



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 ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS  
MATERIAIS

**OBTENÇÃO DE MICRO E NANOCELULOSE PARA PREPARAÇÃO DE  
MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMO BARREIRA SELETIVA**

DIANA FAVERO

Caxias do Sul

SET./2014

**Diana Favero**

**OBTENÇÃO DE MICRO E NANOCELULOSE PARA PREPARAÇÃO DE  
MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMO BARREIRA SELETIVA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais com a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mára Zeni Andrade e a co-orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Coulon Grisa.

Caxias do Sul – 2014

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

F273o Favero, Diana, 1986-

Obtenção de micro e nanocelulose para preparação de membranas poliméricas como barreira seletiva / Diana Favero. - 2014.

95 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.

Orientadora: Profa. Dra. Mára Zeni Andrade ; Coorientadora: Profa. Dra. Ana Maria Coulon Grisa.

1. Filtração por membranas. 2. Hidrólise. 3. Ácido sulfúrico. 4. Ácido clorídrico. 5. Celulose. I. Título.

CDU 2.ed.: 66.081.6

Índice para o catálogo sistemático:

1. Filtração por membranas	66.081.6
2. Hidrólise	66.094.941
3. Ácido sulfúrico	661.25
4. Ácido clorídrico	543.216.131
5. Celulose	661.728.7

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Nicole Tirello Acquolini – CRB 10/2297

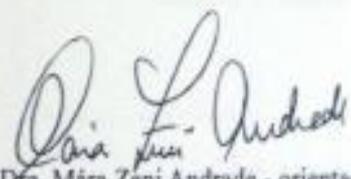
"Obtenção de micro e nanocelulose para preparação de membranas poliméricas como barreira seletiva".

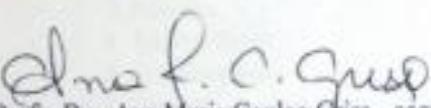
**Diana Favero**

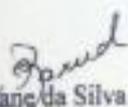
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento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

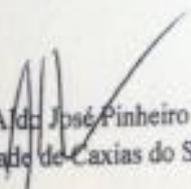
Caxias do Sul, 11 de setembro de 2014.

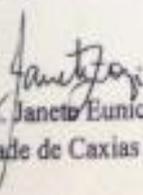
Banca Examinadora:

  
Profa. Dra. Maira Zeni Andrade - orientadora  
Universidade de Caxias do Sul

  
Profa. Dra. Ana Maria Coulon Grisa - coorientadora  
Universidade de Caxias do Sul

  
Prof. Dr. Hermene da Silva Barud  
Universidade Estadual Paulista

  
Prof. Dr. Aldo José Pinheiro Dillon  
Universidade de Caxias do Sul

  
Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi  
Universidade de Caxias do Sul

*“Não é na ciência que está a felicidade, mas na aquisição da ciência”.*

*(Edgar Allan Poe)*

## AGRADECIMENTOS

À Deus por todos os obstáculos superados nesta conquista.

Aos meus pais (Pedro e Solange), por todos estes anos de dedicação, pelo amor e educação, que tanto contribuíram para a formação de meu caráter.

A meu marido Rafael, por sempre ter valorizado e estimulado meus estudos, assim como pela ajuda e carinho. Ainda pela compreensão e paciência, como uma mestranda algumas vezes ausente.

A meus irmãos (Tiago, Diego e Angélica) mesmo que indiretamente me incentivaram.

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Mara Zeni as palavras de sabedora, a bolsa Fapergs que me concedeu e me encaminhou para o mercado de trabalho. Obrigado pela confiança, amizade e ajuda, nesta breve e intensa trajetória.

A Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ana Grisa pela compreensão, ajuda, incentivo e amizade. Obrigado por tudo durante estes meses que passamos juntas!

Aos bolsistas (Mikaela, Aline, Kelvin), em especial Mikaela e Aline que me acompanharam desde o início do mestrado, obrigado por sua dedicação e ajuda.

A todos os colegas de laboratório LPQM, pelo convívio, paciência, boa vontade e todo apoio que me foi concedido.

Ao Dr. Hernane da Silva Barud, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Janete De Zorzi e Prof. Dr. Aldo Dillon, pela participação na banca examinadora.

Aqui fica minha sincera gratidão!

### **Trabalhos apresentados**

XXI Encontro de Jovens Pesquisadores - III Mostra acadêmica de Inovação e Tecnologia

Caxias do Sul, RS, Brasil. 16 a 19 de setembro de 2013.

Título1: Obtenção de microcelulose a partir da hidrólise ácida.

Título2: Preparação e caracterização de membranas de celulose.

12º CBPOL - Congresso Brasileiro de Polímeros

Florianópolis, SC, Brasil. 22 a 26 de setembro de 2013.

Título: Caracterização de membranas de polissulfona e celulose bacteriana preparadas pelo método de inversão de fases.

37ª SBQ - Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Natal, RN, Brasil 26 a 29 de maio de 2014.

Título: Preparação e caracterização de biofilmes de fécula de mandioca com celulose microcristalina (MCC) de eucalipto

CITEM 2014 - IV<sup>th</sup> Ibero-American Conference on Membrane Science and Technology.  
Santander, Spain, 25-28 May 2014.

Título: Preparação e caracterização de membranas de polisulfona (PSf) com Microcelulose (MCC) de eucalipto.

XXI Encontro de Jovens Pesquisadores - III Mostra acadêmica de Inovação e Tecnologia

Caxias do Sul, RS, Brasil. 16 a 19 de setembro de 2014.

Título1: Obtenção de microcelulose a partir da hidrólise ácida.

Título2: Preparação e caracterização de membranas de celulose.

Trabalho submetido: Preparação e caracterização de membranas compósitas de polissulfona com celulose bacteriana (PSf/CB) e microcelulose (PSf/MCC) -Diana Favero, Aline Zanol, Ana Maria Coulon Grisa, Mara Zeni, Revista Ibero Americana de Polímeros-Espanha, em 25/07/2014.

## Sumário

<b>RESUMO</b>	<b>16</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>18</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>21</b>
2.1 Objetivo Geral	21
2.2 Objetivos Específicos	21
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>22</b>
3.1 Membranas nanocompósitas	22
3.2 A madeira	25
3.2.1 Celulose	27
3.3 Celulose Nanocristalina (CNC)	30
3.3.1 Hidrólise ácida da celulose	33
3.4 Membranas poliméricas	36
3.4.1 Transporte de espécie química da membrana polimérica	37
3.4.2 Processo de Inversão de fases (IF)	39
3.5 Morfologia das membranas	40
3.5.1 Parâmetros que afetam a morfologia e propriedades de transporte das membranas	42
3.6 Polissulfona PSf	43
3.6.1 Modificações nas membranas de polissulfona	44
3.7 Caracterização de Membranas	45
3.7.1 Microscopia eletrônica	46
3.7.2 Permeabilidade	46
3.7.3 Modo de separação da membrana (PSM) por filtração tangencial ou convencional	47
3.7.4 Retenção	48
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>50</b>
4.1 Materiais	50
4.2 Métodos	50

4.2.1	Preparação de microcristais e nanocristais de celulose (MCC e CNC)	50
4.2.2	Caracterização do resíduo da polpa <i>kraft Eucalyptus</i> hidrolisada com HCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	52
4.2.3	Caracterização da suspensão de CNC hidrolisados com HCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53
4.2.4	Preparação das membranas de PSf e PSf/MCC	54
4.2.5	Preparação das membranas com a adição de nanocelulose (CNC)	54
4.2.6	Caracterização das membranas poliméricas com MCC e CNC	55
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>60</b>
5.1	Caracterização da polpa <i>kraft Eucalyptus ssp</i> e da microcelulose (MCC) hidrolisados com HCl e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60
5.2	Caracterização da celulose nanocristalina (CNC)	66
5.2.1	Isolamento da CNC	66
5.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das suspensões de CNC	67
5.3	Caracterização das membranas poliméricas	69
5.3.1	Determinação da massa de CNC na membrana polimérica	69
5.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	70
5.3.3	Compactação das membranas	74
5.3.4	Fluxo de permeado	76
5.3.5	Retenção de proteínas	78
5.3.6	Ângulo de Contato ( $\theta$ )	79
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>82</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>84</b>
<b>8</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>85</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Floresta para extração da polpa . . . . .	25
<b>Figura 2</b> - Estrutura da D-glucose. . . . .	27
<b>Figura 3</b> - Estrutura molecular do polímero natural celulose e da sua unidade monomérica celobiose. . . . .	27
<b>Figura 4</b> - Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares . . . . .	28
<b>Figura 5</b> - Regiões cristalinas e amorfas que compõem a estrutura das microfibrilas da celulose. . . . .	29
<b>Figura 6</b> - Imagens de microscopia de transmissão eletrônica obtidas para CNC preparados a partir de diferentes fontes de celulose . . . . .	31
<b>Figura 7</b> - Mecanismo de hidrólise ácida da celulose catalisada. . . . .	33
<b>Figura 8</b> - Regiões amorfas da celulose em comparação com os domínios cristalinos. . . . .	34
<b>Figura 9</b> - Medidas de seletividade em processos de separação por membranas . . . . .	38
<b>Figura 10</b> - Representação esquemática do método de inversão de fase pela técnica de imersão-precipitação e da transferência de massa entre a solução polimérica e o banho precipitante (JS – fluxo de solvente e JNS – fluxo de não-solvente). . . . .	40
<b>Figura 11</b> - Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas. . . . .	41
<b>Figura 12</b> - Fórmula estrutural da polisulfona (PSf). . . . .	44
<b>Figura 13</b> - Modelo esquemático da forma de separação por membranas (PSM), a) filtração convencional e b) filtração tangencial. . . . .	48

<b>Figura 14</b> - Hidrólise ácida da polpa <i>kraft Eucalyptus</i> a) sob agitação b) sistema de refluxo.....	51
<b>Figura 15-</b> Resíduo da polpa <i>kraft Eucalyptus</i> , a MCC obtida do através do processo de centrifugação das soluções. ....	51
<b>Figura 16-</b> Resíduo da polpa <i>kraft Eucalyptus</i> (MCC) após processo de centrifugação.	52
<b>Figura 17-</b> Etapas e condições utilizadas no preparo das membranas de PSf e PSf/MCC em processo de inversão de fases. ....	54
<b>Figura 18</b> - Etapas e condições utilizadas no preparo das membranas de PSf/CNC em processo de inversão de fases. ....	55
<b>Figura 19</b> – Cella de aço inox de ultrafiltração para fluxo tangencial.....	56
<b>Figura 20</b> – Sistema de filtração utilizado nas medidas de fluxo e retenção de proteínas com membranas de PSf, PSf/MCC e PSf/CNC.....	58
<b>Figura 21</b> - Gota depositada sobre uma superfície sólida. Sendo $\sigma_{sv}$ , $\sigma_{lv}$ e $\sigma_{ls}$ são as tensões resultantes da interação entre os três meios sólido, líquido e vapor.....	59
<b>Figura- 22</b> Difratomogramas da polpa <i>kraft Eucalyptus</i> , da MCC (hidrólise com HCl) e	60
Figura 23- Termogramas por TGA e DTG da polpa <i>kraft Eucalyptus</i> , da MCC HCl e MCC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	62
<b>Figura 24</b> - Análises de FTIR polpa <i>kraft Eucalyptus</i> , da MCC (HCl) e MCC (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	63
<b>Figura 25</b> – Micrografias (MEV) da MCC a) em sistema de refluxo hidrólise com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> b) em sistema de refluxo hidrólise com HCl c) agitação magnética com HCl e d) agitação magnética com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	65
<b>Figura 26</b> - Imagens das suspensões de CNC obtida por processo de hidrólise ácida a) sob agitação com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> b) sob agitação com HCl c) sob agitação em sistema de refluxo com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> d) sob agitação em sistema de refluxo com HCl. ....	67

- Figura 27** - Micrografias (MET) da CNC a partir de suspensões aquosas a) a partir da hidrólise com  $H_2SO_4$  b) a partir da hidrólise com  $HCl$  c) a partir da hidrólise em sistema de refluxo com  $HCl$  d) a partir da hidrólise em sistema de refluxo com  $H_2SO_4$ . ..... 68
- Figura 28** - Micrografias (MEV) da seção transversal da membrana de PSf a) (x5000) b) (x500) c) (x5000) e d) (x500). ..... 71
- Figura 29** – Micrografia (MEV) da seção transversal das membranas de PSf com 0,2% de MCC – a) membrana com MCC  $H_2SO_4$ , b) membrana com MCC ( $HCl$ ), c) membrana com MCC  $H_2SO_4$ , d) membrana com MCC ( $HCl$ ), e) membrana com MCC  $H_2SO_4$  f) membrana com MCC ( $HCl$ ) ..... 72
- Figura 30** – Micrografia MEV da seção transversal das membranas de PSf com CNC  $HCl$  (1,25%) – a) (x1000), b) (x5000), c) (x500), d) (x1500); micrografias da seção transversal das membranas com CNC  $H_2SO_4$  (1,5%) e) (x1000) f) (x1500), f) (x1500) g) (x500) h) (x1500). ..... 73
- Figura 31**- Comportamento do fluxo de permeado de água durante a compactação com membranas de PSf, PSf/MCC e PSf/CNC. .... 75
- Figura 32** - Fluxo de permeado em função da pressão das membranas de PSf (a,b), PSf/MCC ( $HCl$ ), PSf/MCC ( $H_2SO_4$ ) (a) e PSf/CNC ( $HCl$ ), PSf/CNC ( $H_2SO_4$ ) (b).. 77
- Figura 33** - Densidade eletrônica do  $CO_2$  (a) e da  $H_2O$  (b). Áreas em laranja são regiões com carga líquida negativa e as em azul são regiões de carga líquida positiva. .... 80

## LISTAS DE SIGLAS, TERMOS E ABREVIÇÕES

<b>%RP</b>	Retenção de proteína
<b>â</b>	Fator de enriquecimento
<b>BSA</b>	Albumina sérica bovino
<b>C</b>	Carbono
<b>CA</b>	Acetato de celulose
<b>Cl</b>	Cloro
<b>CMC</b>	Carboximetilcelulose
<b>CNC</b>	Celulose nanocristalina
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>DMAc</b>	Dimetilformamida
<b>DRX</b>	Difração de raio x
<b>DSC</b>	Calorimetria exploratória diferencial
<b>ED</b>	Eletrodialise
<b>EDI</b>	Eletro-deionização
<b>FC</b>	Fator de compactação
<b>FTIR</b>	Espectrometria de infravermelho
<b>GP</b>	Grau de polimerização
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Água
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Ácido sulfúrico
<b>HCl</b>	Ácido clorídrico
<b>Ic</b>	Índice de cristalinidade
<b>IF</b>	Inversão de fases
<b>JNS</b>	Fluxo de não-solvente
<b>JS</b>	Fluxo de solvente
<b>Jw</b>	Fluxo de água permeada
<b>L/D</b>	Razão de aspecto
<b>Kbr</b>	Brometo de potássio
<b>MCC</b>	Celulose microcristalina
<b>MET</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>MF</b>	Microfiltração
<b>NF</b>	Nanofiltração
<b>NMP</b>	N-metil-2-pirrolidona
<b>O</b>	Oxigênio
<b>OR</b>	Osmose reversa
<b>PCL</b>	Policaprolactona
<b>PDDA</b>	Cloreto de Poli (dialildimetilamônio)
<b>PEG</b>	Poli(etileno glicol)
<b>PLA</b>	Poli(ácido láctico)
<b>PSf</b>	Polisulfona
<b>PSM</b>	Processos de separação por membranas
<b>PVDF</b>	Fluoreto de polivinilideno

<b>PVP</b>	Poli(vinil pirrolidona)
<b>R</b>	Retenção
<b>TEM</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>TGA</b>	Termogravimetria
<b>TPS</b>	Amido termoplástico
<b>UF</b>	Ultra-filtração
<b><math>\alpha_{A,B}</math></b>	Fator de separação
<b><math>\theta</math></b>	Ângulo de contato
<b><math>\sigma_l</math></b>	Tensão resultante entre o meio líquido
<b><math>\sigma_v</math></b>	Tensão resultante entre o meio vapor
<b><math>\sigma_s</math></b>	Tensão resultante entre o meio sólido

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Métodos de processamento, principais objetivos envolvendo nanocompósitos de biopolímeros preparados com CNC não modificados e modificados. .....	24
<b>Tabela 2</b> - Composição da polpa <i>kraft Eucalyptus ssp</i> .....	26
<b>Tabela 3</b> - Dimensões médias da CNC originados de diferentes matérias-primas.....	32
<b>Tabela 4</b> - Classificação dos processos de separação por membranas quanto a força motriz.....	37
<b>Tabela 5</b> - Parâmetro das proteínas utilizadas em ensaios de ultrafiltração .....	48
<b>Tabela 6</b> - Índices de cristalinidade (%) das MCC.....	61
<b>Tabela 7</b> – Dados obtidos das curvas termogravimétricas. ....	63
<b>Tabela 8</b> – Determinação da (%) de massa de CNC em 1mL de suspensão (água/CNC) .....	70
<b>Tabela 9</b> - Valores de fluxo de permeado de água destilada e fator de compactação das membranas de PSf. ....	76
<b>Tabela 10</b> - Parâmetro de caracterização das propriedades de transporte (fluxo de permeação da água destilada) das membranas de PSf , PSf/MCC (HCl), PSf/MCC (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), PSf/CNC (HCl) e PSf/CNC (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	77
<b>Tabela 11</b> - Taxas de rejeição das proteínas albumina bovina, tripsina e albumina de ovo das membranas de PSf , PSf/MCC (HCl), PSf/MCC (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), PSf/CNC (HCl) e PSf/CNC (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	78
<b>Tabela 12</b> - Medidas do ângulo de contato ( $\theta$ ) e o desvio padrão das membranas, com água destilada. ....	80

## RESUMO

O uso de membranas poliméricas vem sendo extensivamente estudado para operações de separação. O estudo de materiais e metodologias para desenvolvimento de tais membranas para redução de custos e melhora em propriedades, faz-se necessário frente a este cenário.

No processo de preparação de membranas, materiais orgânicos, tais como polímeros, elastômeros, são empregados com a possibilidade de incorporação de materiais de reforço e para modificar as características de forma a favorecer determinados processos. Estas membranas são chamadas compósitas, obtidas pela dispersão física de um componente na matriz polimérica, sendo que as dimensões da fase dispersa variam da escala micrométrica a nanométrica e a interface entre as fases deve ser bem definida.

As fibras naturais tem destaque como materiais de reforço, devido sua natureza renovável e sua vasta fonte de matéria-prima, além de apresentarem boas propriedades mecânicas e baixo custo. A celulose presente na parede celular de plantas pode ser purificada, isolada e incorporada a membranas atuando como agente de reforço. As técnicas de hidrólise são metodologias empregadas para isolar cristais de celulose, que utilizam diferentes ácidos, resultando em diferentes materiais.

Neste trabalho foi empregada celulose <sup>1</sup>*kraft* de *Eucalyptus ssp* seguindo duas metodologias para isolamento de micro (MCC) e nanocristais celulósicos (CNC) utilizando ácido clorídrico e ácido sulfúrico (HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A incorporação destes materiais em membranas de polissulfona (PSf) foi avaliada por fluxo de permeado, rejeição de proteínas, ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. As nanoceluloses apresentaram diâmetro, comprimento definidos e razão de aspecto favorável a incorporação em membranas poliméricas. A solução de nanocelulose obtida pela hidrólise com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pode ser considerada mais estável, pois apresentou menos aglomerações.

A adição de microcelulose e nanocristais de celulose às membranas de polisulfona (PSf) se mostrou satisfatória para a preparação das membranas poliméricas.

---

<sup>1</sup> Processo industrial de purificação e branqueamento das polpas de celulose.

Ocorreu aumento na rejeição das proteínas submetidas, da seletividade e da hidrofília para as membranas reforçadas, principalmente com nanocelulose obtida por hidrólise com HCl.

## ABSTRACT

The use of polymeric membranes has been extensively studied for separation processes. The study of materials and methodologies for development of such membranes for cost reduction and improvement in their properties are necessary to face this scenario. In the preparation of membranes, organic materials such as polymers and elastomers are employed with the possibility of incorporation of reinforcement materials and to modify the characteristics to favor certain processes. These membranes are called composite, they are obtained by dispersing a physical component in the polymer matrix, where the size of the dispersed phase varies from micrometer to nanometer scale and the interface between the phases must be well defined.

Natural fibers has highlighted as a reinforcing material due to their renewable nature and vast source of raw materials, in addition having good mechanical properties and low cost. The plant cell wall cellulose can be purified, isolated and incorporated into membranes acting as reinforcing agent. The hydrolysis techniques are employed methodologies for isolating crystals of cellulose, using different acids resulting in different properties. In this work we used Kraft pulp from Eucalyptus ssp following two methods for isolation (acids  $HCl$  and  $H_2SO_4$ ) of micro (MCC) and nanocrystals (NCC) of cellulose.

Incorporating these materials into membranes of polysulfone (PSf) were evaluated for permeate flux, rejection protein, contact angle and scanning and transmission electron microscopy. Nanocelulose presented diameter and length defined and favorable aspect ratio for incorporation into polymeric membranes. The solution obtained after hydrolysis with  $H_2SO_4$  can be consider more stable as it presented less agglomerations. The addition of microcellulose and cellulose nanocrystals to membranes proved satisfactory for the preparation of polymeric membranes. There was an increase in rejection of the proteins, selectivity and hydrophilicity for the reinforced membranes, especially with nanocelulose obtained by hydrolysis with  $H_2SO_4$ .

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de membranas vem crescendo de forma significativa em todo o mundo, inclusive no Brasil, portanto, trata-se de uma tendência que vem se firmando ao longo dos anos. As membranas apresentam aplicações nas mais diferentes áreas, como nos setores petroquímico, médico, biotecnológico, químico, alimentício, entre outros e contribuem na solução de alguns dos problemas mundiais, como energéticos, tratamento de efluentes industriais, etc. Devido à busca pelo desenvolvimento sustentável, é necessário pensar em materiais que atuem como reforço para estas membranas contribuindo com o aumento de suas propriedades mecânicas e de seletividade, desta forma polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis tem se destacado por substituírem polímeros derivados do petróleo e apresentar baixo custo podendo ser utilizadas em combinação com outros materiais dando origem à compósitos poliméricos.

Neste sentido, a celulose se constitui em uma matéria-prima atraente devido a sua abundância na natureza que segundo dados da Bracelpa (2014), uma das principais fontes de celulose é o eucalipto. A celulose trata-se de um polímero caracterizado por regiões cristalinas entrecortadas por zonas amorfas (Bondenson *et.al*, 2006) e uma de suas principais características é sua estrutura nanofibrilar. O interesse por nanomateriais não se deve apenas à melhoria das propriedades de desempenho de matrizes poliméricas, mas também vislumbra o desenvolvimento de novos produtos utilizando-os como materiais de reforço. As metodologias de obtenção de nanomateriais celulósicos tem procurado aproveitar as estruturas fibrosas e cristalinas já presentes na fibra natural para o isolamento da nanocelulose (CNC) (Bondenson *et.al*, 2006), cuja obtenção depende das condições experimentais do processo utilizado. A composição destes materiais, como a quantidade de lignina e hemicelulose, varia de acordo com a fonte natural utilizada (Oskman *et.al*, 2011).

Além das excelentes propriedades mecânicas apresentadas pela celulose nanocristalina (CNC) em relação a outras nanopartículas, a vantagem de apresentarem elevada superfície específica por massa de material as tornam altamente atrativas (Dufresne 2003, Dufresne, 2002).

A polisulfona (PSf) é um polímero amplamente utilizado na produção de membranas. As membranas de PSf preparadas pelo processo de inversão de fases, são utilizadas no processo de filtração, por apresentarem estabilidade térmica, química e resistência mecânica. Noorani, Simonsen & Atre (2007) prepararam filmes em solução de polisulfona (PSf), em N-metil-2- pirrolidona (NMP) e celulose nanocristalina (CNC), com o processo de inversão de fases, para a formação da membrana polimérica para uso no campo da ultrafiltração. A interação entre a matriz do polímero e a CNC indica afinidade entre os mesmos.

A motivação para realização deste trabalho é a constante valorização da tecnologia de membranas, como exemplo, a possibilidade de reuso da água no processo industrial podendo ser efetuada através da utilização de membranas de separação com tamanho de poro micro e nanométrico, seja no processo de osmose inversa, ultrafiltração ou microfiltração. Este processo é de relevante importância quando consideradas as perspectivas futuras de escassez e elevação dos custos para captação de água e legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes.

Neste sentido tem-se como objetivo, preparar e obter celulose com diferentes escalas de cristalinidade: microcristalina (MCC) e nanocristalina (CNC), a partir da polpa *Kraft Eucalyptus* para aplicação em membranas poliméricas compósitas de PSf, preparadas pelo método de inversão de fases. O diferencial quanto à obtenção de MCC e CNC, é que acontece a partir da hidrólise ácida, por somente uma etapa onde o resíduo sólido foi obtido é MCC e a suspensão CNC. Após adicionadas a MCC e CNC às membranas poliméricas foram avaliadas, afim de verificar sua eficiência em processos de micro e ultrafiltração.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Preparar e obter celulose com diferentes escalas de cristalinidade microcristalina (MCC) e nanocristalina (CNC) a partir da polpa *Kraft Eucalyptus ssp* para aplicação em membranas poliméricas compósitas de polisulfona (PSf), preparadas pelo método de inversão de fases.

### 2.2 Objetivos Específicos

Avaliar a influência de diferentes ácidos como ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e ácido clorídrico ( $HCl$ ), na hidrólise da polpa *kraft Eucalyptus*.

Identificar as diferenças nas técnicas por agitação magnética e por agitação magnética por meio de refluxo através do processo de hidrólise ácida da polpa *kraft eucalyptus* ;

Preparar membranas de polisulfona (PSf) com MCC e CNC pelo método de inversão de fases;

Avaliar os efeitos da adição de MCC e CNC nas membranas poliméricas, através das propriedades químicas, térmicas e de barreira.

### 3 Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Membranas nanocompósitas

Membranas compósitas são materiais obtidos pela dispersão física de um componente (fase dispersa) em outro componente denominado matriz. A dimensão da fase dispersa pode variar de escala micrométrica a nanométrica e a interface entre as fases deve ser bem definida.

As propriedades finais dos compósitos podem apresentar uma melhor interação entre polímero, solvente e fibra, propiciando a obtenção de um material com propriedades distintas dos componentes isolados. Na década de 40, materiais reforçados com fibra de vidro alcançaram o status de *commodity* devido ao seu baixo custo e larga aplicabilidade.

O interesse por materiais biodegradáveis baseia-se em sua natureza renovável e sua vasta fonte de matéria prima. As fibras naturais apresentam boas propriedades mecânicas, incorporam o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) atmosférico durante seu crescimento e não apresentam toxicidade e possuem baixo custo. As fibras podem ser obtidas a partir de resíduos industriais, como os da produção de bagaço da cana de açúcar (Oksman *et al.*, 2011), tecidos (Karaduman *et.al*, 2011), papel (de Rosa *et al.*, 2011) e cascas de frutas (Ibrahim *et al.*, 2010; Macedo *et al.*, 2010). As fibras naturais têm encontrado aplicações únicas no desenvolvimento de materiais nanocompósitos. Inseridos neste contexto, nos últimos quinze anos a nanocelulose (CNC) e a microcelulose (MCC), tem sido estudada intensamente como agente de reforço para membranas poliméricas (Beck-Candanedo *et.al*, 2005). Isto se deve a ocorrência de fragmentos micro e nanométricos de celulose, de elevada resistência mecânica, na construção hierárquica das fibras vegetais (Santos, 2012; Cao, 2002), e há relatos de uso de algodão ou papel no reforço de resinas fenólicas desde o início do século XX (John *et.al*, 2008).

Nanocompósitos carregados com cargas de CNC e MCC, usualmente entre 0,2 e 10%, que tenham uma boa dispersão e uma interface estável (boa adesão) entre a matriz polimérica e as micro ou nanocargas, podem exibir uma melhoria acentuada das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, e também é possível obter materiais mais leves e mais facilmente recicláveis em comparação aos polímeros puros ou

materiais compósitos convencionais (Grunert *et.al*, 2002; Paul *et.al*, 2008; Paul *et.al*, 2000).

Na obtenção de membranas poliméricas, a técnica de evaporação por solvente (*casting*) é normalmente a mais empregada, sendo importante a compatibilização do meio de dispersão com o polímero que será empregado na confecção da matriz. A água é o meio de dispersão mais usual, entretanto seu uso fica restrito às matrizes com polímeros hidrossolúveis. Sendo assim, a CNC possui elevada concentração de grupos hidroxilas e a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre esses grupos produzem uma tendência à aglomeração e ao envelhecimento (Wang *et.al*, 2007). Por isso, a CNC, geralmente obtida por hidrólise ácida, costuma ser mantida em suspensão aquosa após o seu isolamento, visando reduzir a interação entre os grupos hidroxilas (Habibi *et.al*, 2010).

A adição da CNC à matriz polimérica tem como objetivo melhorar as transferências de propriedades da carga para matriz. Morandi *et al.*, 2009 adicionou CNC com poliestireno por meio de polimerização *in situ* e utilizaram os materiais como adsorvente de 1,2,4-triclorobenzeno. Devido à maior hidrofobicidade das nanoestruturas, a capacidade de adsorção foi aproximadamente 75% maior em comparação com a CNC não funcionalizadas. A CNC quando incorporada a matrizes poliméricas tem a finalidade de melhorar as propriedades dessas matrizes, especialmente sua resistência mecânica.

A Tabela 1 apresenta o método de processamento e o objetivo envolvendo nanocompósitos, preparados com e sem a CNC.

A adição de CNC é utilizada na preparação de bionanocompósitos. Lu *et al.*, 2006, incorporaram CNC obtidos de rami em amido plasticizado com glicerol e obtiveram ótimos resultados em testes mecânicos. Flauzino Neto *et.al*, 2012, extraíram a CNC de um resíduo da indústria agrícola, a casca de soja, e utilizaram como carga de reforço em matriz de carboximetilcelulose (CMC), obtendo significativa melhora nas propriedades mecânicas do nanocompósito produzido. Lin *et.al*, 2009 adicionaram CNC com policaprolactona (PCL) com o auxílio de radiação micro-ondas e os utilizaram como reforço de Poli(ácido lático) (PLA) verificando uma sensível melhora nas propriedades mecânicas do polímero.

**Tabela 1** - Métodos de processamento, principais objetivos envolvendo nanocompósitos de biopolímeros preparados com CNC não modificados e modificados.

Biopolímero	Processamento	Objetivo	Modificação	Referência
Poli(ácido láctico)	Extrusão	Avaliar propriedades mecânicas	não	(Oksman <i>et.al</i> , 2006)
Poli(ácido láctico)	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades térmicas	<i>t</i> -butanol e surfactante	(Pettersson <i>et.al</i> ,2007)
Poli(ácido láctico)	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades térmicas	Poli(caprolactona)	(Lin <i>et.al</i> , 2009)
Poli(hidroxi octanoato)	<i>Casting</i> e liofilização	Avaliar propriedades mecânicas	não	(Dubief <i>et.al</i> , 1999)
Poli (hidroxibutirato)	Casting e extrusão	Avaliar propriedades mecânicas e térmicas	não	(Ten <i>et.al</i> , 2010)
Carboximetilcelulose	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas	não	(Flauzino, 2012)
Quitosana	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas	não	(Li <i>et.al</i> , 2009)
Proteína de soja	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas e térmicas	não	(Wang <i>et.al</i> , 2006)
Amido	<i>Casting</i>	Avaliar propriedades mecânicas	não	(Angles e Dufresne, 2000; Angles e Dufresne, 2001)
Amido	<i>Casting</i>	Avaliar morfologia, propriedades mecânicas, térmicas e sensibilidade à água.	não	(Cao <i>et.al</i> , 2008)

Devido à alta cristalinidade associada às fortes interações intramoleculares apresentada pelas nanocargas de celulose, a difusão de moléculas por entre estes materiais celulósicos é limitada. Por essa razão, esses materiais nanocompósitos vêm sendo também considerados candidatos promissores para atuar como materiais de barreira. Fukuzumi *et.al*, 2009 reportaram que a aplicação de nanofibras de celulose em PLA foi responsável por uma redução na permeabilidade de oxigênio no material de cerca de 700 vezes em relação ao PLA puro. Ainda, a CNC também pode agir como barreira à umidade para alguns materiais, tais como o amido. Os nanocompósitos de CNC foram obtidos do cânhamo em matriz de amido termoplástico (TPS) por Cao

*et.al.*, 2008 e obtiveram filmes mais resistentes a água e ainda com melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas.

Alguns pesquisadores patentearam a obtenção de CNC e de nanocompósitos com CNC, Oksman com a patente US 20080108772 A1, a qual apresenta a obtenção de nanocompósitos com CNC por meio da mistura de uma solução concentrada de nanocristais com um plastificante líquido. A mistura extrusada resulta em um material com boa aplicação para produção de filmes para embalagem de alimentos, dispositivos biomédicos, entre outros (Oskman *et.al*, 2008). Kotov *et.al*, 2010 e seu grupo, detém a patente US 20100098902 A1, que mostra a obtenção de nanocompósitos de celulose por meio da técnica camada por camada (*layer by layer*), em que placas de vidro são submersas em uma solução aquosa de cloreto de poli (dialildimetilamônio) PDDA e, em seguida, submersas em suspensão de nanocristais em ciclos alternados. Santos *et al.*,2011 com a patente US020110054435, que apresenta o processo para obtenção de CNC, utilizando hidrólise ácida se refere a um processo para obtenção de CNC a partir da polpa vegetal, utilizando ácido clorídrico em polpa *Kraft Pinus Taeda*. Os produtos da invenção podem ser usados como matriz de reforço em materiais poliméricos, bem como fornecer propriedade de barreira seletiva para membranas aplicadas em processos de seletividade de gases (Santos *et.al*, 2011).

### 3.2 A madeira

No Brasil, as duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose são as florestas plantadas de *Pinus* e de *Eucalyptus* (Figura 1). A celulose também pode ser obtida de outros tipos de plantas como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar) (Bracelpa, 2014).



**Figura 1** - Floresta para extração da polpa, (FPinnovations, 2012).

O processo de produção de polpa celulósica mais difundido é o processo químico *kraft*, que envolve o cozimento da matéria-prima com uma solução contendo hidróxido e sulfeto de sódio, utilizando temperaturas em torno de 160 °C. Este processo possibilita a remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica, principalmente por meio das reações de clivagens das ligações  $\alpha$ -aril éter e  $\beta$ -aril éter realizadas pelos ânions hidróxido e hidroxissulfeto que clivam a macromolécula de lignina em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino (Bracelpa, 2014).

A morfologia e as propriedades da MCC e CNC dependem principalmente da fonte da celulose original, pois as celuloses nativas poderão apresentar diferentes graus de cristalinidade, tamanhos de cristalitos e porções dos polimorfos  $I_{\alpha}$  e  $I_{\beta}$ . O processo de extração e os seus parâmetros também irão influenciar na morfologia da MCC e CNC. Assim, o isolamento e a análise adicional das características da MCC e CNC a partir de muitos tipos de recursos celulósicos é necessário e relevante para a comparação e eficiente exploração destes recursos (Cheng *et.al*, 2011; Flauzino *et.al*, 2013).

Santos *et.al*, 2011 prepararam e caracterizaram a polpa *kraft Eucalyptus ssp*, e determinou o teor de celulose, lignina e hemicelulose na polpa. Afim de avaliar se o processo *kraft* utilizado para deslignificação e purificação da celulose, foi eficiente e se seria possível utilizar as polpas considerando apenas seus elevados teores de celulose. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos nas análises da polpa *Eucalyptus*.

**Tabela 2** - Composição da polpa *kraft Eucalyptus ssp*

Componentes	(%)
Celulose	74,8 ± 1,4
Hemicelulose	13,6 ± 1,1
Lignina	11,3 ± 0,4
Cinzas	0,001 ± 0,0001
Total	99,7 ± 0,1

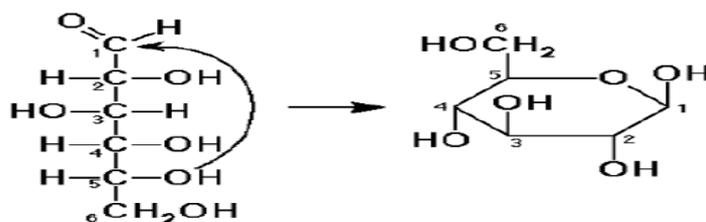
\*Fonte: Santos (2011).

De acordo com os resultados obtidos, a polpa *kraft* apresentou alto teor de celulose evidenciando assim que pode ser possível obter CNC, pelo processo de hidrólise ácida, o que significa aumento nos índices de cristalinidade. O teor de lignina

de ~ 11,3 não apresentou efeitos pronunciados desta estrutura em análises de caracterização.

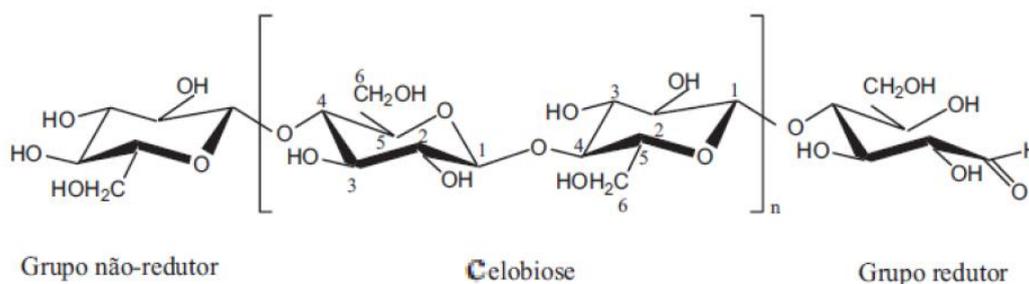
### 3.2.1 Celulose

A celulose é um biopolímero abundante na natureza e o principal constituinte das plantas. É o componente predominante em quase todas as fibras vegetais e consiste em um polímero formado por várias unidades de  $\beta$ -D-glucose ligadas entre si por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, gerando cadeias altamente lineares e com alta massa molar sendo o grau de polimerização (GP) de até 1500 D. A designação D refere-se ao posicionamento do grupo hidroxila à direita do átomo de carbono assimétrico C<sub>2</sub>, (Figura 2).



**Figura 2** - Estrutura da D-glucose.

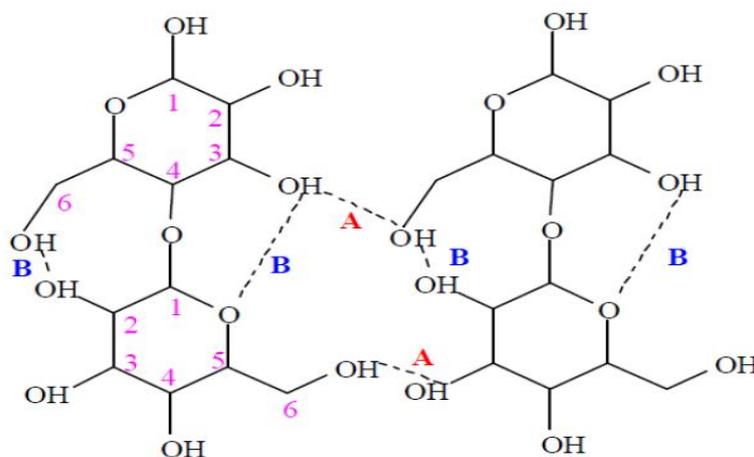
A ligação  $\beta$  resulta na rotação de  $180^\circ$  do plano das unidades alternadas da glucose, essa ligação glicosídica é do tipo 1,4 (pois envolve os carbonos 1 e 4). Duas unidades de anéis glicosídicos invertidos entre si, com um ângulo de  $180^\circ$  em relação a um mesmo plano, formam uma unidade de celulose denominada celobiose<sup>2</sup>, (Figura 3) (Klem *et.al*, 2005).



**Figura 3** - Estrutura molecular do polímero natural celulose e da sua unidade monomérica celobiose.

<sup>2</sup> Unidade repetitiva da celulose.

A D-glucopirranose adota a conformação de cadeia  $4C_1$ , que é a conformação de menor energia livre da molécula. Como consequência, os átomos de hidrogênio estão posicionados perpendicularmente ao plano formado pelos quatro átomos de carbono (C) centrais (posição axial), enquanto os grupos hidroxilas são posicionados na posição equatorial. Cada unidade de glucose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos C 2, 3 e 6, respectivamente. Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilas, a celulose tende a formar ligações de hidrogênio que são extremamente importantes para suas características químicas e físicas. Essas ligações podem ser de dois tipos: intramoleculares e intermoleculares. As ligações intramoleculares (Figura 4). Acorrem entre os grupos hidroxilas de uma mesma cadeia e são estas ligações que conferem rigidez à mesma. As ligações intermoleculares (Figura 4 A) ocorrem entre grupos hidroxilas de cadeias adjacentes e são responsáveis pela formação da estrutura supramolecular. Logo, a celulose é um polímero altamente hidrofílico, sem contudo, ser solúvel em água e apresenta estrutura semicristalina (D'almeida, 1988; de Almeida, 2009; de Mesquita, 2012; Fengel *et.al*, 1989; Klem *et.al*, 2005).

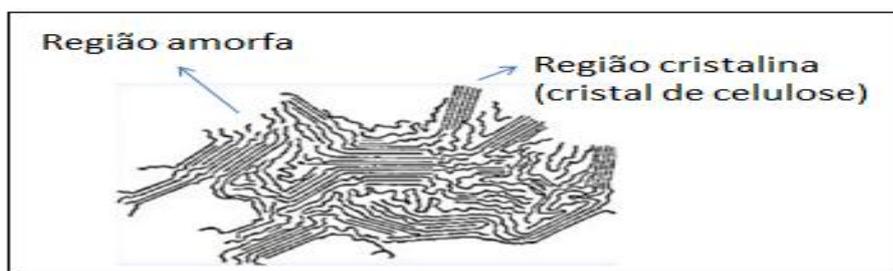


**Figura 4** - Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermoleculares e B) ligações de hidrogênio intramoleculares (de Almeida, 2009).

Em comparação com outros polímeros naturais, a celulose mostra uma tendência distinta para a cristalização. Provavelmente isto ocorre devido suas ligações glicosídicas, que são relativamente rígidas, ligações de hidrogênio intramoleculares entre o oxigênio presente no anel e o átomo de hidrogênio presente no grupo hidroxila do grupo ligado ao carbono  $C_3$  da unidade anterior, sua linearidade e a capacidade de

formar ligações de hidrogênio entre as cadeias. (Cheng *et.al*, 2011; Moreira, 2009; Ott *et.al*, 1954). Todas estas ligações intermoleculares entre as cadeias adjacentes fazem com que as mesmas se mantenham próximas de uma forma ordenada, gerando uma região cristalina que costuma ter aproximadamente 20 nm de diâmetro. Por isso, altas resistências e insolubilidade a solventes comuns podem ser observadas em plantas e alguns animais<sup>3</sup> produzem celulose (Cheng *et.al*, 2011; Moreira, 2009).

A partir dessas 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. Portanto, as microfibrilas (Figura 5), que compõem as fibras, resultantes do arranjo das moléculas de celulose, são constituídas de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e amorfas, desordenadas (Eichhorn *et.al*, 2010 e Samir *et.al*, 2005). Estas regiões cristalinas (Figura 5) devem ser tomadas como regiões onde uma alta ordem geométrica prevalece, com as moléculas tendo distâncias entre suas vizinhas controladas por leis muito restritas. As regiões amorfas (Figura 5) são geradas pela má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização. São denominadas de regiões em que a cristalização ocorreu com defeito (Eichhorn *et.al*, 2001; Habibi *et.al*, 2007e Samir *et.al*, 2005). A proporção entre a região cristalina e amorfa é o que determina o grau de cristalinidade e as características dimensionais dos domínios cristalinos, da celulose.



**Figura 5** - Regiões cristalinas e amorfas que compõem a estrutura das microfibrilas da celulose. (Silva & D'Almeida, 2009).

<sup>3</sup> Animais marinhos cujo corpo é vestido por um envoltório externo denominando túnica, que contém celulose.

A celulose ainda pode existir em diferentes estados polimórficos. A chamada celulose I é o estado nativo, obtida de diferentes fontes naturais como algodão, linho, madeira, etc (Nugmanov *et.al*,1987), e pode ainda apresentar um dimorfismo, sendo encontrada nas formas I $\alpha$  e I $\beta$ . A celulose I pode ainda ser convertida em celulose II, que é o estado polimorfo mais termodinamicamente estável que ela apresenta. (Moon *et.al*, 2011).

A celulose pode originar MCC e CNC que são denominados cristalinos de fibras celulósicas, isolados por meio de hidrólise ácida (Silva *et.al*, 2007), melhorando assim o seu desempenho como carga em compósitos. A desorganização natural das moléculas de celulose nas regiões amorfas favorece a acessibilidade dos ácidos e conseqüentemente, a hidrólise das cadeias de celulose nestas regiões. Assim, o isolamento da CNC é facilitado pela cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas em relação às regiões cristalinas (Samir *et.al*, 2005).

A MCC possui uma série de propriedades, como um derivado de celulose insolúvel aquoso, sendo que possui uma partícula em forma de haste, o que tem explicado sua aplicabilidade, especialmente no campo dos alimentos. Atualmente é comercializada pela Avicel<sup>®</sup> e Ceolus<sup>®</sup> na forma de pó para uso com espessante de fármacos e alimentos (Wankene, 2014).

### 3.3 Celulose Nanocristalina (CNC)

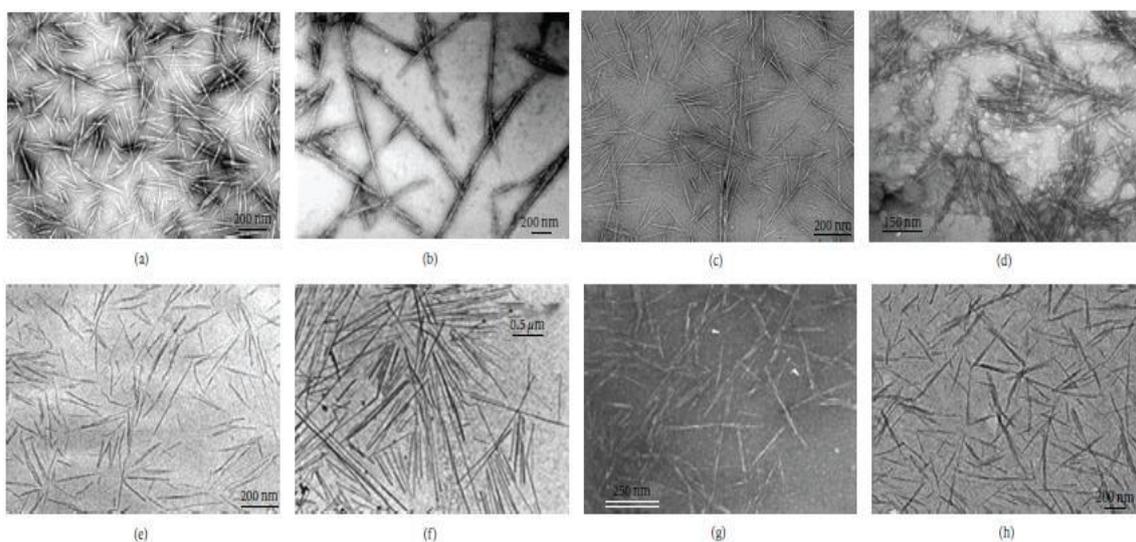
A CNC são partículas de celulose em forma de agulhas com pelo menos uma dimensão igual ou inferior a 100 nm, e têm uma natureza altamente cristalina, ou seja, quase sem defeitos cristalinos (Silvério *et.al*, 2013). Na literatura, existem termos diferentes para denominar essas nanopartículas, por exemplo, *nanowhiskers* de celulose, *whiskers* de celulose, cristalitos de celulose, cristais de celulose, nanocristais de celulose, celulose nanocristalina e monocristais de celulose (Lima *et.al*, 2004; Peng *et.al*, 2011; Samir, *et.al*, 2005; Shi *et.al*, 2011; Silva *et.al*, 2009).

As principais características que estimulam o uso de CNC, como agente de reforço em polímeros é o seu elevado módulo de elasticidade, a sua alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) e a sua capacidade de agir como um reforço significativo a baixos níveis de carga (Dufresne, 2003; Štuncová *et.al*, 2005). Outras

vantagens da CNC é a sua baixa densidade (cerca de  $1,566\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), caráter não-tóxico, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Além disso, a CNC provém de fontes naturais renováveis que são muito abundantes, portanto de baixo custo, suas dimensões nanométricas permitem a produção de filmes nanocompósitos são facilmente modificados quimicamente.

Segundo Samir *et.al*, 2005 as CNC apresentam poucas aplicações devido à limitação da utilização como material de reforço em matriz com polímero termoplástico, como polietileno, polipropileno poli(cloreto de vinila) e poliestireno, pois as suspensões aquosas de *whiskers* não são compatíveis devido a esses polímeros serem insolúveis em água, dificultando as interações na formação dos nanocompósitos. Entretanto a CNC possui potencial para aplicação em papéis de segurança e melhoria da resistência mecânica de filmes polieletrólitos de baixa espessura em baterias de lítio, por exemplo (Samir *et.al*, 2005).

A Figura 6 ilustra as imagens de microscopia de transmissão eletrônica (MET) da CNC, em forma de agulhas, preparados a partir de diferentes fontes de celulose.



**Figura- 6** Imagens de microscopia de transmissão eletrônica obtidas para CNC preparados a partir de diferentes fontes de celulose: (a) rami (Habibi, *et al.*, 2008), (b) bacteriana (Grunert e Winter, 2002), (c) sisal (de Rodriguez *et al.*, 2006), (d) celulose microcristalina (Kvien *et al.*, 2005), (e) polpa de beterraba doce (Samir *et al.*, 2004), (f) tunicato (Anglès e Dufresne, 2000), (g) palha de trigo (Helbert *et al.*, 1996), (h) algodão (Fleming *et al.*, 2000).

A estrutura e as propriedades, em particular as dimensões geométricas da CNC (comprimento e diâmetro), dependem principalmente de dois fatores: da biossíntese das microfibrilas de celulose, a qual é dependente da fonte de celulose original, e do processo de extração da CNC a partir das microfibrilas de celulose, que inclui todos os pré-tratamentos, desintegração ou processos de desconstrução (Moon *et.al*, 2011; Peng *et.al*, 2011; Samir *et.al*, 2005).

A Tabela 3 apresenta as dimensões da CNC obtida a partir de diferentes matérias-primas.

**Tabela 3** - Dimensões médias da CNC originados de diferentes matérias-primas.

<b>Matéria prima de origem</b>	<b>Comprimento (nm)</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>	<b>Referência</b>
Algodão	105 a 141	21 a 27	Elazzouzi-Hafraoui, S. <i>et.al</i> , 2008.
Algodão	100 a 300	8 a 10	Souza Lima, M.M., Borsali, R. 2004.
Celulose Microcristalina (CMC)	105	12	Elazzouzi-Hafraoui, S. <i>et.al</i> , 2008.
Tunicados	1073	28	Elazzouzi-Hafraoui, S. <i>et.al</i> , 2008.
Tunicados	100 a alguns $\mu\text{m}$	10 a 20	Souza Lima, M.M., Borsali, R. 2004.
Tunicados	1000 a 2000	15	van den Berg, O., Capadona, J. R., Weder, C. 2007.
Eucalipto	$147 \pm 7$	$4,8 \pm 0,4$	Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G. 2005.
Spruce ( <i>Picea mariana</i> )	141 - 105	5 - 4,5	Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G. 2005.

Fonte adaptado: O PAPEL, vol. 70, n°. 07, pp. 39.

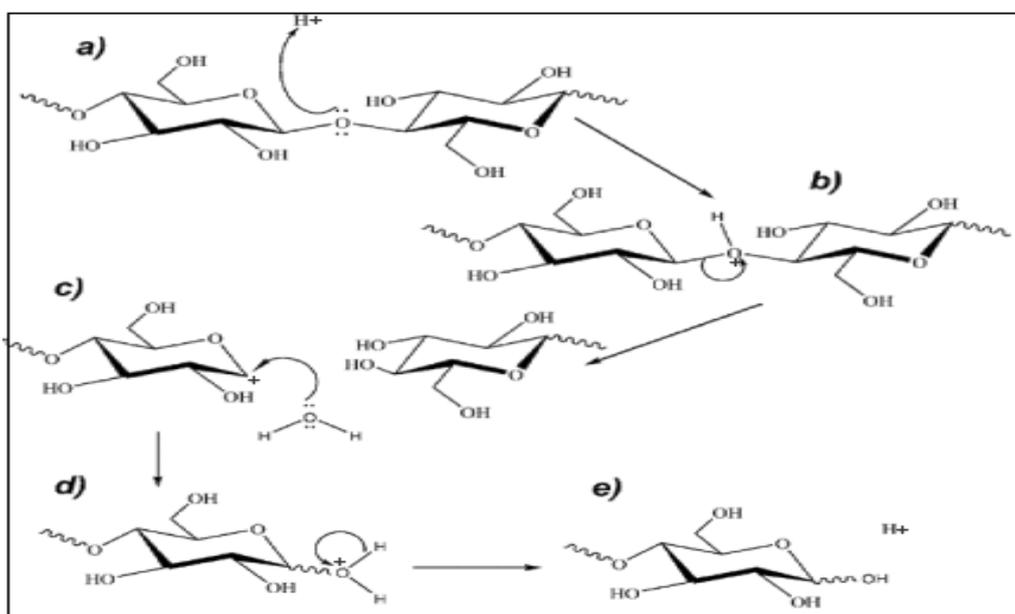
A celulose pode apresentar dimensões e estruturas diversas, devido a diferentes procedências e condições de processos de isolamento, embora constituídos por moléculas de celulose os *whiskers* podem apresentar particularidades nas suas características dimensionais e superficiais e, conseqüentemente, no seu desempenho como partícula de reforço em compósitos (Silva *et.al*, 2009).

O processo para isolamento da CNC a partir de matérias primas celulósicas consiste de várias etapas, iniciando pelo pré-tratamento da matéria prima, seguido da hidrólise ácida e finalizando com a filtração da suspensão de CNC obtida.

### 3.3.1 Hidrólise ácida da celulose

No processo de hidrólise são preservados os domínios cristalinos, destruindo os domínios amorfos e desordenados, permitindo a obtenção de cristais singulares e bem definidos.

A Figura 7 apresenta o mecanismo da hidrólise ácida da celulose catalisada.

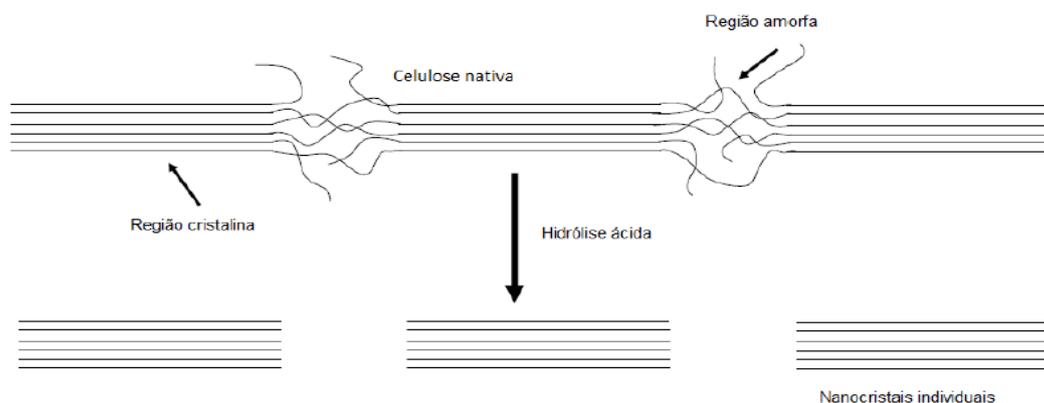


**Figura 7** - Mecanismo de hidrólise ácida da celulose catalisada (Ogeda *et.al*, 2010).

A hidrólise ácida inicia-se com a protonação do oxigênio glicosídico (Figura 7a, com posterior quebra da ligação C1 – O. O carbocátion gerado na etapa (b) é estabilizado pela deslocação do par eletrônico existente sobre o oxigênio do anel glicosídico, adjacente ao C1 (c), com regeneração do ácido (d) e na etapa (e) encerra a despolimerização ou regeneração da glicose (Ogeda *et.al*, 2010).

A região cristalina de celulose é insolúvel em ácido nas condições em que são empregados, devido a alta organização das moléculas de celulose na sua estrutura. Em

contrapartida, a desorganização natural das moléculas de celulose em regiões amorfas promove acessibilidade ao ácido, e conseqüentemente, a hidrólise de cadeias de celulose presentes nestas regiões. Esta etapa está baseada na cinética de hidrólise mais rápida apresentada pelas regiões amorfas da celulose em comparação com os domínios cristalinos (Figura 8) (Habibi *et.al*, 2010; Peng *et.al*, 2011; Silva *et.al*, 2009; Teixeira *et.al*, 2011).



**Figura 8** –Regiões amorfas da celulose em comparação com os domínios cristalinos (Hemraz, 2012).

As variáveis para as condições de hidrólise da celulose são a concentração do ácido, tempo, temperatura e a relação ácido/matéria prima. As condições de processo, seja de preparação de fibras ou de hidrólise para isolamento da CNC, afetam a morfologia destes nanomateriais (Samir *et.al*, 2005 ;Ellazzouzi *et. al*, 2008; Beck *et.al*, 2005).

O ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e o ácido clorídrico ( $HCl$ ) são utilizados na hidrólise da celulose. O  $H_2SO_4$ , mais utilizado, é na concentração de 64% a 65% (Araki *et.al*, 1998; Dufresne *et.al*, 2003; Habibi *et.al*, 2007; Ellazzouzi *et.al*, 2008). Segundo Braun *et.al*, (2008), o isolamento da CNC utilizando hidrólise com  $H_2SO_4$  foi inicialmente documentado por Rånby em 1951, quando foi produzida uma suspensão coloidal. Battista *et.al*, (1962) obtiveram suspensões estáveis dessas partículas e propuseram que a mesma poderia ser alcançada através da hidrólise com  $HCl$ , seguida por uma etapa de tratamento mecânico. Após a hidrólise ácida, é feita a lavagem por

centrifugação, diálise da suspensão até neutralidade tendo a dispersão da CNC e filtração da suspensão. Edgar *et.al*, (2003), após a hidrólise com coníferas, realizaram lavagem até atingir pH maior que 1 para o sobrenadante. Braun *et.al*, (2008) com hidrólise utilizando líter de algodão, centrifugaram a suspensão com rotação de 10.000 rpm por 3 min para remoção do ácido. Nesse caso, o material foi ressuspensão em água destilada por duas vezes e centrifugado com a mesma rotação por 10 min. A neutralização é realizada através da diálise, em que a suspensão no interior da membrana alcança pH entre 2,0 e 2,7. A dispersão do material é realizada através do tratamento da suspensão com ultrassom. O tempo de sonificação pode variar de 4 até 35 minutos, com o objetivo de romper os agregados remanescentes, para alcançar dispersão estável (Edgar *et.al*, 2003; Braun *et.al*, 2008).

Araki, *et.al*, (1998) avaliou o efeito do  $H_2SO_4$  e HCl no processo de hidrólise, de polpa *kraft* branqueada de coníferas, sobre as propriedades de dispersão da CNC. Através da análise por microscopia eletrônica as CNC isoladas apresentaram tamanhos e formas de partículas similares. Entretanto, as partículas obtidas a partir do tratamento com  $H_2SO_4$ , apresentaram carga de superfície negativa, devido à introdução de grupos sulfatos. Por outro lado, através da titulação condutimétrica na CNC obtida a partir do tratamento com HCl não foi detectada carga superficial, podendo ter reduções de tamanho e espessura.

A caracterização dos nanomateriais é realizada para avaliação de suas características dimensionais, sua carga de superfície, sua cristalinidade, sua estabilidade da suspensão e desempenho em matriz polimérica. A caracterização morfológica da CNC tanto pode ser realizada em suspensão (Souza *et.al*, 2002. Souza *et.al*, 2004.; Braun *et.al*, 2008), como em estruturas de matrizes CNC/polímero (Ellazzouzi, *et.al*, 2008; Beck-Candanedo *et.al*, 2005; Dufresne *et.al*, 2002), sendo que essas nanopartículas, em matrizes também podem ser avaliadas em testes de desempenho (Terinte *et.al*, 2011; Ogeda *et.al*, 2010; Pandolfelli *et.al*, 2000). Para a caracterização morfológica, são utilizadas as técnicas de espalhamento de luz (Braun *et.al*, 2008; Souza *et.al*, 2002) e de microscopia de microscopia eletrônica de Varredura e de transmissão (MEV) e (TEM) (Ellazzouzi *et.al*, 2008; Beck *et.al.*, 2005; Kvien *et.al*, 2005). Em suspensão, a CNC apresentam tendência em se

alinham devido sua à maior rigidez e relação comprimento/diâmetro. Essa tendência causa a birrefringência da dispersão e pode ser visualizada diretamente através de polarizadores (Wang *et.al*, 2006).

Juntamente com a cristalinidade, a razão de aspecto (L/D) da CNC é um parâmetro importantíssimo que tem influência notável sobre a capacidade de reforço da nanopartícula quando incorporada em uma matriz polimérica. Alguns pesquisadores mostraram que assim como a cristalinidade, uma grande razão de aspecto confere maior capacidade de reforço mecânico em matrizes poliméricas (Silverio *et.al*, 2013; Martínez *et.al*, 2011; Eichhorn *et.al*, 2010; Surcová *et.al*, 2005; Dufresne, 2003). Portanto, as condições de hidrólise ácida são parâmetros muito significativos para a obtenção de um material com morfologia desejada e também para que possa ser incorporado em membranas poliméricas, pois a cristalinidade e a razão/aspecto dependem fundamentalmente do processo de hidrólise ácida.

### 3.4 Membranas poliméricas

No Brasil a maioria das membranas utilizadas, é importada apresentando elevado custo do processo. Devido a este fato é importante e relevante estudar materiais e metodologias para o desenvolvimento de membranas que minimizem custos das operações de separação e favorecer os setores que as utilizam.

Os principais processos de separação por membranas, amplamente utilizados são a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose reversa (OR), eletrodialise (ED) e eletro-deionização (EDI), nos quais os quatro primeiros produzem permeados e concentrados. As aplicações se estendem de 100 a 1000 nm para MF, 5 a 100 nm para UF, 1 a 5 nm para NF e 0,1 a 1 nm para OR.

Na preparação de membranas são utilizados diferentes materiais, entre os quais estão os orgânicos (polímeros elastômeros e celulósicos) e os inorgânicos (cerâmicos e metais), pois as características de cada material determinam as propriedades das membranas (Eichhorn *et.al*, 2013). A técnica e as condições de preparação das membranas podem resultar em grandes variações na morfologia e na seletividade das membranas poliméricas (Habibi *et.al*, 2007).

O principal objetivo da utilização de membranas é a separação de substâncias de diferentes propriedades (tamanho, forma, difusibilidade, etc.). A separação de substâncias pela membrana está fundamentada no conjunto de métodos e propriedades concernentes ao transporte de matéria através de materiais com permeabilidade seletiva. Uma membrana que permite certas transferências de matéria entre dois meios que ela separa é semipermeável (Lapolli, 1998).

#### 3.4.1 Transporte de espécie química da membrana polimérica

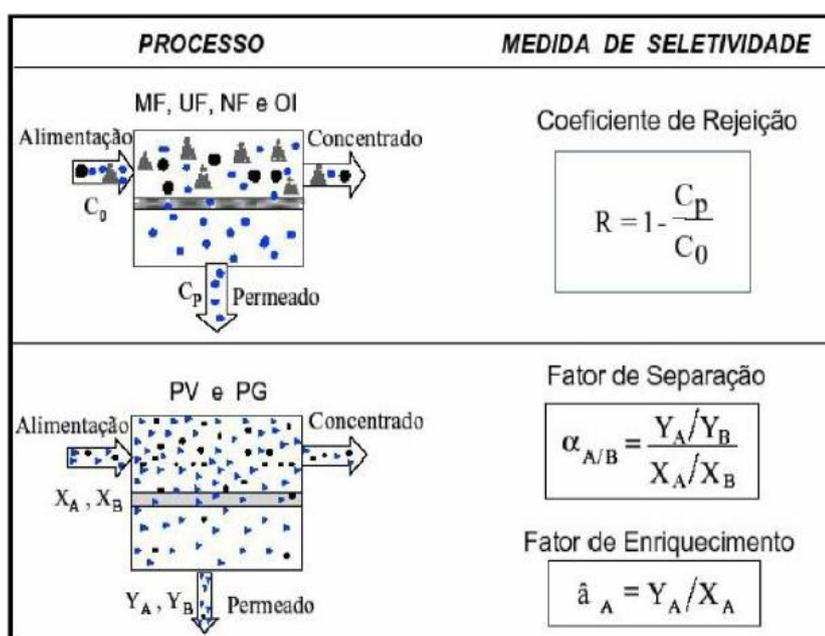
Para que ocorra o transporte de uma espécie química através de uma membrana é necessário que uma força motriz atue sobre a mesma, a qual pode ser um gradiente de concentração, de pressão ou elétrico (Lopes, 1999). A Tabela 4 apresenta as características e aplicações dos principais processos de separação por membranas (PSM) quanto a força motriz.

**Tabela 4** - Classificação dos processos de separação por membranas quanto a força motriz

<b>Processos</b>	<b>Força Motriz</b>	<b>Tamanho de poro</b>	<b>Aplicações</b>
Microfiltração	Pressão (0,1 – 2 bar)	0,1 a 10µm	Esterilização clarificação
Ultrafiltração	Pressão (1-7 bar)	1-100nm	Concentração de macromoléculas
Nanofiltração	Pressão (5 – 20 bar)	2nm	Separação de compostos orgânicos e sais
Osmose Inversa	Pressão (10-100 bar)	< 2nm	Dessalinização de águas
Pervaporação	Pressão de vapor	Não porosa	Separação de misturas de líquidos voláteis
Permeação de gases	Pressão ou gradiente de concentração	< 1µm	Separação de misturas de gases
Eletrodialise	Potencial elétrico	Não porosa	Separação de íons

\*Adaptado de Scott (1995).

A eficiência da membrana é determinada por sua seletividade e fluxo de seletividade (Mulder, 1996). O fluxo é o volume de permeado por unidade de tempo e área da membrana. No caso das misturas aquosas diluídas contendo um solvente e um soluto, a seletividade diz respeito à retenção (R). No caso de misturas gasosas e líquidas, a seletividade diz respeito ao fator de separação ( $\alpha_{A,B}$ ), que é o quociente entre a relação da composição dos componentes no permeado e sua relação na corrente de alimentação. O fator de enriquecimento ( $\hat{a}$ ) é definido pela relação da espécie mais permeável no permeado e na alimentação. A seletividade (Figura 9) apresenta a passagem de solutos presentes em soluções homogêneas está relacionada com as dimensões da molécula ou partícula, o tamanho dos poros da membrana, a difusividade do soluto no material que constitui a membrana e as cargas elétricas associadas.



**Figura 9** - Medidas de seletividade em processos de separação por membranas (Habert, A.C.; Borges, C.P.; Nobrega, R. 2006)

É importante salientar que o processo de passagem de solutos e medidas de seletividade, dependem fundamentalmente do processo de preparo da membrana, o que influencia na morfologia e no transporte da membrana, sendo a grande maioria das membranas comerciais fabricadas pelo método de inversão de fases.

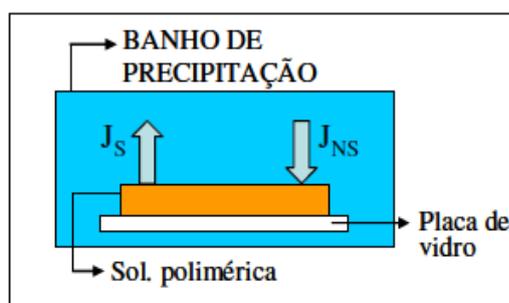
### 3.4.2 Processo de Inversão de fases (IF)

Este método de preparo de membranas orgânicas apresenta grande flexibilidade e pode formar membranas anisotrópicas integrais com pele densa ou porosa, e subcamadas porosas em uma única etapa, possibilitando maior controle da porosidade e distribuição de tamanho dos poros. Este método é o mais utilizado no preparo de membranas poliméricas comerciais. O preparo de membranas por inversão de fases baseia-se na desestabilização de uma solução polimérica, levando-a a separação de fase líquido-líquido e posterior precipitação (Habert *et.al*, 2006).

As primeiras membranas preparadas pelo método de inversão de fase foram relatadas por Loeb e Sourirajan, em 1961. Este método se tornou o mais utilizado para fabricação de membranas anisotrópicas, pois permite o preparo de membranas para serem utilizadas em diversos tipos de processos de separação por membranas (PSM). A inversão de fase envolve diversos fenômenos que levam à precipitação de uma solução polimérica, precedida de uma separação de fases líquido-líquido. O processo é iniciado pela indução de uma instabilidade termodinâmica, que pode ser provocada por mudanças na concentração ou temperatura da solução. A instabilidade leva a solução a separar-se em pelo menos duas fases, uma rica e outra pobre em polímero (Mulder, 1991; Reuvers, 1987; Loeb *et.al*, 1963). Na formação de membranas, a fase rica em polímero dará origem à estrutura sólida, enquanto a fase pobre dará origem aos poros. Ao longo do processo de separação de fases, a concentração de polímero na fase concentrada em polímero aumenta significativamente, elevando sua viscosidade e dificultando a transferência de massa no sistema. O aumento da viscosidade chega a um ponto em que a fase pode ser considerada um sólido, isto é, a uma certa temperatura, a viscosidade do líquido chega a valores acima de 10<sup>13</sup> Poise; neste ponto, devido ao aumento de viscosidade, ocorrem fenômenos como a vitrificação, geleificação ou cristalização. Desta forma, a competição, em cada camada da solução polimérica, entre a transferência de massa na separação de fases e os efeitos viscosos irão definir a morfologia da membrana resultante (Cabral, 1994; Reuvers, 1987).

A partir da inversão de fases, 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 controlada, 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 não solvente. Este processo é muito utilizado na preparação de membranas simétricas. Na precipitação em banho de não solvente, o processo de transferência de massa entre o filme polimérico e o banho de não solvente, representado na Figura 12 para membrana plana, o solvente do filme de solução polimérica migra para o banho precipitante e o não solvente do banho precipitante se solubiliza e se difunde no filme de solução polimérica, provocando a separação de fases líquido-líquido da solução polimérica. Esta técnica permite uma grande flexibilidade e, portanto, variação na morfologia das membranas.



**Figura 10** - Representação esquemática do método de inversão de fase pela técnica de imersão-precipitação e da transferência de massa entre a solução polimérica e o banho precipitante ( $J_s$  – fluxo de solvente e  $J_{ns}$  – fluxo de não-solvente).

No método de inversão de fase, há sempre a troca de massa entre a solução polimérica e o meio ao qual está exposta, tendo como força motriz a diferença de potencial químico dos componentes presentes nas fases e uma resistência à transferência também devido às características físico-químicas das fases do sistema.

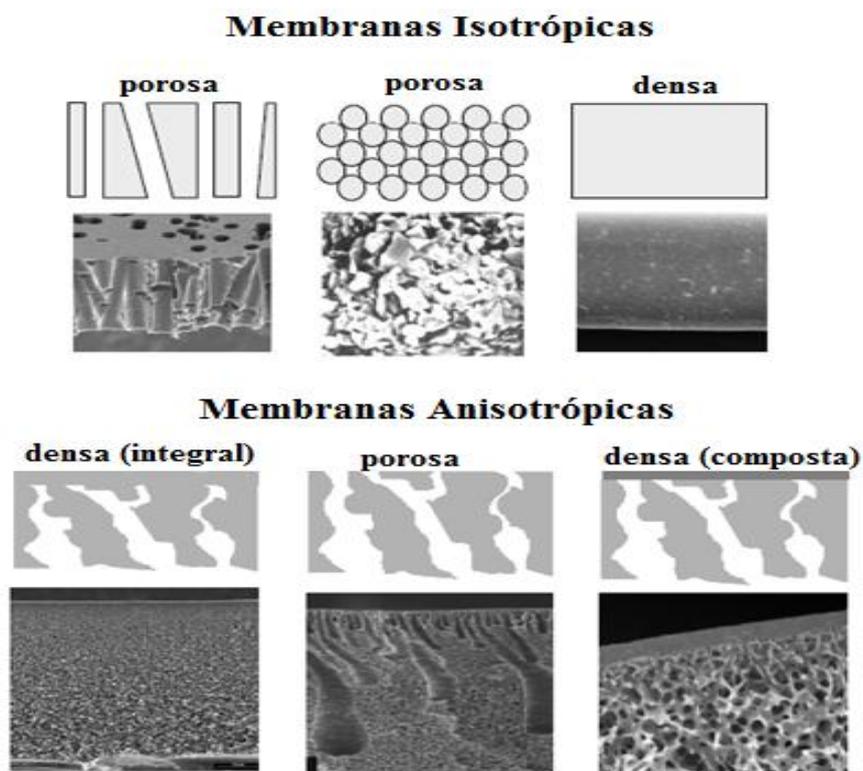
Portanto, o método a ser preparada a membrana é de fundamental importância, devido as suas aplicações, pois a membrana pode apresentar diferentes estruturas morfológicas.

### 3.5 Morfologia das membranas

A estrutura morfológica das membranas tem um grande efeito no seu comportamento e na sua resistência mecânica. As membranas podem ser classificadas

de duas formas simétricas ou isotrópicas e assimétricas ou anisotrópicas (Figura 11), podendo ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina ( $\sim 1\mu\text{m}$ ), mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. As membranas isotrópicas integrais são quando as regiões constituídas apresentam um único material.

Ainda do ponto de vista morfológico as membranas podem ser classificadas de duas grandes categorias densas e porosas. As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser preparada é que vão definir a utilização de uma membrana porosa ou densa. São consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve um estágio de dissolução e difusão através do material que a constitui, e porosa quando o transporte ocorre de forma contínua através de seus poros.



**Figura 11** - Representação da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas (Habert, A.C.; Borges, C. P.; Nobrega, R., 2006).

### 3.5.1 Parâmetros que afetam a morfologia e propriedades de transporte das membranas

Modificações na morfologia e nas propriedades de transporte das membranas podem ser realizadas por meio de variações nas suas condições de preparo:

a) Tempo e temperatura de evaporação do solvente: A técnica de precipitação por evaporação pode ser baseada na evaporação do solvente presente na solução polimérica para promover a IF. Modificações significativas na morfologia da membrana podem ser realizadas a partir de variações na temperatura e tempo de evaporação. Para a formação da membrana, o solvente é evaporado a partir da solução polimérica aumentando a concentração do polímero a obtenção da membrana na forma de um filme fino. A exposição do filme à temperatura induz o sistema ao processo de IF. Young *et al.* (2000), estudaram o efeito do tempo de evaporação do solvente na morfologia de membranas preparadas a partir de poli(etileno-co-vinilálcool) e verificaram que a variação do tempo de evaporação entre 0 e 60 minutos resultava em morfologias com características distintas. Em um trabalho posterior, Young *et al.*, (2002) avaliaram o efeito da temperatura na morfologia de membranas a partir de diferentes tipos de materiais poliméricos e verificaram que pequenas alterações na temperatura de evaporação do solvente também afetavam a morfologia e estrutura cristalina da membrana.

b) Composição do banho de coagulação: Quando o solvente é adicionado ao banho de coagulação, o gradiente de força para ocorrer a troca entre solvente e não solvente é reduzido, ou seja, aumenta a resistência a transferência de massa. Machado *et al.*, (1999), observaram que fatores como, a ocorrência, a localização e o tamanho dos *macrovoids* em membranas de polisulfona, dependiam da composição do banho de coagulação. O mesmo foi observado por Kim *et al.*,(1999) quando foi adicionado solvente ao banho de coagulação para membranas de poliuretano, onde a formação dos *macrovoids* foi desfavorecida.

c) Uso de aditivos: O uso de aditivos na solução polimérica ocasiona modificações significativas na morfologia e na permeabilidade das membranas. Geralmente, os aditivos formam membranas de estruturas esponjosas, reduzem a formação de *macrovoids* e melhoram a formação dos poros e sua interconectividade, com consequente aumento de sua permeabilidade. Esses aditivos, tais como, poli(vinil

pirrilidona) (PVP) e o poli(etileno glicol) (PEG), são utilizados como agentes precipitantes e agentes formadores de poros (Lee *et.al*, 2003; Yoo *et.al*, 2004). Rahimpour *et.al*, (2009) adicionaram poli(sulfoxide-amida) à solução de poli(éter sulfona) afim de melhorar as propriedades das membranas. Os resultados relatados indicaram maior hidrofília, diminuição da porosidade superficial, aumento de fluxo de permeado e retenção de proteína.

d) Concentração do polímero: Aumentando a concentração de polímero na solução, a viscosidade também aumenta, ocorrendo redução na taxa de troca entre solvente/não solvente no banho de separação, o que influencia fortemente a estrutura final da membrana (Barzin *et.al*, 2007; Young *et.al*, 2002). Segundo Barzin *et.al*, (2007) observou-se que aumentando a concentração da solução polimérica de poli(éter sulfona), a formação de estrutura tipo esponja e a redução na formação dos poros tipo *macrovoids* era favorecida.

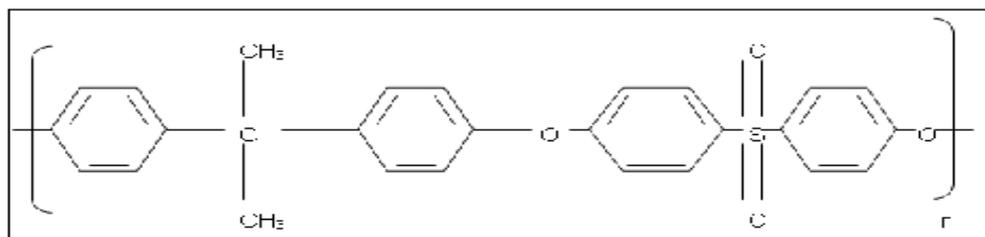
### 3.6 Polissulfona (PSf)

A PSf é um polímero amorfo e no estado vítreo é amplamente utilizada como material de barreira em membranas de separação. Uma melhor compreensão dos aspectos fundamentais que afetam a difusão de pequenas moléculas através destes sistemas é essencial para o contínuo desenvolvimento da relação estrutura propriedade, necessária para uma melhor adaptação destes materiais nas aplicações que envolvem processo de permeação.

A PSf tem sido utilizada, como materiais em membranas, principalmente no campo da ultrafiltração e da osmose inversa, desde o seu desenvolvimento em 1960.

Polissulfonas aromáticas são uma família de termoplásticos de alto desempenho da engenharia que contém grupos sulfona fixando anéis fenólicos na cadeia. São obtidos da reação entre o bis-fenol A e di-p-diclorodifenilsulfona (Eisen *et.al*, 2007). A estrutura final da PSf resulta em um polímero de alta resistência ao impacto e flexibilidade. Os anéis fenoxido e a união sulfônica fornecem rigidez ao polímero enquanto os átomos de oxigênio entre os anéis fenólicos (ligação éter) proporcionam flexibilidade e resistência, além de fornecerem estabilidade a oxidação. De maneira geral, estes polímeros apresentam boa estabilidade oxidativa, térmica (podem ser

utilizados por longos tempos a temperaturas entre 150 e 174°C), e hidrolítica. A PSF é muito utilizada, devido sua estrutura (Figura 14) ser característica de um polímero com alta resistência ao impacto e flexibilidade apresenta boas propriedades mecânicas e formação de filmes, também tem resistência a pH's extremos, a oxidação e a hidrólises ácidas (Santos, 2012; Samir *et.al* 2005; Cao *et.al*, 2002).



**Figura 12** - Fórmula estrutural da polisulfona (PSf).

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 (Siqueira *et.al*, 2009). Uma melhoria neste sentido tem sido promovida por procedimentos de tratamento químico de superfície nas membranas ou dopagem da solução polimérica com inúmeros aditivos. A modificação química concede à membrana a possibilidade de introduzir grupos de troca iônica no polímero, que são sítios de ligação cruzada e para a complexação de contaminantes perigosos ou específicos existentes na água (Foekel, 2013).

### 3.6.1 Modificações nas membranas de polisulfona

As modificações nas membranas de PSf são necessárias, a fim de melhorar suas propriedades, como exemplo, a hidrofilia. 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 (Samir *et.al*, 2005).

Compósitos constituídos por reforços ou cargas que possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala manométrica, apresentam ganho em propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e de barreira, a um baixo teor de nanopartículas entre 0,5% e 10%, bem dispersas na matriz. Através dos compósitos é possível obter materiais mais leves e mais facilmente recicláveis em comparação aos polímeros puros ou materiais

compósitos convencionais (Habibi *et.al*, 2007; Noorani *et.al*, 2007; Edgar *et.al*, 2003).

Noorani, *et.al*, (2007) prepararam filmes para uso em membranas poliméricas de ultrafiltração, em solução de polissulfona (PSf) em N-metil pirrolidona (NMP) e nanocristais de celulose com o processo de inversão de fases. Os filmes obtidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), propriedades mecânicas e de transporte. A interação entre a matriz do polímero e os *whiskers* foi determinada por termogravimetria (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 da CNC na matriz polimérica. A taxa de transporte de água aumentou com o aumento da porcentagem de carga.

Zang *et.al*, (2009) modificaram membranas de PSf com MCC (0,3%) em dimetilformamida (DMAc), juntamente com poli (vinil pirrolidona) (PVP). As membranas compósitas apresentaram fluxo de permeado de 234,16 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> enquanto a membrana pura de PSf apresentou um valor de 71,27 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, enquanto a taxa de rejeição foi mantida em um alto nível de 93 a 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 40-50nm.

### 3.7 Caracterização de Membranas

Diversos métodos podem ser utilizados para a caracterização de uma membrana, o conhecimento da morfologia das membranas e sua relação com as propriedades de transporte são parâmetros muito importantes (Habert *et.al*, 2006).

Os poros, via de regra, são irregulares, pois independente de sua forma é importante que os poros sejam passantes. Somente estes poros contribuem para o fluxo do permeado. Membranas de microfiltração apresentam porosidade superficial que variam de 5 a 50% e as membranas de ultrafiltração são muito menos porosas apresentando porosidade superficial na faixa de 0,1 a 1%. Existem várias técnicas estabelecidas e bem conhecidas para a caracterização de membranas, tais como, análise morfológica realizada por microscopia eletrônica de varredura, análise de

permeabilidade realizada por medidas de fluxo de permeado e retenção, distribuição e tamanho de poros.

### 3.7.1 Microscopia eletrônica

São utilizadas duas técnicas para caracterização de membranas a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Ambas as técnicas permitem uma caracterização rápida e precisa da estrutura porosa de membranas de microfiltração.

Segundo Mulder 1996, a técnica realizada por MEV é comumente utilizada para avaliar a seção transversal e da superfície de membranas, principalmente, quando ocorrem mudanças na estrutura em função de variações nas condições de preparo. Uma pequena variação nos parâmetros de preparação das membranas pode ocorrer alterações em sua estrutura, como a modificação no <sup>4</sup>*toplayer*, o que compromete a eficiência do processo de separação.

A técnica realizada por MET é comumente utilizada para avaliar a obtenção da CNC, desta forma consegue-se determinar o comprimento, o diâmetro e a razão aspecto em solução.

### 3.7.2 Permeabilidade

As membranas podem ser caracterizadas por medidas de fluxo permeado quando aplicadas em diferentes condições de operações, como exemplo, em diferentes pressões e temperaturas da corrente de alimentação (Rafe *et.al*, 2009).

A permeabilidade quantifica a massa ou o volume que passa através da membrana. Quando uma membrana polimérica é mantida sob pressão, ela sofre deformação mecânica, conhecida como compactação. Entretanto, supondo-se que a membrana seja inerte em relação ao permeante e que não se deforme pela ação da pressão (compactação), o fluxo de permeado apresentará uma dependência linear com a pressão, independente do processo em questão (Habert, 2006).

---

<sup>4</sup> conhecido como “pele” primeira camada da membrana, responsável pela seletividade.

### 3.7.2.1 Compactação

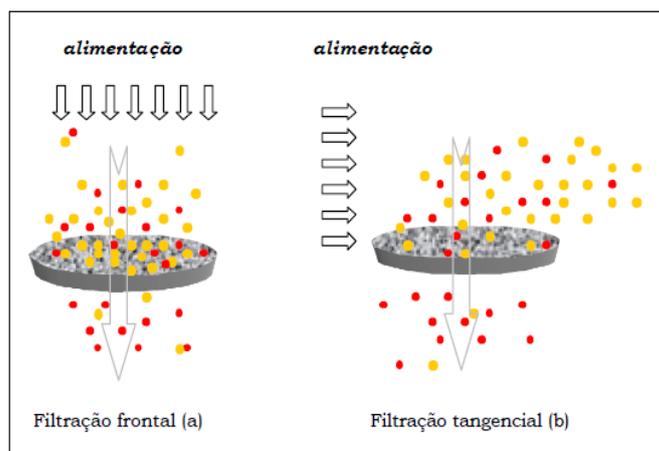
A compactação torna a estrutura da membrana mais densa, proporcionando uma menor porosidade resultando na redução do fluxo permeado, o qual depende da pressão aplicada e das características estruturais da membrana. O processo de compactação ocorre devido a deformação na matriz da membrana polimérica, que ocorre em operações utilizando como força motriz a pressão exercida (Persson *et.al*, 1995).

### 3.7.3 Modo de separação da membrana (PSM) por filtração tangencial ou convencional

Processos de separação por membranas (PSM) são processos hidrodinâmicos onde a vazão volumétrica de fluido é diretamente proporcional a um gradiente de pressão transversal ao meio filtrante, e inversamente proporcional a resistência ao escoamento imposta pela conectividade, tortuosidade, tamanho médio de poros e torta de filtração gerada no decorrer da operação (Cheremisinoff, 1998). Existem dois modos de operar processos de separação por membranas. A operação frontal clássica ou a operação em fluxo cruzado ou tangencial, que se referem à direção do fluxo em relação a membrana (Nóbrega, 1999 e 1998).

Segundo Mulder (1991), na filtração tangencial, ou em fluxo cruzado, a solução que será tratada (corrente de alimentação) é alimentada de forma paralela à superfície da membrana, esta ação minimiza o acúmulo de componentes na superfície e no interior do meio filtrante, possibilitando assim que a operação seja conduzida em regime estabelecido, conforme (Figura 13). Na operação de filtração em fluxo cruzado há produção de duas correntes efluentes: permeado e concentrado. O permeado é a corrente que passa pela membrana e nele são encontradas poucas ou nenhuma partícula maior que o tamanho médio de poros da membrana. O concentrado é a corrente rica em partículas maiores, que são incapazes de permear a membrana.

Conforme Cheremisinoff (1998) na filtração frontal a alimentação se dá perpendicularmente a posição do meio de separação (filtro ou membrana) e, no decorrer do processo, observa-se uma variação do fluxo de permeado. Geralmente, ocorre a deposição de material na superfície do meio filtrante e este fator contribui para o aumento da resistência à transferência de massa, opera-se permanentemente em regime transiente.



**Figura 13** - Modelo esquemático da forma de separação por membranas (PSM), a) filtração convencional e b) filtração tangencial (Cheremisinoff, 1998).

### 3.7.4 Retenção

Arthanareeswaran *et.al*, (2004) observaram variações nos valores de fluxo de permeado e retenção para diferentes proteínas quando as condições de preparação das membranas de acetato de celulose foram alteradas. Em seu trabalho prepararam membranas de acetato de celulose (CA) com adição de polietilenoglicol (PEG 600) modificando a concentração do PEG 600 afim de avaliar o desempenho da membrana com relação a separação de proteínas. A Tabela 5 apresenta as proteínas utilizadas e sua massa molar em ensaios de ultrafiltração.

**Tabela 5** - Parâmetro das proteínas utilizadas em ensaios de ultrafiltração (Arthanareeswaran *et.al*, (2004).

Proteína	Massa molar (kDa)
Tripsina	20
Pepsina	35
Albumina de ovo	45
Albumina sérica bovina (BSA)	69

Observaram que membranas com teores de 21,25% CA e 6,25% PEG 600, apresentaram máxima rejeição de proteínas. A rejeição do BSA para albumina de ovo e pepsina é de 77%, 64% e 49%, respectivamente.

Evidenciou que nas membranas de CA a concentração de PEG influencia nas características da membrana e que o aumento do PEG aumenta a rejeição as proteínas.

A porosidade é uma relação entre o volume dos poros e o volume da membrana. Esta pode ser relativa apenas à parte superficial da membrana (pele filtrante), ou ainda, ser relativa a toda a membrana. Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. Uma maior porosidade superficial pode estar relacionada com um maior número de poros ou com um aumento em seus diâmetros médios. Levando-se em consideração que a pele filtrante é a parte seletiva da membrana, sua porosidade é uma característica que merece atenção, a fim de que membranas com melhores desempenhos sejam desenvolvidas (Van de Witte *et.al*, 1996).

A determinação do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas microporosas, em particular membranas de micro e ultrafiltração (Backer, 2004).

Devido a certa variedade no tamanho de poros em uma membrana é feita uma curva de distribuição de tamanho de poros (ou curva de corte) de uma determinada membrana, para a determinação do tamanho médio destes poros. As técnicas mais utilizadas são a porosimetria de mercúrio, porosimetria de deslocamento de líquido, microscopia eletrônica de varredura e rejeição de solutos polidispersos (van de Witte *et.al*, 1996).

## 4 .MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

- Polpa *kraft Eucalyptus ssp.* Riograndense – Guaíba/RS;
- Ácido clorídrico P.A. (HCl) da Merck (Alemanha);
- Ácido sulfúrico P.A. (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) da Merck (Alemanha);
- N-Metil-2-pirrolidona P.A. (NMP) da Vetec-Química fina;
- Polissulfona (PSf) (Mw 35.000) da Sigma-Aldrich-Chemistry (USA).

### 4.2 Métodos

Esta etapa do estudo descreve o procedimento de obtenção por hidrólise ácida da MCC, CNC e membranas, bem como as técnicas e métodos empregados na caracterização.

#### 4.2.1 Preparação de microcristais e nanocristais de celulose (MCC e CNC)

A partir da polpa *kraft Eucalyptus ssp.*, foram realizadas duas técnicas de hidrólise ácida para a obtenção de CNC. A primeira hidrólise ácida foi realizada sob agitação magnética e a segunda por agitação em um sistema de refluxo. Cada técnica foi realizada em duplicata com ácido HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As concentrações dos ácidos utilizadas foram de 64% (m/m) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 8,75mL e 37%(m/m) de HCl 13mL para cada grama de polpa *kraft*, segundo Ellazzouzi *et.al*, (2008) e Wang *et.al*,(2006).

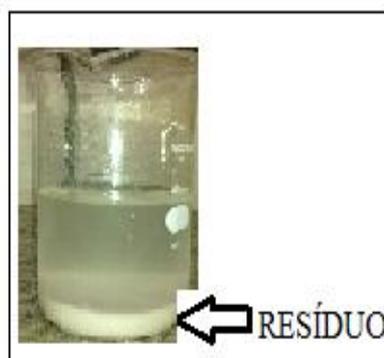
A polpa *kraft Eucalyptus* foi cortada em tiras 3g e adicionada ao ácido em um sistema sob agitação magnética (Figura 14a) e o outro por agitação em sistema de refluxo (Figura 14b) por um período de 30 minutos a 45°C.



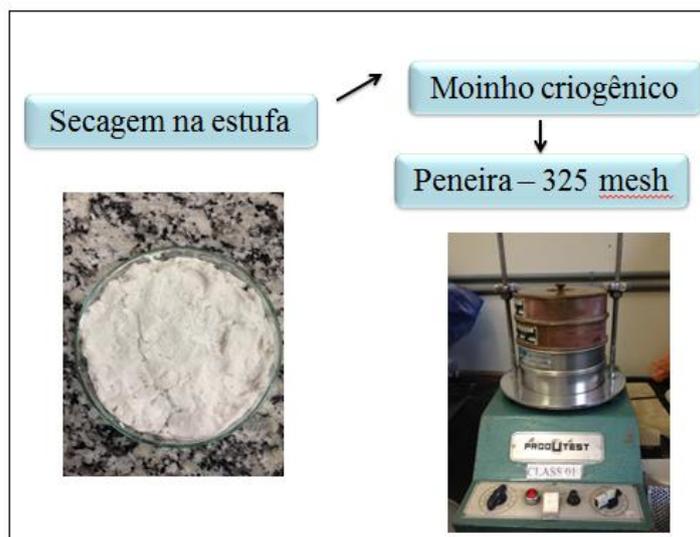
**Figura 14** - Hidrólise ácida da polpa *kraft Eucalyptus* a) sob agitação b) sistema de refluxo.

Após a hidrólise, a dispersão foi então diluída e as suspensões foram lavadas por três ciclos de centrifugação, em uma centrífuga de marca Medifriger-BL, por 15 min em 12000 rpm e temperatura de 23°C ( $\pm 2$ ), para remover o excesso de ácido e separação do resíduo do sobrenadante. A última lavagem foi realizada por meio de diálise em membrana de acetato de celulose com água destilada até que a dispersão atingisse um pH próximo de 6,5.

A solução contendo o sobrenadante foi sonificada, através de ultrassom da marca Unique Ultra Clear 1400A, por 15 minutos, afim de, se obter CNC. O resíduo obtido (Figura 15), foi filtrado, armazenado em um vidro de relógio e colocado na estufa a 45°C por 48 horas. Posteriormente o resíduo foi triturado no moinho criogênico e peneirado em peneira de 325 mesh (Figura 16), afim de obter a MCC.



**Figura 15**- Resíduo da polpa *kraft Eucalyptus*, a MCC obtida do através do processo de centrifugação das soluções.



**Figura 16-** Resíduo da polpa *kraft Eucalyptus* (MCC) após processo de centrifugação.

#### 4.2.2 Caracterização do resíduo da polpa *kraft Eucalyptus* hidrolisada com HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Os resíduos da polpa *kraft Eucalyptus* após a hidrólise ácida com HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram caracterizados pelas suas propriedades estruturais químicas, térmicas e morfológicas.

##### 4.2.2.1.1 Difração de raios X (DRX)

Na caracterização dos materiais por difração de raios X, as amostras foram analisadas com a emissão de radiação de CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e passo angular de  $0,05^\circ$ . As amostras foram analisadas no intervalo angular de  $5^\circ$  a  $40^\circ$  e temperatura de  $\pm 23^\circ\text{C}$ .

A polpa *kraft Eucalyptus*, a MCC (HCl) e a MCC (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foram analisadas utilizando o equipamento Shimadzu XRD-6000. O índice de cristalinidade foi calculado pela Equação 1, segundo Cao *et.al*, (2002).

$$I_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (1)$$

Sendo:  $I_c$  é o índice de cristalinidade,  $I_{002}$  é a intensidade do pico no plano cristalino 002 e  $I_{am}$  é intensidade do halo na fase amorfa.

#### 4.2.1.2 Espectrometria de infravermelho (FTIR)

As amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento Nicolet IS10 da Thermo Scientific. As amostras foram avaliadas pelo método de pastilhas com brometo de potássio (KBr) e os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia e as dimensões das microceluloses (MCC), e das membranas poliméricas foram analisadas por MEV na seção transversal, afim de, verificar a morfologia, bem como o efeito da adição de MCC e CNC. Foram analisadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca Shimadzu modelo SSX -550 e as amostras foram submetidas à metalização com ouro por <sup>5</sup>*sputtering*, com tempo de exposição de 2 min.

#### 4.2.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A caracterização térmica foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu modelo TGA-50. As amostras foram aquecidas de 25 a 710°C com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup> com fluxo de 20mL.min<sup>-1</sup> de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

### 4.2.3 Caracterização da suspensão de CNC hidrolisados com HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 4.2.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Preparou-se uma solução diluída dos *whiskers* e uma gota desta suspensão foi colocada sobre suportes ultrafinos (“*grids*”) de cobre (400 mesh. Ted Pella – nº 01822) e secas em dessecador por 24 horas. Posteriormente as amostras foram coradas com solução de 1,5% de acetato de uranila, por imersão dos “*grids*” por 2 minutos nesta solução de contraste. As análises foram realizadas no equipamento Tecnai<sup>TM</sup> G2 F20. O diâmetro médio bem como o comprimento médio da CNC foi calculado com o auxílio do programa *Image Tool* (UFRGS) e pelo menos 100 medidas foram computadas. Esta análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

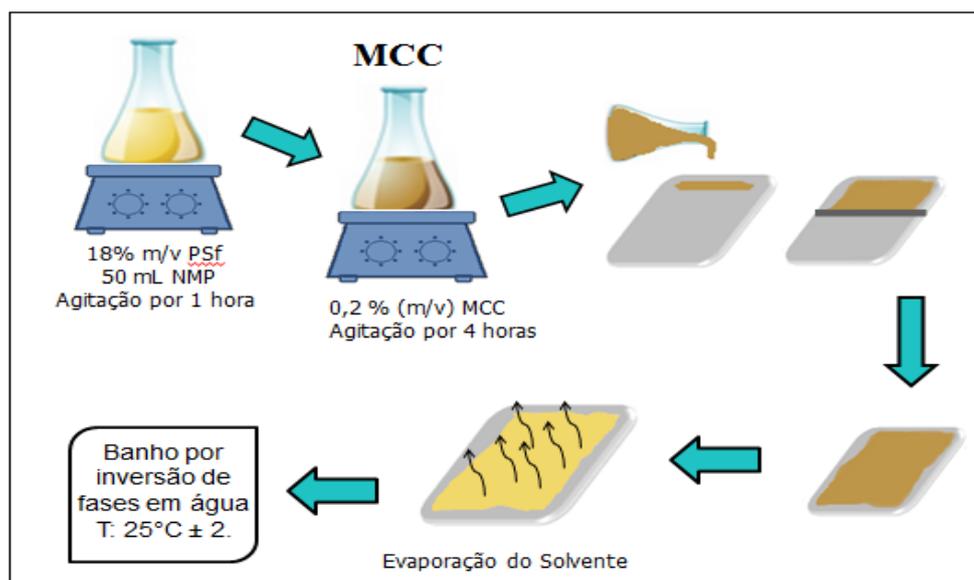
---

<sup>5</sup> Ejeção de átomos, de alvo sólido, para formar filme.

#### 4.2.4 Preparação das membranas de PSf e PSf/MCC

As membranas foram preparadas a partir de soluções com 18% (m/v) de PSf em NMP, sob agitação magnética por 1h a uma temperatura de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . A solução foi espalhada sobre uma placa de vidro, com auxílio de uma faca de espalhamento aço inox, com 0,3mm de espessura. Os filmes resultantes foram imersos no banho de inversão de fases, utilizando água destilada como não solvente. A adição de <sup>6</sup>0,2% (m/v) de MCC na solução de PSf, foi realizada segundo Oskman 2006 (MCC), sob agitação por mais 4h. Foi utilizada uma concentração intermediária mantendo-se as propriedades de fluxo e seletividade da membrana do polímero quando associado a MCC de 0,2%, segundo Zang *et.al*, 2009 e Santos, 2011.

A Figura 17 ilustra o preparo das membranas de PSf e PSf/MCC por inversão de fases.



**Figura 17-** Etapas e condições utilizadas no preparo das membranas de PSf e PSf/MCC em processo de inversão de fases (Zeni *et.al*, 2008).

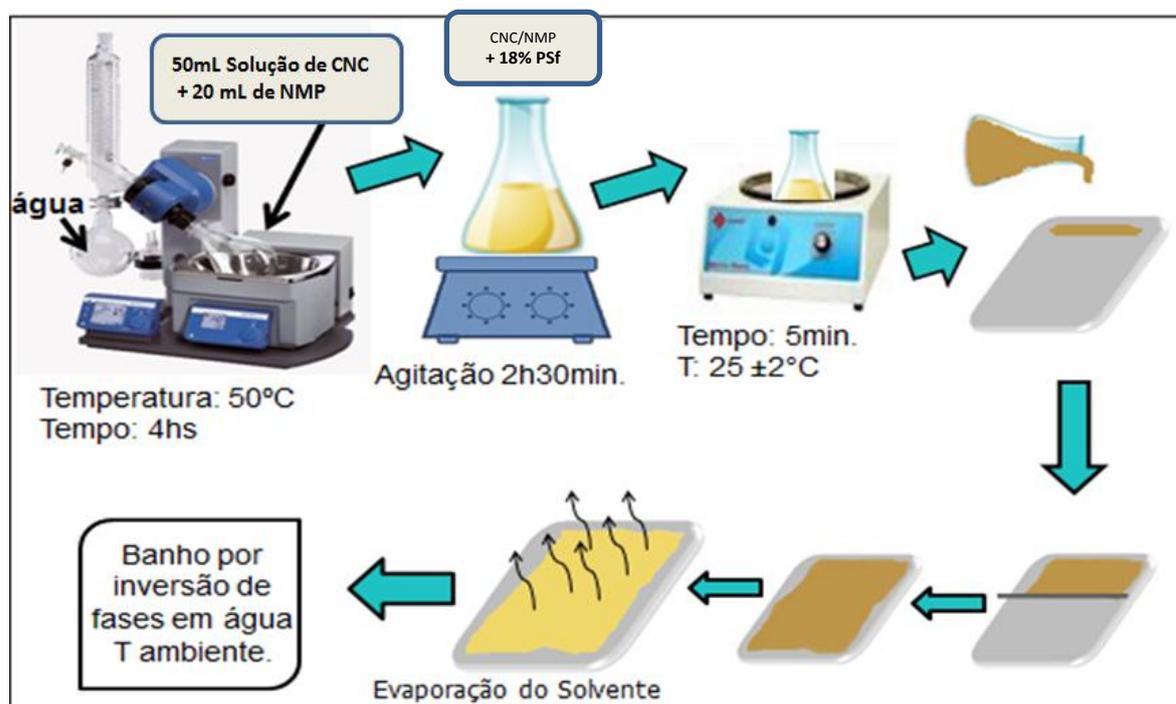
#### 4.2.5 Preparação das membranas com a adição de nanocelulose (CNC)

As membranas com a adição de nanocelulose (CNC) foram preparadas utilizando a técnica de evaporação por solvente e pelo processo de inversão de fases.

<sup>6</sup> Concentração utilizada por ser intermediária as utilizadas por Zang *et.al*, (2009).

Foi preparada uma solução com 50mL de suspensão aquosa CNC e 20mL de NMP, em seguida a solução foi colocada no rotavapor a temperatura de 50°C durante 4 horas, afim de haver a troca da água pelo solvente NMP. Sob agitação foi adicionado 18% (m/v) de PSf à solução e posteriormente a solução foi submetida a tratamento com ultrassom por 5 minutos a temperatura de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . A solução foi espalhada sobre uma placa de vidro, com auxílio de uma faca de espalhamento aço inox, com 0,3mm de espessura. Os filmes resultantes foram imersos no banho de inversão de fases, utilizando água destilada como não solvente (Figura 18).

A Figura 18 ilustra as etapas de preparo das membranas de PSf/CNC pela técnica de evaporação do solvente e inversão de fases.



**Figura 18** - Etapas e condições utilizadas no preparo das membranas de PSf/CNC em processo de inversão de fases (Noorani, 2007).

#### 4.2.6 Caracterização das membranas poliméricas com MCC e CNC

##### 4.2.6.1 Determinação da massa de CNC (%) na membrana polimérica

Em um cadinho de porcelana previamente preparados, foram colocados uma alíquota de 1mL de solução de CNC e foi mantido na estufa a 45°C. Em seguida o

sistema (cadinho + amostra) foi resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado, repetindo-se o processo até obter-se peso constante. O conteúdo (resíduo CNC) foi determinado considerando a massa a porcentagem de massa do resíduo (amostra) em relação à massa inicial da solução de CNC. Esta análise foi realizada em duplicata.

#### 4.2.6.2 Compactação das membranas

As membranas preparadas foram colocadas em uma cela com  $1,59.10^{-3} \text{ cm}^2$  de área permeante e inicialmente pressurizadas com água destilada a 5 bar até ser atingido fluxo constante. Os ensaios foram realizados em uma planta de ultrafiltração, em escala de bancada.

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

Os testes foram realizados com fluxo tangencial conforme (Figura 19), que apresenta a cela utilizadas em todos os ensaios de permeação.



**Figura 19** – Cela de aço inox de ultrafiltração para fluxo tangencial.

#### 4.2.6.3 Fluxo de água pura

O fluxo avalia a quantidade de permeado que atravessa a membrana por unidade de tempo e de área. 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 1 e 9 bar, após a compactação das membranas. As medidas foram realizadas com intervalos

de 1 bar a cada 10 minutos antes de cada coleta (três em cada pressão), para estabilização do sistema. O fluxo de água permeado foi determinado pela Equação 2.

$$J_w = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (2)$$

Sendo que,  $J_w$  é o fluxo de água permeada ( $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ),  $V$  é o volume permeado (L),  $A$  é a área da membrana ( $m^2$ ) e  $\Delta t$  é a variação do tempo (h).

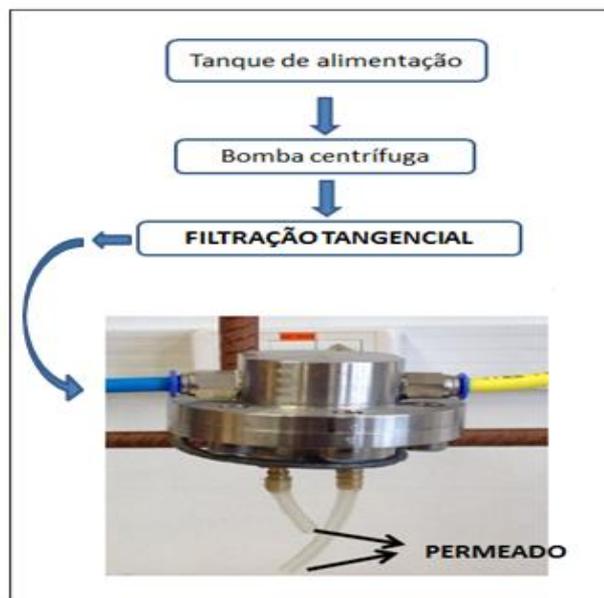
#### 4.2.6.4 Retenção de proteínas

O estudo retenção de proteínas foi realizado usando soluções de proteínas de diferentes massas molares como a de tripsina (20 KDa), albumina de ovo (45KDa) e albumina sérica bovina (BSA) (69KDa). As soluções protéicas foram preparadas individualmente na concentração de  $100 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ . Durante os ensaios foram medidos os fluxos de permeados de água pura e das soluções protéicas nas pressões de 1 a 9 bar. A concentração da solução protéica 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 retenção da proteína (%RP) foi calculada pela Equação 3.

$$\%RP = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (3)$$

Sendo que, %RP é a retenção da proteína,  $C_p$  é a concentração medida de permeado e  $C_f$  é a concentração medida da alimentação.

Neste ensaio foi utilizado o sistema de filtração (Figura 20) instalado no Laboratório de Pesquisa em Química de Materiais (LPQM/UCS) com área de membrana de  $16 \text{ cm}^2$ .



**Figura 20** – Sistema de filtração utilizado nas medidas de fluxo e retenção de proteínas com membranas de PSf, PSf/MCC e PSf/CNC.

#### 4.2.6.5 Ângulo de contato

O ângulo de contato de uma superfície depende apenas das propriedades físicas dos três meios de contato (sólido, líquido e vapor). A Figura 21 ilustra uma gota de um fluido em contato com o sólido num meio vapor (Tonhi *et.al*, 2002). A linha pela qual as três fases se encontram é denominada “linha de contato”. O ângulo de contato  $\theta$  é determinado a partir de um balanço de forças devido às tensões superficiais ao longo da linha de contato e é definido pela Equação 4.

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \right) \quad (4)$$

Sendo:  $\sigma_{sv}$ ,  $\sigma_{lv}$  e  $\sigma_{sl}$  são as tensões resultantes das interações entre os três meios sólido, líquido e vapor (Tonhi, *et.al*, 2002).

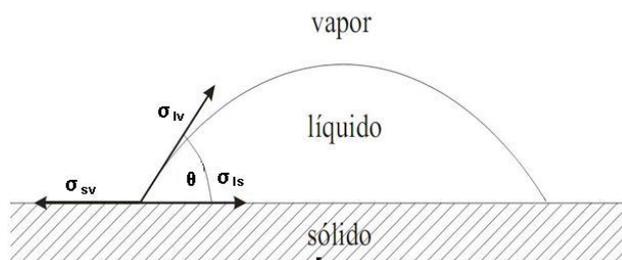


Figura 21 - Gota depositada sobre uma superfície sólida. Sendo  $\sigma_{sv}$ ,  $\sigma_{lv}$  e  $\sigma_{ls}$  são as tensões resultantes da interação entre os três meios sólido, líquido e vapor (Tonhi, *et.al*, 2002).

O líquido gotejado sobre a superfície pode se comportar entre dois extremos: espalhar-se sobre a superfície em contato ou minimizar o contato com a superfície, isso dependerá das forças intermoleculares que se estabelecem entre as fases (Beake *et.al*, 1998).

As amostras foram colocadas sobre a base plana e em seguida foi depositado uma gota de 10 $\mu$ l de água destilada, sobre a superfície das membranas. O software utilizado para isolar as imagens foi o *Pinnacle Studio Quickstart* versão 8 e o software utilizado para calcular o ângulo de contato foi o *surftens* da UFRGS. Para este teste foram utilizadas três amostras de cada membrana e em cada amostra foram feitas cinco medições.

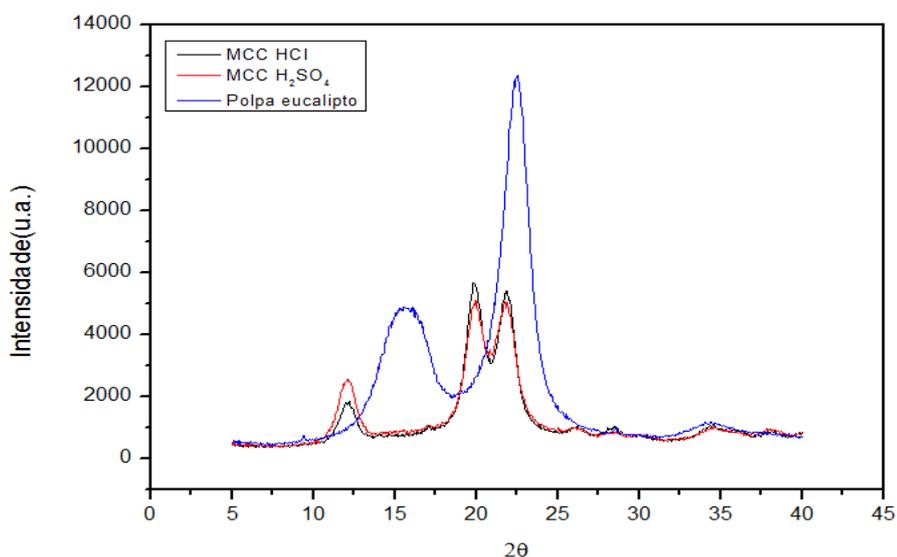
As superfícies com  $\theta < 90^\circ$  são classificadas como hidrofílicas, aquelas com ângulo de contato entre  $90^\circ < \theta < 150^\circ$  são classificadas como hidrofóbicas e aquelas  $\theta > 150^\circ$  são consideradas superhidrofóbicas (Furmidge, 1962).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização da polpa *kraft Eucalyptus ssp* e da microcelulose (MCC) hidrolisados com HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 5.1.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios X da polpa *kraft Eucalyptus* e da MCC hidrolisada com HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, obtidas pelo método de hidrólise ácida com agitação.



**Figura- 22** Difratogramas da polpa *kraft Eucalyptus*, da MCC (hidrólise com HCl) e da MCC (hidrólise com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

No difratograma da polpa *kraft Eucalyptus* (Figura 22) foram observados dois picos, que representaram regiões cristalinas e amorfas. Para as fibras que apresentam alto teor de celulose, nos difratogramas normalmente são observados dois picos próximos a 15° e 22,5°, a polpa *kraft Eucalyptus*, apresenta apenas um pico nessas regiões, o que é atribuído à presença de material amorfo (Benini, 2011).

Conforme Benini, (2011) o desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar.

O difratograma das MCC, indicou que a hidrólise da MCC com HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi adequado para a remoção de parte do material amorfo.

A Tabela 6 apresenta os índices de cristalinidade da polpa *Kraft Eucalyptus* e das MCC obtidas pelo método de hidrólise ácida.

**Tabela 6** - Índices de cristalinidade (%) das MCC

<b>Amostra</b>	<b>Índice de cristalinidade (%)</b>
Polpa <i>kraft Eucalyptus</i>	61,27
MCC HCl	74,66
MCC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75,51

Através da hidrólise ácida da polpa *kraft Eucalyptus* ocorre a diminuição das regiões amorfas entre as microfibrilas, os segmentos cristalinos continuam intactos, pois a cinética da hidrólise da região amorfa é mais rápida do que da região cristalina, em virtude da sua maior permeabilidade (Samir, 2005).

As amostras de polpa *kraft Eucalyptus* foram submetidas ao método de hidrólise ácida com HCl e com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> variando o índice de cristalinidade em relação a polpa *kraft Eucalyptus*, que aumenta a região cristalina da celulose, indicando uma remoção parcial das regiões amorfas, pelo rearranjo das cadeias de celulose na fibra após o tratamento químico e possivelmente a formação de CNC.

A cristalinidade da MCC em geral encontra-se entre 65 e 83% (Terinte, 2011), e a variação na cristalinidade da celulose microcristalina está associada a sua origem e também as condições de hidrólise utilizadas em sua produção (El-Sakhawy *et.al*, 2007).

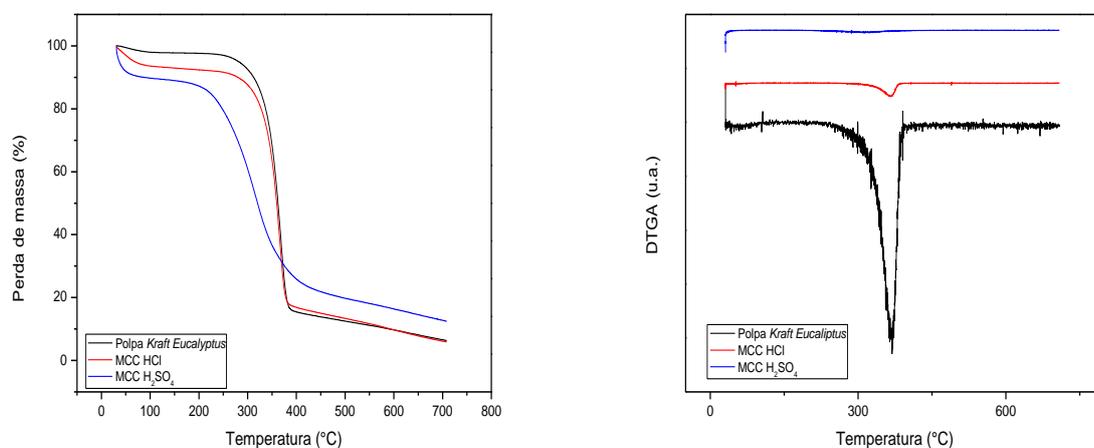
Os resultados obtidos na Tabela 6 evidenciam que o tratamento ácido foi efetivo na remoção das regiões amorfas da celulose, aumentando a cristalinidade das amostras, deixando seus valores muito próximos ao valor da celulose microcristalina (Avicel),

(Ic= ~83%). Portanto, podem-se considerar as MCC obtidas a partir da hidrólise ácida com os ácidos HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e suas condições empregadas se mostraram eficientes no processo de hidrólise ácida.

### 5.1.2 Termogravimetria (TGA)

As características térmicas no TGA e DTG para a polpa *kraft Eucalyptus*, da MCC hidrolisada com HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são apresentadas na Figura 23 com suas respectivas derivadas.

As temperaturas de processamento de termoplásticos giram em torno de 200°C e as vezes até excede este valor, a estabilidade térmica da MCC é um fator muito importante para que estes possam ser utilizados como cargas eficazes (Roman *et.al*, 2004). Segundo Ramos, 2005 a estabilidade térmica da celulose, analisada por TGA, também pode ser correlacionada com suas propriedades físico-químicas.



**Figura 23-** Termogramas por TGA e DTG da polpa *kraft Eucalyptus*, da MCC HCl e MCC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A partir das curvas termogravimétricas (Figura 23) observam-se dois estágios de perda de massa da celulose, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Os dados correspondentes estão listados na Tabela 7. O primeiro estágio, entre 25°C e 150°C devido a evaporação de água absorvida (ou adsorvida) pela celulose, devido a sua natureza polar, e corresponde ao fenômeno de desidratação física. Santos 2012, trabalhou com fibras de *Pinus Taeda*

e MCC de eucalipto hidrolisada com HCl e apresentou valores similares. O segundo estágio, aproximadamente 300 ~ 380°C <sup>7</sup>(T<sub>onset</sub> e T<sub>endset</sub>), é atribuído a decomposição térmica principal da celulose que é composto por outros processos como despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas (Araki *et.al*, 1998).

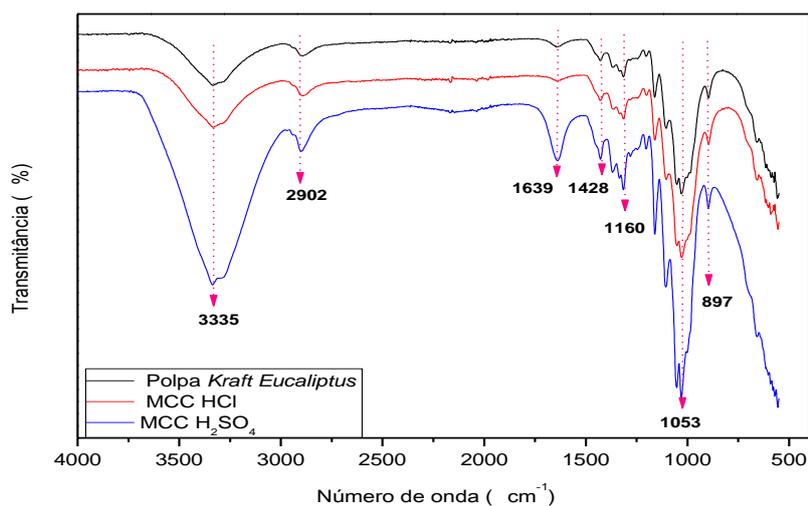
**Tabela 7** – Dados obtidos das curvas termogravimétricas.

Amostras	T onset (°C)	T endset (°C)	Perda de massa (%)
Polpa <i>kraft Eucalyptus</i>	331,6	372,1	91,2
MCC HCl	311,2	348,5	88,9
MCC H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	308,7	349,2	83,7

A perda de massa ocorre devido à quebra das ligações glicosídicas, consequentemente aumento da cristalinidade e diminuição da fase amorfa.

### 5.1.3 Espectrometria de infravermelho (FTIR)

A Figura 24 apresenta os espectros por FTIR da polpa *kraft Eucalyptus*, da MCC (HCl) e MCC (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



**Figura 24** - Análises de FTIR polpa *kraft Eucalyptus*, da MCC (HCl) e MCC (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

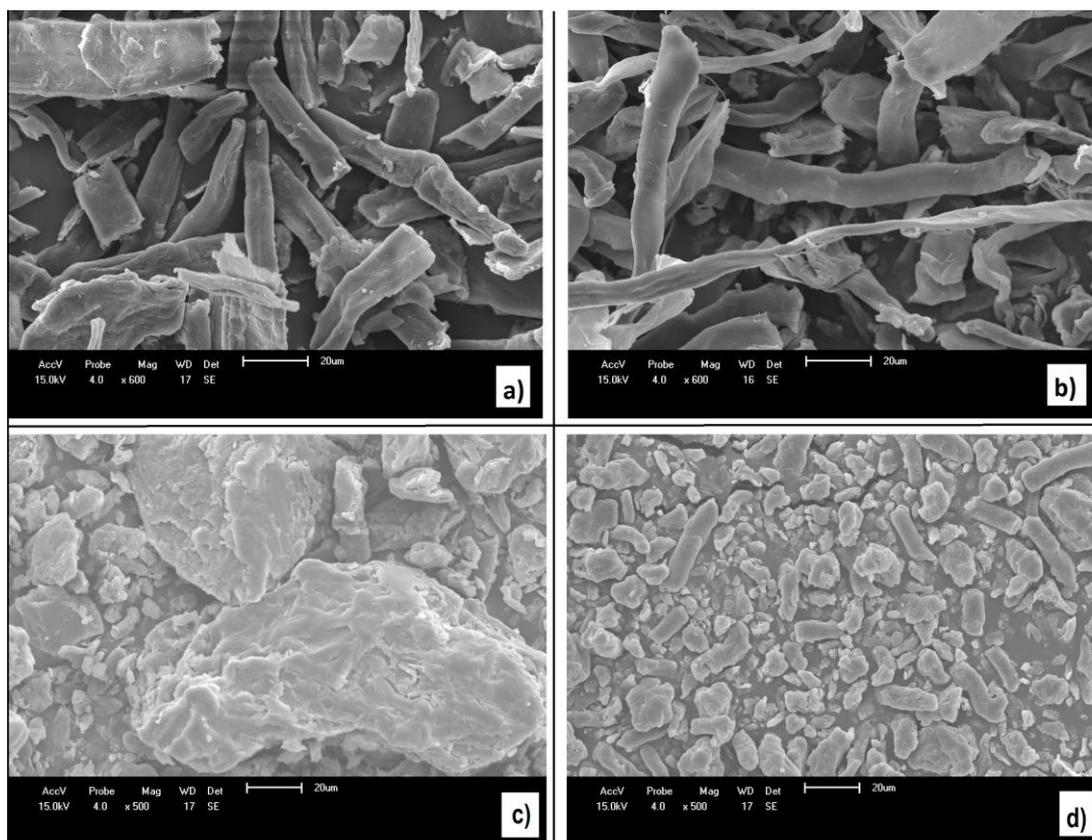
<sup>7</sup> Dados obtidos a partir do TA60.

Na Figura 24 As absorvâncias na região de  $897\text{cm}^{-1}$  atribuídas às ligações  $\beta$ -glicosídicas entre as unidades de  $\beta$ -glicose na celulose o que evidencia que a polpa de celulose possui um alto teor de celulose. As absorvâncias na região de  $1060\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento da ligação C-O cíclicos da celulose referentes aos grupos funcionais álcool secundário e éter secundário (Terinte *et.al*, 2011). A intensidade destes picos é reduzida depois do tratamento de hidrólise ácida, devido à remoção principalmente de hemiceluloses (Rosa *et.al*, 2010; Cheryan, 1986). O pico em  $1160\text{ cm}^{-1}$ , que aparece em todos os espectros, corresponde ao estiramento assimétrico de C–O–C de hemiceluloses e ligninas. A banda larga em  $1053\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a ligação de grupos éteres (C-O-C) em ligninas e hemiceluloses. A intensidade destes picos foi enfraquecida depois do tratamento de hidrólise ácida, devido a remoção principalmente de hemiceluloses (Cherian *et.al*, 2008; Rosa *et.al*, 2010).

As absorvâncias na região de  $2900\text{ cm}^{-1}$  indicam grupos metila ( $\text{CH}_2$ ), enquanto que a absorvância na região de  $3600\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento O-H da celulose, e são indicativos da alta concentração de grupos álcool (ROH) na celulose. Este fato evidência esta região ser uma das mais características de celulose, ao comparar as diferenças nos espectros da polpa de eucalipto, a MCC  $\text{HCl}$  e MCC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sugerem que a MCC  $\text{H}_2\text{SO}_4$  possui alto teor de celulose e a MCC  $\text{HCl}$  também ocorreu considerável aumento da celulose quando comparada com a polpa de eucalipto. Todos os dados obtidos indicam obtenção de MCC (Zeng, 2009).

#### 5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 25 apresenta a morfologia no MEV das MCC obtidas pelo processo de hidrólise ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 8 a, d) e hidrólise com  $\text{HCl}$  (Figura 8 b, c) com agitação magnética e em sistema de refluxo.



**Figura 25** – Micrografias (MEV) da MCC a) em sistema de refluxo hidrólise com  $H_2SO_4$  b) em sistema de refluxo hidrólise com  $HCl$  c) agitação magnética com  $HCl$  e d) agitação magnética com  $H_2SO_4$  (x500).

Nas micrografias da Figura 25 ficaram evidentes as diferentes morfologias da polpa *kraft Eucalyptus*, após o processo de hidrólise ácida, para obtenção de MCC. Segundo Araki (1998) a MCC hidrolisada com  $HCl$  não apresenta carga superficial, podendo ter reduções de tamanho e espessura. A MCC obtida a partir da hidrólise em sistema de refluxo com  $H_2SO_4$  apresenta diâmetro de  $50\mu m \pm 1,12$  (Figura 8a), e a MCC obtida pelo mesmo processo com  $HCl$  diâmetro médio  $10\mu m \pm 1,18$  (Figura 8b), não sendo possível determinar o comprimento de ambas, (Figura 8a e b), porém as fibras não apresentam comprimento definido, conforme visualizado nas micrografias (Figura 8 a e 8 b).

A MCC obtida a partir da hidrólise somente com agitação magnética, com  $H_2SO_4$  apresenta diâmetro  $13\mu m \pm 2,05$  e comprimento  $26 \pm 1,09 \mu m$  (Figura 8d) e a obtida a partir da hidrólise com  $HCl$  apresenta diâmetro  $9 \pm 1,02$  e  $21 \pm 1,25 \mu m$

comprimento (Figura 8c). Ambas apresentaram diâmetro e comprimento semelhantes, porém a MCC obtida com  $\text{HCl}$  apresenta-se com muitas aglomerações, conforme visualizado no MEV (Figura 8c).

A MCC comercializada pela Avicel<sup>®</sup> e Ceolus<sup>®</sup> na forma de pó apresentam diâmetro médio de 40 $\mu\text{m}$  e 50 $\mu\text{m}$  de cor branca (Wankene, 2014).

Podemos evidenciar que a hidrólise ocorreu efetivamente em ambas as técnicas, apresentando diâmetro menor que a MCC comercializada e pela análise de difração de raios X, que ocorreu aumento no índice de cristalinidade para a MCC obtida a partir da polpa *kraft Eucalyptus*.

Santos (2011), obteve MCC por hidrólise ácida em sistema de refluxo com celulose de *Pinus Taeda*, diâmetro médio entre 30 e 40 $\mu\text{m}$ .

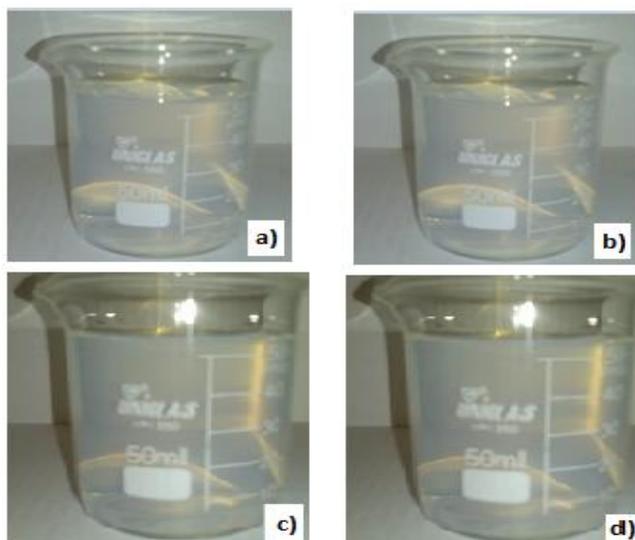
O método por agitação magnética é muito utilizado por vários pesquisadores para a obtenção de CNC, como Flauzino *et.al*, 2013 com casca de soja, Pasquini *et.al*, 2010 com bagaço de mandioca, Oskman 2011 com fibra de sisal, entre outros. Desta forma o método sob agitação magnética foi utilizado para a obtenção da MCC.

Para a preparação das membranas poliméricas com PSf, foi utilizado o método de hidrólise ácida por agitação magnética com  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por ser o método que obtém-se fibras de comprimento e diâmetro definido o que é considerado um fator muito importante para a interação entre o polímero e a fibra na membrana polimérica compósita.

## 5.2 Caracterização da celulose nanocristalina (CNC)

### 5.2.1 Isolamento da CNC

A Figura 26 apresenta imagens das suspensões de CNC obtidas através do processo de hidrólise ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Figura 9a, c) e com  $\text{HCl}$  (Figura 9b, d), sob agitação magnética e agitação em sistema de refluxo.



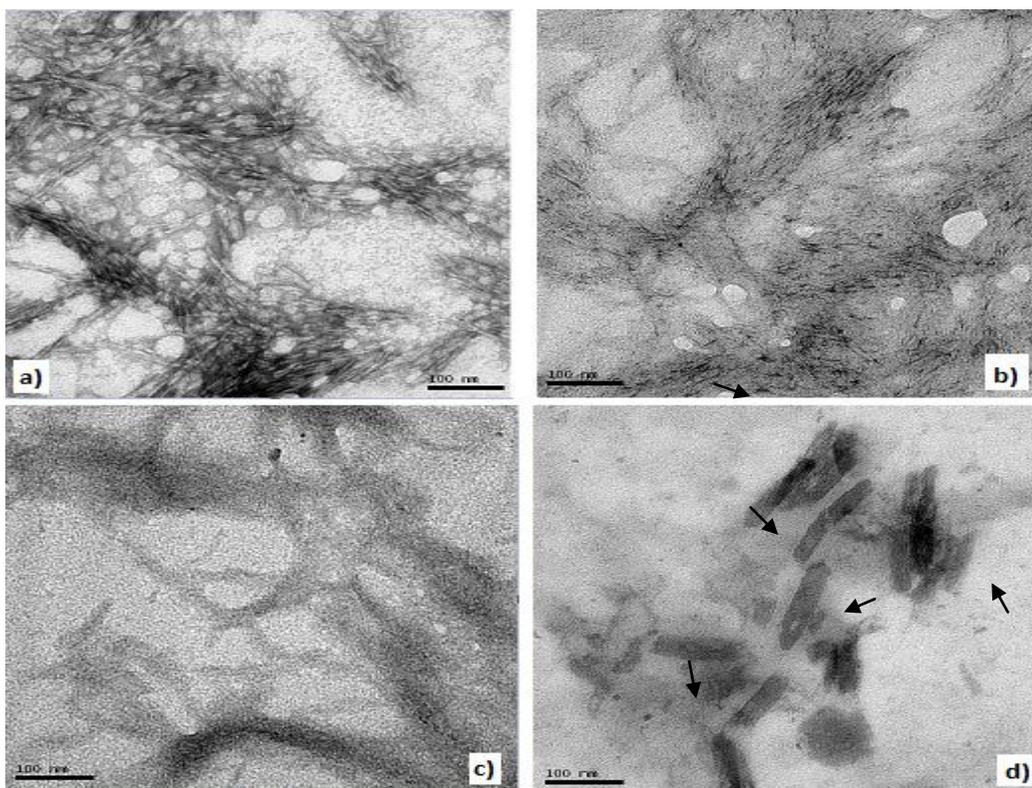
**Figura 26** - Imagens das suspensões de CNC obtida por processo de hidrólise ácida a) sob agitação com  $H_2SO_4$  b) sob agitação com  $HCl$  c) sob agitação em sistema de refluxo com  $H_2SO_4$  d) sob agitação em sistema de refluxo com  $HCl$ .

No isolamento da CNC, observou-se que após a hidrólise as suspensões apresentaram um aspecto levemente azulado e cintilante. O aspecto obtido em ambas é característico de CNC, o que indica que as condições empregadas de hidrólise e processo levaram a obtenção de CNC (Silva, 2013).

### 5.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das suspensões de CNC

A Figura 27 apresenta as Microscopias Eletrônica de Transmissão (MET), da CNC obtida através do processo de hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  (Figura 26 a, d) e  $HCl$  (Figura 26 b,c), sob agitação magnética e agitação em sistema de refluxo.

Valores médios do comprimento (L), diâmetro (D) e razão aspecto (L/D) da CNC isolados foram determinados através das micrografias de MET.



**Figura 27** - Micrografias (MET) da CNC a partir de suspensões aquosas a) a partir da hidrólise com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  b) a partir da hidrólise com  $\text{HCl}$  c) a partir da hidrólise em sistema de refluxo com  $\text{HCl}$  d) a partir da hidrólise em sistema de refluxo com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (x200K).

A CNC pode ser obtida de várias fontes de celulose, porém devem apresentar diâmetro menor que 100 nm (Siqueira *et.al*, 2009). As micrografias de MET evidenciam que estruturas nanométricas foram obtidas (Figura 27) pelos métodos testados.

As partículas das suspensões aquosas a partir da hidrólise por agitação magnética com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$  (Figura 27a e 27b) apresentam valores médios de comprimento (L)  $98,47 \pm 3,83$  nm e  $90,11 \pm 3,60$  nm, de diâmetro (D)  $3,05 \pm 1,03$  nm e  $2,22 \pm 1,05$  nm, respectivamente resultando em uma relação (L/D) em torno de 32,82 e 40,60 nm (razão de aspecto).

Nas suspensões obtidas através da hidrólise em sistema de refluxo com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$  (Figura 27c e 27d), observou-se que nas suspensões ocorrem grandes aglomerações das nanopartículas, não sendo possível determinar os valores médios de comprimento, diâmetro e razão aspecto.

Conforme Côrrea *et.al*, (2010) a CNC obtida por hidrólise com HCl tem maior tendência à aglomeração (devido às ligações de hidrogênio), pois não apresentam carga superficial.

A CNC obtida pelo processo de agitação magnética apresentou comprimento e diâmetro definido, como pode ser observado na MET, isto foi devido principalmente à remoção da fase amorfa durante a hidrólise ácida, porém, estas reduções de comprimento estão ligadas à remoção, não apenas da fase amorfa, mas também à destruição parcial das regiões cristalinas de celulose (Silva *et.al*, 2009). Flauzino *et.al*, 2013 e Rosa *et.al*, 2010 observaram um efeito semelhante, do tempo de hidrólise como interferente no comprimento médio da CNC, extraídos de casca de soja e fibras de coco.

A razão de aspecto da CNC foi superior a 10, o valor que é considerado mínimo para que haja uma boa transferência de tensão a partir da matriz para as nanocargas, gerando assim um efeito significativo (Azeredo *et.al*, 2009; Jiang *et.al*, 2007; Mutjé *et.al*, 2007). As médias das razões de aspectos dos CNC neste trabalho são próximas aos valores encontrados para a CNC da madeira, bagaço de cana, capim dourado e sisal (Araki *et.al*, 1999; de Rodriguez *et.al*, 2006; Siqueira *et.al*, 2010; Teixeira *et.al*, 2011); e estão entre as maiores razões de aspecto já encontradas na literatura para a CNC extraídos de materiais lignocelulósicos (Kalia *et.al*, 2011).

### 5.3 Caracterização das membranas poliméricas

#### 5.3.1 Determinação da massa de CNC na membrana polimérica

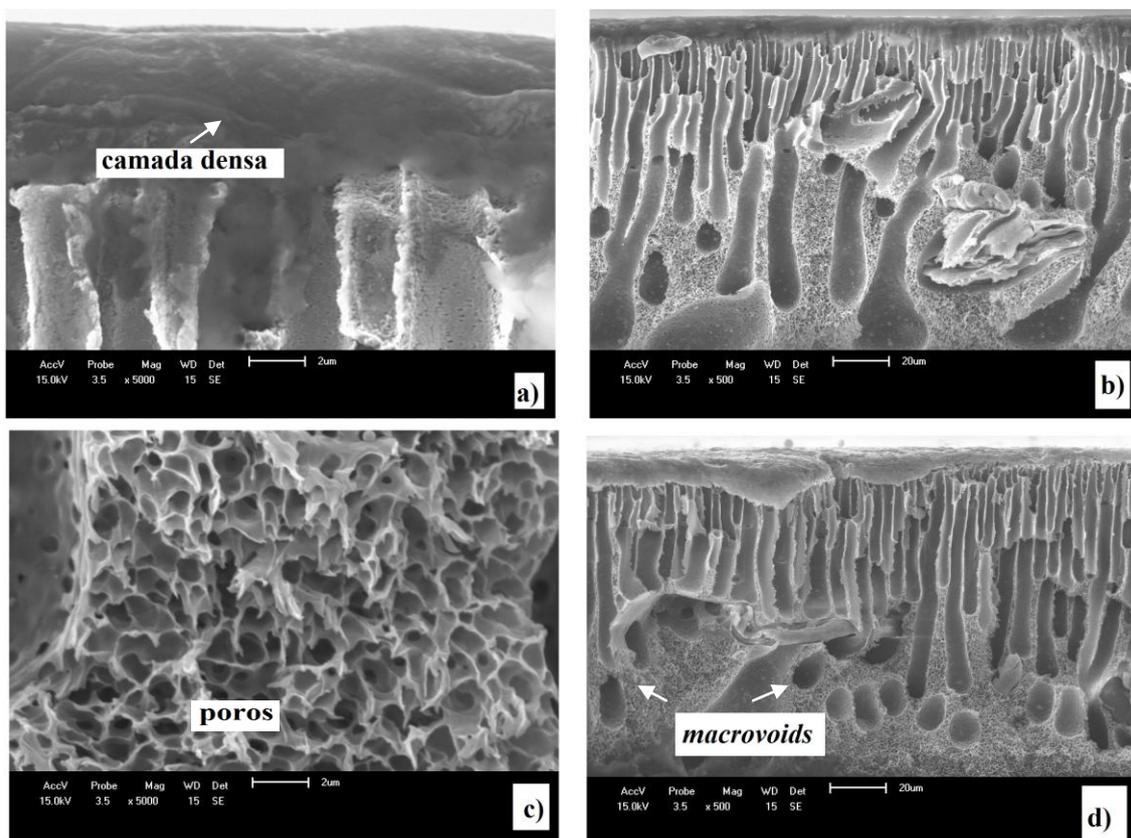
As membranas foram confeccionadas com 50mL de suspensão de CNC, então pode ser concluído conforme a Tabela 8, que a membrana de PSf com CNC (HCl) contém 1,5% em massa de CNC e a membrana de PSf CNC (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) contém 1,25% em massa de CNC.

**Tabela 8** – Determinação da (%) de massa de CNC em 1mL de suspensão (água/CNC):

Suspensões de CNC	CNC (%) em 1mL de suspensão
CNC (HCl)	0,030 ± 0,030
CNC (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,025 ± 0,010

### 5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

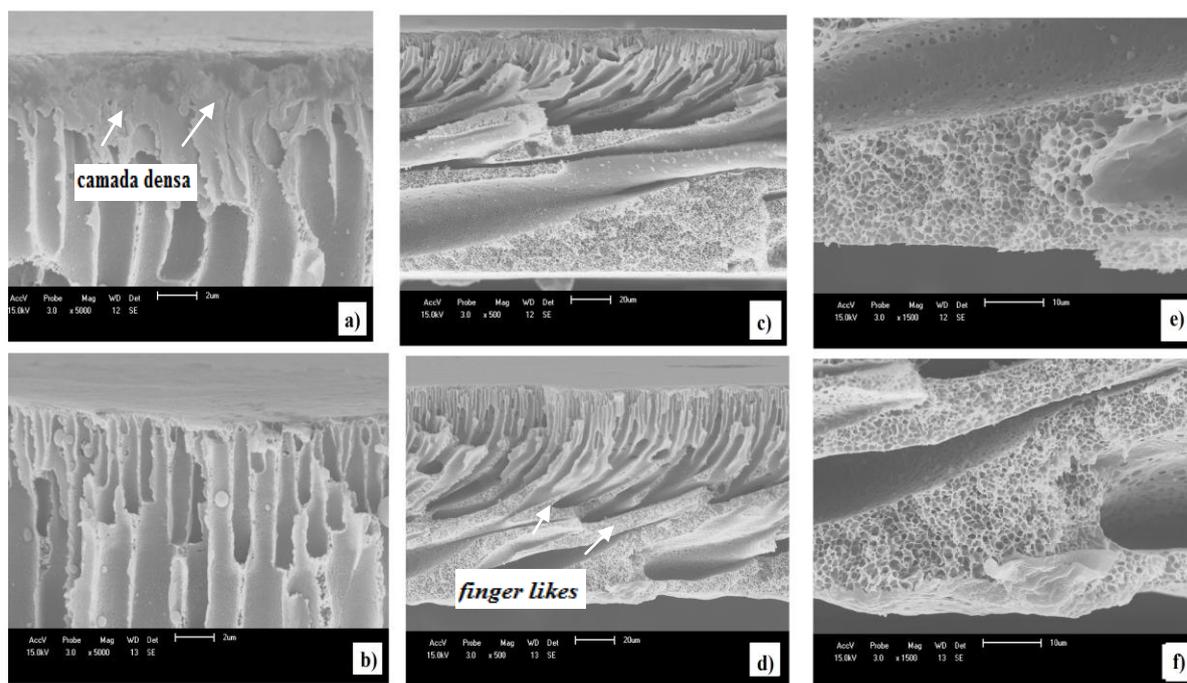
Nas seções transversais das membranas poliméricas são notáveis as diferenças morfológicas formadas com as diferentes cargas de CNC e MCC. As membranas apresentam estruturas assimétricas ou anisotrópicas, ou seja, estas membranas apresentam poros gradualmente maiores em sua seção transversal. A região superior, em torno de 2% da espessura global, é chamada de “pele” e não apresenta poros ou possui poros muito pequenos ( $\pm 0,05 \mu\text{m}$ ), sendo a principal responsável pela seletividade. A região abaixo da pele, chamada suporte ou substrato, apresenta poros progressivamente maiores, tendo como principal função fornecer resistência mecânica à pele (Habert, *et.al*, 2006).



**Figura 28** - Micrografias (MEV) da seção transversal da membrana de PSf a) (x5000) b) (x500) c) (x5000) e d) (x500).

A partir das micrografias podemos observar que a membrana de PSf não apresenta camada densa (“pele”) bem definida conforme (Fig. 28 a), observa-se a presença de *macrovoids* na subcamada porosa (Fig.28 d), e uma estrutura de poros “esféricos” com diâmetros indefinidos (Fig. 28 c). A presença de *macrovoids* se deve a má formação da subcamada da membrana, 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. 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. Membranas cujos núcleos tiveram tempo para expandir-se são caracterizadas por uma estrutura composta por *macrovoids* (Figura 28 d). Segundo Barzin *et.al*, (2008) a formação de *macrovoids* também é atribuída à alta afinidade mútua entre solvente e não solvente. Segundo Barzin *et.al*, (2008) *macrovoids* são poros grandes e alongadas, que afetam a permeabilidade e resistência mecânica das membranas resultantes. Para

melhorar as propriedades das membranas, deve-se alterar as condições de preparo para se obter propriedades adequadas para a pele e substrato (Habert *et.al*, 2006). A partir da análise de MEV da membrana de PSf observada na Figura 28, foi possível perceber que membranas de PSf devem ser modificadas, afim de melhorar as propriedades morfológicas e de seletividade, visando processos de MF ou UF.

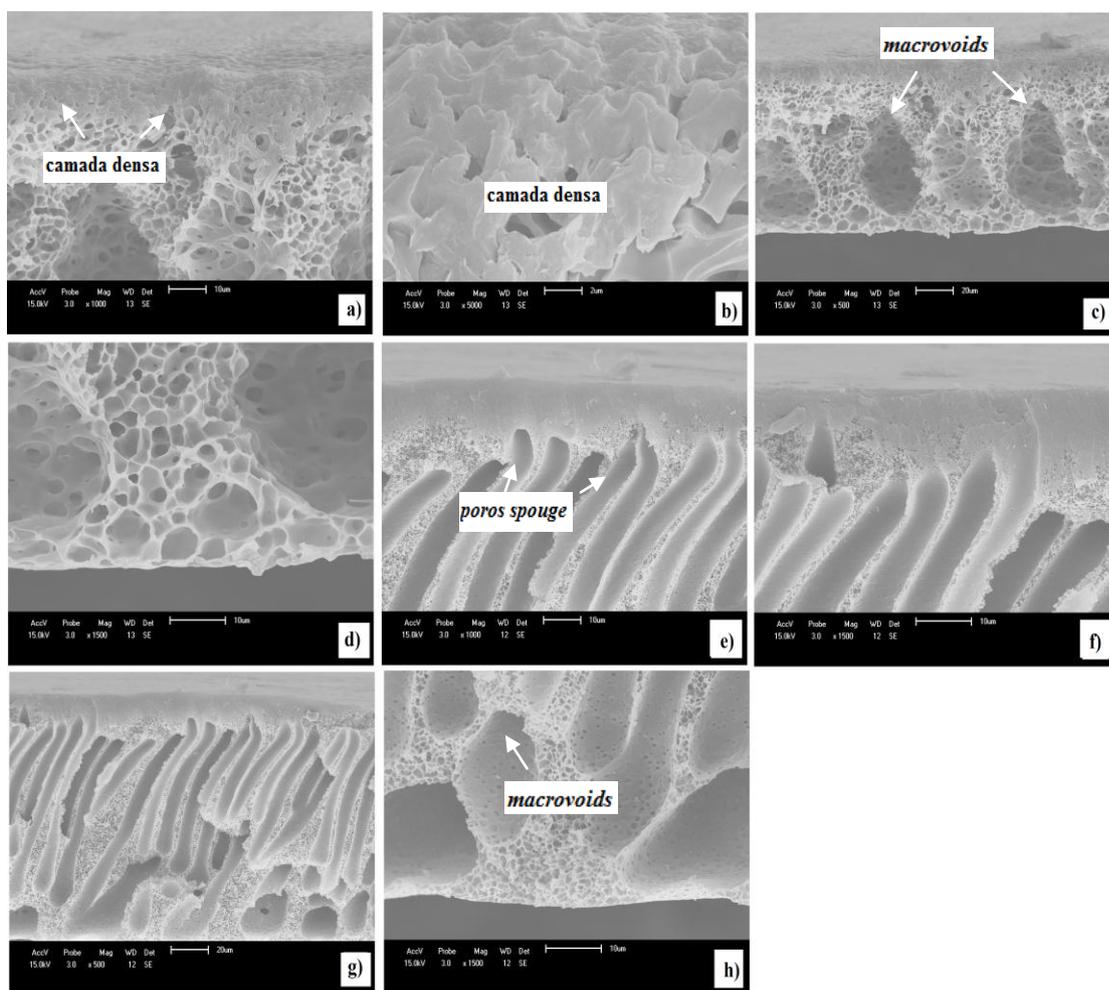


**Figura 29** – Micrografia (MEV) da seção transversal das membranas de PSf com 0,2% de MCC – a) membrana com MCC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(x5000), b) membrana com MCC (HCl) (x5000), c) membrana com MCC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(x500), d) membrana com MCC (HCl) (x500), e) membrana com MCC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(x1500) f) membrana com MCC (HCl) (x500).

A membrana com PSf/MCC - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresenta a camada mais densa em comparação com a membrana de PSf/MCC - HCl e PSf (Figura, 28 a, e 29 a, b), nas membranas com MCC observa-se a presença de *finger likes*<sup>8</sup> e uma camada porosa bem definida, pois a presença de *finger likes* pode aumentar a porosidade da membrana fazendo com que promova o aumento da permeabilidade das membranas compósitas (Fan, 2008). Nas membranas reforçadas com MCC, não ocorre a presença de *macrovoids* o que indica que a presença da MCC influencia na separação de fase da

<sup>8</sup> Do inglês: estrutura em forma de “dedos”.

membrana (Figura 29 c, d). Isto acontece como resultado da taxa de difusão de água para a solução de polímero causada pela fibra, o que impede a formação de *macrovoids* (Barzin, 2008). As membranas de PSf não apresentam total dispersão entre polímero/solvente na seção transversal da membrana (Fig. 28 b), já as membranas de PSf/MCC (Fig.29 c, d) evidenciam melhor interação polímero/solvente/fibra.



**Figura 30** – Micrografia MEV da seção transversal das membranas de PSf com CNC HCl (1,25%) – a) (x1000), b) (x5000), c) (x500), d) (x1500); micrografias da seção transversal das membranas com CNC H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,5%) e) (x1000) f) (x1500), f) (x1500) g) (x500) h) (x1500).

Nas membranas de PSf/CNC observa-se que a partir da Figura 30 apresentaram uma estrutura assimétrica consistindo numa densa camada e uma subcamada porosa

semelhante às membranas com MCC. A membrana também apresentou características de estruturas *porous sponge*<sup>9</sup>, que segundo Santos 2012, é caracterizado, pela diminuição do processo de precipitação, ocorrendo certa interação entre o polímero e o solvente. A membrana de PSf/CNC – HCl e PSf/CNC - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresentam a presença de *macrovoids* na subcamada porosa da membrana, bem como uma estrutura de poros esféricos indefinidos (Fig. 30 c, d, g, h), o que indica que a concentração de CNC, ou as condições de preparo da membrana, pode não ter sido ideal para uma melhor interação entre polímero/solvente/CNC devido a presença de *macrovoids* na seção transversal da membrana.

A membrana de PSf/CNC - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> apresenta *finger likes* (Fig. 30 e,f,g), que são poros longos e alongados que afetam a seletividade e a resistência mecânica da matriz polimérica. Isto explica o fato desta membrana apresentar fluxo de permeado maior quando comparado com a membrana de PSf/CNC – HCl.

As membranas de PSf/MCC não ocorreu a formação de *macrovoids*, com membranas de PSf/CNC ocorreu o inverso. Porém quando realizados fluxos com água e proteínas, apresentaram maiores fluxos e retenção quando comparados com a membrana de PSf.

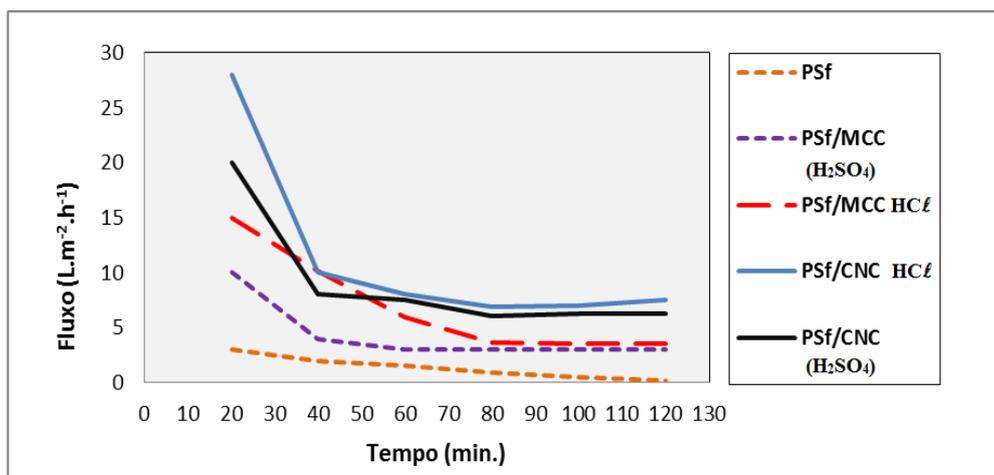
Zhang, (2009) utilizou microfibras celulósicas em membranas de PSf propiciando modificações físicas e químicas, melhorando inclusive suas propriedades hidrofílicas, de permeabilidade e outras características morfológicas.

### 5.3.3 Compactação das membranas

O efeito do tempo de compactação no fluxo de permeado para as membranas poliméricas de PSf é mostrado na figura 31

---

<sup>9</sup> Estrutura com predominância porosa.



**Figura 31-** Comportamento do fluxo de permeado de água durante a compactação com membranas de PSf, PSf/MCC e PSf/CNC.

Foi observado que o fluxo de água diminui gradualmente, em função do tempo. Após 120 min. de compactação, considerou-se que o fluxo em estado estacionário foi atingido. A compactação da estrutura da membrana com CA/PEG600 resultou em uma redução no fluxo durante o ensaio (Arthanareeswaran, 2008; Mulder, 1996).

Para a membrana de PSf o fluxo de água inicia em valores menores quando comparadas a membranas de PSf/MCC e PSf/CNC. Após 120 minutos de permeação de água, o fluxo para a membrana de PSf foi de  $0,2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , enquanto para as membranas de PSf/MCC (HCl) e PSf/MCC (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o fluxo foi de  $3,5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  e  $3,0 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  e para as membranas de PSf/CNC (HCl) e PSf/CNC (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o fluxo foi de  $7,5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  e  $6,3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , respectivamente, como mostra na tabela 9.

**Tabela 9** - Valores de fluxo de permeado de água destilada e fator de compactação das membranas de PSf.

Membranas	Fator de compactação (FC)	Fluxo (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )*	Espessura (µm)
PSf	2,8	0,2	0,109
PSf/MCC (HCl)	7,0	3,5	0,117
PSf/MCC (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	11,5	3,0	0,122
PSf/CNC (HCl)	20,5	7,5	0,094
PSf/CNC (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	13,7	6,3	0,1667

\*Fluxo medido na pressão de 1 a 4 bar, com tempo de estabilização de 30min. para cada pressão.

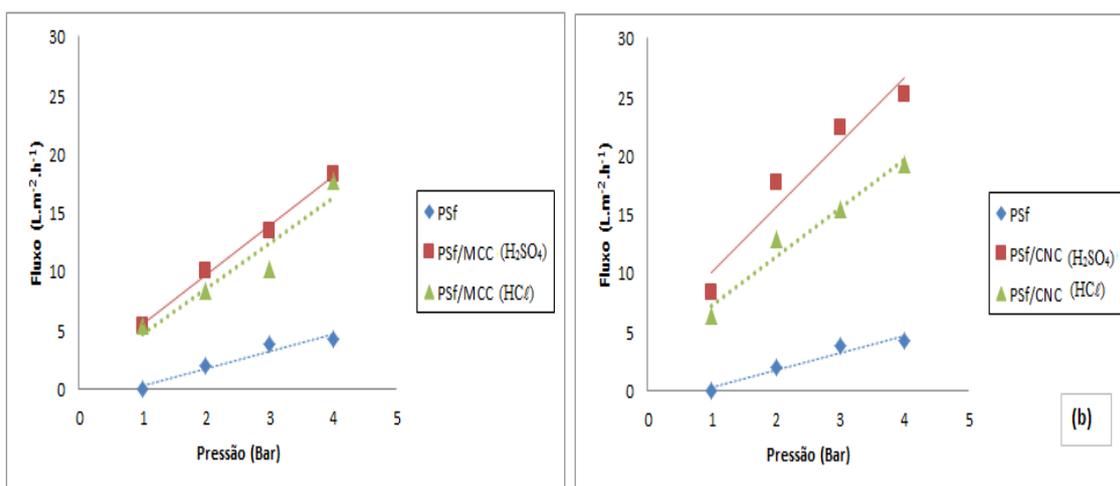
Os valores de FC demonstram que a estrutura formada com o uso de MCC e CNC, sofre deformação mecânica muito maior em relação a estrutura da membrana de PSf, observada pelos valores de fluxo.

Os parâmetros estruturais da membrana, tais como, a morfologia e a espessura afetam diretamente o fluxo de permeado. A espessura da membrana é um parâmetro importante para a membrana, pois o fluxo diminui com o aumento da espessura, a qual aumenta a resistência ao transporte e à massa (Jung, 2004). A membrana de PSf/CNC (HCl) apresentou menor espessura 0,094 µm e conseqüentemente maior fluxo, porém a membrana de PSf apresenta menor espessura e fluxo em relação as demais, este resultado pode estar relacionado com os diferentes ácidos quando submetidos a hidrólise ácida no processo de obtenção da MCC e CNC.

#### 5.3.4 Fluxo de permeado

Após a compactação, ou seja, a definição do tamanho do poro, da membrana a mesma foi permeada com água destilada em função da pressão aplicada de 1 a 4 bar.

Como observado na Figura 32 o fluxo tende a crescer com o aumento da pressão. Na figura 32 são avaliadas as membranas de PSf (a,b), PSf/MCC (a) e PSf/CNC (b), onde os valores de fluxo de permeado para a membrana de PSf é baixo quando comparado com as membranas com PSf/MCC e PSf/CNC nas mesmas pressões.



**Figura 32** - Fluxo de permeado em função da pressão das membranas de PSf (a,b), PSf/MCC (HCl), PSf/MCC (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (a) e PSf/CNC (HCl), PSf/CNC (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (b).

Os valores do fluxo de permeado na pressão de 1 a 4 bar, são apresentados na tabela 10. As membranas de PSf/CNC (HCl) e PSf/CNC (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) apresentaram fluxos superiores as membranas preparadas com MCC, quando diferentes pressões foram aplicadas, este resultado possivelmente se deve ao fato da CNC ter razão aspecto (L/D) elevada, isto é um fator muito importante, pois tem influência sobre a capacidade de carga da nanopartícula quando incorporada à matriz polimérica, oferecendo maior capacidade de reforço mecânico (Silverio, 2013; Martínez-Sanz, 2011; Eichhorn, 2010; Surcová, 2005; Dufresne, 2003).

**Tabela 10** - Parâmetro de caracterização das propriedades de transporte (fluxo de permeação da água destilada) das membranas de PSf, PSf/MCC (HCl), PSf/MCC (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), PSf/CNC (HCl) e PSf/CNC (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Pressão (bar)	PSf Fluxo (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	PSf/MCC (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Fluxo (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	PSf/MCC (HCl) Fluxo (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	PSf/CNC (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) Fluxo (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	PSf/CNC (HCl) Fluxo (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )
1	0	5,41	5,42	8,3	6,32
2	1,97	10,08	8,36	17,68	12,89
3	3,81	13,48	10,24	22,38	15,38
4	4,22	18,27	17,76	25,2	19,33

### 5.3.5 Retenção de proteínas

Os resultados obtidos com os testes de fluxo de permeado e retenção de proteínas (albumina do ovo, albumina bovina e tripsina) para as membranas de PSf/MCC e PSf/CNC estão relacionadas na tabela 11. As soluções de albumina do ovo, albumina bovina e tripsina com concentração de 100 ppm, foram mantidas a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e permeadas em pressão de 1 a 4 bar.

**Tabela 11** - Taxas de rejeição das proteínas albumina bovina, tripsina e albumina de ovo das membranas de PSf, PSf/MCC (HCl), PSf/MCC ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), PSf/CNC (HCl) e PSf/CNC ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Membranas Proteínas	PSf	PSf/MCC ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	PSf/MCC (HCl)	PSf/CNC (HCl)	PSf/CNC ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
<b>Alb. Bovina</b>	64,98	71,01	73,97	93,98	90,16
Rejeição (%)					
Fluxo ( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	7,21	6,54	6,22	4,08	4,42
<b>Tripsina</b>	65,96	79,86	88,80	98,16	95,21
Rejeição(%)					
Fluxo ( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	15,08	11,91	9,86	7,76	8,47
<b>Alb. de Ovo</b>	68,05	74,02	76,50	95,61	93,35
Rejeição (%)					
Fluxo ( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	11,73	9,94	8,21	6,97	7,65

Avaliando os valores de fluxo e rejeição das proteínas de ambas as membranas são importantes as contribuições que a morfologia e os diferentes reforços fornecem para as propriedades das membranas, podemos observar que o aumento na rejeição da membrana provoca diminuição do fluxo de permeado, esperado, pois quanto menor o fluxo maior a rejeição.

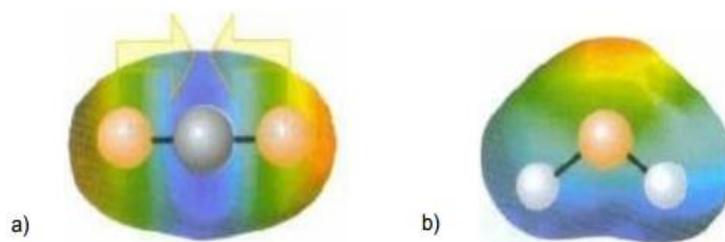
Quando permeadas as membranas com a solução de albumina bovina 69(KDa), foram obtidos menores fluxos, ao permear com a solução de tripsina 20 (KDa) obteve-

se maiores fluxos e para a solução de albumina do ovo 45 (KDa) obtivemos fluxos intermediários entre a tripsina e a albumina bovina, isto se deve a massa molar dos solutos, isto é, o soluto de menor massa molar passa mais facilmente pela membrana tripsina 20 (KDa) > albumina do ovo 45 (KDa) > albumina bovina 69(KDa).

O tamanho da partícula celulósica, também é um importante fator a ser avaliado, pois contribui significativamente nas propriedades morfológicas e de permeação das membranas. Neste sentido pode-se observar que as membranas reforçadas com CNC obtiveram maiores taxas de rejeição entre 90 e 99%, conseqüentemente, menores fluxos, as membranas reforçadas com MCC apresentaram taxa de rejeição entre 70 e 80% e para as membranas de PSf a taxa de rejeição foi entre de 60 a 69%. Segundo Santos 2011, as membranas reforçadas com materiais celulósicos contribuem para que apresentem melhor desempenho nas propriedades dos filmes poliméricos de permeação e morfológicas. A adição de CNC e MCC promoveram na membrana melhorias nestas propriedades, podendo ser utilizadas em processos industriais de ultrafiltração com maior resistência à pressões e permeseletividade em relação as membranas de PSf sem fibra.

### 5.3.6 Ângulo de Contato ( $\theta$ )

As membranas de polissulfona (PSf), foram analisadas afim de avaliar a hidrofília e correlacionar com o perfil de permeação, para isto foram utilizadas membranas de PSf, PSf/MCC e PSf/CNC. O solvente utilizado para esta análise foi a água, por apresentar pares de elétrons não ligantes no oxigênio, assim como o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) que apesar de ser apolar apresentar ligações (C-O) polar e momento dipolar igual a zero, contendo oxigênio, elemento pertencente aos calcogênios e com elevada eletronegatividade. A fig. 33 apresenta a molécula de  $\text{CO}_2$  (a) e  $\text{H}_2\text{O}$  (b), com suas densidades eletrônicas negativas em volta dos átomos de oxigênio. Sabe-se que pares isolados de elétrons têm maior efeito de repulsão que pares ligantes e repelem outras ligações ou pares isolados, agindo como uma única região de alta concentração eletrônica (Atkins, 2001).



**Figura 33** - Densidade eletrônica do CO<sub>2</sub> (a) e da H<sub>2</sub>O (b). Áreas em laranja são regiões com carga líquida negativa e as em azul são regiões de carga líquida positiva.

As medidas de ângulos de contato ( $\theta$ ) da água foram realizadas na superfície das membranas. As imagens do teste foram obtidas a cada 5 minutos repetidamente até absorção total da gota e então calculada a média dos ângulos de cada gota e o desvio padrão. Quando um líquido é gotejado sobre uma superfície na qual se deseja determinar a tensão superficial, existirá uma relação entre as tensões interfaciais das três fases presentes líquido, sólido e vapor.

**Tabela 12** - Medidas do ângulo de contato ( $\theta$ ) e o desvio padrão das membranas, com água destilada.

ÂNGULO DE CONTATO		
Membranas	ângulo de contato ( $\theta$ )	Desvio padrão
PSf	52°	± 1,64
PSf/MCC (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	60°	± 1,13
PSf/MCC (HCl)	63°	± 1,03
PSf/CNC (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	65°	± 2,54
PSf/CNC (HCl)	68°	± 1,34

A membrana de PSf, PSf/MCC e PSf/CNC apresentaram médias semelhantes, com ângulo de contato menor que 90°, portanto consideradas hidrofílicas. A adição de MCC e CNC conforme a tabela 12, nota-se que quanto menor o tamanho da partícula (CNC) < 90° ocorre aumento da energia superficial da membrana em consequência o aumento da molhabilidade da membrana que está relacionado com a afinidade do material pela água.

Zhang (2002) avaliou o ângulo de contato de três membranas comerciais de PSf, tendo encontrado ângulo variados entre 54° e 72°. Uma explicação provável para a

grande variação nos valores descritos por pesquisadores é a diferença nas características de superfície destas membranas. O ângulo de contato depende não só da hidrofília, mas também da rugosidade, porosidade, tamanho dos poros e de sua distribuição. Membranas com a mesma natureza hidrofílica, mas com superfícies muito rugosas, apresentam ângulos de contato mais altos do que de membranas com superfícies mais lisas (Rana, 2010; Cheryan, 1998; Mulder, 1996). Liu, *et.al*, (2011) observaram resultados semelhantes em suas pesquisas, onde obtiveram valores de ângulo de contato para membranas de PVDF puro, variando de 66° a 92,3°, e para membranas de PVDF com adição de partículas inorgânicas de TiO<sub>2</sub> (0,3%), SiO<sub>2</sub> (3%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2%), valores de 81°, 53° e 57°, respectivamente.

## 6 CONCLUSÕES

A celulose nanocristalina (CNC) pode ser isolada a partir da polpa *Kraft Eucalyptus ssp.* As condições de hidrólise utilizadas conduziram a obtenção de suspensões aquosas estáveis. As análises de caracterização mostraram que ocorreu aumento do índice de cristalinidade em relação MCC. A CNC obtida pelo método de agitação por refluxo e analisada por MET apresentou grandes aglomerações não sendo possível determinar suas dimensões. A CNC obtida pelo método de agitação magnética apresentou diâmetros, comprimento e razão de aspecto definido favorável à incorporação em membranas poliméricas. A técnica de agitação magnética foi utilizada para a preparação de CNC, e incorporada em membranas poliméricas, afim de melhorar as propriedades morfológicas e de barreira seletiva.

A polpa *kraft Eucayiptus* apresentou diâmetro médio inferior as MCC comercializada pela Avicel<sup>®</sup> e Ceolus<sup>®</sup>.

As membranas de polissulfona reforçadas com microcelulose (PSf/MCC) e nanocelulose (PSF/CNC), apresentaram diferenças significativas entre as morfologias obtidas e nas propriedades de transporte.

Os rendimentos da CNC se mostraram satisfatórios para a preparação das membranas poliméricas com aumento na rejeição das proteínas submetidas e conseqüentemente aumento da seletividade. O aumento da hidrofília medida pelo ângulo de contato, enquanto que as membranas de PSf apresentaram características contrárias como baixa seletividade com as proteínas, baixa permeação com água pura e menor ângulo de contato. As análises de caracterização mostraram boa dispersão da MCC e CNC na membrana, indicando que sua concentração foi suficiente para promover uma boa dispersão das membranas poliméricas, podendo ser utilizadas em processos industriais de ultrafiltração.

Quando comparados os diferentes ácidos HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizados no processo de hidrólise, analisado por MEV, foi observado que a solução com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é mais estável pois apresentou menos aglomerações, mas quando incorporada ao polímero para

formação da membrana a CNC/HCl e a CNC/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a carga que apresentou melhor fluxo e características morfológicas foi com CNC/HCl.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Baseando-se nos resultados obtidos, algumas sugestões para trabalhos futuros como aprimoramento do estudo abordado nesta dissertação:

- Estudar os efeitos morfológicos e estruturais da incorporação de MCC e CNC em diferentes polímeros;
- Preparar membranas utilizando diferentes solventes no banho de coagulação, afim de verificar o efeito na morfologia e propriedades mecânicas e de seletividade;
- Liofilizar a CNC e submetê-la a tratamento de superfície, após incorporar em membranas poliméricas;
- Submeter membranas de PSf com fibras celulósicas ao processo de seletividade com proteínas de diferentes massas molares.

## 8 BIBLIOGRAFIA

Anglès, M. N.; Dufresne, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. Structural analysis. 1. **Macromolecules**, 33, 8344 – 8353, 2000.

Anglès, M. N.; Dufresne, A. Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposite Materials. 2. Mechanical Behavior. **Macromolecules**, 34, 2921-2931, 2001.

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*. 142: 75-82, 1998.

Arthanareeswaran, G.; Devi, T. K. S.; Raajenthiren, M. Effect of silica particles on cellulose acetate blends ultrafiltration membranes: Part 1. **Separation and Purification Technology**, 64, 38-47, 2008.

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

Atkins, P. W.; Jones, Loretta. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965, ISBN: 0-7167-3596-2. 2001.

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

Backer. R. W. **Membrane Technology and Applications** - 2<sup>a</sup> ed. Califórnia: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

Barzin, J.; Sadatnia, B. Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems. **Polymer**, 48, 1620-1631, 2007.

Battista, O. A., Smith, P. A. Microcrystalline cellulose the oldest polymer finds new industrial uses. **Industrial and Engineering Chemistry**, 54, 20-29, 1962.

Beake, B.D.; Ling, J. S.; Legget, G. J. Correlation of friction, adhesion, wettability and surface chemistry after argon plasma treatment of poly (ethylene terephthalate). **Journal of Materials Chemistry**, Manchester, 8, 2845-2854, 1998.

Beck-Candanedo, S., Roman, M., Gray, D. G.: Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. **Biomacromolecules**. 6: 1048-1054, 2005.

Benini, K. C. C. C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar.** 125p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual de Guaratinguetá, Guaratinguetá, SP, 2011.

Bondenson, D.; Mathew, A.; Oskman, K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. **Cellulose**, 13, 171-180, 2006.

Botvay, A.; Mathe, A.; Poppl, L.; Rohonczy, J.; Kubatovics, F. Preparation and characterization of brominated polyethersulfones. **Journal of Applied Polymer Science**, 74, 1-13, 1999.

Bracelpa, **Dados do setor**, 2013. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bracelpa2/sites/default/files/estatisticas/booklet.pdf>>. Acesso em fev. 2014.

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**, 9(4): 1525-1263, 2008.

Cabral, L. M. C. **Estudo morfológico de membranas sintetizadas a partir da mistura poli(éter sulfona)/poli(vinil pirrolidona).** Tese de D.Sc., COPPE/UF RJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1994.

Cao, X., Chen, Y., Chang, P. Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. **Journal of Applied Polymer Science**, 109, 3804-3810, 2008.

Cao, Y.; Tan, H. Effects of cellulase on the modification of cellulose. **Carbohydrate Research**, 337, 1292-1296, 2002.

De Almeida, E. V. R. **Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose.** 158p. Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Cheng, Q.; De Vallance, D.; Wang, J.; Wang, S. Advanced Cellulosic Nanocomposite Materials. In: TESINOVA, P. **Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials.** [S.l.]: InTech, 1, (21), 2011.

Cherian, B. M.; Pothan, L. A.; Nguyen-Chung, T.; Mennig, G.; Kottaisamy, M.; Thomas, S. A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization. **Journal of Agricultural and Food**

**Chemistry**, 56, 5617–5627, 2008.

Cheremisinoff, N. P., Application of Filtration to Wastewater Treatment. **Liquid Filtration** (Second Edition), p. 142 – 162, 1998.

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

D'Almeida, M. L. O. Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2ª ed. São Paulo: Departamento de Divulgação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1, 1988.

De Rodriguez, N. L. G., Thielemans, W., & Dufresne, A. Sisal cellulose whiskers reinforced polyvinyl acetate nanocomposites. **Cellulose**, 13, 261–270, 2006.

**De Mesquita, J. P.** Nanocristais de celulose para preparação de bionanocompósitos com quitosana e carbonos nanoestruturados para aplicações tecnológicas e ambientais. 189p. **Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.**

De Rosa, I. M, Santulli, C., Sarasini, F. Mechanical characterization of untreated waste office paper/woven jute fabric hybrid reinforced epoxy composites. **Journal of Applied Polymer Science**, 119, 1366-1373, 2011.

Dubief, D.; Samain, E.; Dufresne, A. Polysaccharide microcrystals reinforced amorphous poly( $\beta$ -hydroxyoctanoate) nanocomposite materials. **Macromolecules**, 32, 5765-5771, 1999.

Dufresne, A.: Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. **Composite Interfaces**. 10(4-5), 369-387, 2003.

Dufresne, A.; Paillet, M.; Putaux, J. L.; CaneT R.; Carmona F.; Delhaes P.; Cui S. Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites. **Journal of Materials Science**, 37, 3015-3023, 2002.

Edgar, C.D.; Gray, D. G.: Smooth model cellulose I surfaces from nanocrystal suspensions. **Cellulose**, 10, 299-306, 2003.

Eichhorn, S. J.; Dufresne, A.; Aranguren, M.; Marcovich, N. E.; Capadona, J. R.; Rowan, S. J.; Weder, C.; Thielemans, W.; Roman, M.; Renneckar, S.; Gindl, W.; Veigel, S.; Keckes, J.; Yano, H.; Abe, K.; Nogi, M.; Nakagaito, A. N.; Mangalam, A.; Simonsen, J.; Benight, A. S. Review : Current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. **Journal Materials Science**, 45, 1–33, 2010.

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, Leslie H.; Hughes, M.; Hill, C.; Rials, Timothy G.; Wild, P.M. Review - Current international research into cellulosic fibres and composites. **Journal of Materials Science**, 36, 2107-2131, 2001.

Eisen, M.; Semiat, R.; Vainrot, N. Novel membranes for reverse osmosis, nanofiltration and ultrafiltration. **United States Patent**, 60/956,843, 2007.

El-Sakhawy, M. & Hassan, M. L. - Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues, **Carbohydrate Polymers**, 67, 1-10, 2007.

Ellazzouzi- Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux J.; Heux L.; Dubreuil F.; Rochas C. The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose. **Biomacromolecules**, 9, 57-65, 2008.

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**, 320, 363-371, 2008.

Fengel, D.; Wegener, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin/New York: Walter de Gruyter, 613, 1989.

Flauzino Neto, W. P. **Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz**. 71p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Dantas, N. O., Pasquini, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue-soy hulls. **Industrial Crops and Products**, 42, 480-488, 2013.

Fleming, K., Gray, D., Prasanna, S., and Matthews, S. Cellulose crystallites: a new and robust liquid crystalline medium for the measurement of residual dipolar couplings. **Journal of the American Chemical Society**, 122, 5224–5225, 2000.

FPIInnovations, 2012. Disponível em: <<http://www.fpinnovation.ca/MediaCentre/PressReleases/2012/0126-cellulforce-celebrates-the-inauguration.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2012.

Fukuzumi, H.; Saito, T.; Wata, T.; Kumamoto, Y.; Isogai, A. Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-Mediated oxidation. **Biomacromolecules**, 10, 162-165, 2009.

Furmidge, C. G. L. J. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. **Journal of Colloid Science**, 17, 309-324, 1962.

Grunert, M., And Winter, W. T. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals. **Journal of Polymers and the Environment**, 10, 27–30, 2002.

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**, 316, 388-397, 2007.

Habibi, Dufresne, A.: Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. **Biomacromolecules**, 9, 1974-1980, 2008.

Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, 110, 3479-3500, 2010.

Helbert, W., Cavailé, J. Y., Dufresne, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. part I: processing and mechanical behavior. **Polymer Composites**, 117, 604 – 611, 1996.

Hemraz, U. D., 2012. Surface modification of nanocrystalline cellulose, p. 2. Disponível em: < [http://acamp.ca/alberta-micro-nano/images/stories/events/AgFor12/usha\\_d\\_hemraz\\_ualberta.pdf](http://acamp.ca/alberta-micro-nano/images/stories/events/AgFor12/usha_d_hemraz_ualberta.pdf)>. Acesso em: 12 mar. 2013.

Ibrahim, M. M., Dufresne, A., El-Zawawy, W. K. Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, 81, 811 – 819, 2010.

Jiang, B., Liu, C., Zhang, C., Wang, B., Wang, Z. The effect of non-symmetric distribution of fiber orientation and aspect ratio on elastic properties of composites. **Composites Part B - Engineering**, 38, 24–34, 2007.

John, M. J.; Thomas, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 71, 343-364, 2008.

Jung, B.; Yoon, J. K.; Kim, B.; Rhee, H.-W. Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes. **Journal of Membrane Science**, 243, 45-57, 2004.

Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B. M., Kaith, B. S., Avérous, L., Njuguna, J., Nassiopoulos, E., 2011. Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review. **International Journal of Polymer Science**, 1- 35, 2011.

Karaduman, Y.; Onal, L. Water absorption behavior of carpet waste jute-reinforced polymer composites. **Journal of Composite Materials**, 45, p. 1559-1571, 2011.

Kim, Y.D.; Kim, J.Y.; LeE, H.K.; Kim, S.C. Formation of Polyurethane Membranes by Immersion Precipitation. II. Morphology Formation. **Journal of Applied Polymer Science**, 74, 2124-2132, 1999.

Klem, D., Heublein, B., Fink, H., Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44, 3358-3393, 2005.

Kotov, N.; Shim, B.; Podsiadlo, P. Patent US20100098902A1, 2010.

Kvien, I., Tanem, B. S., Oksman, K.: Characterization of Cellulose Whiskers and Their Nanocomposites by Atomic Force and Electron Microscopy. **Biomacromolecules**, 6, 3160-3165, 2005.

Lapolli, F. R. **Biofiltração e Microfiltração Tangencial para Tratamento de Esgotos**. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Civil – Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

Lee, K.W.; Seo, B.K.; Nam, S.T.; Han, M.J. Trade-off between thermodynamic enhancement and kinetic hindrance during phase inversion in the preparation of polysulfone membranes. **Desalination**, 159, 289-296, 2003.

Li, Q., Zhou, J. P., and Zhang, L.N. Structure and Properties of the Nanocomposite Films of Chitosan Reinforced with Cellulose Whiskers. *Journal of Polymer Science Part B, Polymer Physics*, 47, 1069-1077, 2009 b.

Lima, M. M. S., Borsali, R. Rodlike cellulose microcrystals: structures, properties, and applications. **Macromolecular Rapid Communications**, 25, 771-787, 2004.

Lin, N., Chen, G. J, Huang, J., Dufresne, A., Chang, P. R. Effects of Polymer-Grafted Natural Nanocrystals on the Structure and Mechanical Properties of Poly(lactic acid): A Case of Cellulose Whisker-graft-Polycaprolactone. **Journal of Applied Polymer Science**, 113, 3417-3425, 2009.

Liu, F.; Hashim, N.A.; Liu, Y.; Abed, M.R.M.; LI, K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**, 375, 1-27, 2011.

Loeb, S. and Sourirajam, S. "Sea water desmineralization by means of an osmotic membrane", *Adv. Chem. Ser.*, 28, 117, 1963.

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

Lu, Y.; Weng L.; Cao, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, 63, 198 - 204, 2006.

Macedo J. S., Costa, M. F., Tavares, M. I. B., Thiré, R. M. S. M. Preparation and characterization of composites based on polyhydroxybutyrate and waste powder from coconut fibers processing. **Polymer Engineering and Science**, 50,1466-1475,2010.

Machado, P.S.T.; Habert, A.C.; Borges, C.P. Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: flat and hollow fiber polysulfone membranes. **Journal of Membrane Science**, 155, 171-183, 1999.

Martínez-Sanz, M., Lopez-Rubio, A., Lagaron, J. M. Optimization of the nano fabrication by acid hydrolysis of bacterial cellulose nanowhiskers. **Carbohydrate Polymers**, 85, 228-236, 2011.

Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chem. Soc. Rev.**,40,3941–3994,2011.

Morandi, G., Heath, L., Thielemans, W. Cellulose Nanocrystals Grafted with Polystyrene Chains through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP). **Langmuir**, 25, 8280-8286, 2009.

Moreira, M. R. **Natureza das interações Celulose-Água**. São Carlos, 2009.

Mulder, M., **Basic principles of membrane technology**. 1 ed. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1991.

Mulder, M. **Basic principles of membrane technology**. 2.ed. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publishers, USA; 1996.

Mutjé, P., Lopez, A., Vallejos, M.E., Lopez, J.P., Vilaseca, F. Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials. **Composites Part a Applied Science and Manufacturing**, 38, 369–77, 2007.

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**, 1, 18-26, 1991.

Noorani, S.; SIMONSEN, J., ATRE, S.: Nano-enabled microtechnology: polysulfone nanocomposites incorporating cellulose nanocrystals. **Cellulose**, 14, 577-584, 2007.

Nugmanov, O. K.; Pertsin, O. I.; Zabelin, L. V.; Marchenko, G. N. The Molecular-crystal Structure of Cellulose. **Russian Chemical Reviews**, 56, 1987. 1339-1359.

Ogeda, T.L.; Petri, D.F.S. Hidrólise enzimática de biomassa: **Química Nova**, 33,1549 – 1558, 2010.

Oksman, K.; Bondenson, D.; Syre, P. **Nanocomposites based on cellulose whiskers and cellulose plastics**. Patent US20080108772A1, 08 abr. 2008.

Oksman, K., Etang, J. A., Mathew, A. P., Jonoobi, M. Cellulose nanowhiskers separated from a bio-residue from wood bioethanol production. **Biomass & Bioenergy**,35,146-152,2011.

Oksman, K., Mathew, A. P., Bondeson, D. Kvien, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, 66, 2776-2784, 2006.

Oksman, K., Sain, M. Cellulose Nanocomposites: **Processing, Characterization, and Properties**. 1<sup>nd</sup> ed. ACS Symposium Series 938, American Chemical Society, Washington, DC, 2006.

Ott, E.; Spurlin, H. M. **Cellulose and Cellulose Derivatives**. [S.l.]: Interscience Publishers, INC., 5, 1954.

Pandolfelli, P. Victor, et.al. : Dispersão e empacotamento de partículas/ São Paulo: **Fazendo Arte**, 27, 2000.

Paul, D. R., Bucknall, C. B. **Polymer Blends**. 2<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

Paul, D. R., Robenson, L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, 49, 3187 – 3204, 2008.

Peng, B. L.; Dhar, N.; Liu, H. L.; Tam, K. C. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 89, 1-16, 2011.

Persson, K.M.; Gekas, V.; Tragarch, G. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. **Journal of Membrane Science**, 100, 155-162, 1995.

Petersson, L.; Kvien, I.; Oksman, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposites materials. **Composites Science and Technology**, 67, 2535-2544, 2007.

Rafe, A.; Mohammad, S.; Razavi, A. Water and hexane permeate flux through UF polysulfone amide membrane. **Desalination**, 236, 39-45, 2009.

Rahimpour, A.; Madaeni, S.S.; Shockravi, A.; Ghorbani, S. Preparation and characterization of hydrophile nano-porous polyethersulfone membranes using synthesized poly(sulfoxide-amide) as additive in the casting solution. **Journal of Membrane Science**, 334,64 - 73, 2009.

Ramos, L. A. Correlação entre propriedades físico-químicas de celulose e sua solubilização e derivatização em LiCl/DMAc e DMSO/TBAf.3H<sub>2</sub>O.2005. **Tese** (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

Rana, D.; Matsuura, T. (2010). Surface modifications for antifouling membranes. **American Chemical Society**. 110, 2448 - 2471.

Reuvers, A. J. **Membrane formation – diffusion induced demixing processes internary polymeric systems**. Ph.D. dissertation, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1987.

Roman, M., Winter, W. T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, 5, 1671 – 1677, 2004.

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**, 81, (1), 83-92, 2010.

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**, 6, 612 – 626, 2005.

Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Paillet, M., Dufresne, A. Tangling Effect in Fibrillated Cellulose Reinforced Nanocomposites. **Macromolecules**, 37, 4313-4316, 2004.

Santos, T. **Preparação e caracterização de membranas compósitas polisulfona/material celulósico como barreira seletiva**, 2011. (Mestrado em Materiais). Universidade de Caxias do Sul, 20 março, 2012.

Santos, T; Zeni, M; Grisa, A.M.C. **Processo para obtenção de celulose nanocristalina utilizando hidrólise ácida e celulose nanocristalina obtida**. US020110054435, 2012.

Scott, K Handbook of industrial membranes, 1.ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology USA, 1995.

Silva, J. D. **Isolamento De Nanocristais A Partir De Pasta Celulósica Kraft Branqueada De Eucalipto**. Curso de Engenharia Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, MG. 2013. Disponível em: <[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/02\\_Nanocristais%20de%20polpa%20eucalipto.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/02_Nanocristais%20de%20polpa%20eucalipto.pdf)>.

Acesso em nov. 2013.

Silva, D. J.; D'Almeida, M. L. O., Koga, M.T. Isolamento De Nanocristais A Partir De Pasta Celulósica Kraft Branqueada De Eucalipto. Disponível em: <[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/02\\_Nanocristais%20de%20polpa%20eucalipto.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/02_Nanocristais%20de%20polpa%20eucalipto.pdf)>

Acesso em set. 2013.

Silva, D.J.; D'Almeida, M. L. O. Nanocristais de cellulose. **O Papel**, 70, 34-52, 2009.

Silvério, H. A., Flauzino Neto, W. P., Dantas, N. O., Pasquini, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, 44, 427-436, 2013.

Siqueira G., Dufresne A. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. **Biomacromolecules**, 10, 425-432, 2009.

Souza Lima, M.M., Borsali, R.: Static and dynamic light scattering from polyelectrolyte microcrystal cellulose. **Langmuir**, 18, 992-996, 2002.

Souza Lima, M.M., Borsali, R.: Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromolecules Rapid Communication**, 25, 771-787, 2004.

Sturcová, A., Davies, G.R., Eichhorn, S. J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. **Biomacromolecules**, 6, 1055–1061, 2005.

Teixeira, E. M., Bondancia, T. J., Teodoro, K. B. R., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, 33, 63-66, 2011.

Ten, E.; Turtle, J.; Bahr, D.; Jiang, L. Thermal and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites. **Polymer**, 51, 2652 - 2660, 2010.

- Terinte, N.; Ibbett, R. & Schuster, K. C.: **Lenzinger Berichte**, 89, 118, 2011.
- Tonhi, E.; Plepis, A. M. G. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. **Química Nova**, 25, (6), 943-948, 2002.
- Van de Witte, P.; Dijkstra, P.J.; Van Den Berg, J.W.A.; Feijen, J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation - Review. **Journal of Membrane Science**, 117, 1-31, 1996.
- Van den Berg, O., Capadona, J. R., Weder, C. Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents. **Biomacromoles**, 8, 1353-1357, 2007.
- Wang, Y., Cao, X., Zhabg, L.: Effects of Cellulose Whiskers on Properties of Soy Protein Thermoplastics. **Macromol. Bioscience**, 6, 524-531, 2006.
- Wang, B., Sain, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, 67, 2521-2527, 2007.
- Wankenne, M. A. Celulose microcristalina, ou simplesmente, CMC. **Aditivos e ingredientes**, 56, 62-69, 2014.
- Yoo, S.H.; Kim, J.H.; Jho, J.Y.; Won, J.; Kanga, Y.S. Influence of the addition of PVP on the morphology of asymmetric polyimide phase inversion membranes: effects os PVP molecular weight. **Journal of Membrane Science**, 236, 203-207, 2004.
- Young, T.H.; Huang J. H.; Chuang Wen, L.Y. Effect of solvent evaporation on the formation of asymmetric and symmetric membranes with cystallizable EVAL. **Polymer**, 164, 111-120, 2000.
- Young, T.H.; Huang J. H.; Chuang W.Y. Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process. **European Polymer Journal**, 38, 63-72, 2002.
- Zeng, J. **An experimental study on tensile properties of cellulose nanocrystal reinforced epoxy nanocomposite material**. 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**, 221, 294-297, 2008.
- Zhang, M.; et. al. Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG. **Biomaterials**, 23, 2541 - 2648, 2002.

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**, 112, 550-556, 2009.