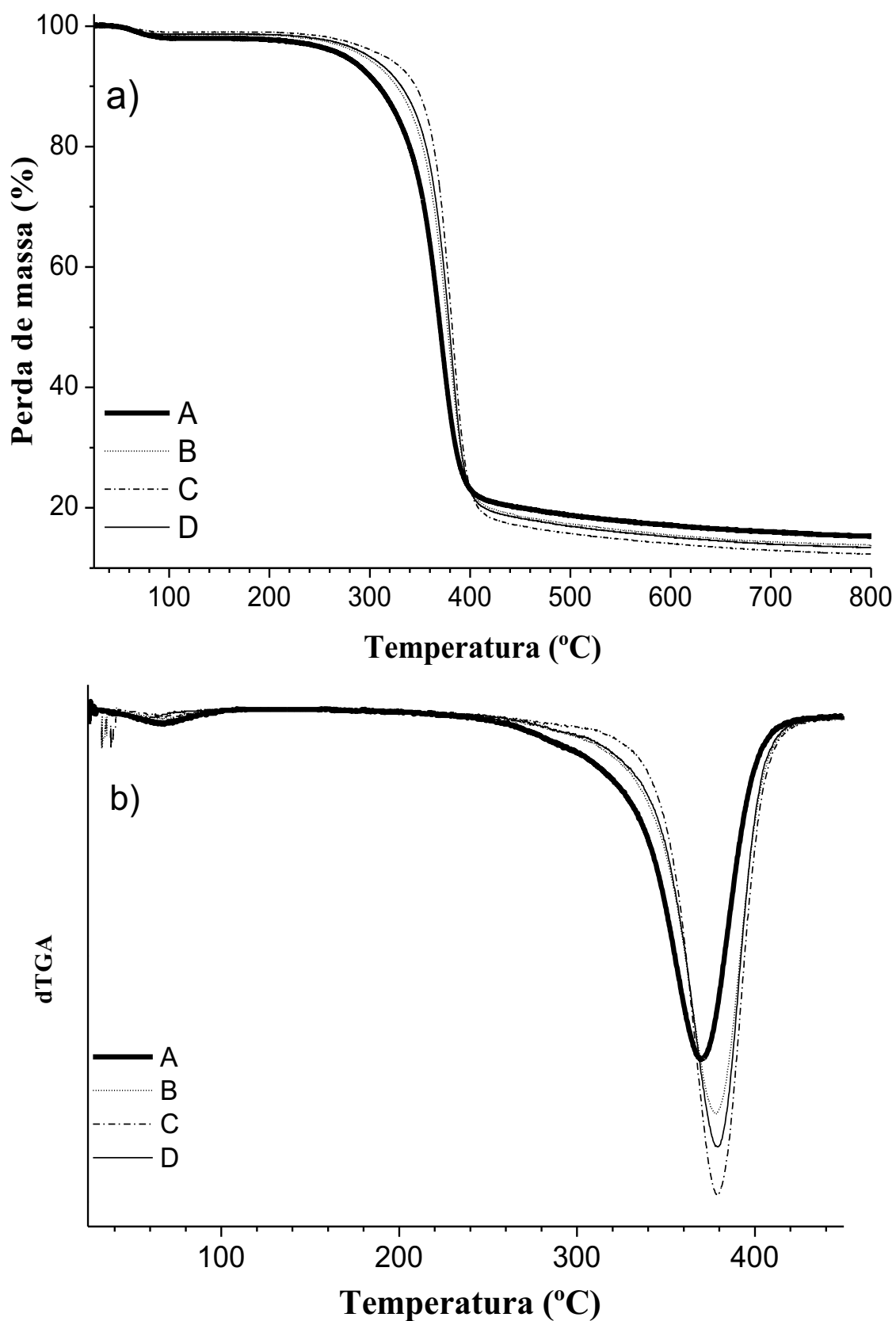


FIGURA 14: a) TGA e b) dTGA das membranas TAC/PEG600

Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Termogramas de DSC de primeira e segunda varreduras das membranas são mostrados na figura 15.

Na primeira varredura, quatro fenômenos podem ser vistos. O primeiro é uma endoterma de desidratação, por volta de 100°C. Por volta de 160 °C há um desvio da linha de base, o qual caracteriza a região de transição vítrea. Entretanto, esse desvio é superposto pela exoterma de cristalização por volta de 206 °C. A 299 °C é vista a endoterma de fusão do TAC. Para obter a Tg dos materiais, uma segunda varredura foi feita, e todos os materiais apresentaram valores de Tg por volta de 170 °C.

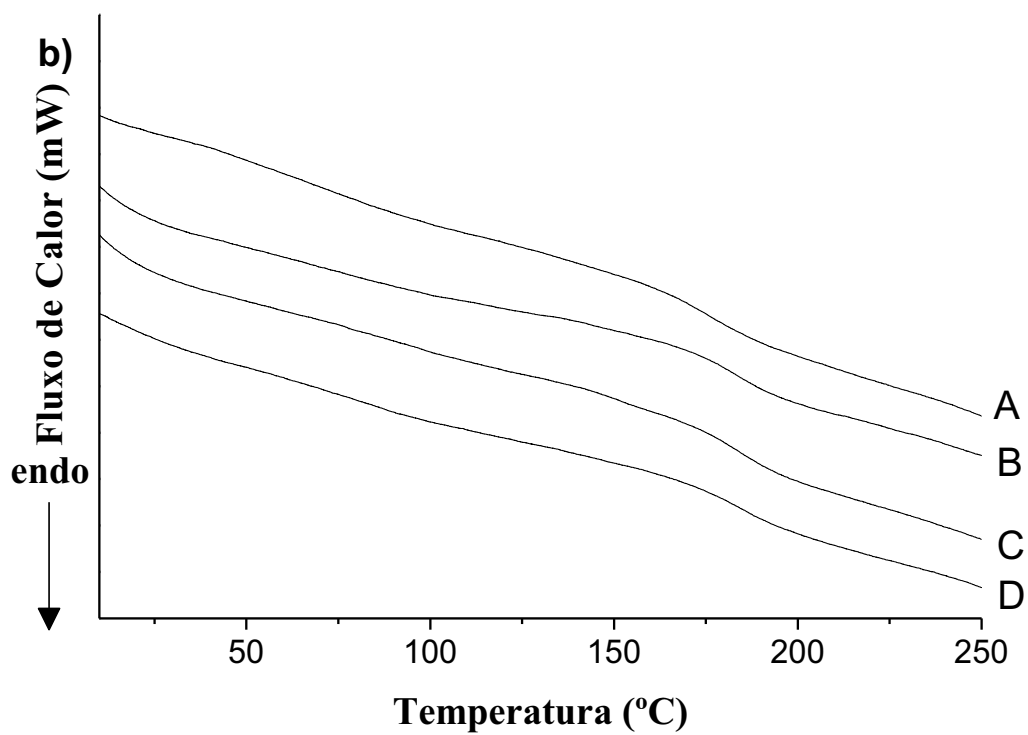
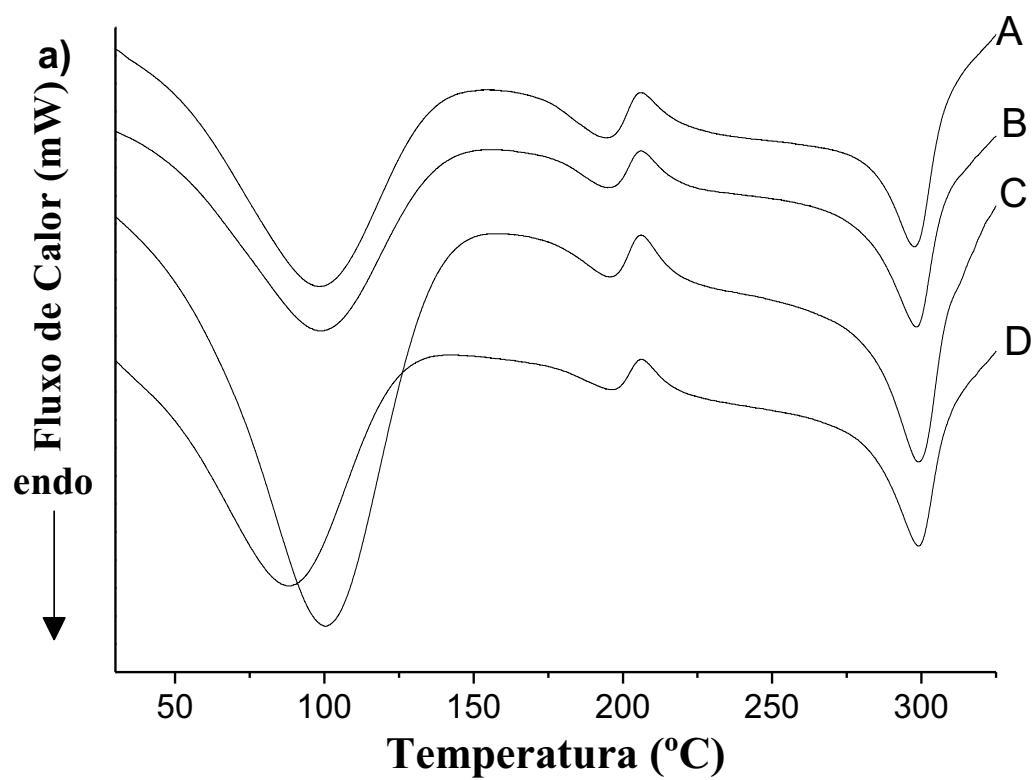


FIGURA 15: a) primeira e b) segunda varredura dos termogramas de DSC das membranas de TAC produzidas usando distintas porcentagens de PEG600

Exceto para a endoterma de desidratação, todos os fenômenos observados por DSC se encontraram aproximadamente na mesma posição para todas as membranas. Apesar disso, foi observada uma mudança na magnitude de alguns desses fenômenos com o aumento na porcentagem de PEG600. Ao mesmo tempo, a entalpia de fusão (ΔH_f) dessas amostras apresentam uma mudança abrupta quando 2,5% PEG600 foi adicionado à solução de preparação da membrana. Quanto mais PEG600 é adicionado ao sistema, há um leve aumento no ΔH_f das membranas. Com os valores da entalpia de fusão é possível obter o grau de cristalinidade das membranas. Entretanto, uma vez que o material se cristaliza durante o experimento, o valor da entalpia de cristalização é subtraída do valor da entalpia de fusão para fornecer a entalpia de fusão real desses materiais, ΔH_r . A partir de ΔH_r , o teor de cristalinidade é calculada pela equação 10.

$$\%C = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_m^o} \quad \text{EQUAÇÃO 10}$$

onde %C é o porcentagem de cristalinidade e ΔH_m^o é a entalpia de fusão de um cristal perfeito do polímero. Para o triacetato de celulose, $\Delta H_m^o = 58,8 \text{ J g}^{-1}$ ⁶².

Valores de ΔH_r e %C das membranas produzidas são também mostradas na Tabela 6.

TABELA 6: Dados coletados dos termogramas de DSC

	ΔH_w (J g ⁻¹)	T _c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	ΔH_r (J g ⁻¹)	%C (%)
A	65,89	205,97	4,16	297,51	8,51	4,34	7,38
B	66,05	205,98	3,43	298,24	14,19	10,76	18,30
C	120,89	206,16	3,18	299,20	15,57	12,39	21,07
D	76,62	206,25	2,86	299,05	16,16	13,27	22,57

Fluxo de água pura

Membranas de acetato de celulose produzidas usando PEG600 como aditivo eram muito frágeis para serem testadas em ensaios de permeação de água pura, especialmente aquelas com maior porcentagem de PEG, as quais eram frágeis ¹¹. Entretanto, neste artigo, todas as membranas foram expostas a pressões de até 7 atm. As membranas A e B não foram permeáveis à água mesmo quando a maior pressão operacional possível foi usada. Além disso, a membrana A (acetato puro) partiu-se poucos minutos após a pressão mais alta ser aplicada. A membrana B (2,5% PEG600), apesar de não apresentar fluxo de água, resistiu à pressão da água durante todo o experimento, 120 min. Essa diferença na resistência à pressão da membrana B é provavelmente causada pelo aumento na cristalinidade dessa membrana como visto por DSC.

Além do aumento na resistência, o PEG600 também levou a um aumento no fluxo de água através das membranas. As membranas C começaram a apresentar fluxo com uma pressão de cerca de 3 atm, enquanto as membranas D apresentaram fluxo de água com pressões de 2 atm. Em ambos os casos, para medir a permeabilidade através

dessas membranas, foi utilizada pressão de 4 atm. Um gráfico do volume de permeado através dessas membranas em função do tempo é dado na figura 16.

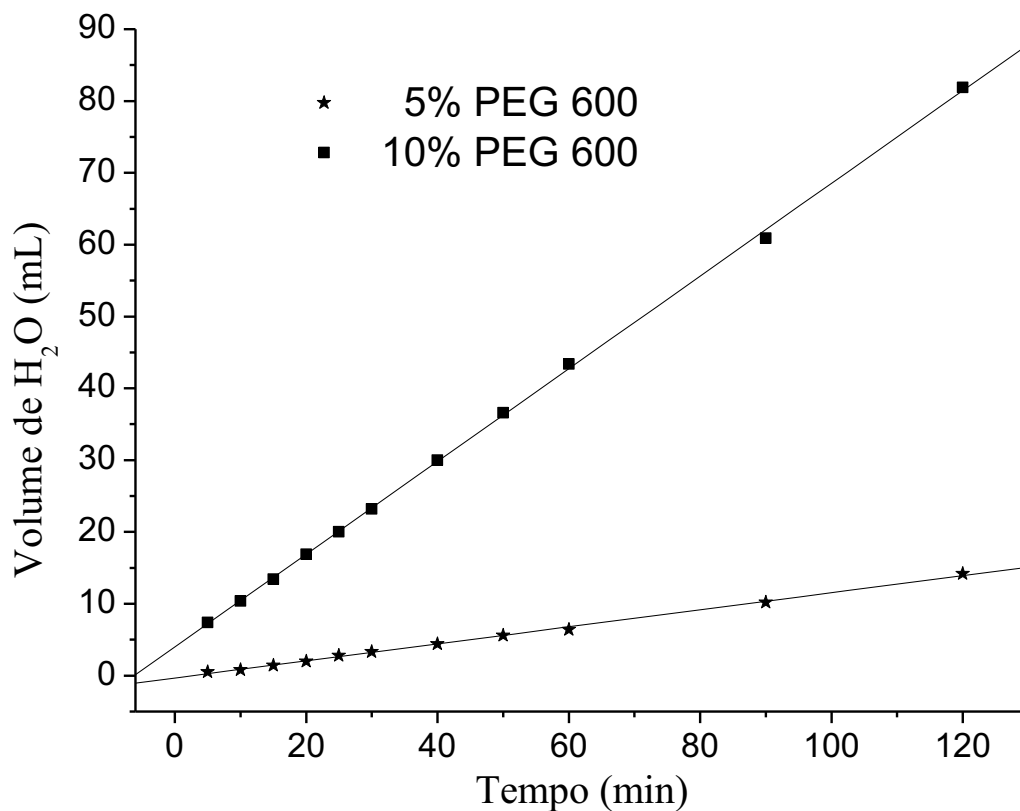


FIGURA 16: Fluxo de água pura em função do tempo para as membranas de TAC com 5% e 10% PEG600, utilizando 4 atm de pressão e 25° C

Difusão de íons

A tabela 7 mostra os coeficientes de difusão de íons (D_c) calculados para as membranas. Como pode ser visto, D_c aumenta significativamente com o aumento da porcentagem de PEG. Esse aumento nos coeficientes de difusão, assim como o aumento no fluxo de água através das membranas pode ser explicado pelo fato do PEG600 ser

um aditivo hidrofílico, o faz com que as partículas de polímero na superfície da membrana inchem na direção vertical, criando espaços entre as estruturas do polímero ^{55, 63}. Isso é confirmado pela MEV da secção vertical das membranas, mostrado na figura 17. Embora as membranas B e C não se diferenciem muito da membrana A, uma secção transversal mais irregular é observada quando a porcentagem de PEG600 é aumentado para 10% na membrana D.

TABELA 7: Coeficientes de difusão calculados para as membranas de CTA produzidas com distintas composições de PEG600

Membrana	$D_c \times 10^{-7} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$
A	5,33
B	20,1
C	10,7
D	62,6

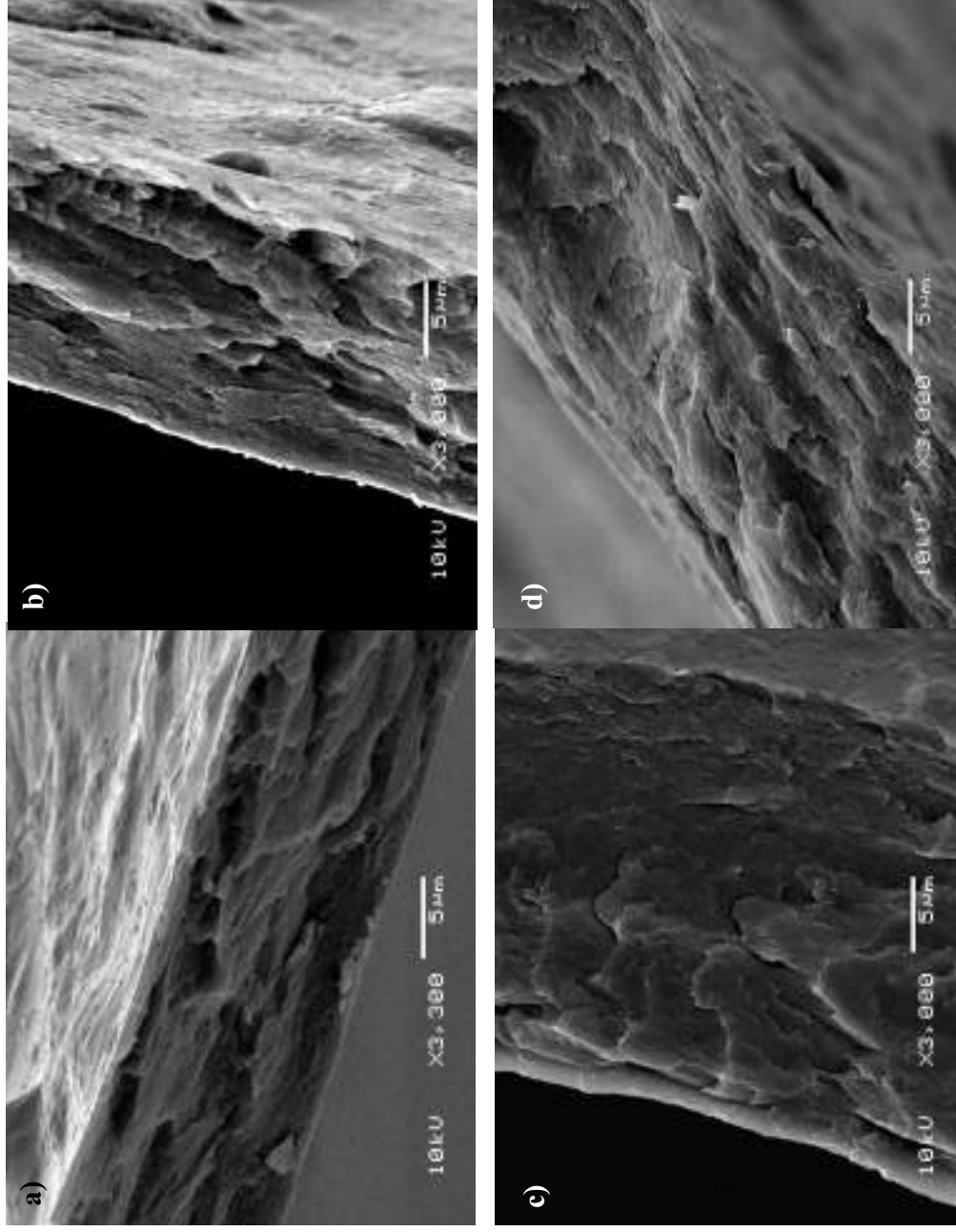


FIGURA 17: MEV das seções transversais de membranas de TAC, preparadas com distintas porcentagens de PEG600: a – 0%, b – 2,5%, c – 5% e d – 10%, respectivamente.

Síntese e propriedades de misturas de polianilina-acetato de celulose: uso de bagaço de cana-de-açúcar e o efeito do grau de substituição

Daniel Alves Cerqueira^{1,2}, Artur José Monteiro Valente¹, Guimes Rodrigues Filho²,
Hugh Douglas Burrows¹

Artigo Publicado na revista Carbohydrate Polymers

DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.04.016

¹Department of Chemistry, University of Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal

²Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila
2121, CEP 38400-902 Cx. P. 593 Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

Introdução

A polianilina (PANi) é um polímero conjugado com propriedades interessantes que lhe permitem um amplo espectro de utilização, como por exemplo, usos biomédicos (tais como músculos artificiais) ⁶⁴, equipamentos eletrônicos ⁶⁵, têxteis ⁶⁶, proteção a corrosão ⁶⁷, dispositivos eletrocromáticos ⁶⁸, e síntese de nanocompósitos de polianilina, assim como desenvolvimento de sensores e biosensores ⁶⁹⁻⁷², células a combustível e nanocompósitos ⁷³. A PANi pode aparecer em diversos estados de oxidação (figura 18), variando da forma completamente oxidada (pernigranilina), passando pela formigranilina, com 75% de polímero oxidado e pela forma emeraldina, com 50% de polímero oxidado, chegando à forma completamente reduzida, leucoemeraldina⁷⁴. As possíveis interconversões entre esses diferentes estados de oxidação leva a diferentes propriedades para esse polímero. Em geral, os polímeros de anilina agem como um material passivo, mas eletrolise ou exposição a soluções aquosas ácidas leva a materiais condutores. A suscetibilidade da PANi à protonação-desprotonação é uma propriedade importante pois permite controlar sua condutividade elétrica, sendo possível obter mudanças de até duas ordens de magnitude na condutividade elétrica⁷⁴. Entretanto, esse polímero apresenta propriedades mecânicas muito pobres, limitando seu uso na forma pura. Uma metodologia alternativa para resolver esse problema é produzir misturas com polímeros neutros que apresentem boas propriedades mecânicas. Derivados celulósicos e, em particular o acetato de celulose, são muito freqüentemente usados como matrizes para a PANi. As propriedades neutras, capacidade para formação de filmes transparentes e baixo custo são as vantagens mais importantes desse polímero. Vários estudos focando as propriedades químicas e físicas das misturas de PANi e AC já foram reportados na literatura ^{72, 75-79}.

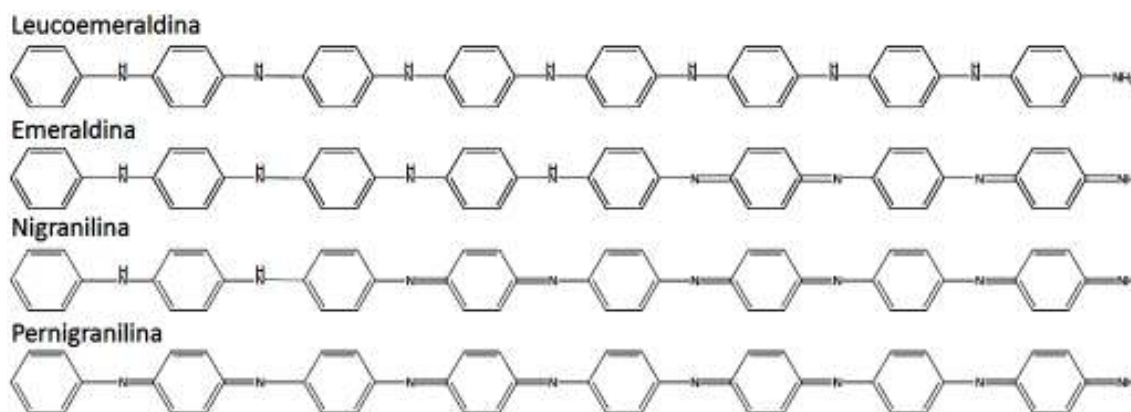


FIGURA 18: Estruturas de polianilina em diversos estados de oxidação⁷⁴

Neste capítulo, será tratado o efeito do acetato de celulose obtido a partir do método otimizado de acetilação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar para sintetizar o acetato de celulose, com diferentes graus de substituição (GS) e nas propriedades físico-químicas de misturas com PANi.

Uma vez que as propriedades das misturas são dependentes da matriz polimérica, nesse capítulo, o efeito do GS do acetato de celulose nas propriedades da matriz é reportado. GS é o número médio de grupos hidroxila que podem ser substituídos nos anéis glicosídicos da celulose, e assim pode ter qualquer valor de 0 (celulose) a 3 (celulose completamente substituída). O GS afeta, por exemplo, a cristalinidade do polímero^{80, 81} e a solubilidade em diferentes solventes. Por exemplo, celulose (GS=0) é insolúvel na maioria dos solventes, mas ao se aumentar o GS do acetato de celulose, a solubilidade (S) em solventes se altera (GS≈1, S:água; GS≈2, S: tetraidrofurano e acetona; GS≈3, S:diclorometano e clorofórmio)⁸².

Amostras de acetato de celulose com distintos valores de GS foram produzidas. Inicialmente o triacetato de celulose foi sintetizado a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar através da rota de acetilação homogênea. O triacetato de celulose foi então desacetilado para produzir o diacetato de celulose. Assim, o objetivo

desse capítulo é estudar as propriedades das misturas produzidas com esse material reciclado e a polianilina.

Experimental

Materials

Bagaço de cana-de-açúcar da safra de 2007 foi fornecido pela Usina Caeté, de Delta, Minas Gerais, Brasil. Polianilina de alta pureza na forma de pó em sua forma emeraldina foi preparada por polimerização química⁸³. Etanol foi adquirido da Merk, polietilenoglicol (400 g mol^{-1}) da Fluka, hidróxido de sódio e dimetilsulfoxido deuterado (DMSO-d6) da Sigma Aldrich, e diclorometano da Riedel-de-Haën. Todos os outros reagentes e solventes foram adquiridos da Panreac. Todos os reagentes e solventes foram utilizados como adquiridos.

Preparação do acetato de celulose

O triacetato de celulose (TAC) foi produzido de acordo com a metodologia descrita no capítulo relativo à otimização do processo de acetilação da celulose do bagaço de cana de açúcar⁶⁰.

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

Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN)

Os espectros de ^1H -RMN foram obtidos a partir de soluções de diacetato ou triacetato de celulose obtidos a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar dissolvidos em dimetil sulfóxido deuterado (DMSO- d_6) na proporção de 20mg/g (polímero/solvente). Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de RMN Varian Unity 500.

Preparação das membranas

As membranas foram preparadas usando uma mistura de solventes, composta por diclorometano (60%), etanol (10%) e ácido fórmico (30%). Para preparar as amostras, o acetato de celulose (DAC, TAC ou ambos) foi inicialmente dissolvido em diclorometano/etanol e a PANi foi dissolvida em ácido fórmico. Após a completa dissolução de ambos os polímeros, as soluções foram misturadas e agitadas por 24 h. A seguir a solução foi espalhada em uma placa de vidro usando uma faca de espalhamento (Braive) com abertura de 100 μm . Após a evaporação do solvente à temperatura ambiente, os filmes foram removidos da placa de vidro com a ajuda de água. Membranas sem PANi foram produzidas também para que se pudesse fazer uma comparação.

As composições das diferentes membranas preparadas são mostradas na Tabela 8.

TABELA 8: Composição das membranas

Membrana	DAC (% m/m)	TAC (% m/m)	PANi (% m/m)
M1	8	—	—
M2	8	—	0,02
M3	4	4	—
M4	4	4	0,02
M5	—	8	—
M6	—	8	0,02

Caracterização das membranas

As amostras foram analisadas por Calorimetria Diferencial Exploratória Modulada (mDSC) e por análise termogravimétrica (TGA). As varreduras foram efetuadas em um equipamento DSC Q100, TA instruments, usando cerca de 4 mg de cada amostra com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando modulação de $0,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ a cada 30 s. Os TGAs foram obtidos utilizando-se 4 mg de cada amostra com aquecimento de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 700°C . Tanto as análises de mDSC quanto de TGA foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}).

As morfologias das membranas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura em um microscópio de varredura JEOL modelo 5310 operando a 15 kV. As membranas foram liofilizadas previamente em um equipamento Free Zone 4.5 – Labconco antes de serem recobertas com ouro.

Os espectros de absorção na faixa do visível foram obtidos na faixa entre 800 e 400 nm, com uma resolução de 1,0 nm, usando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2100, com o feixe atravessando diretamente as membranas.

As medidas de porosimetria das membranas foram obtidas pela técnica de porosimetria de mercúrio (Micrometrics Poresizer 9320), de acordo com o método descrito por Palacio et al.⁸⁴.

Porcentagem de absorção de água

Para calcular a porcentagem de absorção de água, varias amostras de cada membrana foram cortadas, imersas em água e deixadas nesse meio até que o peso da membrana atingisse um valor de equilíbrio M_{eq} . Subseqüentemente, as membranas eram secas em estufa a 100 °C até atingirem massa constante, M_0 . A concentração de água (m/m) na membrana, C_w , foi calculada de acordo com a equação 11

$$C_w = \frac{M_{eq} - M_0}{M_{eq}} \quad \text{EQUAÇÃO 11}$$

As massas foram obtidas usando uma balança ADA 120LE com precisão de 0,1 mg.

Permeação de água

Os coeficientes de difusão da água nas diferentes membranas foram medidos usando uma célula com dois compartimentos^{85, 86}, cujo esquema é mostrado na Figura 19. O compartimento A é completamente preenchido com água e B com polietilenoglicol, com uma membrana de 1,950 cm de diâmetro os separando. A variação do volume de água durante os estudos de difusão é medida por um capilar

posicionado na parte superior da célula. O polietilenoglicol no compartimento B é continuamente agitado para manter a concentração da água em contato com a membrana igual a zero.

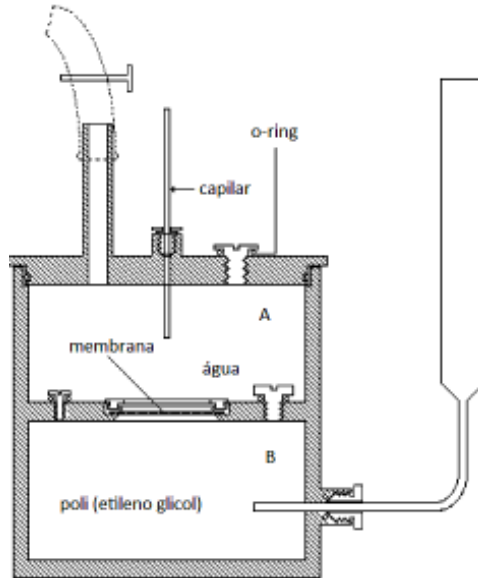


FIGURA 19: Representação esquemática da célula utilizada para medir o coeficiente de difusão de água através das membranas ^{85, 86}

Todas as membranas foram imersas em água 24h antes do início dos experimentos para que atingissem equilíbrio rapidamente.

Os coeficientes de difusão de água (D_w) foram determinados usando uma adaptação da equação da primeira lei de Fick (Equação 12).

$$\rho_o \frac{dh}{dt} = C_w D_w \left(\frac{s_m}{a_c} \right) l^{-1} \quad \text{EQUAÇÃO 12}$$

onde ρ_o é a densidade da água, dh/dt é a variação da altura da coluna de água no tubo capilar com o tempo, C_w é a concentração (m/m) de água na superfície da membrana em

contato com a fase aquosa, l é a espessura da membrana, s_m é a área da superfície da membrana e a_c é a área do capilar.

Medidas de condutividade elétrica

As medidas de condutividade foram efetuadas usando uma técnica similar à descrita por Nouri et al.⁸⁷. A célula condutivimétrica é composta por duas partes de polietileno, as quais têm uma forma cilíndrica (Figura 20). Na base do cilindro há dois eletrodos de platina ambos paralelos às bases da célula. Os eletrodos são as bases de um cilindro imaginário, contendo NaCl (0,1 M), cuja resistência elétrica foi medida com e sem a membrana (R_a e R_s , respectivamente), usando um equipamento Wayne Kerr LCR 4265, a 1 kHz. Antes da medida, o sistema foi mantido por 24 h em um banho termostático a $25,0 \pm 0,1$ °C para atingir o equilíbrio, após o qual os valores da resistência elétrica (R) a impedância (Z) são similares.

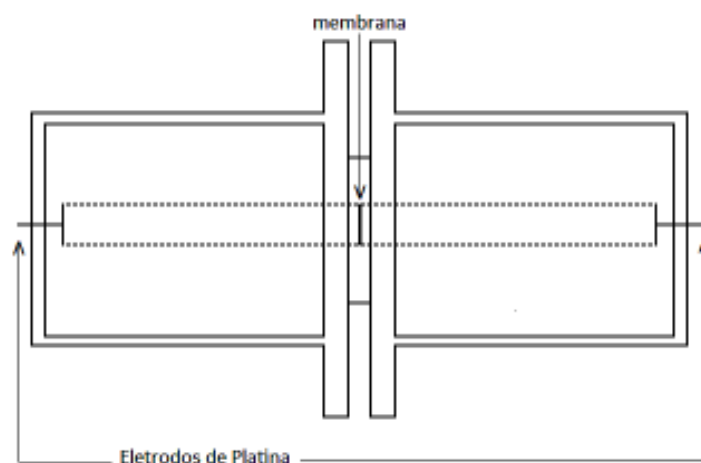


FIGURA 20: Esquema da célula utilizada para medir a condutividade elétrica das membranas.

A partir das medidas da condutância elétrica de uma solução de NaCl em equilíbrio entre os eletrodos de platina com e sem a membrana (G_T e G_S , respectivamente), a condutância (G_m), pode ser calculada usando a seguinte equação:

$$G_m = \frac{G_T G_s}{G_s - G_T}$$

EQUAÇÃO 13

e a condutividade elétrica da membrana (κ_m) é dada por:

$$\kappa_m = G_m \frac{l}{A}$$

EQUAÇÃO 14

onde l e A são a espessura e a área da membrana, respectivamente.

Resultados

Caracterização dos materiais produzidos

Os espectros de ^1H -RMN são dados na Figura 21-a. As Figura 21-b e 21-c mostram em detalhes as regiões referentes aos átomos de hidrogênio ligados aos grupos glicosídicos e dos átomos de hidrogênio ligados aos grupos acetato, respectivamente. Os graus de substituição (GS) dos acetatos de celulose foram calculados por espectrometria ^1H -RMN das amostras dissolvidas em DMSO- d_6 pela relação entre a integração dos picos relacionados aos átomos de hidrogênio dos grupos metil e os átomos de hidrogênio ligados aos grupos glicosídicos ²⁷. O GS dos acetatos de celulose foram 2,60 e 2,88 para o DAC e TAC, respectivamente; esses valores estão de acordo com aqueles obtidos por titulação ácido base: 2,65 ($\pm 0,04$) e 2,94 ($\pm 0,06$).

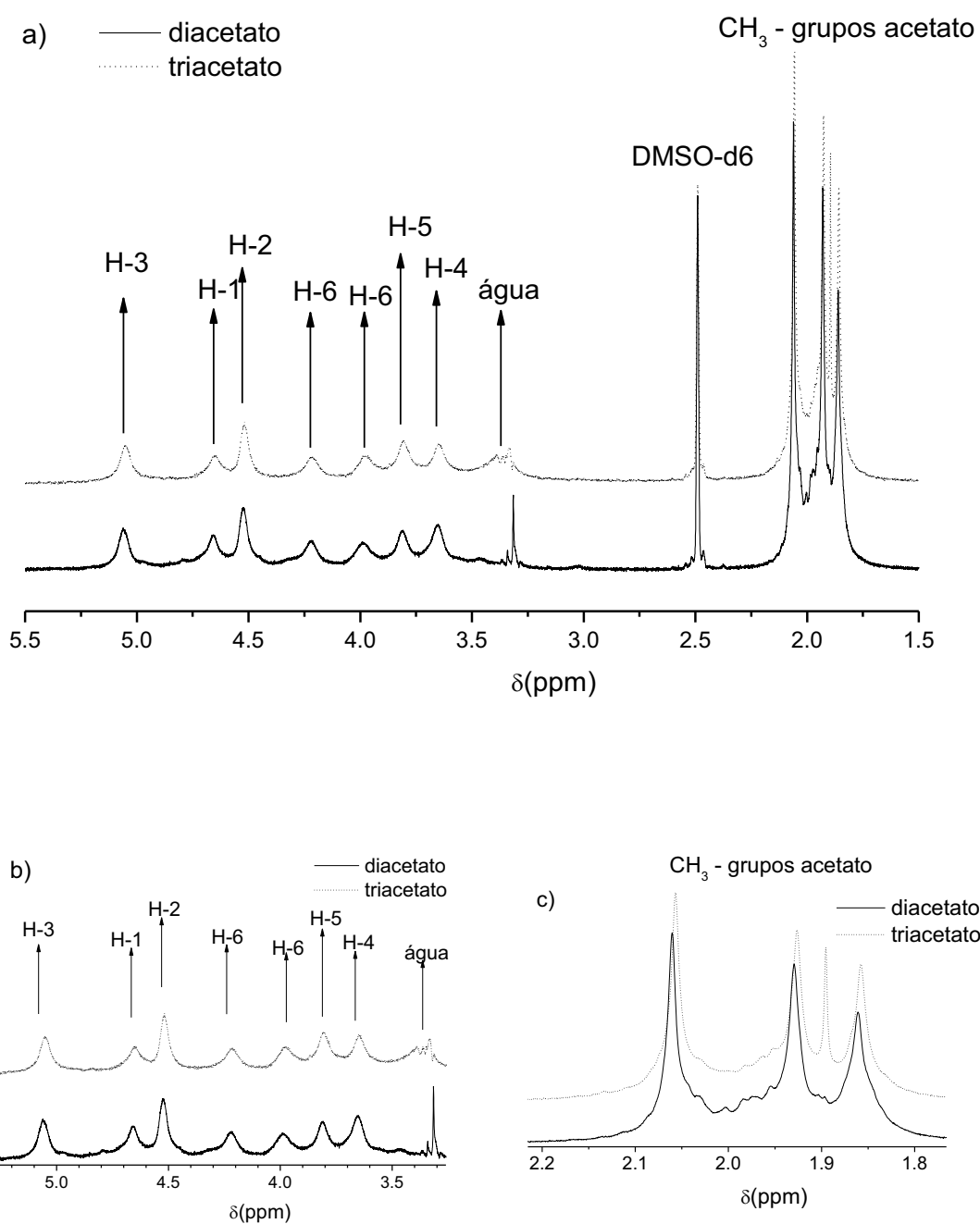


FIGURA 21: espectros de ¹H-RMN de diacetato de celulose e triacetato de celulose produzidos a partir da celulose extraída do bagaço de cana de açúcar

Todas as amostras apresentaram o mesmo padrão de degradação mostrado na Figura 22, onde o TGA da membrana M1 é dado como exemplo. Todas as amostras com e sem PANi mostraram um padrão de degradação muito similar, com a liberação

de uma pequena quantidade de água por volta de 100 °C e um pico de degradação por volta de 360 °C, o qual se inicia em aproximadamente 320 °C. A Figura 23 mostra os termogramas de mDSC para as membranas de acetato de celulose (com diferentes graus de hidrólise) e para as misturas contendo PANi. Todas as amostras de acetato de celulose são semicristalinas apresentando uma exoterma de cristalização por volta de 200 °C e uma endoterma de fusão cujo pico varia de 275 °C para M1 a 300° C para M5. Os termogramas também apresentam uma endoterma de desidratação. A cristalinidade nas amostras de acetato de celulose aumenta com o aumento do GS. Isso é devido a um melhor empacotamento das cadeias uma vez que valores mais altos de GS levam a uma cadeia mais homogênea, o que está de acordo com os fluxos de calor reversíveis mostrados na Figura 23-b⁸¹. A entalpia real de fusão é calculada a partir da diferença entre os valores das entalpias de fusão e cristalização (Tabela 9).

TABELA 9: Entalpias de cristalização e fusão, e porcentagem de cristalinidade das membranas produzidas

Membrana	ΔH_c (J g⁻¹)	ΔH_f (J g⁻¹)	%C (%)
M1	5,8	8,3	4,2
M2	0,7	8,4	13,1
M3	1,5	10,3	15
M4	5,3	20,7	26,2
M5	3,7	21,1	30
M6	7,8	27,9	34,2

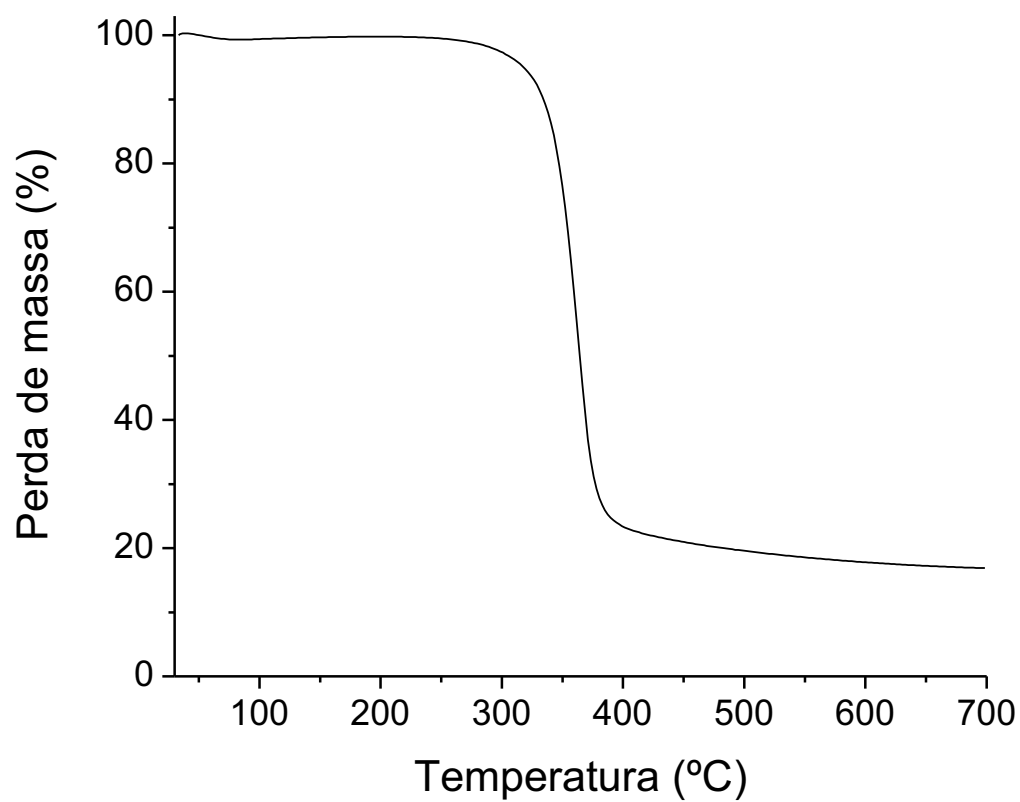
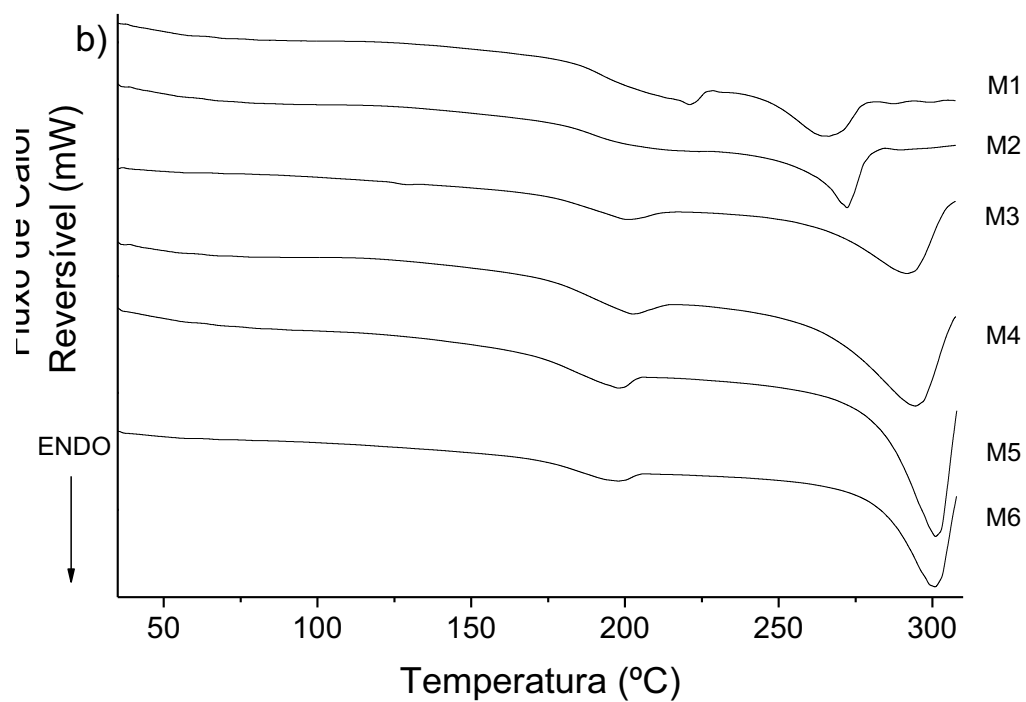
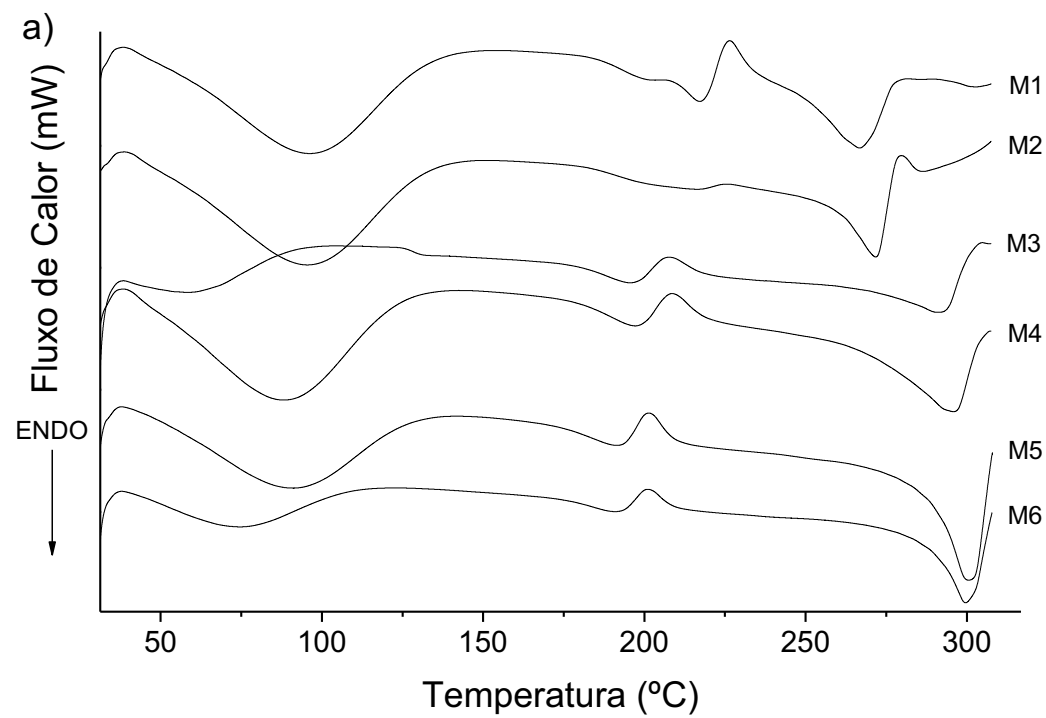


FIGURA 22: TGA da amostra M1.



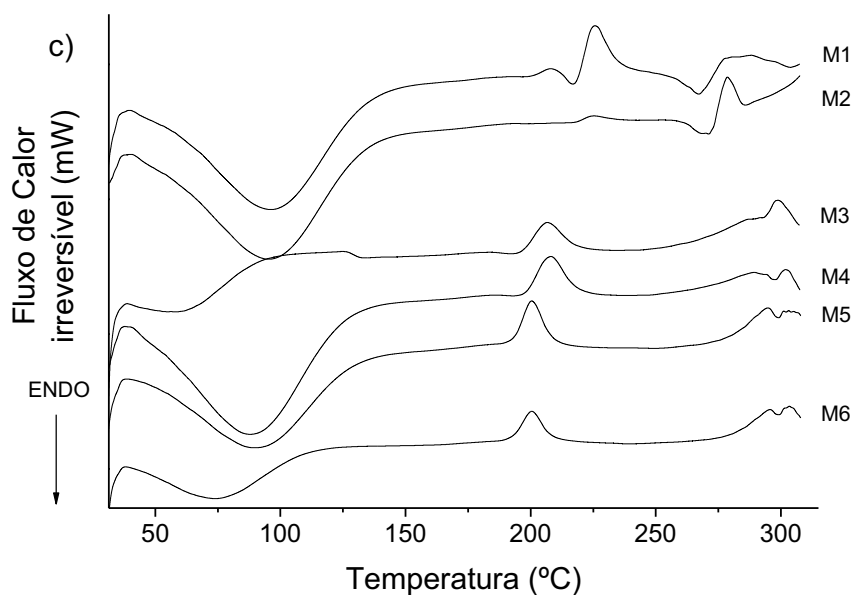
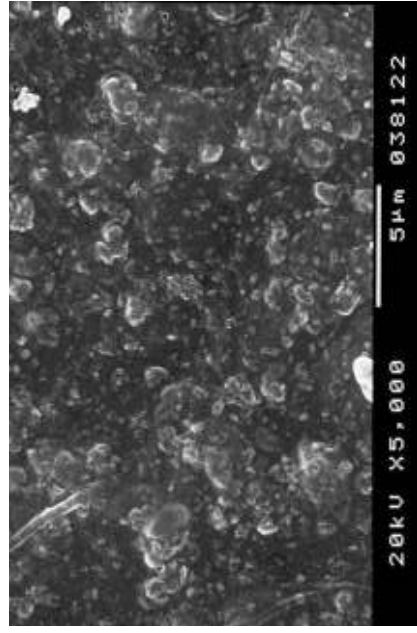


FIGURA 23: mDSC para as membranas. a) fluxo de calor, b) fluxo de calor reversível e c) fluxo de calor irreversível

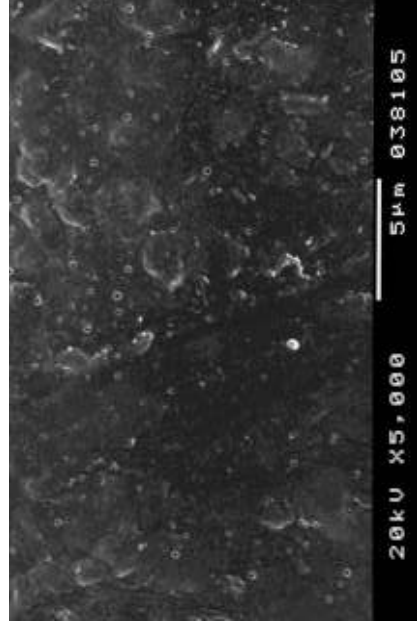
De acordo com o comportamento térmico das membranas é possível concluir que a cristalização aumenta com o aumento do GS do AC, claramente sugerindo que o AC tem o papel principal nas propriedades térmicas e estruturais das membranas. Entretanto, a cristalinidade das membranas com PANi é maior que das membranas de AC puro; esse efeito é claro para o TAC, onde a incorporação de PANi leva ao aumento da %C em cerca de 3 vezes, e se torna menos pronunciado quando se aumenta o GS do AC (o aumento da %C da membrana de TAC contendo PANi é de apenas 12% em relação à membrana de TAC puro). A membrana de DAC é tipicamente amorfa, e conseqüentemente, é esperado que a incorporação de PANi possa induzir a cristalização de sua fase amorfa⁸⁸; no caso das membranas M3 e M5, as quais mostram um maior grau de cristalização, a incorporação de PANi mostra um efeito menos significativo. Deve-se notar que a temperatura de degradação das membranas de acetato de celulose observada a 362 °C por TGA, não mostra qualquer alteração com o GS e com a

incorporação de PANi. Esses valores são levemente maiores que aqueles correspondentes à fragmentação da estrutura macromolecular do acetato de celulose reportado por Hanna et al. , 330 °C ⁶¹, mas menores que aqueles encontrados para as misturas de acetato de celulose e polianilina, com um alto teor de PANi (maior que 10% m/m), cerca de 380 °C ⁸⁹.

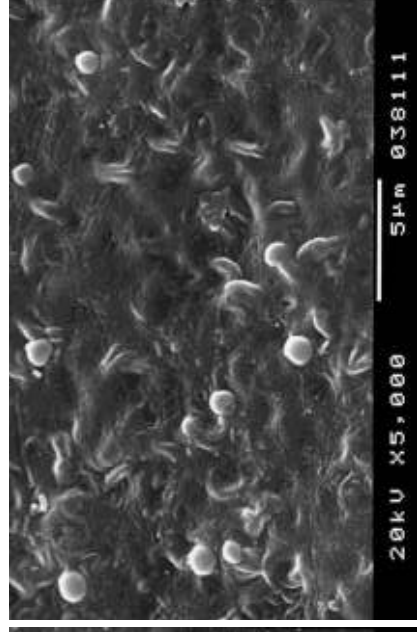
A confirmação das modificações na estrutura polimérica das membranas de acetato de celulose modificadas com PANi também foi feita por análise de MEV. A Figura 24 mostra as micrografias dos diferentes filmes poliméricos com ampliação de 5000 x. Comparando as micrografias do AC com diferentes GS, é possível observar que a morfologia da superfície é essencialmente não porosa, com diferentes graus de rugosidade e separação de fase também pode ser encontrada. Com a incorporação de PANi a morfologia da superfície muda em todas as amostras de AC. Em particular, a superfície de M2 mudou drasticamente quando comparado com a membrana M1, em acordo com a análise de DSC, mostrando uma forma de superfície de duas fases e se torna mais difusa ⁹⁰; para os outros GS a heterogeneidade da superfície também aumenta nas misturas poliméricas.



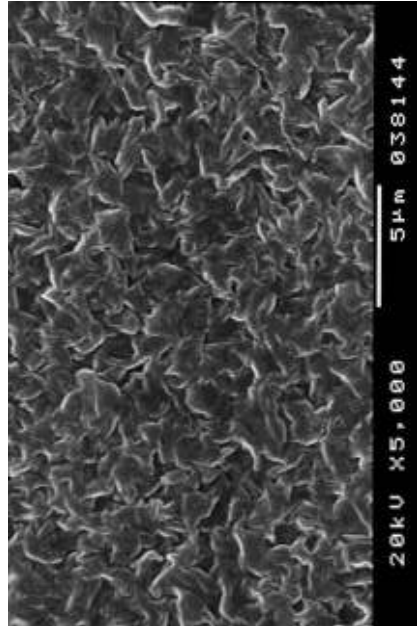
M1



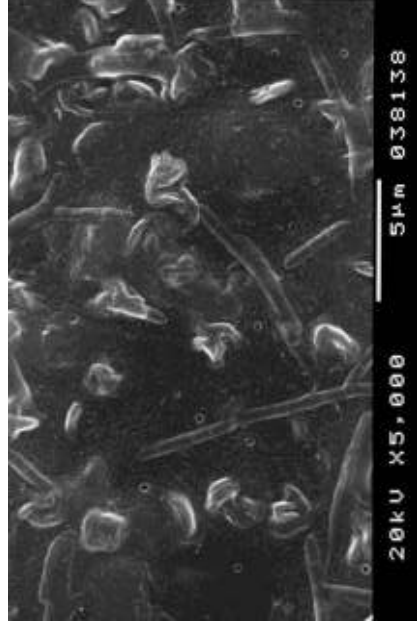
M3



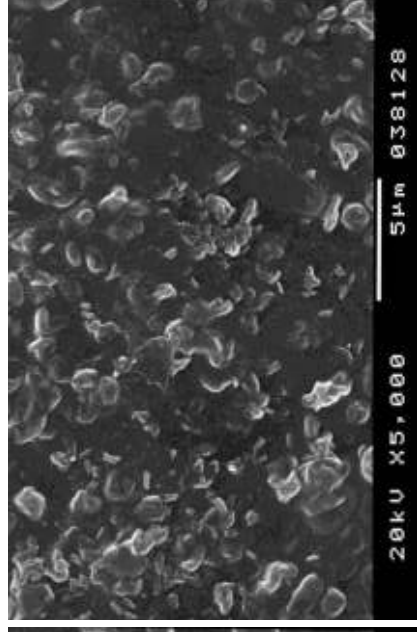
M5



M2



M4



M6

FIGURA 24: MEV das superfícies das membranas

Na análise da secção transversal das membranas (Figura 25), é possível concluir que os acetatos de celulose mostram um arranjo anisotrópico com uma orientação preferencial no plano do filme, de uma maneira muito similar ao que caracteriza as membranas de PANi; então, pode-se observar que a incorporação da PANi no acetato de celulose pode induzir alguma compactação da estrutura polimérica ao aumentar as estruturas lamelares (Figura 25-b). A exceção é a membrana M6, para a qual se observa uma densa morfologia na secção transversal (Figura 25-d). Entretanto, a perda da estrutura lamelar e conseqüente formação de uma estrutura mais densa para M6 é apenas um fenômeno superficial. A densidade aparente, d_{ap} , de M6 é cerca de 13 % menor do que da membrana M5 (Tabela 10). A análise da porosidade e da densidade de diferentes membranas também suporta as alterações reportadas causadas pela alteração do GS e incorporação da polianilina. Para as membranas de acetato de celulose (M1, M3 e M6), a densidade aparente (d_{ap}) aumenta com o aumento do grau de substituição, de acordo com os outros resultados de cristalinidade obtidos por DSC; essas mudanças ocorrem concomitantes a uma leve diminuição no diâmetro médio dos poros (ϕ_{av}); entretanto, a densidade aparente das membranas das misturas poliméricas mostra uma ordem reversa: $d_{ap}(M2) > d_{ap}(M4) > d_{ap}(M6)$. Portanto, a incorporação de PANi resulta em uma separação de fases, a qual é menos significativa no caso das membranas de triacetato de celulose e tem um forte efeito para o diacetato de celulose, onde uma diferença de cerca de 44% na d_{ap} é encontrada. Esses valores estão de acordo com as mudanças na morfologia da superfície vista por MEV.

Outras propriedades físicas importantes que contribuem para esclarecer as mudanças na estrutura polimérica provocada pelo GS e incorporação de PANi é a porcentagem de absorção de água assim como os coeficientes de difusão de água, D_w (Tabela 10).

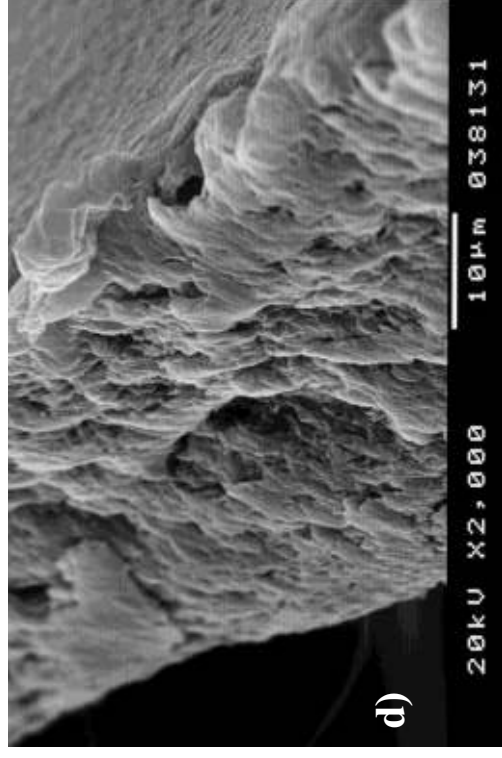
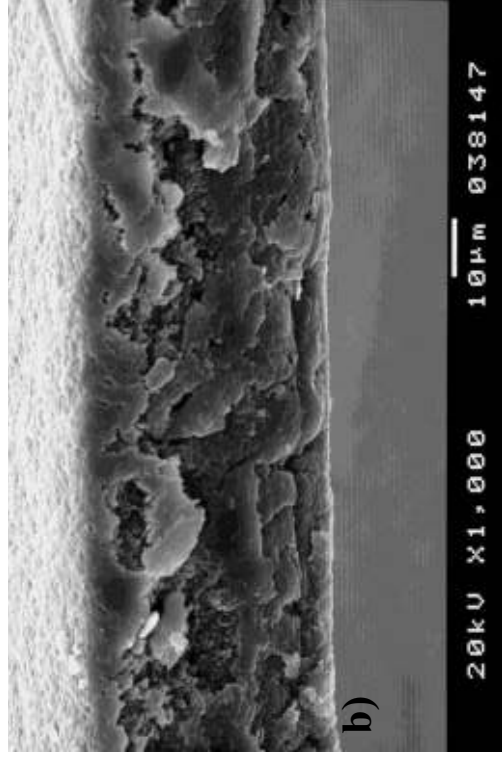
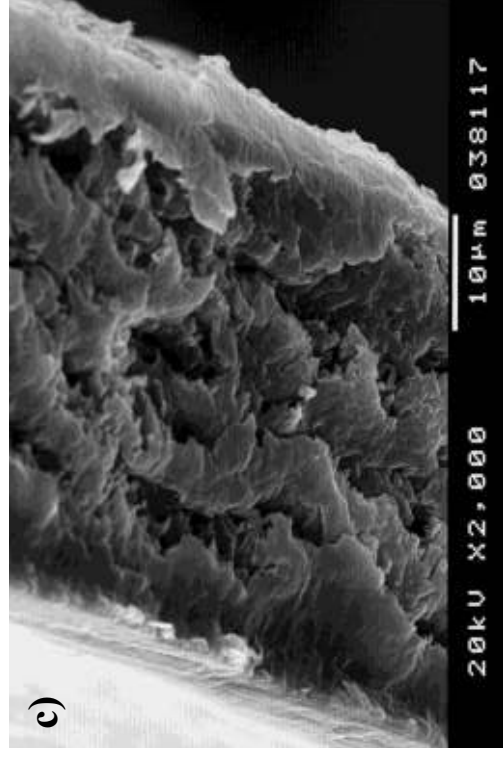
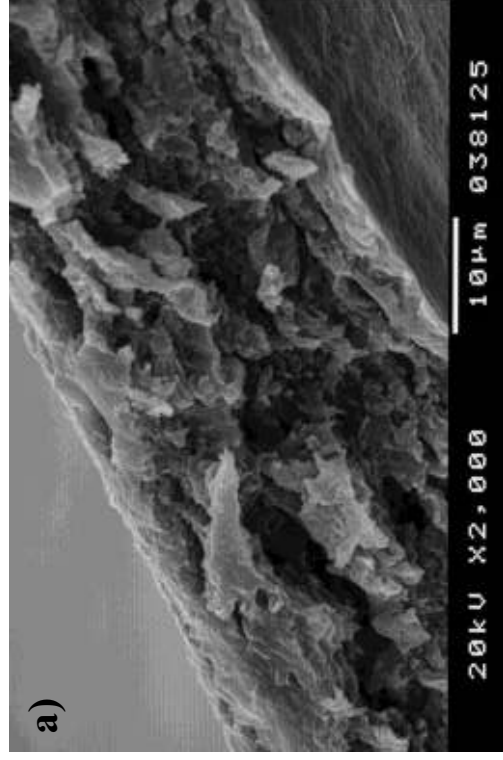


FIGURA 25: MEV da seção transversão de a) M1, b) M2, c) M4 e d) M6.

Comparando os diferentes derivados de celulose, foi possível observar que a porcentagem de absorção de água, C_w , não é linearmente dependente do grau de substituição e que a membrana mais densa (M3) tem também a maior concentração de água. Conseqüentemente, a concentração de água aumenta com o aumento da fração volumétrica do polímero ⁹¹. Esses dados são consistentes com a análise dos coeficientes de difusão de água: isto é, há uma diminuição de D_w com um aumento de C_w . Esses resultados experimentais são similares àqueles reportados na literatura ⁸⁶, e podem ser explicados de acordo com o modelo de agregados (cluster) para a difusão de água. Esse modelo é baseado na sugestão de que as interações das moléculas de água excedem as interações polímero-água ⁹². Assim, uma justificativa possível é que o decréscimo da quantidade de grupos hidroxila da celulose estabiliza as moléculas de água com a formação de agregados de água.

TABELA 10: Propriedades físicas das misturas

	ϕ (%)	d_{ap} (g mL ⁻¹)	σ_{av} (nm)	C_w (g g ⁻¹)	D_w (10 ⁻¹³ m ² s ⁻¹)	$\kappa_m \times 10^{-4}$ (S cm ⁻¹)
M1	18,0	0,774	14,0	0,015	6,88	0,41
M2	18,5	1,377	11,9	0,017	4,83	80
M3	21,0	1,308	13,2	0,041	3,17	0,57
M4	25,9	1,150	26,3	0,030	26,34	3,0
M5	11,1	1,136	9,7	0,013	10,72	1,1
M6	16,6	0,992	10,0	0,013	29,17	2,2

ϕ - porosidade; σ_{av} – diâmetro médio dos poros; d_{ap} – densidade aparente; C_w – concentração de água; D_w – coeficiente de difusão de água; κ_m – condutividade elétrica.

Numa primeira aproximação, para as membranas contendo polianilina (M2, M4 e M6) nenhuma regularidade é encontrada, sugerindo que as alterações na estrutura da matriz celulósica devido à presença de PANi não são comparáveis; entretanto, nota-se que os coeficientes de difusão de água são uma ordem de magnitude maior do que aqueles encontrados para os derivados de celulose puros, e aumentam linearmente com o decréscimo da densidade polimérica. Esse comportamento, embora não completamente entendido, sugere que no caso das membranas AC/PANi o parâmetro mais relevante para o transporte de água não é a concentração de água mas os obstáculos causados pela estrutura polimérica.

Uma das propriedades físicas cruciais da polianilina é a condutividade protônica⁹³. O efeito do GS dos derivados celulósicos na condutividade elétrica das membranas de PANi/AC é mostrado na Tabela 10. Pode-se notar que a incorporação de PANi leva a um aumento na condutividade elétrica (corrente alternada) da membrana resultante; entretanto, o aumento mais drástico na condutividade elétrica foi encontrado para M2, onde um aumento da condutividade elétrica de quase 200 vezes foi observado. Deve-se ressaltar que tal aumento drástico no κ_m é alcançado com a incorporação de apenas 0.02 % (m/m) de PANi na mistura e mostra valores nominais muito bons quando comparados com outras misturas contendo PANi. Por exemplo para misturas PANi/poliestireno a condutividade é da ordem de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ quando 10 % PANi é adicionada à mistura, enquanto misturas PANi/poliacrilonitrila apresenta condutividade da ordem de $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ quando 2,5 % de PANi dopada com ácido dodecilbenzeno sulfônico é incorporada^{94, 95}. Com o aumento do GS do AC a condutividade elétrica das membranas também aumenta e o efeito da incorporação da PANi na condutividade elétrica da membrana diminui. Comparando as condutividades elétricas de M5 e M6 um aumento de κ_m de apenas 2 vezes ocorre devido à incorporação de PANi. Uma

justificativa possível para isso pode ser encontrado na análise do espectro na região do visível das diferentes membranas (Figura 26). Com a incorporação de PANi o surgimento de uma banda de absorção no espectro visível pode ser notado. Para as membranas M4 e M2, a absorção é bem definida e mostra um máximo do comprimento de onda de absorção de 750 e 800 nm, o qual é característico da PANi na sua forma emeraldina com algum grau de protonação ⁹⁶. Entretanto, M6 mostra uma banda de absorção achatada com um comprimento de onda máximo em 650 nm; essa banda é característica da presença de uma base leucoemeraldina ⁹³, uma polianilina completamente protonada. Essa polianilina completamente reduzida tem menos habilidade para a condução elétrica, o que explica o menor aumento na condutividade elétrica observada nas membranas M5 e M6.

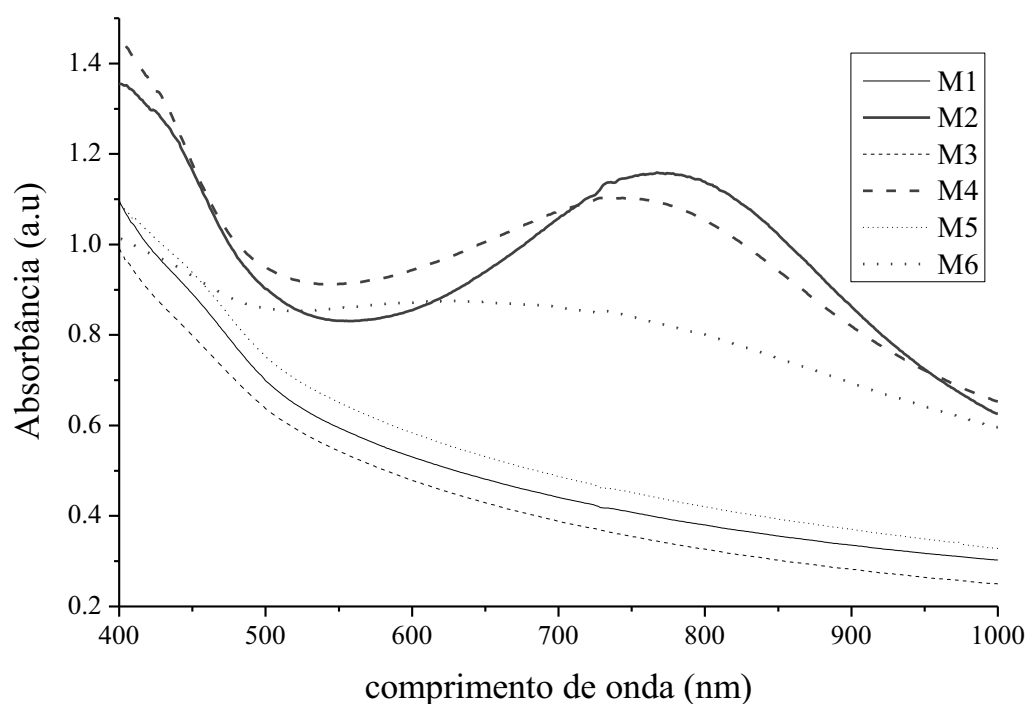


FIGURA 26: Espectro de absorção das membranas

O processo de otimização simplex da reação de acetilação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar levou ao aumento da massa molecular do triacetato de celulose produzido de cerca de $5,0 \text{ kg mol}^{-1}$ para 55 kg mol^{-1} . Essa maior massa molecular refletiu-se na maior resistência das membranas de triacetato de celulose produzido com o novo procedimento, as quais se mostraram muito mais resistentes que as membranas produzidas com o material antes da otimização, chegando a resistir a uma pressão de até 7 atm, pressão máxima suportada pelo equipamento de testes, enquanto as membranas de acetatos de celulose com o processo anterior à otimização rompiam-se com pressões muito mais baixas. Observou-se ainda que o PEG600 levou a mudanças na morfologia das membranas, apesar de ser removido no banho de água na etapa de inversão de fases da membrana. Por DSC, observou-se que o PEG600 levou a um melhor arranjo cristalino da matriz de acetato de celulose. As membranas preparadas a partir de soluções sem PEG600 ou 2,5% PEG600 não permitiram o fluxo de água, já as membranas preparadas com 5% e 10% PEG600 permitiram o fluxo de água, sendo este maior para a membrana cuja solução de preparo continha a maior concentração de PEG600. A difusão de íons através das membranas também aumentou com o aumento da concentração de PEG600 na solução de preparo das membranas.

Com o novo material obteve-se membranas de misturas entre acetatos de celulose com distintos graus de substituição e polianilina. A utilização da PANi em blendas com o acetato de celulose levou à mudanças na morfologia da matriz, principalmente nas membranas de diacetato de celulose, que apresentaram a menor

cristalinidade na ausência da polianilina. Além das alterações na morfologia, a condutividade elétrica dessas misturas compostas por diacetato de celulose/PANi chegou a $8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, valor comparável ao de outras misturas poliméricas contendo PANi em maiores concentrações.

1. FAO; major food and agricultural commodities and producers.
<http://www.fao.org/es/ess/top/commodity.html?lang=en&item=156&year=2005>
(acessado em 03/04/2009).
2. IBGE; Levantamento Sistemático da Produção Agrícola,
http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_200812_5.shtm (acessado em 13/01/2009).
3. UOL; Brasil deve ter uma nova fábrica de etanol por mês até 2013,
<http://noticias.uol.com.br/economia/ultnot/lusa/2007/07/03/ult3679u2023.jhtm>
(February 19, 2008),
4. Gamez, S.; Gonzalez-Cabriales, J. J.; Ramirez, J. A.; Garrote, G.; Vazquez, M.,
Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. *Journal of Food Engineering* **2006**, 74, (1), 78-88.
5. Banerjee, R.; Pandey, A., Bio-industrial applications of sugarcane bagasse: A technological perspective. *International Sugar Journal* **2002**, 104, (1238), 64-+.
6. Martin, C.; Klinke, H. B.; Thomsen, A. B., Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. *Enzyme and Microbial Technology* **2007**, 40, (3), 426-432.
7. Sarrouh, B. F.; Silva, S. S.; Santos, D. T.; Converti, A., Technical/economical evaluation of sugarcane bagasse hydrolysis for bioethanol production. *Chemical Engineering & Technology* **2007**, 30, (2), 270-275.

8. Ramaraj, B., Mechanical and thermal properties of polypropylene/sugarcane bagasse composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103, (6), 3827-3832.
9. Liu, C. F.; Sun, R. C.; Zhang, A. P.; Ren, J. L., Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium. *Carbohydrate Polymers* **2007**, 68, (1), 17-25.
10. Pasquini, D.; Belgacem, M. N.; Gandini, A.; Curvelo, A. A. D., Surface esterification of cellulose fibers: Characterization by DRIFT and contact angle measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 295, (1), 79-83.
11. Viera, R. G. P.; Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M. N.; Meireles, C. D. S.; Vieira, J. G.; de Oliveira, G. S., Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers* **2007**, 67, (2), 182-189.
12. Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M. N.; Vieira, J. G.; Meireles, C. D.; Cerqueira, D. A.; Barud, H. D.; Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y., Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability* **2007**, 92, (2), 205-210.
13. Khan, M. A.; Ashraf, S. M.; Malhotra, V. P., Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2004**, 24, (6), 485-493.
14. Hoareau, W.; Trindade, W. G.; Siegmund, B.; Castellan, A.; Frollini, E., Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, 86, (3), 567-576.

15. Lavarack, B. P.; Griffin, G. J.; Rodman, D., The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. *Biomass & Bioenergy* **2002**, 23, (5), 367-380.
16. Wang, Z. M.; Li, L.; Xiao, K. J.; Wu, J. Y., Homogeneous sulfation of bagasse cellulose in an ionic liquid and anticoagulation activity. *Bioresource Technology* **2009**, 100, (4), 1687-1690.
17. Meireles, C. D. Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG Brazil, 2007.
18. de Moraes, S. A. L.; do Nascimento, E. A.; de Melo, D. C., Análise da madeira de pinus oocarpa parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Árvore* **2005**, 29, (03), 461-470.
19. Kaplan, D. L., *Biopolymers from renewable resources*. Springer: Medford, USA, 1998.
20. Saliba, E. O. S.; Rodriguez, N. M.; de Moraes, S. A. L.; Veloso, D. P., Ligninas - Métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência Rural* **2001**, 31, (5), 917-928.
21. Edgar, K. J.; Buchanan, C. M.; Debenham, J. S.; Rundquist, P. A.; Seiler, B. D.; Shelton, M. C.; Tindall, D., Advances in cellulose ester performance and application. *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, (9), 1605-1688.
22. Chou, W. L.; Yu, D. G.; Yang, M. C.; Jou, C. H., Effect of molecular weight and concentration of PEG additives on morphology and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers. *Separation and Purification Technology* **2007**, 57, (2), 209-219.

23. Garg, A.; Gupta, M.; Bhargava, H. N., Effect of formulation parameters on the release characteristics of propranolol from asymmetric membrane coated tablets. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2007**, 67, (3), 725-731.
24. Sossna, M.; Hollas, M.; Schaper, J.; Scheper, T., Structural development of asymmetric cellulose acetate microfiltration membranes prepared by a single-layer dry-casting method. *Journal of Membrane Science* **2007**, 289, (1-2), 7-14.
25. Sassi, J. F.; Chanzy, H., Ultrastructural Aspects of the Acetylation of Cellulose. *Cellulose* **1995**, 2, (2), 111-127.
26. Sato, H.; Uraki, Y.; Kishimoto, T.; Sano, Y., New process for producing cellulose acetate from wood in concentrated acetic acid. *Cellulose* **2003**, 10, (4), 397-404.
27. Biswas, A.; Saha, B. C.; Lawton, J. W.; Shogren, R. L.; Willett, J. L., Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products. *Carbohydrate Polymers* **2006**, 64, (1), 134-137.
28. Shaikh, H. M.; Pandare, K. V.; Nair, G.; Varma, A. J., Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicelluloses as plasticizer *Carbohydrate Polymers* **2009**, in press.
29. Mulder, M., *Basic Principles of membranes thechnology*. Second ed.; Edition Academic Publishers: Netherlands 1997.
30. Maldonado, J. Membranas e processo de separação. 1991.
31. Dallan, P. R. M. Síntese e caracterização de membranas de quitosana para a aplicação na regeneração de pele Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP Brazil, 2005.
32. Kesting, R. E., *Synthetic Poymeric Membranes: A structural perspective*. Second ed.; John Wiley & Sons: 1985.

33. de Carvalho, R. B.; Borges, C. P.; Nobrega, R., Formação de Membranas Planas Celulósicas por Espalhamento Duplo para os Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2001**, 11, (2), 65-75.
34. Altinkaya, S. A.; Ozbas, B., Modeling of asymmetric membrane formation by dry-casting method. *Journal of Membrane Science* **2004**, 230, (1-2), 71-89.
35. Matsuyama, H.; Teramoto, M.; Uesaka, T., Membrane formation and structure development by dry-cast process. *Journal of Membrane Science* **1997**, 135, (2), 271-288.
36. Gao, L.; Tang, B. B.; Wu, P. Y., An experimental investigation of evaporation time and the relative humidity on a novel positively charged ultrafiltration membrane via dry-wet phase inversion. *Journal of Membrane Science* **2009**, 326, (1), 168-177.
37. vandeWitte, P.; Dijkstra, P. J.; vandenBerg, J. W. A.; Feijen, J., Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of Membrane Science* **1996**, 117, (1-2), 1-31.
38. Duarte, A. P.; Bordado, J. C.; Cidade, M. T., Cellulose acetate reverse osmosis membranes: Optimization of preparation parameters. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103, (1), 134-139.
39. Duarte, A. P.; Cidade, M. T.; Bordado, J. C., Cellulose acetate reverse osmosis membranes: Optimization of the composition. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 100, (5), 4052-4058.
40. Ulbricht, M., Advanced functional polymer membranes. *Polymer* **2006**, 47, (7), 2217-2262.
41. Matsuyama, H.; Teramoto, M.; Uesaka, T.; Goto, M.; Nakashio, F., Kinetics of droplet growth in the metastable region in cellulose acetate/acetone/nonsolvent system. *Journal of Membrane Science* **1999**, 152, (2), 227-234.

42. Nunes, S. P.; Inoue, T., Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation. *Journal of Membrane Science* **1996**, 111, (1), 93-103.
43. Delanaye, P.; Lambermont, B.; Dogne, J. M.; Dubois, B.; Ghuysen, A.; Janssen, N.; Desai, T.; Kolh, P.; D'Orio, V.; Krzesinski, J. M., Confirmation of high cytokine clearance by hemofiltration with a cellulose triacetate membrane with large pores: an in vivo study. *International Journal of Artificial Organs* **2006**, 29, (10), 944-948.
44. Kalocheritis, P.; Vlamis, I.; Belesi, C.; Makriniotou, I.; Zerbala, S.; Savidou, E.; Zorbas, S.; Arvanitis, N.; Iatrou, C., Residual blood loss in single use dialyzers: Effect of different membranes and flux. *International Journal of Artificial Organs* **2006**, 29, (3), 286-292.
45. Ismail, A. F.; Hassan, A. R., The deduction of fine structural details of asymmetric nanofiltration membranes using theoretical models. *Journal of Membrane Science* **2004**, 231, (1-2), 25-36.
46. Rodrigues Filho, G.; Cruz, S. F.; Pasquini, D.; Cerqueira, D. A.; Prado, V. D.; Assunção, R. M. N., Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *Journal of Membrane Science* **2000**, 177, (1-2), 225-231.
47. Rodrigues Filho, G.; Silva, R. C.; Meireles, C. D.; Assunção, R. M. N.; Otaguro, H., Water flux through blends from waste materials: Cellulose acetate (from sugar cane bagasse) with polystyrene (from plastic cups). *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, (2), 516-522.
48. Meireles, C. S.; Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M. N.; Zeni, M.; Mello, K., Blend compatibility of waste materials-cellulose acetate (from sugarcane bagasse)

- with polystyrene (from plastic cups): Diffusion of water, FTIR, DSC, TGA, and SEM study. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 104, (2), 909-914.
49. Barton, R. R.; Ivey Jr., J. S., Modifications Of The Nelder-Mead Simplex Method For Stochastic Simulation Response Optimization. In *1991 Winter Simulation Conference* Nelson, B. L.; Kelton, W. D.; Clark, G. M., Eds. Phoenix, Arizona, 1991; pp 945-953.
 50. Deming, S. N., Chemometrics - an Overview. *Clinical Chemistry* **1986**, 32, (9), 1702-1706.
 51. Vieira, R. G. P.; Rodrigues Filho, G.; de Assuncao, R. M. N.; Meireles, C. D. S.; Vieira, J. G.; de Oliveira, G. S., Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers* **2007**, 67, (2), 182-189.
 52. Knaus, S.; Bauer-Heim, B., Synthesis and properties of anionic cellulose ethers: influence of functional groups and molecular weight on flowability of concrete. *Carbohydrate Polymers* **2003**, 53, (4), 383-394.
 53. Solomon, O. F.; Ciuta, I. Z., Anomalie de la viscosite des solutions de polyisoprene cis-1,4 à de faibles concentrations. *Journal of Applied Polymer Science* **1962**, 6, (24), S59-S61.
 54. Hurtubise, F. G., The Analytical and Structural Aspects of the Infrared Spectroscopy of Cellulose Acetate. *Tappi* **1962**, 45, (6), 460-465.
 55. Idris, A.; Yet, L. K., The effect of different molecular weight PEG additives on cellulose acetate asymmetric dialysis membrane performance. *Journal of Membrane Science* **2006**, 280, (1-2), 920-927.
 56. Wang, F. J.; Yang, Y. Y.; Zhang, X. Z.; Zhu, X.; Chung, T. S.; Mochhala, S., Cellulose acetate membranes for transdermal delivery of scopolamine base.

Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems **2002**, 20, (1-2), 93-100.

57. Kim, J. H.; Lee, K. H., Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion. *Journal of Membrane Science* **1998**, 138, (2), 153-163.
58. Arthanareeswaran, G.; Thanikaivelan, P.; Srinivasn, K.; Mohan, D.; Rajendran, M., Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive. *European Polymer Journal* **2004**, 40, (9), 2153-2159.
59. Arthanareeswaran, G.; Muthukumar, M.; Dharmendirakumar, M.; Mohan, D.; Raajenthiren, M., Studies on Performance of Cellulose Acetate and Poly(Ethelene Glycol) Blend Ultrafiltration Membranes Using Mixture Design Concept of Design of Experiments. *International Journal of Polymeric Materials* **2006**, 55, (12), 1133-1154.
60. Cerqueira, D. A.; Rodrigues Filho, G.; Meireles, C. D., Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydrate Polymers* **2007**, 69, (3), 579-582.
61. Hanna, A. A.; Basta, A. H.; El-Saied, H.; Abadir, I. F., Thermal properties of cellulose acetate and its complexes with some transition metals. *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 63, (2), 293-296.
62. Cerqueira, D. A.; Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M. N., A new value for the heat of fusion of a perfect crystal of cellulose acetate. *Polymer Bulletin* **2006**, 56, (4-5), 475-484.
63. Hayama, M.; Yamamoto, K.; Kohori, F.; Sakai, K., How polysulfone dialysis membranes containing polyvinylpyrrolidone achieve excellent biocompatibility? *Journal of Membrane Science* **2004**, 234, (1-2), 41-49.
64. Guimard, N. K.; Gomez, N.; Schmidt, C. E., Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, (8-9), 876-921.

65. Morrin, A.; Ngamna, O.; O'Malley, E.; Kent, N.; Moulton, S. E.; Wallace, G. G.; Smyth, M. R.; Killard, A. J., The fabrication and characterization of inkjet-printed polyaniline nanoparticle films. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, (16), 5092-5099.
66. Kim, B.; Koncar, V.; Dufour, C., Polyaniline-coated PET conductive yarns: Study of electrical, mechanical, and electro-mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 101, (3), 1252-1256.
67. Alam, J.; Riaz, U.; Ahmad, S., Development of nanostructured polyaniline dispersed smart anticorrosive composite coatings. *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, 19, (7), 882-888.
68. Hong, S. F.; Hwang, S. C.; Chen, L. C., Deposition-order-dependent polyelectrochromic and redox behaviors of the polyaniline-prussian blue bilayer. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, (21), 6215-6227.
69. Lange, U.; Roznyatouskaya, N. V.; Mirsky, V. M., Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Analytica Chimica Acta* **2008**, 614, (1), 1-26.
70. Prabhakar, N.; Arora, K.; Singh, H.; Malhotra, B. D., Polyaniline based nucleic acid sensor. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, (15), 4808-4816.
71. Arora, K.; Prabhakar, N.; Chand, S.; Malhotra, B. D., Ultrasensitive DNA hybridization biosensor based on polyaniline. *Biosensors & Bioelectronics* **2007**, 23, (5), 613-620.
72. Valente, A. J. M.; Burrows, H. D.; Polishchuk, A. Y.; Domingues, C. P.; Borges, O. M. F.; Eusebio, M. E. S.; Maria, T. M. R.; Lobo, V. M. M.; Monkman, A. P., Permeation of sodium dodecyl sulfate through polyaniline-modified cellulose acetate membranes. *Polymer* **2005**, 46, (16), 5918-5928.
73. Wu, C. S.; Huang, Y. J.; Hsieh, T. H.; Huang, P. T.; Hsieh, B. Z.; Han, Y. K.; Ho, K. S., Studies on the conducting nanocomposite prepared by in situ

- polymerization of aniline monomers in a neat (aqueous) synthetic mica clay. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2008**, 46, (5), 1800-1809.
74. Valente, A. J. M.; Burrows, H. D.; Polishchuk, A. Y.; Lobo, V. M. M., Interactions between sodium dodecyl sulfate and blends of polyaniline and cellulose acetate: an overview. In *Polymers and Composites: Synthesis, Properties and Applications (Polymer Yearbook Volume 22)*, Pethrick, R. A.; Zaikov, G. E.; Horak, D., Eds. Nova Publishers: Moscow, 2007; pp 53-70.
75. Pron, A.; Nicolau, Y.; Genoud, F.; Nechtschein, M., Flexible, highly transparent, and conduct polyaniline-cellulose acetate composite films. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 63, (8), 971-977.
76. Planes, J.; Wolter, A.; Cheguettine, Y.; Pron, A.; Genoud, F.; Nechtschein, M., Transport properties of polyaniline-cellulose-acetate blends. *Physical Review B* **1998**, 58, (12), 7774-7785.
77. Marques, A. P.; Brett, C. M. A.; Burrows, H. D.; Monkman, A. P.; Retimal, B., Spectral and electrochemical studies on blends of polyaniline and cellulose esters. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86, (9), 2182-2188.
78. das Neves, S.; De Paoli, M. A., Photoelectrochemistry of polyaniline supported in a microporous cellulose acetate membrane. *Synthetic Metals* **1998**, 96, (1), 49-54.
79. Ebrahim, S. M.; Kashyout, A. B.; Soliman, M. M., Electrical and structural properties of polyaniline/cellulose triacetate blend films. *Journal of Polymer Research* **2007**, 14, (5), 423-429.
80. Samios, E.; Dart, R. K.; Dawkins, J. V., Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution. *Polymer* **1997**, 38, (12), 3045-3054.

81. Barud, H. S.; de Araujo, A. M.; Santos, D. B.; de Assuncao, R. M. N.; Meireles, C. S.; Cerqueira, D. A.; Rodrigues, G.; Ribeiro, C. A.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L., Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose. *Thermochimica Acta* **2008**, 471, (1-2), 61-69.
82. Heinze, T.; Liebert, T., Chemical characteristics of cellulose acetate. *Macromolecular Symposia* **2004**, 208, 167-237.
83. Adams, P. N.; Laughlin, P. J.; Monkman, A. P.; Kenwright, A. M., Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline. *Polymer* **1996**, 37, (15), 3411-3417.
84. Palacio, L.; Pradanos, P.; Calvo, J. I.; Hernandez, A., Porosity measurements by a gas penetration method and other techniques applied to membrane characterization. *Thin Solid Films* **1999**, 348, (1-2), 22-29.
85. Lobo, V. M. M.; Murtinho, D. B.; Gil, M. H.; Garcia, F. P.; Valente, A. J. M., Methods of measuring diffusion coefficients of water and potassium chloride in aqueous solution in cellulose acetate membranes. *International Journal of Polymeric Materials* **1996**, 32, (1-4), 221-233.
86. Valente, A. J. M.; Polishchuk, A. Y.; Burrows, H. D.; Lobo, V. M. M., Permeation of water as a tool for characterizing the effect of solvent, film thickness and water solubility in cellulose acetate membranes. *European Polymer Journal* **2005**, 41, (2), 275-281.
87. Nouri, S.; Dammak, L.; Bulvestre, G.; Auclair, B., Comparison of three methods for the determination of the electrical conductivity of ion-exchange polymers. *European Polymer Journal* **2002**, 38, (9), 1907-1913.

88. Zheng, L.; Wang, Y. Z.; Yang, K. K.; Wang, X. L.; Chen, S. C.; Li, J., Effect of PEG on the crystallization of PPDO/PEG blends. *European Polymer Journal* **2005**, 41, (6), 1243-1250.
89. Al-Ahmed, A.; Mohammad, F.; Rahman, M. Z. A., Composites of polyaniline and cellulose acetate: preparation, characterization, thermo-oxidative degradation and stability in terms of DC electrical conductivity retention. *Synthetic Metals* **2004**, 144, (1), 29-49.
90. Valente, A. J. M.; Burrows, H. D.; Lobo, V. M. M., Sorption of sodium dodecyl sulfate by polyaniline-cellulose acetate polymeric blends as seen by UV-vis spectroscopy. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, 275, (1-3), 221-227.
91. Naghash, H. J.; Okay, O., Formation and structure of polyacrylamide gels. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 60, (7), 971-979.
92. Polishchuk, A. Y.; Zaikov, G. E., *Multicomponent Transport in Polymer Systems for Controlled Release*. Gordon Breach Science Publishers: Amsterdam, 1997.
93. Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L., Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. *Progress in Polymer Science* **1998**, 23, (2), 277-324.
94. Bae, W. J.; Jo, W. H.; Park, Y. H., Preparation of polystyrene/polyaniline blends by in situ polymerization technique and their morphology and electrical property. *Synthetic Metals* **2003**, 132, (3), 239-244.
95. Pan, W.; Yang, S. L.; Li, G.; Jiang, J. M., Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites. *European Polymer Journal* **2005**, 41, (9), 2127-2133.
96. Pereira, R. F. P.; Cerqueira, D. A.; Valente, A. J. M.; Polishchuk, A. Y.; Burrows, H. D.; Lobo, V. M. M., Effects of pH and temperature on the sorption of sodium

dodecyl sulfate by cellulose acetate/polyaniline blend membranes. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 111, (4), 1947-1953.