

*Dedico este trabalho, com muito carinho,
aos meus pais Antonia e Eduardo, também
ao meu irmão Carlos. Em especial à minha
mãe, pelo incentivo e paciência durante
todos estes anos.*

*Ao meu companheiro de sempre, Daniel, por
toda dedicação e principalmente paciência
nos momentos mais difíceis. Também a toda
sua família.*

Agradecimentos

Ao meu orientador Guimes, pela amizade, confiança e pelas oportunidades proporcionadas ao longo de muitos anos de trabalho em conjunto.

À Rosana pela amizade, trabalhos realizados e pelo apoio nas discussões.

Ao meu amigo Daniel "Cabeça", pela amizade, paciência e por todo apoio sempre.

À Prof.^a Mara Zeni da Universidade de Caxias do Sul, por toda atenção e carinho durante estágio.

Aos professores Capanelli e Bottino da Universidade de Genova-Itália pela atenção durante estágio.

À Simone, Dinorah (in memoriam) e Saulo que se tornaram minha segunda família.

Aos amigos Juliana, Sabrina, Elaine, Leandra, Leandro, Moacir, Fabiana, Alisson, Rodrigo, Lucas, Adriano 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.

Aos novos amigos de Caxias do Sul, por toda atenção e carinho durante meu estágio: Patricia, Tiago, Monica, Jalma, Marcos, Joce, Sonia, Roberta.

Aos amigos de Genova-Italia que me proporcionaram bons momentos: Danila, Gabriela, Flávia, Caroline, Andrea, Fiorenza, Ana, Moreno, Antonio, Silvia, Valeria, Enrico, Laura Malika, Erika.

A todos amigos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa, pela verba PROAP, disponibilização do Portal Periódicos e pela bolsa de Doutorado Sanduíche CAPES BEX 5190-09-6.

Índice

Índice de Figuras.....	i
Lista de símbolos e abreviaturas	iv
Publicações oriundas deste trabalho	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Capítulo I. Introdução	1
I.1-Caroço de manga	2
I.2-Jornal	4
I.3-Fibras lignocelulósicas e seus componentes.....	5
I.3.1–Celulose.....	7
I.3.2-Hemicelulose	11
I.3.3–Lignina	13
I.4-Acetato de celulose	15
I.5-Processos de separação por membranas	18
I.5.1-Classificação das membranas.....	20
I.5.2-Preparo de membranas	22
Capítulo II. Procedimento Experimental	26
II.1- Obtenção e caracterização da matéria-prima.....	27
II.1.1-Lignina Klason	27
II.1.2-Obtenção da holocelulose.....	27
II.1.3-Obtenção da celulose.....	28
II.2-Mercerização e deslignificação da matéria-prima.....	28
II.2.1-Mercerização das fibras do caroço de manga	28
II.2.2-Deslignificação das margens do jornal	29
II.2.3-Estudo dos parâmetros das etapas de deslignificação	29
II.3-Produção do acetato de celulose.....	30
II.3.1-Acetilação homogênea.....	30
II.3.2-Estudo dos parâmetros da reação de acetilação	30
II.4-Characterização da matéria-prima deslignificada e do acetato de celulose.....	30
II.4.1-Espectroscopia no Infravermelho	30
II.4.2-Determinação do grau de substituição	30
II.4.3-Determinação da massa molecular média viscosimétrica.....	31
II.4.4-Calorimetria Exploratória Diferencial.....	33
II.4.5-Análise Termogravimétrica.....	33
II.4.6-Difração de Raio-X	33
II.5-Produção e caracterização das membranas.....	34
II.5.1-Produção das membranas	34
II.5.2-Microscopia Eletrônica de Varredura	35
II.5.3-Medidas de fluxo de vapor de água	35

II.5.4- Difusão de íons através das membranas	36
II.5.5- Medidas de resistência a pressão	37
II.5.6-Permeabilidade de água e rejeição a sal.....	37
Capítulo III. Resultados e discussão.....	38
III.1- Caracterização dos materiais : caroço de manga e jornal	39
III.2- Produção e caracterização do acetato de celulose	43
III.2.1- Reação de acetilação e caracterização por infravermelho	43
III.2.2- Determinação do grau de substituição e massa molecular viscosimétrica do acetato de celulose.....	46
III.2.3- Análises térmicas.....	48
III.2.4- Difração de Raios –X	50
III.3- Caracterização das membranas produzidas	52
III.3.1- Microscopia Eletrônica de Varredura.....	52
III.3.2- Medidas de resistência a pressão, fluxo de vapor de água e difusão de íons através das membranas	57
III.4- Estudo dos parâmetros de deslignificação.....	58
III.5- Estudo da acetilação.....	61
III.6- Caracterização das novas membranas	66
Capítulo IV. Conclusão	78
Capítulo V. Sugestão para trabalhos futuros	81
Capítulo VI. Referências bibliográficas.....	84
Anexos.....	94

Índice de Figuras

Figura 1: Manga Tommy Atkins	3
Figura 2: Componentes do caroço de manga	3
Figura 3: Jornal pós uso	4
Figura 4: Estrutura parcial da celulose com representação da unidade repetitiva, celobiose	8
Figura 5: Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de Eucalipto	9
Figura 6: Representação esquemática da estrutura da celulose I (nativa) e celulose II (mercerizada).	11
Figura 7: Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses	12
Figura 8: Estrutura parcial da galactoglucomanana	12
Figura 9: Unidades estruturais precursoras da lignina: álcool coniferílico, sinapílico e p-cumarílico	13
Figura 10: Modelo proposto para estrutura da lignina de uma madeira dura (folhosa)	14
Figura 11: Modelo proposto para estrutura da lignina de uma madeira mole (conífera)	15
Figura 12: Estrutura do triacetato de celulose	16
Figura 13: Esquema da reação de produção do triacetato de celulose	17
Figura 14: Representação esquemática do processo de separação por membranas	18
Figura 15: Esquema de operação na filtração frontal (a) e tangencial (b)	20
Figura 16: Representação esquemática da secção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas	21
Figura 17: Mecanismo de permeação a) membranas porosas b) membranas densas	22
Figura 18: Esquema do viscosímetro de Ostwald.....	32
Figura 19: Copo de Payne	35
Figura 20: Sistema utilizado para medidas de difusão de íon	36
Figura 21: Infravermelho para jornal bruto (JB) e deslignificado (JD).....	39
Figura 22- Infravermelho para caroço de manga bruto (CB) e tratado(CT)	40
Figura 23: Mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose	43
Figura 24: Espectro de infravermelho para o AC-CT na forma de pó.....	44
Figura 25: Espectro de infravermelho para o AC-JD na forma de pó.....	45
Figura 26: Representação do mecanismo de saponificação do acetato de celulose.....	46
Figura 27: Termogramas de DSC e curvas de perda de massa para os materiais na forma de pó, TAC-JD e TAC-CT	48
Figura 28: Difrátograma de Raios-X para JB, JD e TAC-JD.....	50
Figura 29: Padrão de difração TAC I e TAC II.....	51
Figura 30: Difrátograma de Raios-X para CB, CT e TAC-CT	51
Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura das superfícies em contato com o ar e superfícies em contato com o substrato das membranas TAC-CT (A: perclorato de magnésio/água e B: água).1000x.....	53

Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura das superfícies em contato com o ar e superfícies em contato com o substrato das membranas TAC-JD (A: perclorato de magnésio/água e B: água).1000x.....	54
Figura 33: Microscopia eletrônica de varredura do corte transversal das membranas de TAC-CT e TAC-JD (A: perclorato de magnésio/água e B: água).1000x	56
Figura 34: Espectro de infravermelho para JDM e CDM.	59
Figura 35: Fotografia do caroço de manga deslignificado colocado em solução alcalina (A) e caroço de manga deslignificado colocado novamente em solução alcalina (B).....	60
Figura 36:Espectro típico do acetato de celulose produzido a partir do TAC-JDM e TAC-CDM	62
Figura 37: Difrátogramas de raios-x para JDM e TAC-JDM	63
Figura 38: Difrátogramas de Raios-X para CDM e TAC-CDM.....	64
Figura 39: Termograma de DSC e curva de perda de massa para TAC-JDM	65
Figura 40: Termograma de DSC e curva de perda de massa para TAC-CDM.....	65
Figura 41: Microscopia eletrônica de varredura do corte transversal e superfície das membranas produzidas a partir do JDM (A: perclorato de magnésio/água e B: água) 1000x.....	67
Figura 42: Fluxo de água através das membranas MA-JDM e MB-JDM	68
Figura 43: Fluxo de solução salina (NaCl 1000 ppm) através das membranas produzidas em diferentes temperaturas de banho de coagulação M1-CDM (24 °C) e M2-CDM(4 °C)	69
Figura 44: Microscopia eletrônica de varredura do corte transversal (a) e superfície (b) das membranas M1-CDM(24 °C), M2-CDM(4 °C). 5000x.....	70
Figura 45: Fluxo de solução salina (NaCl 1000 ppm) para as membranas M2-CDM(30s), M3-CDM(90s) e M4-CDM(120s).....	71
Figura 46: Microscopia eletrônica de varredura do corte transversal e superfície das membranas produzidas M2- CDM (30s), M3- CMP(90s) e M4- CDM(120s).....	72
Figura 47: Fluxo de solução salina (NaCl 1000ppm) das membranas produzidas com uso de ácido acético como aditivo	73
Figura 48: Microscopia eletrônica de varredura do corte transversal e superfície das membranas M3-CDM e M4-CDM produzidas com uso de aditivo ácido acético.....	74
Figura 49: Fluxo de solução salina através das membranas M2-JDM e M4-JDM	75
Figura 50: Microscopia eletrônica de varredura do corte transversal e superfície das membranas M2-JDM e M4-JDM. 5000x.....	76

Índice de Tabelas

Tabela 1: Características dos Processos de Separação com Membranas	19
Tabela 2: Formulações utilizadas no preparo das membranas	34
Tabela 3: Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho para JB e JD.....	41
Tabela 4: Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho para CB e CT.....	41
Tabela 5: Atribuições das principais bandas no infravermelho do acetato de celulose	46
Tabela 6: Fluxo de vapor de água através das membranas, normalizados pela espessura. (A: perclorato de magnésio/água e B: água).....	57
Tabela 7: % Lignina Klason determinada em cada etapa de deslignificação do caroço e Jornal ..	58

Lista de símbolos e abreviaturas

- AC - Acetato de Celulose
- TAC - Triacetato de celulose
- CT - Carço tratado
- JD - Jornal deslignificado
- CDM- Carço deslignificado modificado
- JDM- Jornal deslignificado modificado
- DSC- Calorimetria Exploratória Diferencial
- TGA- Análise Termogravimétrica
- PSM- Processos de separação por membranas
- OI- Osmose inversa
- $\overline{M}_v$ - Massa Molecular Média Viscosimétrica
- α - parâmetro do solvente utilizado em viscosimetria
- K - parâmetro do solvente utilizado em viscosimetria
- t_{sc} - tempo de escoamento da solução
- t_0 - tempo de escoamento do solvente
- $[\eta]$ - viscosidade intrínseca
- η_r - viscosidade relativa
- η_{sp} - viscosidade específica
- C- Concentração
- GS - Grau de Substituição
- %GA - porcentagem de grupos acetila
- l - espessura da membrana
- J_v - fluxo de vapor de água
- Δm - Variação de massa
- Δt - Variação de tempo
- A - área da membrana
- P - permeabilidade
- J_i - Fluxo de íons

- D- Coeficiente de difusão
- J_s - Fluxo solução salina
- Q- quantidade de permeado
- TAC-JD- Triacetato de celulose do jornal purificado
- TAC-CT- Triacetato de celulose do caroço de manga tratado
- TAC-JDM- Triacetato de celulose do jornal purificado modificado
- TAC-CTM- Triacetato de celulose do caroço de manga purificado
- MA- membrana com sal perclorato de magnésio
- MB- membrana sem sal perclorato de magnésio
- M1- membrana 24 °C, 30 seg. de evaporação
- M2- membrana 4 °C, 30 seg. de evaporação
- M3- membrana 4 °C, 60 seg. de evaporação
- M4- membrana 4 °C, 120 seg. de evaporação

Publicações oriundas deste trabalho

- 1- Synthesis, morphologic analysis and water vapour flux through the cellulose triacetate asymmetric membranes from waste materials: newspaper and mango seed. Trabalho apresentado na forma de pôster no Euromembrane 2009 Conference, 6-10 de Outubro – Montplier-França.
- 2- Characterization of cellulose acetate asymmetric membranes from waste biomass: newspaper and mango seed. Carbohydrate Polymers 80 (2010) 954–961.
- 3- Morphologic characteristics and transport properties of the cellulose acetate membranes obtained from waste newspaper and mango seed. Artigo a ser submetido.

Resumo

Esta tese apresenta um estudo da utilização de fontes alternativas de celulose, caroço de manga e jornal (partes sem tinta), para a produção de acetato de celulose (AC) e investigação das características morfológicas e propriedades de transporte de membranas obtidas a partir destes materiais. As margens do jornal foram deslignificadas e o caroço de manga tratado em solução NaOH 1 mol L⁻¹ para produção dos acetatos de celulose que foram caracterizados. Os materiais apresentaram valores distintos de massa molecular viscosimétrica e teor de lignina, que tem influencia nas características dos materiais produzidos. As formulações utilizadas, Triacetato de celulose(TAC)/diclorometano/água e TAC/diclorometano/água/perclorato de magnésio levaram à produção de membranas assimétricas que foram caracterizadas quanto a suas propriedades de transporte e morfologia. Os resultados mostraram que o teor de lignina remanescente no acetato após acetilação influencia nas características de suas membranas. O perclorato de magnésio utilizado na formulação tem papel importante na estabilidade da solução da membrana. A membrana produzida a partir do jornal apresentou um valor de coeficiente de difusão de íons de $8.47 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, próximo do valor reportado na literatura para um triacetato de celulose comercial. Na tentativa de melhorar as características finais das membranas iniciou-se um estudo dos parâmetros de produção do acetato de celulose, deslignificação e acetilação. Este estudo levou à produção de novos materiais com quantidade reduzida de lignina e acetatos produzidos com tempo menor de reação (2 horas para o jornal e 14 horas para o caroço de manga). A partir destes novos acetatos foi possível produzir membranas muito mais resistentes e que alcançaram 35 bar de pressão em operação no sistema de separação. Para alcançar seletividade em experimentos de rejeição a sal, foram utilizadas novas condições de preparo destas membranas como a troca de solvente para o sistema dioxano/acetona, aumento do tempo de evaporação e uso de um aditivo (ácido acético). Nestas condições foi possível obter seletividade e aumentar a rejeição a sal da membrana obtida do AC- caroço de manga de 77,8% para 91,3% (melhor resultado) com o uso do aditivo ácido acético e aumento no tempo de evaporação de 30 para 90 segundos. A maior rejeição a sal obtida para a membrana obtida do AC-jornal foi de 69,4% utilizando tempo de evaporação de 120 segundos e sem uso de aditivo.

PALAVRAS-CHAVE: Caroço de manga, jornal, acetato de celulose, membranas, processos de separação.

Abstract

This thesis presents the study of the utilization of alternative sources of cellulose, mango seed and newspaper (parts without ink), to produce cellulose acetate (CA) and investigation of the morphological characteristics and transport properties of membranes produced of these materials. The margins of the newspaper was delignified and mango seed was treated in NaOH 1 mol L⁻¹ to produce of the cellulose acetates that were characterized. The materials showed distinct values of the viscosity average molecular weight and lignin content that has influence on the characteristics of the materials produced. The formulations of the membranes cellulose triacetate (CTA)/dichloromethane/water and CTA/dichloromethane/water/magnesium perchlorate lead to asymmetric membranes that were characterized by transport properties and morphology. The results showed that the remaining lignin content in cellulose acetate after the acetylation procedure has influence on the characteristics of their membranes. Magnesium perchlorate used on the formulation has an important role on the stability of the membrane solution. The membrane produced from newspaper has presented an ion diffusion coefficient of $8.47 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, which is similar to the value presented in the literature for a commercial cellulose acetate. In an attempt to improve final characteristics of the membranes, it was carried out a study of the production parameters of cellulose acetate production, delignification process and acetylation. This study lead to the production of new materials with lower lignin content and reduced reaction time (2 h for newspaper and 14 h for mango seed). Using these new cellulose acetate samples it was possible to produce much more resistant membranes, which reached 35 bar in operation at a separation system. In order to reach selectivity in a salt rejection experiments, was used new conditions of membrane preparation, such as changing the solvent to the system dioxane/acetone, increasing evaporation time and using acetic acid as admixture. With these new conditions it was possible to obtain selectivity and increase the salt rejection of the membrane produced from CA-mango seed from 77,8% to 91,3% (best result) with the use of acetic acid as admixture and increase in evaporation time from 30 to 90 seconds. The highest salt rejection value obtained for a membrane produced from CA-newspaper was 69.4% using evaporation time of 120 seconds and without using an admixture.

Keywords: Mango seed, newspaper, cellulose acetate, membranes, separation processes.

Capítulo I. Introdução

I.1-Caroço de manga

O Brasil é hoje o terceiro maior produtor mundial de frutas com uma área cultivada de cerca de 2,8 milhões de hectares e uma produção acima de 43 milhões de toneladas anuais em que a produção de manga chega a cerca de 1,3 milhões de toneladas¹.

A manga é fruto da mangueira que se desenvolve em condições de clima subtropical. Planta originária do Sul da Ásia, atualmente é cultivada em praticamente todos os países de clima tropical e subtropical. A mangueira pode atingir entre 35 e 40 metros de altura. A fruta tem tamanho e formato variado, sua coloração pode variar em amarelo, laranja e vermelho. É uma das frutas mais consumidas em todo o mundo. É contabilizado hoje um número entre 500 e 1000 variedades existentes. Atualmente as variedades mais cultivadas no Brasil são:

- | | |
|------------------|----------------|
| • Alphonso | • Keitt |
| • Bourbon | • Kent |
| • Carlota | • Rosa |
| • Coração de Boi | • Rubi |
| • Espada | • Sebsation |
| • Golden Nuggets | • Tommy Atkins |
| • Haden | |

Os estados de São Paulo e Minas Gerais são os maiores produtores de manga do país, juntos alcançam cerca de 50% da área plantada e 25% do total da produção, logo em seguida vêm o estado da Bahia, Pernambuco, Piauí e Ceará. A fruta é comercializada tanto no território nacional como também em outros países².

O mercado da manga no Brasil, em especial o externo, é dominado pela Tommy Atkins, Figura 1. No submédio São Francisco, onde são colhidos mais de 90% desta fruta exportada pelo Brasil, a variedade ocupa 95% dos 40 mil cultivados. Esta ampla preferência está fundamentada em boas razões produtivas e comerciais: resistência à doenças como antracnose, a coloração dos frutos e a tolerância tanto ao transporte quanto à deterioração³.



Figura 1: Manga Tommy Atkins

A manga utilizada no mercado de frutas processadas, como na indústria de sucos, produz um resíduo, até então de pouco interesse, que tem sido descartado ou queimado, o caroço da manga. Somente na região do Triângulo Mineiro em uma empresa do setor de fruticultura em Araguari são descartados 1.300 ton /ano deste caroço de manga. A maior parte dos trabalhos relacionados à manga é sobre a qualidade e trata-se da caracterização das polpas⁴, aproveitamento dos resíduos produzidos pela indústria como, por exemplo, subprodutos da extração do suco, semente e casca, visando a extração de compostos bioativos (enzimas, compostos fenólicos, carotenóides, vitaminas, pectina)⁵ e emprego do amido presente na semente da manga para a produção de glicose⁶. O caroço é constituído de uma camada mais dura chamada de tegumento, parte externa, e uma amêndoa, parte interna⁷, Figura 2. O tegumento é constituído de componentes como celulose, lignina e hemiceluloses, o que leva ao interesse neste material como uma fonte alternativa destes materiais.

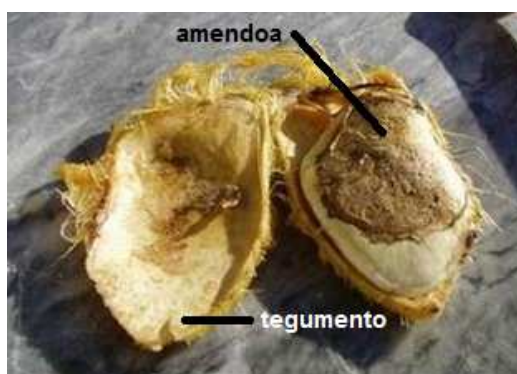


Figura 2: Componentes do caroço de manga

I.2-Jornal

A produção de papel no Brasil em 2010 chegou a 9,8 milhões de toneladas sendo que 124 mil toneladas correspondem à produção de papel de imprensa, que é utilizado para impressão do jornal, Figura 3, além de cerca de 400 mil toneladas que são importadas⁸.



Figura 3: Jornal pós uso

O papel de imprensa (*Newsprint*) é o papel não-revestido, com gramatura entre 40 g/m² e 57 g/m² (peso em gramas medido por metro quadrado de uma folha de papel), usado para a impressão de jornais e fabricado com dois tipos de matéria-prima:

- Polpa mecânica ou polpa termomecânica, de madeira de fibra longa. As fibras longas, vão de 2 a 5 mm enquanto as curtas, tem comprimentos de 0,5 a 2 mm .

Na produção da polpa mecânica a madeira é destrocada, as cascas são trituradas e as fibras reduzidas à uma polpa fibrosa. Neste processo não ocorre uma separação completa das fibras dos demais constituintes, obtendo-se então uma polpa de baixa qualidade.

No processo termomecânico a madeira, sob forma de aparas, sofre um aquecimento com vapor (em torno de 140° C), seguindo para o processo de desfibramento em refinador a disco. A polpa obtida desta forma resulta em celulose para a produção de papéis de melhor qualidade, pois proporciona maior resistência mecânica⁹.

- Aparas de papel, principalmente de jornais e revistas usados, podendo ainda ter a adição de fibras celulósicas virgens que servem como reforço para o papel a ser reciclado, tendo em vista que durante o processo de reuso de papéis velhos, as fibras sofrem desgastes e a reposição dessas fibras se faz necessária.

No Brasil, as fibras longas utilizadas pela indústria são originárias de florestas plantadas do gênero *Pinus*. Estas fibras conferem maior resistência mecânica aos papéis, daí sua utilização, em geral, para a fabricação de papéis de embalagem e de imprensa.

O papel representa hoje cerca de 40% do lixo urbano e dentre estes, o jornal, que muitas vezes é utilizado como embalagens em feiras e também como matéria-prima artesanal para produção de artefatos como bolsas e enfeites. A reciclagem do papel, dentro da indústria química, é um procedimento que permite recuperar as fibras celulósicas do papel velho e incorporá-las na fabricação de novo papel. É importante realçar que os papéis não podem ser reciclados indefinidamente sem que haja perda de qualidade.

A composição química da pasta obtida para produção do papel imprensa, seja pelo processo mecânico ou termomecânico, não é alterada durante os processos de polpação¹⁰, e ao final, além da celulose, possui alto teor de lignina além de hemiceluloses.

1.3-Fibras lignocelulósicas e seus componentes

As fibras lignocelulósicas podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de ligninas e hemiceluloses, sendo estes os principais constituintes das fibras. A grande disponibilidade de fibras lignocelulósicas juntamente com a necessidade de uma fonte renovável para a produção de polímeros amplia muito o campo de emprego das fibras naturais¹¹. Na área de compósitos, a tecnologia do uso de madeira e plásticos sintéticos é bem conhecida. Junior et al.¹² avaliou a viabilidade da obtenção de compósitos lignocelulósicos de PVC, utilizando resíduo de *Pinus ellioti* e *Pinus taeda* como carga de reforço e reportou que o desenvolvimento deste tipo de material compósito é uma alternativa viável para a substituição da madeira convencional em diversas aplicações.

Polímeros reforçados com fibras de sisal, juta, coco e bagaço de cana-de-açúcar também tem sido muito estudados. Trindade et al.¹³ estudaram o uso de fibras de bagaço de cana e curaua, modificadas e não-modificadas, como reforço de compósitos a base de matrizes fenólicas. Estes autores realizaram a oxidação das fibras, principalmente unidades guaiacila e siringila da lignina, com dióxido de cloro, seguida por modificação química por grafitação com álcool furfurílico. Eles relataram que estas modificações favoreceram a interação fibra/matriz quando se utiliza o bagaço de cana. No entanto, quando se trata das fibras de curaua, com menor conteúdo de lignina, a modificação é menos efetiva.

Paiva et al.¹⁴ sintetizaram compósitos fenólicos (resóis) e lignina-fenol reforçados com fibras vegetais de sisal, curaua e bagaço de cana-de açúcar e reportaram que os compósitos reforçados com sisal apresentaram um aumento significativo na resistência ao impacto, as fibras de curaua foram submetidas a um tratamento adicional com NaOH 10%, e os respectivos compósitos apresentaram também resistência ao impacto superior ao da matriz fenólica não reforçada., enquanto que os compósitos reforçados com bagaço de cana de açúcar apresentaram pequena alteração nesta propriedade.

Razera et al.¹⁵ sintetizaram compósitos a base de matrizes fenólicas com reforço de fibras de juta tratadas e não-tratadas com solução alcalina e ar ionizado. Estes autores reportaram que as fibras tratadas com NaOH 5% e os compósitos reforçados com estas fibras apresentaram melhores resultados. Geethamma et al.¹⁶ estudaram o comportamento dinâmico mecânico de compósitos a base de borracha natural reforçados com fibras de coco. Eles reportaram ainda o efeito de diferentes tratamentos nas fibras antes da formação dos compósitos e observaram que os tratamentos realizados modificaram as fibras e melhoraram a interação na interface matriz-fibra melhorando as propriedades mecânicas dos compósitos. O uso destas fibras, por exemplo, na indústria automotiva possibilita a fabricação de peças mais leves e com excelentes propriedades físico-mecânicas. A indústria automobilística brasileira se destaca na produção de peças com fibras vegetais obtidas do coco verde, tecnologia desenvolvida por pesquisadores da EMBRAPA¹¹.

Além do uso das fibras lignocelulósicas, o uso dos seus constituintes isolados tem sido alvo de intenso estudo e podem ser encontrados nas mais variadas aplicações. Silva et al.¹¹ apresentaram uma série de estudos sobre as principais aplicações destes materiais, dentre elas a utilização de hemiceluloses na produção de um derivado benzilado para produção de filmes com capacidade de reter oxigênio. As hemiceluloses são também encontradas atuando como plastificante em filmes de acetato de celulose, melhorando propriedades mecânicas¹⁷. Mussato et al.¹⁸ reportaram o uso das hemiceluloses extraídas da palha de arroz para a produção do xilitol com características relevantes que permitem seu uso na manufatura de alimentos, produtos farmacêuticos e cosméticos, além de ser considerado ainda como um adoçante perfeitamente capaz de substituir com vantagens a sacarose.

A lignina tem sido reportada como estabilizante para plásticos e borrachas atuando como plastificante em filmes de acetato de celulose, melhorando propriedades mecânicas e agindo

como antioxidante (retardando a foto-oxidação do material quando exposto a radiação ultravioleta). É utilizada também na síntese de resinas fenólicas para fabricação de colas de madeira na confecção das placas de compensados e aglomerados e em algumas formulações de compósitos, tornando o polímeros mais biodegradável¹¹. Dentre outras aplicações pode ser utilizada como precursora de produtos químicos: solventes e combustíveis líquidos (benzeno, tolueno e xilenos); copolímeros com alta resistência mecânica e ao aquecimento, para produção de poliésteres; cargas orgânicas de baixo custo; quininas; mistura de aldeídos benzílicos; mistura de fenóis e mistura de ácidos aromáticos e alifáticos¹⁹.

A celulose vem sendo utilizada para a produção de nanocompósitos pela incorporação de nanopartículas de celulose em matrizes poliméricas e também na síntese da celulose microcristalina utilizada nas indústrias farmacêutica e alimentícia¹¹. Anglès et al.²⁰ produziram nanocompósitos de amido plastificado com glicerol reforçado com uma suspensão de whiskers de celulose produzida a partir de tunicina para avaliação do comportamento mecânico destes compósitos

Noishiki et al.²¹ sintetizaram e utilizaram celulose microcristalina como reforço na produção de compósitos a base de fibroína de seda (uma proteína presente nos fios da seda). A celulose microcristalina foi produzida a partir de tunicatos e a adição de 20-30 % deste material aos compósitos melhorou suas propriedades mecânicas. Podemos ainda destacar a produção de derivados celulósicos de grande importância industrial como nitrato de celulose, primeiro material termoplástico desenvolvido para aplicações em substituição a diferentes matérias-primas como a madeira, metais e marfim, e também a produção do acetato de celulose, conhecida desde o século XIX¹¹ e que será objeto de estudo neste trabalho.

A celulose e a hemicelulose, uma vez hidrolisadas, decompõem em hexoses e pentoses. Tanto os derivados da lignina, quanto os derivados dos açúcares estão sendo desenvolvidos para serem utilizados como precursores de uma grande variedade de outros compostos de variadas aplicações industriais.

I.3.1–Celulose

A celulose é o principal componente da parede celular e um dos mais importantes polímeros naturais existentes. É um polímero linear constituído de unidades de glicose ligadas por ligações éter do tipo $\beta(1-4)$. As ligações glicosídicas são do tipo 1,4 pois estes são os únicos

carbonos não ligados a grupos hidroxilo e por isso disponíveis para a formação de pontes entre as unidades glicosídicas²². A unidade repetitiva celulose consiste de duas unidades de anidroglicose, chamada de celobiose, Figura 4.

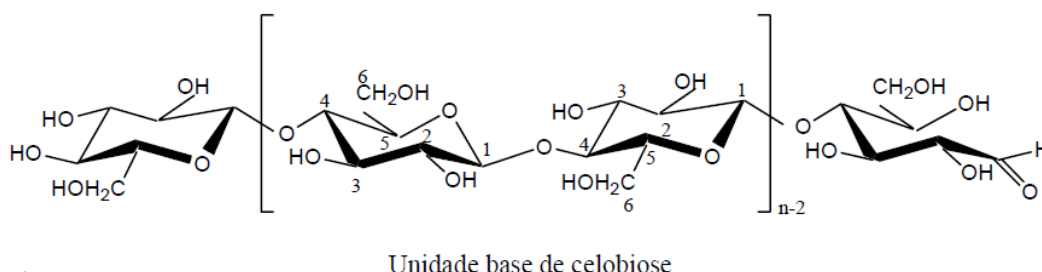


Figura 4: Estrutura parcial da celulose com representação da unidade repetitiva, celobiose

Cada unidade de anidroglicose 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.

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 fibra²³. A Figura 5 mostra a organização da fibra vegetal¹¹.

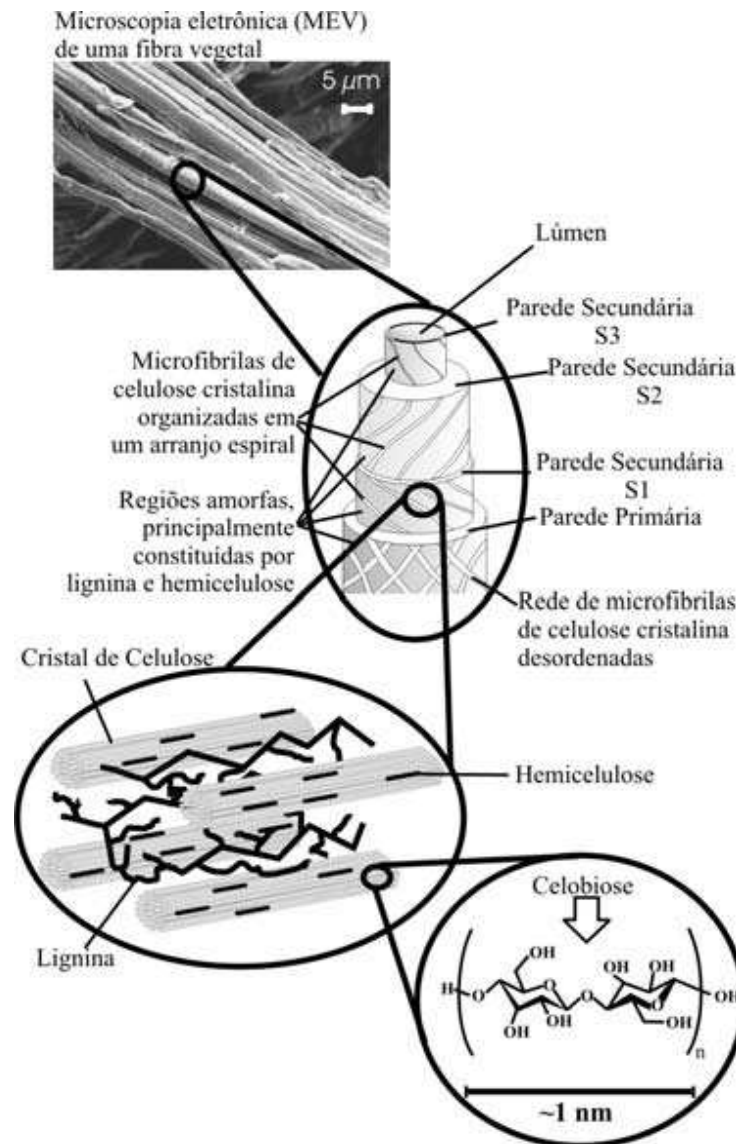


Figura 5: Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de Eucalipto

As primeiras camadas de microfibrilas a se formarem, constituem a parede primária em que as fibrilas de celulose são arranjadas em delgadas camadas que se cruzam formando um aspecto de redes. A quantidade de celulose na parede primária é muito limitada, contém também polioses (hemiceluloses), pectina e proteínas imersas numa matriz de lignina.

Em muitas células, camadas adicionais são depositadas internamente à parede primária, formando a parede secundária; essas camadas são denominadas S1, S2 e S3, respectivamente,

sendo que a última pode estar ausente. A porcentagem de celulose pode chegar a 90% ou mais, resultando num arranjo denso e paralelo dependendo das fibrilas. Na parede secundária, o arranjo das microfibrilas se dá de diversas maneiras diferentes²⁴.

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 alongamento e à solvatação (absorção de solvente).

As estruturas cristalinas são formadas por uma série de células unitárias que dispõem-se no espaço formando um retículo tridimensional em que todas as células unitárias têm a mesma vizinhança. Dentre as estruturas cristalinas da celulose, a celulose nativa é encontrada em duas formas, Celulose I e Celulose II. A celulose nativa cristalina (celulose I) é ainda dividida em diferentes sub-alomorfos, a celulose 1 α , produzida por algas e bactérias, como a *Acetobacter*, e a celulose 1 β , produzida por plantas como o algodão^{25,26}.

A celulose II, se forma por alterações da celulose I por duas formas: a) regeneração, que consiste na solubilização da celulose I em um solvente adequado seguido da precipitação por diluição em água da celulose II, ou b) mercerização, por tratamento com soluções alcalinas²⁷. Durante a mercerização ocorre uma desorganização da estrutura cristalina da celulose o que permite a formação da celulose II. A celulose II possui cels unitária de dimensões diferentes da celulose I devido à redução e alteração do empacotamento molecular e a distribuição das ligações de hidrogênio²³.

A Figura 6 mostra uma representação esquemática da estrutura da celulose I e II²⁷.

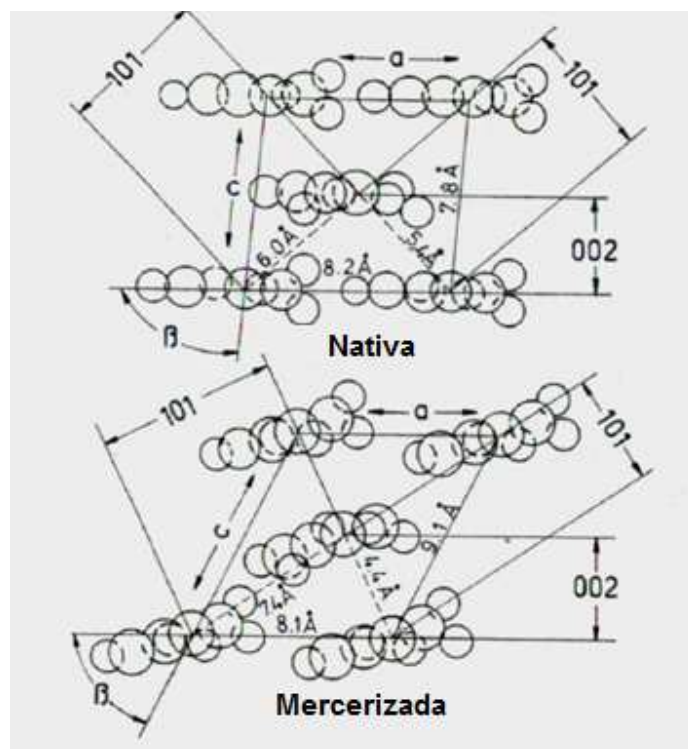


Figura 6: Representação esquemática da estrutura da celulose I (nativa) e celulose II (mercerizada).

I.3.2-Hemicelulose

As hemiceluloses são uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão associados intimamente à celulose nos tecidos das plantas. São compostas por vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos que possuem cinco átomos de carbono, chamadas pentoses (xilose e arabinose), seis átomos de carbono, chamadas hexoses (galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil-glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. A massa molecular das hemiceluloses é cerca de 10 a 100 vezes menor do que a da celulose e apresenta ramificação em sua estrutura. As hemiceluloses são diferenciadas da celulose pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas. A Figura 7 mostra as unidades de açúcares mais comuns que constituem as hemiceluloses²⁸.

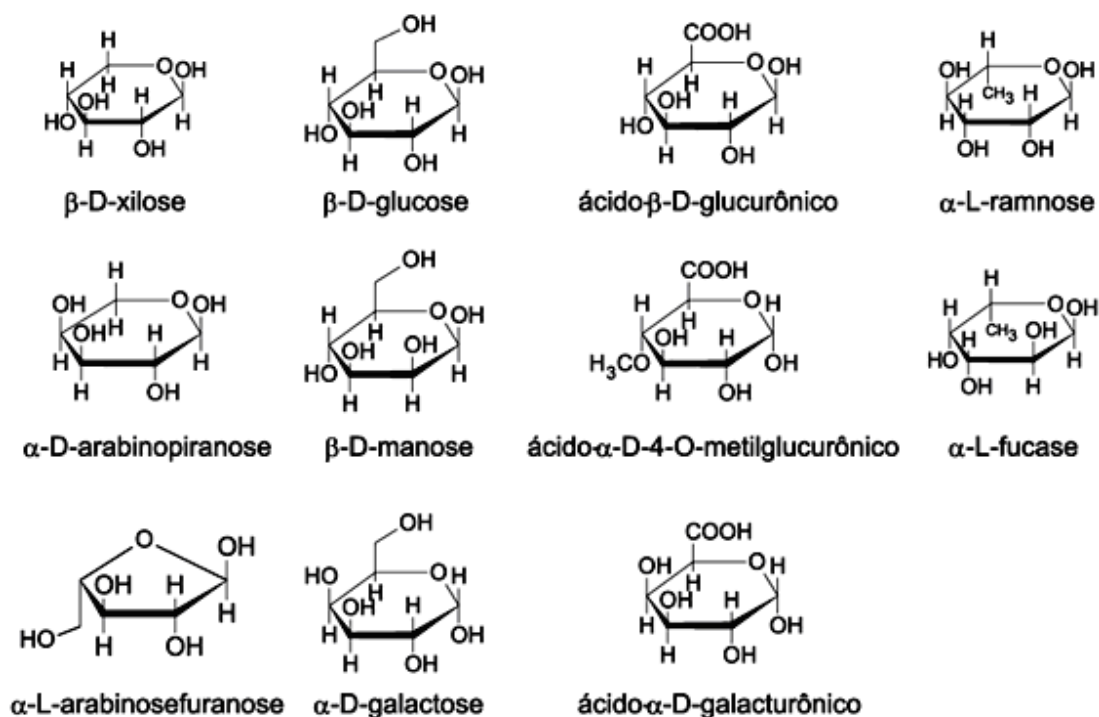


Figura 7: Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses

A cadeia principal de uma poliose pode consistir de uma só unidade (homopolímero), como a xilana, ou de duas ou mais unidades (heteropolímero), como a glucomanana. Algumas destas unidades podem ser ramificações da cadeia principal. A Figura 8 mostra a estrutura representativa de uma hemicelulose denominada galactoglucomanana²⁸.

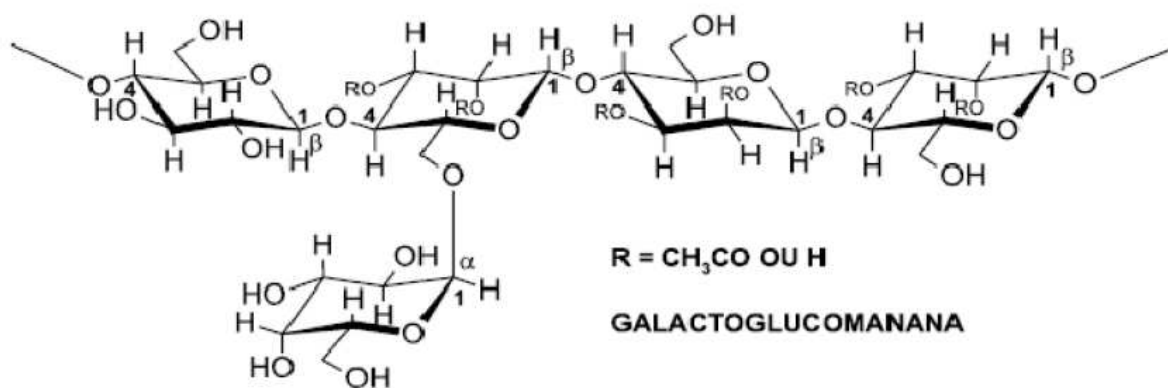


Figura 8: Estrutura parcial da galactoglucomanana

I.3.3–Lignina

As ligninas são macromoléculas complexas, formadas por grupos alifáticos e aromáticos. É um material hidrofóbico, altamente ramificado e pode ser classificado como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenil propano, que pode conter grupos hidroxila, éter e metoxila como substituintes no grupo fenil. Sua estrutura provém da polimerização de precursores como álcool coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, representados na Figura 9 ²⁹. Esses álcoois possuem diferenças nos grupos substituintes do anel aromático e são os respectivos precursores primários das unidades conhecidas como, guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidróxi fenila (H).

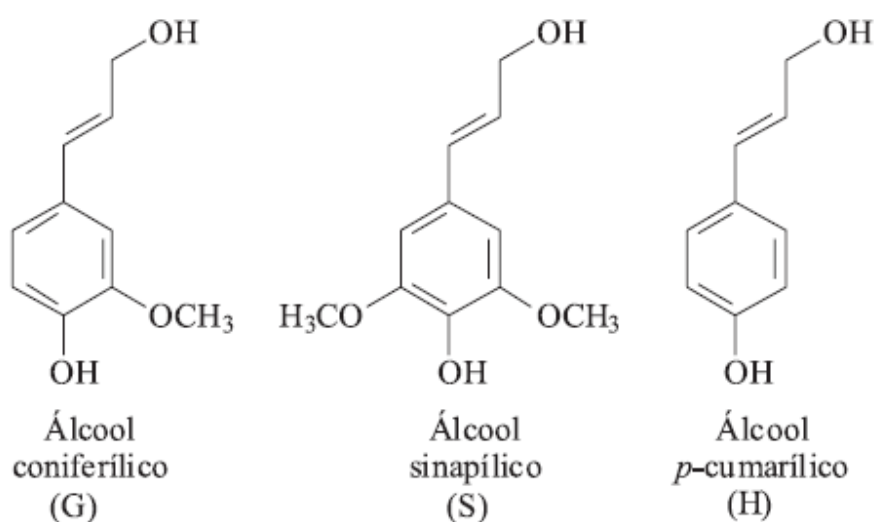


Figura 9: Unidades estruturais precursoras da lignina: álcool coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico

A biossíntese da lignina inicia-se com a formação de um radical fenoxi devido à ação enzimática, seguida da formação de dímeros que reagem formando moléculas com três, quatro, cinco ou mais unidades de fenil-propano. A lignina confere rigidez à parede celular e age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. É encontrada em muitas plantas, porém sua constituição não é a mesma em todas elas e assim, geralmente, pode ser classificada segundo a abundância dos seus precursores: ligninas de madeiras duras (angiospermas ou folhosas e dicotiledôneas), são formadas principalmente de unidades G e S; ligninas de madeiras moles (gimnospermas ou coníferas), são

formadas fundamentalmente de unidades G; enquanto ligninas de gramíneas (monocotiledôneas e angiospermas) são formadas de unidades G-S-H¹²⁻¹⁴.

A estrutura química da lignina é bastante complexa e ainda não conhecida completamente. As Figuras 10 e 11 mostram propostas para a estrutura de ligninas de folhosas e coníferas³⁰, respectivamente.

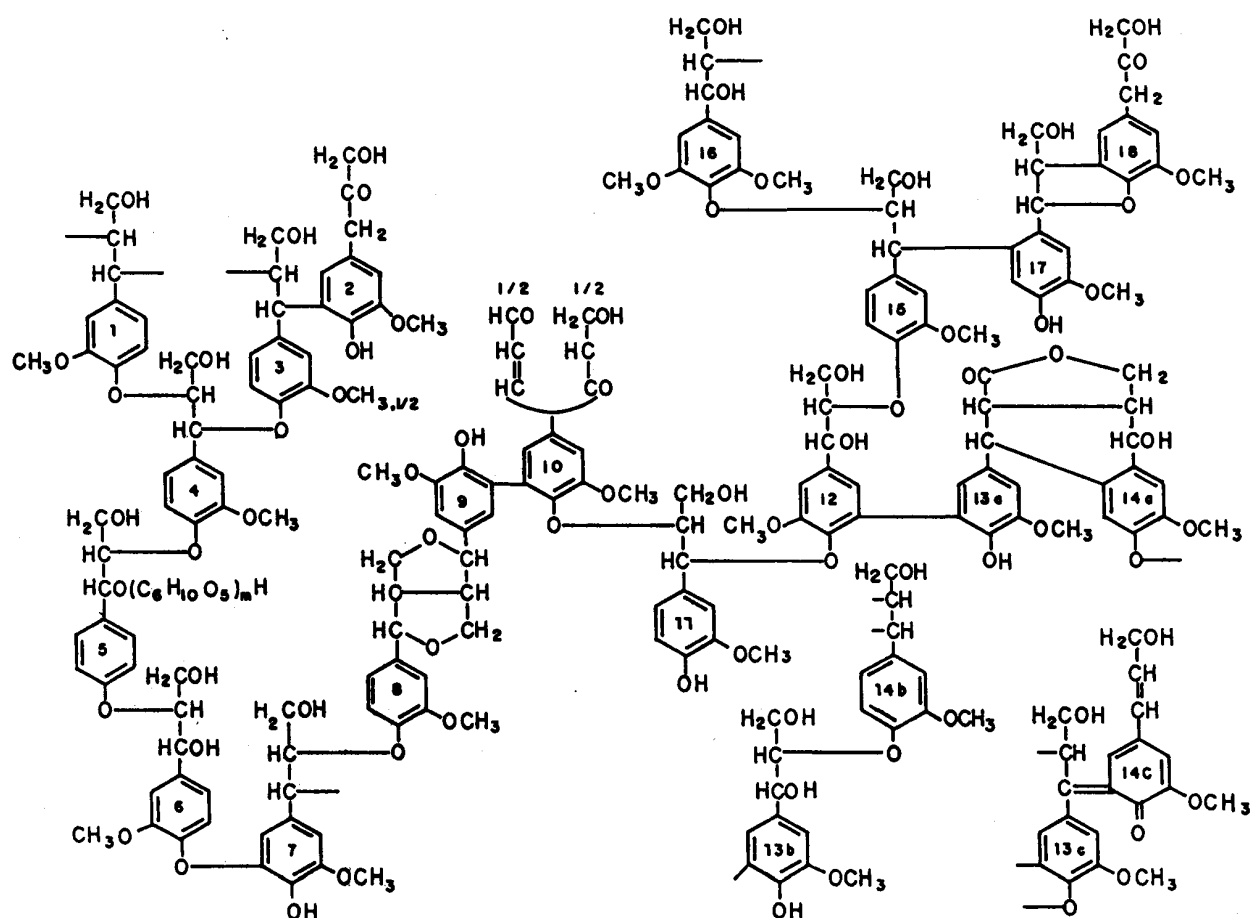


Figura 10: Modelo proposto para estrutura da lignina de uma madeira dura (folhosa)

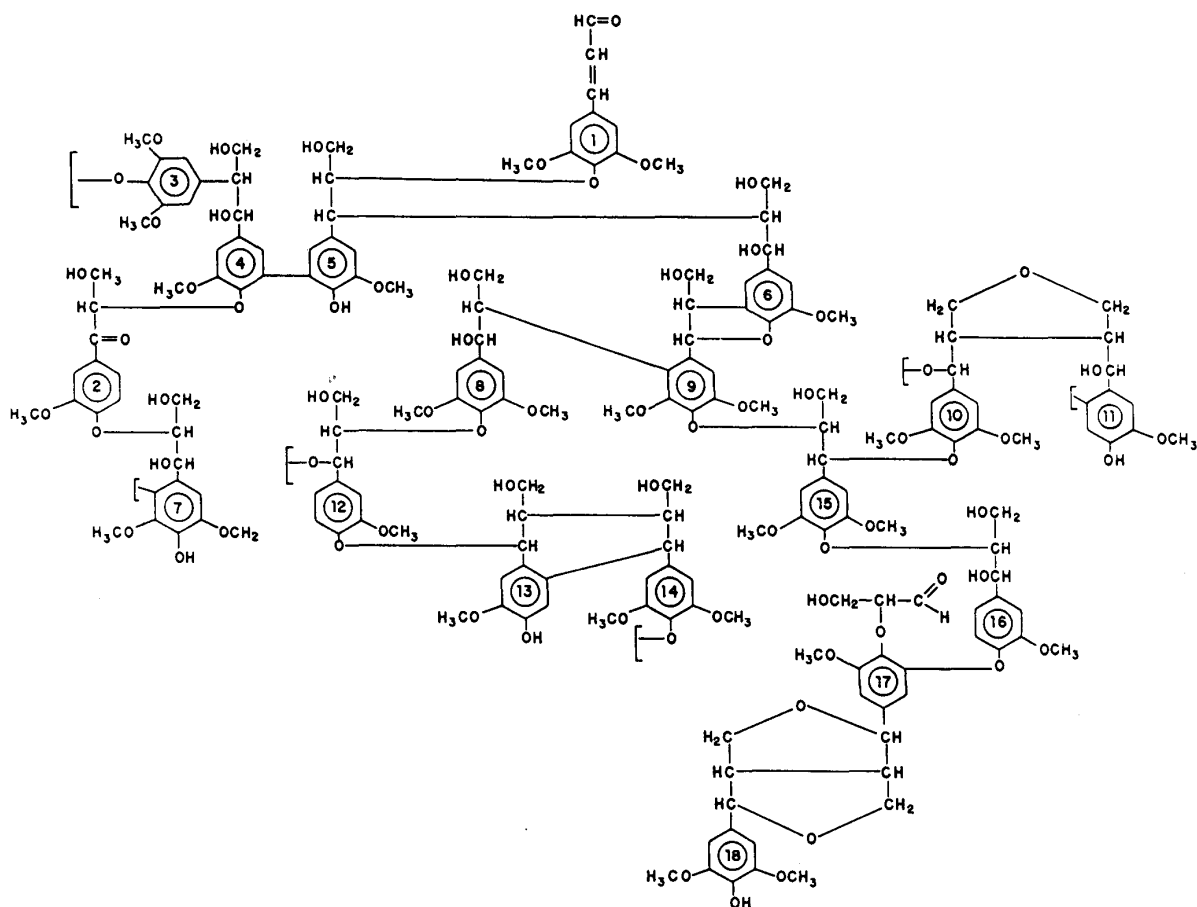


Figura 11: Modelo proposto para estrutura da lignina de uma madeira mole (conífera)

I.4-Acetato de celulose

O acetato de celulose, Figura 12, é um dos derivados da celulose de grande importância comercial, devido a sua larga aplicação em fibras, plásticos, revestimentos resistentes a solventes, dentre outros como produção de membranas para processos de separação³¹⁻³³.

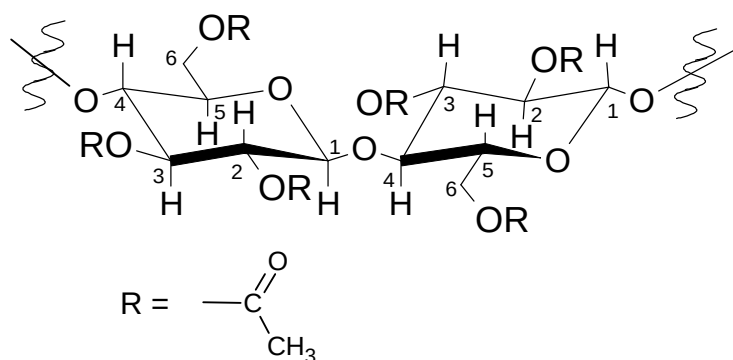


Figura 12: Estrutura do triacetato de celulose

O acetato é produzido pela esterificação dos grupos hidroxila das unidades de anidroglicose com grupos acetila. Uma vez que cada unidade de anidroglicose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, pode-se obter materiais com diferentes graus de substituição, GS (número médio de grupos hidroxila esterificados com grupos acetila por unidade de anidroglucose da celulose). O GS pode variar de zero, para a celulose, até três para um triacetato³⁴.

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

Na acetilação homogênea não se utiliza o tolueno e o acetato formado é solubilizado no meio reacional, o que causa mudanças na morfologia das fibras³⁵. A Figura 13 mostra o esquema da reação de acetilação da celulose.

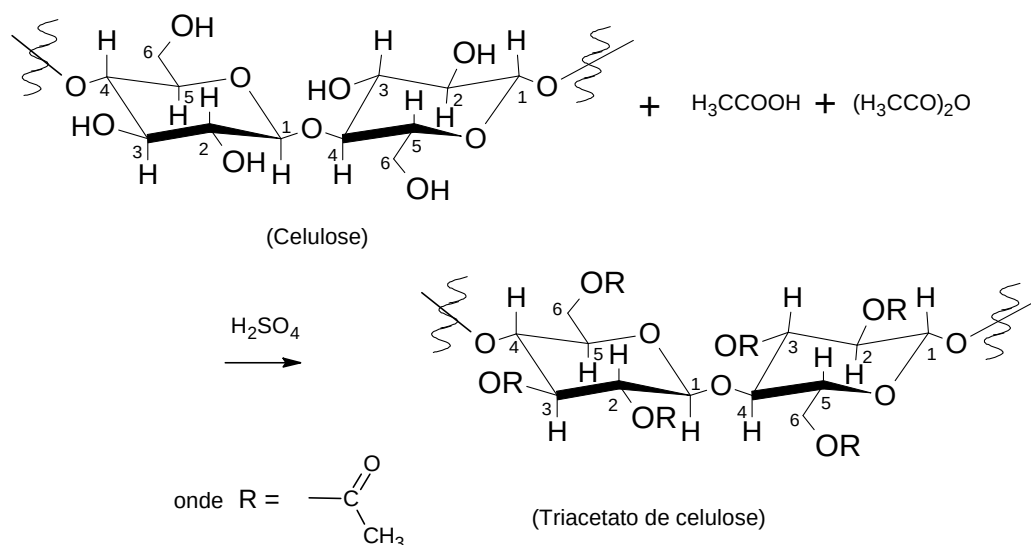


Figura 13: Esquema da reação de produção do triacetato de celulose

Sassi e Shanzly³⁵ propuseram que quando as cadeias de celulose tornam-se suficientemente acetiladas, desprendem-se do cristal tornando-se solúveis no meio reacional. Em consequência 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.

Na literatura encontram-se diferentes metodologias para a obtenção do acetato de celulose a partir da celulose de madeira e de resíduos agroindustriais^{17,36-37}. O Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia vem demonstrando a viabilidade de produzir acetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar pelas metodologias heterogênea³⁸ e homogênea³⁹⁻⁴⁶, e a partir do jornal pós-uso⁴⁷. Estes materiais, com diferentes graus de substituição (diacetato e triacetato), tem sido avaliados pelo grupo em combinações com poliestireno de copos plásticos descartados, Pani e PEG para estudo em aplicações como produção de membranas para processos de separação ou produção de sistemas para liberação controlada de fármacos.

Vários pesquisadores tem investigado a produção e utilização do triacetato de celulose (TAC) de diversas fontes para distintas aplicações. Fan et al.⁴⁸ produziram TAC a partir de fibras de Rami avaliaram a propriedades óticas do filme formado que apresentou alta transparência (89%) e excelentes propriedades mecânicas.

Noorjahan⁴⁹ prepararam triacetato a partir da bananeira e produziram blendas deste material com PVC para melhorar propriedades mecânicas dos filmes de TAC. As blendas produzidas foram compatíveis e porosas, podendo ser utilizadas em experimentos de ultrafiltração ou diálise.

Recentemente, temos investigado o uso do caroço de manga para produção do acetato de celulose e neste trabalho foi avaliado juntamente com o jornal pós-uso para a produção de membranas que podem ser utilizadas em processos de separação⁵⁰.

I.5-Processos de separação por membranas

Os processos de separação com membranas vem sendo utilizados nos mais diversos setores da indústria química, na área médica, biotecnologia, alimentícia, farmacêutica e tratamento de água.

Nestes processos, em geral a corrente de alimentação é fracionada em duas correntes, uma de concentrado ou retido, formada pelos componentes maiores do que os poros mínimos da membrana e outra de permeado, constituída pelos componentes menores, que atravessam a membrana⁵¹, Figura 14.

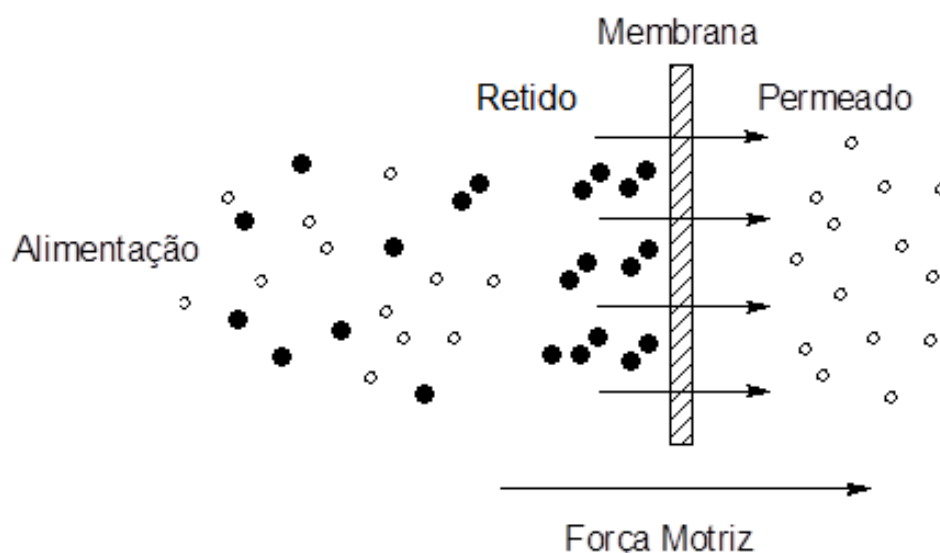


Figura 14: Representação esquemática do processo de separação por membranas

A tecnologia de 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 permeado⁵¹⁻⁵². As forças motrizes podem ser separadas em dois grupos: diferença de potencial químico que compreende a diferença de pressão, concentração e/ou temperatura; e diferença de potencial elétrico. A Tabela 1 apresenta as faixas de atuação dos PSM e alguns processos clássicos de separação⁵².

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 com 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

Os PSM podem ser operados em operação com filtração frontal, em que a alimentação é forçada perpendicularmente à superfície da membrana (“dead end filtration”) e a operação com filtração tangencial, em que a alimentação escoia paralelamente à superfície da membrana (“cross

flow filtration”). Em ambas as operações o fluxo permeado é perpendicular à superfície da membrana. A Figura 15 mostra um esquema de operação na filtração frontal e tangencial⁵².

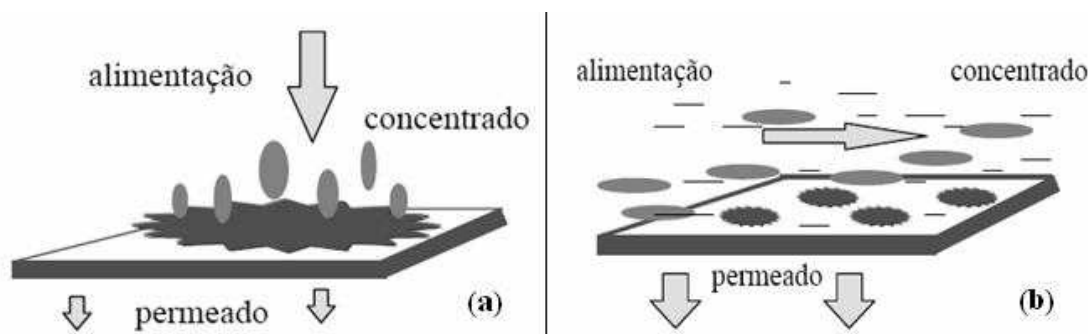


Figura 15: Esquema de operação na filtração frontal (a) e tangencial (b)

I.5.1-Classificação das membranas

As membranas utilizadas nos processos de separação podem ser definidas como barreiras semipermeáveis, cuja seletividade à passagem do soluto está relacionada com o tamanho da molécula, a ser retida, e tamanho dos poros da membrana. Podem ser classificadas de acordo com a sua natureza; natural ou sintética. As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de materiais orgânicos, em sua grande maioria polímeros como polisulfona, poliamida, polycarbonato, poliacrilonitrila, acetato de celulose, e materiais inorgânicos como metais e cerâmicas, carbono e óxidos metálicos⁵². Processos de separação como osmose inversa, nanofiltração e a hemodiálise fazem uso de membranas que podem ser produzidas a partir do acetato de celulose⁵³⁻⁵⁶.

De acordo com suas aplicações as membranas apresentam diferentes morfologias e se classificam em densas e porosas. Ambas podem ser simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura.

As membranas simétricas podem ser totalmente densas, possuir poros de tamanho uniforme ao longo da seção transversal ou poros cilíndricos que atravessam toda a espessura da membrana.

As membranas assimétricas podem ter um gradiente de porosidade ao longo da estrutura ou ainda possuir uma camada superior fina (denominada “pele”), densa ou com poros muito

pequenos, responsável pela seletividade, suportada sobre uma subestrutura porosa, que na maioria dos casos proporciona resistência mecânica a “pele” e oferece pouca resistência ao transporte. Se ambas as camadas são do mesmo material, a membrana é dita assimétrica integral, caso contrário, se diferentes materiais são empregados no preparo das camadas da membrana, ela é chamada assimétrica composta. Uma representação esquemática dos diferentes tipos de morfologia das membranas⁵² é apresentada na Figura 16.

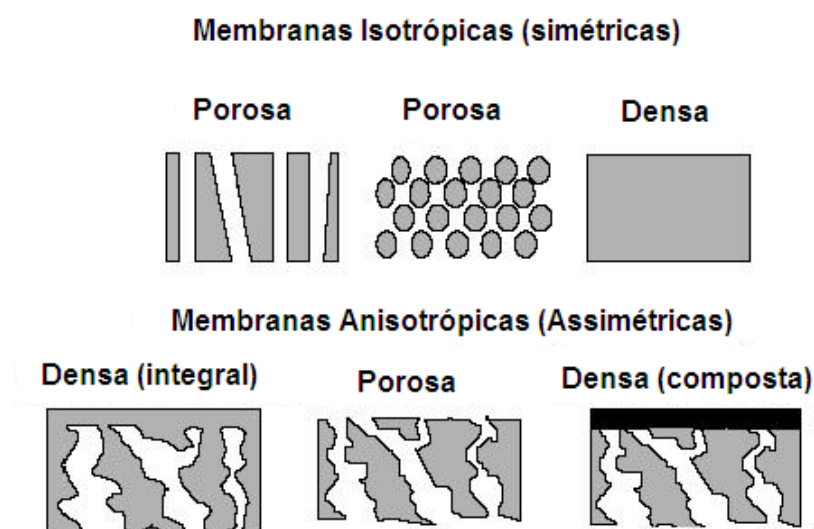


Figura 16: Representação esquemática da secção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas

Nas membranas densas o fluxo permeado ocorre por difusão onde as espécies a serem separadas se dissolvem no material da membrana e se difundem para a região de menor concentração. Neste caso, o material da membrana e suas interações com as espécies a serem separadas são fatores determinantes para a eficiência do processo de separação.

Nas membranas porosas, se a força motriz da separação é o gradiente de pressão, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo. Essa situação é similar ao escoamento em capilares e meios porosos e a separação ocorre mediante a exclusão por tamanho dos componentes presentes na alimentação. Caso a força motriz seja o gradiente de concentração o fluxo será de natureza difusiva. A Figura 17 mostra o mecanismo de permeação em membranas densas e porosas⁵⁷.

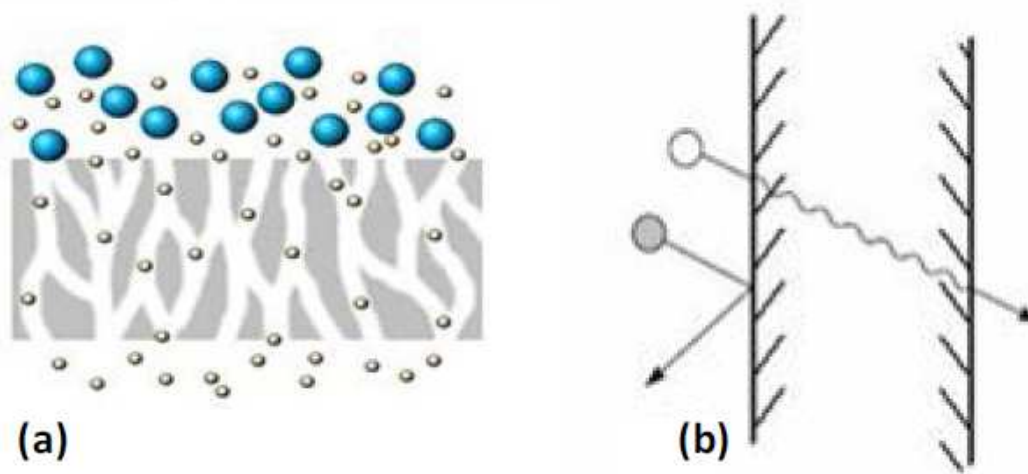


Figura 17: Mecanismo de permeação a) membranas porosas b) membranas densas

1.5.2-Preparo de membranas

Na década de 50, o interesse pelo processo de dessalinização de águas levou a descobertas como a de Reid e Breton (1953) que relataram o fato de que membranas densas de acetato de celulose, quando utilizadas para osmose inversa, podiam apresentar alta retenção salina. Mais tarde Loeb e Sourirajan (1960-1962) aperfeiçoaram a técnica de preparo destas membranas, pela então chamada técnica de inversão de fases por imersão-precipitação o que deu origem as membranas assimétricas, com uma camada superior fina suportada por uma estrutura porosa⁵². O desenvolvimento do estudo destes pesquisadores teve um grande impacto no crescimento da ciência e tecnologia de membranas, sendo considerado o marco principal da elevação dos processos de separação por membranas (PSM) a escala industrial.

Na inversão de fases um polímero é dissolvido em um solvente adequado e a solução é espalhada formando um filme de espessura uniforme. A inversão se inicia pela desestabilização da solução por indução de supersaturação tornando-se termodinamicamente instável dando origem a duas fases líquidas, uma rica e uma pobre em polímero. Na formação da membrana, a fase rica em polímero dá origem à estrutura da membrana enquanto a fase pobre dá origem aos poros. A desestabilização pode ocorrer de distintas formas, dentre elas⁵²:

- Evaporação do solvente (dry): a solução polimérica possui um não-solvente e à medida que o solvente evapora a concentração do polímero aumenta ocasionando a precipitação do polímero.

- Imersão em banho de coagulação (wet): a solução polimérica é espalhada e imersa em um banho de não solvente que se difunde pela solução enquanto o solvente se difunde para o banho, ocasionando a precipitação.
- Evaporação-imersão (dry-wet): solução polimérica é espalhada, o solvente deixado evaporar por algum tempo e em seguida a solução é imersa em banho de não solvente onde ocorre precipitação.
- precipitação térmica: solução é preparada em alta temperatura e então resfriada, desestabilização é causada pela mudança de temperatura.
- precipitação induzida por vapor de não solvente: filme da solução polimérica é exposto a vapores de não solvente que se difunde na solução até que ocorra a precipitação

Independente da técnica utilizada para produção de membranas, pequenas variações na síntese podem acarretar diferenças significativas na morfologia da estrutura formada. Khulbe et al.⁵⁸ relataram alguns parâmetros importantes na formação da estrutura da membrana, como temperatura do banho de coagulação e mudança na composição da solução polimérica. Agentes inchantes, como água e um sal, podem ser adicionados na solução polimérica e atuar como formadores de poros⁵⁸. Características intrínsecas do polímero como, por exemplo, massa molecular e constituição, também influenciam na morfologia, bem como nas propriedades de transporte da membrana formada. Joshi et al.⁵⁹ estudaram a composição da solução para preparação de membranas de triacetato de celulose com variação da concentração do polímero e adição de diferentes aditivos, dentre eles: anidrido maleico, ácido maleico, ácido acético e metanol. Kastelan-kunst et al.⁶⁰ estudaram parâmetros como a razão do sistema solvente utilizado, dioxano/acetona, e a quantidade de aditivo ácido maleico na produção de membranas assimétricas.

Avanços na tecnologia de membranas podem ser obtidos por um melhor entendimento dos parâmetros que regem a formação da morfologia das membranas bem como do fenômeno de inversão de fases.

Independente do tipo de membrana, propriedades de transporte e capacidade seletiva são utilizados como parâmetros característicos dos processos. Membranas com melhor desempenho são aquelas que combinam um alto fluxo e alta seletividade. A permeabilidade está relacionada com o fluxo que atravessa a membrana enquanto a seletividade é a habilidade da membrana em

separar componentes de uma mistura. Tais propriedades são influenciadas pelo tipo de material e espessura da membrana e assim, a permeabilidade e a seletividade são as duas formas básicas e mais importantes para a caracterização das membranas em processos de separação.

Objetivos

O objetivo geral desta tese é a preparação de membranas de acetato de celulose produzido a partir de resíduos agroindustriais. Os objetivos se subdividem em:

- i) Caracterização dos resíduos utilizados como matéria-prima, com relação à sua composição por determinação dos teores de lignina, celulose e hemiceluloses. Avaliação da melhor condição de deslignificação para produção do derivado celulósico.
- ii) Produção e caracterização do acetato de celulose produzido por uma reação de acetilação homogênea, e avaliação das melhores condições de acetilação. O acetato de celulose será caracterizado por determinação do grau de substituição, espectroscopia de infravermelho e difração de Raios-X, além de análises térmicas por TGA e DSC.
- iii) Produção, caracterização e adequação das membranas de acetato de celulose frente a sistemas de separação. As membranas serão caracterizadas morfológicamente por MEV e quanto as suas propriedades de transporte por fluxo de vapor de água, difusão de íons, permeabilidade e seletividade (retenção a sal).

Capítulo II. Procedimiento Experimental

II.1- Obtenção e caracterização da matéria-prima

As matérias-primas utilizadas foram:

- Carozo de manga da qualidade Tommy Atkins proveniente da empresa Viveiros Flora Brasil- Araguari/MG. O carozo de manga foi lavado com água, triturado em um liquidificador industrial e seco em estufa a 105 °C.
- Jornal Folha de São Paulo. As margens do jornal (partes sem tinta) foram trituradas em liquidificador com água e secas em estufa a 105 °C.

II.1.1-Lignina Klason

Para determinação foi seguido o procedimento padrão TAPPI 222 om-98. A metodologia é descrita a seguir⁶¹: 1,00 g da amostra, foram transferidos para um balão onde foram adicionados 15,0 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 560,0 mL de água destilada. O sistema foi colocado sob refluxo a uma temperatura de 100 °C, para que não ocorresse perda de água por evaporação, e consequentemente, alteração na concentração da solução de ácido. Após 4 horas, o sistema foi deixado em repouso para a sedimentação do material insolúvel. Este material foi filtrado em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavado com 500,0 mL de água destilada quente. Em seguida, foi seco em estufa a 105 °C, por 12 horas, e pesado para quantificação do resíduo insolúvel (lignina Klason). Para determinação da lignina do carozo bruto foi feito primeiramente o teor de extrativos utilizando um soxlet com sistema solvente ciclohexano/etanol.

II.1.2-Obtenção da holocelulose

Para determinação foi seguido o procedimento padrão TAPPI 235 cm-00. O procedimento para obtenção da holocelulose é descrito a seguir⁶¹: 5,00 g da amostra, foram colocados em um balão e adicionou-se 100,0 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho-maria, a 75 °C e adicionou-se 2,0 mL de ácido acético e 3,00 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o balão para não ocorrer a perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 2,0 mL de ácido acético e 3,00 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavada com água destilada a 5 °C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração

esbranquiçada. O funil com o resíduo fibroso foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

II.1.3-Obtenção da celulose

O procedimento para obtenção da quantidade de celulose nos materiais é descrito a seguir⁶¹: transferiu-se 3,00 g de holocelulose para um erlenmeyer de 250,0 mL, adicionou-se 100,0 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 50,0 mL de solução de KOH (5%) e em seguida com 100,0 mL de água destilada. O filtrado foi então recolhido em um erlenmeyer de 1,0 L 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 250,0 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 25,0 mL de solução de KOH (24%), 50 mL de água destilada, 25,0 mL de ácido acético (10%) e 100,0 mL de água destilada, respectivamente. O filtrado recolhido em erlenmeyer de 1,0L 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 50,0 mL de acetona, seco a 105 °C, e pesado. Esse resíduo é denominado celulose.

II.2-Mercerização e deslignificação da matéria-prima

II.2.1-Mercerização das fibras do caroço de manga

O caroço de manga, previamente lavado, triturado e seco foi imerso em uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ por 24 horas. Após este período a mistura foi filtrada, lavada com água destilada e neutralizada com uma solução de ácido acético 10%. O material foi novamente lavado com água destilada e seco em estufa a 105 °C por 3 horas .

II.2.2-Deslignificação das margens do jornal

A metodologia utilizada para deslignificação do jornal é o método etanol/ácido nítrico descrito por Rodrigues Filho et al.³⁸ e se baseia na oxidação da lignina pelo ácido nítrico. O procedimento é descrito a seguir: adicionou-se 76,0 mL de água destilada a 4,00 g das margens do jornal. Após 24 horas o jornal foi filtrado e adicionou-se 76,0 mL de hidróxido de sódio 0,25 mol L⁻¹, e após 18 horas a mistura reacional foi filtrada. O material 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 material foi colocado para secar em estufa a 105° C durante 3 horas. Depois de seco, foi triturado em um liquidificador.

II.2.3-Estudo dos parâmetros das etapas de deslignificação

Os procedimentos descritos abaixo foram realizados para ambos materiais

Procedimento 1(P1): O material bruto foi imerso em NaOH 1,0 mol L⁻¹ por 24 horas (20,0 mL para cada grama de material seco). Após este período o material foi lavado com água e seco a 105° C por 3 horas

Procedimento 2(P2): O material bruto foi colocado em refluxo numa mistura etanol/ácido nítrico (80/20 v/v) a qual era trocada a cada hora por um período de 3 horas e após período o material foi lavado com água para retirada do excesso de ácido.

Procedimento 3(P3): Mesma metodologia do procedimento 2, porém a cada troca da mistura de reagentes etanol/ácido nítrico o material foi lavado com água até que o filtrado ficasse com uma coloração bem clara e ao final de 3 horas foi lavado com água até a retirada do excesso de ácido.

Procedimento 4(P4): Mesma metodologia do procedimento 3, com a diferença que em seguida, o material ainda úmido foi colocado novamente em uma solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ por 24 horas e novamente lavado com água para retirada do excesso de hidróxido de sódio e neutralizado com uma solução 10% de ácido acético.

Após a síntese dos materiais purificados estes foram caracterizados com relação ao teor de lignina, celulose e hemiceluloses como descrito anteriormente (II.1.1, II.1.2 e II.1.3).

II.3-Produção do acetato de celulose

II.3.1-Acetilação homogênea

Adicionou-se 50,0 mL de ácido acético glacial a 2,00 g do material (caroço tratado ou jornal purificado). Agitou-se por 30 min em temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se uma solução contendo 0,16 mL de H₂SO₄ concentrado em 18,0 mL de ácido acético glacial e agitou-se por 25 min. em temperatura ambiente. Filtrou-se a mistura. Ao filtrado adicionou-se 64,0 mL de anidrido acético, agitou-se e retornou-se o filtrado ao frasco inicial com o material. 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 e o material foi neutralizado com uma solução 10% de carbonato de sódio. O material foi seco em estufa por 90 min. a 105° C.

II.3.2-Estudo dos parâmetros da reação de acetilação

Inicialmente a mudança realizada no procedimento de acetilação baseou-se no trabalho de Cerqueira et al.³⁹⁻⁴³, modificando o tempo de reação de 24 para 14 horas. O material acetilado em ambos os casos foi proveniente do procedimento P4 que foi chamado de deslignificação modificada (DM). Para o jornal foram ainda necessárias novas modificações e utilizou-se então os tempos de 2 e 8 horas de reação.

II.4-Characterização da matéria-prima deslignificada e do acetato de celulose

II.4.1-Espectroscopia no Infravermelho

Foram feitas pastilhas da matéria-prima, materiais deslignificados e acetato de celulose com KBr na proporção de 1/100 m/m. Os experimentos foram realizados em um aparelho de Infravermelho com Transformada de Fourier Shimadzu IRPrestige-21. Foram feitas 32 varreduras na resolução de 4,0 cm⁻¹ na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹.

II.4.2-Determinação do grau de substituição

Adicionou-se 5,0 mL de hidróxido de sódio 0,25 mol.L⁻¹ e 5,0 mL de etanol a 0,10 g de acetato e deixou-se a mistura em repouso. Após 24 horas adicionou-se 10,0 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, utilizando-se o indicador fenolftaleína. A determinação do grau

de substituição (GS) por via química baseia-se na determinação da porcentagem (% m/m) de grupos acetila (GA) que foram substituídos na cadeia celulósica. O GA é calculado a partir da equação 1:

$$\%GA = \frac{[(Vb_i + Vb_t)\mu_b - (Va \cdot \mu_a)]M \cdot 100}{m_{ac}} \quad \text{Eq.1}$$

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

μ_b = 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

II.4.3-Determinação da massa molecular média viscosimétrica.

Para determinação da massa molecular viscosimétrica da celulose seguiu-se o procedimento descrito na norma ABNT NBR 7730.

Pesou-se 0,25 g do caroço de manga purificado triturado e seco em estufa em temperatura aproximada de 105°C. Transferiu-se para um erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de água destilada, agitou-se continuamente até que a pasta estivesse completamente dispersa. Transferiu-se 25mL da solução de cuproetilenodiamina e purgou-se com N_2 por 1 minuto. O frasco foi vedado e colocado em agitação até a dissolução do material, aproximadamente 1 hora.

Para as medidas de viscosidade usou-se um viscosímetro capilar de Ostwald, Figura 18, imerso em um banho termostatzado de aproximadamente 25°C.

O viscosímetro foi preenchido, 8 mL, com o solvente, solução usada para dissolver a celulose. Esperou-se 5 minutos para que a temperatura do solvente entrasse em equilíbrio térmico com o banho. Com o auxílio de 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 e em seguida repetiu-se o mesmo procedimento para as soluções do caroço de manga e jornal purificados.

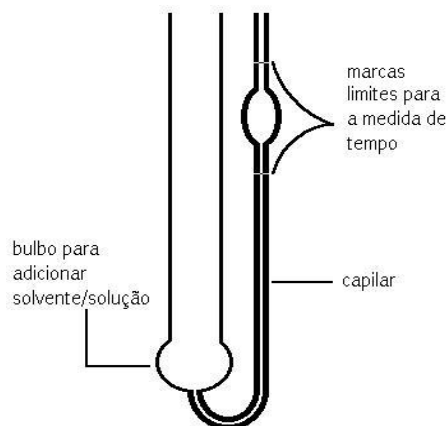


Figura 18:Esquema do viscosímetro de Ostwald

A partir dos tempos de escoamento do solvente e da solução pode-se calcular a viscosidade relativa da solução, pela equação 2, que é a viscosidade em relação ao solvente puro.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad \text{Eq.2}$$

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

Utilizando os valores de η_r e a equação 3, calcula-se então a viscosidade específica

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad \text{Eq.3}$$

A viscosidade intrínseca foi determinada pelo método do ponto único⁶² pela equação 4:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln(\eta_{rel}))}}{C} \quad \text{Eq. 4}$$

A massa molecular da celulose é obtida pela equação 5 abaixo:

$$M_v = 162 \times GP \quad \text{Eq. 5}$$

Em que: 162 é a massa de uma unidade glicosídica e GP é o grau de polimerização calculado por $GP^{0,905} = 0,75x[\eta]$

Para o calculo da massa molecular viscosimétrica dos acetatos foi utilizado o sistema solvente diclorometano/etanol (8/2 v/v)⁶³ na concentração de 2,0 g/L.

A viscosidade intrínseca, calculada pela equação 4, 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 6:

$$[\eta] = K(\overline{M}_v)^a \quad \text{Eq.6}$$

Em que : $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca; M_v é a massa molecular; K e a são constantes para um par polímero-solvente em particular a uma dada temperatura⁶⁴. As constantes do sistema solvente utilizado são $K=13,9 \times 10^{-3} \text{ mL.g}^{-1}$ e $a=0,834$ ⁶⁴.

II.4.4–Calorimetria Exploratória Diferencial

Os experimentos foram realizados em um equipamento modelo Q-20, TA Instruments. Cerca de 10 mg da amostra foi aquecida em cadinhos de alumínio, da temperatura de 25 °C a 350 °C. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio a 50 cm³.min⁻¹.

II.4.5–Análise Termogravimétrica

As análises foram feitas em um equipamento modelo TGA-50 da Shimadzu. Cerca de 10 mg da amostra foi aquecida, em cadinhos de alumínio, até 600°C na velocidade de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio a 50 cm³.min⁻¹. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul e na Universidade Federal de Uberlândia.

II.4.6–Difração de Raio-X

As análises foram feitas em um difratômetro XRD-6000 Shimadzu com radiação Cu K α , de 5° a 40°, passo de 0,02°, tempo de leitura de 0,3 s por passo, e velocidade de varredura de 4°/min. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul e na Universidade Federal de Uberlândia.

II.5-Produção e caracterização das membranas

II.5.1-Produção das membranas

As membranas(M) foram produzidas através de uma modificação da metodologia descrita por Khulbe et al.⁵⁸ da seguinte forma: soluções contendo triacetato de celulose(TAC), diclorometano e água com (A) e sem (B) adição do sal perclorato de magnésio, foram preparadas nas proporções (m/m) mostradas na Tabela 2 onde JD é o material produzido a partir do jornal deslignificado e CT o material produzido a partir do caroço de manga tratado.

Tabela 2: Formulações utilizadas no preparo das membranas

Material	TAC	CH ₂ Cl ₂	Água	Mg(ClO ₄) ₂
MA-JD	9,28	83,48	6,49	0,74
MB-JD	9,28	84,22	6,49	-
MA-CT	7,5	86,59	5,29	0,60
MB-CT	7,5	86,59	5,29	-

As soluções foram mantidas sob agitação por 24 horas. Em seguida as soluções, as quais foram mantidas a uma temperatura de 4 °C por 10 min. em geladeira, foram posteriormente espalhadas sobre uma placa de vidro utilizando-se um espalhador fixo a uma espessura úmida de 350 µm. O solvente foi evaporado a temperatura ambiente (27 °C) por 2,5 min. e a placa, com a membrana, foi imersa em um banho de água e gelo a uma temperatura de 4 °C. O conjunto foi mantido no banho por 2 horas. Após esse período a membrana, já destacada foi mergulhada em um banho de água a uma temperatura de 85 °C e mantida por 10 min.

Após mudança no procedimento de deslignificação e tempo de reação de acetilação produziu-se membranas nas mesmas proporções mostradas na Tabela 2. O tempo de evaporação do solvente foi mudado para 5 minutos.

Membranas com este novo material também foram preparadas com o sistema solvente dioxano/acetona⁵⁹⁻⁶⁰ (D/A= 2,5) na concentração de polímero de 8% m/m. A solução foi mantida sob agitação por 48 horas e depois espalhada em uma placa de vidro. Depois do tempo de evaporação, que variou de 30, 90 e 120 segundos a placa foi imersa em um banho de água a 4 °C. O ácido acético foi ainda utilizado como aditivo⁶⁰ a 3% m/m.

II.5.2-Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram feitas análises das superfícies e fraturas das membranas. A fratura foi feita por quebra em nitrogênio líquido. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro e a morfologia da superfície e seção transversal das membranas foram avaliadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Shimadzu SSX-550 (Caxias do Sul-RS) e Stereoscan 440 (Genova-Itália) operando a 10 kV.

II.5.3-Medidas de fluxo de vapor de água

O copo de Payne foi preenchido com água até aproximadamente a metade da sua capacidade e fechado como mostra o esquema da Figura 19. A membrana foi colocada no suporte e em seguida o sistema foi pesado e colocado em um dessecador, onde permaneceu por 9 horas, sendo pesado em intervalos de uma hora³⁸.

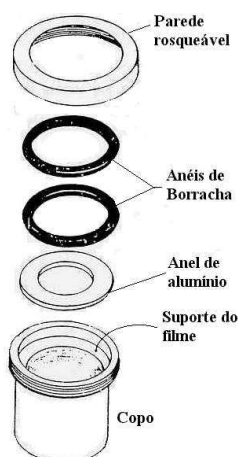


Figura 19: Copo de Payne

Para cálculo do fluxo obteve-se um gráfico de $\Delta m \times \Delta t$ e o fluxo de vapor de água foi calculado utilizando a equação 7:

$$J_v = \frac{\Delta m}{\Delta t} A \quad \text{Eq. 7}$$

Em que : J_v = Fluxo de vapor de água

Δm = variação de massa (g)

Δt = variação do tempo (seg.)

A = área permeante da membrana (cm²)

II.5.4- Difusão de íons através das membranas

A Figura 20 mostra o sistema utilizado para o experimento. Em um dos lados do sistema foi adicionada uma solução de KCl na concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, e do outro lado água deionizada. A membrana é acoplada entre os dois compartimentos. A passagem de íons através da membrana foi medida por condutividade⁶⁵. A área da membrana foi de $7,07 \text{ cm}^2$ e o volume dos compartimentos 100 cm^3 . Este experimento foi realizado no laboratório de membranas da Universidade de Caxias do Sul com as membranas MA-JD e MA-CT.



Figura 20: Sistema utilizado para medidas de difusão de íon

O fluxo de íons foi calculado a partir da inclinação de uma curva concentração versus tempo , equação 8:

$$J_i = \frac{\Delta C}{\Delta t} A \quad \text{Eq. 8}$$

Em que : J_i = Fluxo de íons

ΔC = variação da concentração (mol L^{-1})

Δt = variação do tempo (seg.)

A = área permeante da membrana (cm^2)

A partir do fluxo pode-se calcular o coeficiente de permeabilidade (P) pela equação 9.

$$P = \frac{J_i}{\Delta c} \quad \text{Eq. 9}$$

Em que: Δc = diferença de concentração entre os dois compartimentos (mol L^{-1}).

O coeficiente de difusão do eletrólito (D) é então determinado pela equação 10:

$$D = P \times l \quad \text{Eq.10}$$

Em que: l é a espessura da membrana (cm)

II.5.5- Medidas de resistência a pressão

Os ensaios foram realizados em uma cela de aço inox de fluxo frontal com área disponível para permeação de 12,5 cm². A resistência das membranas testadas foi feita de forma que a pressão foi aumentada, e mantida por 15 min. em cada pressão, até atingir a pressão de rompimento da membrana. Este experimento foi realizado no laboratório de membranas da Universidade de Caxias do Sul com as membranas MA-JD e MA-CT.

II.5.6-Permeabilidade de água e rejeição a sal

A permeabilidade a água e solução salina (NaCl 1000 ppm) foi medida para cada membrana. Os experimentos foram conduzidos a 25 °C, em um modulo membrana com fluxo tangencial, área efetiva de 66 cm² e pressão transmembrana de 5 a 30 bar. Este experimento foi realizado no laboratório de membranas e processos com membranas da Universidade de Genova-Itália, com todas as membranas provenientes do processo de deslignificação modificada (JDM e CDM). O fluxo de água e solução salina (J_s) foi medido e calculado a partir da equação 10,

$$J_s = \frac{Q}{At} \quad \text{Eq.10}$$

Em que: Q = quantidade de permeado (L)

A= área efetiva da membrana (m²)

t= é o tempo de fluxo (h).

A rejeição salina foi calculada por diferença de condutividade entre alimentação e permeado.

Capítulo III. Resultados e discussão

III.1- Caracterização dos materiais : caroço de manga e jornal

A Figura 21 mostra os espectros de infravermelho para o jornal bruto (JB) e jornal deslignificado (JD) e a Figura 22 para o caroço de manga bruto (CB) e caroço de manga tratado (CT).

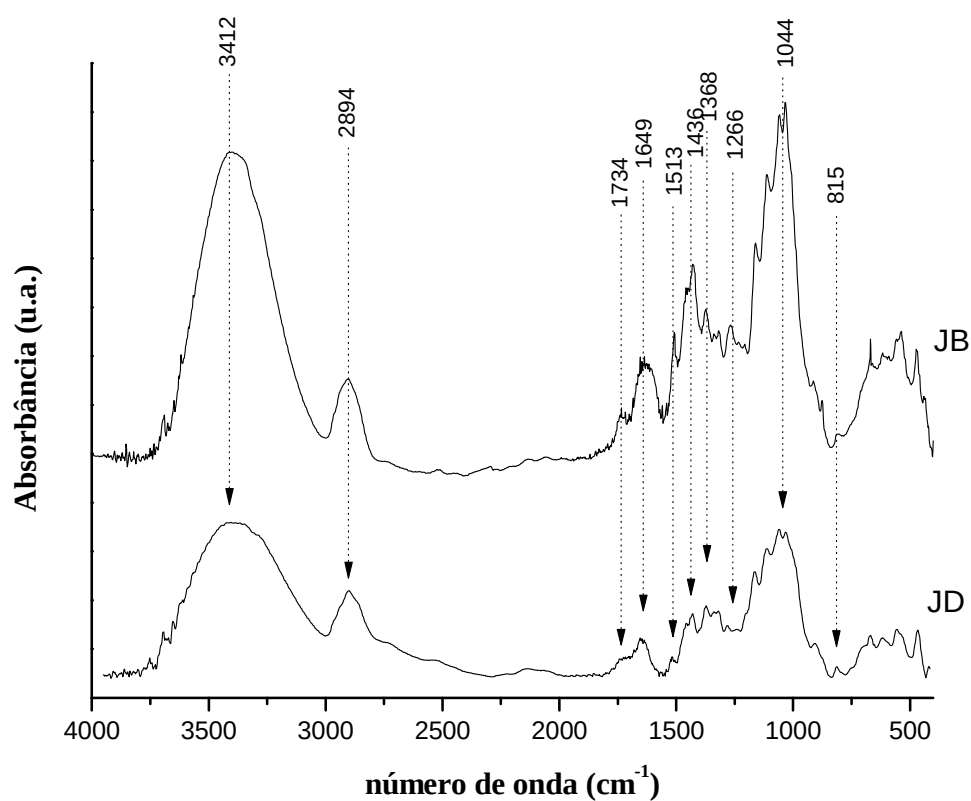


Figura 21: Infravermelho para jornal bruto (JB) e deslignificado (JD)

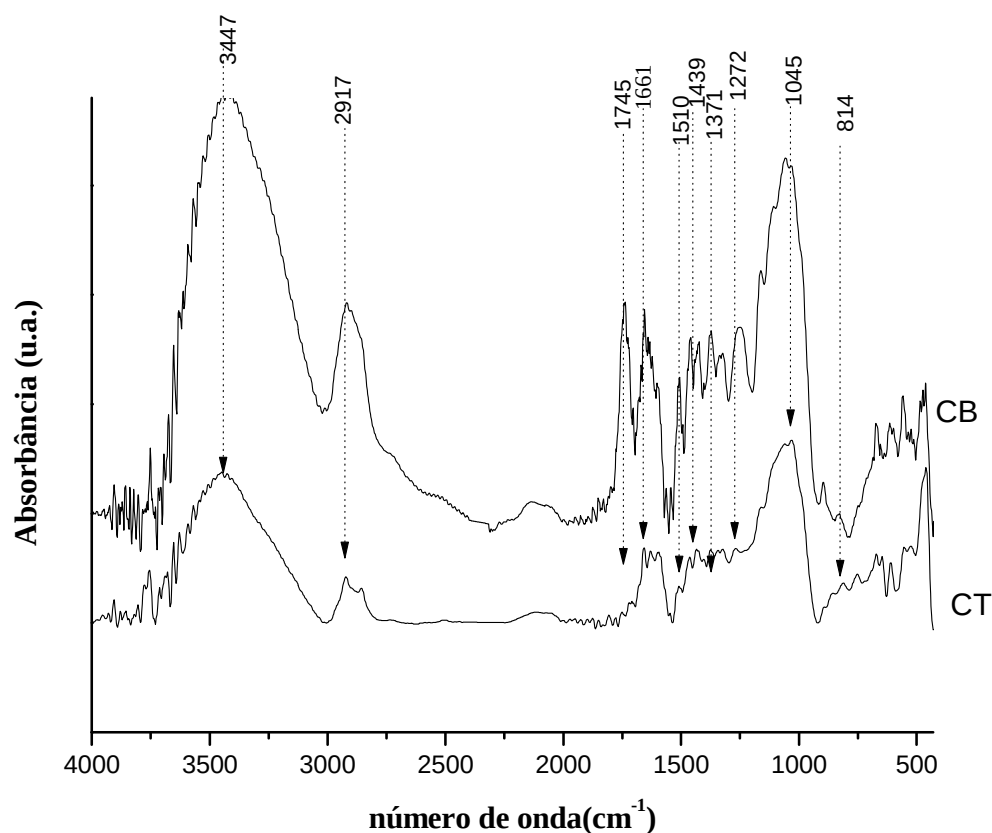


Figura 22- Infravermelho para caroço de manga bruto (CB) e tratado(CT)

Os espectros de infravermelho das Figuras 21e 22 apresentam o perfil típico observado em materiais lignocelulósicos. O JD e CT, quando comparados aos materiais brutos ainda apresentam bandas em regiões que podem ser atribuídas a grupos funcionais presentes em fragmentos de lignina e hemiceluloses, como as bandas em 1725 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ não conjugado ao anel aromático de hemiceluloses, 1515 cm^{-1} (JB) e 1507 cm^{-1} (CT), atribuídas ao estiramento $\text{C}-\text{C}$ de anéis aromáticos na lignina, 1278 cm^{-1} (JB), 1272 cm^{-1} (CT), 810 cm^{-1} (JB) 815 cm^{-1} (CT) atribuídas a estiramento $\text{C}-\text{O}$ de anéis guaiacílicos⁶⁶⁻⁶⁷. Algumas destas bandas aparecem com sua intensidade reduzida, mostrando a diminuição destes constituintes. As Tabelas 3 e 4 mostram as demais outras atribuições dos espectros.

Tabela 3: Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho para JB e JD

Banda (cm ⁻¹)	Banda (cm ⁻¹)	Atribuições
JB	JD	
3412	3396	Estiramento O-H
2894	2905	Estiramento (C-H) de grupos CH ₂ e CH ₃
1734	1725	Estiramento C=O de hemiceluloses
1649	1655	Deformação angular da água
1513	1515	Estiramento C-C anéis aromáticos
1436	1435	Deformação CH ₂
1368	1378	Deformação CH ₃
1266	1278	Estiramento C-O anéis guaiacólicos
1044	1057	Estiramento C-O
815	810	Estiramento C-H anéis aromáticos

Tabela 4: Atribuições das bandas dos espectros de infravermelho para CB e CT

Banda (cm ⁻¹)	Banda (cm ⁻¹)	Atribuições
CB	CT	
3447	3445	Estiramento O-H
2917	2930	Estiramento (C-H) de grupos CH ₂ e CH ₃
1745	1725	Estiramento C=O de hemiceluloses
1661	1656	Deformação angular da água
1510	1507	Estiramento C-C anéis aromáticos
1439	1429	Deformação CH ₂
1371	1374	Deformação CH ₃
1272	1272	Estiramento C-O anéis guaiacólicos
1045	1051	Estiramento C-O
814	815	Estiramento C-H anéis aromáticos

Os teores de lignina dos materiais brutos, caroço de manga tratado (CT) e jornal deslignificado (JD), foram quantificados através da determinação da porcentagem de Lignina Klason. Nesta metodologia os polissacarídeos são removidos por hidrólise com ácido sulfúrico 72% deixando como resíduo a lignina. No caso do caroço de manga bruto foi determinado primeiramente o teor de extrativos, cerca de 1,9 %. Os teores de lignina calculados para o caroço de manga foram $26,6 \pm 1,0$ para CB e $24,5 \pm 2,0$ para CT. O tratamento do caroço de manga bruto com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 1,0 mol L⁻¹ embora não leve a uma

redução significativa no teor de lignina, promove um início de mercerização, que melhora a acessibilidade da celulose e favorece a modificação química posterior, para a produção do acetato de celulose.

Para o jornal bruto o teor de lignina foi determinada em cerca de $24,0 \pm 0,8\%$ e após o mesmo tratamento com solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, utilizado para o caroço de manga, o teor de lignina foi de $24,3 \pm 1,0$. Embora tenha passado pelo mesmo tratamento e possua praticamente o mesmo teor de lignina que o caroço de manga, neste caso não foi possível produzir o derivado acetilado. Foi então necessária uma etapa de deslignificação que levou a um teor de lignina de $15,6 \pm 2,0\%$ e a partir deste material foi possível produzir o derivado acetilado. O teor de lignina residual ($15,6 \pm 2,0\%$), após um procedimento de deslignificação que em outros materiais leva a um conteúdo menor de lignina, como é o caso apresentado por Vieira et al.⁶¹ com um bagaço de cana-de-açúcar com 3,87% de lignina, pode ser atribuído ao fato de que o papel de imprensa, utilizado para a impressão do jornal, é produzido a partir da madeira de *pinus* que tem como lignina predominante a do tipo guaiacila que é mais fortemente ligada as fibras de celulose. Este tipo de lignina é mais difícil de ser retirada na etapa de deslignificação por ser menos reativa, e assim dificulta reação de derivatização pois restringe o inchamento das fibras⁶⁸. Neste sentido, uma vez que obtivemos materiais ainda com alto teor de lignina, foi feita a determinação do conteúdo de celulose para uso destes materiais.

A determinação da celulose foi realizada utilizando o método clorito ácido. Neste procedimento determina-se primeiramente a holocelulose, produto resultante da extração da lignina, que é constituída por celulose e hemiceluloses. Este processo de deslignificação utiliza o clorito de sódio e está baseado na reação entre lignina e ClO_2 , ClO^- , produtos estes formados em reações redox de ClO_2^- em meio ácido segundo a equação:



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 a fração de hemiceluloses²⁸. Assim, a fração de hemiceluloses solubilizada pelo hidróxido de

potássio 5 % e designada hemicelulose A, a fração solubilizada pelo hidróxido de potássio 24 % e designada hemicelulose B e o resíduo fibroso após as duas extrações é designado celulose²⁸.

O teor de celulose e hemiceluloses (A e B) nos materiais utilizados foi de 52,5 % e 23,3% para o caroço tratado e 67,4% e 15,5% para o jornal purificado.

Embora os materiais de partida possuam ainda alto teor de lignina e hemiceluloses, foi possível a produção do derivado, acetato de celulose, de ambas as fontes como demonstrado nas sessões a seguir.

III.2- Produção e caracterização do acetato de celulose

III.2.1- Reação de acetilação e caracterização por infravermelho

A Figura 23 apresenta o mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose

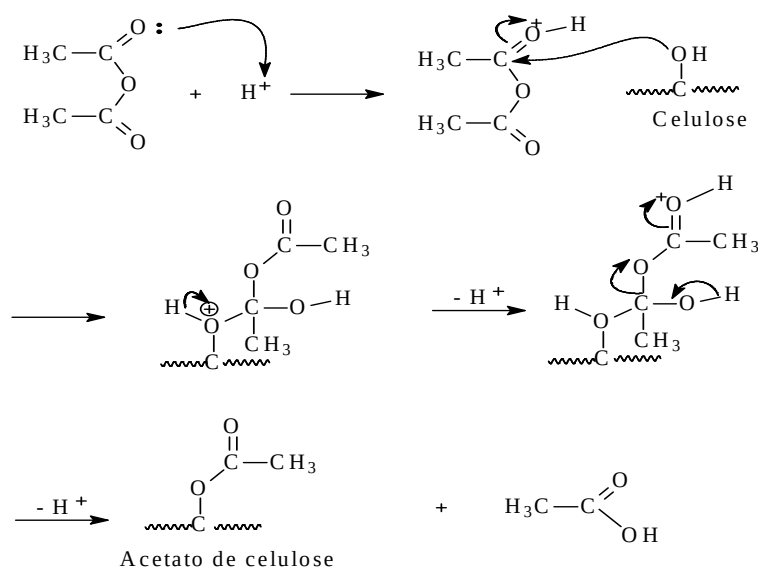


Figura 23: Mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose

As ligações de hidrogênio inter e intramoleculares da celulose são as responsáveis pela pouca acessibilidade de reagentes e solventes às hidroxilas da celulose. Deste modo se faz necessário a ativação da celulose com adição de ácido acético e catalisador, no início da reação para que promovam um inchamento das fibras.

Durante a adição do anidrido acético, após a ativação das fibras, o reagente vai sendo consumido e desintegrando as fibras no meio reacional, ocorrendo assim a reação de acetilação.

O acetato de celulose produzido fica solubilizado no meio (reação homogênea) vindo a ser precipitado com água ao final da reação.

A reação ocorre com excesso de anidrido e sem a presença de água para que não ocorra reação inversa de hidrólise do acetato produzido, uma vez que a esterificação está em equilíbrio com a reação inversa de hidrólise⁶⁹. O rendimento da reação é cerca de 87%.

As Figuras 24 e 25 mostram um espectro típico de infravermelho do acetato de celulose (AC) produzido a partir do CT e JD, respectivamente.

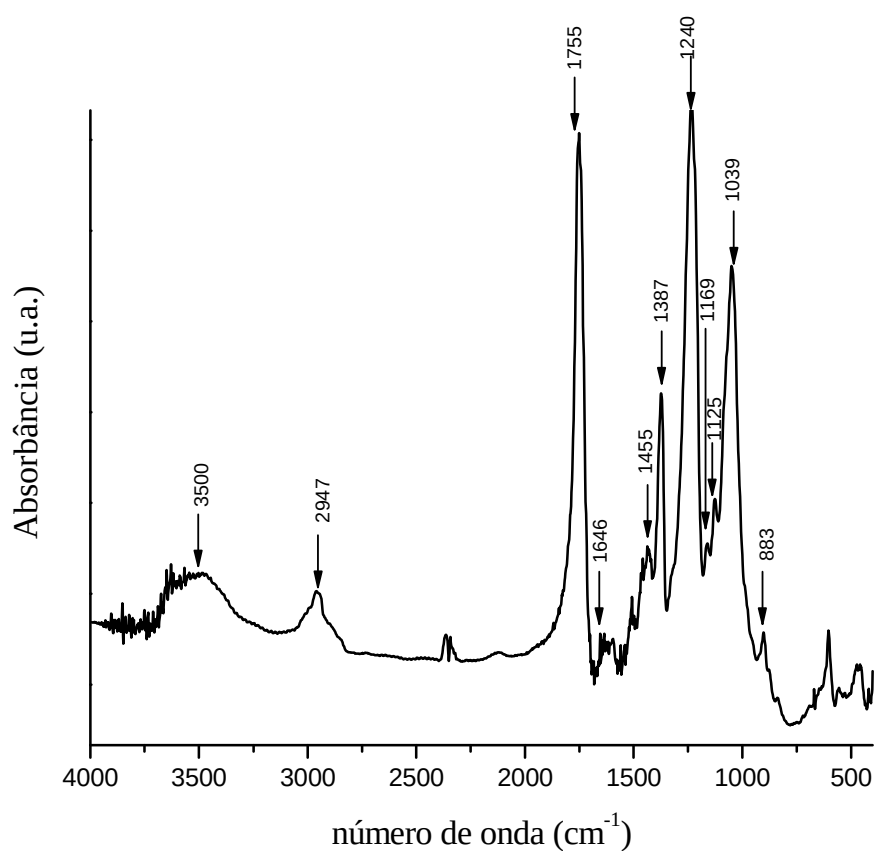


Figura 24: Espectro de infravermelho para o AC-CT na forma de pó

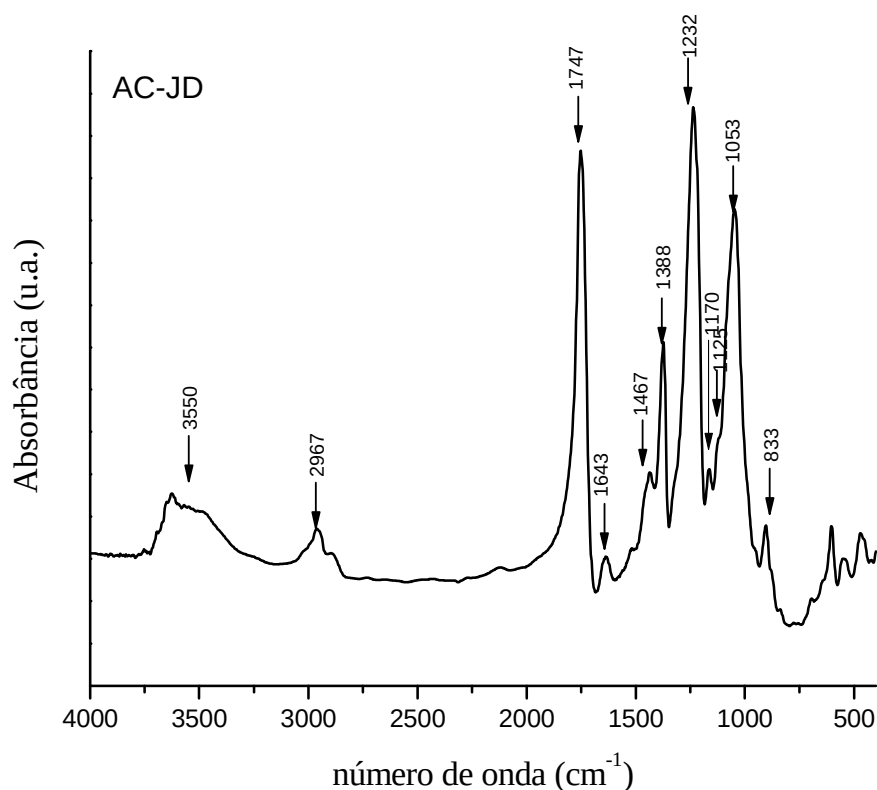


Figura 25: Espectro de infravermelho para o AC-JD na forma de pó

As principais mudanças que caracterizam os materiais como acetilados são aumentos na intensidade das bandas em 1755 cm^{-1} (AC-CT) e 1747 cm^{-1} (AC-JD) atribuídas ao estiramento da carbonila de esteres, 1240 cm^{-1} (AC-CT) 1232 cm^{-1} (AC-JD) atribuídas ao estiramento da ligação C–C–O de acetatos, 1039 cm^{-1} (AC-CT) e 1053 cm^{-1} (AC-JD) atribuídas ao estiramento C–O. Além disso, observa-se a diminuição da intensidade das bandas em 3500 cm^{-1} (AC-CT) e 3550 cm^{-1} (AC-JD) atribuídas ao estiramento O–H celulósico⁷⁰⁻⁷¹. A Tabela 5 mostra outras atribuições dos espectros dos acetatos produzidos⁷⁰.

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

AC-CT		AC-JD	
Bandas (cm ⁻¹)	Atribuições	Bandas (cm ⁻¹)	Atribuições
3500	Estiramento O-H celulósico	3550	Estiramento O-H celulósico
2947	Estiramento CH ₃	2967	Estiramento CH ₃
1755	Estiramento de carbonila de éster	1747	Estiramento de carbonila de éster
1646	Deformação da água	1643	Deformação da água
1455	Deformação assimétrica CH ₂	1467	Deformação assimétrica CH ₂
1387	Deformação angular CH ₃	1388	Deformação angular CH ₃
1240	Estiramento C-O de acetato	1232	Estiramento C-O de acetato
1169	Estiramento C-O	1170	Estiramento C-O
1125	Esqueleto aromático, estiramento C-O	1125	Esqueleto aromático, estiramento C-O
1039	Estiramento C-O	1053	Estiramento C-O

III.2.2- Determinação do grau de substituição e massa molecular viscosimétrica do acetato de celulose

A representação do mecanismo da reação de saponificação para o acetato de celulose é descrita na Figura 26:

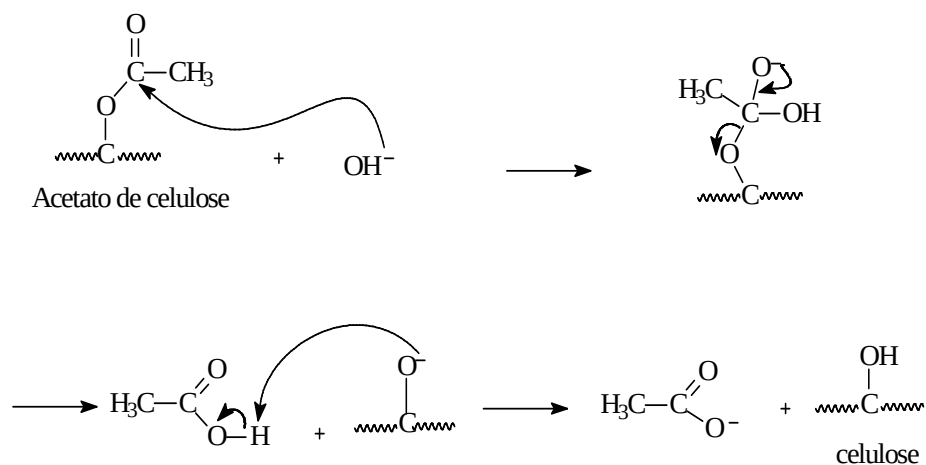


Figura 26: Representação do mecanismo de saponificação do acetato de celulose

A reação de saponificação, éster com base forte, é uma substituição nucleofílica caracterizada por duas etapas: na etapa 1 o nucleófilo adiciona-se à carbonila formando um intermediário tetraédrico; na etapa 2 ocorre a transformação do intermediário pela eliminação do grupo de saída⁷².

A determinação do grau de substituição (GS) por via química baseia-se na determinação da porcentagem (% m/m) de grupos acetila (GA) que foram substituídos na cadeia celulósica. O valor médio calculado para % GA, pela equação 5, do acetato de celulose produzido a partir do caroço de manga foi $40,03 \pm 0,89$ % e para o material produzido a partir do jornal foi de $39,82 \pm 1,26$. A partir da %GA chegou-se aos valores de GS em cerca de $2,65 \pm 0,06$ para o acetato de celulose produzido a partir do caroço de manga e $2,64 \pm 0,07$ para o acetato de celulose a partir do jornal. Estes valores foram calculados a partir da relação de Puleo et al.³⁴, onde um material triacetilado teria %GA de 43,5 e um GS de 2,88 e por uma regra de três simples chegou-se aos valores dos materiais acetilados.

Com relação a determinação da massa molecular média viscosimétrica, o valor calculado para o acetato de celulose produzido a partir do jornal foi de 21500 g mol^{-1} e 49000 g mol^{-1} para o material produzido a partir do caroço de manga. Esta diferença deve-se as diferentes fontes e tipos de tratamento aplicados aos dois materiais em que o material produzido a partir do jornal passou por uma etapa de deslignificação mais drástica que o tratamento com solução alcalina aplicado ao caroço de manga. Outro fator importante e determinante na massa molecular é a reação de acetilação que acontece em equilíbrio com a reação inversa de hidrólise⁶⁹. Assim, a medida que o material vai sendo acetilado, ocorre também hidrólise das cadeias que neste caso acontece em maior extensão para o material proveniente do jornal.

III.2.3- Análises térmicas

A Figura 27 mostra os termogramas de DSC e curvas de perda de massa para os acetatos de celulose produzidos, na forma de pó, TAC-JD e TAC-CT.

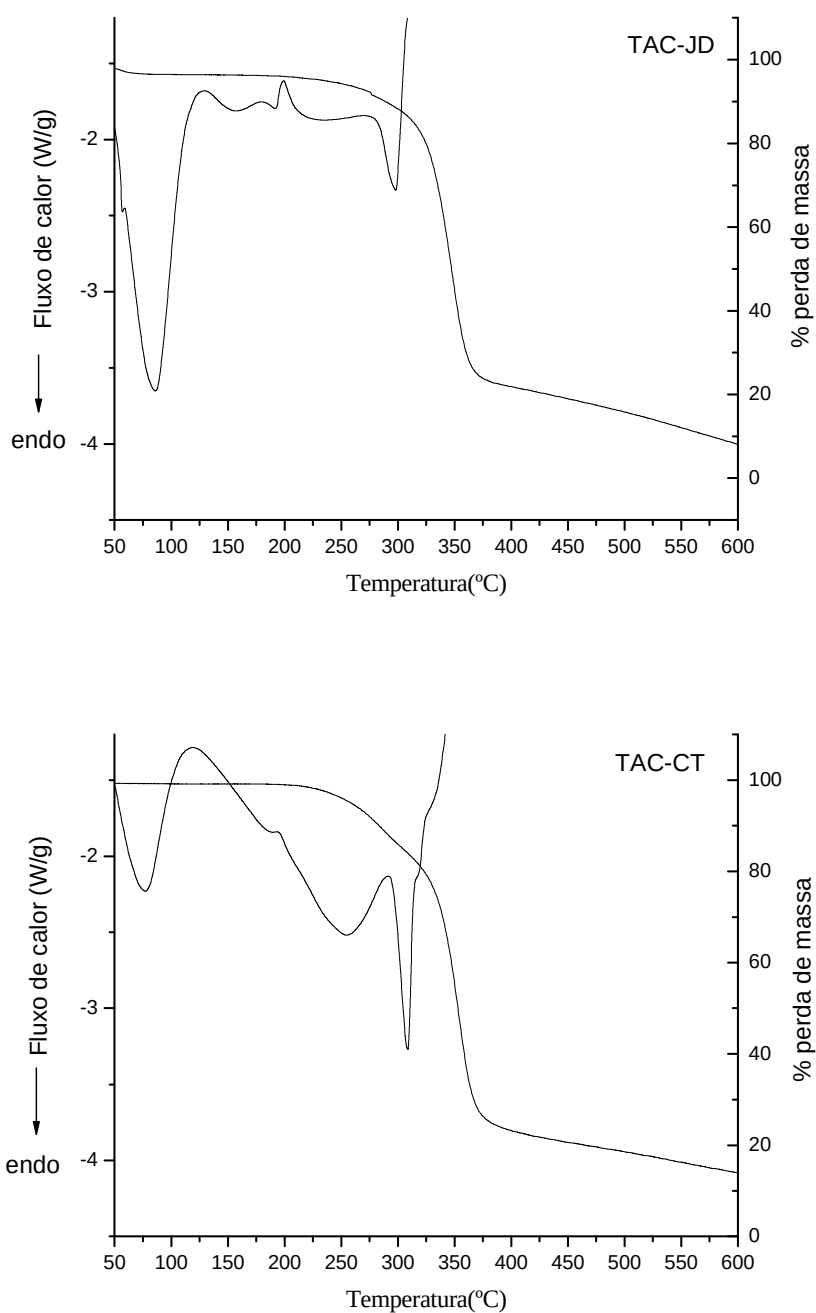


Figura 27: Termogramas de DSC e curvas de perda de massa para os materiais na forma de pó, TAC-JD e TAC-CT

O termograma de DSC do TAC-JD mostra uma endoterma por volta de 100 °C que é atribuída a saída de água, uma exoterma por volta de 199 °C atribuída a cristalização do material⁷¹ e uma segunda endoterma em 298 °C que deve ser atribuída a um fenômeno de degradação uma vez que a análise de TGA apresenta perda de massa nesta mesma posição.

No caso do TAC-CT o termograma apresenta uma endoterma por volta de 100 °C que é atribuída a saída de água e duas outras, sendo uma em 250 °C e outra em 308 °C. A endoterma a 250 °C, neste caso, pode ser atribuída a degradação de hemiceluloses acetiladas⁷³ e lignina. Uma vez que o TAC-CT não passou por um processo de deslignificação constituintes como hemiceluloses são acetilados e segundo Ren et al.⁷³, a temperatura de degradação para a hemicelulose acetilada é 230 °C, e ainda a lignina tem uma faixa de degradação extensa entre 200 e 600 °C, devido a complexidade de sua estrutura⁷⁴ e também pode estar contribuindo para a endoterma apresentada neste material. Shaikh et al.¹⁷ em seus estudos também mostraram que hemiceluloses acetiladas, como acetato de xilana, apresentaram endotermas a 215 °C e perda de massa, em aproximadamente, 220 °C. A endoterma em 308 °C, com início em 290 °C, seria normalmente atribuída a fusão do triacetato de celulose, porém essa endoterma é acompanhada de perda de massa, como observado na curva de TGA e portanto trata-se da degradação das cadeias de acetato de celulose.

Outro fato importante que auxilia na interpretação dos termogramas é que no caso do TAC-JD, apesar deste material também apresentar constituintes como lignina e hemiceluloses no material de partida, estes não apresentam nenhuma endoterma de degradação como no TAC-CT. Isto pode ser atribuído ao fato de que estes constituintes podem ter sido mais facilmente eliminados por hidrólise e dissolução no meio reacional durante o processo de acetilação¹⁷. Neste sentido os acetatos produzidos também passaram pelo procedimento de determinação de lignina Klason para avaliação da perda de constituintes como a lignina no procedimento de acetilação. O teor de lignina encontrado para o TAC-JD foi $4,0 \pm 1,5\%$ enquanto o TAC-CT foi de $13,0\% \pm 1,1$ confirmando assim a maior solubilização de lignina no meio reacional de acetilação na produção do TAC-JD o que justifica a ausência da endoterma de degradação no DSC deste material.

III.2.4- Difração de Raios –X

A Figura 28 mostra os difratogramas de Raios-X do TAC-JD produzido, comparado com seu respectivo material de partida JD.

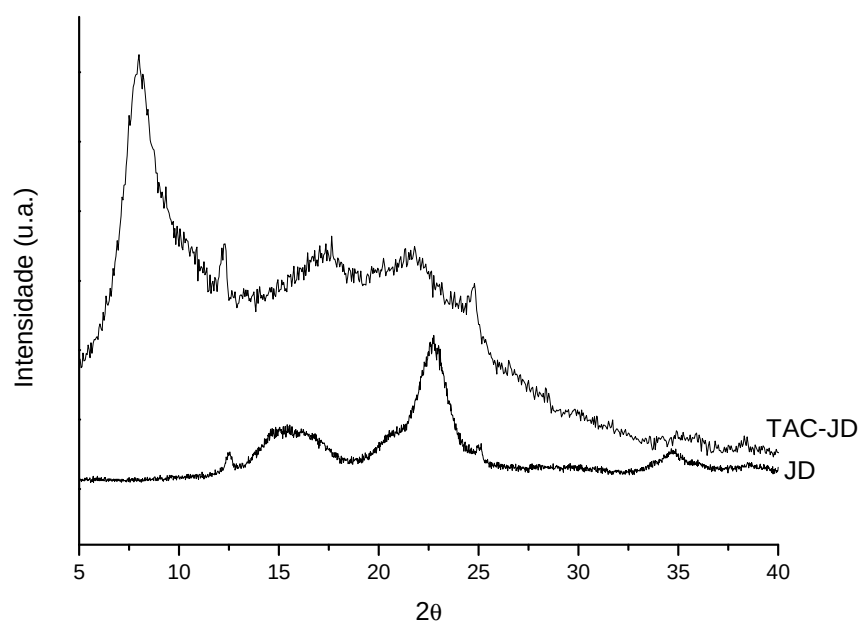


Figura 28: Difratograma de Raios-X para JB, JD e TAC-JD

A Figura 28 mostra que o TAC-JD possui máximos localizados em aproximadamente $2\theta = 8,0^\circ$, $17,5^\circ$, $22,0^\circ$. Quando se compara o padrão de difração do acetato com seu material de partida tem-se o máximo em $2\theta = 8,0^\circ$ que não está presente no material não acetilado e que é devido à modificações na estrutura pela inserção de um grupo volumoso (acetila). Comparando o padrão de difração TAC-JD com acetatos obtidos por Kono et al.⁷⁵, Figura 29, observa-se que o TAC-JD apresenta um padrão de difração semelhante ao obtido para o TAC I.

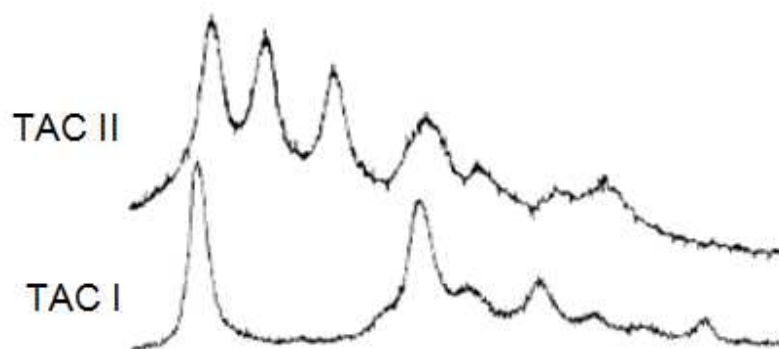


Figura 29: Padrão de difração TAC I e TAC II

A Figura 30 mostra os difratogramas de Raios-X do TAC-CT comparado com seu respectivo material de partida.

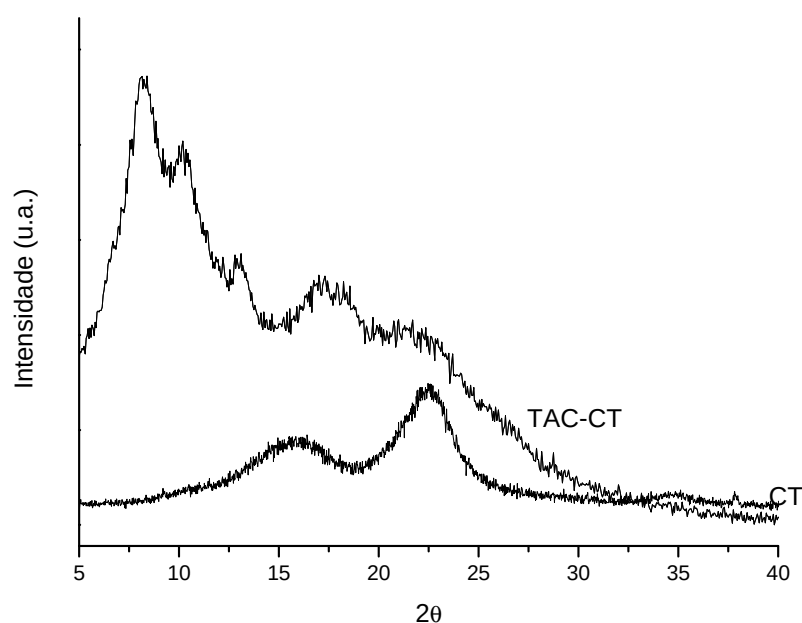


Figura 30: Difratograma de Raios-X para CB, CT e TAC-CT

No padrão de difração TAC-CT os máximos são localizados em aproximadamente $2\theta = 8,0^\circ, 10,0^\circ, 13,0^\circ, 17,0^\circ, 22,0^\circ$ e comparado àqueles de Kono⁷⁵, é semelhante ao TAC II. O padrão

de difração para ambos os materiais (TAC-JD e TAC-CT) corresponde a estrutura de um material acetilado^{17,75}.

Entre os difratogramas dos materiais semicristalinos TAC-JD e TAC-CT o perfil apresentado para o TAC-JD é mais cristalino em relação ao material TAC-CT. Estas diferenças estão de acordo com a constituição dos materiais onde no caso do jornal, o tipo de lignina predominante mesmo depois da deslignificação, lignina guaiacila, é menos reativa e dificulta o inchamento das fibras⁶⁸ tornando o material menos acessível à reação de acetilação. Para o caroço de manga, um processo de mercerização com NaOH 1 mol L⁻¹ teria sido suficiente para promover um inchamento das fibras facilitando a inserção dos grupos acetila entre as fibras. O padrão de difração corrobora também os dados de massa molecular viscosimétrica em que o TAC-JD apresenta menor massa devido à uma maior hidrólise das cadeias durante a reação de acetilação produzindo fragmentos menores e de mais fácil cristalização.

III.3- Caracterização das membranas produzidas

III.3.1- Microscopia Eletrônica de Varredura

A formação das membranas assimétricas pelo processo de inversão de fases, quando se tem a presença de um solvente volátil, ocorre pela evaporação deste solvente no período de evaporação antes da imersão em banho de coagulação, que leva ao aumento da fase rica em polímero na superfície da membrana. A camada porosa é formada no banho de coagulação onde ocorre a troca entre solvente e não solvente.

As Figuras 31 e 32 mostram as micrografias eletrônicas das duas superfícies das membranas, interface com ar e interface com o substrato (placa de vidro).

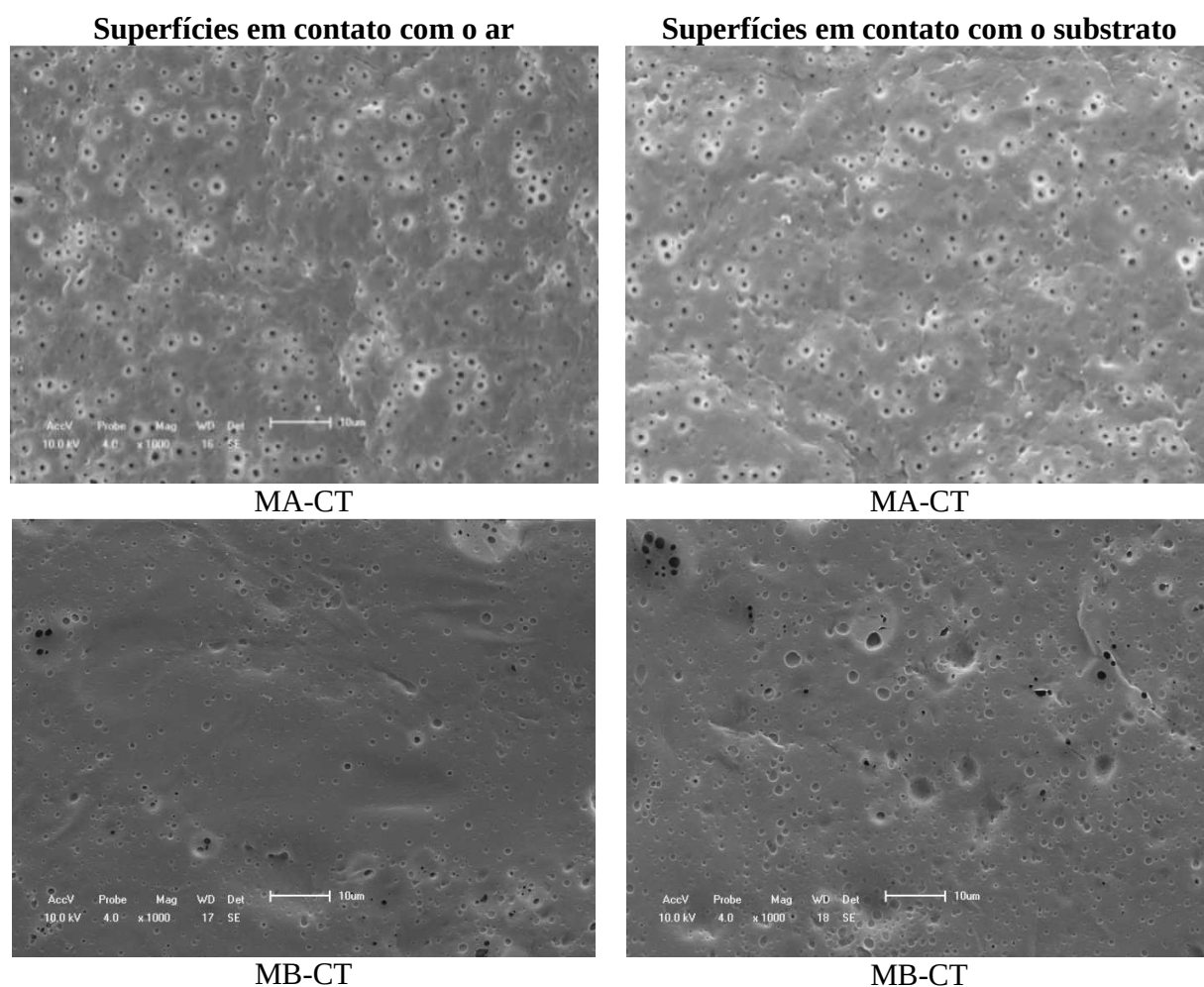


Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura das superfícies em contato com o ar e superfícies em contato com o substrato das membranas TAC-CT (A: perclorato de magnésio/água e B: água).1000x

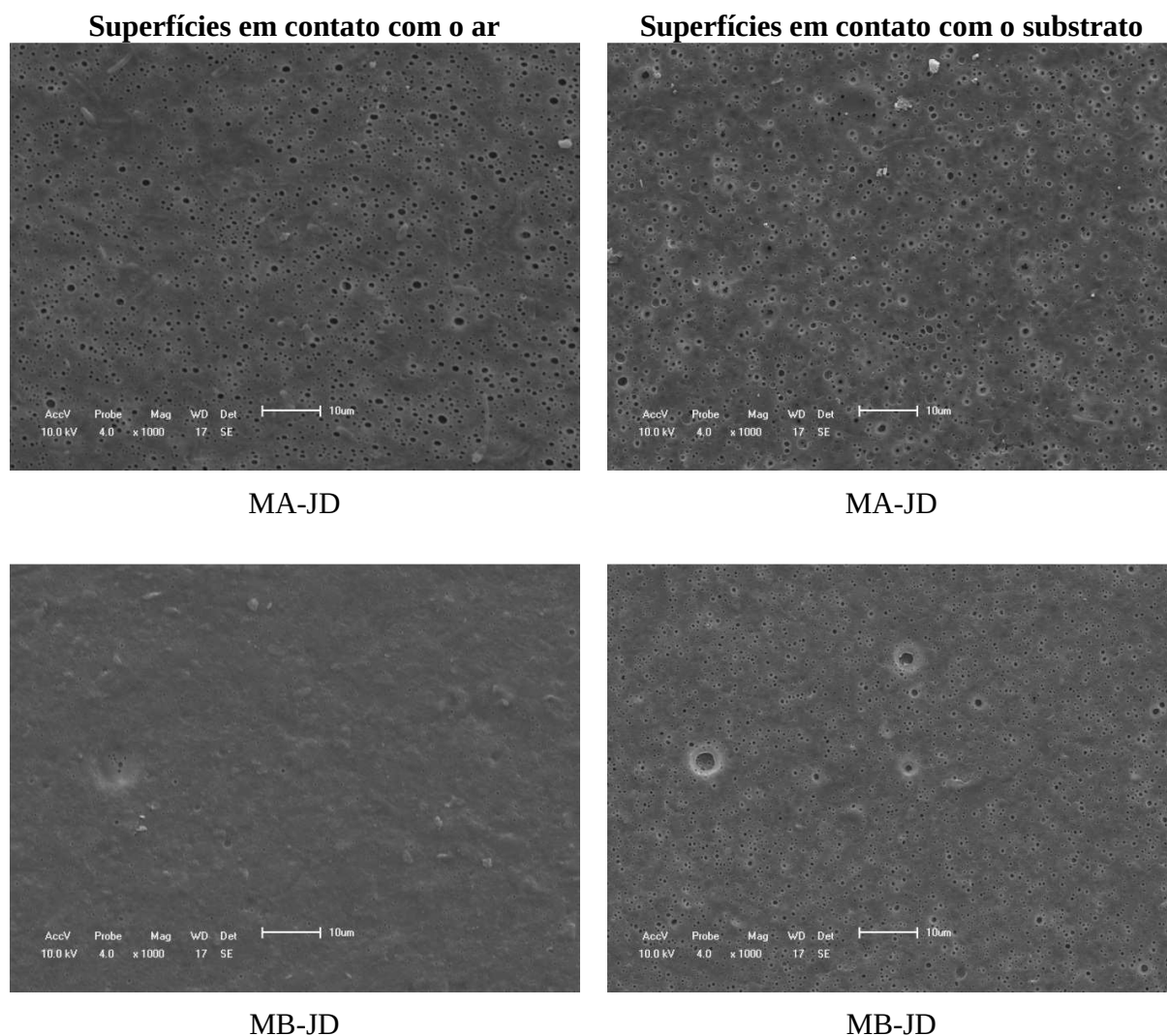


Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura das superfícies em contato com o ar e superfícies em contato com o substrato das membranas TAC-JD (A: perclorato de magnésio/água e B: água).1000x

Observa-se que as membranas produzidas de ambos os materiais, sem adição de sal na formulação apresentam menor porosidade na interface em contato com o ar e com o substrato (vidro) do que aquelas produzidas com adição de sal. Na formação da estrutura da membrana, sal e água atuam como aditivos formadores de poros que saem da membrana no banho de coagulação facilitando a formação da porosidade mesmo na camada superficial que é aquela que começa a se formar na etapa de evaporação do solvente. Esta morfologia está de acordo com a encontrada

por Khulbe et al.⁵⁸, onde segundo tais autores, o sal perclorato de magnésio e a água, agem como agentes inchantes na formação da membrana e dão origem aos poros.

As membranas sem o sal como aditivo conseguem formar melhor uma estrutura densa na superfície, mesmo utilizando a água na formulação. Um fator importante na produção destas membranas foi que nas formulações testadas, TAC/Diclorometano/água e TAC/Diclorometano/água/sal, observou-se que a adição de sal melhorou a estabilidade da solução, TAC/Diclorometano, quando se utiliza a água como não solvente, evitando uma separação de fases. Esta estabilização ocorre devido ao fato de que a saída do sal no banho de coagulação promove uma inversão de fases gradual sem que aja uma precipitação heterogênea. No caso das formulações sem sal, ocorre uma rápida separação de fases do sistema, o que neste caso, resulta em membranas mais frágeis. Assim, a adição de sal tem um papel importante na estabilidade da solução TAC/diclorometano/água e é determinante nas características finais das membranas produzidas.

No entanto, outros fatores importantes, além da presença de aditivos, devem ser considerados na formação da estrutura das membranas, como por exemplo a massa molecular dos polímeros e o teor de lignina presente nos acetatos. Para discutir a influência da lignina tomamos como exemplo as membranas MB-CT e MB-JD. Na membrana MB-CT observamos a formação de alguns poros superficiais mesmo sem adição de sal na formulação, isto acontece devido ao fato de que na presença de fragmentos de lignina, caso da membrana MB-CT, as interações entre as cadeias do polímero são afetadas, o que resulta na formação de regiões de baixa densidade de polímero. Assim a formação de alguns poros seria favorecida na membrana TAC-CT mesmo sem adição de sal, quando comparadas as membranas produzidas a partir do TAC-JD, devido ao seu maior conteúdo de lignina (como discutido anteriormente e apontado pela determinação de lignina Klason nos Acetatos).

A Figura 33 mostra as microscopias do corte transversal das membranas TAC-CT e TAC-JD com e sem perclorato de magnésio.

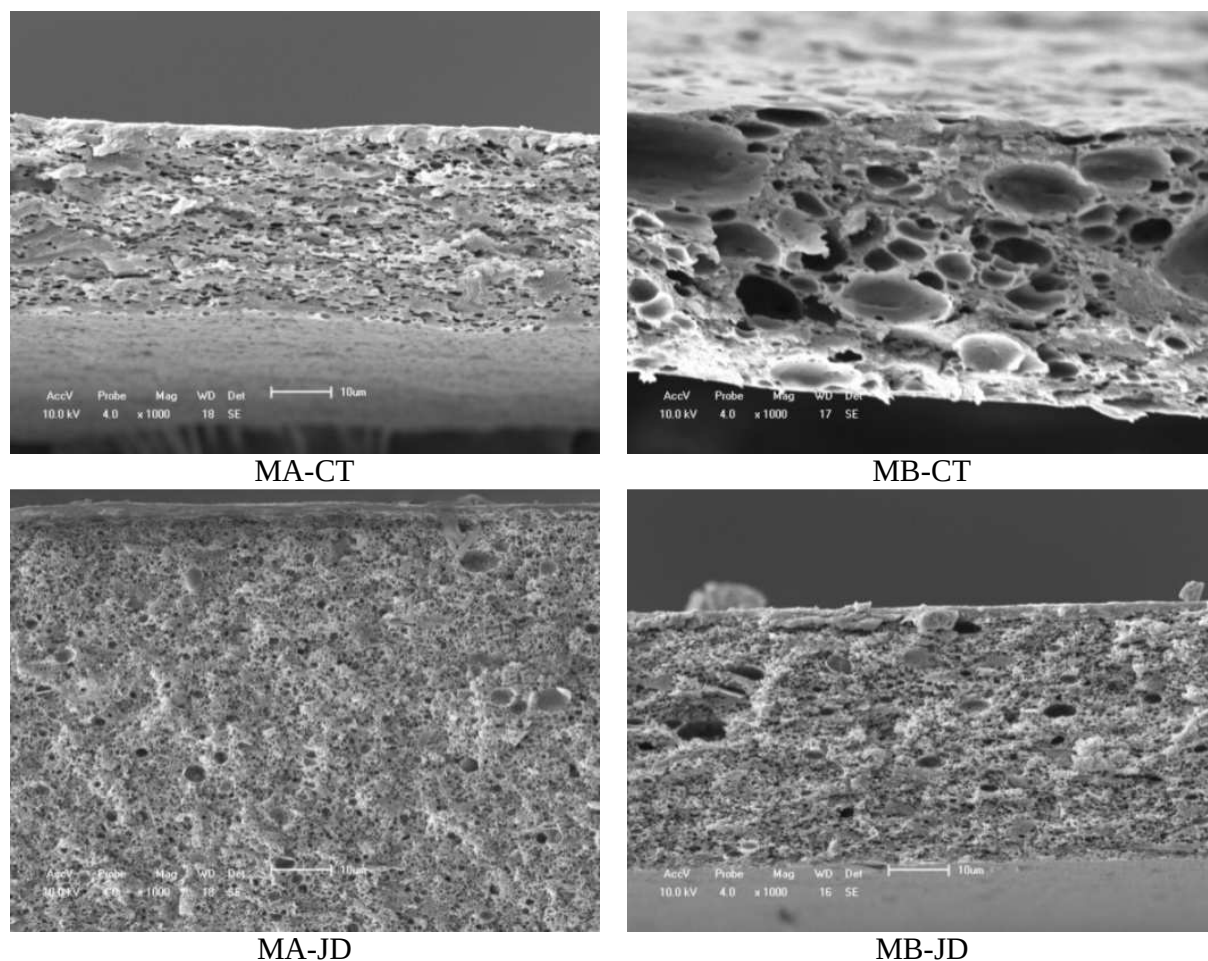


Figura 32: Microscopia eletrônica de varredura do corte transversal das membranas de TAC-CT e TAC-JD (A: perclorato de magnésio/água e B: água).1000x

Primeiramente, uma estrutura assimétrica é observada em todas as membranas, onde as membranas do jornal e MA-CT exibem uma camada superficial, suportada por uma subestrutura porosa e a MB-CT exibe uma estrutura com um gradiente de porosidade onde ocorre uma heterogeneidade na formação dos poros e uma maior formação de regiões mais densas. Nas membranas produzidas a partir do TAC-CT a morfologia do corte transversal apresenta mais regiões com alta densidade de polímero (fase rica em polímero), ao contrário do observado para as membranas produzidas a partir do TAC-JD que exibem mais regiões de porosidade. As regiões de maior densidade de polímero são produzidas pela influência da maior massa molecular, onde a presença de maiores cadeias poliméricas, aumentam as interações entre cadeias proporcionando a formação dessas regiões. A formação da morfologia da superfície e subestrutura da membrana

seria então uma competição entre a influência do teor de lignina presente e a massa molecular do polímero.

III.3.2- Medidas de resistência a pressão, fluxo de vapor de água e difusão de íons através das membranas

Os valores calculados para o fluxo de vapor de água através das membranas produzidas são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Fluxo de vapor de água através das membranas, normalizados pela espessura. (A: perclorato de magnésio/água e B: água)

Membrana	Fluxo Normalizado $J L(g s^{-1} cm^{-2} \mu m)$
MA-CT	$0,85 \times 10^{-4}$
MA-JD	$1,02 \times 10^{-4}$
MB-CT	$0,31 \times 10^{-4}$
MB-JD	$0,73 \times 10^{-4}$

As membranas produzidas com adição de perclorato de magnésio na formulação apresentam valores de fluxo de vapor de água maiores que as membranas produzidas sem este aditivo. Este fato está relacionado à formação de maior porosidade na estrutura da camada superficial das membranas, observada nas microscopias apresentadas nas Figuras 29 e 30 (MA-CT e MA-JD). No fluxo de vapor de água através das membranas a camada superficial formada pela adição de perclorato de magnésio parece ser determinante no transporte. Este experimento nos dá uma ideia do caminho percorrido pelo vapor permeante através da estrutura das membranas.

Com relação à resistência a pressão a membrana MA-JD, apresentou fluxo de água mesmo antes de se iniciar o experimento e se rompeu em seguida, mostrando-se uma membrana muito frágil para experimentos que envolvam diferença de pressão. Por outro lado, a membrana MA-CT resistiu até 1,5 atm de pressão. As membranas MB-JD e MB-CT romperam ao fechar o sistema de permeação. Assim, para avaliar a performance destas membranas em outros tipos de transporte, foram realizados experimentos de difusão de íons por diálise. As membranas avaliadas foram aquelas obtidas com adição de perclorato de magnésio na formulação, pois estas membranas eram mais resistentes e de fácil manuseio durante realização do experimento.

O valor calculado para o coeficiente de difusão de íons através das membranas foi de $1,82 \times 10^{-8} cm^2 s^{-1}$ para a membrana MA-CT e $7,43 \times 10^{-8} cm^2 s^{-1}$ para a membrana MA-JD, ou seja, o coeficiente de difusão de íons na membrana de TAC-CT é cerca de 4 vezes menor. Esta

diferença pode ser explicada pelo fato de que neste caso a morfologia da subestrutura é determinante no transporte de íons através destas membranas. Deste modo, as regiões de alta densidade de polímero observadas para a membrana TAC-CT dificultam a difusão através destas membranas, ao contrário da membrana TAC-JD que possui uma morfologia mais porosa por onde o fluxo é facilitado. Os valores encontrados para ambas as membranas é próximo do valor reportado na literatura para um triacetato de celulose comercial⁶⁵ que é de $8,47 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. A membrana TAC-JD ($7,43 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) se aproxima mais deste valor, mostrando assim o potencial deste material, produzido a partir do Jornal, para ser utilizado em estudos com esta finalidade.

III.4- Estudo dos parâmetros de deslignificação

A partir do conhecimento sobre a influência de constituintes como lignina na estrutura das membranas formadas, iniciou-se um estudo no processo de deslignificação dos materiais utilizados com intuito de reduzir a lignina e verificar as mudanças nas estruturas da morfologia formada. A Tabela 7 mostra o teor de lignina determinado para o caroço da manga e jornal nos distintos procedimentos de deslignificação.

Tabela 7: % Lignina Klason determinada em cada etapa de deslignificação do caroço e Jornal

Procedimento	% Lignina Klason	
	Caroço	Jornal
Bruto	$26,6 \pm 1,0$	$24,0 \pm 0,8$
P1	$24,3 \pm 2,0$	$24,3 \pm 1,0$
P2	$4,5 \pm 0,8$	$15,5 \pm 2,0$
P3	$1,3 \pm 0,2$	$10,7 \pm 0,4$
P4	$0,2 \pm 0,03$	$3,6 \pm 0,6$

Os resultados mostraram que houve uma diminuição significativa do conteúdo de lignina Klason nos procedimentos 2, 3 e 4 de deslignificação sendo que o procedimento 4, o qual é finalizado com o tratamento em $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$, fornece a melhor condição para deslignificação do caroço de manga e uso posterior na produção de derivados uma vez que ao final desta etapa o teor de lignina é cerca de 0,2%. No caso do jornal também ocorreu diminuição no teor de lignina, Tabela 7, no entanto utilizando o mesmo procedimento foi possível chegar a um teor de 3,6%, ou seja, estes dados corroboram os resultados encontrados anteriormente com relação ao tipo de lignina predominante neste material e mostra ainda que será necessária uma nova modificação neste procedimento para que se chegue ao mesmo conteúdo de lignina residual

do caroço. A Figura 34 mostra os espectros de infravermelho dos materiais após deslignificação (P4), caroço deslignificado modificado (CDM) e jornal deslignificado modificado (JDM).

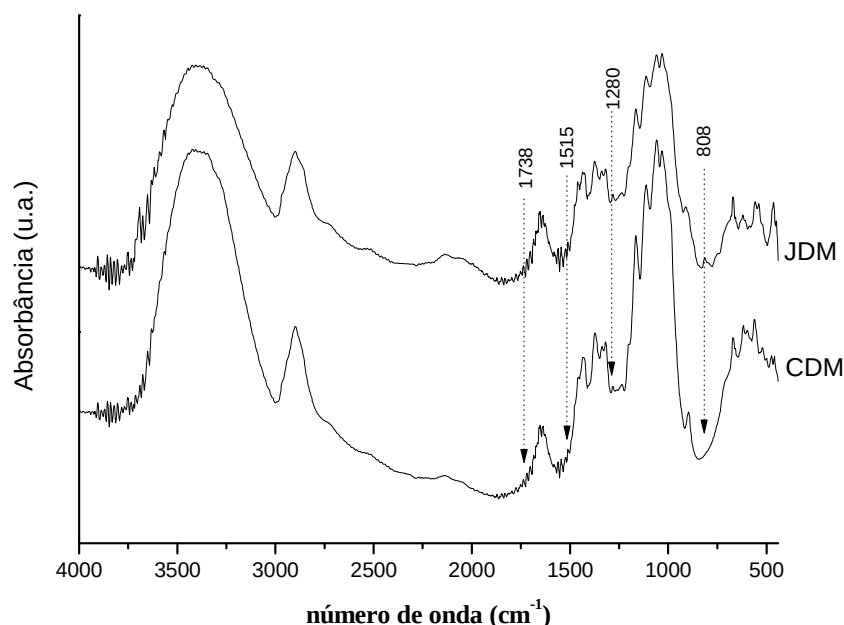


Figura 33: Espectro de infravermelho para JDM e CDM.

Os espectros mostram redução na intensidade ou desaparecimento das principais bandas atribuídas à lignina e hemiceluloses. A banda em 1738 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de hemiceluloses praticamente não aparece em ambos os casos, assim como a banda em 1515 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}-\text{C}$ de anéis aromáticos. A banda em 1280 cm^{-1} , estiramento $\text{C}-\text{O}$ de anéis guaiacílicos, tem sua intensidade drasticamente reduzida, assim como a banda em 808 cm^{-1} também atribuída a estiramento $\text{C}-\text{O}$ de anéis aromáticos e que nem aparece no caso do material CDM.

A modificação na metodologia, onde é feita uma lavagem do material entre os refluxos e posteriormente o tratamento com hidróxido de sódio, é determinante na retirada de constituintes como a lignina, devido ao fato de que as lavagens do material levam a retirada de material solubilizado no meio e que ficaria impregnado nas fibras dificultando a nitrção dos fragmentos restantes de lignina. A lignina nitrada é então facilmente solubilizada no pós-tratamento com hidróxido de sódio⁷⁶. A solubilização de lignina também é observada pela coloração escura da

solução de hidróxido de sódio quando colocada em contato com o material após refluxos, Figura 35 A. Após etapa com hidróxido de sódio, o material novamente em contato com o a solução apresenta coloração mais clara, Figura 35 B.

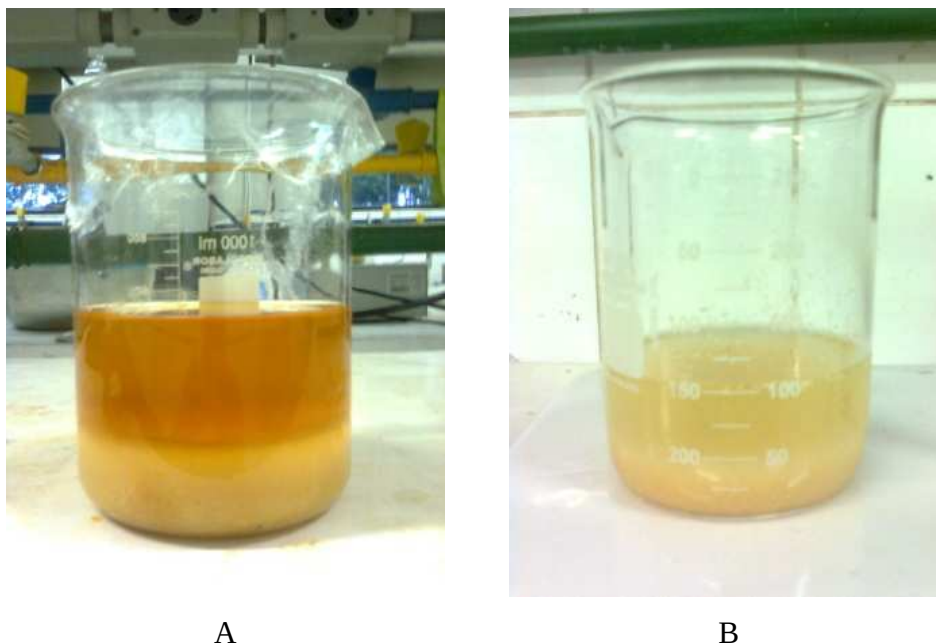


Figura 34: Fotografia do caroço de manga deslignificado colocado em solução alcalina (A) e caroço de manga deslignificado colocado novamente em solução alcalina (B)

O teor de celulose e hemicelulose para o material deslignificado do caroço de manga (CDM) foi determinado em cerca de 94,31% e 7,32% , respectivamente e cerca de 90,41% e 8,83%, para o material deslignificado do jornal (JDM). Esta quantidade de hemiceluloses restante não foi suficiente para dificultar a posterior derivatização e produção de membranas. Uma vez retirada a maior parte de lignina e hemiceluloses determinou-se a massa molecular viscosimétrica dos materiais deslignificados. Os valores calculados para as massas viscosimétricas foram de 27600 g mol⁻¹ para a celulose do jornal e 108900 g mol⁻¹ para a celulose do caroço de manga. Estas diferenças podem ser atribuídas às diferentes fontes de celulose onde as fibras do jornal já passaram por um processo de polpação (mecânica ou termomecânica) para

produção do papel de jornal e posteriormente pelo processo de deslignificação, enquanto as fibras do caroço de manga passaram apenas pelo processo de deslignificação, mantendo melhor a estrutura e tamanho da fibra.

III.5- Estudo da acetilação

Após modificação na deslignificação, alterações nos tempos de reação levaram a dados importantes de melhora nas características do acetato sintetizado para posterior produção das membranas. A mudança realizada no procedimento de acetilação baseou-se no trabalho de Cerqueira et al.^{39,43}, modificando o tempo de reação de 24 para 14 horas. O material acetilado em ambos os casos foi proveniente do procedimento que levou ao menor teor de lignina (P4). O parâmetro utilizado para avaliar os materiais foi a produção de membranas para avaliação de sua resistência. Para o acetato do caroço de manga deslignificado (TAC-CDM) o tempo de 14 horas foi suficiente para produzir uma membrana resistente enquanto o jornal deslignificado modificado (TAC-JDM), ainda produzia membranas muito frágeis. Isto pode ser atribuído ao fato de que as cadeias de acetato de celulose formadas são mais facilmente degradadas no meio reacional de acetilação, em um período maior de reação. Neste sentido, para o jornal foi ainda necessária uma nova modificação com tempo de 2 e 8 horas de reação. O tempo de 2 horas foi o escolhido para utilização na síntese do acetato do jornal pois produziu uma membrana com boas características de resistência. O tempo de 2 horas foi também testado para o material do caroço de manga, porém produziu um material gelatinoso de difícil lavagem e sem solubilidade nos solventes utilizados. Assim, para o caroço de manga que tem uma celulose com maior massa molecular o tempo de 2 horas não foi suficiente para produção do acetato de celulose. Os materiais produzidos TAC-CDM 14 horas de reação e TAC-JDM 2 horas de reação, foram caracterizados e a Figura 36 apresenta os espectros de infravermelho para os materiais de ambas as fontes.

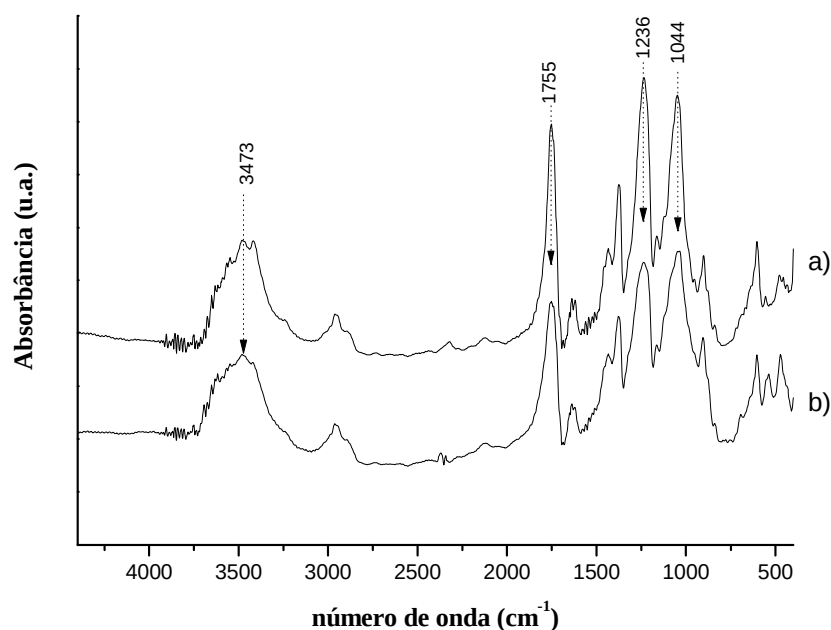


Figura 35: Espectro típico do acetato de celulose produzido a partir do TAC-JDM e TAC-CDM

As bandas em 1756 cm^{-1} atribuídas aos grupos carbonila de ésteres, 1236 cm^{-1} e 1044 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C–O, caracterizam os materiais como acetilados^{70,71}. O grau de substituição calculado para os materiais foi de $2,72 \pm 0,03$ para o acetato de celulose do jornal e $2,70 \pm 0,05$ para o acetato de celulose do caroço de manga. Estes dados mostram que houve uma acetilação mais efetiva das fibras após modificação do procedimento de deslignificação para posterior acetilação. A massa molecular viscosimétrica para estes materiais foi de 20800 g mol^{-1} para o TAC-JDM e 73000 g mol^{-1} para o TAC-CDM. A massa do TAC-JDM praticamente não se altera quando comparada ao do material TAC-JD (21500 g mol^{-1}), possivelmente devido a uma limitação da própria matéria-prima que já possui uma massa de celulose mais baixa (cerca de 27600 g mol^{-1}) em relação ao material do caroço. Neste caso o tempo de acetilação de 2 horas favorece a redução da hidrólise das cadeias mantendo a massa molecular, em valor próximo ao material produzido anteriormente porém com uma melhora na qualidade do material pela retirada mais efetiva dos outros constituintes, lignina e hemiceluloses, alcançada pela mudança no procedimento de deslignificação melhorando a acessibilidade das fibras de celulose.

Foram feitas ainda caracterizações térmicas e por Raios-X dos materiais acetilados. As Figuras 37 e 38 mostram os difratogramas de Raios-X para ambos os materiais TAC-JDM e TAC-CDM comparados aos respectivos materiais não acetilados.

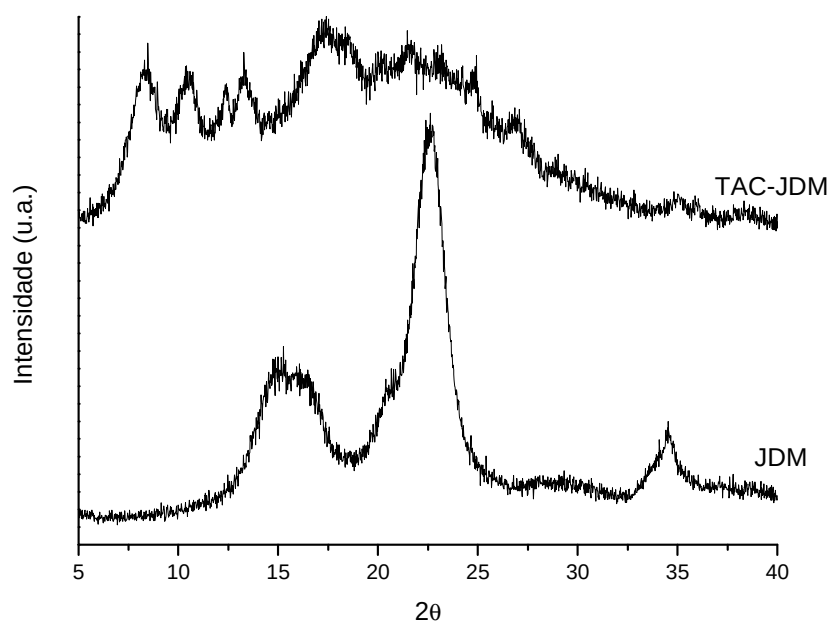


Figura 36: Difratogramas de raios-x para JDM e TAC-JDM

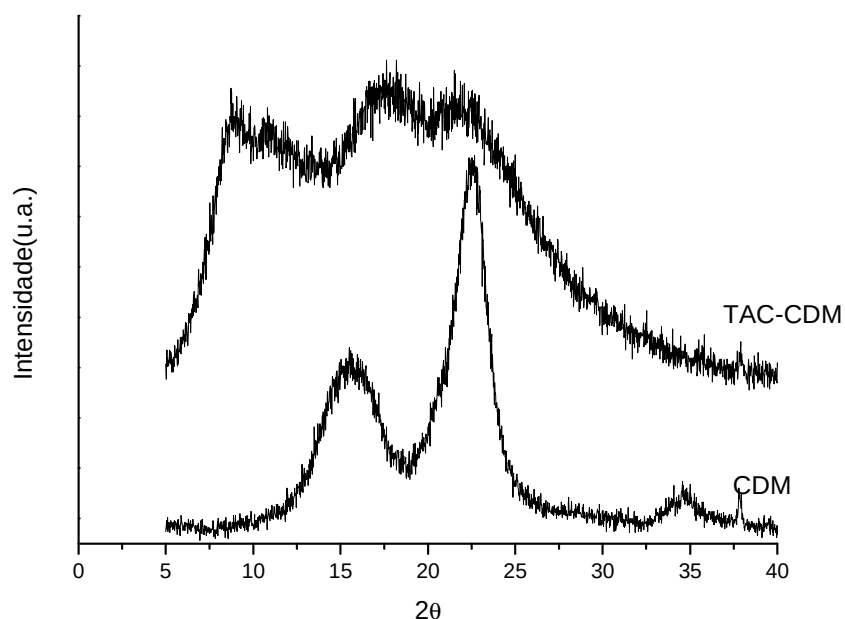


Figura 37: Difrátogramas de Raios-X para CDM e TAC-CDM

Observa-se que ambos materiais apresentam um padrão de difração semelhante ao obtido por Kono⁷⁵ para o TAC II, Figura 29 . Tal fato não acontecia anteriormente para o jornal devido ao teor e tipo de lignina, menos reativa e mais fortemente ligada as fibras de celulose⁶⁸. O padrão de difração de ambos materiais apresentam os principais máximos em aproximadamente $2\theta = 8^\circ$, 10° e 13° , ausentes no material não-acetilado e que caracterizam a modificação química por acetilação dos materiais. O perfil para o TAC-JDM se apresenta menos cristalino quando comparado ao material JD, Figura 28, o que está de acordo com a melhora na acessibilidade das fibras de celulose na reação de acetilação.

Outro resultado que corrobora a diminuição dos constituintes lignina e hemiceluloses dos materiais são os perfis dos termogramas de DSC e curvas de perda de massa, Figura 39 e 40.

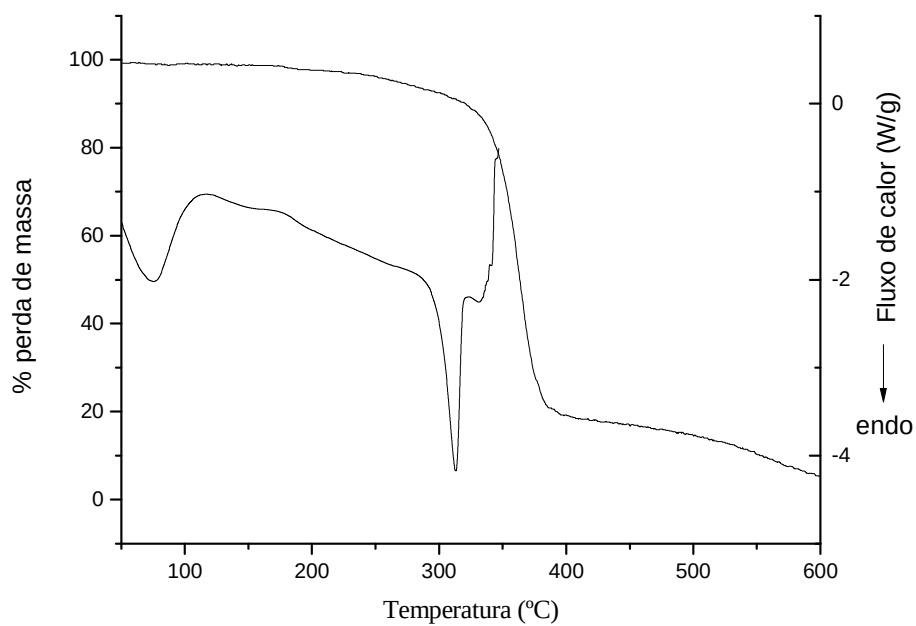


Figura 38: Termograma de DSC e curva de perda de massa para TAC-JDM

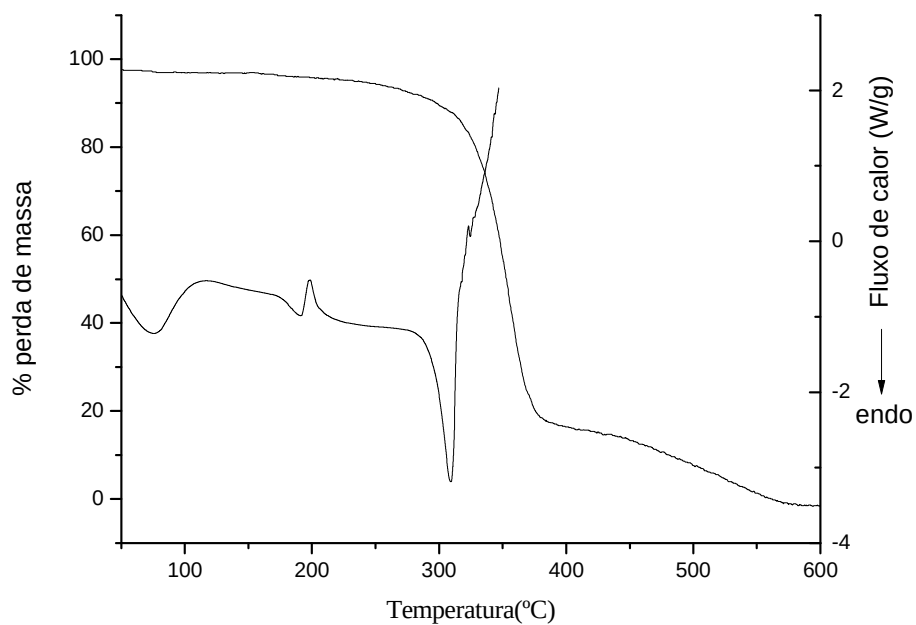


Figura 39: Termograma de DSC e curva de perda de massa para TAC-CDM

Nos termogramas de ambos materiais, observa-se uma endoterma por volta de 74 °C que é atribuída a saída de água. O termograma do TAC-CDM apresenta uma exoterma em cerca de 192 °C atribuída a cristalização do material e ambos apresentam uma segunda endoterma em 310 °C que deve ser atribuída a fusão dos materiais⁷¹ uma vez que a curva de TGA não apresenta perda de massa nesta mesma posição. Estes resultados confirmam assim a mudança na constituição do material de partida e posteriormente a melhora na acetilação dos materiais, produzindo acetatos com melhores características.

A determinação de lignina Klason para os acetatos foi de 3,57 % $\pm$ 0,5 para o TAC JDM e de 0,05 $\pm$ 0,06% para o TAC-CDM. Estes resultados mostram que não houve redução significativa, no teor de lignina, (por solubilização), após a acetilação como ocorria nos procedimentos anteriores, mostrando assim que os novos procedimentos levam a mínimos teores de lignina que permanecem nos acetatos.

III.6- Caracterização das novas membranas

Para avaliar a diferença nas propriedades de transporte e resistência das membranas, após as modificações nos parâmetros de produção do acetato de celulose, produziu-se novas membranas a partir do material deslignificado pelo procedimento P4 (DM) e acetilado com tempo de reação de 2 horas utilizando formulação de membrana: TAC/Diclorometano/água com e sem uso do sal perclorato de magnésio como aditivo. Uma vez que as membranas do jornal eram as mais frágeis, este material foi escolhido para fazer os primeiros testes de produção e ensaio das mesmas. A Figura 41 mostra as microscopias das fraturas e superfícies das membranas produzidas.

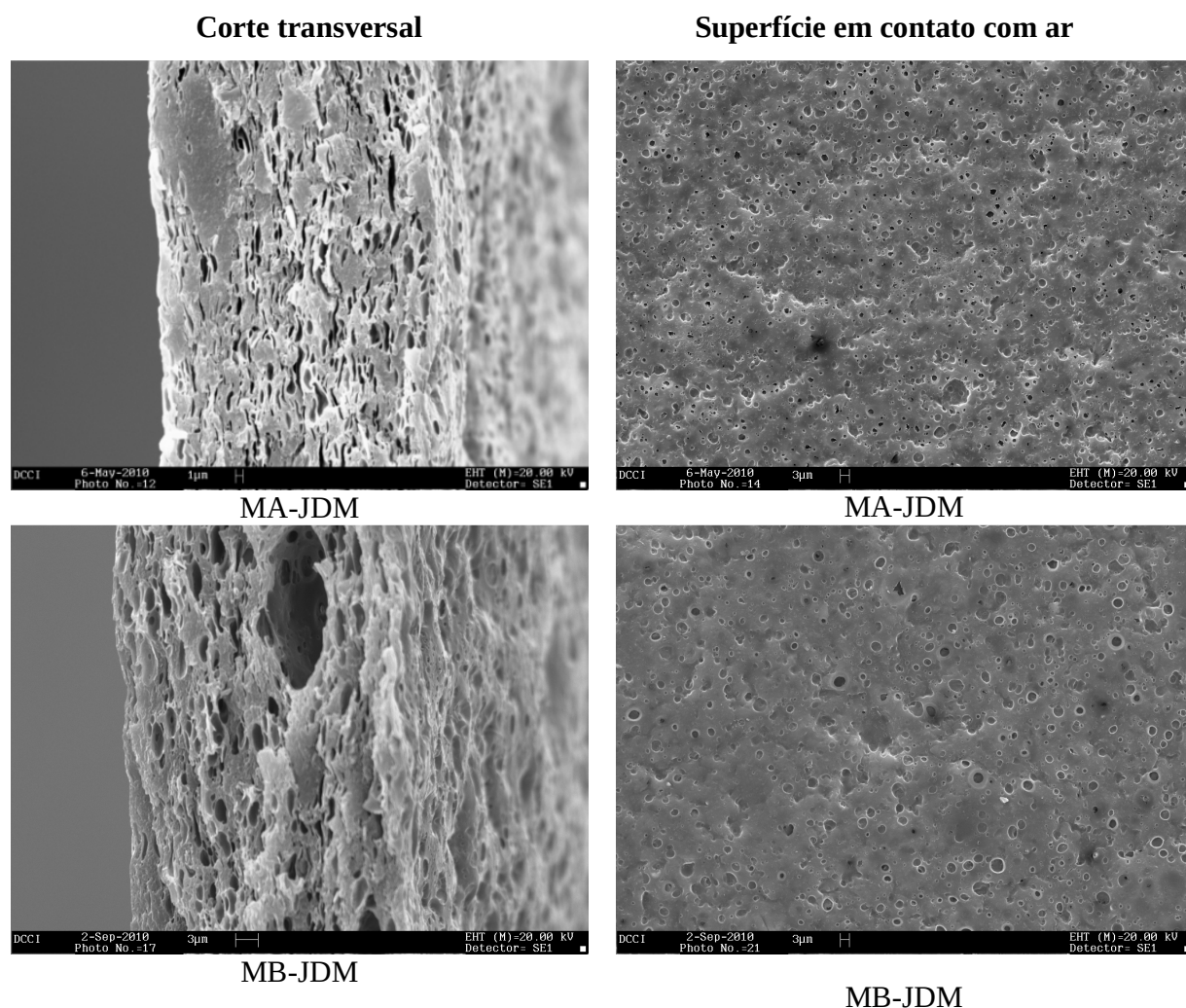


Figura 40: Microscopia eletrônica de varredura do corte transversal e superfície das membranas produzidas a partir do JDM (A: perclorato de magnésio/água e B: água) 1000x.

Comparando a microscopia das fraturas MA-JDM e MB-JDM, a membrana MB-JDM apresenta-se mais heterogênea em relação à formação e formato de poros, fato este devido à instabilidade causada pelo não solvente, água, utilizado na formulação, quando este não vem acompanhado do sal perclorato de magnésio⁵⁰. Nas superfícies nota-se também o efeito da presença do perclorato de magnésio na formação da porosidade onde a superfície em contato com ar (MA-JDM) é mais porosa que aquela apresentada em MB-JDM.

A Figura 42 mostra a performance de fluxo a água através das membranas produzidas. Primeiramente, o resultado mais significativo deste experimento foi o valor da pressão de

operação alcançado pelas membranas, até 30 bar. Estas membranas antes não podiam ser testadas em experimentos deste tipo, pela sua baixa resistência, inclusive a membrana MB-JDM com a qual não foi possível nem mesmo a realização de experimentos de difusão de íons por diálise por serem extremamente quebradiças.

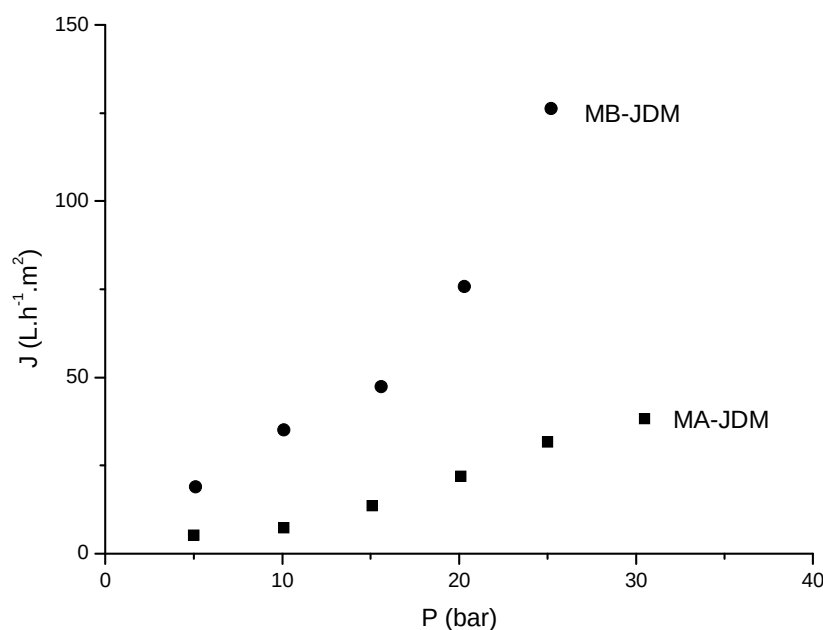


Figura 41: Fluxo de água através das membranas MA-JDM e MB-JDM

Em relação aos valores de fluxo, a membrana MB-JDM, mesmo com menor porosidade superficial, como visto nas microscopias, apresenta um maior valor de fluxo que pode ser devido à irregularidade dos poros formados.

Com base nos resultados, principalmente no valor de pressão alcançado, podemos dizer que todas as modificações realizadas foram fundamentais para a produção de um material mais adequado a formação de uma membrana mais resistente, a partir do jornal, que pudesse ser caracterizada em experimentos sob pressão até 30 bar.

Por outro lado, estas membranas apesar de resistentes, não apresentam ainda características de seletividade, como rejeição a sal. Novas condições de preparo como temperatura dos banhos de coagulação, quantidade de aditivos (sal e água) e tempos de

evaporação foram modificadas. No entanto, nenhuma das condições utilizadas levaram a alteração na propriedade de retenção das membranas. Com o caroço de manga também foram testados alguns dos parâmetros utilizados para o jornal. A resistência das membranas também chega aos 30 bar de pressão, mas também não obteve-se resultados de rejeição a sal.

Neste sentido, novas tentativas foram feitas para se alcançar alguma seletividade através das membranas. Trabalhando inicialmente com o acetato de celulose do caroço de manga optou-se por mudar o sistema solvente para produção das membranas. O sistema solvente utilizado foi dioxano/acetona (D/A=2,5) que segundo Joshi et al.⁵⁹ e Kastellan-Kunst⁶⁰ apresentou bons resultados com membranas feitas de triacetato de celulose. Com esta solução o primeiro parâmetro avaliado na produção das membranas foi a temperatura do banho de coagulação. O gráfico de fluxo, da solução salina, através das membranas produzidas em banho de coagulação a 24 °C (M1-CDM) e 4 °C (M2-CDM) é apresentado na Figura 43.

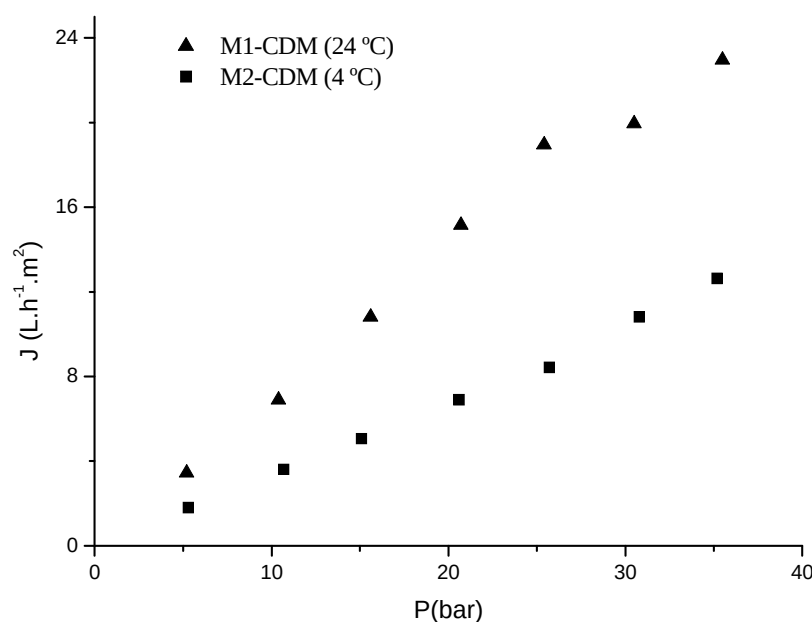


Figura 42: Fluxo de solução salina (NaCl 1000 ppm) através das membranas produzidas em diferentes temperaturas de banho de coagulação M1-CDM (24 °C) e M2-CDM(4 °C)

Observa-se que os fluxos solução salina são menores para as membranas produzidas no banho de coagulação a 4 °C o que indica uma estrutura mais densa. Estes dados são compatíveis aos estudos de Mohammadi et al.⁷⁷, que produziram membranas em banho de coagulação a baixa temperatura e estas se apresentaram mais densas e com maior retenção. O banho a temperatura mais baixa reduz a difusividade entre solvente e não solvente tornando assim a membrana menos porosa e mais seletiva. Na Figura 44 é mostrada a morfologia do corte transversal e superfície em contato com ar destas membranas.

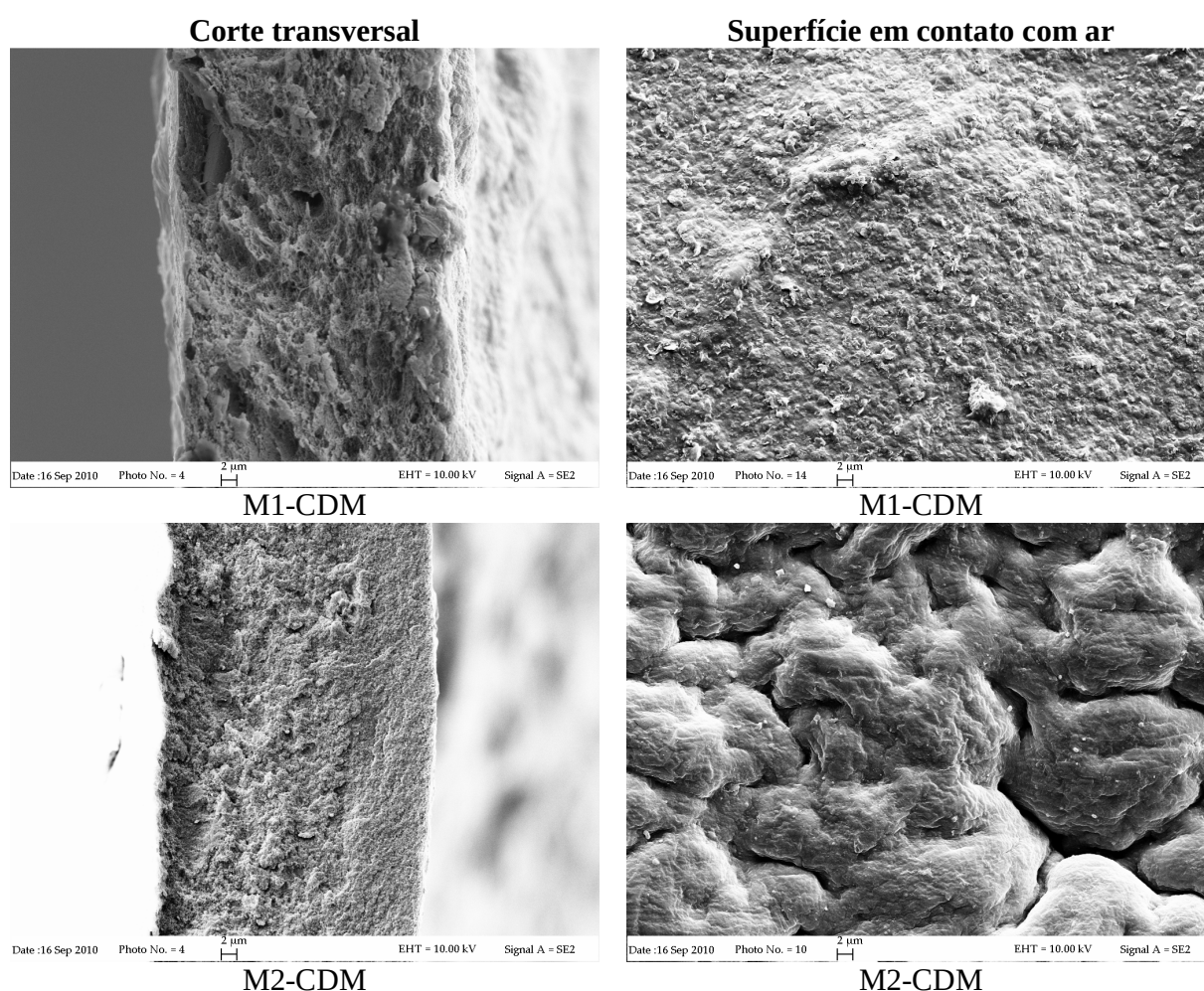


Figura 43: Microscopia eletrônica de varredura do corte transversal (a) e superfície (b) das membranas M1-CDM(24 °C), M2-CDM(4 °C). 5000x

As microscopias da Figura 44 corroboram os dados de fluxo onde observa-se uma estrutura mais densa para aquela produzida no banho de coagulação a 4 °C M2-CDM. Nestas condições, as membranas além de apresentarem resistência à pressão mostraram também

características de seletividade. Operando até 35 bar de pressão apresentaram rejeição de 70,0% para M1-CDM e 77,9% M2-CDM, nesta pressão, mostrando assim que o banho de 4 °C favorece também uma melhor seletividade da membrana.

A partir destes resultados outra condição avaliada com intuito de aumentar a rejeição foi o tempo de evaporação do solvente. A Figura 45 apresenta o gráfico de fluxo de solução salina através das membranas produzidas em diferentes tempos de evaporação do solvente e utilizando a temperatura de 4 °C no banho de coagulação.

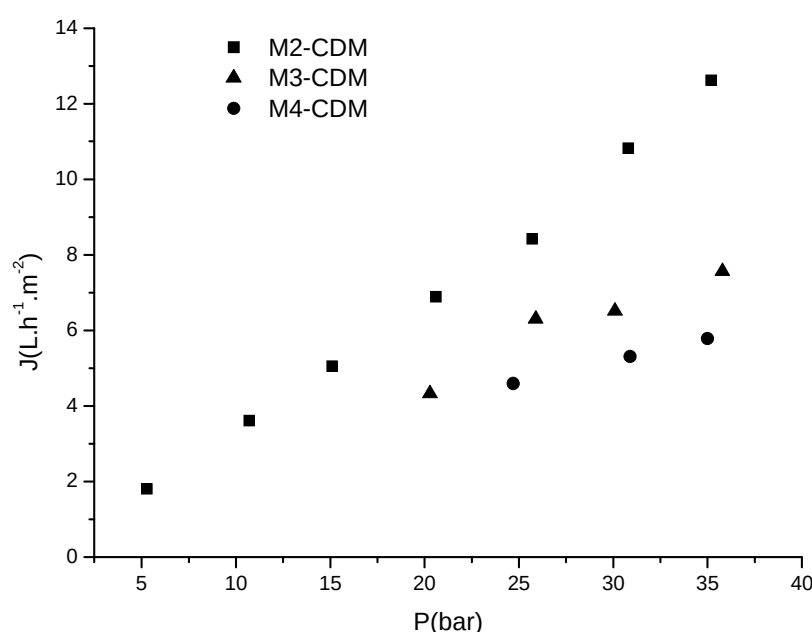


Figura 44: Fluxo de solução salina (NaCl 1000 ppm) para as membranas M2-CDM(30s), M3-CDM(90s) e M4-CDM(120s)

As membranas M3-CDM e M4-CDM apresentaram menor fluxo de solução salina quando comparadas com a membrana M2-CDM. Esta última teve o fluxo iniciado a 5 bar de pressão enquanto M3-CDM e M4-CD a 20 e 25 bar, respectivamente, indicando uma estrutura mais fechada quando se utiliza tempos de evaporação maiores. A rejeição a sal apresentada por estas membranas, na pressão de 35 bar, foi de 77,8%, 81,9% e 84,3% para M2-CDM(30s), M3-CDM(90s) e M4-CDM(120s), respectivamente, mostrando assim que aquela com maior tempo de evaporação (M4-CDM) apresenta maior rejeição. A morfologia das membranas (M2-CDM, M3-CDM e M4-CDM) são mostradas nas microscopias apresentadas na Figura 46.

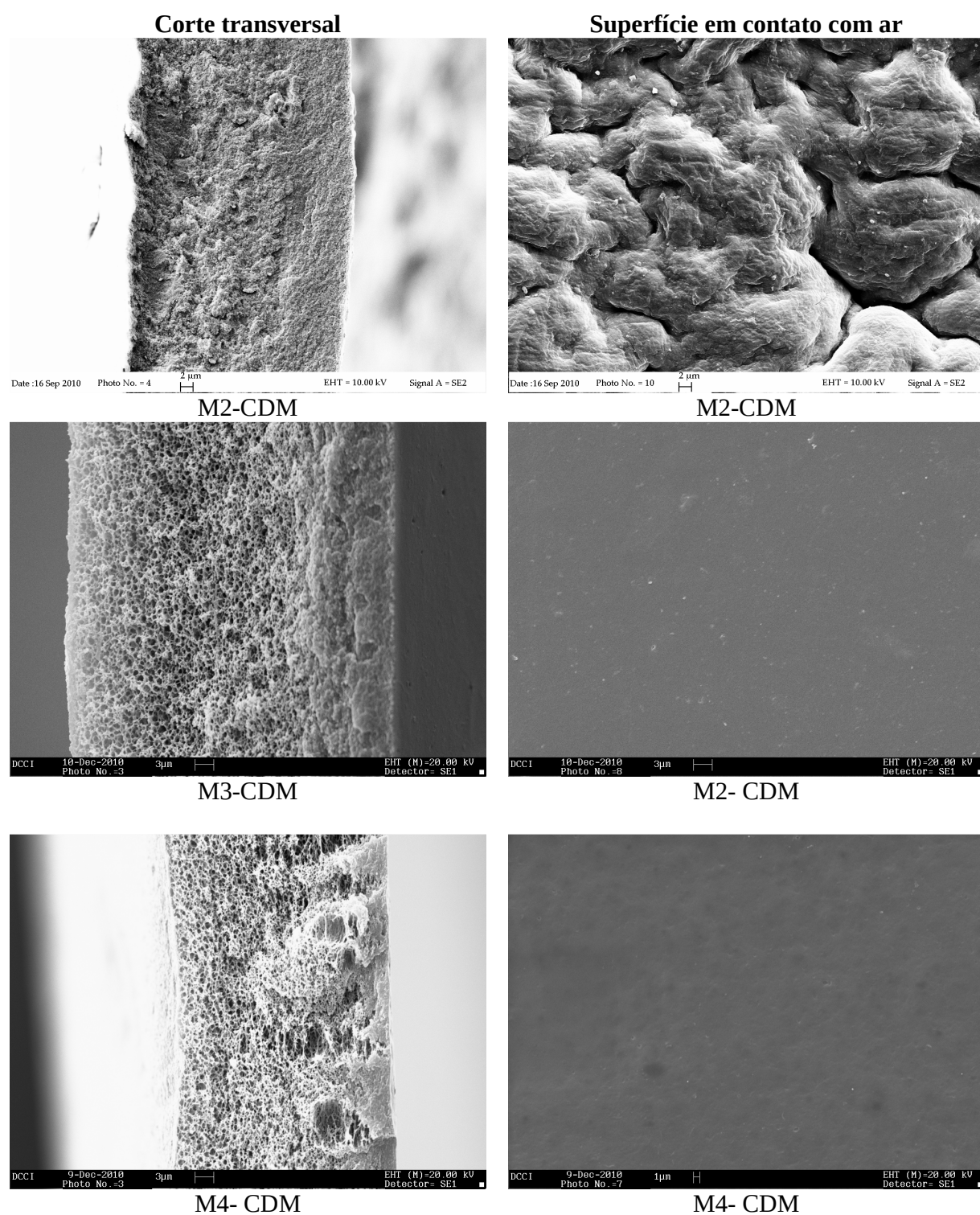


Figura 45: Microscopia eletrônica de varredura do corte transversal e superfície das membranas produzidas M2- CDM (30s), M3- CMP(90s) e M4- CDM(120s)