



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
COMPÓSITAS POLISULFONA/MATERIAL CELULÓSICO
COMO BARREIRA SELETIVA

TIAGO DOS SANTOS

Caxias do Sul

2011

TIAGO DOS SANTOS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
COMPÓSITAS POLISULFONA/MATERIAL
CELULÓSICO COMO BARREIRA SELETIVA

“Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.”

Orientadora: Prof^a Dr^a Mara Zeni Andrade

Co-Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Maria Coulon Grisa

Caxias do Sul

2011

“Preparação e caracterização de membranas compósitas polisulfona/material celulósico como barreira seletiva .”

Tiago dos Santos

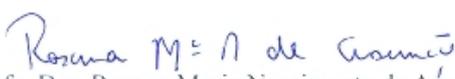
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais. Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 02 de junho de 2011.

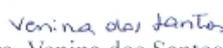
Banca Examinadora:


Prof. Dra. Mára Zeni Andrade (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof.ª Dra. Ana Maria Coulon Grisa (co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof.ª Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção
Universidade Federal de Uberlândia


Prof.ª Dra. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul


Prof.ª Dra. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Ademir José Záttera
Universidade de Caxias do Sul

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
Biblioteca Central

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

S237p Santos, Tiago dos. 1987-
Preparação e caracterização de membranas compósitas
polisulfona/material celulósico como barreira seletiva / Tiago dos
Santos. 2011.
xv, 111 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,
Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2011.
Orientadora: Profª. Drª. Mára Zeni Andrade; co-orientadora:
Profª. Drª. Ana Maria Coulon Grisa.

1. Membranas (Tecnologia). 2. Membranas filtrantes. 3.
Separação (Tecnologia). 4. Polímeros. 5. Nanotecnologia. I. Título.

CDU: 621.928

Índice para o catálogo sistemático:

1. Membranas (Tecnologia)	621.928
2. Membranas filtrantes	621.928.028.4
3. Separação (Tecnologia)	621.928.1
4. Polímeros	678.7
5. Nanotecnologia	620.3

Catálogo na fonte elaborada pela bibliotecária
Márcia Carvalho Rodrigues – CRB 10/1411

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

CITEM 2010

VIIth Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology
Sintra, Portugal. 11 a 14 de Abril de 2010.

Título: Preparação e caracterização de membranas compósitas PSU/microfibras de celulose

Autores: Tiago dos Santos, Kelvin A. Pacheco, Patrícia Poletto, Carla S. Meireles, Ana M. C. Grisa, Mara Zeni.

ISNaPol 2010

XIIth International Macromolecular Colloquium and the VIIth International Symposium on Natural Polymers and Composites
Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil. 7 a 10 de Setembro de 2010.

Título: Effect of cellulose fibers and plasticizer agent in PLA membranes and in their gas transport properties

Autores: Tiago dos Santos, Kelvin A. Pacheco, Patrícia Poletto, Mônica B. Thürmer, Carla S. Meireles, Ana M. C. Grisa, Mara Zeni.

SBQ Sul 2010

XVIII Encontro de Química da Região Sul
Curitiba, Paraná, Brasil. 11 a 13 de novembro de 2010.

Título: Preparação e caracterização de membranas PSU/fibras de celulose

Autores: Tiago dos Santos, Kelvin A. Pacheco, Ana M. C. Grisa, Mara Zeni.

34^a RASBQ 2011

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. 23 a 26 de maio de 2011.

Título: Avaliação do efeito do tempo de evaporação do solvente em membranas de polisulfona/fibras de celulose por MEV

Autores: Tiago dos Santos, Kelvin A. Pacheco, Ana M. C. Grisa, Mara Zeni.

FBPOL 2011

3rd French Brazilian Meeting on Polymers
Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. 25 a 29 de abril de 2011.

Título: Evaluation of gas permeability in PLA membranes with cellulose fibers/MCC

Autores: Tiago dos Santos, Kelvin A. Pacheco, Marcos Marcolin, Ana M. C. Grisa, Mara Zeni.

ICOM 2011

International Congress on Membranes and Membrane Process
Amsterdam, Holanda. 23 a 29 de julho de 2011.

Título: Effect of Microcrystalline Cellulose in Polysulfone Membranes

Autores: Tiago dos Santos, Kelvin A. Pacheco, Carla S. Meireles, Ana M. C. Grisa, Mara Zeni

BIOPOL 2011

3rd International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers
Strasbourg, França. 29 a 31 de agosto de 2011.

Título: Evaluation of degradation and phytotoxicity of poly(lactic acid) (PLA) and PLA/cellulose membranes

Autores: Tiago dos Santos, Simone Anziliero, Valissa B. Prux, Joicei Duarte, Ana M. C. Grisa, Mara Zeni

TRABALHOS PUBLICADOS

Artigo

Desalination and Water Treatment, v. 27, p. 72-75, 2011.

Título: Effect of Cellulose Fibers on Morphology and Pure Water Permeation of PSU Membranes

Autores: Tiago dos Santos, Kelvin A. Pacheco, Patrícia Poletto, Carla S. Meireles, Ana M. C. Grisa, Mara Zeni.

Patentes

Depositada

Título: Processo para obtenção de celulose nanocristalina utilizando hidrólise ácida e celulose nanocristalina obtida.

Protocolo: 020110054435

Em processo de avaliação

Título: Membranas de alta seletividade compreendendo celulose nanocristalina, processo de obtenção de membranas e uso de celulose nanocristalina em membranas filtrantes.

TRABALHO SUBMETIDO A PERIÓDICO

Artigo

Materials & Design

Título: Evaluation of plasticizer agent in PLA/cellulose fibers composite membranes

Autores: Tiago dos Santos, Kelvin André Pacheco, Patrícia Poletto, Guimes Rodrigues Filho, Carla S. Meireles, Ana M. C. Grisa, Mara Zeni.

*Aos meus pais Cláudio e Regina, à minha irmã Laís
e a todos os meus familiares e amigos, que sempre
me apoiaram e acreditaram em mim mesmo quando
nem eu mesmo acreditava.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre estar comigo e por constantemente realizar meus sonhos!

Aos meus pais e à minha irmã por todo o amor e exemplo que sempre deram pra mim! Eu não tenho nem palavras para descrever tudo, mas mesmo que tivesse faltaria espaço aqui.

A todos os meus familiares pelo apoio, e incentivo durante toda a minha vida. Principalmente nestes dois anos de mestrado.

À professora Mara, que confiou em mim e me concedeu a bolsa CNPq para que realizasse meu mestrado. Obrigado pela amizade, ajuda, e confiança no meu trabalho durante todos estes meses que passamos juntos.

À professora Ana Grisa pelo companheirismo, compreensão, ajuda e incentivo ao longo deste trabalho. Creio que ambos podemos afirmar que, apesar dos problemas que passamos com esse trabalho, tudo valeu à pena.

Aos meus amigos. Infelizmente não poderei citar todos, mas meus amigos para mim são pessoas mais que iluminadas. Sem eles não teria sentido. Aline Zanchet e Cleide Borsoi, obrigado por tudo minhas amigas!

Às minhas queridas e inesquecíveis colegas Pati, Jalma e Moni pelos momentos de descontração, pelos momentos “intelectuais” e simplesmente pela alegria de ter vocês por perto.

Aos meus bolsistas Kelvin, Marcolin, Valissa, Murilo e Matias (mesmo sendo por pouco tempo, foi um excelente bolsista). Cada um de vocês foi muito importante! Porém, devo destacar o Kelvin por ser sempre surpreendente e impecável nas coisas que fazia.

À minha amiga Joce, por todos estes anos de amizade, pelo companheirismo e simplesmente porque devo boa parte desta etapa a ela.

A todos os meus amigos do LPQM, e às minhas amigas do LQUI Rose, Sônia e Kátia.

Aos Laboratórios de Polímeros e Bioprocessos da UCS, pela atenção e amizade com que sempre fui recebido por todas as pessoas destes laboratórios. Não esquecendo meus amigos de Lorena (Rafael e Simone) pela amizade e pela caracterização das minhas fibras.

Aos meus amigos de Uberlândia: Daniel, Rosana, Guimes e Carla. Não posso deixar de destacar a Carla, pois foi alguém essencial para a realização deste trabalho, e sempre esteve disposta a ajudar independente do dia e horário. Fico muito feliz por saber que meu mestrado colocou pessoas como vocês no meu caminho. Que nossa amizade seja cada vez mais forte.

Ao CNPq pelo financiamento deste trabalho através da bolsa.

E por fim, a todas as pessoas que se tornaram especiais durante essa minha jornada e contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!

“Mais cedo ou mais tarde, a teoria sempre acaba assassinada pela experiência.”

Albert Einstein

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Nanocompósitos Poliméricos	4
2.2 Nanocristais de celulose – Desde a madeira	5
2.2.1 A madeira	5
2.2.2 A celulose	11
2.2.3 <i>Whiskers</i> de celulose	14
2.3 Membranas compósitas.....	25
2.3.1 Processos de separação por membranas.....	25
2.3.2 Membranas poliméricas	29
2.3.2.1 Morfologia das membranas	31
2.3.2.2 Inversão de fases.....	32
2.3.3 Ultrafiltração	33
2.3.4 A polisulfona	34
2.3.5 Modificações nas membranas de polisulfona.....	35
3. OBJETIVOS	41
3.1 Objetivo Geral.....	41
3.2 Objetivos Específicos	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 Materiais	42
4.2 Métodos	42
4.2.1 Preparação das polpas <i>kraft</i> para hidrólise ácida	42
4.2.2 Caracterização das fibras de celulose obtidas pelo processamento das polpas.....	43
4.2.2.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	43
4.2.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	43
4.2.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	44
4.2.2.4 Difração de raios X (DRX).....	44
4.2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
4.2.2.6 Caracterização Química.....	45
4.2.2.7 Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos por CLAE.....	45
4.2.2.8 Determinação de lignina insolúvel em meio ácido.....	46

4.2.2.9	Determinação do teor de cinzas.....	46
4.2.2.10	Determinação de lignina solúvel	47
4.2.2.11	Determinação de furfural e hidroximetilfurfural	48
4.2.3	Hidrólise ácida das fibras de celulose	48
4.2.4	Caracterização das MCC's obtidas da primeira hidrólise	49
4.2.4.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	49
4.2.4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	49
4.2.4.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	50
4.2.4.4	Difração de raios X (DRX).....	50
4.2.4.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50
4.2.5	Hidrólise ácida da celulose microcristalina.....	51
4.2.6	Caracterização da suspensão obtida da segunda hidrólise	52
4.2.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	52
4.2.7	Preparação das membranas	52
4.2.8	Caracterização das membranas	53
4.2.8.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	53
4.2.8.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
4.2.8.3	Compactação das membranas.....	54
4.2.8.4	Fluxo de água pura	55
4.2.8.5	Retenção de proteína	56
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	Caracterização do material celulósico	57
5.1.1	Caracterização química das polpas <i>kraft</i>	57
5.1.2	Análises termogravimétricas (TGA)	57
5.1.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	62
5.1.4	Difração de raios X (DRX)	62
5.1.5	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	64
5.1.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
5.1.6.1	Fibras de celulose	67
5.1.6.2	Celuloses microcristalinas (MCC's).....	70
5.1.7	Caracterização das suspensões obtidas	71
5.2	Caracterização das membranas	73
5.2.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	73
5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	75
5.2.3	Retenção de proteínas.....	78

CONCLUSÕES.....	81
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aspectos macroscópicos da madeira em uma secção transversal do tronco de uma árvore.....	6
Figura 2 – Modelo da estrutura celular de traqueóides de coníferas e fibras libriformes de folhosas. LM = lamela média, P = parede primária, S1 = camada 1 da parede secundária, S2 = camada 2 da parede secundária, S3 = camada 3 da parede secundária ou parede terciária segundo alguns autores, W= camada verrugosa (<i>warts</i>)	7
Figura 3 – Esquema de formação da estrutura da parede celular de um traqueóide	10
Figura 4 – Fragmento da cadeia de celulose.....	11
Figura 5 – Ilustração das regiões cristalinas e amorfas que compõem a estrutura das microfibrilas	12
Figura 6 – Cella unitária da celulose I de fibra de rami de acordo com o modelo de Meyer e Misch (1937)	12
Figura 7 – Estruturas propostas para a celulose nativa: (a) Triclínica, I_{α} e (b) Monoclínica, I_{β}	13
Figura 8 – Mecanismo de hidrólise da celulose catalisada por ácido.....	14
Figura 9 – Micrografia eletrônica dos microcristais de celulose extraídos do manto de <i>Microcosmus fulcatus</i> . Escala da barra: 0,5 μ m. No detalhe: difratograma de elétron típico registradas em um microcristal, orientadas com seu eixo vertical.	16
Figura 10 – Microscopia (MET) dos microcristais preparados a partir do tratamento com (a) H_2SO_4 e (b) HCl. Microcristais típicos são indicados pelas setas. As barras de escala mostram 500nm.	17
Figura 11 – Microscopia (MET) dos nanocristais tratados com H_2SO_4 e dispersos em (a) água, (b) N-metil pirrolidona e (c) ácido fórmico (van den Berg <i>et al.</i> , 2007).....	19
Figura 12 – (a) Fotografias da re-dispersão dos <i>whiskers</i> tratados com HCl em m-cresol e (b) ácido fórmico, e (c) micrografia (MET) dos nanocristais tratados com HCl e re-dispersos em ácido fórmico.....	19
Figura 13 – Microscopia (MET) dos <i>whiskers</i> tratados com (esquerda) HCl e (direita) H_2SO_4	21
Figura 14 – Microscopia (MEV) dos <i>whiskers</i> tratados com (a) HCl e (b) H_2SO_4	21
Figura 15 – Microscopia (MEV) das fontes das nanofibras de celulose: (esquerda) fibras de linho e (direita) MCC.....	22
Figura 16 – Microscopia (MET) das nanofibras de celulose obtidas a partir de (esquerda) fibras de linho e (direita) MCC.....	22

Figura 17 – Microscopias (MET) dos <i>whiskers</i> (a) 1B 120 min, (b) 1B 150 min, (c) 1B 180 min, (d) 4B 120 min, (e) 4B 150 min e (f) 4B 180 min. As barras de escala são de 100 nm ..	23
Figura 18 – Microscopias (MET) dos <i>whiskers</i> e fotografias de suas respectivas suspensões após 2 meses de extração (a) H ₂ SO ₄ tratamento com NaOH 5% p/v, (b) H ₂ SO ₄ :HCl tratamento com NaOH 5% p/v, (c) HCl tratamento com NaOH 5% p/v, (d) H ₂ SO ₄ tratamento com NaOH 17,5% p/v, (e) H ₂ SO ₄ :HCl tratamento com NaOH 17,5% p/v e (f) HCl tratamento com NaOH 17,5% p/v	24
Figura 19 – Figura representativa do processo de osmose inversa	27
Figura 20 – Figura representativa do processo de nanofiltração	27
Figura 21 – Figura representativa do processo de ultrafiltração	28
Figura 22 – Figura representativa do processo de microfiltração	28
Figura 23 – Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas	31
Figura 24 – Representação esquemática do método de inversão de fases com precipitação em banho de não-solvente. (J _S : fluxo do solvente e J _{NS} : fluxo do não-solvente).....	32
Figura 25 – Estrutura química da unidade repetitiva da polisulfona.....	35
Figura 26 – Microscopias (MEV) das membranas (esquerda) PSf pura e (direita) PSf/MCC.....	38
Figura 27 – Microscopias (MEV) das membranas mostrando a influência do PEG, em diferentes concentrações, na morfologia das membranas blendadas PEG/SPEEK.....	39
Figura 28 – Moinho de facas utilizado para processar as polpas <i>krakt</i>	42
Figura 29 – Moinho de bolas utilizado para processar as fibras de <i>Pinus taeda</i>	43
Figura 30 – Esquema representativo do sistema de refluxo utilizado para a hidrólise ácida. ..	49
Figura 31 – Suspensões turvas obtidas após centrifugação. À esquerda a suspensão de <i>Pinus taeda</i> e à direita a suspensão de eucalipto.	51
Figura 32 – Fluxograma das etapas e condições utilizadas no preparo das membranas PSf e PSf/reforço em processo de inversão de fases.....	53
Figura 33 – Cella de inox de ultrafiltração utilizada nos ensaios de permeação.....	55
Figura 34 – Termogramas (TGA e DTGA) das fibras e MCC's obtidas das polpas <i>kraft</i> de <i>Pinus taeda</i> e eucalipto.....	58
Figura 35 – Reações de eliminação de água na celulose durante a decomposição térmica	60
Figura 36 – Termogramas de DSC das fibras de <i>Pinus taeda</i> de eucalipto e MCC das diferentes fontes.....	62

Figura 37 – Difractogramas das fibras e da MCC de a) celulose de eucalipto, e b) celulose de <i>Pinus taeda</i>	63
Figura 38 – Espectros de FTIR de a) fibras de eucalipto, b) fibras de <i>Pinus taeda</i> , c) MCC das fibras de eucalipto, e d) MCC das fibras de <i>Pinus taeda</i>	65
Figura 39 – Estrutura geral da lignina	66
Figura 40 – Microscopias (MEV) das fibras de a) <i>Pinus taeda</i> (100X), b) <i>Pinus taeda</i> (1500X), c) eucalipto (100X) e d) eucalipto (1500X).....	68
Figura 41 – Microscopia (MEV) das fibras de <i>Pinus taeda</i> após o processamento nos moinhos de a) facas (100X), e b) bolas (100X).	69
Figura 42 – MEV das MCC's de a) <i>Pinus taeda</i> (500X), e b) eucalipto (500X).....	70
Figura 43 – Microscopia (MET) das suspensões com “whiskers” de (esquerda) <i>Pinus taeda</i> (200000X), e (direita) eucalipto (200000X).....	72
Figura 44 – Espectros de FTIR de a) membrana de PSf pura, b) membrana de PSf/fibra de celulose, c) membrana de PSf/MCC, e d) celulose de <i>Pinus taeda</i>	73
Figura 45 – Microscopias (MEV) das superfícies das membranas a) PSf 1min de evaporação (1000X), b) PSf 5min de evaporação (1000X), c) PSf/fibras 1min de evaporação (1000X), d) PSf/fibras 5min de evaporação (1000X), e) PSf/MCC 1min de evaporação (1000X), e f)PSf/MCC 5min de evaporação (1000X).....	75
Figura 46 – Microscopias (MEV) da seção transversal das membranas a) PSf 1min de evaporação (300X), b) PSf 5min de evaporação (300X), c) PSf/fibras 1min de evaporação (300X), d) PSf/fibras 5min de evaporação (300X), e) PSf/MCC 1min de evaporação (300X), e f)PSf/MCC 5min de evaporação (300X).....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Processos de separação com membranas.....	26
Tabela 2 – Composição das polpas <i>kraft</i> de eucalipto e <i>Pinus taeda</i>	57
Tabela 3 – Dados obtidos das curvas termogravimétricas	59
Tabela 4 – Índices de cristalinidade do material celulósico	63
Tabela 5 – Taxas de rejeição de albumina de ovo das membranas (PSf e compósitas) evaporadas por 1 min.....	78
Tabela 6 – Taxas de rejeição de albumina de ovo das membranas (PSf e compósitas) evaporadas por 5 min.....	78

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%RP	percentual de rejeição da proteína
Δt	variação do tempo
ΔC	diferencial de concentração
ΔP	diferencial de pressão
ΔV	diferencial de volume
A	área da membrana
AFM	microscopia de força atômica
BSA	albumina sérica bovina
C_f	concentração da alimentação
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência
CNC	celulose nanocristalina
C_p	concentração do permeado
DMAc	N,N'-dimetil acetamida
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DRX	difração de raios X
DSC	calorimetria exploratória diferencial
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HPG	poliglicerol hiper-ramificado
I_{002}	intensidade do pico no plano cristalino 002
I_{am}	intensidade do pico na fase amorfa
I_C	índice de cristalinidade

J_{NS}	fluxo de não-solvente no processo de IF
J_S	fluxo de solvente no processo de IF
J_W	fluxo de permeado
MCC	celulose microcristalina
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PANI	polianilina
PEG	polietileno glicol
PSf	polisulfona
PVA	poli(álcool vínlico)
PVP	poli(vinil pirrolidona)
SPEEK	poli(éter éter cetona) sulfonado
TGA	análise termogravimétrica
V	volume permeado

RESUMO

O presente trabalho investigou a preparação e obtenção de celulose nanocristalina (*whiskers* de celulose ou nanocristais de celulose) para aplicação em membranas poliméricas compósitas de polisulfona, preparadas pelo método de inversão de fases. A preparação de *whiskers* de celulose foi realizada através de hidrólise ácida com ácido clorídrico da celulose microcristalina, e a caracterização foi feita através de microscopia eletrônica de transmissão. A celulose microcristalina é obtida da hidrólise de fibras de celulose, que no caso deste trabalho, foram obtidas de diferentes fontes naturais (eucalipto e *Pinus taeda*). As fibras das duas fontes naturais, obtidas do processo industrial *kraft*, foram previamente caracterizadas quimicamente a fim de avaliar a eficiência deste processo na remoção de outros componentes característicos de materiais lignocelulósicos, como lignina e hemicelulose. Posteriormente as fibras e as microceluloses obtidas foram caracterizadas por análises termogravimétricas, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. As análises de caracterização mostraram a eficiência do processo *kraft*, onde os teores de lignina e hemicelulose puderam ser desconsiderados, e a obtenção de celulose microcristalina de ambas as fontes, evidenciadas pelo significativo aumento nos índices de cristalinidade. Devido a problemas com a caracterização dos *whiskers* de celulose, as membranas de polisulfona foram reforçadas apenas com fibras de celulose e com a celulose microcristalina. As membranas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e testes de fluxo e retenção de proteína. As análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier indicaram uma boa homogeneidade das fibras e microceluloses nas membranas com o surgimento de um pico característico da celulose no espectro da membrana compósita. Nas análises de microscopia eletrônica de varredura observaram-se morfologias diferentes, principalmente com a presença de *macrovoids* e estruturas *finger-like*. Estas morfologias estão associadas às diferentes condições de preparo das membranas, onde diferentes tempos de evaporação antes da inversão de fases provocaram a formação de diferentes estruturas nas membranas. Outro fator que pode ter influenciado nas diferentes morfologias das membranas é a adição de cargas de reforço, onde fibra e microcelulose contribuíram de formas distintas para o desempenho e morfologia das membranas. A avaliação da influência das fibras de celulose, da microcelulose e das diferentes estruturas morfológicas, nas membranas, foi avaliada pelos testes de fluxo e retenção de albumina de ovo. Os resultados mostraram a excelente propriedade da microcelulose como material de reforço, onde a retenção da proteína da membrana polisulfona/celulose microcristalina foi superior a 90%. O tempo de evaporação pode ter auxiliado neste valor de retenção, considerando que um maior tempo de evaporação diminuiu a presença de estruturas *finger-like* nas membranas compósitas. Em função da alta retenção da proteína e da pressão transmembrana aplicada nos ensaios de permeação (até 20 bar), as membranas com celulose microcristalina podem ser aplicadas em processos de ultrafiltração.

Palavras-chave: membranas compósitas; polisulfona; celulose microcristalina; celulose nanocristalina; ultrafiltração.

ABSTRACT

This work investigated the preparation and obtaining of nanocrystalline cellulose (cellulose whiskers or cellulose nanocrystals) for use in polysulfone composite membranes prepared by phase inversion method. Preparation of cellulose whiskers was held by acid hydrolysis, with hydrochloric acid, of microcrystalline cellulose and the characterization was performed by transmission electron microscopy. Microcrystalline cellulose was obtained from acid hydrolysis of cellulose fibers which in case of this study were obtained from different natural sources (eucalyptus and *Pinus taeda*). The fibers of both natural sources, obtained from kraft industrial process, were previously chemically evaluated in order to evaluate the efficiency of this process in the removal of other characteristic components of lignocellulosic materials such as lignin and hemicellulose. More later fibers and microcellulose obtained were characterized by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Characterization analysis showed the efficiency of the kraft process, where the lignin and hemicelluloses could be ignored, and obtained microcrystalline cellulose from both sources, as evidenced by the significant increase in crystallinity index. Due to problems with the characterization of cellulose whiskers, polysulfone membranes were only reinforced with cellulose fibers and microcrystalline cellulose. Membranes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, flow tests and protein retention. Fourier transform infrared spectroscopy analysis indicated good homogeneity of fibers and microcellulose in the membranes by appearance of a characteristic peak of cellulose on composite membrane spectrum. In scanning electron microscopy analysis different morphologies can be observed, specially with the presence of macrovoids and finger-like structures. These morphologies are associated with different conditions of membranes preparation, where different evaporation times before phase inversion bath caused the different structures formation on membranes. Another factor that may have influenced different morphologies of the membranes is the addition of reinforcement fillers, where fiber and microcellulose contributed differently to the membranes performance and morphology. The evaluation of the influence of cellulose fibers and microcellulose on different morphological structures of membranes was evaluated by flow and egg albumin retention. The results showed the excellent property of microcellulose as reinforcement material, where the protein retention of the polysulfone/microcellulose membrane was higher than 90%. The evaporation time may have helped in this retention value, whereas a longer evaporation decreased the presence of finger-like structures in composite membranes. Due to high protein retention and transmembrane pressure applied in the permeation tests (up to 20 bar), the membranes with microcrystalline cellulose can be applied in ultrafiltration process.

Key-words: composite membranes; polysulfone; microcrystalline cellulose; nanocrystalline cellulose; ultrafiltration.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos pesquisas envolvendo materiais em escala nanométrica, vêm se destacando como uma das grandes áreas de desenvolvimento do século XXI. A busca por novos materiais com propriedades específicas tem incentivado e impulsionado inúmeros trabalhos em ciência dos materiais e neste sentido, a nanotecnologia tem contribuído para produção de materiais com tais propriedades.

A nanotecnologia engloba todo tipo de desenvolvimento tecnológico dentro da escala nanométrica, geralmente entre 0,1 e 100 nanômetros. Um nanometro equivale a um milionésimo de um milímetro ou a um bilionésimo de um metro. O prefixo “*nano*” tem origem grega e significa “anão”. (Duran, Mattoso & Morais, 2006)

A importância da ciência nessa dimensão reside no fato de que, à medida que a escala do objeto que se manipula aproxima-se do intervalo de 0,1 a 100 nanômetros, leis da física existentes no mundo na escala em que estamos familiarizados, como a gravidade, passam a ter menor importância. Nessa escala, um material passa a se comportar com base na física quântica, que difere em vários pontos da física clássica. Reações químicas também podem ocorrer entre diferentes elementos químicos em proporções muito menores, visto que partículas nanométricas apresentam uma área de contato muito maior. (Instituto Inovação, 2005)

A grande versatilidade da nanotecnologia fez com que houvesse um aumento na produção industrial, utilizando materiais em escala nanométrica. Em 2006 estimava-se que só nos Estados Unidos seriam gastos, até 2020, cerca de US\$ 44 bilhões apenas com a produção de nanocompósitos poliméricos, sem contar outros materiais (Romero, 2006).

Neste contexto de compósitos/nanocompósitos poliméricos, membranas poliméricas compósitas tem sido bastante estudadas, bem como a polisulfona, que é um dos polímeros mais estudados para processos de separação com membranas (Botvay *et al.*, 1999). E um fator

importante a ser considerado na produção de membranas poliméricas são as variações nas condições de preparação das membranas, em especial quando estas são preparadas pelo método de inversão de fases, onde podem ocorrer mudanças significativas nas morfologias, alterando completamente sua eficiência e aplicação industrial, por exemplo (Thürmer, 2010). Considerando ainda as alterações morfológicas, a adição de reforço para produção de membranas compósitas promove, também, modificações na morfologia e nas propriedades das membranas, como relatado por Zhang *et al.* (2009) onde a adição de celulose microcristalina (MCC) acelerou a velocidade de difusão da água para a solução polimérica, ocasionando um aumento no tamanho de poros da camada de suporte. Esta modificação promoveu um aumento de fluxo de 71,27 L.m⁻².h⁻¹ para 234,16 L.m⁻².h⁻¹ para a membrana compósita.

A celulose é um material de grande interesse acadêmico e industrial por se tratar de um recurso natural não fóssil, renovável, biodegradável e de grande abundância na natureza. Por tais características, e por sua estrutura nanofibrilar, a celulose apresenta grande potencial como material de reforço (Klemm *et al.*, 2009). Trata-se de um polímero caracterizado por regiões cristalinas, entrecortadas por zonas amorfas (Bondenson, Mathew & Oksman, 2006) (Dufresne & Cavailé, 1999). Através da hidrólise ácida, são obtidas porções de celulose cristalinas que podem apresentar até estruturas nanométricas, chamadas de *whiskers*¹/nanocristais de celulose, que caracterizam a celulose nanocristalina (CNC).

Neste trabalho é estudada a incorporação de CNC, preparada pela hidrólise ácida de polpas *kraft*² das madeiras de *Pinus taeda* e eucalipto³, em membranas de polisulfona (PSf), para obtenção de membranas nanocompósitas. Além disso, membranas poliméricas compósitas de PSf reforçadas com material celulósico, em diferentes escalas e cristalinidade, são preparadas pelo método de inversão de fases com o intuito de investigar o efeito das

¹ Do inglês: “bigode”. Nomenclatura utilizada para as nanopartículas de celulose.

² Processo industrial de purificação e branqueamento das polpas de celulose.

³ Não é utilizado nome científico neste trabalho por se tratar de um híbrido de diferentes espécies.

diferentes cargas de reforço nas propriedades das membranas. Portanto, este trabalho pretende contribuir com o conhecimento do efeito de adição de cargas de reforço em membranas poliméricas, bem como diferentes tempos de evaporação do solvente, para investigação das mudanças de propriedades das membranas compósitas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanocompósitos Poliméricos

Os nanocompósitos são uma nova classe de compósitos, que consistem em polímeros preenchidos com partículas dispersas que apresentam pelo menos uma dimensão em escala nanométrica. (Alexandre & Dubois, 2000)

Nanotubos (por exemplo, nanotubos de carbono) ou *whiskers* (por exemplo, *whiskers* de celulose) são estruturas alongadas em que duas dimensões estão em escala nanométrica e a terceira não (Azeredo, 2009). O reforço de uma matriz polimérica com estas estruturas fornece um aumento de propriedades para o material através da aderência do reforço, que permite a transferência da carga externa aplicada (a resistência depende de fatores como, adesão fibra-matriz, orientação da fibra, etc). A fibra fornece resistência e rigidez ao compósito enquanto a matriz preenche os espaços vazios deixados pela fibra, dando sustentação à estrutura formada. Resumidamente, fibra e polímero combinam algumas propriedades físicas e mecânicas para gerar um novo material com novas propriedades (Silva *et al.*, 2009).

Os polímeros sintéticos, primeiramente, utilizados na produção de nanocompósitos com celulose foram poli(estireno-co-butil acrilato) (Favier, Chanzy & Cavaillé, 1995) (Helbert, Cavaillé & Dufresne, 1996), poli(cloreto de vinila) (Chazeau *et al.*, 1999), epóxi (Ruiz *et al.*, 2001) e polipropileno (Ljungberg *et al.*, 2005). Samir *et al.* (2005) prepararam compósitos de poli(óxido de etileno) e nanocristais de celulose, onde observaram que a presença dos nanocristais de celulose afetou o processo de cristalização do poli(óxido de etileno) e, também, que a formação de esferulitos não foi observada no material compósito. Relataram, ainda, que a adição dos *whiskers* de celulose não comprometeu a capacidade de condução de íons do material, e que aumentou a resistência mecânica do filme.

O aumento da resistência mecânica dos compósitos com nanocristais de celulose é evidente e aumenta conforme a quantidade de nanocristais até certo valor que, na maioria dos sistemas, está em torno de 10% em massa. Esta quantidade máxima está relacionada à dispersão do sistema. A aglomeração dos nanocristais em concentrações acima de 10% em massa causa a separação de fase no compósito, o que compromete as propriedades mecânicas do material. Assim, a formação de compósitos com alto teor de nanocristais de celulose com distribuição homogênea é altamente desejável, mas metodologias inovadoras devem ser desenvolvidas para esta finalidade (Silva *et al.*, 2009).

2.2 Nanocristais de celulose – Desde a madeira

2.2.1 A madeira

Dentre os materiais de origem biológica, a madeira é sem dúvida o mais conhecido e utilizado. O lenho de uma árvore contém grande quantidade de substâncias que são utilizadas como matérias-primas em muitos campos da tecnologia.

A madeira é um material heterogêneo, sendo sua variabilidade estrutural e química refletida numa ampla gama de propriedades físicas, tais como: densidade, permeabilidade; comportamento quanto à capilaridade; condutividade térmica; difusão da água de impregnação, entre outras. O arranjo de seus componentes físicos (macroscópicos, microscópicos, ultramicroscópicos) e químicos define a estrutura lenhosa como uma engenhosa organização arquitetônica da madeira. A Figura 1 mostra os principais aspectos macroscópicos da madeira. (Klock *et al.*, 2005)

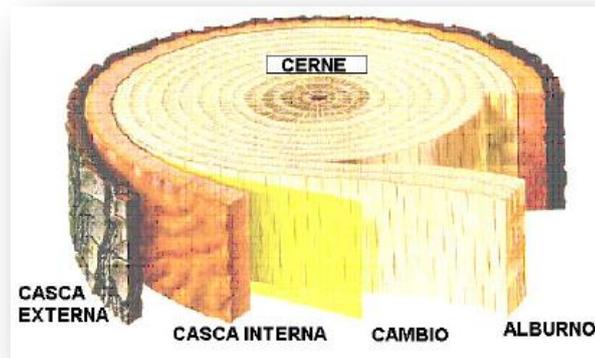


Figura 1 – Aspectos macroscópicos da madeira em uma secção transversal do tronco de uma árvore. (Klock *et al.*, 2005)

Podemos assim concluir que a madeira é um material extremamente complexo, poroso e com características diferentes nos seus três sentidos de crescimento. Ela é formada através das reações da fotossíntese, onde a água e os sais minerais que estão no solo ascendem pelo tronco no xilema ativo (responsável pela translocação da seiva bruta), que ao chegar às folhas (estruturas clorofiladas), possibilita a ocorrência da fotossíntese na presença da luz solar, utilizando o gás carbônico (CO₂) que está presente na atmosfera, produzindo glicose (C₆H₁₂O₆) e liberando oxigênio (O₂). A equação simplificada que rege este fenômeno é:



A glicose é o monômero básico a partir do qual são originados todos os polímeros que formam a madeira, a partir daí será transportada das folhas das árvores no sentido descendente pelas células do floema (responsável pela condução de seiva elaborada) (Klock *et al.*, 2005).

O arranjo concêntrico das camadas da parede celular é causado pelas diferenças na composição química e pela diferente orientação dos elementos estruturais.

Nesta ordem de magnitude os componentes são subdivididos em:

- componente estrutural → CELULOSE
- componentes sub-estruturais → POLIOSES (hemiceluloses), e
→ LIGNINA.

Quando as polioses e lignina são removidas, a textura do elemento celulósico, chamado fibrila, torna-se visível. Várias observações em microscópio eletrônico deram origem a um modelo de construção da parede celular da madeira, mostrado na Figura 2.

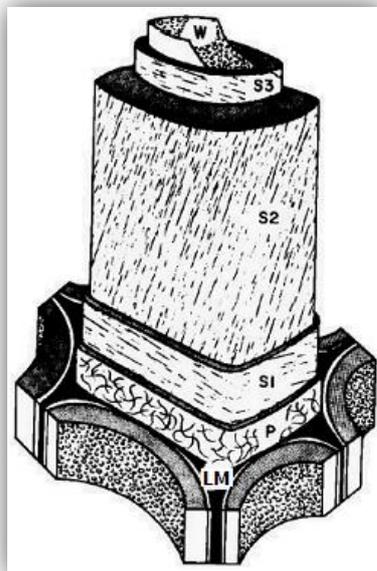


Figura 2 – Modelo da estrutura celular de traqueóides de coníferas e fibras libriformes de folhosas. LM = lamela média, P = parede primária, S1 = camada 1 da parede secundária, S2 = camada 2 da parede secundária, S3 = camada 3 da parede secundária ou parede terciária segundo alguns autores, W= camada verrugosa (*warts*) (Klock *et al.*, 2005)

Entre as células individuais há uma fina camada, a lamela média, que une (cola) as células entre si, formando o tecido. Embora fibrilas simples possam cruzar a lamela média, esta camada é em princípio livre de celulose. A transição da lamela média para a camada adjacente da parede celular não é muito clara, de tal forma, que para a lamela média e a camada adjacente (parede primária) é usado o termo lamela média composta. A lamela média é altamente lignificada, apresentando substâncias pécnicas principalmente no estágio inicial de formação. Sua espessura com exceção dos cantos das células é de 0,2 a 1,0 μm . Na Parede Primária (P) as fibrilas de celulose são arranjadas em delgadas camadas que se cruzam formando um aspecto de redes. A parede primária é a primeira camada depositada durante o desenvolvimento da célula, este sistema permite uma expansão (crescimento) da célula jovem. Por consequência, a orientação das fibrilas na camada mais externa é mais oblíqua. Ressalta-

se que a quantidade de celulose na Parede Primária é muito limitada, contêm também polioses (hemiceluloses), pectina e proteínas imersas numa matriz de lignina, sua espessura varia de 0,1 a 0,2 μm . (Klock *et al.*, 2005)

A Parede Secundária é a camada espessante da célula, depositada sobre a parede primária após seu crescimento superficial ter-se completado.

Consiste de três camadas⁴: externa - S1; média - S2; e interna - S3.

O espessamento da parede secundária é considerável, podendo variar de 1 a 10 μm . A porcentagem de celulose podendo chegar a 90% ou mais, resultando num arranjo denso e paralelo dependendo das fibrilas.

Na camada S1, com espessura de 0,2 a 0,3 μm , as fibrilas de celulose se apresentam em orientação helicoidal suave. Existem várias subcamadas extremamente finas que se sobrepõe. Sendo as lamelas muito finas, o arranjo helicoidal (espiral) das fibrilas pode ser visível como um arranjo cruzado em certas espécies. O ângulo formado entre as fibrilas em relação ao eixo da célula considerada pode variar entre 50 e 70°. É mais lignificada, assemelhando-se neste sentido mais à parede primária, sendo também mais resistente ao ataque de fungos que a S2. (Klock *et al.*, 2005)

A camada S2 é a mais espessa da parede celular, forma a porção principal da célula, com espessamento variando de 1 a 9 μm . Nesta camada as fibrilas estão dispostas num ângulo praticamente reto em relação ao eixo da célula, podendo variar entre 10 e 30°, diminuindo com o aumento do comprimento da célula. A variação do ângulo formado pelas fibrilas de celulose em relação ao eixo axial das células é o resultado de um número de influências internas e externas, as quais são difíceis de identificar. Porém de maneira geral as variações existem dentro de um anel de crescimento onde o ângulo decresce do início do lenho inicial ao fim do lenho tardio, no sentido radial. Em anéis anuais sucessivos o ângulo decresce

⁴ Morfologicamente as camadas S1 e S3 não são consideradas constituintes da parede secundária, mas unidades morfológicas separadas. Assim, pode-se encontrar a S1 definida como camada de transição e a camada S3 como parede terciária.

continuamente da medula para a casca, até um estado em que permanece constante, ou apenas sujeito a pequenas mudanças. (Klock *et al.*, 2005)

A camada interna S3, considerada recentemente por alguns autores como parede terciária, por apresentar-se diferente das camadas S3 de células parenquimáticas (também fibras de monocotiledôneas, como bambus, que podem ter ainda quatro ou mais camadas). As fibrilas de celulose são arranjadas numa inclinação suave, porém não numa forma estritamente paralela. Possui uma concentração maior de substâncias não estruturais, o que confere a superfície do lume uma aparência mais ou menos lisa. Finalmente, os traqueóides de coníferas e as fibras libriformes de folhosas mais primitivas apresentam quase sempre uma camada ou zona verrugosa (*warts*), que é uma membrana delgada e amorfa, localizada na superfície interna da camada S3 ou parede terciária. É constituída de material semelhante a lignina em conjunto com pequenas quantidades de hidratos de carbono e substâncias pécticas. Em conjunto, o sistema de arranjo e disposição das fibrilas de celulose, em combinação com as substâncias solidificantes não estruturais confere às células da madeira uma sólida, mas não inflexível constituição, a qual resiste a uma grande gama de forças que nela atuam. Devido à pequena inclinação das fibrilas a S2 é provida de resistência à tração, enquanto que a S1, na qual as fibrilas bem inclinadas conferem resistência à compressão, ambas ao longo do eixo da célula. A Figura 3 ilustra de forma esquemática a formação da fibra de celulose e da parede celular. (Klock *et al.*, 2005)

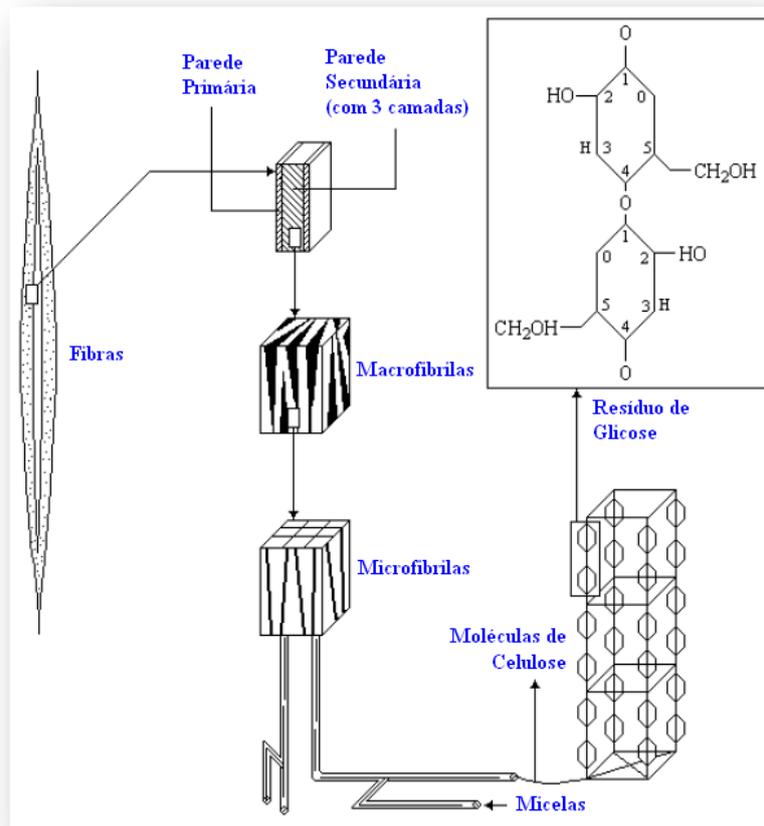


Figura 3 – Esquema de formação da estrutura da parede celular de um traqueóide (Klock *et al.*, 2005)

Pode-se observar que a celulose é o componente majoritário, perfazendo aproximadamente a metade das madeiras. Pode ser brevemente caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de β -D-glicose. Devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura supramolecular, pode-se explicar sua função como o principal componente da parede celular dos vegetais (Klemm *et al.*, 2009).

A celulose é o composto orgânico mais comum na natureza. Ela constitui entre 40 e 50% de quase todas as plantas e, como discutido anteriormente, sua estrutura é organizada em fibrilas, as quais são circundadas, principalmente, por lignina e hemicelulose (Rosa *et al.*, 2010). Segundo dados da BRACELPA (Associação Brasileira de Celulose e Papel), só no ano de 2009, mais de 177 milhões de toneladas deste composto químico foram produzidas no

mundo (BRACELPA, 2011). A celulose está presente também em bactérias e algas, mas em pequenas proporções, e está localizada principalmente na parede secundária das células vegetais (Klemm *et al.*, 2009).

2.2.2 A celulose

Conforme relatado anteriormente, o polímero de celulose é formado por unidades de glicose, que contém três grupos hidroxilas livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6, os quais são responsáveis pelas interações intermoleculares (Figura 4).

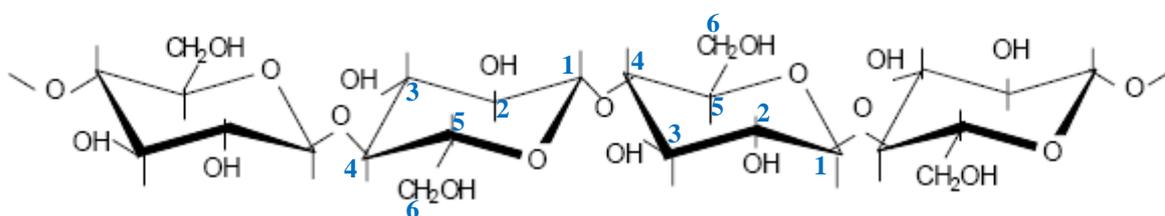


Figura 4 – Fragmento da cadeia de celulose (Klock *et al.*, 2005)

A partir destas interações, sucessivas estruturas são formadas, dando origem à parede celular da fibra:

- Micelas: agrupamento das cadeias em feixes;
- microfibrilas: agregados de micelas;
- e fibrilas: agregados de microfibrilas que também podem ser denominados de macrofibrilas.

Conseqüentemente as microfibrilas que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e amorfas, desordenadas (Figura 5). As regiões cristalinas são resultados da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultados da má formação da estrutura devido à alteração no processo de

cristalização. Essas são denominadas, por alguns autores, de regiões em que a cristalização ocorreu com defeito (Samir, Alloin & Dufresne, 2005) (Eichhorn *et al.*, 2001) (Habibi *et al.*, 2007). A proporção entre as regiões cristalina e amorfa, que determina o grau de cristalinidade e as características dimensionais dos domínios cristalinos, é variável.

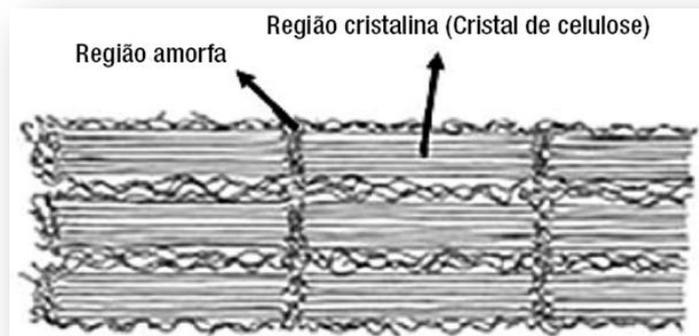


Figura 5 – Ilustração das regiões cristalinas e amorfas que compõem a estrutura das microfibrilas (Silva & D’Almeida, 2009)

Nas regiões cristalinas existe um arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina (eixos cristalográficos) para formar o volume total do cristal. Em cristalografia, a esse arranjo geométrico dá-se o nome de cela unitária. A cela unitária tem dimensões bem definidas (Figura 6) (Silva & D’Almeida, 2009).

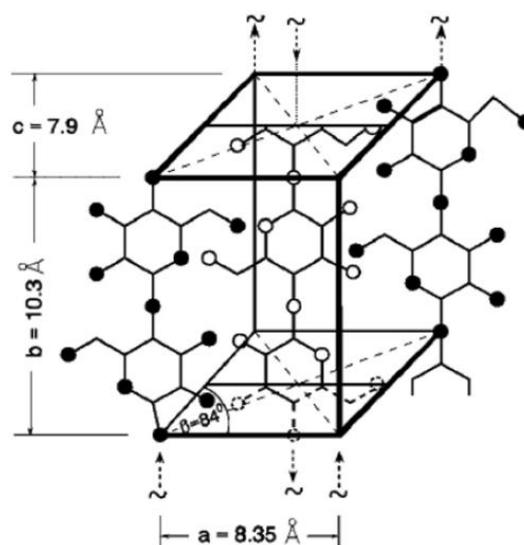


Figura 6 – Cela unitária da celulose I de fibra de rami de acordo com o modelo de Meyer e Misch (1937) (Silva & D’Almeida, 2009)

Segundo Atalla & Vanderchart (1984) a celulose nativa consiste de duas diferentes estruturas cristalinas, uma monocínica (celulose I_β) e outra triclnica (celulose I_α) (Figura 7).

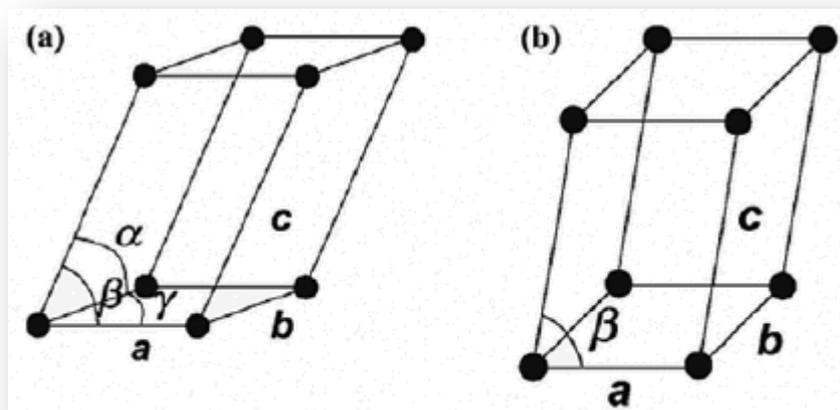


Figura 7 – Estruturas propostas para a celulose nativa: (a) Triclnica, I_α e (b) Monoclnica, I_β (Silva e D’Almeida, 2009)

Conforme o tratamento a que a celulose nativa é submetida (químico e/ou térmico), há diferentes alterações nas dimensões da cela unitária e, conseqüentemente, na sua estrutura cristalina, o que resulta em diferentes polimorfos da celulose. O tratamento termo-químico da celulose pode originar nanocristais de celulose (*whiskers*), que são domínios cristalinos de fibras celulósicas, isolados por meio de hidrólise ácida, muito utilizados como reforço em compósitos, conforme discutido anteriormente. Deve-se considerar que a celulose pode apresentar dimensões e estruturas diversas para sua cela unitária, originando diferentes polimorfos de celulose. Logo, devido a diferentes procedências e condições de processos de isolamento, embora constituídos por moléculas de celulose, os *whiskers* podem apresentar particularidades nas suas características dimensionais e superficiais e, conseqüentemente, no seu desempenho como partícula de reforço em compósitos (Silva & D’Almeida, 2009).

2.2.3 Whiskers de celulose

Através da hidrólise ácida da celulose, domínios cristalinos, chamados de *whiskers*, das fibras de celulose são isolados. Para visualizar a ocorrência do ataque ácido na celulose, podemos ver na figura 8 mostra o mecanismo da hidrólise da celulose catalisada por um ácido.

A hidrólise ácida inicia com a protonação do oxigênio glicosídico (Figura 8a) com posterior quebra da ligação C1-O. O carbocátion gerado na etapa “b” é estabilizado pela deslocalização do par eletrônico existente sobre o oxigênio do anel glicosídico, adjacente ao C1. O ataque nucleofílico da água sobre C1 (Figura 8c) com regeneração do ácido (Figura 8d e 8e) encerra a etapa de despolimerização (se esta ocorrer no interior da cadeia da celulose, gerando novos terminais) ou de produção de glicose (quando ocorre hidrólise diretamente nos terminais) (Ogeda & Petri, 2010).

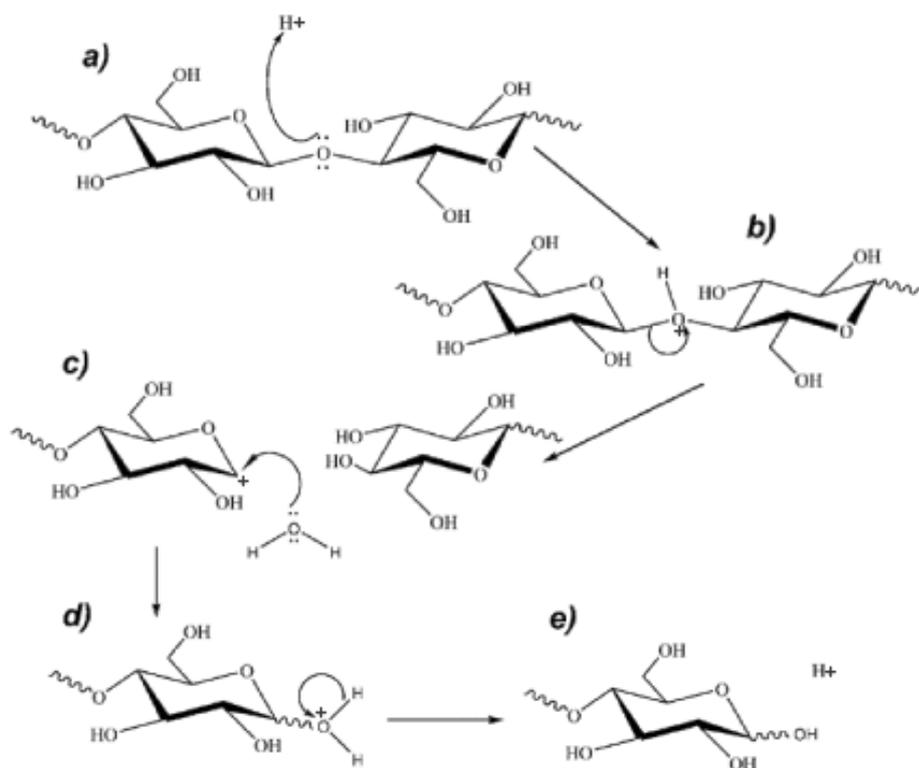


Figura 8 – Mecanismo de hidrólise da celulose catalisada por ácido (Ogeda & Petri, 2010)

Em 1947, Nickerson & Habrle relataram o uso de ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) na hidrólise da celulose para produção de cristalitos de celulose a partir de materiais celulósicos, e em 1952, Rånby publicou o trabalho pioneiro no isolamento de nanocristais de celulose através da hidrólise ácida, com H₂SO₄, de microfibrilas de celulose. Marchessault *et al.* (1959, 1961) estudaram a hidrólise da quitina e nativas (árvores), mercerizadas, e celulose bacteriana utilizando hidrólise ácida, onde observaram birrefringência. Battista & Smith (1962) descobriram que uma suspensão estável das nanopartículas de celulose poderia ser obtida através da hidrólise com ácido clorídrico seguida por uma etapa de tratamento mecânico (Bondenson, Mathew & Oksman, 2006) (Silva & D’Almeida, 2009).

Favier, Chanzy & Cavailé (1995) realizaram hidrólise ácida de tunicados⁵ *Microcosmus fulcatus* com H₂SO₄, nas condições de 60°C e 20 min de reação sob agitação constante, como método de obtenção de *whiskers* de celulose para reforçar nanocompósitos poliméricos. Os autores constataram que a superfície com grupos sulfato, introduzidos no tratamento com ácido sulfúrico, evitava a sedimentação e floculação dos cristalitos. A caracterização dos *whiskers* foi feita por microscopia eletrônica, onde a amostra era composta por “barras de paralelepípedo” com comprimentos que variavam de 100 nm a vários micrometros de diâmetro na ordem de 10 a 20 nm. Mediante o teste por uma técnica de difração de elétrons, cada elemento apresentou um difratograma local. Cada difratograma local correspondia a uma seção de rede recíproca da celulose I_β, e persistiu quando a sonda eletrônica foi digitalizada ao longo de uma barra de dados. Como o difratograma indicou que o eixo da cadeia de celulose está juntamente com a longa dimensão das “barras”, cada “barra” era, portanto, um cristal de *whiskers* de tunicados com nenhum defeito aparente (Figura 9).

⁵ Animais marinhos cujo corpo é vestido por um envoltório externo denominado túnica, que contém celulose.

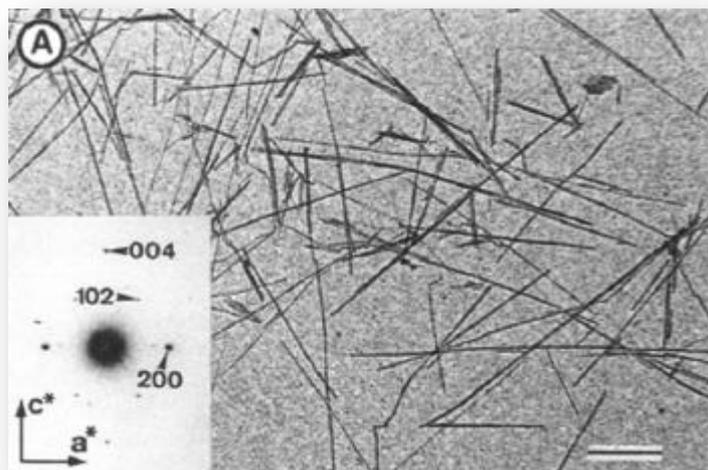


Figura 9 – Micrografia eletrônica dos microcristais de celulose extraídos do manto de *Microcosmus fulcatus*. Escala da barra: 0,5 μ m. No detalhe: difratograma de elétron típico registradas em um microcristal, orientadas com seu eixo vertical. (Favier, Chanzy & Cavailé, 1995)

Araki *et al.* (1998) isolaram *whiskers* de polpa *kraft* de conífera com HCl (4 mol.L⁻¹) e H₂SO₄ (65% p/p), com o objetivo de comparar os resultados. O tratamento com H₂SO₄ foi realizado com tempo de 10 min de reação a 70°C, e o tratamento com HCl foi realizado por 225 min a 80°C, sonificando as amostras após o tratamento ácido por 1 min para melhorar a dispersão das nanopartículas de celulose na suspensão. As suspensões foram caracterizadas por MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão), DRX (Difração de Raios X), FTIR⁶ (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier), titulação condutimétrica (para determinação dos grupos sulfato na superfície dos microcristais) e medidas de viscosidade. Nas observações da MET (Figura 10), suspensões turvas estáveis foram obtidas por ambos tratamentos ácidos (HCl e H₂SO₄). Foi constatado que ambas as suspensões apresentaram notável birrefringência, indício de boa dispersão das nanopartículas (Samir *et al.*, 2004), como nos casos já estudados de rami, celulose bacteriana (Marchessault, Morehead & Joan Koch, 1961) e palha de trigo (Helbert, Cavailé & Dufresne, 1996). As amostras apresentaram a mesma aparência para os dois tratamentos, onde a largura dos microcristais

⁶ Sigla do inglês: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

individuais foi de aproximadamente 3,5 nm e 180 ± 75 nm de comprimento. A microscopia também mostrou que o tamanho e a forma dos microcristais foram os mesmos para as duas amostras, conforme indicam as setas na Figura 10. O estado de agregação foi aparentemente diferente para cada tratamento (Figura 10), porém os autores não conseguiram afirmar se a agregação estava presente na suspensão ou se foi causada pela secagem na grade da amostra. Na difração de raios X e na análise por FTIR não foram observadas diferenças significativas entre as amostras preparadas com HCl e H_2SO_4 . Nas medidas de viscosidade os autores constataram que as amostras preparadas com HCl apresentaram tixotropia⁷ em altas concentrações de ácido. A tixotropia foi considerada como um indicativo do efeito da agregação significativa inter-partículas.

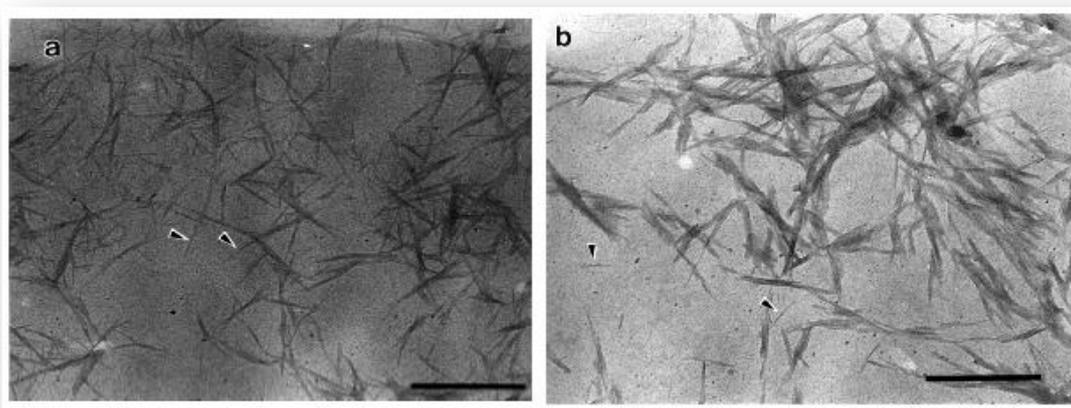


Figura 10 – Microscopia (MET) dos microcristais preparados a partir do tratamento com (a) H_2SO_4 e (b) HCl. Microcristais típicos são indicados pelas setas. As barras de escala mostram 500nm (Araki *et al.*, 1998).

No trabalho realizado por Samir *et al.* (2004), *whiskers* de celulose foram obtidos através da hidrólise de tunicados com H_2SO_4 . A hidrólise foi realizada a $65^\circ C$ e 30 min, e houve a adição dos *whiskers* em N,N-dimetilformamida (DMF), para a obtenção de uma suspensão estável sem a adição de surfactante ou modificação química da superfície. Com isto, viabilizou-se a utilização como carga de reforço em nanocompósitos de polieter

⁷ Fenômeno da diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, a uma taxa de cisalhamento constante.

insaturado. Através de passagem de luz polarizada nas suspensões, foi observado que a dispersão dos *whiskers* em DMF era boa, pois ocorreu birrefringência.

A utilização de solventes orgânicos para boa dispersão dos nanocristais de celulose foi estudada posteriormente por Viet, Beck-Candanedo & Gray (2007), que dispersaram as nanopartículas de celulose (preparadas pelo método de Beck-Candanedo, Roman & Gray, 2005) em DMF e dimetilsulfóxido (DMSO), e sonificadas por 15 min. A birrefringência também foi observada e os autores concluíram que o uso destes solventes pode ser útil para a modificação química da superfície dos nanocristais. É importante salientar que o procedimento mais utilizado para incorporação dos nanocristais em outros solventes é a liofilização da suspensão estável.

No mesmo ano dos estudos de Viet, Beck-Candanedo & Gray, a dispersão dos *whiskers* em diferentes solventes orgânicos também foi estudada por van den Berg, Capadona & Weder (2007), que hidrolisaram tunicados *Styela clava* com HCl e H₂SO₄. Na hidrólise com ácido clorídrico (3 mol.L⁻¹), a reação ocorreu por 1,5 h em refluxo, e a suspensão foi sonificada durante a noite. A hidrólise com ácido sulfúrico ocorreu conforme a metodologia de Favier, Chanzy & Cavaille (1995). As suspensões preparadas com ambos os ácidos foram re-dispersas em: água, DMF, DMSO (dimetilsulfóxido), NMP (N-metil pirrolidona), ácido fórmico e m-cresol. As observações foram feitas por MET e birrefringência aparente. Os autores concluíram que os melhores solventes para uma boa dispersão destes *whiskers* foram o m-cresol e o ácido fórmico, onde ambos dispersaram em aproximadamente 6 h, ou menos. As figuras 11 e 12 mostram alguns destes resultados para ambos os tratamentos ácidos.

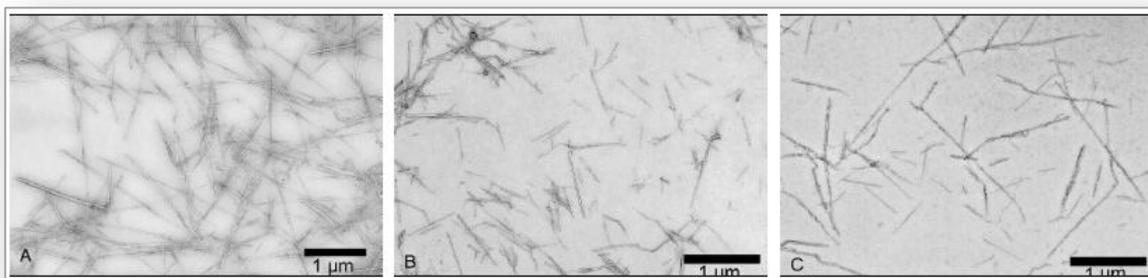


Figura 11 – Microscopia (MET) dos nanocristais tratados com H_2SO_4 e dispersos em (a) água, (b) N-metil pirrolidona e (c) ácido fórmico (van den Berg *et al.*, 2007).

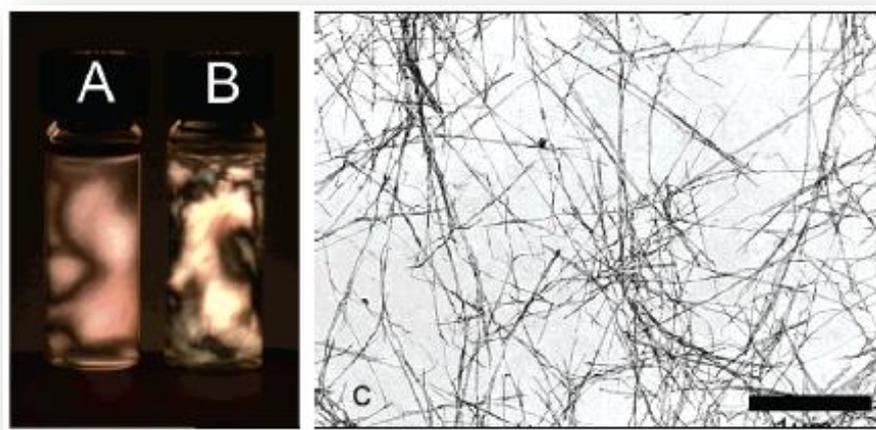


Figura 12 – (a) Fotografias da re-dispersão dos *whiskers* tratados com HCl em m-cresol e (b) ácido fórmico, e (c) micrografia (MET) dos nanocristais tratados com HCl e re-dispersos em ácido fórmico (van den Berg *et al.*, 2007).

Beck-Candanedo, Roman & Gray (2005) realizaram hidrólise ácida da polpa de eucalipto (pré-processada com moinho Wiley) com H_2SO_4 (64% p/v) a $45^\circ C$ e em dois tempos de reação (25 e 45 min). Após o tratamento ácido as suspensões foram sonificadas por 7 min. As amostras foram caracterizadas por AFM⁸ (microscopia de força atômica); titulação condutimétrica, para determinação dos grupos sulfato; e análise gravimétrica, para determinação do teor de nanocristais em suspensão. O tamanho dos cristais foi de 147 ± 7 nm de comprimento, e $4,8 \pm 0,4$ nm de diâmetro. Os autores constataram que altas taxas polpa/ácido diminuem as dimensões do nanocristal até certo ponto em tempos de reação de 45 min. Afirmaram também que no menor tempo de reação (25 min), o efeito da relação

⁸ Sigla do inglês: *Atomic Force Microscopy*

polpa/ácido na concentração crítica e nas dimensões do cristal poderia ser mais evidente. Por fim, concluíram que a carga superficial e o conteúdo de enxofre da celulose pode, portanto, ser controlada por outros fatores que não as condições de hidrólise.

Bondenson, Mathew & Oksman (2006) aperfeiçoaram o isolamento de nanocristais de celulose a partir da hidrólise ácida da celulose microcristalina (MCC), utilizando H_2SO_4 , através de um estudo estatístico de várias condições e variáveis de tratamento ácido. Foram realizados 19 tratamentos ácidos, dos quais apenas 2 apresentaram bons resultados. Um deles foi feito com uma proporção de 5g de MCC/100mL de H_2SO_4 (64,8% p/v), tempo de reação de 120 min e 40°C. Posteriormente as amostras foram sonificadas por 30 min. O outro tratamento ácido foi feito com uma proporção de 15g de MCC/100mL de H_2SO_4 (64,8% p/v), tempo de reação de 120 min e 40°C, e sonificação de 10 min. Ambos os tratamentos resultaram em suspensões com altos teores de nanocristais (30% da massa inicial) (determinados por % de sólido liofilizado após a hidrólise). As amostras foram caracterizadas por MET, DRX e passagem da luz polarizada. As imagens da MET das amostras apresentaram menos aglomerados para as duas amostras, o que mostrou que a proporção MCC/ácido pode estar relacionada com o tempo de sonificação, uma vez que a concentração do ácido, o tempo e a temperatura foram os mesmos nestes casos. Na passagem de luz polarizada sobre as suspensões observou-se birrefringência, como em outros casos já citados anteriormente na literatura. Os picos de difração observados por DRX foram os mesmos da MCC, indicando que não houve desestruturação da celulose pelo forte ataque ácido.

No trabalho de Braun, Dorgan & Chandler (2008) *whiskers* de celulose foram obtidos através da hidrólise ácida da celulose do algodão com ácido clorídrico e sulfúrico. As condições de hidrólise com ácido sulfúrico foram: concentração do ácido de 64% (p/v); temperatura de 50°C e tempo de reação de 45min. Já as condições de hidrólise com ácido clorídrico foram: concentração do ácido de 2,5 mol.L⁻¹; temperatura de 105°C e tempo de

reação de 20 min. Os nanocristais foram caracterizados por medidas de incremento no índice de refração, espalhamento multi-ângulo de luz laser e microscopias eletrônicas. As medidas de índice de refração e espalhamento de luz laser foram feitas para avaliar a polidispersividade das suspensões, que foram auxiliadas pelas observações das microscopias (figuras 13 e 14). As conclusões foram de que a melhor dispersão dos *whiskers* ocorreu no tratamento com H_2SO_4 devido à repulsão eletrostática dos grupos sulfato introduzidos durante a hidrólise. Porém as amostras tratadas com HCl não apresentaram carga superficial.

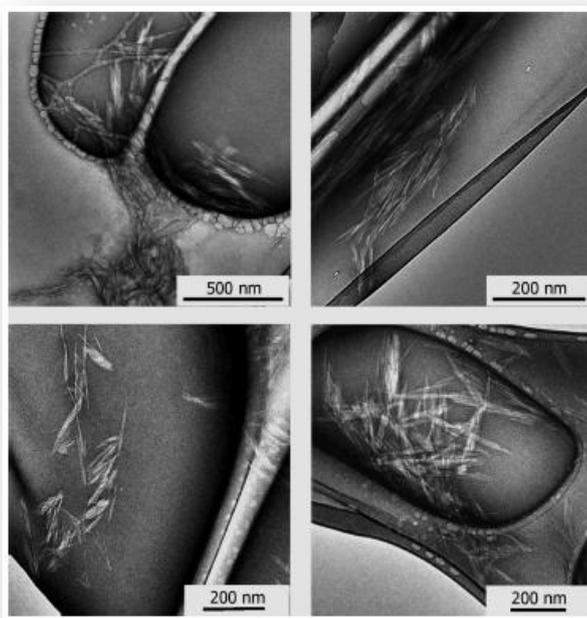


Figura 13 – Microscopia (MET) dos *whiskers* tratados com (esquerda) HCl e (direita) H_2SO_4 (Braun *et al.*, 2008)

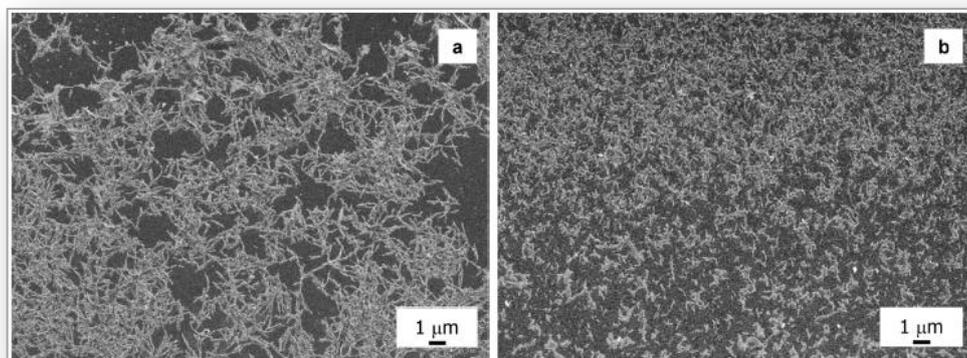


Figura 14 – Microscopia (MEV) dos *whiskers* tratados com (a) HCl e (b) H_2SO_4 (Braun *et al.*, 2008)

Qua *et al.* (2009) prepararam nanofibras de celulose pela hidrólise ácida com H_2SO_4 em fibras de linho e MCC (Figura 15), para utilizá-las como reforço em nanocompósitos de poli(álcool vinílico) (PVA). As fibras de linho foram pré-processadas em um moinho de bolas a 600 rpm por 2 h. A hidrólise das fibras de linho foi realizada por 50 min a $60^\circ C$, com concentração do ácido de 64% (p/v), e sem tratamento mecânico. A hidrólise da MCC foi realizada por 130 min a $45^\circ C$, com concentração do ácido de 60% (p/v), e ultrasonificação de 30 min da suspensão final obtida. Cabe ressaltar que a relação fibra/ácido foi maior para as fibras de linho do que para a MCC. A caracterização das nanofibras foi realizada por MET (Figura 16), onde os resultados mostraram que os menores valores (em relação ao tamanho), e em maiores quantidades, de nanofibras foram obtidos da MCC. Porém, as proporções da nanofibras de ambas as fontes foram muito similares.

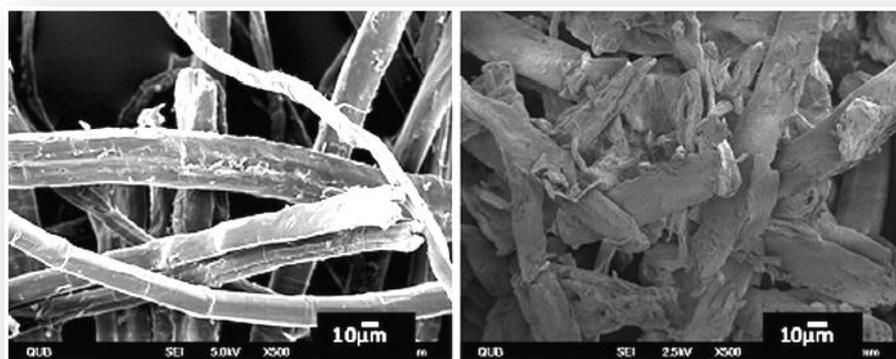


Figura 15 – Microscopia (MEV) das fontes das nanofibras de celulose: (esquerda) fibras de linho e (direita) MCC (Qua *et al.*, 2009)

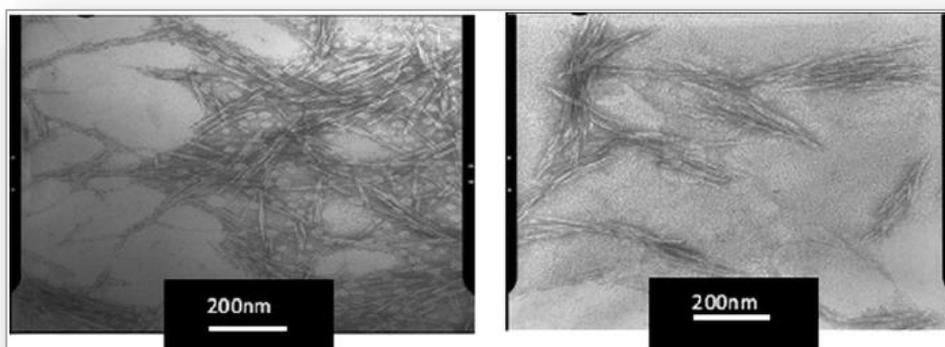


Figura 16 – Microscopia (MET) das nanofibras de celulose obtidas a partir de (esquerda) fibras de linho e (direita) MCC (Qua *et al.*, 2009)

Rosa *et al.* (2010) prepararam *whiskers* através da hidrólise ácida, com H₂SO₄ (64% p/v), das fibras da casca de coco pré-tratadas para purificação. Porém, as fibras foram purificadas por dois diferentes métodos: o primeiro, chamado de 1B, consistia em uma etapa de branqueamento, enquanto que o outro, chamado de 4B, era composto por quatro etapas de branqueamento. A hidrólise foi realizada a 45°C com diferentes tempos de reação (120, 150 e 180 min). As amostras foram caracterizadas por MET, FTIR, TGA⁹ (análise termogravimétrica) e DRX. As análises de TGA e FTIR e DRX foram realizadas para avaliar a eficiência do pré-tratamento de purificação. Nas observações e medidas realizadas na MET (Figura 17), os autores concluíram que os diferentes pré-tratamentos não ocasionaram mudanças significativas no tamanho dos *whiskers*.

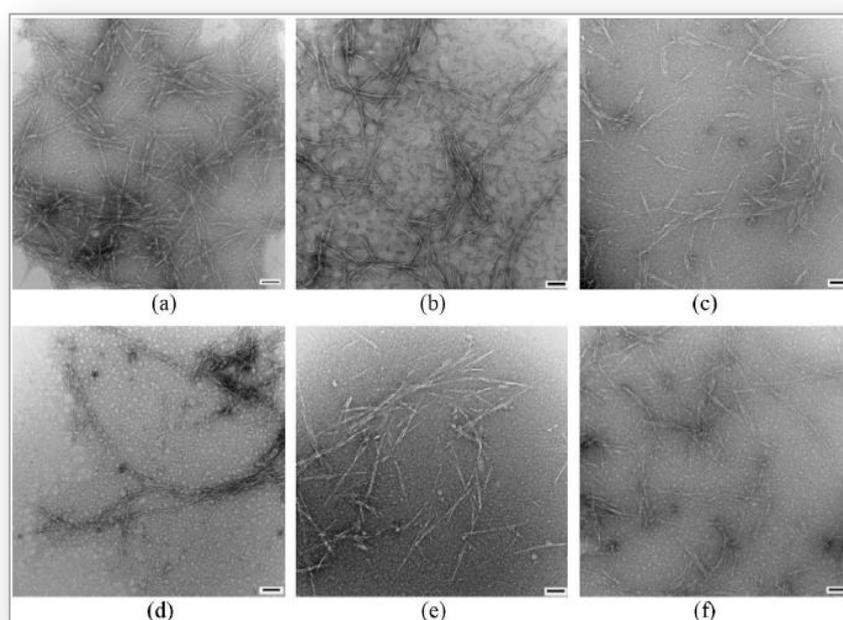


Figura 17 – Microscopias (MET) dos *whiskers* (a) 1B 120 min, (b) 1B 150 min, (c) 1B 180 min, (d) 4B 120 min, (e) 4B 150 min e (f) 4B 180 min. As barras de escala são de 100 nm (Rosa *et al.*, 2010)

Ainda em 2010, Corrêa *et al.* prepararam nanofibras de celulose das fibras de curauá, pré-tratadas com NaOH 5 e 17,5% (p/v). Neste estudo 3 diferentes hidrólises ácidas foram realizadas para cada um dos dois pré-tratamentos: uma com HCl (36,5% p/v de concentração

⁹ Sigla do inglês: *Thermogravimetric Analysis*

do ácido, 45°C por 75 min), outra com H₂SO₄ (60% p/v de concentração do ácido, 45°C por 75 min) e outra com ambos (2:1 v/v da mistura dos ácidos, 45°C por 75 min). As amostras foram caracterizadas por MET, TGA e DRX e grau de polimerização. As análises de TGA e DRX foram utilizadas para avaliar a eficiência do pré-tratamento alcalino na purificação das amostras, e concluíram que o pré-tratamento foi eficiente na remoção de lignina e hemicelulose. Nas imagens de MET (Figura 18) os autores observaram que suspensões mais estáveis foram obtidas com a hidrólise ácida utilizando H₂SO₄. A explicação permaneceu na repulsão eletrostática dos grupos sulfato, introduzidos na hidrólise, que evitam as regiões de aglomerados de *whiskers*. As medidas de grau de polimerização foram feitas para avaliar a eficiência da hidrólise ácida, uma vez que a mesma causa a quebra das cadeias de celulose. A diminuição no grau de polimerização foi atribuída à alta hidrólise nas regiões amorfas, promovida pela força do ácido.

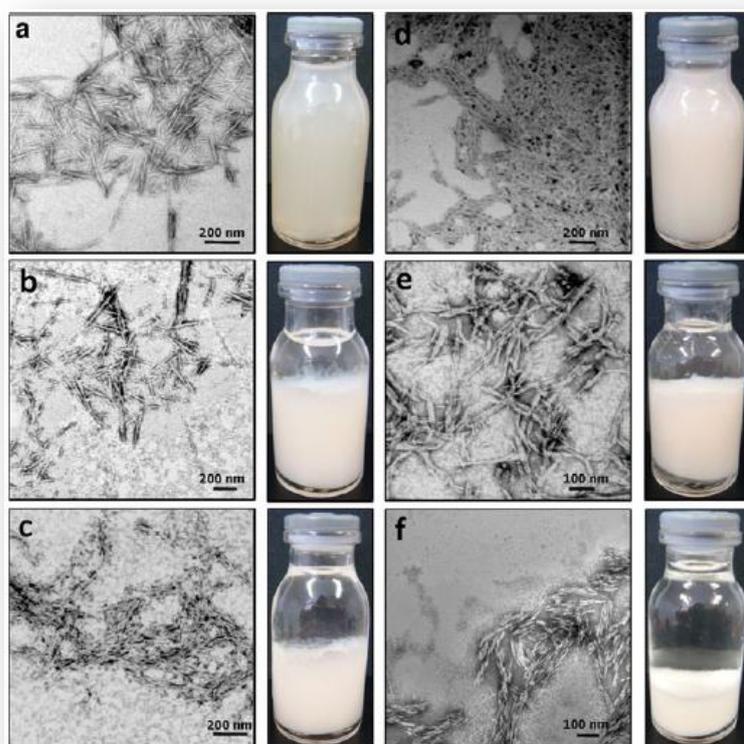


Figura 18 – Microscopias (MET) dos *whiskers* e fotografias de suas respectivas suspensões após 2 meses de extração (a) H₂SO₄ tratamento com NaOH 5% p/v, (b) H₂SO₄:HCl tratamento com NaOH 5% p/v, (c) HCl tratamento com NaOH 5% p/v, (d) H₂SO₄ tratamento com NaOH 17,5% p/v, (e) H₂SO₄:HCl tratamento com NaOH 17,5% p/v e (f) HCl tratamento com NaOH 17,5% p/v (Corrêa *et al.*, 2010)

2.3 Membranas compósitas

2.3.1 Processos de separação por membranas

Os processos de separação que utilizam membranas poliméricas como barreira seletiva se constituem, hoje, numa nova classe de operação unitária de separação, dentro da tecnologia química, com aplicações nos mais diferentes ramos da atividade econômica. Estas aplicações abrangem desde áreas como a petroquímica, com grandes unidades industriais de fracionamento de misturas gasosas, até a área médica, com o rim artificial, passando pelos setores da biotecnologia, química fina e da indústria alimentícia entre outros (Nobrega, Garcia & Habert, 1991).

O grande interesse nos processos de separação com membranas se deve, principalmente, ao fato desses processos efetuarem separações sem mudança de fase, sendo, portanto, processos energeticamente mais vantajosos quando comparados com os processos térmicos tradicionais, como destilação, evaporação, criogenia, entre outros. Além disso, os equipamentos com membranas são mais compactos que os tradicionais e sua estrutura modular confere maior flexibilidade operacional e de projeto. Os custos operacionais e de manutenção podem ser menores, porque os sistemas com membranas têm menos partes móveis e exigem um menor número de operadores (Nobrega, Garcia & Habert, 1991).

As tecnologias de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, diálise, eletrodiálise e pervaporação são conhecidas como processos de separação com membranas, ou seja, processos que envolvem a separação de componentes de uma suspensão/solução através de membranas semi-permeáveis especiais, permitindo assim, a concentração, o fracionamento e a purificação destes compostos (Bassetti, 2002).

Estes processos diferem entre si quanto ao tipo de membrana utilizada na separação, as condições de operação e a força motriz promotora do movimento. As forças motrizes podem

ser de natureza distinta, tais como diferenças de potencial elétrico, diferenças de concentração, diferenças de pressão e de pressão de vapor (Lopes, 1999). Um resumo das características e aplicações dos principais processos de separação por membranas pode ser vista através da Tabela 1.

Tabela 1 – Processos de separação com membranas

Processo	Força Motriz	Material retido	Material que permeia
Microfiltração	ΔP (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500000 Da	Água e sais dissolvidos
Ultrafiltração	ΔP (1 – 7 atm)	Colóides, macromoléculas. Massa molar > 5000 Da	Água, sais solúveis de baixa massa molar, açúcares
Nanofiltração	ΔP (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molar média entre 500 e 2000 Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar
Osmose Inversa	ΔP (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água
Diálise	ΔC	Moléculas de massa molar maior que 5000 Da	Íons e orgânicos de baixa massa molar
Eletrodiálise	ΔV	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons
Permeação de Gases	ΔP e ΔC (0,5 – 0,2 atm)	Gás menos permeável	Gás mais permeável
Pervaporação	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável

Fonte: Modificado de Habert, Borges & Nobrega, 2006.

ΔP : diferencial de pressão

ΔC : diferencial de concentração

ΔV : diferencial de potencial elétrico

Osmose inversa (Figura 19) é uma técnica de alta eficiência para o processo de concentração, separação de substâncias de baixo peso molecular em solução, ou limpeza de efluentes. Tem a habilidade de concentrar todos os sólidos dissolvidos ou em suspensão. Osmose inversa é tipicamente utilizada para desalinização de água marinha (GEA Filtration).

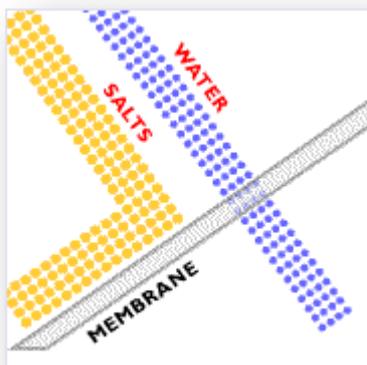


Figura 19 – Figura representativa do processo de osmose inversa (GEA Filtration)

A nanofiltração (Figura 20) é utilizada quando a osmose inversa e a ultrafiltração não são as melhores escolhas para separação. A nanofiltração pode ser empregada nas aplicações de separação tais como: desmineralização, remoção de cores e dessalinização. Em concentração de solutos orgânicos, sólidos em suspensão e íons polivalentes, o permeado contém íons monovalentes e soluções orgânicas de baixo peso molecular, tais como álcool (GEA Filtration).

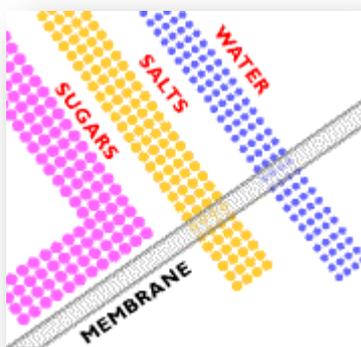


Figura 20 – Figura representativa do processo de nanofiltração (GEA Filtration)

Ultrafiltração (Figura 21) é um processo de fracionamento seletivo utilizando pressões acima de 145 psi (10 bar). É largamente utilizada em fracionamento de leite e soro de leite e no fracionamento protéico. Ela concentra sólidos suspensos e solutos de peso molecular maior

do que 1000. O permeado possui solutos orgânicos e sais de baixo peso molecular (GEA Filtration).

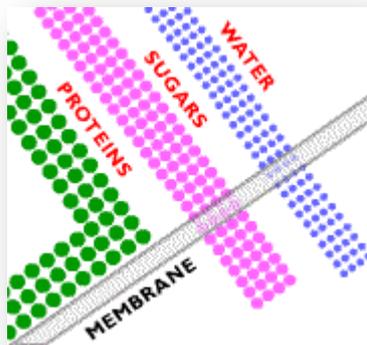


Figura 21 – Figura representativa do processo de ultrafiltração (GEA Filtration)

Microfiltração (Figura 22) é um processo de separação por membranas *cross-flow*¹⁰ de baixa pressão de partículas coloidais e em suspensão na faixa entre 0.05 - 10 µm. A Microfiltração é utilizada para fermentação, clarificação de caldos e clarificação e recuperação de biomassa (GEA Filtration).

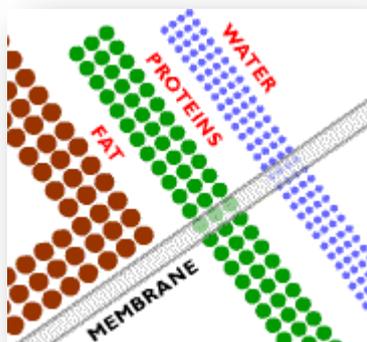


Figura 22 – Figura representativa do processo de microfiltração (GEA Filtration)

Os processos de ultrafiltração, microfiltração e osmose inversa são técnicas similares a processos de filtração comum, nos quais uma solução contendo sólidos solúveis e/ou em suspensão é forçada através de uma membrana por uma diferença de pressão, a qual permite a passagem do solvente, retendo assim total ou parcialmente os solutos. Estes processos tem

¹⁰ Processo de filtração com escoamento tangencial

vido utilizados para concentrar e fracionar soluções diluídas. A diferença entre os três processos é função do diâmetro das partículas a serem separadas e da diferença de pressão utilizada (Bassetti, 2002).

Até a década de 70, o processo de separação por membranas era somente utilizado na forma de filtração convencional, onde o fluido a ser filtrado escoava perpendicularmente à superfície filtrante. Com isso, os sólidos suspensos retidos na membrana formavam uma camada adicional na superfície que crescia rapidamente, diminuindo a taxa de filtração. Após este período, os sistemas de fluxo tangencial foram introduzidos em escala industrial. Nos últimos anos a filtração tangencial tem sido utilizada amplamente, obtendo-se uma maior eficiência na separação (Murase, Ohn & Kimata, 1995), pois nestes processos a solução a ser filtrada escoava paralelamente à superfície da membrana, minimizando a formação da camada adicional (*fouling*) sobre a membrana.

Os processos com membranas tornam-se viáveis em escala industrial a partir da escolha adequada da membrana, para o processamento de um determinado produto. A membrana deve apresentar : alto fluxo de permeado, alta retenção, altas resistências química, mecânica e térmica, bem como uma vida útil relativamente longa (Bassetti, 2002).

2.3.2 Membranas poliméricas

Considerando que fenômenos envolvendo membranas vem sendo estudados há mais de um século, é correto afirmar que o desenvolvimento dos processos de separação por membranas e suas aplicações industriais ainda são consideravelmente recentes. (Habert, Borges & Nobrega, 2006)

Os processos de separação com membranas deixaram, realmente, de ser uma curiosidade científica e uma técnica exclusivamente laboratorial no final da década de 50, quando nesta época foi desenvolvida uma pesquisa nos Estados Unidos para dessalinização de

águas, que resultou em duas descobertas importantes. Uma delas a partir do relato de Reid e Breton (1953), de que membranas homogêneas de acetato de celulose poderiam apresentar uma retenção salina desejada quando utilizadas em osmose inversa. A outra descoberta importante referia-se à experiência de Loeb e Sourirajan (1960), que desenvolveram a primeira membrana assimétrica de acetato de celulose, considerada de segunda geração, e impulsionaram os avanços em processos com membranas microporosas. Tais membranas caracterizavam-se por apresentarem uma camada fina e densa, chamada de pele, em sua estrutura. Esta camada era responsável pela seletividade, e era sustentada por um substrato poroso, que conferia à ela resistência mecânica. Este tipo de morfologia permite à membrana um alto fluxo de permeado e uma alta seletividade, ou seja, excelentes características de separação (Santos, Nobrega & Habert, 1991).

Atualmente, membranas de segunda geração, produzidas a partir de polímeros sintéticos como: poliamidas, polisulfonas, poliacrilonitrila, policarbonatos, polieterimida, poli(fluoreto de vinilideno), entre outros, são bastante utilizadas por apresentarem resistência à ação de ácidos e bases fortes (pH de 2 a 12) e também por suportarem temperaturas próximas ou superiores a 100°C.

As membranas de terceira geração, conhecidas por serem membranas minerais ou inorgânicas, tornaram-se disponíveis no início da década de 80, na França e nos Estados Unidos. Dentre elas destacam-se as membranas preparadas a partir de materiais cerâmicos, tais como alumina (γ e α), zircônia, sílica e hematita (Nyström, Kaipia & Luque, 1995). Estas membranas possuem alta resistência mecânica, suportam altas pressões (~20 bar), toleram qualquer pH e temperaturas superiores a 400°C, porém possuem um custo bem mais alto do que as membranas orgânicas.

2.3.2.1 Morfologia das membranas

Dependendo da aplicação a que se destinam, as membranas apresentam diferentes estruturas. Em geral são classificadas como densas ou porosas. Morfologicamente podem ser classificadas como simétricas ou isotrópicas, assimétricas ou anisotrópicas, apresentando variações morfológicas entre elas.

Membranas simétricas apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura, podendo ser densas ou porosas (Figura 23). As membranas assimétricas caracterizam-se por uma região superior muito fina, de aproximadamente 1 μ m, chamada de pele ou *toplayer*, suportada por uma estrutura porosa, a qual oferece menor resistência a passagem do permeado. Quando ambas as estruturas são constituídas do mesmo material são chamadas de integrais, e caso sejam formadas por materiais diferentes são chamadas de compostas (Figura 23) (Poletto, 2010) (Thürmer, 2010).

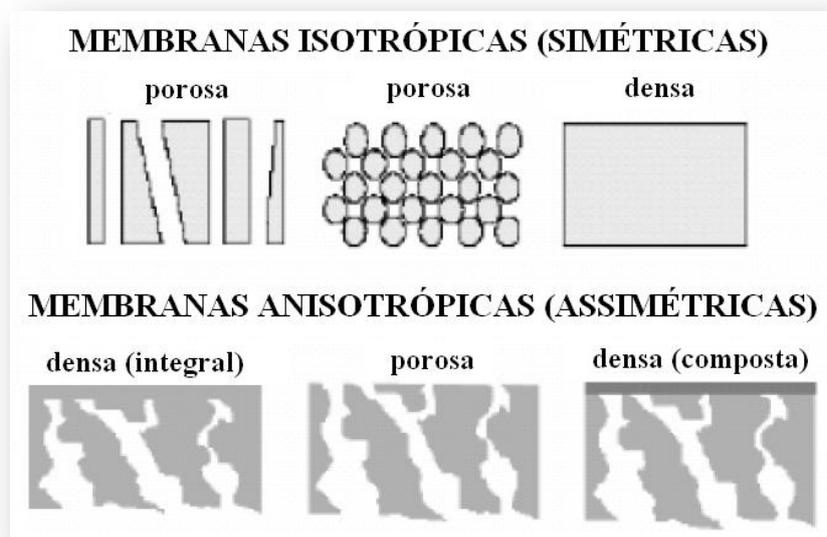


Figura 23 – Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas (Habert, Borges & Nobrega, 2006)

É importante salientar, também, que a estrutura da membrana está diretamente relacionada à sua preparação, sendo a grande maioria das membranas comerciais fabricadas pelo método de inversão de fases.

2.3.2.2 Inversão de fases

O método de inversão de fases consiste em três etapas principais: preparo de uma solução polimérica homogênea, espalhamento da solução sobre uma superfície, formando um filme de espessura determinada e, finalmente, formação da estrutura polimérica da membrana pela separação de fases do sistema (Habert, Borges & Nobrega, 2006).

A partir da inversão de fases (Figura 24), dois processos importantes são comumente utilizados: a precipitação por evaporação do solvente e a precipitação em banho de não-solvente. Na precipitação por evaporação, o filme polimérico é exposto a uma atmosfera inerte com temperatura e umidade relativa controladas, onde o solvente é gradativamente evaporado e o vapor d'água, por exemplo, penetra no filme polimérico até que ocorra a precipitação do polímero, atuando como um não-solvente. Este processo é muito utilizado para preparação de membranas simétricas. Na precipitação em banho de não-solvente, utilizada para preparação de membranas assimétricas, o filme polimérico é imerso em um banho contendo o não-solvente do polímero, ou em um banho contendo uma mistura de solvente e não-solvente, que devem ser completamente miscíveis entre si. Neste banho, também conhecido como banho de coagulação, ocorre a difusão do solvente do filme polimérico para o banho de coagulação, e vice-versa, até a precipitação do polímero e consequente formação da estrutura da membrana (Thürmer, 2010).

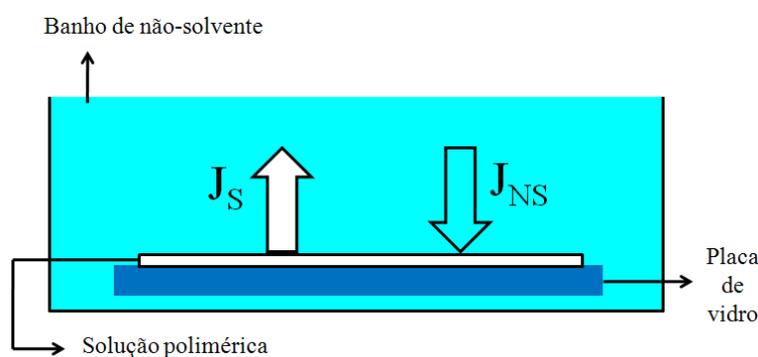


Figura 24 – Representação esquemática do método de inversão de fases com precipitação em banho de não-solvente. (J_S : fluxo do solvente e J_{NS} : fluxo do não-solvente)

No processo de inversão de fases as condições utilizadas exercem efeitos importantes sobre as características morfológicas e propriedades funcionais da membrana formada. Fatores importantes como temperatura e composição do banho de coagulação, tempo de imersão e espessura do filme polimérico depositado e formado. A natureza do polímero e do solvente, e a presença ou não de aditivos permitem a formação de membranas com diferentes características para aplicações distintas (Juliano, 2004).

2.3.3 Ultrafiltração

A ultrafiltração é uma técnica muito importante que pode ser usada para concentrar e fracionar soluções protéicas. O principal problema que ocorre na ultrafiltração é o *fouling*, que leva a um declínio do fluxo de permeado com o tempo de processamento, onde os parâmetros operacionais, tais como: pressão transmembrana, velocidade tangencial, temperatura e fator concentração são mantidos constantes (Cheryan, 1986).

O *fouling* é o resultado das interações específicas entre o material da membrana e os vários componentes da solução e, entre estes já adsorvidos, com outros da solução (Lee & Merson, 1976) (Maubois, 1980). Cada componente reage diferente com a membrana, portanto, esta interação depende da configuração, carga e, outros fatores (Cheryan, 1986).

Hiddink, de Boer & Nooy (1981) estudaram o efeito do pH, proteínas, lipídios e sais de cálcio no fluxo de permeado durante a ultrafiltração do soro e ficou evidente que o tipo de soro é um fator importante, pois afeta consideravelmente a taxa de permeação. Quando o soro ácido é ultrafiltrado, o *fouling* é principalmente causado por proteínas (Lee & Merson, 1976), já com a ultrafiltração do soro doce o *fouling* ocorre devido ao fosfato de cálcio, pois a sua solubilidade diminui com o aumento do pH e da temperatura (Maubois, 1980).

A influência do pH da solução no fouling da membrana também foi estudada pelos autores McDonough, Mattingly & Vestal (1990); Ricq *et al.* (1999); Reis *et al.* (1999) e Huisman, Pradanos & Hernández (2000). Eles observaram que a solução em um determinado pH igual ao ponto isoelétrico da proteína forma uma membrana com *fouling* severo. Neste valor de pH os fluxos são mínimos e estes aumentam para valores de pH menores ou maiores. Isto ocorre devido às interações proteína-proteína e proteína-membrana.

Muitos autores afirmam que as proteínas são fortemente hidrofóbicas nos seus pontos isoelétricos e, sua adsorção é aumentada sobre a membrana de mesmo caráter (McDonough, Mattingly & Vestal, 1990) (Ricq *et al.*, 1999) (Huisman, Pradanos & Hernández, 2000) (Nyström, Pihlajamaki & Ehsani, 1994). Portanto o *fouling* ocorre mais rapidamente em membranas hidrofóbicas do que em hidrofílicas (Matthiasson, 1983).

2.3.4 A polisulfona

Desde seu desenvolvimento em 1960, as poli(sulfonas) tem sido amplamente utilizadas como materiais de membrana, principalmente no campo da ultrafiltração e da osmose inversa. Porém outras aplicações industriais e médicas já são bem conhecidas (Botvay *et al.*, 1999).

Polisulfonas aromáticas (Figura 25) são uma família de termoplásticos de alto desempenho da engenharia que contém grupos sulfona fixando anéis fenólicos na cadeia. São obtidas da reação entre o bisfenol A e di-p-diclorodifenilsulfona (Eisen, Semiat & Vainrot, 2007). A estrutura final da PSf resulta em um polímero com alta resistência ao impacto e flexibilidade. Os anéis fenólico e a união sulfônica fornecem rigidez ao polímero, enquanto que os átomos de oxigênio entre os anéis fenólicos (ligação éter) proporcionam flexibilidade e resistência, além de fornecerem estabilidade à oxidação. De maneira geral, estes polímeros apresentam boa estabilidade oxidativa, térmica (podem ser utilizados por longos tempos a

temperaturas entre 150°C e 174°C), e hidrolítica, além de serem resistentes e flexíveis. São muito utilizados por suas boas propriedades mecânicas e de formação de filmes, quando também tem resistência a pH's extremos, a oxidação e a hidrólises ácidas (Robeson, Farnham & McGrath, 1978) (Cotter, 1995) (Dumais *et al.*, 1986).

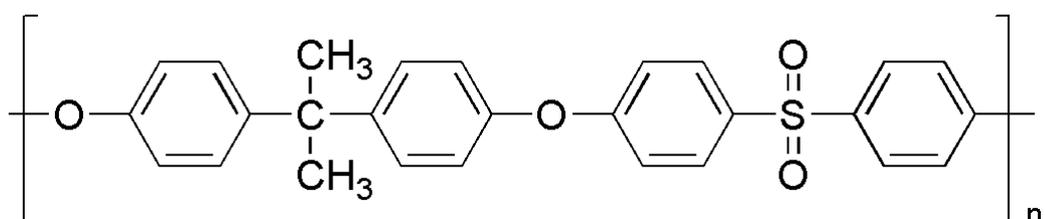


Figura 25 – Estrutura química da unidade repetitiva da polisulfona (Wikimedia Commons, 2006)

Apesar das vantagens, as polisulfonas apresentam algumas desvantagens. Sua natureza bastante hidrofóbica é uma limitação considerável em algumas aplicações em membranas que necessitam de um caráter hidrofílico (Trivedi *et al.*, 2005). Uma melhoria neste sentido tem sido promovida por procedimentos de tratamento químico de superfície nas membranas, ou dopagem da solução polimérica das membranas com inúmeros aditivos, como por exemplo, outros polímeros hidrofílicos para reduzir o *fouling* e conferir à membrana as propriedades desejadas. A modificação química concede à membrana a possibilidade de introduzir grupos de troca iônica no polímero, que são sítios de ligação cruzada e sítios de ligação para complexação de contaminantes perigosos ou específicos existentes na água (Eisen, Semiat & Vainrot, 2007).

2.3.5 Modificações nas membranas de polisulfona

Como já discutido anteriormente, as modificações nas membranas de polisulfona são necessárias a fim de melhorar suas propriedades, como por exemplo, hidrofílicas. Neste sentido, a adição de componentes orgânicos e inorgânicos à solução polimérica da membrana

tem sido uma técnica bastante utilizada na preparação de membranas, e esta adição de componentes caracteriza as membranas compósitas (Kim & Lee, 1998).

Segundo Kim & Lee (1998) a adição de aditivos orgânicos ou inorgânicos como metil celulose, glicerina, poli(vinil pirrolidona) (PVP), poli(etileno glicol) PEG, água, LiCl, ZnCl₂ entre outros nas soluções das membranas, é relatada como um agente formador de poros melhorando as propriedades de permeação. Com base nesta afirmação, avaliaram o efeito da adição de PEG (com diferentes pesos moleculares) na formação de membranas por inversão de fases. As conclusões foram de que o aumento na relação PEG para NMP (N-metil-2-pirrolidona), ou no peso molecular do PEG, o valor de coagulação diminuía, indicativo de que a solução polimérica tornava-se termodinamicamente menos estável, o que significava que um rápido inicial decréscimo indica o comportamento da separação de fases da *toplayer* e uma lenta diminuição ao longo do tempo dos pontos da separação de fases da subcamada. Outra constatação feita foi que o tamanho de poros da superfície foi maior e a *toplayer* tornou-se mais porosa, onde a formação de *macrovoids*, estruturas conhecidas como poros grandes e alongados que afetam a permeabilidade e resistência mecânica das membranas (Barzin & Sadatnia, 2008), é fortemente suprimida pela *toplayer* muito porosa. O aumento no peso molecular de PEG ou na relação PEG/NMP promoveu um aumento no fluxo de água e decréscimo da rejeição.

Membranas de ultrafiltração convencionais de PSf facilmente sofrem de *fouling*, que refere-se à deposição de alguns componentes da alimentação na superfície da membrana ou dentro de seus poros (Juliano, 2004), e também apresentam baixo fluxo de permeado. Estes fenômenos são atribuídos a natureza hidrofóbica da PSf. Portanto, pensando na modificação hidrofílica das membranas de PSf, Fan *et al.* (2008) adicionaram nanofibras de PANI (polianilina) em membranas de PSf de ultrafiltração para testar seus efeitos no desempenho das membranas. Os autores encontraram rejeições similares para albumina bovina e albumina

de ovo, quando comparadas as membranas compósitas com as de PSf puras. As nanofibras de PANI migraram para a matriz de PSf e foram enriquecidas na superfície das membranas durante a formação da membrana, o que causou um aumento na hidrofília da membrana, na porosidade e na interconexão dos poros. Conseqüentemente, as membranas compósitas mostraram melhor permeabilidade e habilidade anti-*fouling* com o aumento na relação de massa PANI-PSf. A adição das nanofibras de PANI diminuiu em 30,6% o alongamento da membrana, e aumentou a resistência à ruptura em 28%. Eisen, Semiat & Vainrot (2007) protegeram o método de substituição, por grupos funcionais hidrofílicos, nos anéis aromáticos da PSf. A adição destes grupos funcionais modificaram as propriedades das membranas, conferindo a elas diferentes aplicações dos processos com membranas, como osmose inversa, nanofiltração e ultrafiltração.

Zhang *et al.* (2009) modificaram membranas de PSf com MCC. Na preparação das membranas, dissolvidas em DMAc, a MCC foi adicionada, em concentrações de 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 e 0.3% (p/v), juntamente com poli(vinil pirrolidona) (PVP). As membranas compósitas foram caracterizadas por fluxo de água pura e taxa de rejeição, porosidade e tamanho médio de poro, ângulo de contato, FTIR, MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e AFM. O fluxo de água pura das membranas compósitas (com 0,3% p/v de MCC) foi de 234,16 L.m⁻².h⁻¹ enquanto que a membrana pura de PSf apresentou um valor de 71,27 L.m⁻².h⁻¹. A taxa de rejeição foi mantida em um alto nível de 93-95%. A porosidade da membrana aumentou para 70% com o acréscimo da concentração da MCC, comparada com 50% da membrana pura. Já o tamanho médio de poro teve um pequeno aumento, ficando em torno de 40-50 nm. As análises de FTIR, segundo os autores, mostraram uma homogeneidade da MCC na matriz polimérica, uma vez que houve, na membrana compósita, uma banda de adsorção na região de 3700-3200 cm⁻¹, banda característica da celulose. As imagens da MEV (Figura 26) mostraram que o tamanho dos poros da sub-camada foram maiores do que os

poros da membrana pura. As análises de AFM foram feitas para medir o tamanho dos poros da membrana compósita, que apresentou um tamanho de poro médio entre 40 e 50 nm. Neste trabalho, a real contribuição da MCC na hidrofília da membrana de PSf foi avaliada por medidas de ângulo de contato, onde o estudo mostrou que o ângulo de contato diminuía com o aumento da concentração de MCC.

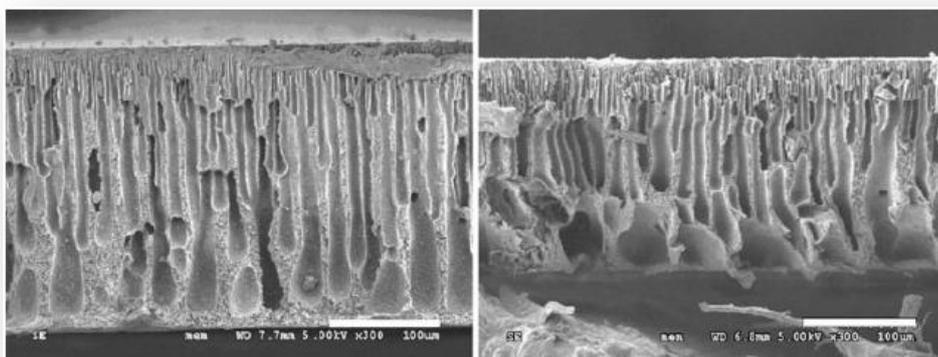


Figura 26 – Microscopias (MEV) das membranas (esquerda) PSf pura e (direita) PSf/MCC (Zhang *et al.*, 2009)

Outros estudos de modificações de membranas com PEG (Zhao *et al.*, 2007), PVP (Idris & Yet, 2006) e poliglicerol hiper-ramificado (HPG) (Sivakumar, Mohan & Rangarajan, 2006) foram feitos. A partir destes estudos, Arthanareeswaran, Mohan & Raajenthiren (2010) concluíram que as modificações na estrutura, morfologia da seção transversal, e hidrofília das membranas de PSf são muito relevantes para aplicações práticas. Avaliaram o efeito do PEG na membrana plana blendada PSf/poli(éter éter cetona) sulfonado (SPEEK). O SPEEK foi primeiramente aplicado na formação da membrana para melhorar sua hidrofílicidade. Os resultados mostraram que o PEG melhorou a taxa de troca do aditivo e do não-solvente durante o processo de formação da membrana, resultando na formação de *macrovoids* observados por MEV (Figura 27). O fluxo de água pura e o equilíbrio de teor de água melhoraram com o aditivo, enquanto que a permeabilidade hidráulica diminuiu. Cabe ressaltar que o teste de equilíbrio de teor de água foi realizado para avaliar o grau de hidrofília ou

hidrofobia da membrana, onde, então, foi constatado que houve melhoras na hidrofilia da membrana.

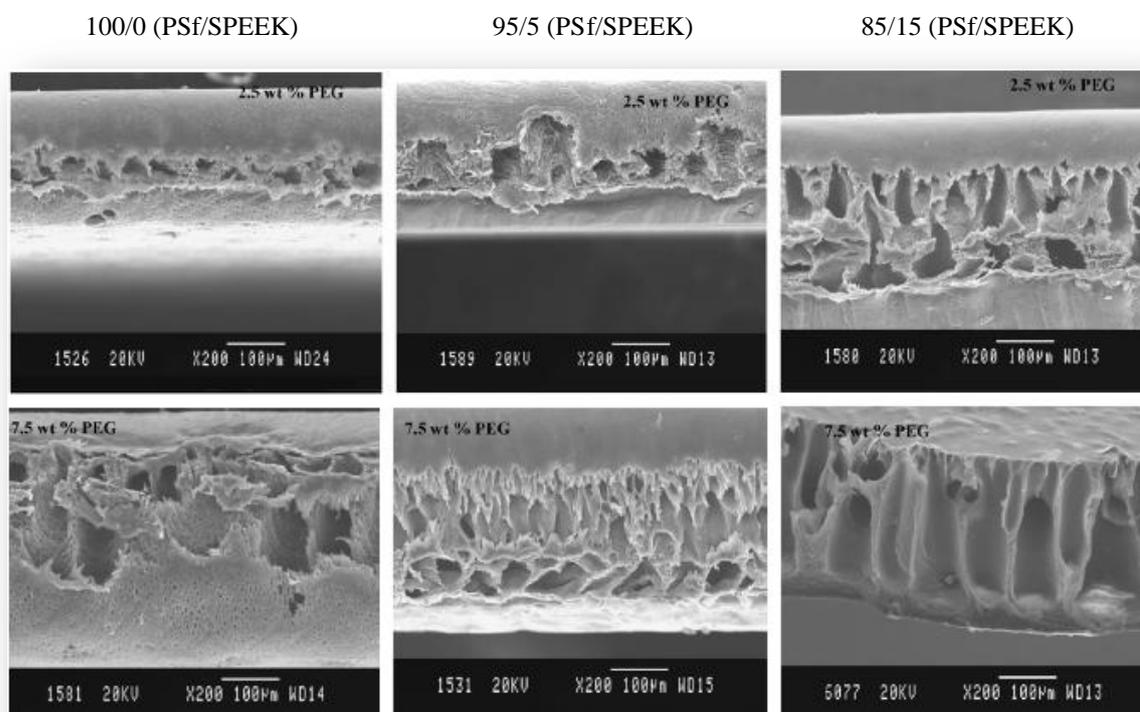


Figura 27 – Microscopias (MEV) das membranas mostrando a influência do PEG, em diferentes concentrações, na morfologia das membranas blendadas PEG/SPEEK (Arthanareeswaran, Mohan & Raajenthiren, 2010).

Noorani, Simonsen & Atre (2007) prepararam filmes, em solução de polisulfona (PSf) em N-metil pirrolidona (NMP) e nanocristais de celulose com o processo de inversão de fases, para uso em membranas poliméricas de ultrafiltração. Os filmes obtidos foram analisados por MEV, propriedades mecânicas e de transporte. A interação entre a matriz do polímero e os *whiskers* foi determinada por análise de termogravimétrica (TGA), a qual indicou uma boa interação entre o polímero e os nanocristais, pois não houve início de degradação até 250°C o que para os autores representava a boa associação dos nanocristais na matriz polimérica. A presença de nanocargas nas membranas as propriedades de separação de gases aumentando o volume livre da matriz polimérica e confere um aumento de permeabilidade. O módulo de elasticidade apresentou uma grande melhora além da porcentagem de carga de 1%, que

poderia ser devido ao efeito de percolação. A taxa de transporte de vapor de água aumentou com o aumento na porcentagem de carga. Foi observado também que com uma porcentagem de carga maior que 7% começavam ocorrer aglomerados de nanocristais.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Obter e caracterizar celulose nanocristalina a partir da hidrólise ácida de polpas *kraft* de celulose, de diferentes fontes naturais (eucalipto e *Pinus taeda*) e incorporar em membranas de polisulfona reforçadas com material celulósico.

3.2 Objetivos Específicos

- Obter celulose microcristalina a partir da hidrólise ácida das diferentes polpas *kraft*;
- preparar celulose nanocristalina a partir da hidrólise ácida da celulose microcristalina;
- caracterizar a morfologia das celulosas microcristalina e nanocristalina;
- preparar membranas de polisulfona reforçadas com fibras de celulose, celulose microcristalina e celulose nanocristalina;
- caracterizar as propriedades de seletividade, com albumina de ovo, das membranas obtidas ;
- avaliar o efeito da adição de reforço, em diferentes escalas e cristalinidade, nas membranas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- Polpa de celulose obtida do processo *kraft* da madeira de *Pinus taeda* pela indústria Cambará S.A. – Cambará/RS;
- Polpa de celulose obtida do processo *kraft* da madeira de eucalipto pela indústria CMPC Celulose Riograndense – Guaíba/RS;
- Ácido Clorídrico (HCl) adquirido da Merck (Alemanha);
- Polissulfona (MM 35.000) fornecida pela Sigma-Aldrich-Chemistry (EUA);
- N,N-Dimetil acetamida (DMAc) adquirido da Vetec (Brasil);

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação das polpas *kraft* para hidrólise ácida

As polpas *kraft* de celulose de eucalipto e *Pinus taeda* foram cortadas em tiras e processadas com um moinho de facas (Marconi Co. – Brasil) (Figura 28), utilizando a peneira de tamanho médio do moinho.



Figura 28 – Moinho de facas utilizado para processar as polpas *kraft*.

Posteriormente as fibras de *Pinus taeda* foram novamente processadas em um moinho de bolas (Sachsenwerk Dresden – Alemanha) (Figura 29) por 10 h a 1345 rpm, e selecionadas, com auxílio de um agitador granulométrico, por tamanho na faixa de 325 mesh.



Figura 29 – Moinho de bolas utilizado para processar as fibras de *Pinus taeda*.

4.2.2 Caracterização das fibras de celulose obtidas pelo processamento das polpas

4.2.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50. A taxa de aquecimento utilizada durante a análise foi de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ partindo de uma temperatura ambiente até 710°C . As análises foram realizadas em atmosfera inerte (taxa: $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio).

4.2.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC¹¹)

Foram realizadas análises de DSC das fibras de celulose, em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-50. A taxa de aquecimento utilizada durante a análise foi de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura variou de 30°C a 400°C .

¹¹ Sigla do inglês: *Differential Scanning Calorimetry*

4.2.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foram preparadas pastilhas de KBr na relação 1:10 (fibra/KBr). Posteriormente, as análises foram realizadas na média de 32 varreduras, no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR – Nicolet IS10 – Thermo Scientific), utilizando a técnica de transmissão.

4.2.2.4 Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas no difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, e passo angular de $0,05^\circ$. As amostras foram analisadas no intervalo angular de 5° a 40° (ângulo de Bragg = 2θ), em temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e tempo de exposição de 1 segundo por ângulo. O índice de cristalinidade das fibras de celulose foi calculado pela equação 2 abaixo, segundo Cao & Tan (2002):

$$I_C = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (2)$$

onde:

I_C : Índice de cristalinidade (%);

I_{002} : Intensidade do pico no plano cristalino 002 ($2\theta \cong 22,6^\circ$);

I_{am} : Intensidade do halo na fase amorfa ($2\theta \cong 19,0^\circ$).

4.2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas análises das fibras com objetivo de verificar suas dimensões e morfologia. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro por *sputtering*¹², com tempo de exposição de 2 min. As análises foram realizadas utilizando-se um microscópio

¹² Ejeção de átomos, de alvo sólido, para formar filme.

eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550, com tensão de aceleração de 15 kV.

4.2.2.6 Caracterização Química

A caracterização química das amostras foi realizada empregando-se a metodologia analítica para bagaço de cana desenvolvida por Rocha *et al.* (1997) e validada por Gouveia *et al.* (2009). Esta análise foi realizada na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP).

Foram pesadas amostras de 1 g (massa seca) de material lignocelulósico com precisão de 0,1 mg e transferidas a um béquer de 100 mL para serem tratadas com 10 mL de H₂SO₄ 72%, sob vigorosa agitação, em um banho termostatizado a 45,0 ± 0,5 °C por 7 min.

A reação foi interrompida com a adição de 50 mL de água destilada, e a amostra foi transferida quantitativamente para um erlenmeyer de 500 mL, elevando-se o volume de água a 275 mL. Para uma hidrólise completa dos oligômeros restantes, o erlenmeyer foi fechado com papel alumínio e autoclavado por 30 min a uma pressão de 1,05 bar, a 121 °C. Após a descompressão da autoclave, o erlenmeyer foi retirado, resfriado à temperatura ambiente (~24°C), e a mistura reacional foi filtrada e transferida para um balão volumétrico de 500 mL que foi completado com a água de lavagem do material retido no filtro. O balão volumétrico que continha o hidrolisado foi armazenado para posterior análise de carboidratos.

4.2.2.7 Determinação de carboidratos e ácidos orgânicos por CLAE

Os hidrolisados obtidos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), empregando-se uma coluna Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm, Bio-Rad Laboratories Ltd) em um cromatógrafo Shimadzu LC-10AD, utilizando como fase móvel H₂SO₄ 0,005 mol.L⁻¹ com fluxo de 0,6 mL.min⁻¹, a 45 °C. Esta análise foi realizada na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP).

Os compostos foram monitorados com um detector de índice de refração Shimadzu RID-6 A, sendo os compostos fenólicos, presentes nas amostras, removidos por cartuchos de extração sólida Sep-Pak C₁₈ (Waters).

Os cromatogramas das amostras foram comparados com os padrões dos açúcares e ácidos orgânicos a serem analisados, sendo a quantificação feita por curvas de calibração de cada composto.

4.2.2.8 Determinação de lignina insolúvel em meio ácido

O material insolúvel retido no papel de filtro proveniente da etapa de hidrólise ácida para caracterização química foi lavado com ~1,5 L de água destilada, até pH próximo de 7, e seco em estufa à temperatura de 105 °C até massa constante. A porcentagem de lignina insolúvel em meio ácido foi calculada em relação à massa de material lignocelulósico seco descontando-se a massa de cinzas presente na lignina. Esta análise foi realizada na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP).

4.2.2.9 Determinação do teor de cinzas

Os materiais resultantes da etapa de determinação de lignina insolúvel foram colocados em cadinho de porcelana previamente calcinado e tarado. Posteriormente, estes materiais foram inicialmente pré-calcinados à temperatura de 400 °C, por aproximadamente 1 h, com os cadinhos tampados, e em seguida, a tampa foi removida e o material foi calcinado por 2 h a 800°C. Após a calcinação, o cadinho foi resfriado em dessecador e a massa de cinzas foi determinada.

A massa obtida foi utilizada para subtrair do teor de lignina e, então, obter-se a massa real de lignina insolúvel.

Esta análise foi realizada na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP).

4.2.2.10 Determinação de lignina solúvel

A quantidade de lignina solúvel foi determinada pela medida de absorvância a 280 nm em um espectrofotômetro UV-visível Perkin Elmer modelo Lambda 25. Uma alíquota de 5 mL do hidrolisado obtido da etapa de hidrólise ácida para caracterização química dos materiais lignocelulósicos foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, juntamente com 50 mL de água destilada e 2 mL de NaOH 6,5 N (pH final próximo a 12).

Após agitação, o volume foi completado com água destilada e essa mistura resultante foi analisada no espectrofotômetro UV/VIS a 280 nm. A concentração de lignina solúvel no hidrolisado foi calculada de acordo com a equação 3:

$$C_{Lig} = \frac{(A_{280nm} - \epsilon_{HMF} \cdot C_{HMF} - \epsilon_{Furf} \cdot C_{Furf})}{A} \quad (3)$$

onde: C_{Lig} : Concentração de lignina solúvel no hidrolisado (g/L);

A_{280nm} : Absorvância do hidrolisado em 280 nm;

ϵ_{HMF} : Absortividade do hidroximetilfurfural (114 L.g⁻¹);

$\epsilon_{Furfural}$: Absortividade do furfural (146,85 L.g⁻¹);

C_{HMF} : Concentração de hidroximetilfurfural no hidrolisado (g/L);

$C_{Furfural}$: Concentração de furfural no hidrolisado (g/L).

A : absortividade da lignina (L/g)

Esta análise foi realizada na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP).

4.2.2.11 Determinação de furfural e hidroximetilfurfural

O furfural e hidroximetilfurfural foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), em uma coluna LiChrospher 100 RP-18 (5 μm) de 125 x 4 mm (Hewlett-Packard), utilizando-se acetonitrila/água 1:8 (v/v) com 1% de ácido acético como fase móvel, a uma vazão de 0,8 mL.min⁻¹, à temperatura de 25 °C.

O hidrolisado obtido na etapa de hidrólise ácida para caracterização química foi filtrado em membrana de diâmetro de poro de 0,47 μm (Millipore), para total remoção de partículas sólidas das amostras, e injetado com uma válvula Rheodyne equipada com alça de injeção de 20 μL . Os compostos foram detectados em 276 nm por um detector UV-visível Shimadzu SPD-10. As concentrações de furfural e hidroximetilfurfural foram determinadas a partir das curvas de calibração obtidas com os compostos puros.

Esta análise foi realizada na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP).

4.2.3 Hidrólise ácida das fibras de celulose

A metodologia deste trabalho foi desenvolvida com base em trabalhos anteriores, referentes à hidrólise ácida da celulose (Araki *et al.*, 1998) (Bondenson, Mathew & Oksman, 2006) (Braun, Dorgan & Chandler, 2008) (Qua *et al.*, 2009).

Para obtenção da celulose microcristalina (MCC), as fibras de celulose, de ambas as fontes, foram hidrolisadas com ácido clorídrico (HCl) em um sistema de refluxo, devido a alta volatilidade do HCl conforme a Figura 30. O ácido foi previamente diluído até uma concentração de 2,4 mol.L⁻¹ e colocado sob agitação constante, juntamente com as fibras, no sistema de refluxo durante 1 h. A temperatura utilizada foi de aproximadamente 80°C, e a proporção fibra/ácido foi de 20 g de fibras para 500 mL de ácido.

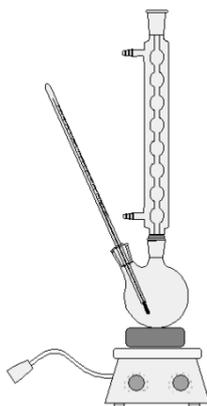


Figura 30 – Esquema representativo do sistema de refluxo utilizado para a hidrólise ácida.

As fibras obtidas na solução ácida foram filtradas a vácuo, adicionando água, repetidas vezes para a lavagem e remoção do excesso ácido até a neutralidade. O sólido restante ficou 24 h em temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ para secagem. O material seco foi triturado em um almofariz de porcelana para caracterização e aplicação em membranas. O material triturado foi mantido em estufa a aproximadamente 60°C para evitar absorção de umidade, o que poderia interferir nas análises de caracterização e no desempenho como material de reforço.

4.2.4 Caracterização das MCC's obtidas da primeira hidrólise

4.2.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50. A taxa de aquecimento utilizada durante a análise foi de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ partindo de uma temperatura ambiente até 710°C . As análises foram realizadas em atmosfera inerte (taxa: $20\text{mL}.\text{min}^{-1}$ de nitrogênio).

4.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foram realizadas análises de DSC das MCC's obtidas, em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-50. A taxa de aquecimento utilizada durante a análise foi de

10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 50 mL.min⁻¹. A temperatura variou de 30°C a 400°C.

4.2.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Primeiramente uma pastilha de KBr foi preparada na relação 1:10 (MCC/KBr). Posteriormente as análises foram realizadas na média de 32 varreduras, no intervalo de 4000 a 500 cm⁻¹. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR – Nicolet IS10 – Thermo Scientific). O espectro foi obtido pela técnica de transmissão.

4.2.4.4 Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas no difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação CuK α , $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, e passo angular de 0,05°. As amostras foram analisadas no intervalo angular de 5° a 40° (ângulo de Bragg = 2 θ), em temperatura de 25 \pm 2°C e tempo de exposição de 1 segundo por ângulo. O índice de cristalinidade das MCC's obtidas foi calculado pela mesma equação, já ilustrada anteriormente, utilizada na caracterização das fibras de celulose.

4.2.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas análises das MCC's com objetivo de verificar suas dimensões e morfologia. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro por *sputtering*, com tempo de exposição de 2 min e utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550, com tensão de aceleração de 15 kV.

4.2.5 Hidrólise ácida da celulose microcristalina

Para obtenção da celulose nanocristalina (CNC), as MCC's, de ambas as fontes, foram hidrolisadas com ácido clorídrico (HCl) (6 mol.L^{-1}) em um sistema de refluxo, devido a alta volatilidade do HCl (Figura 30). O ácido foi colocado sob agitação constante, juntamente com a MCC, no sistema de refluxo durante 20 min para a MCC de eucalipto e 25 min para a MCC de *Pinus taeda*. A temperatura utilizada foi de aproximadamente 80°C , e a proporção fibra/ácido foi de 6,9 g de fibras para 46 mL de ácido. Após a hidrólise, o material foi imerso em banho de gelo para interromper a reação.

Após a hidrólise ácida, o material obtido foi centrifugado a 10000 rpm por 30 min, repetidas vezes, até atingir a neutralidade e tornar-se turvo (Figura 31). Este procedimento, conforme Bondenson, Mathew & Oksman (2006), dentre outros, é utilizado para que se obtenha uma suspensão de nanocristais de celulose (*whiskers* de celulose). As suspensões foram sonificadas em um sonificador modelo Vibra-cell da marca Sonics, em amplitude de 50%.¹³

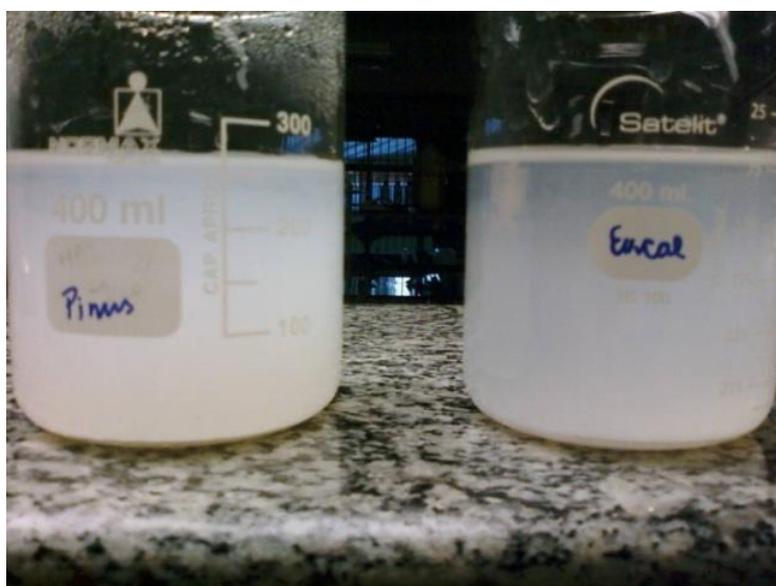


Figura 31 – Suspensões turvas obtidas após centrifugação. À esquerda a suspensão de *Pinus taeda* e à direita a suspensão de eucalipto.

¹³ O rendimento da reação não foi determinado pelo fato de não ter se conseguido liofilizar o material.

4.2.6 Caracterização da suspensão obtida da segunda hidrólise

4.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As suspensões foram analisadas por MET na Università degli Studi di Genova (Gênova – Itália). O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico a transmissão da marca JEOL modelo "JEM 2010", acoplado a um detector EDS da Oxford modelo 'ISIS 300'. As análises foram feitas a 200 KeV.

4.2.7 Preparação das membranas

Foram preparadas membranas a partir de soluções com 18% (p/v) de PSf em DMAc, sob agitação magnética por 5 h a aproximadamente 25°C. A solução foi espalhada sobre uma placa de vidro, com auxílio de uma faca de espalhamento de aço inox, com 0,3 mm de espessura. Os filmes resultantes ficaram em pré-evaporação do solvente por 1 min e 5 min e foram, então, imersos no banho de inversão de fases, utilizando água como não-solvente. Para as membranas reforçadas com fibras de celulose e MCC, após 5 h de agitação para homogeneidade da solução, o reforço foi adicionado na concentração de 0,2%¹⁴ (p/v) e colocado sob agitação por mais 1 h. O procedimento utilizado para o preparo das membranas é representado na Figura 32.

¹⁴ Esta concentração foi utilizada por ser uma concentração intermediária às utilizadas por Zhang *et al.* (2009).

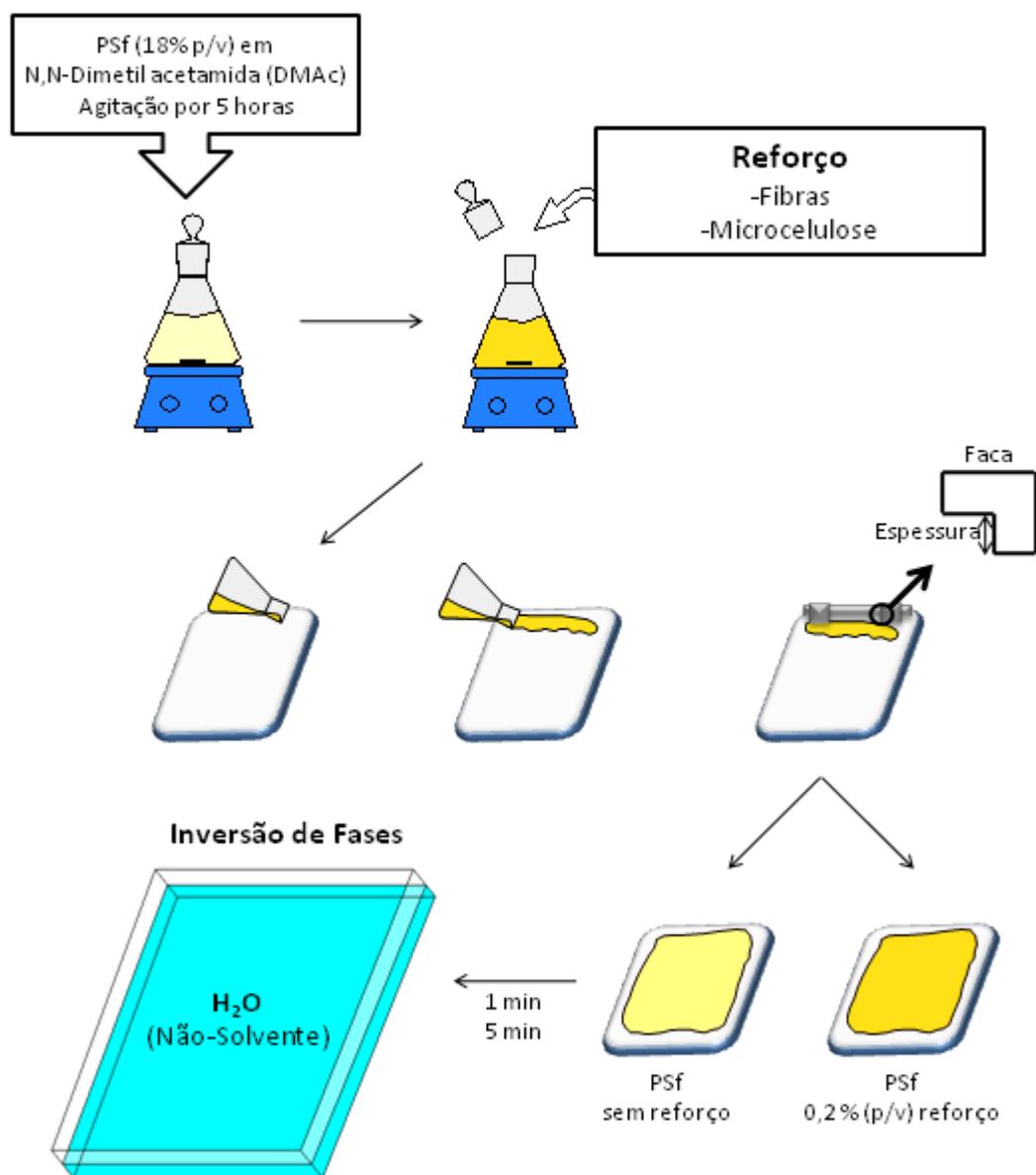


Figura 32 – Fluxograma das etapas e condições utilizadas no preparo das membranas PSf e PSf/reforço em processo de inversão de fases (Zeni *et al.*, 2008).

As membranas permaneceram no banho de inversão por 24 h, em temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, para garantir a completa precipitação do polímero.

4.2.8 Caracterização das membranas

4.2.8.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Esta análise foi utilizada para caracterização estrutural das membranas. As análises foram realizadas na média de 32 varreduras, no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} . O equipamento

utilizado foi um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – Nicolet IS10 – Thermo Scientific). Os espectros foram obtidos pela técnica de refletância total atenuada (ATR¹⁵).

4.2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas análises das membranas com objetivo de verificar suas morfologias, bem como o efeito da adição de reforço, e os diferentes tempos de evaporação do solvente. As amostras foram cuidadosamente fraturadas em nitrogênio líquido à -140°C e submetidas à evaporação de carbono, para que se tornassem condutoras e a análise fosse feita. As análises foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550, com tensão de aceleração de 15 kV.

4.2.8.3 Compactação das membranas

As membranas preparadas foram colocadas em um cela com $1,59.10^{-3}$ m² de área permeante e inicialmente pressurizadas com água destilada a 21 bar até ser atingido fluxo estável. Os ensaios foram realizados em uma planta de ultrafiltração, em escala de bancada, montada no laboratório.

O fator de compactação das membranas (FC) foi determinado pela razão entre o fluxo de água pura permeado, inicial e final, ou seja, quando atingido fluxo constante.

Os testes foram realizados com fluxo frontal conforme Figura 33, que mostra a cela utilizada em todos os ensaios de permeação.

¹⁵ Sigla do inglês: *Attenuated Total Reflectance*



Figura 33 – Cella de inox de ultrafiltração utilizada nos ensaios de permeação.

4.2.8.4 Fluxo de água pura

O fluxo avalia a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo e de área, ou seja, relaciona-se à capacidade de produção. As membranas, com área de $1,59.10^{-3} \text{ cm}^2$, foram testadas com água em um sistema de permeação, à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, nas pressões entre 0 e 20 bar, após a compactação das membranas. As medidas foram realizadas com intervalos de 2 bar e aguardou-se 15 min antes de cada coleta (três em cada pressão), para estabilização do sistema. O fluxo de água permeada é determinado pela equação 4:

$$J_w = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (4)$$

onde:

J_w : fluxo de água permeada ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$);

V : volume permeado (L);

A : área da membrana (m^2);

Δt : variação do tempo (h).

4.2.8.5 Retenção de proteína

O estudo de retenção de proteínas foi realizado usando soluções de albumina de ovo com peso molecular de 45 kDa. As soluções protéicas foram preparadas na concentração de 100 mg.L⁻¹. Durante o ensaio foram medidos os fluxos permeados de água pura e das soluções protéicas a pressão constante de 20 bar. A concentração da alimentação e do permeado foram medidas através da leitura da absorbância no comprimento de onda de 280 nm usando Espectrofotômetro de ultravioleta – Genesys 10UV, Termo Spectronic (UV – Visível). A absorbância foi transformada em concentração pelo uso de uma curva padrão de absorbância X concentração de proteína. A retenção da proteína foi calculada pela equação 5:

$$\%RP = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (5)$$

onde:

%RP: retenção da proteína;

C_p: concentração medida do permeado;

C_f: concentração medida da alimentação.

Neste ensaio foi utilizado o sistema de filtração instalado no Laboratório de Pesquisa em Química de Materiais (LPQM/UCS) com área de membrana de 16,6 cm².

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do material celulósico

5.1.1 Caracterização química das polpas kraft

As análises de caracterização das polpas kraft de *Pinus taeda* e eucalipto foram realizadas para determinar o teor de celulose, lignina e hemicelulose nas polpas¹⁶. Uma avaliação do teor destes componentes nas polpas determina se o processo kraft, utilizado para deslignificação e purificação da celulose, foi eficiente e se é possível utilizar as polpas considerando apenas seus elevados teores de celulose. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos nas análises das polpas de eucalipto e *Pinus taeda*.

Tabela 2 – Composição das polpas kraft de eucalipto e *Pinus taeda*

Componentes	Eucalipto (%)	<i>Pinus taeda</i> (%)
Celulose	74,78 ± 1,37	84,49 ± 1,66
Hemicelulose	13,57 ± 1,10	8,66 ± 0,69
Lignina	11,29 ± 0,36	6,48 ± 0,59
Cinzas	0,00 ± 0,07	0,00 ± 0,02
Total	99,73 ± 0,01	99,65 ± 0,41

As polpas comerciais, como esperado, apresentaram elevados teores de celulose, sendo adequadas para produção de celulose microcristalina/nanocristalina. A celulose de eucalipto, que apresentou teor de lignina de aproximadamente 11,3%, não apresentou efeitos pronunciados desta estrutura em outras análises de caracterização.

5.1.2 Análises termogravimétricas (TGA)

A Figura 34 apresenta os termogramas das fibras e MCC's obtidas das polpas e suas respectivas derivadas. Segundo Morán *et al.* (2008), devido as diferenças nas estruturas

¹⁶ Estes dados não foram fornecidos pelas empresas que concederam as polpas.

químicas entre a hemicelulose, celulose e lignina, cada uma dessas estruturas decompõe-se em diferentes temperaturas. Portanto, as análises térmicas contribuem na investigação das polpas *kraft* que devem apresentar alto teor de celulose, e baixos teores de lignina e hemicelulose. Esta investigação da presença de componentes lignocelulósicos nas polpas *kraft* consiste na observação de eventos atribuídos a cada uma dessas estruturas, em particular.

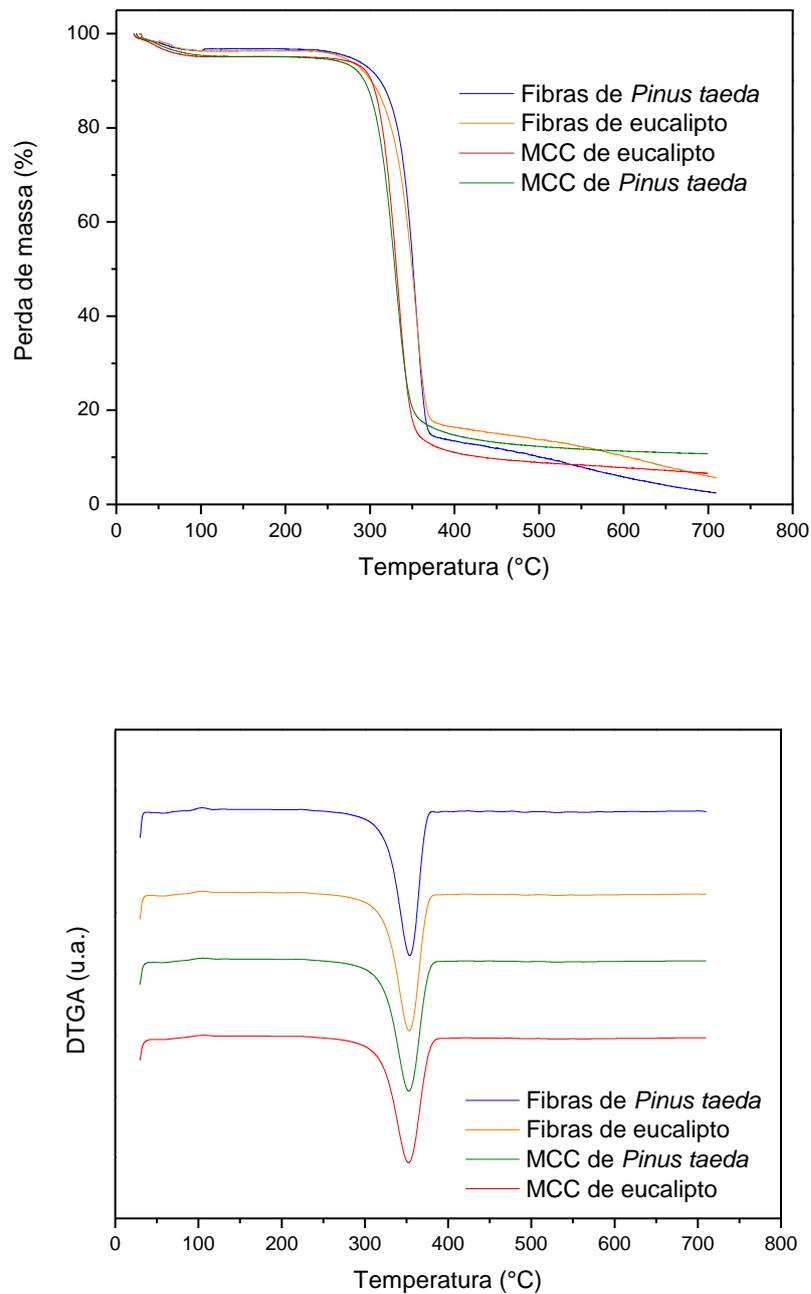


Figura 34 – Termogramas (TGA e DTGA) das fibras e MCC's obtidas das polpas *kraft* de *Pinus taeda* e eucalipto.

A partir das curvas termogravimétricas (Figura 34) observam-se dois estágios de perda de massa da amostra, sob atmosfera de N₂. O primeiro estágio, entre 25°C e aproximadamente 100°C é atribuído a liberação da água adsorvida pela celulose, devido a sua natureza polar, e corresponde ao fenômeno de desidratação física. O segundo estágio, entre 330°C e aproximadamente 400°C (T_{onset} e T_{endset} da Tabela 3)¹⁷, é atribuído a decomposição térmica principal da celulose (Jain, Lal & Bhatnagar, 1987) (Flaqué & Montserrat, 1999) (Jandura, Riedl & Kokta, 2000).

Tabela 3 – Dados obtidos das curvas termogravimétricas

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	Perda de massa (%)
Fibras de <i>Pinus taeda</i>	334,23	367,48	93,43
Fibras de eucalipto	330,57	370,09	90,14
MCC de <i>Pinus taeda</i>	312,38	347,34	88,09
MCC de eucalipto	309,23	349,18	83,74

Geralmente as reações de termólise dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose) ocorrem pela clivagem de ligações glicosídicas, ligações C–H, C–O, C–C, assim como por desidratação, descarboxilação e descarbonilação (Scheirs, Camino & Tumiati, 2001).

A desidratação da celulose ocorre em várias temperaturas, pois várias reações envolvidas na degradação deste polissacarídeo formam água. A ocorrência de liberação de água, devido à decomposição térmica, é muito importante para polímeros que contêm funções hidrolisáveis, como no caso da celulose. A Figura 35 mostra uma das possibilidades de ocorrência de reações que levam à desidratação da celulose (Scheirs, Camino & Tumiati, 2001).

¹⁷ Dados obtidos a partir do software TA60.

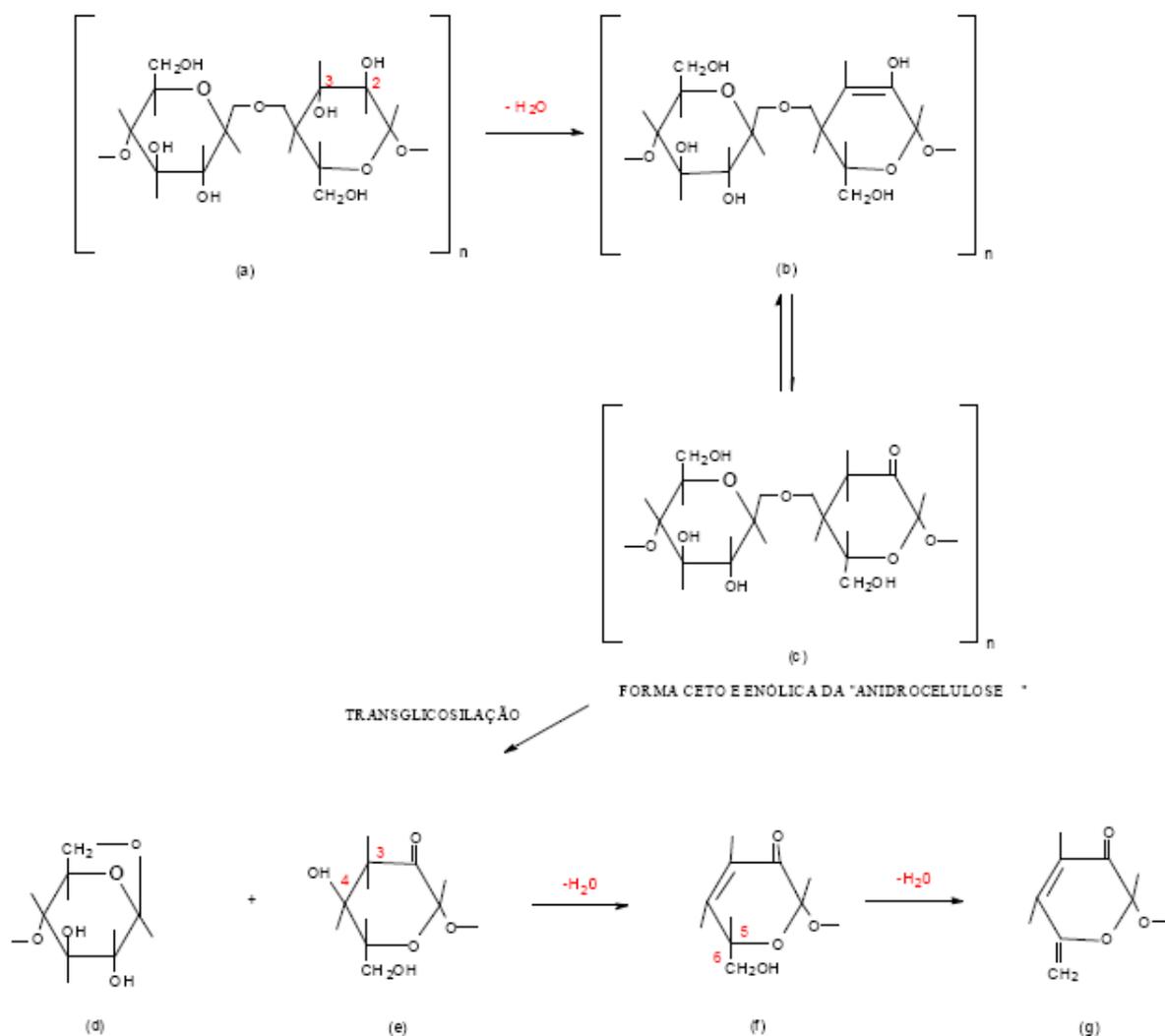


Figura 35 – Reações de eliminação de água na celulose durante a decomposição térmica (Scheirs, Camino & Tumiati, 2001).

Pode-se observar na Figura 35 que em (a) a celobiose¹⁸ sofre eliminação intramolecular de água, envolvendo C2 e C3, gerando a forma enólica (b) em equilíbrio com a forma ceto (c). A “anidrocelulose” assim formada pode então passar por uma reação de transglicosilação, formando uma cadeia com um anel de levoglucosana na ponta (d) e outra cadeia com uma hidroxila glicosídica na ponta (e). Se o aquecimento continua, esta última cadeia citada pode sofrer uma reação de eliminação intramolecular (f), liberando água. Temperaturas maiores podem levar novamente à formação de água, via reação intramolecular envolvendo C6, formando um grupo vinileno (g) (Scheirs, Camino & Tumiati, 2001).

¹⁸ Unidade repetitiva da celulose.

No entanto, não necessariamente estas moléculas de água formadas são imediatamente volatilizadas, já que podem estar associadas com as cadeias de celulose, via ligações de hidrogênio, o que retarda a volatilização (Ramos, 2005).

Considerando-se a decomposição térmica das celulosas presentes nas fibras e nas MCC's (Tabela 3), observou-se que as fibras de celulose começam a se decompor a uma temperatura maior (~330°C) do que as MCC's (~310°C). Este evento pode estar relacionado à pirólise da celulose que ocorre em elevadas temperaturas, na faixa de 315°C a 400°C (Morán *et al.*, 2008). Sendo a celulose um polímero semi-cristalino linear, a estrutura química da celulose resulta em fibras resistentes, e esta estrutura leva a um aumento da estabilidade térmica.

A decomposição da hemicelulose ocorre antes dos outros componentes, com a perda de massa principal ocorrendo entre 220°C a 315°C (Morán *et al.*, 2008). Este fato pode ser associado à sua estrutura química formada por vários açúcares ligados em uma estrutura rica em ramificações, levando a uma macromolécula amorfa.

A lignina é o composto mais difícil de ser decomposto. O processo ocorre lentamente e por toda a faixa de temperatura. A estrutura aromática e as várias ramificações na macromolécula levam a uma degradação que ocorre durante toda a faixa de temperatura, devido aos rearranjos que dificultam sua degradação rápida.

Contudo, uma grande contribuição das análises de TGA foi a constatação de que os teores de lignina e hemicelulose, apresentados nas caracterizações químicas, são realmente baixos, e podem ser desprezados. Esta afirmação é válida comparando os resultados com a literatura (Morán *et al.*, 2008), onde as curvas de DTGA apresentam picos próximos ao da decomposição da celulose, indicando a presença destas estruturas.

5.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas de DSC da Figura 36 são referentes às mesmas amostras das análises termogravimétricas, pois foram realizadas a fim de confirmar os resultados das TGA's.

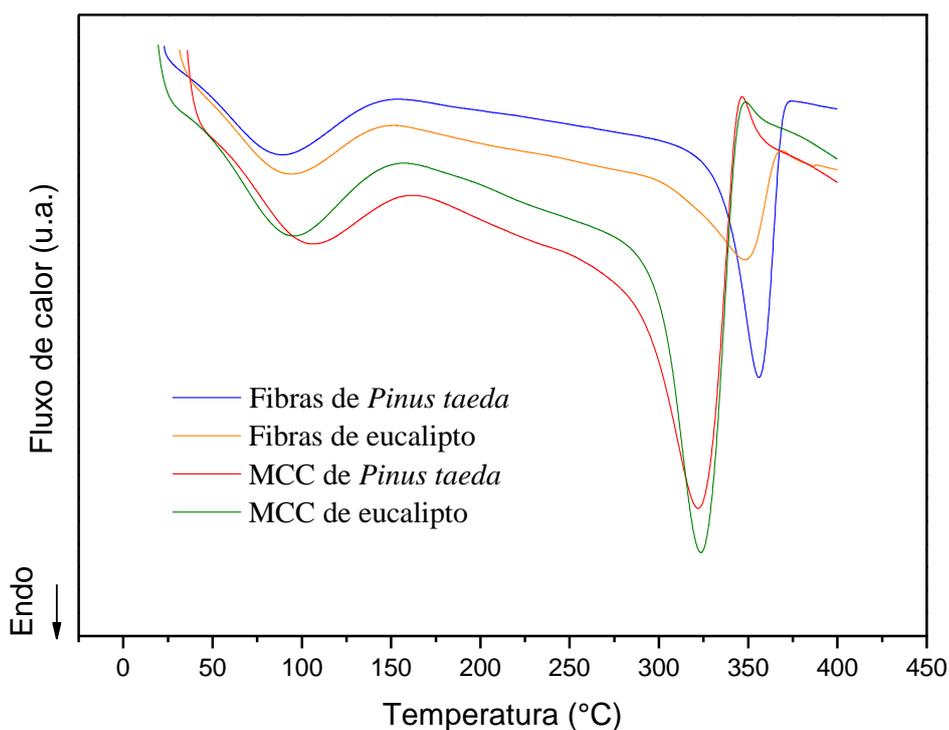


Figura 36 – Termogramas de DSC das fibras de *Pinus taeda* de eucalipto e MCC das diferentes fontes

Como esperado, todas as amostras apresentam um pico endotérmico próximo a 100°C, referente a vaporização da água residual. Observa-se que a decomposição térmica da celulose ocorre em temperaturas menores nas MCC's, indicado pelo deslocamento do máximo do pico endotérmico situado entre 300°C e 400°C.

Os resultados estão de acordo com as observações das TGA's.

5.1.4 Difração de raios X (DRX)

A Figura 37 apresenta os difratogramas obtidos para cada fonte de celulose (eucalipto e *Pinus taeda*), e na Tabela 4 estão relacionados os resultados das análises.

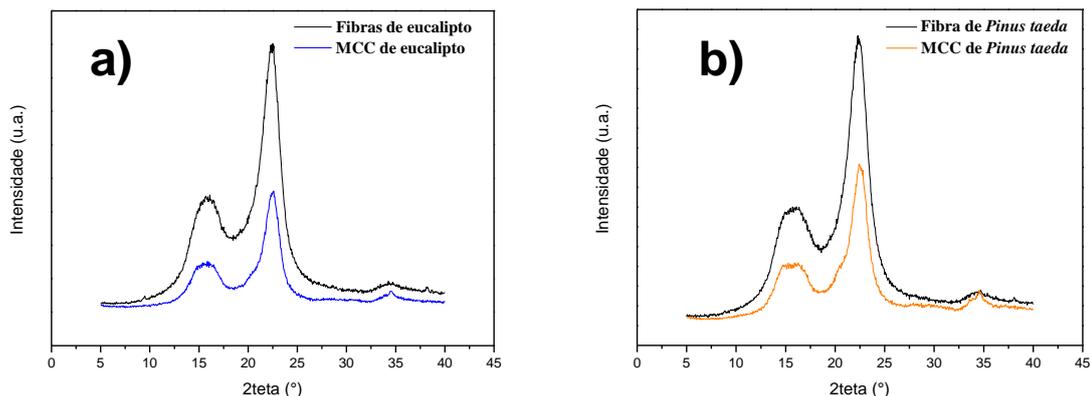


Figura 37 – Difratomogramas das fibras e da MCC de a) celulose de eucalipto, e b) celulose de *Pinus taeda*.

Tabela 4 – Índices de cristalinidade do material celulósico

Fibra	I _c eucalipto (%)	I _c <i>Pinus taeda</i> (%)	I _c Avicel (%)*
Fibra original	~72,53	~74,85	-
MCC	~81,5	~79,02	~83

*Fonte: Ramos (2005)

Observa-se que os difratogramas apresentam difrações típicas da forma polimórfica atribuída a celulose I, conforme descrito na literatura (Ramos, 2005). Nos difratogramas também estão indicadas as intensidades máximas de difração (plano 002). Onde a intensidade máxima I_{002} ($2\theta \cong 22-23^\circ$) é atribuída a regiões cristalinas das amostras, e a intensidade mínima I_{am} ($2\theta \cong 18-19^\circ$) é atribuída as regiões amorfas.

Todos os difratogramas inicialmente obtidos foram corrigidos traçando-se uma linha base que não modificasse o aspecto original, mas que fizesse com que todos os difratogramas partissem da mesma origem.

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que o tratamento ácido foi efetivo na remoção de regiões amorfas da celulose, aumentando significativamente as cristalinidades das amostras, deixando seus valores muito próximos ao valor da celulose microcristalina comercial (Avicel). Portanto, podem-se considerar as MCC's de ambas as fontes.

Ainda considerando os valores de cristalinidade, pode-se interpretar os resultados de TGA, onde aparentemente o tratamento ácido diminuiu a estabilidade térmica do material. Um aumento na cristalinidade deveria melhorar ainda mais a estabilidade térmica, visto que em regiões cristalinas há maiores e mais organizadas interações intermoleculares entre hidroxilas de moléculas adjacentes. Logo, estas hidroxilas estariam menos disponíveis para participar dos processos de decomposição, ou seja, a MCC deveria ser mais estável termicamente que as fibras de celulose.

Entretanto, é preciso considerar que a massa molar menor da MCC apresenta domínios com dimensões menores. Isto explica o fato da estabilidade térmica das MCC's ser aparentemente menor, pois o processo de hidrólise faz com que a massa molar diminua e, conseqüentemente, diminua a estabilidade térmica (Ramos, 2005) (Huang & Li, 1998).

Outra importante consideração a ser feita é a de que se houvessem interferências de lignina e hemicelulose nas amostras, a estabilidade térmica das fibras seria ainda menor do que das MCC's (Ramos, 2005). Este é mais um indicativo de que o teor destes componentes pode ser desconsiderado nas amostras deste trabalho.

5.1.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 38 apresenta os resultados obtidos nas análises de FTIR, para as fibras e MCC's de ambas as fontes de celulose.

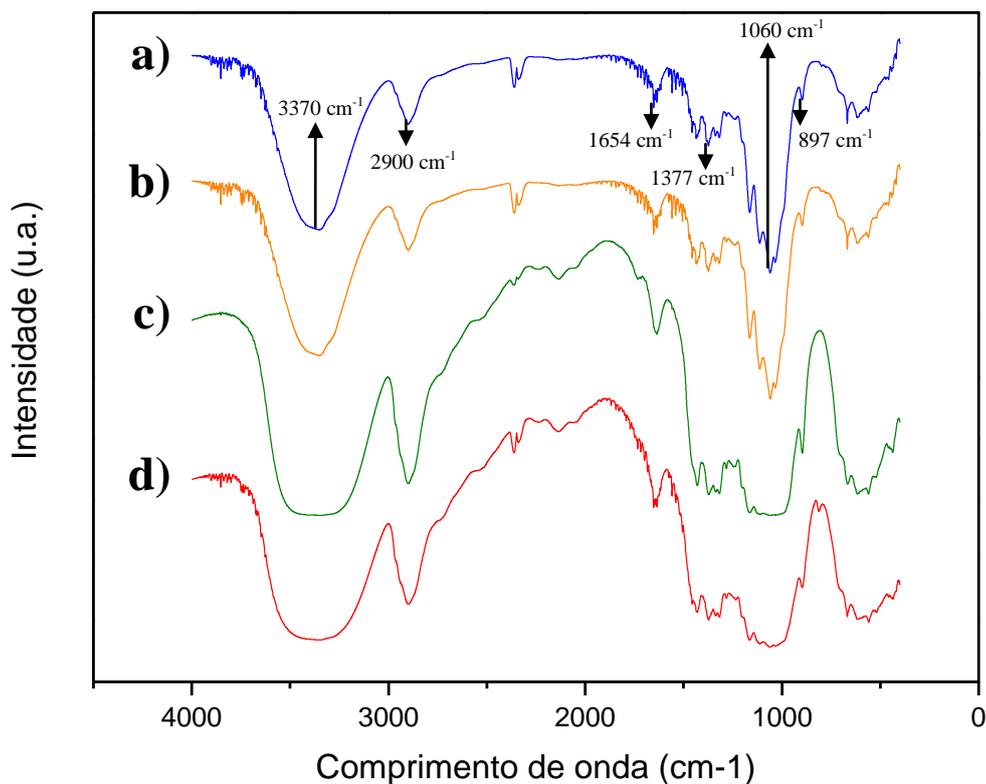


Figura 38 – Espectros de FTIR de a) fibras de eucalipto, b) fibras de *Pinus taeda*, c) MCC das fibras de eucalipto, e d) MCC das fibras de *Pinus taeda*.

As bandas na região de 897 cm^{-1} são atribuídas às ligações β -glicosídicas entre as unidades de glicose na celulose e na hemicelulose. As bandas na região de 1060 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação C–O cíclicos da celulose. Indicam grupos funcionais álcool secundário (C(O)C) e éter secundário (COC) (Rosa *et al.*, 2010). As bandas na região de 1654 cm^{-1} sugerem grupos funcionais C=C e C=O devido à hidrólise ácida ligeiramente incompleta da celulose (Zeng, 2009). Estas bandas estão presentes nos espectros das fibras, provavelmente, devido ao processo *kraft*. As bandas nesta região também são atribuídas a flexão de H–O–H de água absorvida (Adebajo & Frost, 2004). A banda na região de 1377 cm^{-1} é atribuída à flexão C–H e, portanto, não deve ser afetada por diferenças na quantidade de água adsorvida a celulose (Nelson & O'Connor, 1964).

As bandas na região de 2900 cm^{-1} indicam grupos metila (CH_2), enquanto que as bandas na região de 3370 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento O–H da celulose, e são indicativos da alta concentração de grupos álcool (ROH) na celulose. Este fato explica o porquê desta banda ser uma das mais características em amostras de celulose. Todos os dados obtidos indicam a obtenção de celulose em alta pureza (Zeng, 2009).

As análises de FTIR também foram uma alternativa para avaliar se os teores de lignina e hemicelulose que estariam presentes na estrutura das fibras. Porém, as principais bandas de ambas as estruturas não estão presentes nos espectros obtidos.

Segundo Morán *et al.* (2008), algumas bandas característicos da lignina estão na região de $1730\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, atribuídas a aromáticos; 1632 cm^{-1} , atribuída a ligação C=C de estiramento de anel benzênico; 1450 cm^{-1} , atribuídas a ligação C=C de cadeia aromática; 1215 cm^{-1} , atribuídas a ligação C–O de fenol; e $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, atribuídas a hidrogênio aromático. Estas ligações podem ser visualizadas na Figura 39, que mostra a estrutura da lignina.

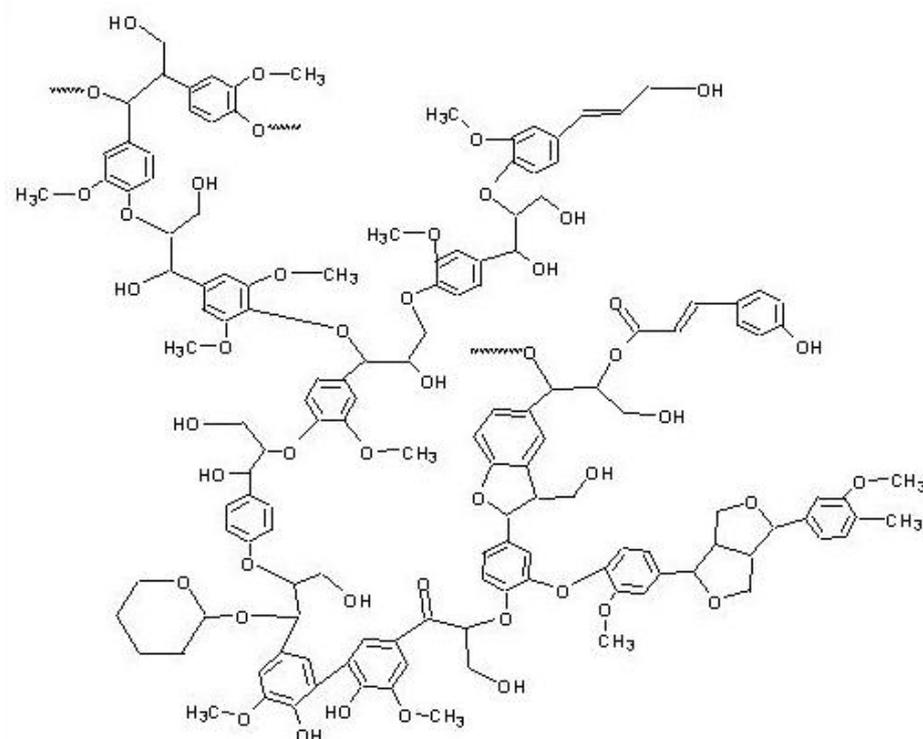


Figura 39 – Estrutura geral da lignina (Marx, 1999).

Sabe-se que a hemicelulose é ramificada, com polímeros de baixa massa molecular, composta de cinco e seis unidades glicosídicas. O número de unidades glicosídicas individuais que se combinam para formar a hemicelulose é o que difere a celulose da hemicelulose (Formation and Chemistry of Wood, 1998). Com isso, as bandas características de hemicelulose estão nas regiões de 2995 cm^{-1} , atribuídas a OH de metanol; e $1765\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$, atribuídas a C=O de cetona e carbonila (Morán *et al.*, 2008). Igualmente ao caso da lignina, as bandas de hemicelulose não estão presentes nos espectros das amostras deste trabalho, evidenciando, mais uma vez, a remoção destas estruturas durante o processo *kraft*.

5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

5.1.6.1 Fibras de celulose

Inicialmente, as fibras foram caracterizadas após o processamento no moinho de facas, que foi utilizado a fim de se obter um material com maior superfície de contato, para que a hidrólise ácida ocorresse mais homoganeamente, e para dispersar as fibras compactadas nas polpas *kraft* de eucalipto e *Pinus taeda*. Beck-Candanedo, Roman & Gray (2005) processaram a polpa de eucalipto em um moinho Wiley para posterior tratamento ácido, e obtenção de *whiskers* de celulose. Nas microscopias (MEV) da figura 40 observam-se as diferentes morfologias das fibras de eucalipto e *Pinus taeda*.

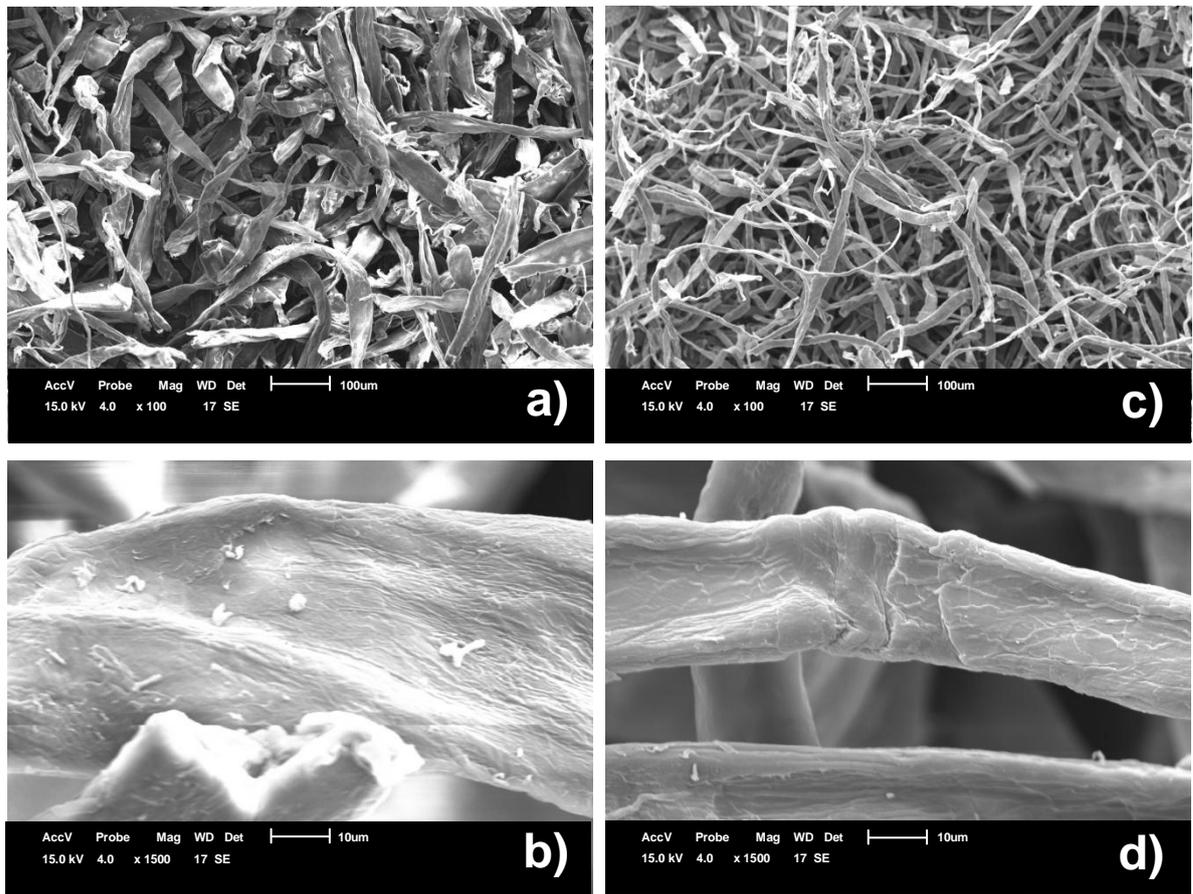


Figura 40 – Microscopias (MEV) das fibras de a) *Pinus taeda* (100X), b) *Pinus taeda* (1500X), c) eucalypto (100X) e d) eucalypto (1500X).

Pode-se observar que as fibras de eucalypto e *Pinus taeda* apresentam diferenças, considerando ainda que a fibra de eucalypto tem, aproximadamente, a metade da espessura (~10-20 μm) da fibra de *Pinus taeda* (~30-40 μm). Através destas observações pode-se confirmar o aspecto fibroso do material processado apenas no moinho de facas. Este é um indicativo de que o material não é ideal para aplicação em membranas, considerando que para este tipo de aplicação é necessário a obtenção de um material com maior superfície de contato (aspecto granular). Logo, as fibras de celulose, obtidas do processamento das polpas no moinho de facas, eram partículas consideravelmente grandes, e dificultariam a homogeneidade da membrana. O aspecto ainda muito fibroso do material também foi um indicativo de que a incorporação em membranas seria inviável. Portanto, como uma alternativa para viabilizar a incorporação das fibras em membranas, as fibras foram

novamente processadas em um moinho de bolas. Também foram selecionadas, com o auxílio de um agitador granulométrico, por tamanho na faixa de 325 *mesh*. Qua *et al.* (2009) também processaram fibras em um moinho de bolas, mas para posterior tratamento ácido, e utilizando uma rotação menor (600 rpm) e por 2 h¹⁹. É importante destacar que com o processamento no moinho de bolas, obteve-se um material com aspecto granular e com maior superfície de contato, o que facilitaria sua aplicação nas membranas.

Apenas as fibras de *Pinus taeda* foram processadas no moinho de bolas, pois o processamento das fibras de eucalipto neste moinho foi inválido. Esta afirmativa é baseada no aspecto do material após as 10 h de processamento, onde ocorreu a formação de “chumaço” de fibras, juntamente com o restante do material com aspecto ainda fibroso.

A Figura 41 apresenta a morfologia das fibras de *Pinus taeda* após o processamento nos moinhos de facas e bolas.

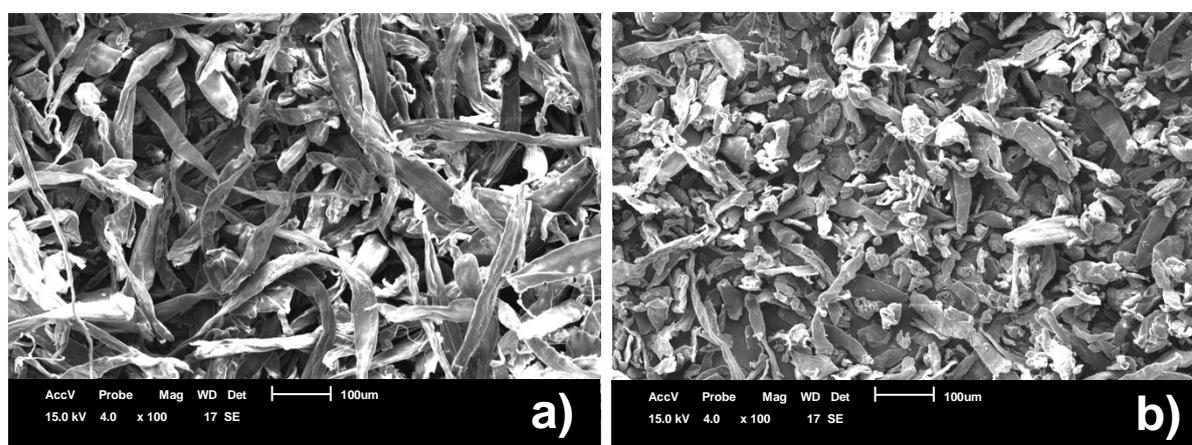


Figura 41 – Microscopia (MEV) das fibras de *Pinus taeda* após o processamento nos moinhos de a) facas (100X), e b) bolas (100X).

Através das imagens de MEV, pode-se concluir que o processamento no moinho de bolas realmente contribuiu para o aumento na razão de aspecto do material. Cabe ressaltar que a seleção granulométrica de 325 *mesh* só foi possível após o processamento neste moinho.

¹⁹ Neste trabalho a rotação foi de 1345 rpm, com tempo de processamento de 10 h.

5.1.6.2 Celuloses microcristalinas (MCC's)

A hidrólise ácida foi realizada nas fibras processadas somente no moinho de facas por se tratarem de duas fontes distintas (eucalipto – fibra curta e *Pinus taeda* – fibra longa) e, por isso, deveria existir um padrão (mesmo processamento). E como as fibras de eucalipto não foram processadas no moinho de bolas, isso seria mais um fator a ser considerado. Outro motivo é que, ainda assim, foi tentada uma hidrólise das fibras (de *Pinus taeda*) processadas no moinho de bolas, mas ocorreu o escurecimento do material nos primeiros minutos da hidrólise, o que impossibilitava a reação.

A Figura 42 mostra as imagens de MEV obtidas após a primeira hidrólise, realizada sob as fibras de *Pinus taeda* e eucalipto.

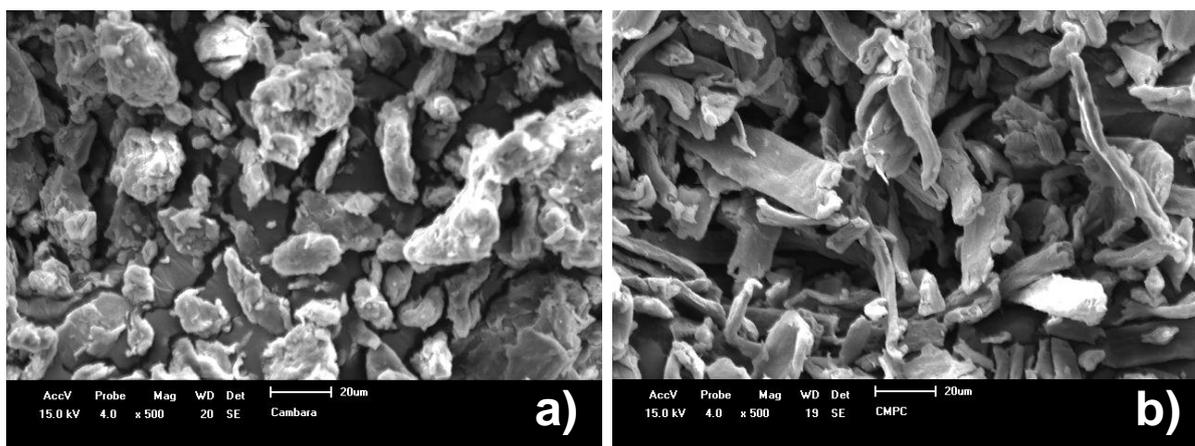


Figura 42 – MEV das MCC's de a) *Pinus taeda* (500X), e b) eucalipto (500X).

Através das imagens (Figura 42) pode-se concluir que, para as fibras de *Pinus taeda*, a razão de aspecto aumentou, evidenciando uma boa eficiência da hidrólise. Para as fibras de eucalipto não se observou o mesmo, possivelmente porque o aspecto muito fibroso deste material permaneceu desde o primeiro processamento (no moinho de facas), que originou um alto volume de fibras, tornando o material muito menos denso. Portanto, a mesma massa

contendo um volume muito maior dificultou a reação e, conseqüentemente, impediu o aumento da área superficial.

Porém, as análises de DRX discutidas anteriormente comprovam que a hidrólise ocorreu efetivamente em ambos os casos, pois houve um aumento no índice de cristalinidade tanto para a MCC de eucalipto quanto da MCC de *Pinus taeda*. Isto é um indicativo de que mesmo a morfologia das MCC's sendo diferente, ambas as microfibras visualizadas na MEV contém alto teor de cristalinidade, ou seja, as cadeias que formam estas microfibras estão altamente ordenadas, e esta alta ordenação irá alterar suas propriedades como material de reforço.

5.1.7 Caracterização das suspensões obtidas

Primeiramente, foi feita uma tentativa de liofilização das amostras, para promover a troca de solvente. Este procedimento foi investigado a fim de evitar aglomerados dos nanocristais e facilitar, posteriormente, a incorporação da suspensão na solução polimérica da membrana. Porém não foi possível liofilizar as suspensões, o que impossibilitou mais análises de caracterização como TGA, FTIR e DRX, e também a incorporação da suspensão na solução polimérica.

Uma nova tentativa para conseguir caracterizar as amostras por MET as amostras, foi feita através de um sonificador da marca Sonics. Este procedimento rompe as pontes de hidrogênio que ocorrem entre os *whiskers*, e torna a suspensão mais estável, o que permite observar as amostras por MET. Este é um procedimento já citado na literatura, com a mesma finalidade.

A Figura 43 mostra as imagens de MET obtidas para ambas as fontes de celulose. Os possíveis *whiskers* de celulose estão indicados pelas setas.

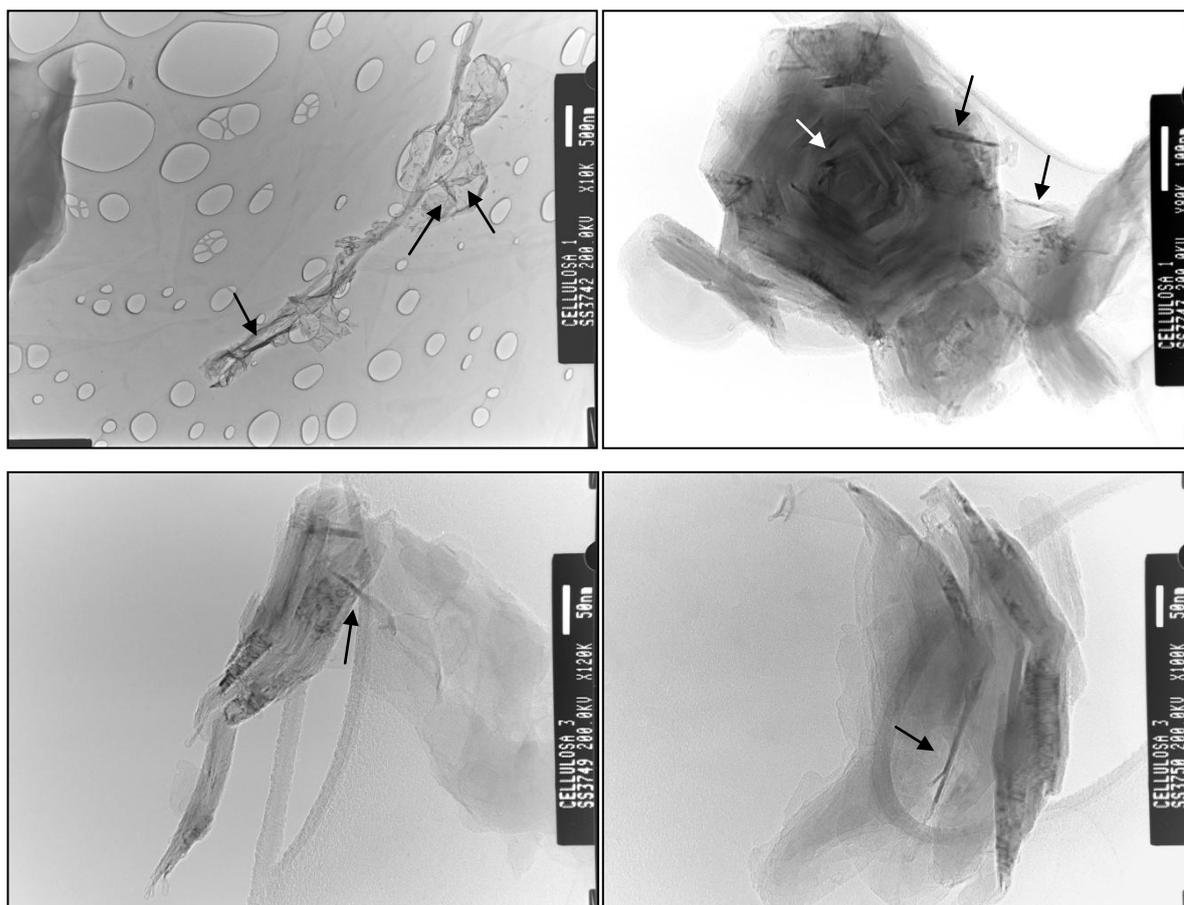


Figura 43 – Microscopia (MET) das suspensões com “whiskers” de (esquerda) *Pinus taeda* (200000X), e (direita) eucalipto (200000X).

Pode-se observar que não há uma imagem nítida dos *whiskers* como observado na literatura, e com isso pode-se afirmar que, neste trabalho, a celulose nanocristalina não foi obtida isolada, mas em suspensão.

A incerteza na observação dos nanocristais pode ter ocorrido por dois motivos:

1º) as suspensões permaneceram paradas por aproximadamente 1 mês até chegarem na Itália. Com isso, o que pode ter acontecido é uma grande aglomeração das nanopartículas presentes nas suspensões;

2º) na preparação das amostras pode ter ocorrido a formação de um filme com alta concentração de material, o que dificultou a visualização dos nanocristais.

Com os resultados obtidos fez-se necessária uma nova tentativa para visualizar os *whiskers*. Entretanto não houve tempo (dentro do tempo máximo para realização deste trabalho) para que novas análises de MET fossem feitas.

Conforme Corrêa *et al.* (2010), há uma precipitação do material em suspensão com o passar do tempo. No caso das amostras deste trabalho, a impossibilidade de liofilizá-las para promover a troca de solvente, pode ter contribuído para a precipitação do material em suspensão, visto que os *whiskers* obtidos por hidrólise com HCl tem maior tendência à aglomeração (devido às pontes de hidrogênio), pois não apresentam carga superficial.

5.2 Caracterização das membranas

5.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 44 são apresentados os resultados obtidos das análises de FTIR das membranas. As setas são utilizadas para indicar as bandas do espectro da PSf pura.

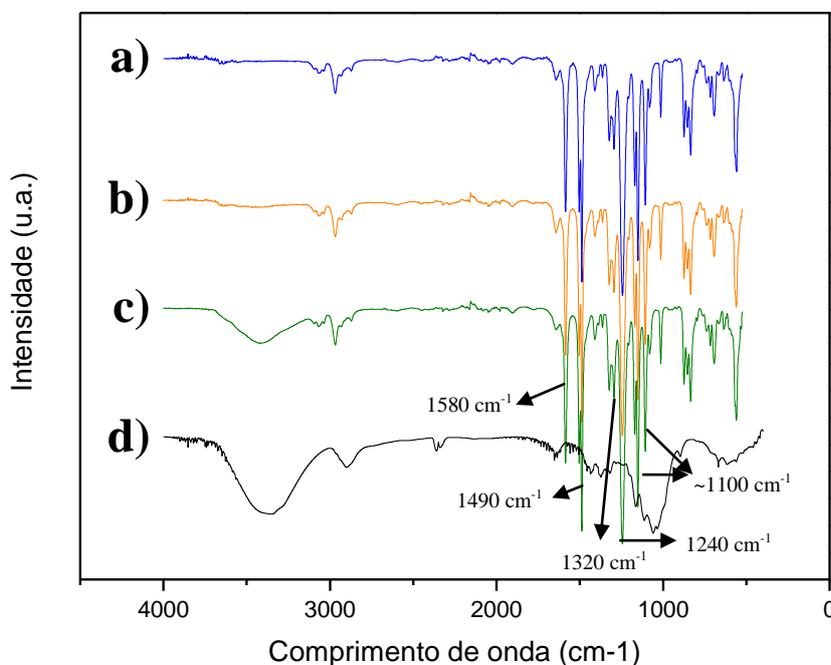


Figura 44 – Espectros de FTIR de a) membrana de PSf pura, b) membrana de PSf/fibra de celulose, c) membrana de PSf/MCC, e d) celulose de *Pinus taeda*.

As bandas na região de 1490-1580 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C–C de aromáticos. As bandas na região de 1320 cm^{-1} são atribuídas a ligação C–H de C(CH₃), enquanto que as bandas na região de 1290 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} são atribuídas a O=S=O simétricos, característicos da polisulfona. Já as bandas em 1240 cm^{-1} são das ligações éter C–O–C presentes na estrutura da polisulfona (Tarboush *et al.*, 2008).

As análises foram realizadas por ATR, pois as bandas de absorção excedem a intensidade do espectro, quando realizadas por transmissão. Este fenômeno ocorre mesmo com um filme com espessura menor (~0,1 mm).

Através da análise superficial das membranas pode-se observar que as fibras foram favoravelmente distribuídas na matriz polimérica. Como é observado nos espectros, ambas as membranas mantiveram as características da polisulfona, mas apresentaram bandas na região de 3348 cm^{-1} que caracterizam-se como bandas da celulose.

Mesmo a membrana PSf/fibras não apresentando esta banda tão intensa quanto a membrana PSf/MCC, observa-se uma pequena inflexão no espectro, indicando que as fibras e a MCC (de *Pinus taeda*) foram bem homogenizadas na membrana compósita. As análises foram válidas, pois observando-se que as fibras e a MCC estão homogêneas no material, pode-se admitir que irão contribuir para as propriedades (de seletividade, por exemplo) das membranas. Os resultados de FTIR estão em concordância com os resultados de Zhang *et al.* (2009), onde uma banda característica de celulose, na região de 3348 cm^{-1} , ocorreu na membrana compósita.

A avaliação da contribuição dos reforços (fibras e MCC) nas membranas pode ser avaliada por MEV e testes de fluxo e retenção de proteínas.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 45 e 46 apresentam as MEV's da superfície e da seção transversal das membranas, respectivamente.

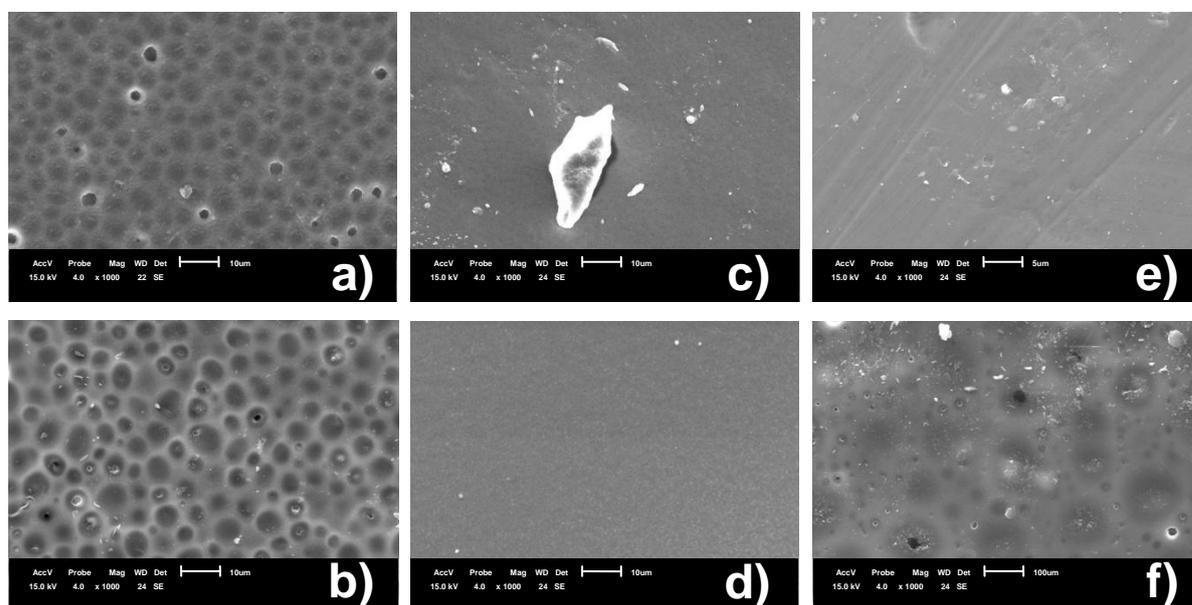


Figura 45 – Microscopias (MEV) das superfícies das membranas a) PSf 1min de evaporação (1000X), b) PSf 5min de evaporação (1000X), c) PSf/fibras 1min de evaporação (1000X), d) PSf/fibras 5min de evaporação (1000X), e) PSf/MCC 1min de evaporação (1000X), e f)PSf/MCC 5min de evaporação (1000X).

Nas imagens da superfície das membranas apenas pode-se concluir que em todos os casos, o aumento no tempo de evaporação do solvente altera a porosidade das membranas. Isso pode ser atribuído a velocidade de difusão da água para a solução polimérica, processo de formação da membrana. Sendo a água o não-solvente do polímero, e considerando a umidade relativa do ar, quando a solução é colocada em contato com o não-solvente, uma separação instantânea de fases ocorre. Neste caso, forma-se uma camada interfacial fina, com baixa concentração de polímero, mas suficiente para dificultar a transferência de massa entre as camadas de solução abaixo dela e o banho de coagulação. A separação que ocorre neste caso é do tipo líquido-líquido e a porosidade superficial é função da relação entre a taxa de saída do solvente e entrada de não-solvente. Portanto, quanto maior for a taxa de saída do solvente, mais concentrada a fase rica em polímero ficará no momento da precipitação, e

consequentemente menos porosa será a pele filtrante (camada superficial da membrana) (Lage, Habert & Nobrega, 1993). No caso deste trabalho, o contato com o ar úmido durante a evaporação do solvente iniciou a formação da membrana, porém com uma taxa de saída de solvente baixa. Isto explica as superfícies mais porosas das membranas evaporadas por 5 min (Figuras 2b, 2d e 2f).

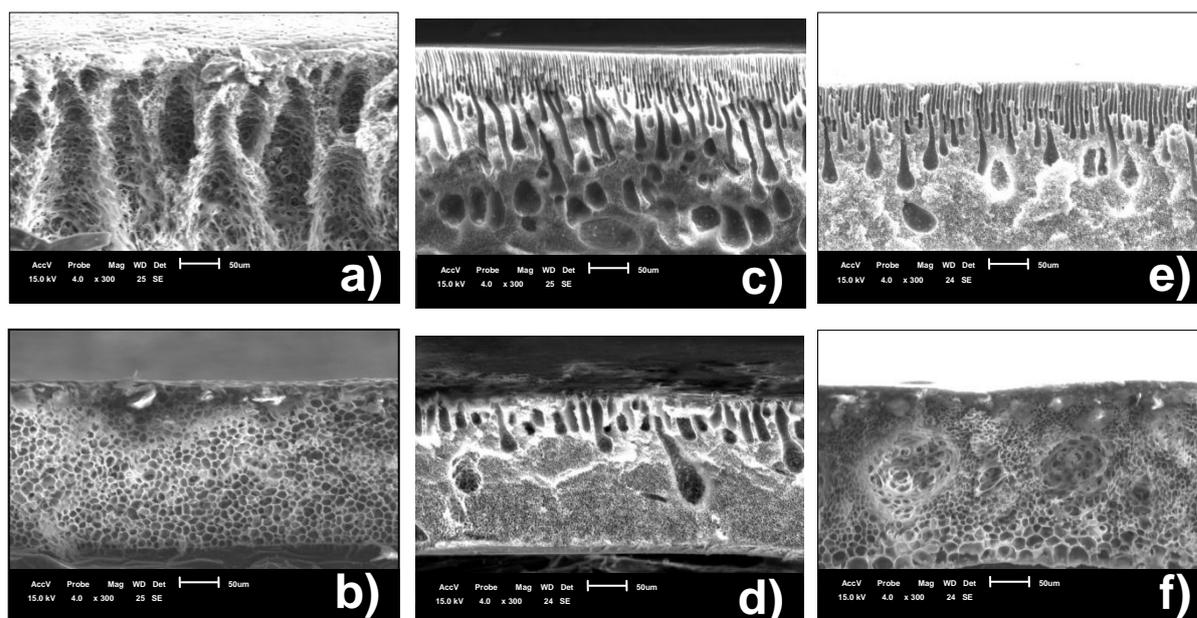


Figura 46 – Microscopias (MEV) da seção transversal das membranas a) PSf 1min de evaporação (300X), b) PSf 5min de evaporação (300X), c) PSf/fibras 1min de evaporação (300X), d) PSf/fibras 5min de evaporação (300X), e) PSf/MCC 1min de evaporação (300X), e f)PSf/MCC 5min de evaporação (300X).

Nas observações das seções transversais das membranas são notáveis as diferenças morfológicas formadas com diferentes tempos de evaporação e diferentes cargas de reforço.

A estrutura da subcamada da membrana é afetada pelo tipo de interface formada. Quanto mais densa for esta interface, mais difícil será a transferência de massa entre a solução polimérica e o banho de coagulação, tornando assim o processo mais lento. Para o caso de separação interfacial instantânea, a entrada de não-solvente é dificultada, devido à rápida precipitação da interface. A instabilidade iniciada na interface gerará núcleos na camada subsequente, os quais poderão crescer através da retirada de solvente da solução polimérica das camadas inferiores, que permanece estável por certo tempo. Esta transferência de solvente

para os núcleos continuará até o momento em que a entrada de não-solvente acarrete um aumento da viscosidade da fase rica em polímero impedindo a continuidade do processo. Membranas cujos núcleos tiveram tempo para se expandir são caracterizadas por uma estrutura composta por *macrovoids* (caso da membrana de PSf evaporada por 1 min – Figura 3a). Segundo Barzin & Sadatnia (2008) a formação de *macrovoids* também é atribuída à alta afinidade mútua entre solvente e não-solvente.

Nas membranas compósitas, evaporadas por 1 min (Figuras 46c e 46e), observam-se estruturas do tipo *finger-like*²⁰. Strathmann, Kock & Amar (1975) atribuem este tipo de estrutura à uma precipitação rápida da solução. Portanto, a separação de fases líquido-líquido foi aumentada e o processo de inversão de fases foi alterado pela presença das fibras e da MCC. Isto contribuiu para a formação das estruturas *finger-like* na estrutura porosa das membranas. A formação destas estruturas pode ocorrer devido a migração das fibras/MCC para o banho de coagulação para reduzir a energia interfacial entre a solução polimérica e o banho de coagulação. Após a imersão no banho de coagulação, ocorre a formação dos núcleos da fase pobre em polímero pela troca entre solvente e não-solvente. Um vez que os núcleos da fase pobre em polímero tem mais água que a solução polimérica, as fibras/MCC poderiam migrar da solução para os núcleos da fase pobre em polímero. Quando ocorreu a solidificação da solução, as fibras/MCC agregaram e permaneceram em alguns núcleos, o que acarretou na formação das diferentes estruturas observadas nas membranas compósitas. Esta migração das fibras/MCC pode deixar cavidades na matriz polimérica de PSf, o que poderia aumentar a porosidade da membrana e a interconexão das estruturas *finger-like*, promovendo um aumento na permeabilidade das membranas compósitas (Fan *et al.*, 2008).

Com o aumento no tempo de evaporação, há uma diminuição do processo de precipitação, o que explica a formação das estruturas *porous-sponge*²¹ nas membranas

²⁰ Do inglês: estrutura em forma de “dedos”.

²¹ Estrutura com predominância porosa.

evaporadas por 5 min (Figuras 46b e 46f). A membrana PSf/fibras de celulose evaporada por 5 min (Figura 46d) ainda apresenta estruturas *finger-like* em sua estrutura, porém com menos intensidade. Esta observação é um indicativo que a fibra altera o processo de inversão de fases significativamente diferente da MCC (Strathmann, Kock & Amar, 1975).

5.2.3 Retenção de proteínas

Os resultados obtidos com os testes de fluxo de permeado e retenção de proteína (albumina de ovo) para as membranas evaporadas por 1 min e 5 min, estão relacionados nas Tabelas 5 e 6. As soluções de albumina de ovo, com concentrações de 100 ppm, foram mantidas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e permeadas em sistema com pressão de 20 bar.

Tabela 5 – Taxas de rejeição de albumina de ovo das membranas (PSf e compósitas) evaporadas por 1 min

	PSf	PSf/fibra	PSf/MCC
Rejeição (%)	64,98	80,79	92,28
Fluxo ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	22,14	14,59	12,01

Tabela 6 – Taxas de rejeição de albumina de ovo das membranas (PSf e compósitas) evaporadas por 5 min

	PSf	PSf/fibra	PSf/MCC
Rejeição (%)	23,38	87,1	92,28
Fluxo ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	65,66	54,09	33,21

Conforme os resultados são importantes as contribuições que a morfologia, os diferentes reforços, e os diferentes tempos de evaporação forneceram para as propriedades das membranas. Portanto devem ser avaliados em suas particularidades.

Primeiramente observa-se que o aumento na rejeição da membrana provoca diminuição do fluxo de permeado, esperado, pois quanto maior o fluxo menor a rejeição, e vice-versa. Entretanto, fazendo-se uma observação nos valores de rejeição, é possível perceber o efeito significativo da MCC na membrana. Mesmo em diferentes tempos de

evaporação, que provocaram grandes diferenças nas morfologias das membranas, a membrana PSf/MCC manteve altas taxas de rejeição de albumina de ovo (45 kDa).

As membranas evaporadas por 1 min apresentaram fluxos menores, talvez por apresentarem superfícies menos porosas, comparadas as membranas evaporadas por 5 min. Com uma superfície menos porosa, é impossibilitada a passagem de moléculas pela membrana, o que inviabiliza um estudo do efeito das estruturas *finger-like* presentes nas membranas compósitas evaporadas por 1 min. Para a membrana PSf pura, naturalmente mais porosa, houve uma discordância com as membranas compósitas, pois o aumento no tempo de evaporação diminuiu a rejeição. Porém, pode-se observar que tanto a superfície quanto a seção transversal desta membrana apresentam morfologias diferentes, que devem ter contribuído para esta alteração no comportamento. Como a membrana PSf apresenta superfície mais porosa (visivelmente), a passagem de água é facilitada. Sabendo que *macrovoids* e a interconexão das estruturas *finger-like* promovem um aumento na permeabilidade das membranas (Fan *et al.*, 2008) (Barzin & Sadatnia, 2008), com o aumento no tempo de evaporação a ocorrência dos *macrovoids* não permaneceu, aumentando o fluxo e diminuindo a seletividade.

Outra consideração importante é que o aumento no tempo de evaporação do solvente antes do banho de inversão de fases contribuiu significativamente nas propriedades das membranas. As membranas compósitas evaporadas por 5 min mantiveram as altas taxas de rejeição, e ainda apresentaram maior fluxo de permeado. Neste sentido, pode-se concluir que as membranas foram favoravelmente reforçadas com materiais celulósicos, e que o tempo de evaporação contribuiu para que as membranas apresentassem um melhor desempenho.

Finalmente, a preparação de membranas compósitas de PSf neste trabalho promoveu melhorias nas propriedades do filme polimérico, onde estas membranas podem ser utilizadas

em processos industriais de ultrafiltração, com maior resistência (à pressão) e permeseletividade em relação às membranas de PSf puras.

A membrana PSf/MCC com tempo de evaporação do solvente de 5 min evidencia o grande resultado e relevância do trabalho. Onde a adição de MCC aumentou a seletividade a proteínas da polisulfona, e um maior tempo de evaporação do solvente melhorou o desempenho das membranas.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, membranas compósitas, reforçadas com material celulósico, foram preparadas pelo método de inversão de fases, a fim de avaliar o efeito do material de reforço e dos diferentes tempos de evaporação nas propriedades das membranas.

Primeiramente fibras de celulose de duas fontes naturais distintas (eucalipto e *Pinus taeda*) foram caracterizadas, pois provinham do processo industrial *kraft*. As análises de caracterização das fibras mostraram que para ambas as fontes um alto teor de celulose estava presente nas polpas originais, o que possibilitou a realização deste trabalho considerando apenas a celulose presente nas polpas. Com a caracterização das fibras de celulose, a hidrólise ácida destas fibras aumentou o índice de cristalinidade, produzindo celulose microcristalina. A hidrólise da celulose microcristalina foi realizada a fim de obter *whiskers* de celulose, e foi observada a formação de uma suspensão turva das duas fontes, um indicativo de que nanopartículas estão em suspensão no líquido. Entretanto, a dificuldade com a caracterização dos *whiskers* impossibilitou a utilização destes materiais como reforço em matrizes poliméricas.

A adição de fibras de celulose bem como a adição de celulose microcristalina reforçou favoravelmente as membranas, pois houve um significativo aumento na seletividade das membranas reforçadas, enquanto que as membranas não reforçadas apresentavam baixa seletividade às proteínas utilizadas nos testes de permeação. As análises de caracterização mostraram a boa homogeneidade das fibras e da celulose microcristalina na membrana, indicando que o tempo de agitação da solução polimérica foi suficiente para homogeneizar a membrana e promover uma boa dispersão destas na matriz polimérica.

As microscopias (MEV) das membranas mostraram a diferença na morfologia, que possivelmente ocorreu pela adição de diferentes reforços e pelos diferentes tempos de evaporação do solvente.

O tempo de evaporação do solvente diminuiu as estruturas *finger-like* nas membranas, o que melhorou o desempenho das membranas, visto que houve um aumento no fluxo de permeado mantendo os altos níveis de rejeição.

A obtenção da celulose microcristalina (MCC) e de uma suspensão turva, indicativo de *whiskers* de celulose, utilizando hidrólise ácida, com HCl, são considerados resultados positivos deste trabalho.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar hidrólise ácida em fibras de outras fontes de celulose, a fim de conhecer outras morfologias e determinar uma fonte natural indicada para obtenção de *whiskers* de celulose, e que fosse preferencialmente de material renovável;

Realizar hidrólise ácida com outros ácidos, ou com misturas de outros ácidos;

Avaliar a troca de solvente após a hidrólise ácida, a fim de determinar sua eficiência na não-aglomeração das nanopartículas em suspensão;

Preparar membranas de outros polímeros e reforçá-las com material nanocelulósico;

Avaliar o efeito de outros tempos de evaporação do solvente, maiores e intermediários aos utilizados neste trabalho, com objetivo de conhecer melhor seu efeito no desempenho das membranas;

Verificar o efeito da adição das MCC's, de eucalipto nas membranas de polisulfona;

Preparar membranas utilizando diferentes solventes (ou mistura de solventes), a fim de verificar seu efeito na morfologia e nas propriedades das membranas;

Utilizar diferentes não-solventes (ou misturas de não-solventes) no banho de coagulação, a fim de verificar seu efeito na morfologia e nas propriedades das membranas;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBAJO, M. O.; FROST, R. L. Infrared and ¹³C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 60, p. 449-453, 2004.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.

ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 142, p. 75-82, 1998.

ARTHANAREESWARAN, G.; MOHAN, D.; RAAJENTHIREN, M. Preparation, characterization and performance studies of ultrafiltration membranes with polymeric additive. **Journal of Membrane Science**, v. 350, n. 1-2, p. 130-138, 2010.

AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, v. 42, p. 1240-1253, 2009.

BARZIN, J.; SADATNIA, B. Correlation between macrovoid formation and the ternary phase diagram for polyethersulfone membranes prepared from two nearly similar solvents, **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 92-97, 2008.

BASSETTI, F. J. Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas. 2002. 192 f. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, out. 2002.

BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 1048-1054, 2005.

BONDENSON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 13, p. 171-180, 2006.

BOTVAY, A.; MATHE, A.; POPPL, L.; ROHONCZY, J.; KUBATOVICS, F. Preparation and characterization of brominated polyethersulfones. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 1-13, 1999.

BRACELPA, **Dados do setor**, abr. 2011. Disponível em: < <http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em: 11 maio 2011.

BRAUN, B.; DORGAN, J. R.; CHANDLER, J. P. Cellulosic nanowhiskers. Theory and application of light scattering from polydisperse spheroids in the Rayleigh-Gans-Debye regime. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1255-1263, 2008.

CAO, Y.; TAN, H. Effects of cellulase on the modification of cellulose. **Carbohydrate Research**, v. 337, p. 1291-1296, 2002.

CHAZEAU, L.; CAVAILLÉ, J. Y.; CANOVA, G.; DENDIEVEL, R.; BOUTHERIN, B. Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 11, p. 1797-1808, 1999.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration Handbook**. Pennsylvania: Technomic Publishing Co., 1986, 360p.

CORRÊA, A. C.; TEIXEIRA, E. M.; PESSAN, L. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, v. 17, p. 1183-1192, 2010.

COTTER, R. J. **Engineering Plastics: A Handbook of Polyarylethers**, Gordon and Breach, Londres, 1995.

DUFRESNE, A.; CAVAILLÉ, J. Y. Nanocomposite Materials of Thermoplastic Polymers reinforced by Polysaccharide. **Biopolymers**, v. 3, p. 39-54, 1999.

DUMAIS, J. J.; CHOLLI, A. L.; JELINSKI, L. W.; HEDRICK, J. L.; McGRATH, J. E. Molecular basis of the B-transition in poly(arylene ether sulfones). **Macromolecules**, v. 19, p. 1884-1889, 1986.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber Editora, 2006, 208 p.

EICHHORN, S. J.; BAILLIE, C. A.; ZAFEIROPOULOS, N.; MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P.; DUFRESNE, A.; ENTWISTLE, K. M.; HERRERA-FRANCO, P. J.; ESCAMILLA, G. C.; GROOM, L. H.; HUGHES, M.; HILL, C.; RIALS, T. G.; WILD, P. M. Review – Current international research into cellulosic fibres and composites. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 2107-2131, 2001.

EISEN, M.; SEMIAT, R.; VAINROT, N. Novel membranes for reverse osmosis, nanofiltration and ultrafiltration. **United States Patent**, 60/956,843, 2007.

FAN, Z.; WANG, Z.; SUN, N.; WANG, J.; WANG, S. Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers. **Journal of Membrane Science**, v. 320, p. 363-371, 2008.

FAVIER, V.; CHANZY, H.; CAVAILLÉ, Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. **Macromolecules**, v. 28, p. 6365-6367, 1995.

FLAQUÉ, C.; MONTSERRAT, S. Thermal degradation of cellulose and their vinylic copolymers by thermogravimetric analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 201-209, 1999.

FORMATION AND CHEMISTRY OF WOOD. **Chemical Composition of Wood – Hemicellulose**, 1998. Disponível em: <<http://ifbholz.ethz.ch/natureofwood/pc/ch/ch12.html>>. Acesso em: 05 maio 2011.

GEA FILTRATION. **Osmose Reversa, Nano, Ultra e Microfiltração**. Disponível em: <http://www.geafiltration.com/Portuguese/Tecnologia/Processos_Membranas_Filtracao.htm> Acesso em: 13 abr. 2011.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Langmuir-Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 388-397, 2007.

HELBERT, W.; CAVAILLÉ, J. Y.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: Processing and mechanical behavior. **Polymer Composites**, v. 17, n. 4, p. 604-611, 1996.

HIDDINK, J.; DE BOER, R.; NOOY, P. F. C. Effect of various pre-treatments on the ultrafiltration of sweet cheese whey at about 55°C. **Milchwissenschaft**, v. 36, n. 11, p. 657-663, 1981.

HUANG, M-R.; LI, X-G. Thermal degradation of cellulose and cellulose esters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, p. 293-304, 1998.

HUISMAN, I. H.; PRADANOS, P.; HERNÁNDEZ, A. The effect of protein-protein and protein-membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 179, p. 79-90, 2000.

IDRIS, A.; YET, L. K. The effect of different molecular weight PEG additives on cellulose acetate asymmetric dialysis membrane performance. **Journal of Membrane Science**, v. 280, p. 920-927, 2006.

INSTITUTO INOVAÇÃO, **Nanotecnologia**, set. 2005. Disponível em: <http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao_set05.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2011.

JAIN, R. K.; LAL, K.; BHATNAGAR, H. L. Thermal and spectroscopic studies on C-2, C-3 and C-6 substituted cellulose with different groups. **Thermochimica Acta**, v. 117, p. 187-199, 1987.

JANDURA, P.; RIEDL, B.; KOKTA, B. Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, p. 387-394, 2000.

JULIANO, L. N. Preparação, caracterização e utilização de membranas poliméricas no reuso de água da indústria têxtil. 2004. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

KIM, J-H; LEE, K-H. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion, **Journal of Membrane Science**, v. 138, p. 153-163, 1998.

KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; KRAMER, F.; HEßLER, N.; KOTH, D.; SULTANOVA, B. Nanocellulose materials – Different cellulose, different functionality. **Macromolecular Symposia**, v. 280, p. 60-71, 2009.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. Química da Madeira. **Manual Didático**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

LAGE, L. E. C.; HABERT, A. C.; NOBREGA, R. Fibras ocas de polietersulfona para ultrafiltração. In: **Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros**. São Paulo, 1993. p. 461-466.

LEE, D. N.; MERSON, L. Chemical treatments of cottage cheese whey to reduce fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Food Science**, v. 41, p. 778-786, 1976.

LJUNGBERG, N.; BONINI, C.; BORTOLUSSI, F.; BOISSON, C.; HEUX, L.; CAVAILLE, J. Y. New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: Effect of surface and dispersion characteristics. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 5, p. 2732-2739, 2005.

LOPES, C. N. Remoção de cor de efluentes têxteis através do processo de nanofiltração. 1999. 81 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

MARCHESSAULT, R. H.; MOREHEAD, F. F.; JOAN KOCH, M. Some hydrodynamic properties of neutral suspensions of cellulose crystallites as related to size and shape, **Journal of Colloid Science**, v. 16, p. 327-344, 1961.

MARX, D. E. Ativadores Oxidantes TAMLTM: **Agentes Branqueadores Verdes para a Indústria de Papel**, 1999. Disponível em: <<http://academic.scranton.edu/faculty/cannm1/inorganic/inorganicmoduleport.html>>. Acesso em: 05 maio 2011.

- MATTHIASSEN, E. The role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 16, p. 23-36, 1983.
- MAUBOIS, J. L. Ultrafiltration of whey. **Journal of Society of Dairy Technology**, v. 33, n. 2, p. 55-58, 1980.
- McDONOUGH, F. E.; MATTINGLY, W. A.; VESTAL, J. H. Protein concentrate from cheese whey by ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, v. 54, n. 10, p. 1406-1409, 1990.
- MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, p. 149-159, 2008.
- MURASE, T.; OHN, T.; KIMATA, K. Filtrate flux in crossflow microfiltration of dilute suspension forming a highly compressible fouling cake-layer. **Journal of Membrane Science**, v. 108, p. 121-128, 1995.
- NELSON, M. L.; O'CONNOR, R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 8, p. 1325-1341, 1964.
- NOBREGA, R.; GARCIA, M. E. F.; HABERT, A. C. Síntese e caracterização de membranas poliméricas para uso na desidratação de etanol por pervaporação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 18-26, 1991.
- NOORANI, S.; SIMONSEN, J.; ATRE, S. Nano-enabled microtechnology: polysulfone nanocomposites incorporating cellulose nanocrystals. **Cellulose**, v. 14, p. 577-584, 2007.
- NYSTRÖM, M.; KAIPIA, L.; LUQUE, S. Fouling and retention of nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 98, n. 3, p. 249-262, 1995.
- NYSTRÖM, M.; PIHLAJAMAKI, A.; EHSANI, N. Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and flux measurements. **Journal of Membrane Science**, v. 87, p. 245-256, 1994.
- OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, p. 1549-1558, 2010.
- POLETTI, P. Caracterização de membranas de poliamida 66 preparadas pelo método de inversão de fases. 2010. **Dissertação** (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 29 abr. 2010.
- QUA, E. H.; HORNSBY, P. R.; SHARMA, H. S. S.; LYONS, G.; McCALL, R. D. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol) nanocomposites made from cellulose nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 2238-2247, 2009.

RAMOS, L. A. Correlação entre propriedades físico-químicas de celuloses e sua solubilização e derivatização em LiCl/DMAc e DMSO/TBAF.3H₂O. 2005. **Tese** (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

REIS, R. V.; BRAKE, J.; CHARKOUDIAN, J.; BURNS, D. B.; ZYDNEY, A. L. High-performance tangential flow filtration using charged membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 159, p. 133-142, 1999.

RICQ, L.; NARÇON, S.; REGGIANI, J. C.; PAGETTI, J. Streaming potential and protein transmission ultrafiltration of single proteins and proteins in mixture: b-lactoglobulin and lysozyme. **Journal of Membrane Science**, v. 156, p. 81-96, 1999.

ROBESON, L. M.; FARNHAM, A. G.; McGRATH, J. E. Dynamic mechanical characteristics of polysulfone and other polyarylethers. In: MEIER, D. J., **Molecular Basis for Transitions and Relaxations**. Midland Macromolecular Institute Monographs, 1978, p. 405.

ROCHA, G. J. M.; SILVA, F. T.; ARAÚJO, G. T.; CURVELO, A. A. S. A Fast and Accurate Method for Cellulose and Polyoses by HPLC. In: **Fifth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components**, 1997, Curitiba. Fifth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components, 1997. v. 1, p. 3-8.

ROMERO, T. **Perspectivas da nanotecnologia no Brasil**, 27 jul. 2006. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010165060727>>. Acesso em: 22 fev. 2011.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83-92, 2010.

RUIZ, M.; CAVAILLÉ, J. Y.; DUFRESNE, A.; GRAILLAT, C.; GÉRARD, J-F. New waterborne epoxy coatings based on cellulose nanofillers. **Macromolecular Symposia**, v. 169, p. 211-222, 2001.

SAMIR, M. A. S. A., ALLOIN, F.; SANCHEZ, J-Y; KISSI, N. E.; DUFRESNE, A. Preparation of cellulose whiskers reinforced nanocomposites from an organic medium suspension. **Macromolecules**, v. 37, p. 1386-1393, 2004.

SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612-626, 2005.

SAMIR, M. A. S. A.; CHAZEAU, L.; ALLOIN, F.; CAVAILLE, J. Y.; DUFRESNE, A.; SANCHEZ, J. Y. POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 19, p. 3897-3903, 2005.

SANTOS, L. M. C.; NOBREGA, R.; HABERT, A. C. Desenvolvimento de membranas poliméricas microporosas. In: **Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros**. São Paulo, 1991. p. 218-221.

SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 933-942, 2001.

SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, v. 70, p. 34-52, 2009.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SIVAKUMAR, M.; MOHAN, D.; RANGARAJAN, R. Studies on cellulose acetate-polysulfone ultrafiltration membranes – II: Effect of additive concentration. **Journal of Membrane Science**, v. 268, p. 208-219, 2006.

STRATHMANN, H.; KOCK, K.; AMAR, P. The formation mechanism of asymmetric membranes. **Desalination**, v. 16, p. 179-203, 1975.

TARBOUSH, B. J. A.; RANA, D.; MATSUURA, T.; ARAFAT, H. A.; NARBAITZ, R. M. Preparation of thin-film-composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 166-175, 2008.

THÜRMER, M. B. Preparação e caracterização de membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) para uso em nanofiltração. 2010. 102 f. **Dissertação** (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 5 ago. 2010.

TRIVEDI, J. J.; DEVMURARI, C. V.; MOHAN, D. J.; SINGH, P.; RAO, A. P.; JOSHI, S. V.; GHOSH, P. K. Fouling resistant membranes in desalination and water recovery. **Desalination**, v. 183, p. 301-306, 2005.

van den BERG, O.; CAPADONA, J. R.; WEDER, C. Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 1353-1357, 2007.

VIET, D.; BECK-CANDANEDO, S.; GRAY, D. G. Dispersion of cellulose nanocrystals in polar organic solvents. **Cellulose**, v. 14, p. 109-113, 2007.

WIKIMEDIA COMMONS, **Polysulfone repeating unit.png**, 30 abr. 2006. Disponível em: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polysulfone_repeating_unit.png?uselang=fr>. Acesso em: 08 abr. 2011.

WIKIMEDIA COMMONS, **Polysulfone repeating unit.png**, 30 abr. 2006. Disponível em: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polysulfone_repeating_unit.png?uselang=fr>. Acesso em: 08 abr. 2011.

ZENG, J. An experimental study on tensile properties of cellulose nanocrystal reinforced epoxy nanocomposite material. 2009. 62 f. **Dissertação** (Master of Science) – Oregon State University, Corvallis – EUA, 17 jun. 2009.

ZENI, M.; RIVEROS, R.; SOUZA, J. F.; MELLO, K.; MEIRELES, C.; RODRIGUES, G. F. Morphologic analysis of porous polyamide 6,6 membranes prepared by phase inversion. **Desalination**, v. 221, p. 294-297, 2008.

ZHANG, L.; CHEN, G.; TANG, H.; CHENG, Q.; WANG, S. Preparation and characterization of composite membranes of polysulfone and microcrystalline cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 550-556, 2009.

ZHAO, Y. H.; ZHU, B. K.; MA, X. T.; XU, Y. Y. Porous membranes modified by hyperbranched polymers – I: Preparation and characterization of PVDF membrane using hyperbranched polyglycerol as additive. **Journal of Membrane Science**, v. 290, p. 222-229, 2007.