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

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

Carla da Silva Meireles

Uberlândia
Fevereiro/2007

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

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

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

Mestranda: Carla da Silva Meireles

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

Uberlândia
Fevereiro/2007

“Não tireis de vosso aprendizado a conclusão de

que sabeis tudo, mas sim a de que vos resta

infinitamente a saber”.

Pascal

Dedico este trabalho aos meus pais, Antonia, Eduardo e meu irmão Carlos. Em especial à minha mãe, por todo carinho, incentivo e paciência durante todos estes anos.

Ao meu namorado Daniel, companheiro de todas as horas, por toda dedicação e paciência mesmo nos momentos mais difíceis. Também a toda sua família.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Guimes, pela amizade e confiança em mim depositada, e pelas oportunidades que me foram proporcionadas ao longo de muitos anos de trabalho em conjunto.
- À Rosana pela amizade, trabalhos que realizamos em conjunto e pelo apoio nas discussões.
- Ao meu amigo Daniel "Cabeça", pela amizade, paciência, por toda apoio no laboratório e discussões na hora do café.
- À Prof.ª Mara Zeni da Universidade de Caxias do Sul, por toda atenção e carinho dedicados a mim durante estágio.
- À Simone, Dinorah e Saulo que se tornaram minha segunda família.
- Aos amigos Sabrina, Leandra, Denise, Flávia, Nélio e Rondinele pela amizade e todos os bons momentos.
- A todos os amigos do Grupo de Reciclagem de Polímeros,e demais laboratórios, pelo carinho e momentos de descontração.
- Às amigas que também já fizeram parte do Laboratório de Reciclagem de Polímeros e hoje estão longe, em outra etapa de suas vidas, mas são amigas para todo vida: Betina, Ana Paula, Juliana e Grasielle.
- Aos novos amigos de Caxias do Sul, especialmente à Kátia Melo por toda atenção e carinho a mim dedicados durante meu estágio; Maira, Laura, Ana Grisa, Viviane Rose, Fabíola, Suellen, Henrique, Joce, Kátia Rasera, Israel,Sonia, Lúcia, Anelise, Francine, Raquel, Juliana, Daliane, Jadison.
- Aos amigos de Ipatinga, especialmente Andréia minha irmã de coração.Todos moram no meu coração; Andressa, Renata, Carolina, Dayane, Messias, Rodrigo, Rodolfo, Liliane, Nádia, Sandra, Júlio.
- A todos amigos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.
- À Prof.Dr Sandra Terezinha de Farias Furtado pelo FTIR.
- Ao Prof. Dr. Sergio Antonio Lemos de Morais pela caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.
- À Fapemig (CEX 140-05).
- À CAPES pela bolsa , pela verba PROAP e pela disponibilização do Portal Periódicos.

Índice

Índice de Figuras iii

Lista de símbolos vi

Trabalhos oriundos desta dissertação vii

Resumo viii

Abstract ix

Objetivos x

Capítulo I. Introdução 1

I.1- Bagaço de cana-de-açúcar 2

I.2- Poliestireno 7

I.3- Acetato de celulose 9

I.4- Membranas e processos de separação 12

I.4.1- Membranas de acetato de celulose e poliestireno 15

Capítulo II. Procedimento Experimental 18

II.1- Caracterização e purificação do bagaço de cana-de-açúcar 19

II.1.1- Lignina Klason [7] 19

II.1.2- Obtenção da holocelulose [7] 19

II.1.3- Obtenção da celulose [7] 20

II.1.4- Purificação do bagaço de cana-de-açúcar [31] 21

II.2- Produção e caracterização do acetato de celulose 21

II.2.1- Acetilação homogênea [34] 21

II.2.2- Determinação do grau de substituição [19] 22

II.2.3- FTIR 22

II.2.4- Determinação da massa molecular média viscosimétrica. 22

II.3- Produção e caracterização das membranas 24

II.3.1- Produção de membranas de acetato de celulose e de blendas AC/PS 24

II.3.2- FTIR das membranas 24

II.3.3- DSC das membranas 25

II.3.4- TGA das membranas 25

II.3.5- MEV 25

II.3.6- Medidas de difusão de água [18] 26

II.3.7- Difusão de íons através das membranas [40] 26

II.3.8- Fluxo de água e rejeição a PEG 27

Capítulo III. Resultados e discussão 30

III.1- Purificação e caracterização do bagaço de cana-de-açúcar 31

III.2- Produção e caracterização do acetato de celulose 32

III.2.1- FTIR 32
III.2.2- Determinação do grau de substituição do acetato de celulose 34
III.2.3- Determinação da massa molecular viscosimétrica do acetato de celulose.....36

III.3- Estudo de miscibilidade das membranas AC/PS 37
III.3.1- FTIR 37
III.3.2- DSC 39
III.3.3- TGA.....42
III.3.4- MEV 43
III.3.5- Medidas de difusão de água.....45

III.4- Caracterização para aplicação 49
III.4.1- Análises térmicas: DSC e TGA 49
III.4.2- Difusão de íons através da membrana 51
III.4.3- Fluxo de água e rejeição a PEG.....53

Capítulo IV. Conclusões 55

Capítulo V. Propostas para trabalhos futuros..... 57

Capítulo VI. Referências bibliográficas 59

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura da celulose 3

Figura 2: Esquema da estruturação das fibras da celulose 4

Figura 3: Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses 5

Figura 4: Unidades estruturais da lignina: G- guaiacila, S- siringila, H- p-hidroxifenila 6

Figura 5: Estrutura do poliestireno 7

Figura 6: Regularidades conformacionais do PS 8

Figura 7: Estrutura do acetato de celulose 9

Figura 8: Esquema da reação de produção do triacetato de celulose 10

Figura 9: Representação esquemática descrevendo o início da acetilação de um microcristal de celulose. Três cadeias estão parcialmente acetiladas e uma completamente acetilada que abandonou o cristal 11

Figura 10: Representação esquemática do processo de separação por membranas [30] 13

Figura 11: Esquema do viscosímetro de Ostwald 23

Figura 12: Esquema da aparelhagem montada para as medidas de viscosidade 23

Figura 13: Sistema utilizado para medidas de difusão de água 26

Figura 14: Sistema utilizado para medidas de difusão de íons 27

Figura 15: Esquema do sistema utilizado para fluxo de água 28

Figura 16: Esquema do sistema utilizado para medidas de rejeição ao PEG 29

Figura 17: FTIR do bagaço antes e depois da purificação 31

Figura 18: Mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose 32

Figura 19: Espectro típico de FTIR do acetato de celulose produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar 33

Figura 20: Representação do mecanismo de saponificação do acetato de celulose 34

Figura 21: Espectro típico de FTIR para membranas com distintas composições de PS 37

Figura 22: Termograma típico de DSC, na primeira varredura, para membranas com distintas composições de PS 39

Figura 23: Temperatura de fusão versus %PS 40

Figura 24: Entalpia de fusão versus %PS..... 41

Figura 25: Termograma típico de DSC, na segunda varredura, para membranas com distintas composições de PS 41

Figura 26: Termograma típico de TGA para as membranas com distintas composições de PS 43

Figura 27: Micrografias das superfícies das membranas de AC e blendas AC90%/PS10%, AC70%/PS30%, AC50%/PS50%. Escala 50 µm..... 44

Figura 28: Curvas típicas de cinética de sorção para blendas AC50%/PS50% (A:L=10µm, B:L=40µm, C:L=80µm)..... 45

Figura 29: Curvas típicas de m/meq versus t1/2 para blendas AC50%/PS50% (A:L=10µm, B:L=40µm, C:L=80µm)..... 46

Figura 30: Coeficiente de difusão versus %PS 47

Figura 31: Coeficiente de difusão versus espessura para membranas de AC e blendas 48

Figura 32: Termograma típico de TGA para as membranas com distintas %PS e concentrações dos polímeros a) membranas 8% e b) membranas 12%..... 50

Figura 33: Termograma típico de DSC, na primeira varredura, para membranas com distintas %PS e concentrações dos polímeros a) membranas 8% e b) membranas 12%..... 51

Figura 34: Fluxo de água versus tempo para membrana AC 12%..... 53

Figura 35: Micrografias da secção transversal da membrana de AC antes (A) e depois (B) de ser submetida à pressão. Escala 10 µm 54

Índice de Tabelas

Tabela 1: Características dos Processos de Separação com Membranas 14

Tabela 2: Atribuições das bandas dos espectros de FTIR para o bagaço antes e depois da purificação [12,41]..... 31

Tabela 3: Atribuições das principais bandas no FTIR do acetato de celulose [42]..... 34

Tabela 4: Volumes de NaOH utilizados na titulação do acetato de celulose e porcentagem de Grupos Acetila (%GA) 35

Tabela 5: Atribuições das principais bandas dos espectros de FTIR das membranas em distintas % PS [42]..... 38

Tabela 6: Parâmetros de caracterização calculados para as membranas com distintas proporções de poliestireno na concentração de 8%..... 52

Tabela 7: Parâmetros de caracterização calculados para as membranas com distintas proporções de poliestireno na concentração de 12%..... 52

Lista de símbolos

- FTIR = Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
- DCS = Calorimetria Diferencial Exploratória
- TGA = Análise Termogravimétrica
- MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura
- AC = Acetato de Celulose
- PS = Poliestireno
- T_g = Temperatura de Transição Vítrea
- $\overline{M}_v$ = Massa Molecular Média Viscosimétrica
- *a* = parâmetro do solvente utilizado em viscosimetria.
- *K* = parâmetro do solvente utilizado em viscosimetria.
- GS = Grau de Substituição
- %GA = porcentagem de grupos acetila
- $[\eta]$ = viscosidade intrínseca
- η_r = viscosidade relativa
- D = coeficiente de difusão médio,
- l = espessura da membrana
- J = fluxo através da membrana
- P = coeficiente de permeabilidade
- Q = volume de permeado
- A = área da membrana

Trabalhos oriundos desta dissertação

1- Production and characterization of membranes of cellulose acetate, obtained from sugarcane bagasse: pure water permeation rate, PEG rejection, ion diffusion by dialysis, SEM and thermal analysis, Journal of Membrane Science, submetido, **2007**.

2- Diffusion of íons through blends of cellulose acetate, from sugar cane bagasse and polystyrene from discarded plastic cups; Polychar 15 - World Forum on Advanced Material. Trabalho aceito para apresentação na forma de pôster em Abril-**2007**.

2- Blend Compatibility of waste materials: cellulose acetate (from sugar cane bagasse) with polystyrene (from plastic cups). Diffusion of water, FTIR, DSC, TGA and SEM study; Journal of Applied Polymer Science, 104 **(2006)** 909-914.

3- Viscometric determination of the molar weight of the cellulose acetate, produced from sugar cane bagasse; X International Macromolecular Colloquium, Gramado-RS, 10 a 13 de Abril de **2005**.

Resumo

Nesta dissertação estudou-se a síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose e blendas de acetato de celulose com poliestireno. Foram utilizados materiais reciclados, sendo o acetato de celulose (AC) obtido pela reciclagem do bagaço de cana-de-açúcar, e o poliestireno (PS) de copos plásticos descartados. As blendas, produzidas com diferentes proporções de AC/PS, foram caracterizadas quanto a miscibilidade dos seus componentes. As técnicas utilizadas foram a Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourrier (FTIR), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e medidas de difusão de água através das membranas. Os resultados confirmaram a existência de microrregiões de miscibilidade nas blendas, e também evidenciaram uma região de transição na proporção de 30% de PS, indicando um limite para uma possível inversão de fases entre a matriz e a fase dispersa. As membranas também foram caracterizadas por fluxo de água, rejeição ao PEG (de diferentes massas molares) e difusão de íons por diálise, visando apontá-las para possíveis processos de separação. Os experimentos de difusão de íons por diálise mostraram que o coeficiente de difusão de íons, tanto das membranas de AC puro quanto das blendas AC/PS, foram comparáveis ao valor encontrado na literatura para uma membrana de triacetato de celulose comercial. Estes resultados demonstram que as membranas produzidas a partir de materiais reciclados, bagaço de cana-de-açúcar e copos de poliestireno, apresentaram performance comparável àquela produzida de um material comercial. Com relação ao experimento por diferença de pressão, a membrana de AC 12% mostrou a melhor performance e rejeitou 27 % do PEG 80 kDa. Estes resultados preliminares mostram que esta membrana pode ser indicada para uma melhor avaliação em uma faixa de aplicação que compreende os processos de ultrafiltração e microfiltração.

PALAVRAS-CHAVE – Reciclagem, Bagaço de cana-de-açúcar, Acetato de celulose, Poliestireno, Membranas, Processos de separação.

Abstract

In the present dissertation, the synthesis and characterization of cellulose acetate membranes as well as cellulose acetate and polystyrene blends, were studied. Recycled materials were used to produce the blends. Cellulose acetate (CA) was produced from sugarcane bagasse, and waste plastic cups were used as polystyrene (PS) source. Blends, produced with different CA/PS ratios, were characterized regarding the miscibility of their components. The techniques utilized for membrane characterization were Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and measurements of water diffusion through the membranes. The results confirmed the existence of miscibility microregions in the blends and indicated a region of transition when 30% PS was used, indicating a limit for a possible phase inversion between the matrix and the disperse phase. The membranes were also characterized regarding their properties of water flux, PEG rejection (utilizing an aqueous solution 1% w/v of polyethylene glycol, PEG, 45 kDa and 80 kDa) and ion diffusion by dialysis. The experiment of ion diffusion by dialysis showed that the coefficients of ion diffusion of both the pure CA and the CA/PS blends were comparable to previously reported values for commercial cellulose triacetate membrane. These results showed that the membrane produced from recycled materials, sugarcane bagasse and polystyrene cups, behaves likewise the commercial material. Regarding permeation driven by difference of pressure, 12% w/w membrane showed the best performance and rejected 27% PEG 80 kDa. These preliminary results showed that this membrane should be better evaluated in the range of application comprehending ultrafiltration or microfiltration processes.

KEY WORDS – Recycling, Sugarcane bagasse, Polystyrene, Cellulose acetate, Membranes, Separation process.

Objetivos

i) Reciclagem do bagaço de cana-de-açúcar e do poliestireno de copos plásticos descartados para a produção de membranas;

ii) Estudo da miscibilidade das membranas de blendas de acetato de celulose e poliestireno;

iii) Caracterização das membranas produzidas, quanto a possíveis aplicações.

Capítulo I. Introdução

I.1- Bagaço de cana-de-açúcar

O Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar. No ano de 2005 foram 423 milhões de toneladas de cana-de-açúcar produzidas e em 2006 a produção superou as expectativas e chegou a 457 milhões de toneladas [1]. Este aumento se deve ao crescimento da demanda de álcool combustível, tanto para o mercado interno como para a exportação, que vem incentivando a expansão dos canaviais e o surgimento de novas Usinas, como por exemplo, na região do Triangulo Mineiro, onde até o ano de 2010 serão 13 novas usinas, sendo duas em Uberlândia. Um resíduo oriundo desta atividade é o bagaço de cana-de-açúcar, sendo gerados 280 Kg de bagaço seco para cada tonelada de cana-de-açúcar produzida. Este resíduo industrial vem sendo utilizado para a geração de eletricidade para as próprias usinas, porém a quantidade de bagaço gerada é muito grande. Assim, é de extrema importância que se busque alternativas para reciclagem deste resíduo. Na literatura encontram-se alguns estudos sobre a utilização do bagaço [2-11]. Este resíduo é formado por três principais componentes, a celulose, a lignina e hemiceluloses.

A celulose é um dos mais importantes polímeros naturais existentes e é a maior constituinte das plantas. É um polímero linear e consiste em unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas β(1,4). Como demonstrado na figura 1, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares (entre unidades de glicoses de moléculas adjacentes) e intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula), as quais são extremamente importantes para suas características químicas e físicas [12].

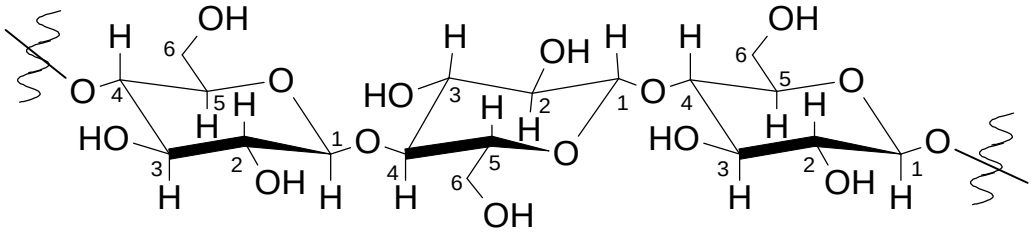


Figura 1: Estrutura da celulose

As ligações intramoleculares conferem à celulose uma significativa rigidez, enquanto as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra, Figura 2, [12]. 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. Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao elongamento e à solvatação (absorção de solvente), o que limita as possibilidades de uso da celulose pelo fato de ser pouco acessível a solventes e reagentes mais utilizados [13].

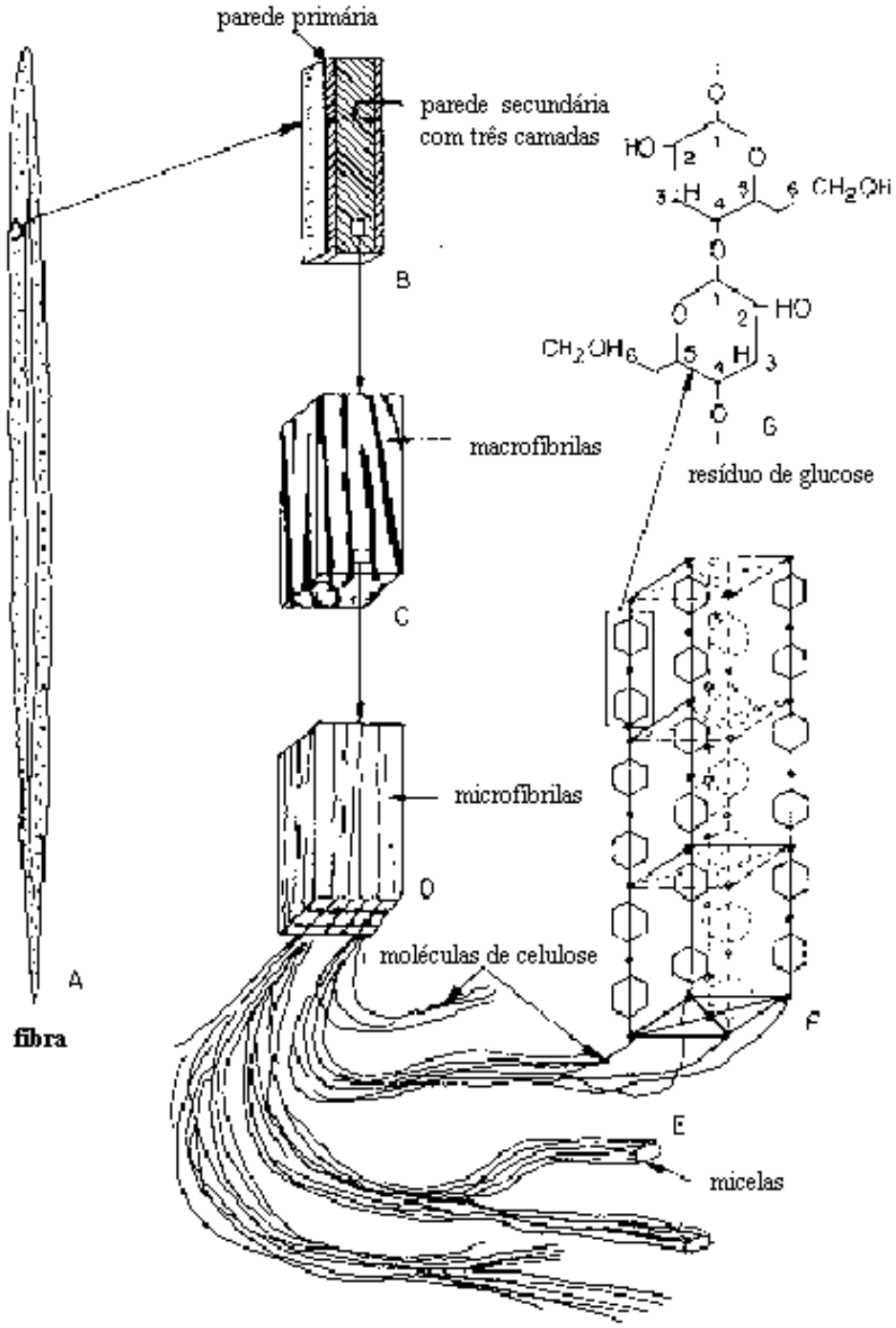


Figura 2: Esquema da estruturação das fibras da celulose

As hemiceluloses são uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão associados intimamente à celulose nos tecidos das plantas. Sua massa molar é cerca de 10 a 100 vezes menor do que a da celulose e apresenta ramificação em sua estrutura. As hemiceluloses são diferenciadas da celulose pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas. São compostas por unidades de açúcar que possuem cinco átomos de carbono, chamadas pentoses, ou seis átomos de carbono, chamadas hexoses [12]. A figura 3 mostra as unidades de açúcar mais comuns que constituem as hemiceluloses.

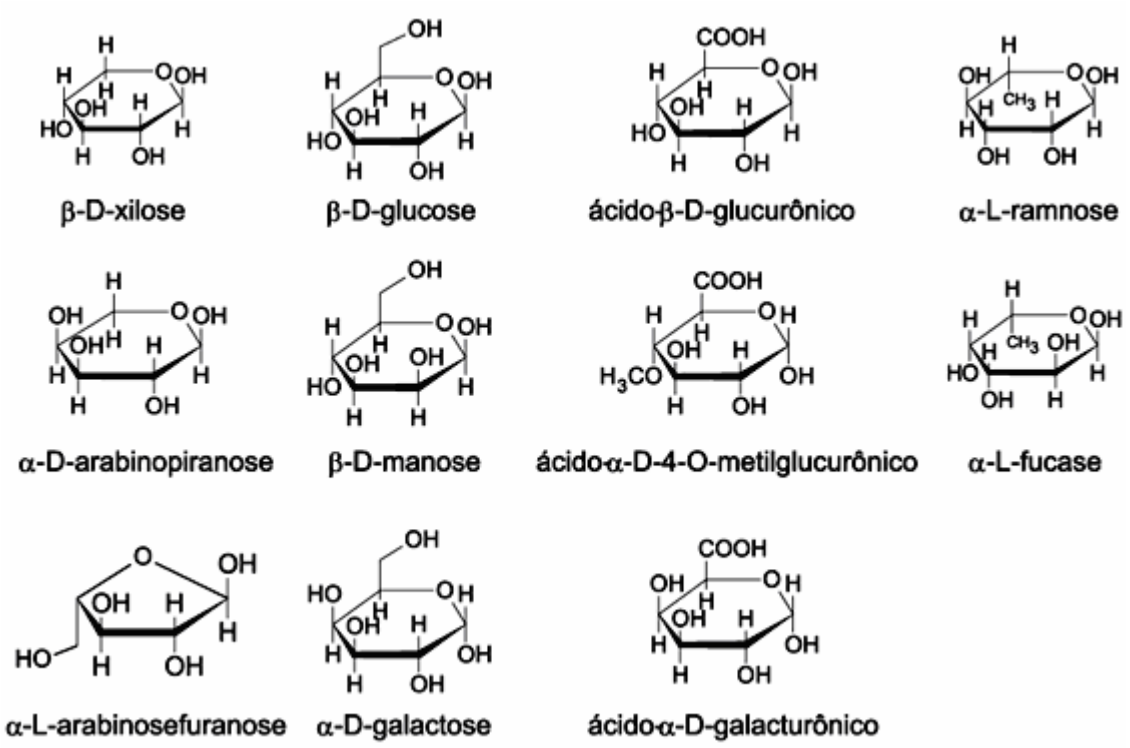


Figura 3: Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses

As ligninas são hidrocarbonetos poliméricos complexos, formados por grupos alifáticos e aromáticos [12]. 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. As ligninas podem conter núcleos aromáticos do tipo guaiacila, siringila ou p-hidroxifenila (figura 4).

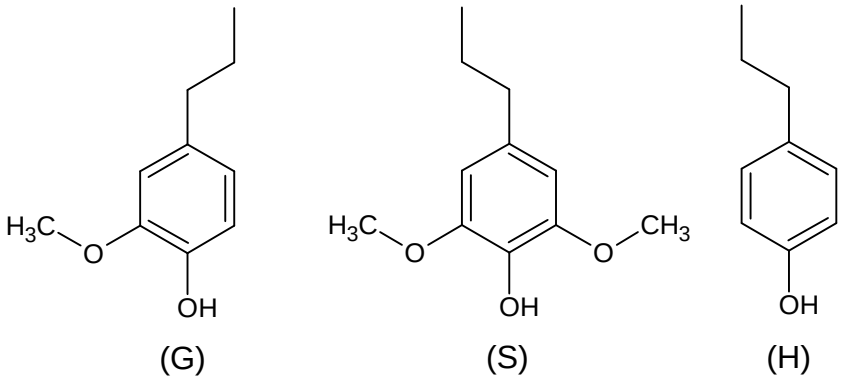


Figura 4: Unidades estruturais da lignina: G- guaiacila, S- siringila, H- p-hidroxifenila

Estudos sobre a utilização de componentes do bagaço são reportados na literatura como, por exemplo, o uso da hemicelulose para obtenção do xilitol, um adoçante utilizado por diabéticos [4], a produção de adesivos à base de lignina, utilizados em indústrias de processamento de madeira [5] e a utilização da celulose para produção de etanol [8,10].

A fração de celulose é a mais abundante no bagaço. Encontra-se cerca de 30 a 50 % de celulose neste resíduo, tornando possível o aproveitamento do bagaço para modificação química na produção de derivados celulósicos. Normalmente a celulose é convertida em derivados que possuem propriedades distintas, como a solubilidade, que abrem caminhos para uma série de aplicações, Dentre as aplicações está a produção de ésteres celulósicos, que têm se mostrado de grande importância comercial nos últimos anos [14].

I.2- Poliestireno

Outro material que vem sendo descartado em grande quantidade, devido ao aumento do uso de descartáveis no nosso dia-a-dia, é o poliestireno (PS), figura 5.

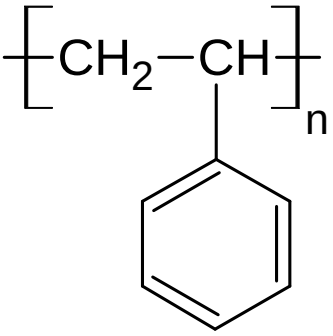


Figura 5: Estrutura do poliestireno

O PS pode ser produzido com distintas regularidades conformacionais: atático, isotático e sindiotático. Nos materiais isotático e sindiotático, os grupos fenil estão distribuídos de forma regular através da cadeia polimérica de modo que tais materiais são cristalizáveis. Por outro lado, no caso do PS atático a regularidade é praticamente inexistente e o polímero é predominantemente amorfo. A figura 6 apresenta as distintas regularidades conformacionais do PS.

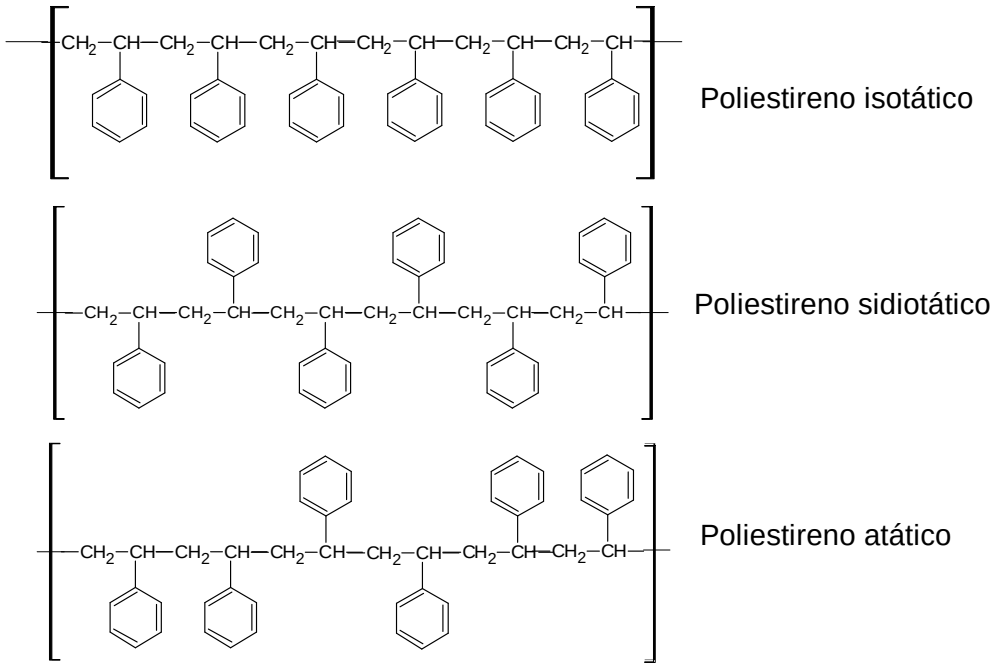


Figura 6: Regularidades conformacionais do PS

O PS amorfo é o material que constitui a maior parte dos produtos comerciais. O PS comercial apresenta boas propriedades mecânicas e térmicas, além de boa resistência elétrica. Alguns usos do poliestireno incluem a fabricação de utensílios domésticos como gabinetes para rádios, televisores, vídeo cassete e acessórios para computador. Também é utilizado na fabricação de brinquedos, móveis, copos, pratos, talheres descartáveis e espumas [15].

Somente no período de Janeiro a Outubro/2006 o uso doméstico do PS no Brasil, chegou a 279 mil toneladas [16], o que causa grande preocupação a respeito do descarte deste material na natureza, uma vez que é um polímero não biodegradável e leva cerca de 200 anos para começar a se decompor na natureza. Deste modo, é crescente o estudo de alternativas para reutilização do PS. Dentre alguns trabalhos reportados na literatura está o uso do poliestireno de copos plásticos na produção do poliestireno sulfonado que, dependendo do grau de sulfonação pode ser utilizado como aditivo para melhorar a trabalhabilidade e resistência a compressão do concreto [17] ou na produção de membranas de troca iônica [18]. Neste trabalho a alternativa investigada para uso

do poliestireno de copos plásticos descartados foi a produção de membranas de blendas com acetato de celulose.

I.3- Acetato de celulose

O acetato de celulose (figura 7) é um dos derivados da celulose de grande importância comercial, devido a sua larga aplicação em fibras, plásticos, filmes fotográficos, filtros para cigarros, dentre outros [13-14].

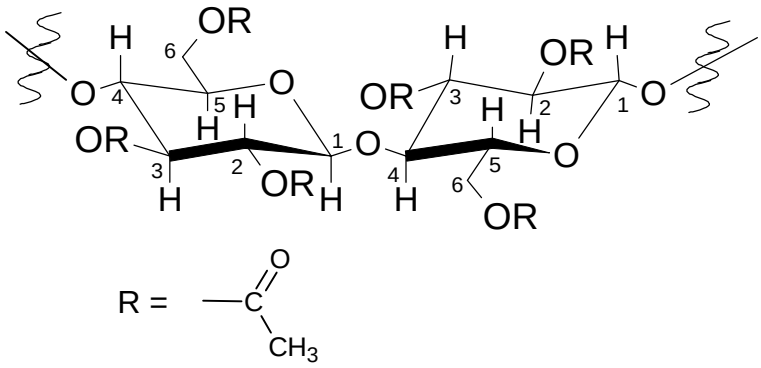


Figura 7: Estrutura do acetato de celulose

O acetato é produzido pela substituição dos grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila. Assim, pode se obter materiais com diferentes graus de substituição (GS). O GS (número médio de grupos acetila por unidades glicosídicas) pode variar de zero, para a celulose, até três para um triacetato [19].

O acetato de celulose pode ser obtido a partir de uma reação de acetilação da celulose pelo método homogêneo ou heterogêneo. Ambos os métodos se constituem na reação da celulose com uma mistura de ácido acético e anidrido acético, na presença de ácido sulfúrico ou perclórico como catalisador. A principal diferença entre os dois métodos é que na acetilação heterogênea

utiliza-se um agente não inchante, como o tolueno, que mantém a estrutura fibrosa da celulose. Na acetilação homogênea não se utiliza o tolueno e a celulose é solubilizada no meio reacional, o que causa mudanças na morfologia das fibras de celulose [20]. A figura 8 mostra o esquema da reação de acetilação da celulose.

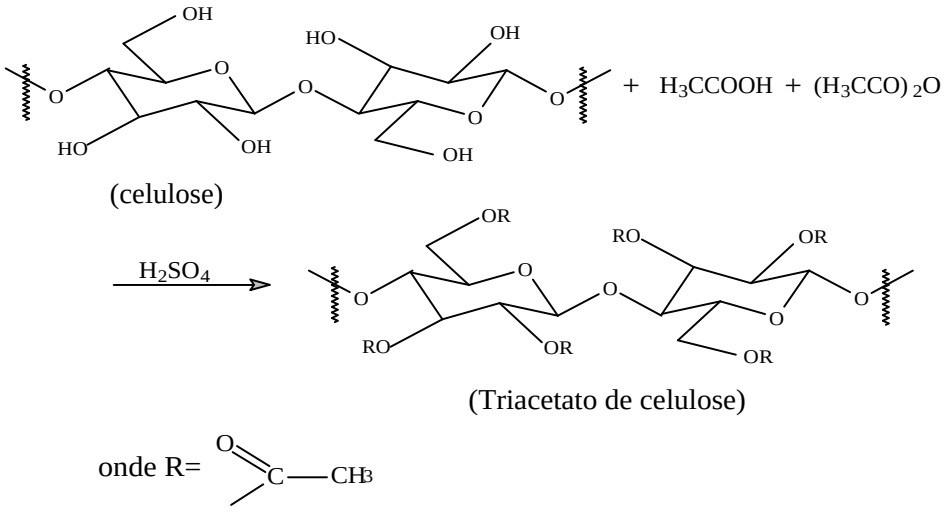


Figura 8: Esquema da reação de produção do triacetato de celulose

Sassi e Shanzy [20] propuseram que quando as cadeias de celulose tornam-se suficientemente acetiladas, desprendem-se do cristal tornando-se solúveis no meio reacional. Em conseqüência o cristal torna-se quebradiço e isso pode ser identificado por uma série de entalhes de onde foram retiradas as cadeias acetiladas. No caso da reação heterogênea, o agente não-inchante evitaria que as cadeias se desprendessem dos microcristais, mesmo depois de acetiladas, ou seja, a acetilação ocorre apenas nas cadeias localizadas na superfície das fibras de celulose.

A figura 9 apresenta o modelo das reações de acetilação propostas por Sassi e Shanzy.

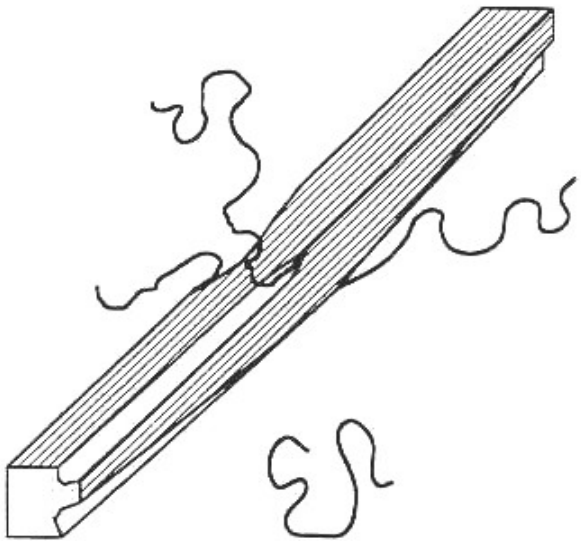


Figura 9: Representação esquemática descrevendo o início da acetilação de um microcristal de celulose. Três cadeias estão parcialmente acetiladas e uma completamente acetilada que abandonou o cristal

No Brasil o acetato de celulose é produzido pela Rhodia de Santo André-SP a partir de pastas de celulose de madeira. Na literatura encontram-se diferentes metodologias para a obtenção do acetato de celulose a partir da celulose de madeira e de resíduos agroindustriais [21-23]. A utilização do bagaço de cana-de-açúcar para produção de acetato de celulose é uma alternativa interessante do ponto de vista ambiental, pela remoção deste resíduo do meio ambiente e pela possibilidade de agregar valor ao bagaço.

Desse modo utilizou–se neste trabalho o acetato de celulose, a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar. O bagaço foi caracterizado pela determinação da Lignina Klason (lignina insolúvel em ácido), celulose e hemiceluloses. O material foi produzido pela reação homogênea, pois é a utilizada industrialmente. Para facilitar a reação de acetilação, primeiramente é necessária uma etapa de purificação do bagaço de cana, para a retirada de

constituintes como a lignina. Este procedimento torna a fração de celulose mais abundante e acessível ao meio reacional.

O Capítulo II desta dissertação apresenta a metodologia utilizada para a caracterização do bagaço de cana, pela determinação de lignina, hemicelulose e celulose. Apresenta ainda o método de purificação do bagaço e obtenção do acetato de celulose. As técnicas utilizadas para a caracterização do acetato de celulose foram: FTIR (Infravermelho com Transformada de Fourrier); determinação do grau de substituição por uma reação de saponificação e determinação da massa molar média viscosimétrica, $\overline{M}_v$.

I.4- Membranas e processos de separação

Dentre as aplicações para o acetato de celulose está a produção de membranas que podem ser utilizadas em processos de separação como, por exemplo, osmose inversa, hemodiálise e liberação controlada de drogas [24-28]. As membranas são barreiras semipermeáveis, cuja seletividade à passagem do soluto está relacionada com o tamanho das moléculas e tamanho dos poros das mesmas. Em geral a corrente de alimentação é fracionada em duas correntes, uma de concentrado ou retido, formada pelos componentes maiores do que os poros mínimos da membrana e outra de permeado, constituída pelos componentes menores, que atravessam a membrana [29], figura 10.

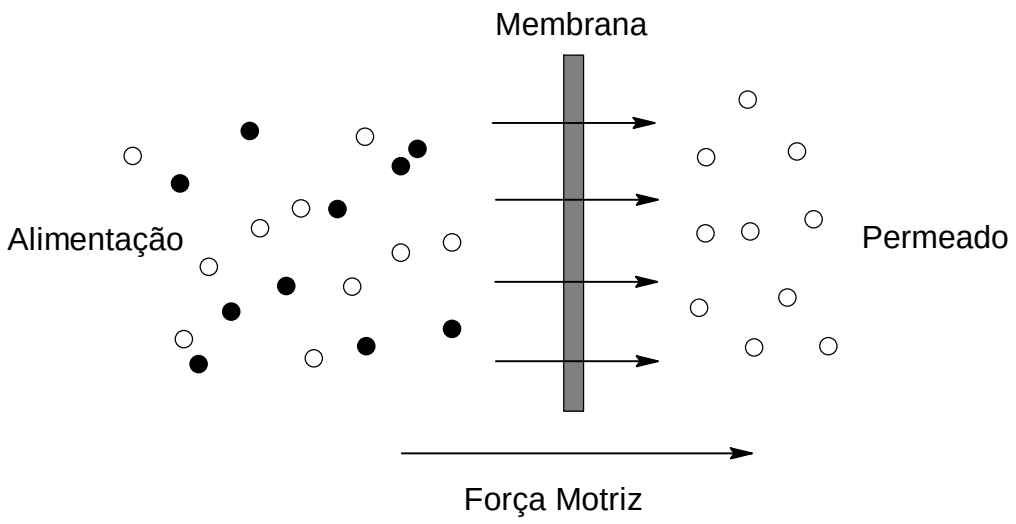


Figura 10: Representação esquemática do processo de separação por membranas [30]

A tecnologia de separação por membranas tem se destacado quando comparados aos processos de separação convencionais, como destilação e evaporação, devido à simplicidade de operação, pelo uso de módulos compactos e baixa energia utilizada. Os processos de separação por membranas são caracterizados pela força motriz da separação e pela natureza do material retido e permeado [29-30]. A Tabela 1 apresenta as características dos processos de separação com membranas.

Tabela 1: Características dos Processos de Separação com Membranas

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 (proteínas de PM 5-500 kDa)	Água e sais
Microfiltração	Diferença de pressão (até 2 atm)	Partículas > PM 500 kDa	Água e sólidos dissolvidos
Diálise	Diferença de concentração	Moléculas em suspensão (PM > 1 kDa)	íons e orgânicos de baixo PM
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

Independentemente do PSM utilizado, a membrana tem um papel chave na eficiência da separação. Características como alta seletividade, alto fluxo, boa resistência química e mecânica, vida útil longa e baixo custo são essenciais para a escolha de uma membrana para um dado processo.

I.4.1- Membranas de acetato de celulose e poliestireno

As membranas para os variados processos são produzidas a partir de diversos materiais poliméricos. O acetato de celulose é utilizado na fabricação de membranas para processos distintos [30].

O Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia vem demonstrando a viabilidade de produzir membranas de acetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar [31]. No entanto essas membranas apresentavam-se muito quebradiças, o que dificultava o manuseio principalmente em experimentos de transporte de água. Uma alternativa a esse problema foi utilizar o poliestireno para melhorar a trabalhabilidade das membranas. Algumas propriedades do poliestireno como boa performance mecânica e térmica tornam esse material apto a ser investigado para a formação de blendas com acetato de celulose de modo a melhorar as deficiências em termos de propriedades mecânicas dos acetatos [32-33]

Desse modo, membranas de blendas de acetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar (AC) e poliestireno de copos plásticos descartáveis (PS) começaram então a ser produzidas. Os resultados iniciais culminaram em um trabalho publicado no ano de 2005 [34] no qual os demonstrou-se que a adição de PS diminui o fluxo de água das membranas quando comparadas com a membrana de acetato de celulose puro, mas em compensação melhora a sua trabalhabilidade. Utilizando técnicas como FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourrier), DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e WAXD (Difração de raios-X a alto ângulo), foi possível evidenciar a existência de microrregiões de miscibilidade nas blendas. Estes resultados mostraram a viabilidade de se produzir membranas de blendas de acetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar e poliestireno de copos plásticos descartáveis e levaram a caminhos para uma melhor investigação sobre a miscibilidade dessas blendas.

Paralelo à produção das blendas de acetato de celulose com poliestireno, foi iniciado um estudo de otimização do processo de acetilação para que fosse possível a obtenção de um material com características finais que possibilitassem a produção de membranas de acetato de celulose puro mais resistentes [35-36]. Este estudo de otimização foi necessário uma vez que o processo de acetilação é agressivo e sempre produz degradação do material, ocorrendo uma diminuição de sua massa molecular. Durante o processo de otimização foram encontradas novas condições para que fosse produzido um material com uma maior massa molecular. Após algumas etapas da otimização foi possível a obtenção de membranas mais resistentes de acetato de celulose puro sem que houvesse a necessidade da adição de PS. No entanto, como o estudo da produção de membranas de acetato de celulose com poliestireno já havia apresentado bons resultados e esta seria uma alternativa para a reciclagem do PS, estas membranas continuaram a ser produzidas. A partir dos resultados preliminares [34] foi feito um estudo mais completo a respeito da miscibilidade destes dois materiais.

A miscibilidade diz respeito a interações de nível molecular. A formação de blendas poliméricas miscíveis requer a presença de interações específicas entre os dois polímeros. Assim, as técnicas utilizadas para estudo de miscibilidade do sistema AC/PS foram FTIR, pela análise na região do espectro onde observa-se mudanças morfológicas, DSC, com estudo nas mudanças de temperatura e calor envolvidos em transições como a fusão e a cristalização dos materiais.

A transição vítrea, temperatura na qual o polímero se torna menos rígido devido à atuação de movimentos de segmento de cadeias longas (Tg), também pode ser observada na técnica de DSC, sendo uma importante ferramenta para estudos de miscibilidade. Deste modo, uma blenda polimérica miscível apresenta apenas uma Tg, enquanto as blendas imiscíveis apresentam as mesmas Tgs dos materiais isolados. Por outro lado, uma blenda parcialmente miscível apresenta

uma Tg intermediária à dos materiais isolados [37,38]. Outras ferramentas como TGA e medidas de difusão de água também foram utilizadas para este estudo.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para estudar a compatibilidade dos materiais. A compatibilidade está relacionada com o grau de heterogeneidade na blenda. Assim, uma blenda pode ser parcialmente miscível e ao mesmo tempo ser compatível.

As membranas também foram caracterizadas visando apontá-las para uma possível aplicação (trabalho realizado durante estágio técnico feito na Universidade de Caxias do Sul em Caxias do Sul-RS). Desse modo foram feitas caracterizações quanto a propriedades de transporte por diferença de pressão e concentração, tais como, fluxo de água, rejeição ao PEG e difusão de íons por diálise. A permeação por diferença de pressão permite a estimativa da faixa de pressão em que a membrana pode operar e pela rejeição ao PEG é possível conhecer que tipo de partícula ela pode separar. Os experimentos por diferença de concentração, como a difusão de íons, também fornecem informações importantes do ponto de vista da aplicação, uma vez que se tem o conhecimento de características como difusão, permeabilidade e fluxo de certos íons através da membrana.

Assim o Capítulo II descreve a metodologia utilizada para estudo de miscibilidade e os sistemas utilizados para os ensaios de permeação.

O Capítulo III trata da discussão dos resultados obtidos e o Capítulo IV das conclusões desta dissertação.

No Capítulo V e VI encontram-se as previsões para trabalhos futuros e referências utilizadas, respectivamente.

Capítulo II. Procedimento Experimental

II.1- Caracterização e purificação do bagaço de cana-de-açúcar

II.1.1- Lignina Klason [7]

2,0000 g de bagaço, sem extrativos, foram transferidos para um balão onde foram adicionados 15,00 mL de ácido sulfúrico (72%), lentamente e sob agitação. A amostra foi então mantida durante 2 horas em um banho à temperatura ambiente (25 ºC) sob agitação. Ao conteúdo do balão foram então adicionados 560,00 mL de água destilada, para diluir a solução do ácido a 3%. O sistema foi colocado sob refluxo a uma temperatura de 100 ºC, 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 500,00 mL de água destilada quente. Em seguida, foi seco em estufa a 105 ºC, por 12 horas, e pesado para quantificação do resíduo insolúvel e determinação da lignina Klason.

II.1.2- Obtenção da holocelulose [7]

5,0000 g de bagaço, livre de extrativos, foram colocados em um balão e adicionou-se 100,00 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho-maria, a 75 ºC e adicionou–se 0,50 mL de ácido acético e 0,7500 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 0,50 mL de ácido acético e 0,7500 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 ºC, filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavada com água destilada a 5 ºC até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada. O funil com o resíduo fibroso foi então seco em estufa a 105 ºC por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

II.1.3- Obtenção da celulose [7]

Transferiu-se 3,0000 g de holocelulose para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de solução de KOH (5%) e fez-se uma atmosfera inerte pela passagem de gás nitrogênio, durante os cinco 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 KOH (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. O mesmo procedimento para a obtenção da hemicelulose A foi 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 1L 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 dos componentes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro.O resíduo foi então lavado com 50 mL de acetona, seco a 105 ºC, e pesado. Esse resíduo é denominado celulose.

II.1.4- Purificação do bagaço de cana-de-açúcar [31]

Adicionou-se 76,00 mL de água destilada a 4,000 g de bagaço seco e moído. Após 24 horas o bagaço foi filtrado. Adicionou-se 76,00 mL de hidróxido de sódio 0,25 $mol.L^{-1}$ ao bagaço, e após 18 horas a mistura reacional foi filtrada. O bagaço foi colocado em refluxo com 3 porções sucessivas de uma mistura 20% v/v de ácido nítrico e etanol. A cada uma hora a mistura reacional foi trocada. Após o refluxo a mistura foi filtrada e lavada com água destilada até que a solução da lavagem estivesse incolor. O bagaço foi colocado para secar em estufa a 105° C durante 3 horas. Depois de seco, o bagaço foi triturado em um liquidificador.

II.2- Produção e caracterização do acetato de celulose

II.2.1- Acetilação homogênea [34]

Adicionou-se 40,00 mL de ácido acético glacial a 2,000 g de bagaço purificado. Agitou-se por 30 min em temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se uma solução contendo 0,30 mL de H_2SO_4 concentrado em 17,50 mL de ácido acético glacial e agitou-se por 15 min. em temperatura ambiente. Filtrou-se a mistura e colocou-se o bagaço num frasco. Ao filtrado adicionou-se 40,00 mL de anidrido acético, agitou-se e retornou-se o filtrado ao frasco inicial com o bagaço. A solução foi agitada por mais 30 min. e deixada em repouso. Após 24 horas adicionou-se água destilada ao meio reacional até que não houvesse mais a formação de precipitado. Filtrou-se a mistura a vácuo lavando com água destilada até a neutralização. O material foi seco em estufa por 90 min. a 105° C.

II.2.2- Determinação do grau de substituição [19]

Adicionou-se 5,00 mL de hidróxido de sódio 0,25 mol.L^{-1} e 5 mL de etanol a 0,100 g de acetato e deixou-se a mistura em repouso. Após 24 horas adicionou-se 10,00 mL de ácido clorídrico 0,25 mol.L^{-1} e deixou-se em repouso por mais 30 minutos, em seguida a solução foi titulada com hidróxido de sódio padronizado com biftalato de potássio, utilizando-se o indicador fenolftaleína. Este procedimento foi repetido por 3 vezes.

II.2.3- FTIR

Foram feitas pastilhas do acetato de celulose com KBr na proporção de 1/100 m/m. Os experimentos foram realizados em um aparelho Perkin Elmer-Spectrum 1000. Foram feitas 32 varreduras na resolução de 4 cm^{-1}.

II.2.4- Determinação da massa molecular média viscosimétrica.

Colocou-se 8,00 mL da mistura solvente, diclorometano/etanol 8/2 v/v [39], no bulbo do viscosímetro de Ostwald (figura 11) que foi mergulhado e fixado em uma cuba de vidro, com água, acoplada a um banho termostatizado na temperatura de 25°C (figura 12). Após 5 min. de repouso (tempo suficiente para que o sistema entre em equilíbrio com a temperatura do banho), utilizando um pipetador de borracha, elevou-se o nível do sistema solvente até a marca superior do capilar e marcou-se o tempo de escoamento até a segunda marca. Foram feitas 5 medidas do tempo de escoamento do solvente. As concentrações das soluções de acetato de celulose no sistema solvente diclorometano/etanol (8/2 v/v) foram de 0,5 a 2 g/L

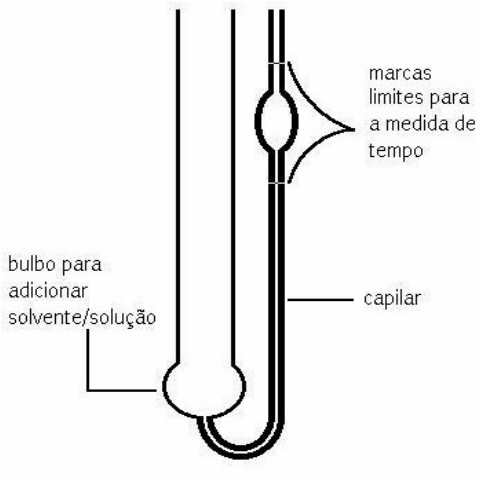


Figura 11: Esquema do viscosímetro de Ostwald

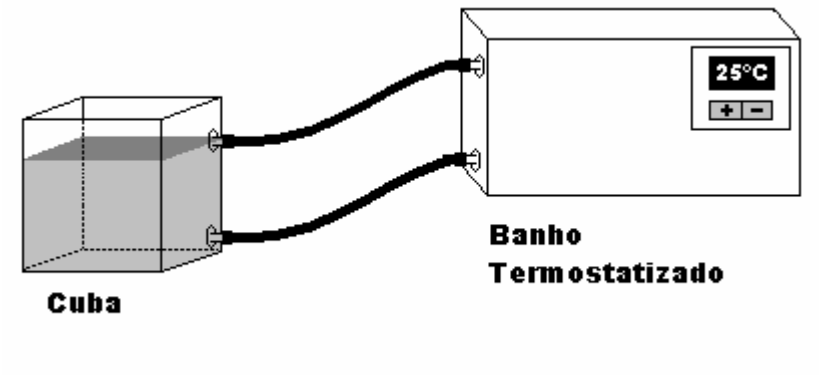


Figura 12: Esquema da aparelhagem montada para as medidas de viscosidade

II.3- Produção e caracterização das membranas

II.3.1- Produção de membranas de acetato de celulose e de blendas AC/PS

Preparou-se uma solução na concentração 6% m/m de acetato de celulose em diclorometano. A solução foi agitada por aproximadamente 24 horas e espalhada em uma placa de vidro, previamente limpa com o próprio solvente, utilizando-se um espalhador fixo com abertura de 200 μm. As membranas de blendas foram preparadas utilizando o poliestireno de copos plásticos da marca Zanatta seguindo o mesmo procedimento, obedecendo à proporção 10%, 30%, 50% e 90% de PS. Foram feitos espalhamentos sucessivos para que fosse possível obter membranas com várias espessuras. Depois da evaporação do solvente, 90 s, a placa foi mergulhada em um banho de água destilada à temperatura ambiente até que a membrana se destacasse.

Também foram preparadas membranas nas concentrações de 8 e 12% com um único espalhamento. O procedimento é o mesmo descrito anteriormente, com exceção para a membrana 12%, em que a solução foi agitada por 72 horas, abertura utilizada foi de 300 μm e o tempo de evaporação do solvente foi de 150 s.

II.3.2- FTIR das membranas

As amostras na forma de membrana foram colocadas em um suporte para realização dos experimentos, que foram feitos em um aparelho Perkin Elmer- Spectrum 1000. Foram feitas 32 varreduras na resolução de 4 cm^{-1}.

II.3.3- DSC das membranas

Inicialmente os experimentos foram realizados em um equipamento DSC-SP Rheometric Scientific. Durante o estágio em Caxias do Sul foram feitos novos experimentos e algumas medidas feitas anteriormente foram repetidas. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Caracterização de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, utilizando um equipamento modelo DSC-50 da Shimadzu. A velocidade de aquecimento e resfriamento utilizada foi 10 °C.min^{-1} em atmosfera de nitrogênio a 50 cm^{3}.min^{-1}.

II.3.4- TGA das membranas

A análise de perda de massa com a temperatura foi feita em um equipamento modelo TGA-50 da Shimadzu. A amostra foi aquecida até 600°C na velocidade de aquecimento de 10°C.min^{-1}, sob atmosfera de nitrogênio a 50 cm^{3}.min^{-1}. Este experimento foi realizado no Laboratório de Caracterização de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.

II.3.5- MEV

As amostras foram primeiramente metalizadas com ouro em um metalizador Bal-Tec SCD-050. A morfologia da superfície e secção transversal das membranas foram avaliadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JSM 6060, da Jeol operando a 10 kV. Este experimento foi realizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS em Porto Alegre-RS.

II.3.6- Medidas de difusão de água [18]

Uma amostra de membrana foi pesada e colocada dentro de um tubo de vidro em contato direto com água. O sistema foi colocado em um banho termostatizado a 25 ºC. As membranas foram periodicamente pesadas até que se atingisse a condição de saturação. O esquema do sistema montado para as medidas é mostrado na figura 13.

Figura 13: Sistema utilizado para medidas de difusão de água

II.3.7- Difusão de íons através das membranas [40]

A figura 14 mostra o sistema utilizado para o experimento. Em um dos lados do sistema foi adicionada uma solução de KCl na concentração de 10^{-3} mol.L^{-1}, e do outro lado água deionizada. A membrana é acoplada entre os dois compartimentos. A passagem de íons através da membrana foi medida por condutividade.

A área da membrana foi de 9,62 cm^2 e o volume dos compartimentos 150 cm^3. A espessura das membranas 8% e 12% foram 30µm e 50 µm respectivamente.

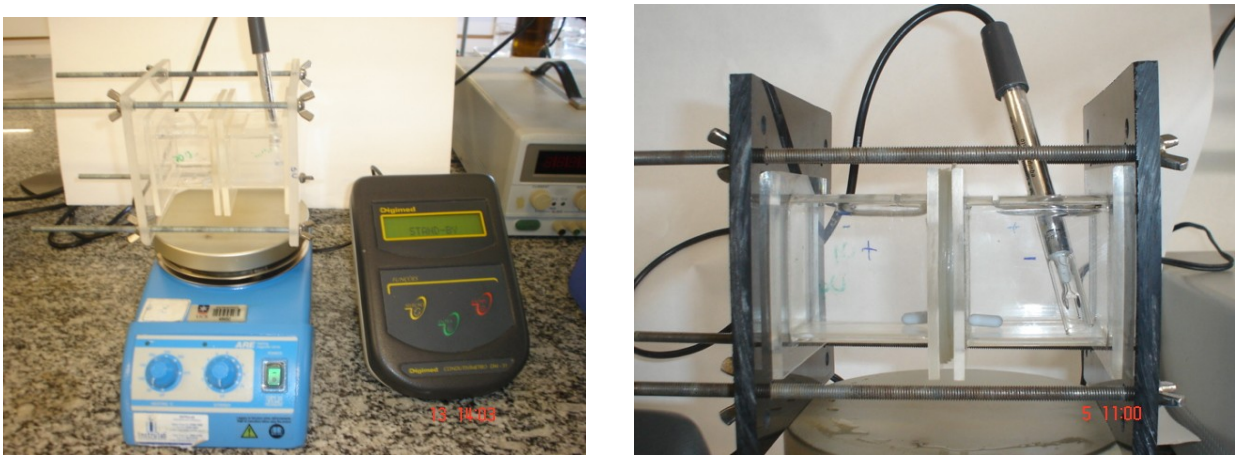


Figura 14: Sistema utilizado para medidas de difusão de íons

II.3.8- Fluxo de água e rejeição a PEG

Os experimentos de fluxo de água foram realizados conforme esquema da Figura 15. Nesse sistema a água deionizada armazenada no tanque de um banho, marca ULTRAGEL, sofre controle de temperatura e homogeneização. O fluido transportado pela bomba passa por um divisor de fluxo, para auxiliar no controle de fluxo de água, logo parte do fluxo retorna para o tanque. A outra parte do fluxo entra no sistema de permeação, onde parte passa pela membrana (permeado), e a outra parte (não permeado) retorna ao tanque.

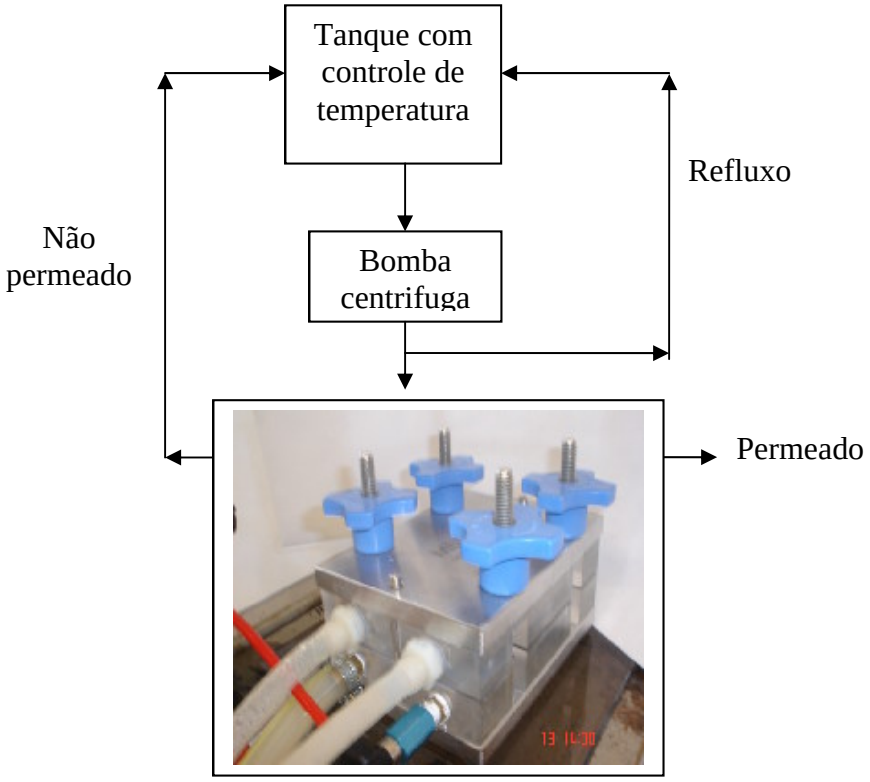


Figura 15: Esquema do sistema utilizado para fluxo de água

No esquema da figura 16 é apresentado o sistema utilizado nos ensaios de rejeição de PEG. O tanque com a solução de PEG possui uma capacidade de 5L; uma bomba transporta o fluido do tanque para o sistema com a membrana. Foi necessária a utilização de um sistema refluxo, onde parte da solução de PEG retorna ao tanque. A análise de PEG foi feita com soluções na concentração de 1% p/v com PEG de pesos moleculares de 45 kDa e 80 kDa. A área da membrana foi de 12,5 cm^2. Durante os testes de rejeição, o teor de soluto no permeado foi determinado por medidas de índice de refração.

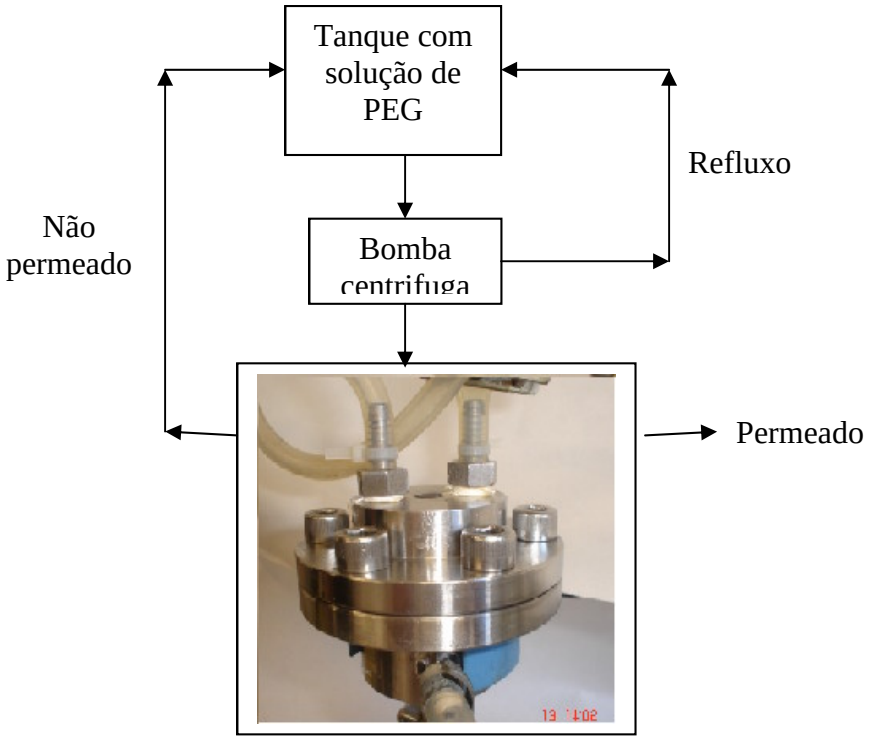


Figura 16: Esquema do sistema utilizado para medidas de rejeição ao PEG

Capítulo III. Resultados e discussão

III.1- Purificação e caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

A figura 17 mostra os espectros de FTIR do bagaço de cana antes e depois da purificação e na tabela 2 encontram-se as atribuições dos espectros

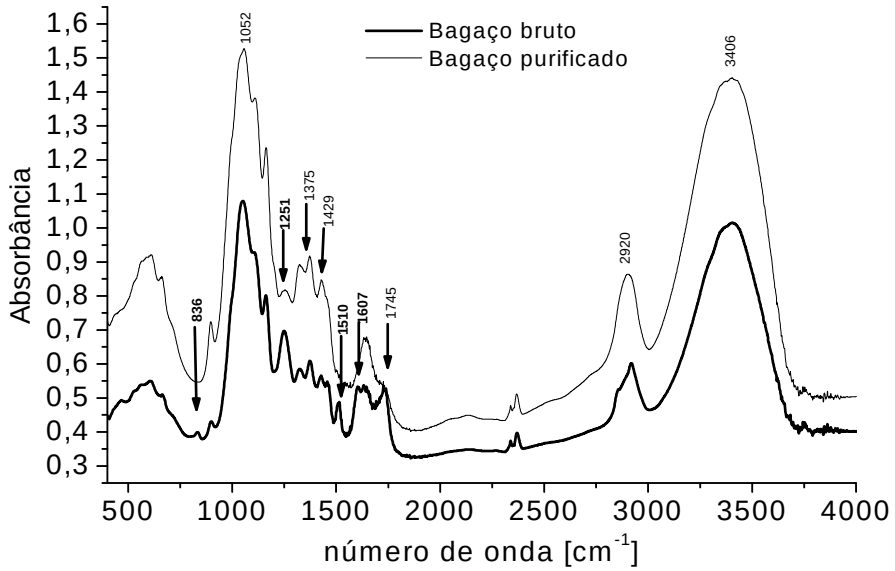


Figura 17: FTIR do bagaço antes e depois da purificação

Tabela 2: Atribuições das bandas dos espectros de FTIR para o bagaço antes e depois da purificação [12,41]

Posição das bandas (cm^{-1})	**Atribuições**
3406	Estiramento O-H
2920	Estiramento (C-H) de grupos CH_2 e CH_3
1745	Estiramento C=O
1633	Deformação da água
1607	**Estiramento C-C anéis aromáticos**
1510	**Estiramento C-C anéis aromáticos**
1429	Deformação CH_2
1375	Deformação CH
1251	**Estiramento C-O anéis guaiacílicos**
1052	Estiramento C-O
836	**Estiramento C-H anéis aromáticos**

A deslignificação é acompanhada pela redução das bandas características da lignina. Ocorre uma redução na intensidade das bandas 1607, 1510, 1251, 836 cm^{-1}, que são atribuídas à lignina. Além disso, a determinação dos constituintes do bagaço mostrou que antes da purificação o bagaço possui 23,9% de lignina e depois da purificação esta quantidade diminui para 3,84% [7]. Com relação à quantidade de celulose, o bagaço bruto possui 47,63% e depois da purificação 75,24%. Desse modo pode-se dizer que o processo de purificação utilizado é eficiente, uma vez que reduz a lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar.

III.2- Produção e caracterização do acetato de celulose

III.2.1- FTIR

A figura 18 apresenta o mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose

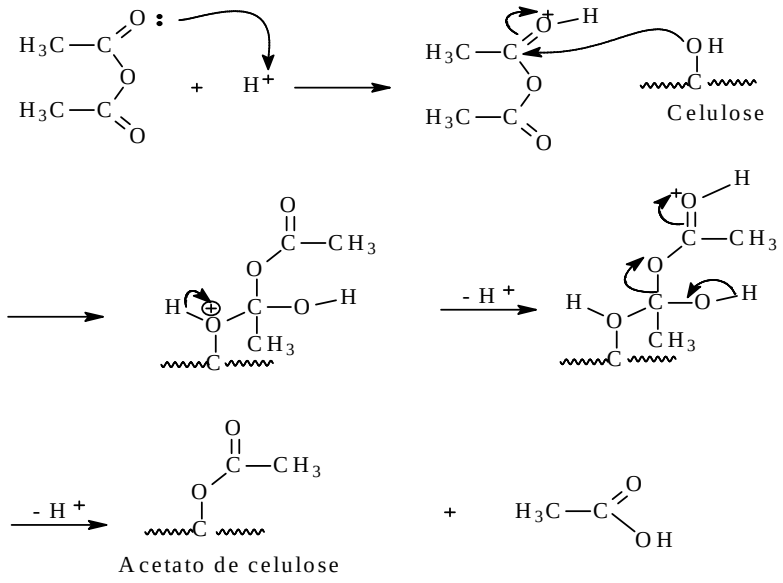


Figura 18: Mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose

A figura 19 mostra um espectro típico de FTIR do acetato de celulose produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar

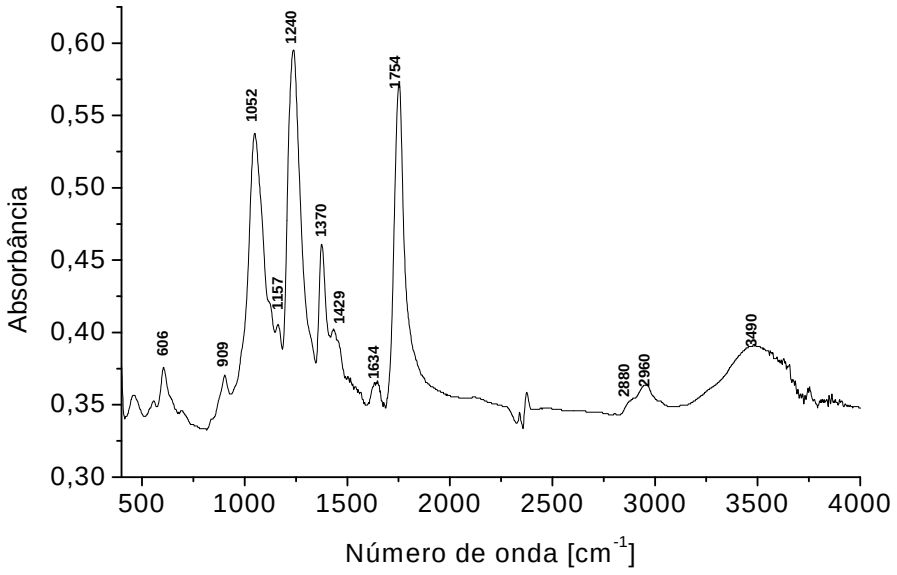


Figura 19: Espectro típico de FTIR do acetato de celulose produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar

O aparecimento da banda em 1754 cm^{-1}(estiramento carbonila de éster) e a diminuição da banda em 3490 cm^{-1}(estiramento OH celulósico) caracterizam o material como um acetato de celulose. A tabela 3 apresenta as atribuições das principais bandas no espectro de FTIR do acetato de celulose.

Tabela 3: Atribuições das principais bandas no FTIR do acetato de celulose [42]

Posição das bandas (cm^{-1})	**Atribuições**
3490	Estiramento O-H celulósico
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
606	C-O dos grupos acetilas

III.2.2- Determinação do grau de substituição do acetato de celulose

O grau de substituição (GS) foi determinado por uma reação de saponificação cuja representação do mecanismo da reação está descrita na figura 19:

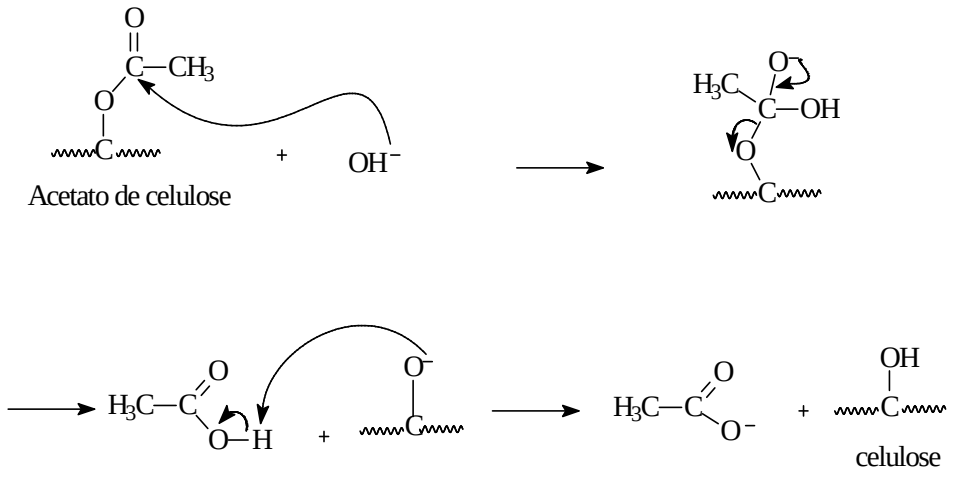


Figura 20: Representação do mecanismo de saponificação do acetato de celulose

Para o cálculo do grau de substituição utilizou-se a equação 1:

$$\%GA = \frac{[(Vb_i + Vb_t)\mu_b - (Va \cdot \mu_a)]M \cdot 100}{m_{ac}} \qquad \textbf{(equação 1)}$$

Em que:

%GA = porcentagem de grupos acetila

Vb_i = volume de hidróxido de sódio adicionado

Vb_t = Volume de hidróxido de sódio obtido na titulação

μb = molaridade do hidróxido de sódio

V_a = volume de ácido clorídrico adicionado

μ_a = molaridade do ácido clorídrico

M = massa molar dos grupos acetila

m_{ac} = massa de acetato utilizada

Os valores utilizados nos termos da equação são dados abaixo:

$V_a = 9{,}9976 \times 10^{-3}$

$Vb_i = 5{,}00 \times 10^{-3}$ L

$\mu_a = 0{,}2521$ mol. L^{-1}

$\mu_b = 0{,}2555$ mol .L^{-1} para

M = 43 g .mol^{-1}

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos para a determinação do G.S.

Tabela 4: Volumes de NaOH utilizados na titulação do acetato de celulose e porcentagem de Grupos Acetila (%GA)

	Massa (g)	**Volume de NaOH (mL)**	**% de grupos acetila (GA)**
Triacetato de celulose	0,1045	8,9	42,40
	0,1046	8,9	42,36
	0,1093	8,9	40,54
Média →			41,76 ± 0,87

Segundo Puleo et al [19] um triacetato tem 43,5% de grupos acetila o que corresponde a um grau de substituição de 2,88. O valor médio calculado para %GA do acetato de celulose produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar, foi 41,76 % .Através de uma regra de três

simples o grau de substituição encontrado foi de 2,76 ± 0,06 o que caracteriza o material produzido como um triacetato de celulose.

III.2.3- Determinação da massa molecular viscosimétrica do acetato de celulose

A massa molecular do material foi determinada por viscosimetria. A viscosidade intrínseca está diretamente relacionada com a massa molecular de modo que quanto maior a viscosidade maior será a massa molecular. A relação é dada pela equação 2:

$$[\eta] = K\left(\overline{M}_v\right)^a \qquad \textbf{(equação 2)}$$

Em que :

$[\eta]$ é a viscosidade intrínseca

M é a massa molecular

K e a são constantes para um par polímero-solvente em particular a uma dada temperatura [43].

A partir dos tempos de escoamento do solvente e da solução pode-se calcular a viscosidade relativa da solução, pela equação 3, que é a viscosidade em relação ao solvente puro.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \qquad \textbf{(equação 3)}$$

Em que: t é tempo de escoamento da solução e t_0 é o tempo de escoamento do solvente

A viscosidade intrínseca foi determinada pela equação de Kraemer [43] (equação 4) e encontrou-se o valor de 105,36 $g.mL^{-1}$

$$\ln\frac{\eta_r}{C} = [\eta] + K''[\eta]^2 C \qquad \textbf{(equação 4)}$$

Pela equação 2 determinou-se então a massa molecular média viscosimétrica do acetato de celulose sendo 48.000 g.mol^{-1}. As constantes do sistema solvente utilizado são K=13,9 x 10^{-3} mL.g^{-1} e a=0,834 [39].

A massa molecular do poliestireno empregado na produção das blendas foi determinada da mesma maneira descrita para o acetato de celulose. O solvente utilizado foi o tolueno e as constantes são K=3,8 x 10^{-5} e a=0,630 e a massa molecular encontrada foi de 96.398 g.mol^{-1} [17].

III.3- Estudo de miscibilidade das membranas AC/PS

As membranas utilizadas para este estudo foram as produzidas em distintas espessuras por espalhamentos sucessivos.

III.3.1- FTIR

A figura 21 mostra os espectros típicos de FTIR para as blendas em distintas composições de PS a espessura de 10 µm. As atribuições das bandas são apresentadas na tabela 5.

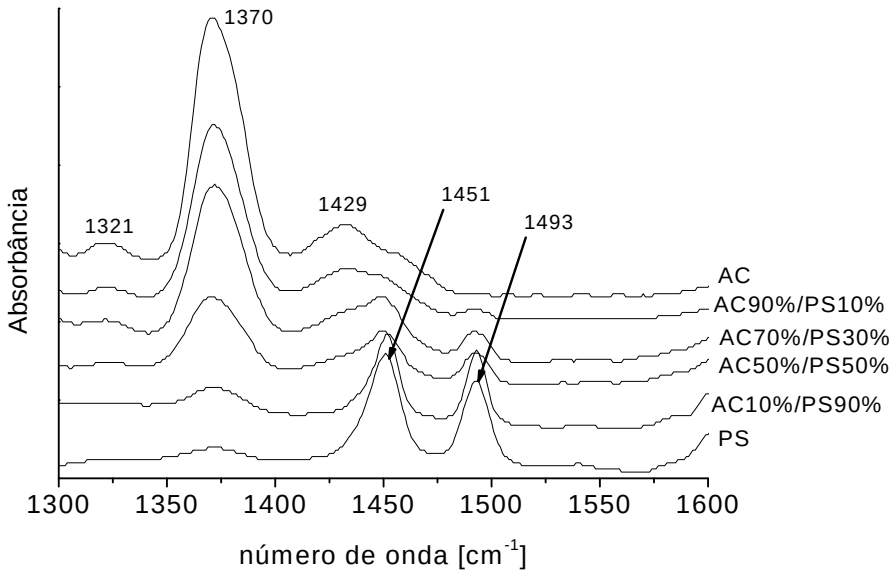


Figura 21: Espectro típico de FTIR para membranas com distintas composições de PS

Tabela 5: Atribuições das principais bandas dos espectros de FTIR das membranas em distintas % PS [42]

Posição das bandas (cm^{-1})	**Atribuições**
1321	Deformação CH_2
1370	Deformação simétrica CH_3
1429	Deformação assimétrica CH_2
1451	Estiramento C-H do anel no plano
1493	Estiramento C-C do anel no plano

A região de 1300 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} foi escolhida, pois é onde as mudanças morfológicas podem ser observadas. Uma importante mudança é observada na banda em 1429 cm^{-1},que é atribuída à vibração de deformação do grupo CH_2 e está associada com os grupos vizinhos do carbono-6, como por exemplo, a formação ou ruptura de ligações hidrogênio envolvendo o oxigênio-6. Em trabalho anterior [34], onde avaliou-se somente a blenda com proporção de 50% de PS, está banda praticamente não aparece. O resultado foi atribuído ao fato de que o PS modifica a região de cristalinidade do acetato de celulose, indicando assim regiões de miscibilidade nas blendas. Esta miscibilidade pode ser explicada por alterações nas forças de Van der Walls presentes. No presente caso, foram avaliadas blendas com distintas composições de PS e a banda em 1429 cm^{-1}, praticamente não aparece já na proporção de 30% de PS. Assim este resultado confirma a existência de regiões de miscibilidade das blendas e evidenciam a composição de 30% como um limite a partir do qual poderá ocorrer uma inversão entre matriz e fase dispersa.

III.3.2- DSC

A figura 22 mostra o termograma típico de DSC para as membranas com distintas composições de PS com espessura de 40 um.

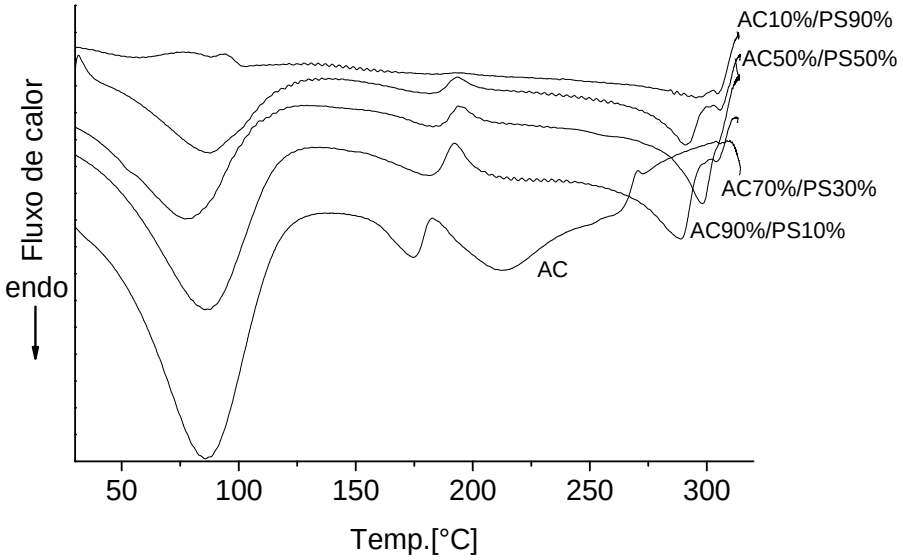


Figura 22: Termograma típico de DSC, na primeira varredura, para membranas com distintas composições de PS

Com relação à temperatura de fusão observa-se que há um aumento de cerca de 50 ^{o}C com a adição de poliestireno. Este fenômeno é atribuído a um efeito plastificante do PS implicando em aumento na mobilidade das cadeias de macromoléculas, conduzindo a um arranjo cristalino mais perfeito. De acordo com a figura 23 este efeito é aproximadamente constante a partir da adição da composição da blenda que contém 10% de poliestireno.

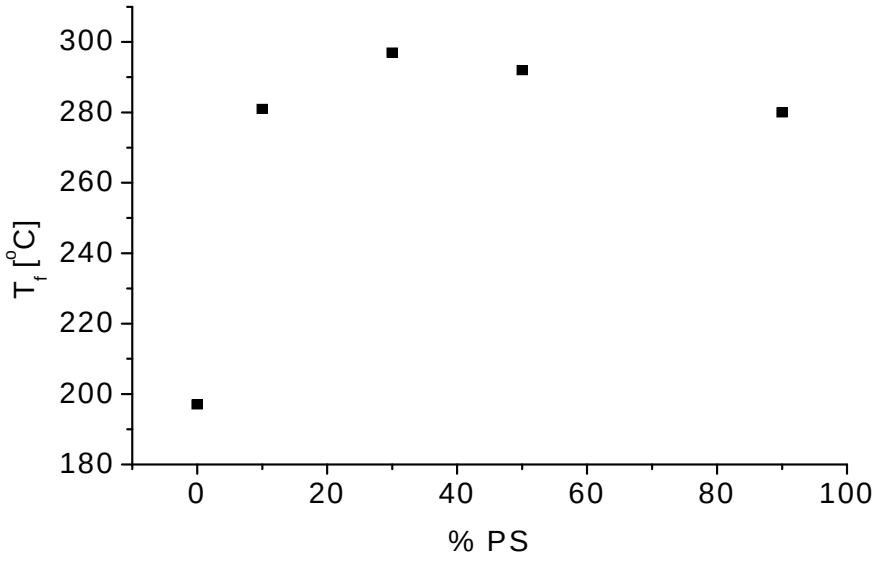


Figura 23: Temperatura de fusão versus %PS

Analisando a figura 24, que apresenta o gráfico de entalpia de fusão verdadeira (ΔH_m) (entalpia de fusão – entalpia de cristalização) observa-se que o efeito do PS atinge um máximo na composição de 30%. Estes resultados confirmam aqueles apontados pela técnica de FTIR sobre a existência de microrregiões de miscibilidade nas blendas e também evidenciam uma região de transição.

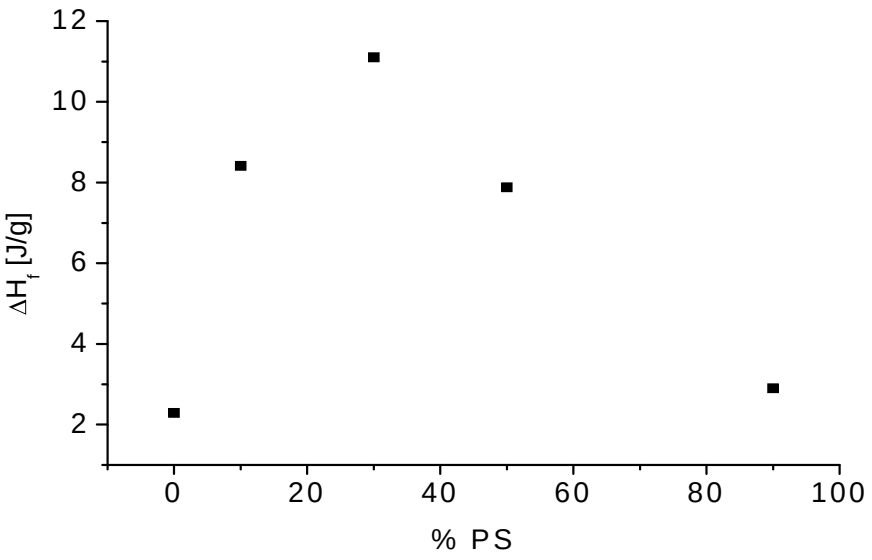


Figura 24: Entalpia de fusão versus %PS

A figura 25 apresenta o DSC segunda varredura para as membranas com distintas composições de PS com espessura de 40 um.

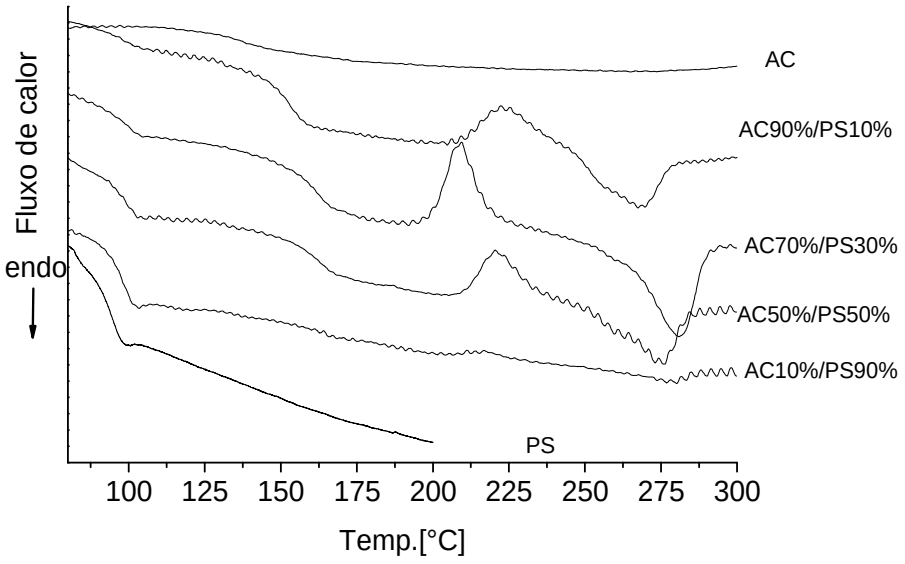


Figura 25: Termograma típico de DSC, na segunda varredura, para membranas com distintas composições de PS

No termograma de segunda varredura é possível observar novamente a endoterma de fusão e a exoterma de cristalização indicando que o material foi capaz de cristalizar novamente durante o experimento de DSC. Pode-se observar ainda que os materiais são completamente amorfos, uma vez que as entalpias são quase equivalentes. Com relação à transição vítrea dos materiais (Tg), estes apresentam duas Tgs. No entanto, é necessário chamar a atenção para o deslocamento da temperatura da Tg do acetato de celulose para maiores temperaturas com a adição do poliestireno, evidenciando a misciblidade parcial das blendas. Assim, mesmo que as blendas parcialmente miscíveis apresentem uma Tg intermediária à dos materiais isolados [37], neste caso a mudança da Tg das blendas para maiores temperaturas indica a existência de interações, em curta extensão, entre os polímeros. Estas interações ocorrem em nível molecular e também indicam a existência de regiões de miscibilidade.

III.3.3- TGA

A figura 26 apresenta as curvas de perda de massa com a temperatura das membranas com distintas composições de PS.

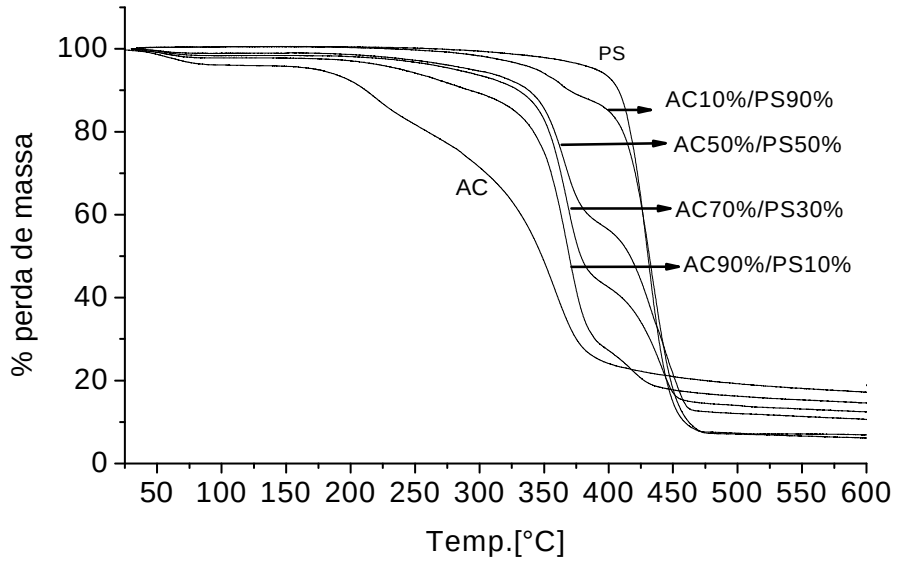


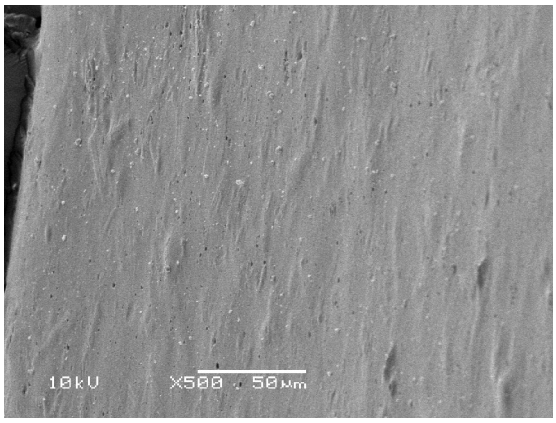
Figura 26: Termograma típico de TGA para as membranas com distintas composições de PS

Para a membrana de acetato de celulose, observa-se uma perda de massa entre 180°C e 240°C que é atribuída à condensação de grupos acetoxi. Uma outra perda de massa ocorre entre 300°C e 400°C devido à ruptura das cadeias [15,44]. A curva de perda de massa do poliestireno apresenta uma perda de massa entre 370°C e 480°C, devido à ruptura das cadeias [15]. Para as blendas nota-se que na faixa de temperatura de até 300°C não existe perda de massa considerável, isto confirma que as endotermas presentes na primeira varredura de DSC podem realmente ser atribuídas a fenômenos de fusão.

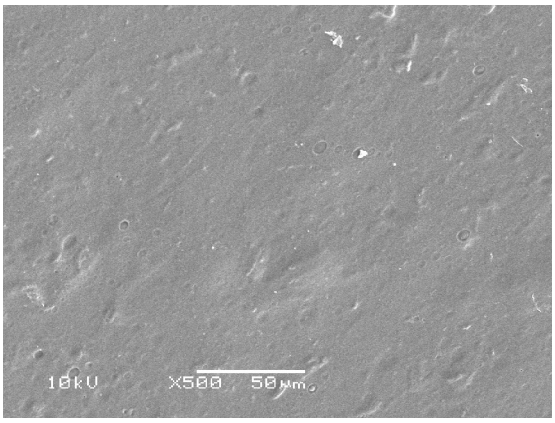
III.3.4- MEV

A figura 27 apresenta a morfologia da superfície da membrana de acetato de celulose e das blendas. As superfícies das blendas e da membrana de AC puro são visualmente similares, com exceção à blenda 70/30. Para a blenda 90/10 e 50/50 observa-se uma fase quase contínua, enquanto para a blenda 70/30 existe a presença de estruturas como bolhas dispersas na matriz.

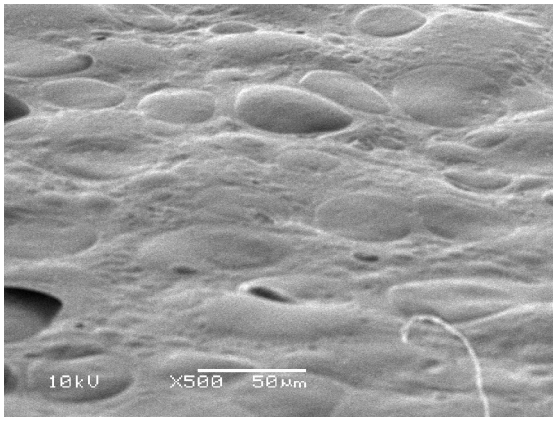
Como este fenômeno acontece apenas na blenda 70/30, esta pode ser uma possível transição de fases. Esta transição está relacionada com uma reestruturação da blenda polimérica, que resulta em uma separação de domínios com tamanhos diferentes.



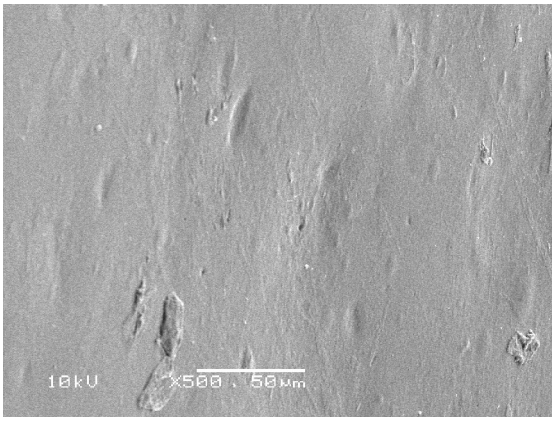
AC



AC90%/PS10%



AC70%/PS30%



AC50%/PS50%

Figura 27: Micrografias das superfícies das membranas de AC e blendas AC90%/PS10%, AC70%/PS30%, AC50%/PS50%. Escala 50 µm

III.3.5- Medidas de difusão de água

Este experimento funciona como uma espécie de sensor da morfologia das membranas. A figura 28 apresenta gráficos típicos de cinética de sorção para as membranas produzidas em distintas espessuras.

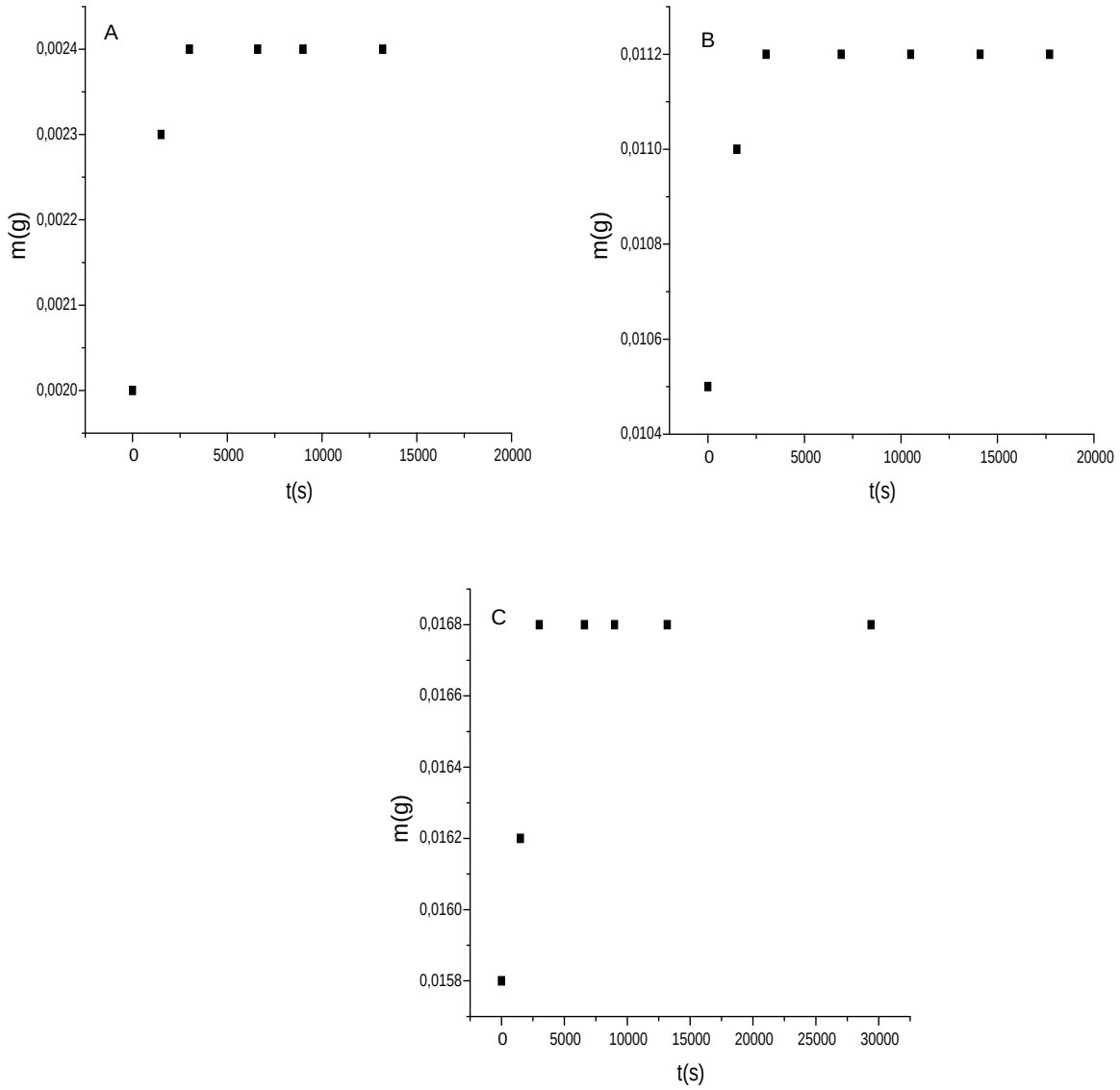


Figura 28: Curvas típicas de cinética de sorção para blendas AC50%/PS50% (A:L=10µm, B:L=40µm, C:L=80µm)

Os gráficos da figura 28 apresentam uma região onde a massa de água absorvida pela membrana varia com o tempo, até atingir uma região onde a membrana está saturada. Nesta região encontra-se a massa de equilíbrio que será utilizada para a construção dos gráficos da figura 29. Assim, a figura 29 apresenta as curvas típicas de cinética de sorção reduzida $\Delta m_t/\Delta m_e$ em função da raiz quadrada do tempo para as membranas em distintas espessuras.

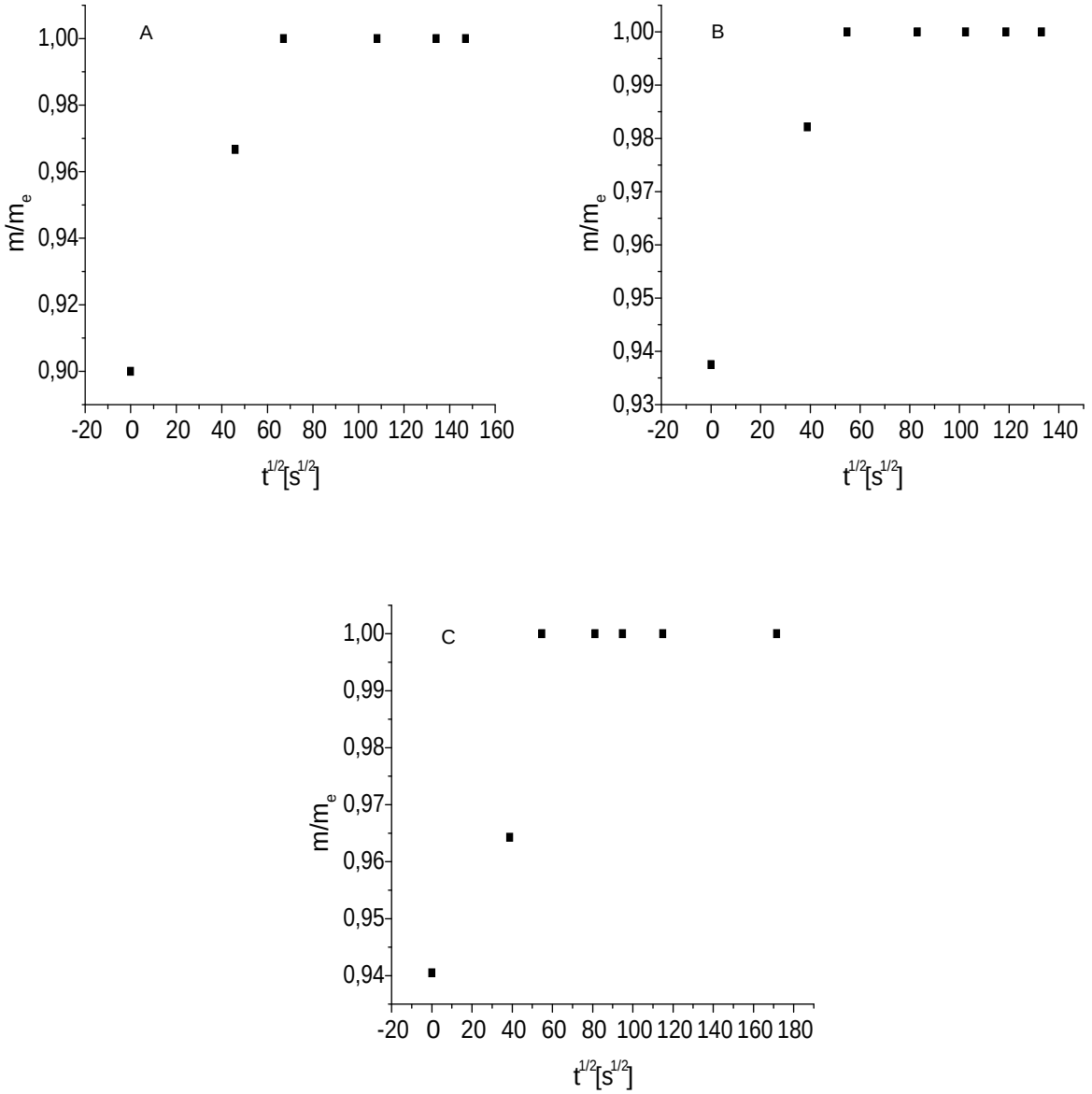


Figura 29: Curvas típicas de m/meq versus t1/2 para blendas AC50%/PS50% (A:L=10µm, B:L=40µm, C:L=80µm)

A figura 29 mostra um comportamento tipicamente Fickiano com um aumento linear da massa sorvida com a raiz quadrada do tempo. O coeficiente angular da parte linear da figura 28 é utilizado para calcular o coeficiente de difusão da água através das membranas utilizando a equação 5:

$$D = \left(\frac{\Delta m_t / m_e}{\Delta t^{1/2}} \right)^2 .l^2 .\pi / 16 \qquad \textbf{(equação 5)}$$

em que: **D** é o coeficiente de difusão médio, **t** é o tempo e **l** é a espessura da membrana [45].

Os coeficientes de difusão obtidos foram plotados em função da composição de PS como mostra a figura 30.

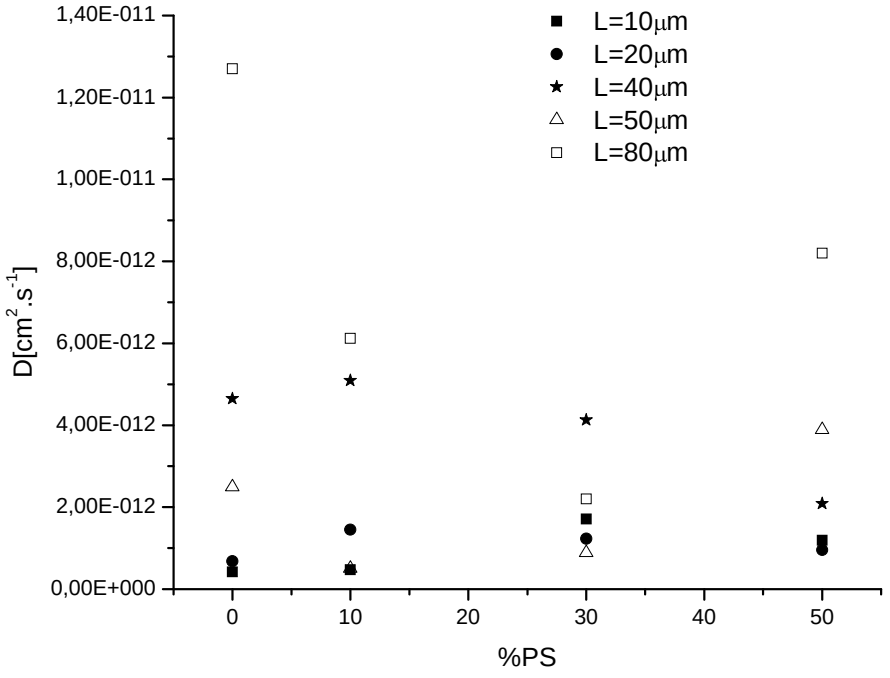


Figura 30: Coeficiente de difusão versus %PS

Pode-se observar na figura 30 que há uma transição que ocorre na composição de 30% de PS e uma mudança na concavidade das curvas a partir da espessura de 40μm, tendo uma concavidade voltada para baixo até o limite de 40μm e para cima em altas espessuras.

Cabe ainda uma discussão a respeito dos valores dos coeficientes de difusão obtidos que são da ordem de 10^{-12} $cm^2 \cdot s^{-1}$ nas membranas das blendas e 10^{-11} $cm^2.s^{-1}$ nas membranas de acetato de celulose puro, dependendo da composição da blenda. Este último valor contradiz o valor da ordem de 10^{-8} $cm^2.s^{-1}$ encontrado na literatura [46]. De acordo com Perrin et al. [46] as diferenças de valores devem ser creditadas a um transporte, neste caso, da água preferencialmente na forma de clusters, devido à forma como as membranas foram produzidas.

Quando a espessura dos filmes das blendas é utilizada como um parâmetro de estudo observa-se que o coeficiente de difusão varia com a mesma e novamente verifica-se uma transição que ocorre para uma espessura de 40 μm como mostra a figura 31.

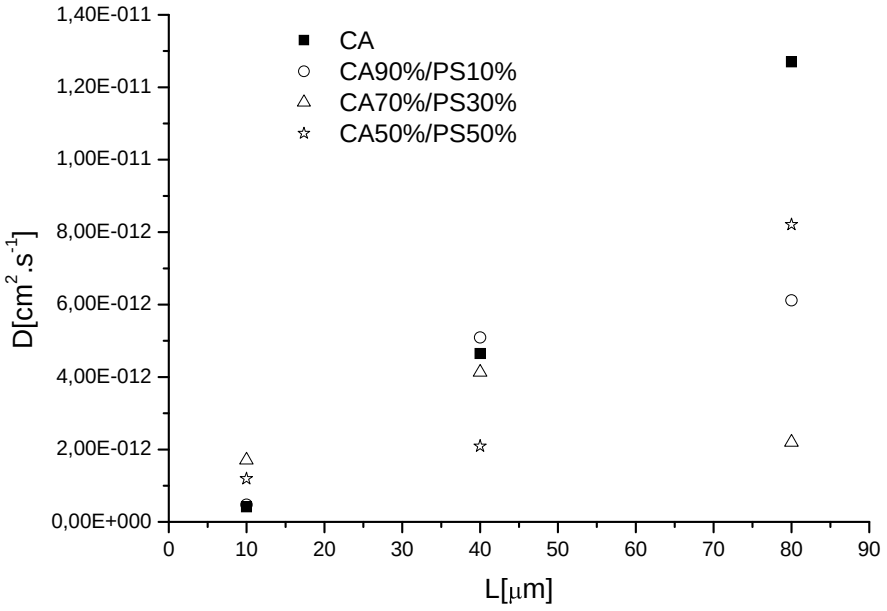


Figura 31: Coeficiente de difusão versus espessura para membranas de AC e blendas

De acordo com Perrin et al. a variação no coeficiente de difusão com espessura pode ser entendida considerando que, em polímeros vítreos como o acetato de celulose, o stress gerado pela preparação da membrana provoca certa organização resultando em um material com diferentes propriedades. O filme pode permanecer em um estado metaestável no experimento de sorção devido à mobilidade de pequenas cadeias presentes no acetato de celulose. Além disto, um outro polímero vítreo é utilizado, o poliestireno, contribuindo assim para reforçar esta hipótese. Os resultados então sugerem que a estrutura física das membranas é dependente da espessura das mesmas.

III.4- Caracterização para aplicação

As membranas utilizadas nesta parte do trabalho são aquelas produzidas por espalhamento único nas concentrações de 8 e 12%.

III.4.1- Análises térmicas: DSC e TGA

A figura 32 apresenta as curvas de TGA para as membranas nas concentrações de 8 e 12 % m/m com distintas %PS.

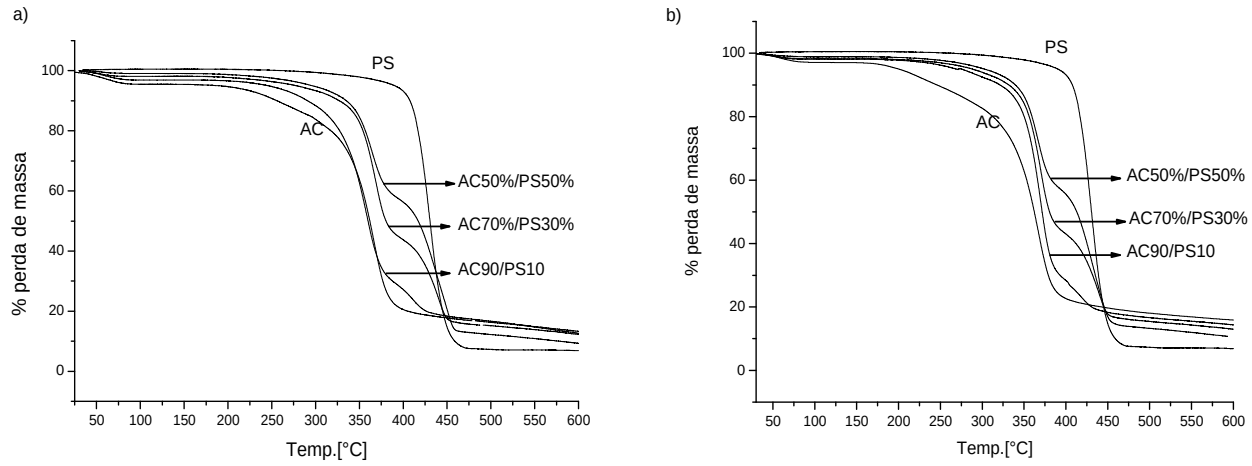


Figura 32: Termograma típico de TGA para as membranas com distintas %PS e concentrações dos polímeros a) membranas 8% e b) membranas 12%

Analisando a figura 32 nota-se que as membranas produzidas em distintas concentrações de polímero, apresentam basicamente a mesma estabilidade térmica. Observa-se uma perda de massa, para os materiais entre 300°C e 400°C, que é atribuída à degradação do acetato de celulose [15,44]. Para as blendas ainda é observada uma outra perda de massa entre 380 °C e 450 °C que é atribuída à ruptura das cadeias do poliestireno [15].

A figura 33 apresenta os termogramas de DSC, na primeira varredura, para as membranas nas concentrações de 8 e 12 % m/m com distintas %PS.

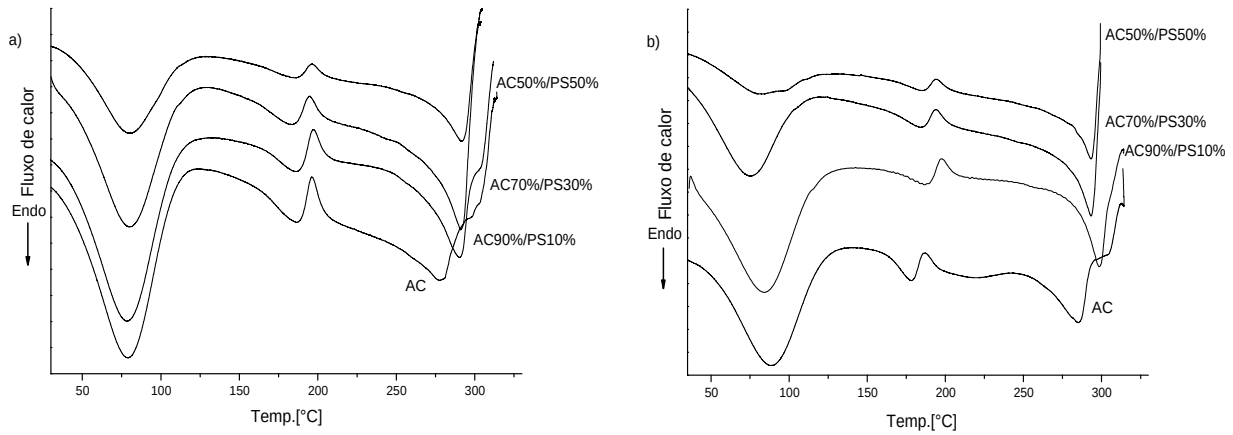


Figura 33: Termograma típico de DSC, na primeira varredura, para membranas com distintas %PS e concentrações dos polímeros a) membranas 8% e b) membranas 12%

A figura 33 mostra que as membranas produzidas com distintas concentrações da solução apresentam mudanças com adição de poliestireno, assim como observado anteriormente para as membranas 6% já discutidas na seção III.3.2.

III.4.2- Difusão de íons através da membrana

Todas as membranas foram avaliadas quanto a sua performance em experimentos de difusão de íons por diálise. A concentração de eletrólito que atravessa a membrana foi obtida por uma curva de calibração da solução de KCl. A partir da inclinação de uma curva de concentração versus tempo, e o volume dos compartimentos, pode-se calcular o fluxo através da membrana (J) e então o coeficiente de permeabilidade (P) pela equação 6 [40].

$$P = \frac{J}{\Delta C} \qquad \textbf{(equação 6)}$$

Em que: **ΔC** é a diferença de concentração de eletrólito entre os dois compartimentos.

O coeficiente de difusão do eletrólito (D) é então determinado pela equação 7:

$$D = P \times d \qquad \textbf{(equação 7)}$$

Em que: d é a espessura da membrana

As tabelas 6 e 7 mostram os valores de fluxo, coeficiente de permeabilidade e coeficiente de difusão, calculados para as membranas com distintas proporções de poliestireno na concentração de 8 e 12%, respectivamente.

Tabela 6: Parâmetros de caracterização calculados para as membranas com distintas proporções de poliestireno na concentração de 8%

% PS	J(mol.L^{-1}.s^{-1}.cm^{-3})	P(cm.s^{-1})	D(cm^{2}.s^{-1})
0	5,5x 10^{-9}	5,71x10^{-7}	1,71x10^{-9}
10	8,79x 10^{-9}	9,14x 10^{-7}	2,74x10^{-9}
30	7,53x 10^{-9}	7,83x 10^{-7}	2,35x 10^{-9}
50	3,23x 10^{-8}	3,36x 10^{-6}	1,01x 10^{-8}

Tabela 7: Parâmetros de caracterização calculados para as membranas com distintas proporções de poliestireno na concentração de 12%

% PS	J(mol.L^{-1}.s^{-1}.cm^{-3})	P(cm.s^{-1})	D(cm^{2}.s^{-1})
0	7,51x 10^{-8}	7,8x 10^{-6}	3,12x10 $^{-8}$
10	5,82x 10^{-9}	6,05x 10^{-7}	2,42x 10^{-9}
30	3,96x 10^{-9}	4,11x 10^{-7}	1,65x 10^{-9}
50	4,84x 10^{-9}	5,03x 10^{-7}	1,51x 10^{-9}

O valor encontrado na literatura para a difusão em membranas de triacetato de celulose é de 8,47 x 10^{-8}cm^{2}.s^{-1} [40]. No geral todas as membranas apresentaram valores menores, porém próximos ao reportado na literatura. Estes resultados mostram que as membranas obtidas a partir de materiais reciclados, bagaço de cana e poliestireno, apresentaram performances comparáveis àquela do material comercial.

III.4.3- Fluxo de água e rejeição a PEG

Todas as membranas foram submetidas a testes de pressão. No entanto a única que resistiu foi a membrana de acetato de celulose puro na concentração de 12 %. Esta membrana se rompe ao atingir uma pressão de 1,5 atm e obteve uma boa performance a 1 atm .

O fluxo de água através desta membrana foi calculado pela equação 8

$$J = \frac{Q}{A \cdot \Delta T} \qquad \textbf{(equação 8)}$$

Onde J= fluxo de água ($L.m^{-2}.h^{-1}$); Q = volume de permeado (L); A = área da membrana (m^2); ΔT = tempo de permeação (h) [28].

Durante 1 hora de operação observou-se uma diminuição do fluxo através da membrana (figura 34). Este decréscimo é atribuído a uma compactação da membrana causada pela pressão durante a operação [28,47]. Esta compactação é observada pelas micrografias da figura 35, que mostram a fratura da membrana antes (A) e depois (B) de ser submetida à pressão.

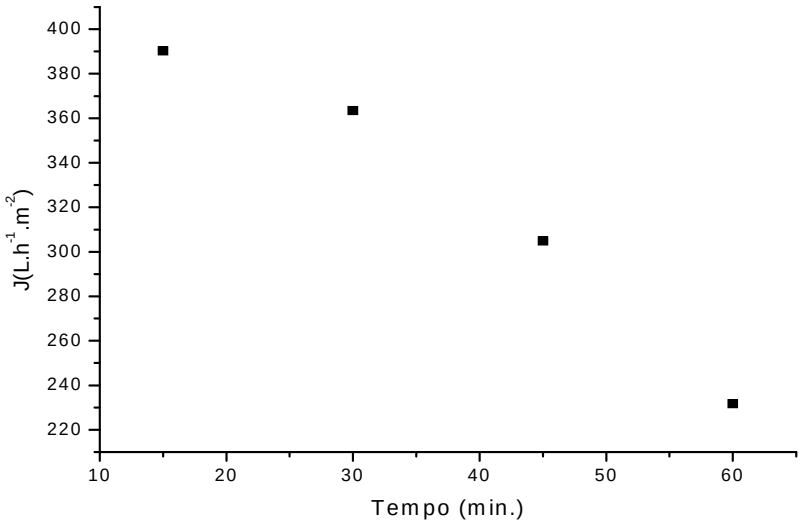
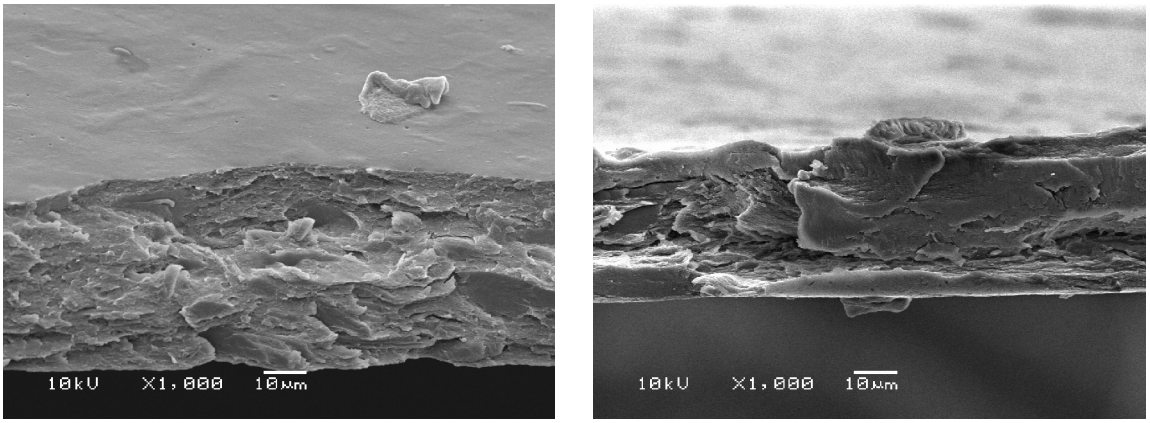


Figura 34: Fluxo de água versus tempo para membrana AC 12%



A B

Figura 35: Micrografias da secção transversal da membrana de AC antes (A) e depois (B) de ser submetida à pressão. Escala 10 µm

No experimento de rejeição ao PEG a concentração da solução permeada foi calculada utilizando uma curva de calibração das soluções utilizadas. A rejeição foi calculada pela equação 9:

$$\%R = 1 - \left(\frac{C_p}{C_0}\right) \times 100 \qquad \textbf{(equação 9)}$$

Onde C_p e C_0 são as concentrações do permeado e da solução inicial, respectivamente [28].

As medidas de rejeição ao PEG, ou seja, o que não passa pela membrana, mostraram que a membrana 12% tem uma rejeição de 15% ao PEG 45 kDa e 27% ao PEG 80 kDa, indicando assim que uma rejeição maior seria alcançada com uma massa molecular maior. Estes resultados preliminares, juntamente com a pressão de operação da membrana, nos permitem apontá-la para avaliação em uma faixa de aplicação que compreende os processos de ultrafiltração ou microfiltração.

Capítulo IV. Conclusões

A partir dos resultados apresentados nesta dissertação pode-se concluir que:

- Foi possível confirmar a existência de regiões de miscibilidade nas blendas produzidas a partir do acetato de celulose, do bagaço de cana-de-açúcar, e poliestireno de copos plásticos descartados. Além disso, foi evidenciada uma transição nas blendas com 30 % de PS, indicando um limite para uma possível inversão de fases entre matriz e fase dispersa.

- Todas as membranas, inclusive as blendas com poliestireno, apresentaram resultados de difusão de íons próximos ao reportado na literatura. Estes resultados demonstram que a membrana produzida a partir de uma fonte renovável, bagaço de cana-de-açúcar, e também as blendas com poliestireno de copos descartados, tem comportamento equivalente àquele encontrado para um material comercial.

- Com relação ao transporte por diferença de pressão a membrana 12% apresentou uma rejeição de 27% ao PEG 80 kDa, na pressão de 1atm. Estes dados preliminares permitem indicar esta membrana para avaliação em uma faixa de aplicação que compreende os processos de ultrafiltração ou microfiltração.

Capítulo V. Propostas para trabalhos futuros

- Avaliação das membranas de acetato de celulose em processos de ultrafiltração.

- Otimizar o processo de produção das membranas quanto a algumas variáveis como por exemplo, o tempo de evaporação do solvente, concentração da solução, espessura e a produção em ambiente controlado (ambiente do solvente). Desse modo pode-se obter membranas com diferentes estruturas para que possam ser testadas em outros processos de separação.

- Realizar as caracterizações para aplicação com membranas produzidas a partir do acetato de celulose comercial e com blendas de acetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar e acetato de celulose comercial

Capítulo VI. Referências bibliográficas

[1] http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa12200602.shtm, acessado em 17 de janeiro de 2007.

[2] C.F.Liu, R.C.Sun, A.P.Zhang and J.L.Ren; Preparation of sugar cane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium, Carbohydrate Polymers, 68 **(2006)** 17-25.

[3] D.Pasquini, M.N.Belgacem, A.Gandini and A.A.S.Curvelo; Surface esterification of cellulose fibers: Characterization by DRIFT and contact angle measurements, Journal of Colloid and Interface Surface, 295 **(2006)** 79-83.

[4] S.Gaméz, J.J.G.Cabriales, J.A.Ramiuréz, G.Garrote, M.Vasquez; Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid, Journal of Food Engineering, 74 **(2006)** 78-88.

[5] M.A.Khan, S.M.Ashraf, V.P.Malhotra; Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin, International Journal of Adhesion on Adhesives, 24 **(2004)** 485-493.

[6] C.F.Liu, R.C.Sun and J.Ye; Structural and thermal characterization of sugar cane bagasse phtalates prepared with ultrasound irradiation, Polymer Degradation and Stability, 91 **(2006)** 280-288.

[7] G.Rodrigues Filho, R.G.V.Português, C.S.Meireles, R.M.N.Assunção and J.G.Vieira; Syntesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose, Carbohydrate Polymers, 67 **(2007)** 182-189.

[8] C.Martín, M.Galbe, C.F.Wahlbom, B.Hahn-Hagerdal, L.J.Jonsson; Ethanol production from enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse using recombinant xylose-utilising *Saccharomyces cerevisiae*, Enzyme and microbial Technology, 31 **(2002)** 274-282.

[9] K.Bilba, M-A.Arsene, A.Ouensanga; Sugarcane bagasse fibre reinforced cement composites. Part I. Influence of the botanical components of bagasse on the setting of bagasse/cement composite, Cement & Concrete Composites, 25 **(2003)** 91-96.

[10] C.Martín, H.B.Klinke, A.B.Thomsen; Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse, Enzyme and Microbial Technology, 40 **(2007)** 426-432.

[11] F.J.F.Talavera, J.A.S.Guzmán, H.G.Richter, R.S.Dueñas, J.R.Quirarte; Effect of production variables on bending properties, water absorption and thickness swelling of bagasse/plastic composites boards, Industrial Crops and Products An International Journal, in press **(2007)**.

[12] R.G.V.Português; Síntese e Caracterização da metilcelulose obtida a partir da metilação heterogênea do bagaço de cana-de-açúcar, Dissertação de Mestrado,UFU, Uberlândia-MG, **(2004).**

[13] H.Steinmeir; Acetate Manufaturing, Process and Technology, Macromolecular .Symposium, 208 (**2004)** 49-60.

[14] K.J.Edgar, C.M.Buchanan, J.S.Debenham, P.A.Rundquist, B.D.Siller, M.C.Shelton, D.Tindall; Advance in cellulose ester performance and application Progress, Polymer Science, 26 **(2001)** 1605- 1688.

[15] G.A.Silva; Compatibilização de blendas de acetato de celulose e poliestireno com viniltriacetoxissilano: comportamento morfológico e biodegradação. Tese de doutorado, UNICAMP **(2002).**

[16] MaxiQuim Assessoria de Mercado Diagnóstico Setorial Ipiranga Petroquímica, Mercado Brasileiro de Transformação de Plástico, Dezembro **2006** .

[17] R.M.N.Assunção, B.Royer, J.S.Oliveira, G.Rodrigues Filho, L.A.C.Motta; Synthesis, characterization and application of the sodium poly(styrenesulfonate) produced from waste

polystyrene cups as an admixture in concrete, Journal of Applied Polymer Science, 96 **(2005)** 1534–1538.

[18] L.R.Brandão, C.S.Meireles, R.M.N.Assunção, G.Rodrigues Filho, Diffusion of water throught poly (styrenesulfonate) membranes produced from the sulfonation of waste PS plastic cups, Polymer Bulletin, 55 **(2005)** 269-275.

[19] A.C.Puleo, D.R.Paul, S.S.Kelley; The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate, Journal of Membrane Science 47 **(1989)** 301-302**.**

[20] J.F.Sassi, H.Chanzy; Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose, Cellulose, 2 **(1995)** 111-127.

[21] H.Sato, Y.Uraki, T.Kishimoto, Y.Sano; New process for producing cellulose acetate from wood in concentrated acetic acid, Cellulose, 10 **(2003)** 397-404.

[22] A.Biswas, B.C.Saha, J.W.Lawton, R.L.Shogren, J.L.Willet; Process for obtain cellulose acetate from agricultural by-products, Carbohydrate polymers, 64 **(2006)** 134-137.

[23] R.L.Shogren, J.W.Lawton; Preparation of water-soluble and water-swellable starch acetates using microwave heating, Carbohydrate polymers, 64 **(2006)** 16-21**.**

[24] T.K.Dey, B.M.Misra; Characteristic properties of a new select polymer for reverse osmosis application, Journal Polymer Mater, 16 **(1999)** 13-21.

[25] K.C.Khulbe, F.Hamad, C.Feng, T.Matsuura, M.Khayetb; Study of the surface of the water treated cellulose acetate membrane by atomic force microscopy, Desalination, 161 **(2004)** 259-262.

[26] Z.Liao, E.Klein, C.K.Poh, Z.Huang, J.Lu, P.A.Hardy, D.Gao; Measurement of hollow fiber membrane transport properties in hemodialyzers, Journal of Membrane Science, 256 **(2005)** 176-183.

[27] F-J.Wang, Y-Y.Yang, X-Z.Zhang, X.Zhu, T-S.Chung, S.Moochhala; Cellulose acetate membranes for transdermal delivery of scopolamine base, Materials Science and Engineering C, 20 **(2002)** 93-100.

[28] G.Arthanareeswaran, P.Thanikaivelan, K.Srinivasn, D.Mohan, M.S.Rajendran; Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive, European Polymer Journal, 40 **(2004)** 2153-2159.

[29] F.S.Paiva; Ultrafiltração do soro de queijo. Dissertação de mestrado,UFU, Uberlândia-MG **(2000).**

[30] M.Mulder, Basic Principles of membranes thechnology, Edition Academic Publishers. Netherlands **(1997)** 2ªedição**.**

[31] G.Rodrigues Filho, S.F.Cruz, D.Pasquini, D.A.Cerqueira, V.S.Prado, R.M.N.Assunção, Water Flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse, Journal of Membrane Science, 177 **(2000)** 225-231.

[32] G.A.Silva, J.Ecklelt, M.C.Gonçalves, B.A.Wolf; Thermodinamics of pseudo-ternary systems as a tool to predict the morphologies of cellulose acetate/polystyrene blends cast from tetrahydrofuran solutions, Polymer, 44 **(2003)** 1075-1080.

[33] P.Meenakshi, S.E.Noorjahan, R.Rajini, U.Venkateswarlu, C.Rose, T.P.Sastry; Mechanical and microstructure studies on the modification of CA film by blending with PS, Bulletin of Materials. Science, 25 **(2002)** 25–29.

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

[35] D.A.Cerqueira, C.S.Meireles, G.Rodrigues Filho; Optimization of Sugarcane Bagasse Cellulose Acetylation, Carbohydrate Polymers, in press **(2007)**.

[36] C.S.Meireles, D.A.Cerqueira, A.P.Castaldi, G.Rodrigues Filho; Otimização do processo de acetilação homogêneo do bagaço de cana-de-açúcar, Anais da 25º Reunião da SBQ, Poços de Caldas-MG **(2002)**.

[37] P.Szabó, E.Epacher, E.Foldes, B.Pukánszky; Miscibility, structure and properties of PP/PIB blends, Materials Science and Engineering A, 383 **(2004)** 307-315.

[38] M.Zeng, Z.Fang, C.Xu; Effect of compatibility on the structure of the microporous membrane prepared by selective dissolution of chitosan/synthetic polymer blend membrane, Journal of Membrane Science, 230 **(2004)** 175-181.

[39] S.Knaus, B.Bauer-Heim; Synthesis and properties of anionic cellulose ethers: influence of functional groups and molecular weight on flowability of concrete, Carbohydrate Polymers, 53 **(2003)** 383-394.

[40] T.Murata, M-S.Lee, A.Tanioka; An application of percolation theory to the electrolyte penetration through porous water-swollen cellulose triacetate membrane, Journal of Colloid and Interface Science, 220 **(1999)** 250-254.

[41] S.F.Cruz; Caracterização do acetato de celulose produzido a partir da acetilação heterogênea do bagaço de cana-de-açúcar, Dissertação de Mestrado, UFU, Uberlândia-MG **(2002).**

[42] J.E.Mark; Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Inc **(1999**).

[43] L.H.Sperling; Introduction to Physical Polymer Science, John Wiley & Sons, Inc., NewYork, **(1992)** 2ª edição.

[44] A.A.Hanna, A.H.Basta, H.El-SAied, I.F.Abadir; Thermal properties of cellulose acetate and its complexes with some transitions metals, Polymer Degradation and Stability, 63 **(1999)** 293-296.

[45] J.Crank, G.S.Park; Diffusion in Polymers, Academic Press, New York, **(1968).**

[46] L.Perrin, Q.T.Nguyen, D.Sacco, P.Lochon; Experimental studies and modeling of sorption and diffusion of water and alcohols in cellulose acetate, Polymer International, 42 **(1997)** 9-16

[47] R.B.Carvalho, C.P.borges, R.Nobrega; Formação de membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para processos de nanofiltração e osmose inversa, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11 **(2001)** 65-75.