



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

# Reciclagem Química do Jornal para a Produção de Membranas de Acetato de Celulose pelo Processo de Acetilação Homogêneo.

Douglas Santos Monteiro

Uberlândia  
Julho de 2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



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

# Reciclagem Química do Jornal para a Produção de Membranas de Acetato de Celulose pelo Processo de Acetilação Homogêneo.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte do requisito para a obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Físico-Química)

Mestrando: Douglas Santos Monteiro

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

Co-orientadora: Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

M775r Monteiro, Douglas Santos, 1982-  
Reciclagem química do jornal para a produção de membranas de acetato de celulose pelo processo de acetilação homogêneo / Douglas Santos Monteiro. - 2007.  
62 f. : il.

Orientadores: Guimes Rodrigues Filho, Rosana Maria Nascimento de Assunção.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Acetato de celulose - Teses. 2. Membranas (Tecnologia) - Teses. 3. Resíduos de papel - Reaproveitamento - Teses. I. Rodrigues Filho, Guimes. II. Assunção, Rosana Maria Nascimento de. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 661.728.82

---

Elaborado pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
Instituto de Química  
Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO  
E-mail: [cpqquimica@ufu.br](mailto:cpqquimica@ufu.br) - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): DOUGLAS SANTOS MONTEIRO

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5052403

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

*"Reciclagem Química do Jornal para a Produção de Membranas de Acetato de Celulose pelo Processo de Acetilação Homogêneo"*

ORIENTADOR:

PROF. DR. GUIMES RODRIGUES FILHO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na Sala 1J 149 no Campus Santa Mônica, no dia 31 de julho de 2007, às 14h00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

(Departamento de Química / UFMG)

Prof. Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes

(Instituto de Química / UFU)

Dr. Daniel Pasquini

(Faber Castell)

Uberlândia, 31 de julho de 2007.

**ERRATA:**

Na ata de aprovação da defesa, datada de 31 de julho de 2007 (página anterior)  
**Onde se lê:** Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho (Departamento de Química / UFMG)  
**Leia-se:** Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho (Instituto de Química / UFU)

## **Agradecimentos**

Aos meus orientadores, Professor Guimes e Professora Rosana, pela orientação durante a realização deste trabalho;

Aos amigos Carla e Daniel, pelas inúmeras vezes em que foram prestativos, auxiliando-me na realização dos experimentos e nas discussões;

À minha mãe, Carmosina, e meus irmãos ,Vinícius e Cecília, que sempre me apoiaram e por não medirem esforços para que eu estudasse e concluísse este trabalho;

Ao meu pai, David, pelos bons exemplos e pela eterna e constante saudade deixada como herança;

Aos amigos Borboleta, Ana, Zé, Pancinha, Carol, Sharita, Silvana, Benvinda, Marilda, Vanessa, Coelho, Fernando, Flávia, Íris, Leandro e tantos outros que me apoiaram e torceram por mim ao longo da realização deste trabalho;

À minha namorada, Cláudia, pelo companheirismo, amor, carinho, e por sua pronta disposição em me ajudar em todos os momentos em que precisei;

À Professora Dra. Sandra Teresinha de Farias Furtado, do Instituto de Química da UFU, por ter disponibilizado o equipamento de FTIR;

Ao Prof. Sidney José L. Ribeiro, do Instituto de Química da UNESP de Araraquara/SP e seu aluno de doutorado, Hernane da Silva Barud, pelos experimentos de TGA;

À Rhodia – Santo André/SP, pelo fornecimento do acetato de celulose;

À CAPES pela bolsa de mestrado;

Ao IQUFU, pelo uso de sua estrutura.

# Índice

<i>Índice de Figuras</i> .....	<i>ix</i>
<i>Índice de Tabelas</i> .....	<i>x</i>
<i>Resumo</i> .....	<i>xi</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>xii</i>
<i>Lista de Símbolos e Abreviaturas</i> .....	<i>xiii</i>
<b>Capítulo I. Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>I.1 Importância da Reciclagem</b> .....	<b>2</b>
<b>I.2 Reciclagem de papel</b> .....	<b>4</b>
<b>I.3 Papel de Imprensa e o Jornal</b> .....	<b>7</b>
<b>I.4 Celulose</b> .....	<b>9</b>
<b>I.5 Hemiceluloses</b> .....	<b>10</b>
<b>I.6 Lignina</b> .....	<b>12</b>
<b>I.7 Fibras da madeira de coníferas</b> .....	<b>15</b>
<b>I.8 Acetato de celulose</b> .....	<b>18</b>
<b>I.9 Produção de acetato de celulose para a obtenção de membranas</b> .....	<b>19</b>
<b>Capítulo II. Objetivos</b> .....	<b>21</b>
<b>II.1 Principais objetivos</b> .....	<b>22</b>
<b>Capítulo III. Procedimento Experimental</b> .....	<b>23</b>
<b>III.1 Produção e Caracterização do acetato de celulose</b> .....	<b>24</b>
III.1.1 Deslignificação do jornal.....	24
III.1.2 Síntese do acetato de celulose.....	24
III.1.3 Determinação do Grau de Substituição (GS).....	25
III.1.4 FTIR.....	26
<b>III.2 Preparação das Membranas</b> .....	<b>27</b>
<b>III.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	<b>27</b>
<b>III.4 Análise Termogravimétrica</b> .....	<b>27</b>
<b>III. 5 Lignina Klason [25]</b> .....	<b>28</b>
<b>III. 6 Obtenção da holocelulose [25]</b> .....	<b>28</b>
<b>III.7 Obtenção da celulose [25]</b> .....	<b>29</b>
<b>III.8 Fluxo de vapor de água através das membranas</b> .....	<b>30</b>
<b>Capítulo IV. Resultados e Discussão</b> .....	<b>31</b>
<b>IV.1 Espectroscopia na região do Infravermelho</b> .....	<b>32</b>
IV.1.1 Deslignificação do Jornal.....	32
IV.1.2 Caracterização do acetato de celulose.....	34
<b>IV.2 Calorimetria Exploratória Diferencial</b> .....	<b>39</b>

<b>IV.3 Análise Termogravimétrica .....</b>	<b>41</b>
<b>IV.4 Fluxo de vapor de água através das membranas .....</b>	<b>48</b>
<i>Capítulo V. Conclusões .....</i>	<i>51</i>
<i>Capítulo VI. Referências Bibliográficas.....</i>	<i>53</i>
<i>Capítulo VII. Sugestão de trabalhos posteriores.....</i>	<i>58</i>
<i>Capítulo VII. Trabalhos Oriundos dessa Dissertação .....</i>	<i>60</i>
<i>Anexo .....</i>	<i>62</i>

## Índice de Figuras

<i>Figura 1. Estrutura da celulose.</i>	9
<i>Figura 2. Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses [14].</i>	10
<i>Figura 3. Representação da galactoglucomanana [14].</i>	11
<i>Figura 4. Unidades subestruturais da lignina.</i>	12
<i>Figura 5. Modelo de lignina para coníferas [8].</i>	13
<i>Figura 6. Estrutura da parede celular [10]</i>	15
<i>Figura 7. Esquema da organização da parede celular de um traquídeo de conífera [16].</i>	16
<i>Figura 8. Estrutura do acetato de celulose tri-substituído.</i>	18
<i>Figura 9. Representação esquemática de um sistema separado por uma membrana [18].</i>	19
<i>Figura 10. Esquemática da produção de membranas por inversão de fases. Adaptação [19].</i>	20
<i>Figura 11. Espectros de FTIR do jornal bruto e do jornal purificado.</i>	32
<i>Figura 12. Mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose</i>	34
<i>Figura 13. Espectros de FTIR do jornal e do jornal acetilado por 48h (AC48).</i>	35
<i>Figura 15. Termogramas de DSC das membranas comercial, AC24 e AC48.</i>	39
<i>Figura 16. Termograma de TGA do jornal bruto e do jornal purificado em atmosfera de nitrogênio.</i>	41
<i>Figura 17. Curva de DTG do jornal purificado e não-purificado.</i>	41
<i>Figura 18. Termograma de TGA das membranas do acetato comercial, AC24 e AC48 em atmosfera de nitrogênio.</i>	43
<i>Figura 19. Curva de DTG das membranas.</i>	44
<i>Figura 20. Mecanismo proposto para a formação de ácido acético.</i>	45
<i>Figura. 21. TGA das membranas AC24, AC48 e Rhodia em atmosfera de oxigênio e nitrogênio.</i>	46
<i>Figura 22. Curvas de DTG para as membranas Rhodia, AC24 e AC48 em atmosfera de oxigênio.</i>	47
<i>Figura 23. Fluxo de água através da membrana da amostra AC48.</i>	48
<i>Figura 24. Fluxo de água através da membrana da amostra AC24.</i>	48
<i>Figura 25. Fluxo de água através da membrana do acetato comercial.</i>	49

## Índice de Tabelas

<i>Tabela 1. Atribuições das bandas dos espectros de FTIR para o jornal bruto e o jornal purificado.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 2. Atribuições das principais bandas do espectro de FTIR do acetato de celulose. ....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 3. Entalpias de fusão e temperatura de fusão das membranas do acetato comercial, AC48 e AC24. ....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 4. Fluxo de água normalizado das membranas .....</i>	<i>49</i>

## Resumo

No presente trabalho a reciclagem química do jornal descartado foi realizada por meio da acetilação homogênea do material bruto e purificado. Esses materiais foram caracterizados por FTIR e TGA. Foram utilizados, para a síntese, os tempos de reação de 24 horas para o jornal purificado (AC24) e 48 horas para o jornal bruto (AC48). Membranas dos materiais acetilados foram produzidas. Os pós dos acetatos foram caracterizados por FTIR, e as membranas foram caracterizadas por DSC, TGA e Fluxo vapor de água utilizando a técnica do copo de Payne. Membranas do acetato de celulose comercial da Rhodia foram preparadas e submetidas aos mesmos experimentos das membranas oriundas do jornal. Comparando-se os espectros de FTIR para o jornal bruto e do jornal purificado, este apresentou redução nas intensidades das bandas características da lignina. As curvas de TGA, quando comparadas, mostraram que o jornal bruto e o jornal purificado possuem estabilidades térmicas semelhantes, tendo o jornal bruto apresentado maior resíduo sólido da degradação térmica. Os espectros de FTIR dos pós das amostras acetiladas apresentaram bandas características de ésteres de celulose em 1750 e 1230  $\text{cm}^{-1}$  referentes a grupos acetato e a diminuição da intensidade da banda em 3460  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento OH celulósico). O grau de substituição dos acetatos AC48, um diacetato, e AC24, um triacetato, foram  $1,98 \pm 0,02$  e  $2,79 \pm 0,02$  respectivamente. As entalpias de fusão obtidas por DSC foram 2,75, 20,2 e 11,7  $\text{J.g}^{-1}$  para as membranas do acetato comercial, AC48 e AC24 respectivamente. Os experimentos de TGA, em atmosfera de nitrogênio, das membranas demonstraram que a membrana do acetato comercial apresentou melhor estabilidade térmica e menor resíduo sólido de degradação (3%). O resíduo sólido de degradação térmica das membranas AC24 e AC48 foram 14,74 e 21,21%, respectivamente. O fluxo de vapor de água normalizado através das membranas foi calculado. Os fluxos das membranas foram comparados com o valor do fluxo de uma membrana comercial, utilizada em processos de nanofiltração, SG da Osmonix. Os valores do fluxo de vapor de água através das membranas dos materiais reciclados se mostraram menores que da membrana comercial e da membrana do acetato comercial da Rhodia.

Palavras-chave: Acetato de celulose, jornal, membranas e reciclagem.

## Abstract

In the present work, the chemical recycling of waste newspaper it was done through the homogeneous acetylation process applied to original and purified materials. These materials were characterized by FTIR and TGA. To the synthesis, it was used 48 hours of acetylation to original newspaper (AC48) and 24 hours to purified newspaper (AC24). Membranes from these acetylated materials were produced. The powders of acetates were characterized by FTIR, and their membranes were characterized by DSC, TGA and water vapor flux through by the Payne's cup technique. Membrane of commercial cellulose acetate from Rhodia was prepared and submitted to the same experiments that membranes obtained by newspaper acetylation. The purified newspaper FTIR spectra presented a reduction of the band's intensity attributed to the lignin when it was compared with unpurified newspaper spectra. The TGA thermograms, when compared, shown that the original and the purified newspaper have a similar thermal stability, and the original newspaper showed the highest solid residue. The powders spectrum's acetylated samples shown characteristics bands of cellulose esters around  $1750$  e  $1230\text{ cm}^{-1}$ , attributed to acetate groups and also a reduction of the band's intensity at around  $3460\text{ cm}^{-1}$ , which is attributed to the stretching of the cellulosic OH group. The degree of substitution (DS) obtained to the samples AC48 and AC24 was  $1,98 \pm 0,02$  and  $2,79 \pm 0,02$  respectively. The enthalpy of fusion present in DSC measures were  $2,75$ ,  $16,1$  and  $8,4\text{ J.g}^{-1}$  of commercial, AC48 and AC24 membranes respectively. TGA experiments of the membranes, under the nitrogen atmosphere, shown that the commercial material has great thermal stability and the lowest solid residue (3%). The solid residue of AC24 and AC48 membranes were  $14,74$  and  $21,21\%$  respectively. The water flux it was normalized. The water flux values were compared with the nanofiltration commercial membrane flux, SG from Osmonix. The water flux values for the recycled materials membranes were lower than the commercial membrane and commercial cellulose acetate membrane from Rhodia.

Keywords: Cellulose acetate, newspaper, membranes and recycling.

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

- %GS = Porcentagem de grupos acetila
- $\Delta H_f$  = Entalpia de fusão
- $\Delta m$  = Variação da massa
- $\Delta t$  = Variação do tempo
- $\mu_a$  = Molaridade do ácido clorídrico
- $\mu_b$  = Molaridade do hidróxido de sódio
- A = Área da membrana
- AC24 = Acetato de Celulose obtido com 24 horas de reação
- AC48 = Acetato de Celulose obtido com 48 horas de reação
- ACRhodia = Acetato de celulose da Rhodia - Santo André/SP
- DCS = Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTG = Termogravimetria Derivativa
- FTIR = Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
- GS = Grau de Substituição
- J = Fluxo de água
- M = Massa molar dos grupos acetila
- $m_{ac}$  = Massa de acetato utilizada
- $V_a$  = Volume de ácido clorídrico adicionado
- $V_{b_i}$  = Volume de hidróxido de sódio adicionado
- $V_{b_t}$  = Volume de hidróxido de sódio obtido na titulação
- TGA = Análise Termogravimétrica
- $T_f$  = Temperatura de fusão

## **Capítulo I. Introdução**

## **I.1 Importância da Reciclagem**

A reciclagem do papel, bem como de outros resíduos industriais e urbanos, vem se tornando uma medida cada vez mais necessária e tão importante quanto a sua fabricação. Essa necessidade crescente tem como causas principais a contribuição para a preservação e conservação do meio-ambiente e a questão da destinação dos lixos urbanos. Além disso, no que diz respeito à importância econômica, a reciclagem desses resíduos ganha destaque devido a redução de consumo de petróleo, água e energia elétrica.

Em termos de resíduos poliméricos, a reciclagem mecânica é a mais utilizada no Brasil, devido a fatores como baixo custo de mão-de-obra, baixo investimento de instalação de uma planta de reciclagem, grande volume de polímero pós-consumo, etc. Aqui, esse tipo de reciclagem vem crescendo em volume e aumentando a diversidade e a qualidade do produto final, devido à otimização dos processos.

Na reciclagem mecânica é feita a conversão dos resíduos industriais em produtos com qualidade equivalente àquelas dos produtos originais produzidos como polímeros virgens, ou a conversão dos resíduos sólidos urbanos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com o polímero virgem [1].

Em países da Europa e no Japão as reciclagens química e energética são mais difundidas e utilizadas majoritariamente. Grande parte dos processos de reciclagem química consiste no re-processamento de plásticos, transformando-os em insumos básicos para as indústrias petroquímicas.

Geralmente, o objetivo principal da reciclagem química é a recuperação dos componentes químicos individuais para produção de novos plásticos ou a reutilização desses componentes como produtos químicos [1].

Dessa forma, a reciclagem química de um material polimérico se dá comumente pela despolimerização para se obter os monômeros de partida que podem ser re-polimerizados, formando então polímeros virgens. Como vantagem, nesse processo, o produto final é de elevada qualidade. Em termos de desvantagens, esse tipo de reciclagem ainda apresenta elevado custo e por isso não é um atrativo para as empresas [2].

A reciclagem energética se dá pela incineração do resíduo polimérico caso o reuso desse material não seja prático ou econômico. Esses resíduos possuem um conteúdo bastante energético que pode ser utilizado na produção de eletricidade, vapor ou calor [2].

## **I.2 Reciclagem de papel**

A reciclagem de papel se iniciou no Brasil praticamente com o início da produção do próprio papel há cerca de 100 anos [3,4]. As primeiras fábricas de papel utilizavam papéis descartados para a produção de novos papéis. Na época, a indústria nacional de papel não atendia as demandas do mercado interno, tendo suas necessidades supridas por fornecedores externos.

A reciclagem do papel consiste geralmente em produzir papéis utilizando como matéria-prima papéis reciclados provenientes de aparas e sobras do processo de sua fabricação e também a incorporação das fibras de artefatos e papéis descartados por usuários finais, após a sua utilização [4,5].

Historicamente a reciclagem de papel no Brasil é fundamentada em questões de natureza essencialmente econômicas, mas o fator ambiental tem servido como alavanca para a reciclagem desse material. Castanho e Oliveira [5], em um estudo sobre o reaproveitamento do rejeito fibroso de polpas obtidas pelo processo Kraft, ressaltam além da importância econômica, a necessidade de se otimizar a utilização de recursos florestais através da utilização de sobras do processo de fabricação do papel.

A reciclagem desse resíduo industrial é bastante comum pelas indústrias que fabricam papel, bem como a utilização de jornais e revistas usados, que tem sido uma fonte crescente de matéria prima para a produção de papel de imprensa [6].

Para exemplificar melhor o panorama dessa prática pelas indústrias, tomemos a Klabin, fabricante de papéis, que atualmente é a maior recicladora de papéis da América do Sul. Essa empresa tem capacidade de reciclar 400 mil toneladas de papel por ano. Desse montante, cerca de 60 mil toneladas é proveniente do reuso das aparas da própria indústria e o restante vem da atividade de aparistas que comercializam o resíduo urbano. A empresa usa cerca de 60% de papéis reciclados na produção de suas caixas de papelão ondulado. Por ano, também nesta empresa, são fabricados 520 mil toneladas de papel para a fabricação de embalagens, sendo que cerca de 60% da matéria-prima para a produção desse produto é de origem reciclada e o restante oriundo de fibras virgens [7].

Segundo a Bracelpa foram produzidas em torno de 8,6 milhões de toneladas de papel no ano de 2006 e cerca de 3,3 milhões de toneladas desse material foram reciclados [6].

Para a obtenção de características específicas de determinados tipos de papel, que normalmente é fabricado com fibras virgens, uma seleção rigorosa dos papéis reciclados deve ser feita.

O papel pode ser fabricado exclusivamente com fibras secundárias (papel 100% reciclado) ou ter a incorporação de pasta constituído de fibras virgens. As fibras apenas podem ser recicladas de cinco a sete vezes, o que garante a qualidade das fibras juntamente com a adição de alguma quantidade de pasta de papel virgem para substituir fibras degradadas.

A reciclagem representa um grande fator econômico e social para o setor papelero, devido a sua contribuição à conservação de recursos naturais e energéticos e pela proteção ao meio ambiente. Fatores como a diminuição da disponibilidade de madeira tem também seu papel no impulso pelo interesse de reciclagem de papéis. Pode-se ressaltar que o uso de aparas na fabricação de papéis para imprimir e escrever, reduz o consumo de energia em cerca de 50%, quando comparado com a de uma produção de equivalente em pasta química, e para a produção de papel de imprensa, o uso de papéis reciclados diminuí o gasto de 20% da energia consumida para a fabricação da pasta mecânica [8].

Podem ser destacadas algumas etapas de processamento do papel velho a ser reciclado, como a inicial remoção de impurezas como metal, vidro, madeira, barbantes, trapos, pedras, areia, clips, plásticos, etc. Além dessas impurezas, há também os materiais chamados de proibitivos, que correspondem a materiais cuja presença em quantidade maior que a especificada tornam o fardo em que estão contidos não utilizável para a fabricação específica de determinado tipo de papel. Dentre os materiais proibitivos pode-se citar papéis revestidos com camada metálica, papel carbono, adesivos, colas a base de resinas sintéticas, papéis parafinados, papel carbono entre outros.

O processo industrial de reciclagem de papel se inicia com a desagregação ou maceração que consiste na remoção de impurezas sólidas e posterior mistura do papel velho com água, de modo a enfraquecer as ligações entre as fibras. Após essa etapa, realiza-se a depuração e lavagem que têm como objetivo eliminar os contaminantes.

Nessa fase pretende-se diminuir em tamanho os contaminantes existentes. São utilizadas temperaturas de 50°C a 125°C para dissolve-los, que são depois dispersos.

Feito então a remoção de contaminantes, realiza-se a destintagem, processo que consiste na remoção das partículas de tinta aderidas à superfície das fibras. São usados, nessa etapa, detergentes e dispersantes para a remoção da tinta e colas presentes no papel.

A maioria dos processos de destintagem é realizada somente com álcali que tem como finalidade saponificar o verniz ou o veículo da tinta de impressão. Junto com o álcali é também utilizado um tensoativo, para auxiliar o umedecimento do pigmento da tinta de impressão, e o agente de dispersão usado faz com que as partículas dos pigmentos não se aglomerem após o seu desprendimento do papel. Por fim, a presença de absorventes evita que o pigmento se deposite novamente sobre o papel.

A cor da massa obtida após a remoção da tinta pode variar entre o branco e o cinza e para elevar a alvura da pasta é utilizado o seu branqueamento. Para a maioria dos produtos reciclados, a destintagem garante um grau de brancura adequado, no entanto, para produtos de alta qualidade o grau de brancura das pastas é inferior ao desejado, fazendo-se necessário branquear a pasta, onde produtos como hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio são utilizados para esse fim [8].

A reciclagem de resíduos industriais e urbanos, sejam eles poliméricos ou não, representa uma importante prática para minimizar o impacto ambiental causado pela presença desses resíduos em aterros sanitários, além da necessidade de atender a uma legislação ambiental cada vez mais rígida no sentido de minimizar o descarte dos resíduos sólidos.

### **I.3 Papel de Imprensa e o Jornal**

O papel de imprensa (newsprint) é o papel utilizado na impressão de jornais e é fabricado com pasta mecânica com adição de cerca de 30% de pasta química, e termomecânica, de madeira de fibra longa, podendo ter a adição de um pequeno percentual de aparas de papel reciclado, principalmente de jornal e revista usados. Há adição também de fibras celulósicas virgens que servem como reforço para o papel a ser reciclado, tendo em vista que durante o processo de reuso de papéis velhos, as fibras sofrem desgastes e a reposição dessas fibras se faz necessária.

Na produção de pasta mecânica, a madeira é descascada e cortada em toras menores, e em seguida sofre o desfibramento, e na produção de pasta termomecânica os cavacos de madeira são pré-aquecidos, e então amolecidos para posterior desagregação em desfibradores. No processo de desfibramento, a madeira é submetida à intensas forças de cisalhamento, que rompem as ligações entre as fibras. A composição química da pasta obtida da madeira pelos processos de polpação mecânico e termomecânico é praticamente inalterada após o processo, possuindo essa pastas alto teor de lignina.

A produção de polpa química está relacionada com a solubilização e remoção da lignina, pois ela confere uma coloração marrom à polpa e conseqüentemente ao papel. Além da lignina, outros agentes podem interferir na coloração final da polpa. Extrativos da madeira também podem contribuir para a coloração, principalmente em pastas mecânicas. Íons metálicos como o ferro e cobre presentes na polpa podem se complexar e formar compostos coloridos com os compostos fenólicos presentes na pasta. Para se obter a alvura em alto nível é necessário que a pasta seja submetida a processos de branqueamento.

Os processos mais difundidos de obtenção de branqueamento de polpas celulósicas são realizados com o uso de reagentes químicos à base de cloro (cloro, hipoclorito de sódio e dióxido de cloro). Nesses processos há o grande inconveniente da formação de compostos organoclorados de elevada toxicidade. Devido à necessidade de se obter alvuras elevadas e bons índices de deslignificação para as mais diversas aplicações da celulose, fortes agentes oxidantes são empregados. Os processos de branqueamento sem o uso de cloro, *Total Chlorine-Free*, TCF, e seqüências de branqueamento totalmente livres de cloro molecular, *Elemental Chlorine-Free*, ECF, estão sendo desenvolvidas e utilizadas amplamente na indústria de polpa. Como alternativa aos compostos clorados são utilizados o ozônio, perácidos e peróxido de hidrogênio [11].

Ao contrário dos outros tipos de papel, a produção nacional de papel de imprensa sempre foi insuficiente para atender as demandas do país. Até 2003, o Brasil dispunha de duas máquinas, uma da Klabin que foi desativada e reformada para produção de papel cartão e outra da Norske Skog Pisa. Essa fábrica tem capacidade de produção de 185 mil toneladas de papel de imprensa por ano [6]. O restante do consumo nacional desse tipo de papel, 367 mil toneladas por ano, são importados principalmente dos Estados Unidos e Canadá.

Recentemente foi anunciado pela Norske Skog Pisa a intenção de duplicar até 2009 a produção de papel de imprensa no país, já que segundo a própria empresa, há um consistente crescimento do consumo desse produto nos últimos anos e também o incentivo governamental para o crescimento desse segmento industrial [9].

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

O pinus é uma conífera do gênero *Pinus*, da família botânica das Pinaceae. São plantas lenhosas e possuem tronco reto e mais ou menos cilíndrico e sua copa em forma de cone. As espécies de pinus mais utilizadas no Brasil são a *Pinus elliottii*, *Pinus taeda* e *Pinus caribaea*. A composição química macromolecular da madeira de *Pinus elliottii* é em torno de 59,9% de celulose, 27,8% de lignina e 8,3% de hemiceluloses [10]. As fibras celulósicas dessa espécie possuem comprimento entre 2,0 e 5,37mm, enquanto o comprimento das fibras de eucalipto está entre 0,70 e 1,40 mm [8].

A celulose, a lignina e as hemiceluloses são os principais constituintes macromoleculares da madeira e esta enquanto matéria prima para a obtenção de papel pode ser submetida a vários tipos de polpação, como química, mecânica e termomecânica.

A composição química da pasta obtida da madeira pelos processos de polpação mecânico e termomecânico é praticamente inalterada após o processo.

## I.4 Celulose

A celulose, figura 1, é um dos mais importantes polímeros naturais existentes e é o maior constituinte das plantas. É um polímero linear e hidrofílico, consistindo em unidades de glucose as quais estão unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1,4)$ . Devido às suas ligações hidrogênio intra e intermoleculares, a celulose possui uma estrutura altamente cristalina, porém com regiões amorfas, o que limita suas possibilidades de uso pelo fato de ser pouco acessível a solventes e reagentes mais utilizados [12]. Normalmente a celulose é convertida em derivados que possuem propriedades físicas e químicas muito peculiares abrindo caminho para uma série de aplicações. Dentre as aplicações está a produção de ésteres celulósicos, que têm se mostrado de grande importância comercial nos últimos anos [13].

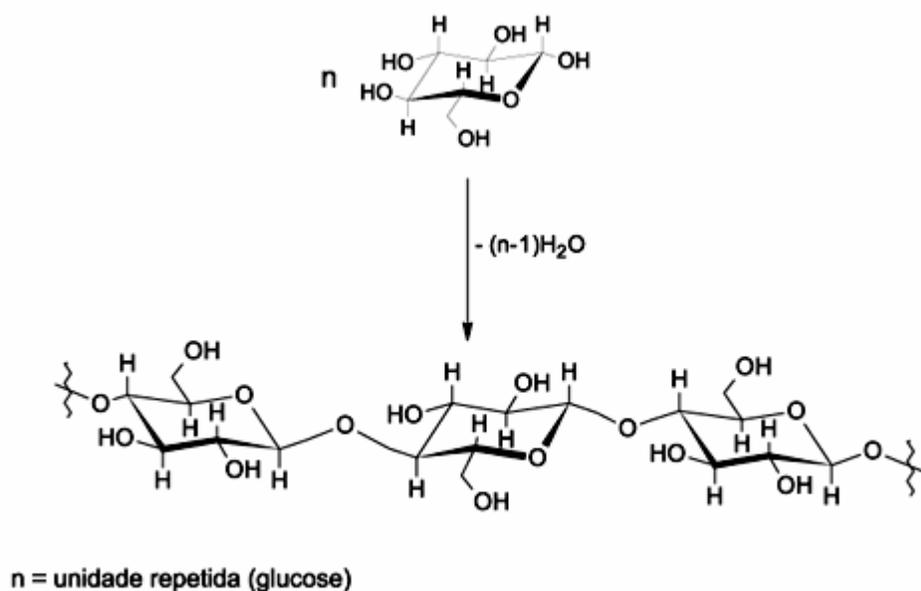


Figura 1. Estrutura da celulose.

## I.5 Hemiceluloses

As hemiceluloses são macromoléculas que estão intimamente associadas à celulose nos tecidos das plantas. Ao contrário da celulose, as cadeias desse polímero apresentam ramificações. Enquanto a celulose, como substância química, tem como unidade fundamental exclusivamente a  $\beta$ -D-glucose, nas hemiceluloses os açúcares que estão presentes com maior frequência são a  $\beta$ -D-glucose,  $\beta$ -D-xilose,  $\beta$ -D-manose,  $\alpha$ -D-arabinose e a  $\alpha$ -D-galactose.

Esses açúcares possuem 5 ou 6 átomos de carbono, sendo, portanto denominados pentoses e hexoses, respectivamente. Os polímeros formados por estas unidades são denominados pentosanas e hexosanas, respectivamente. Essas cadeias contêm ainda uma pequena quantidade de ácidos derivados de monossacarídeos como o ácido  $\beta$ -D glucurônico,  $\beta$ -D-galacturônico e ácido  $\alpha$ -D-4-O-metilglucourônico [10]. Isoladas da madeira, essas macromoléculas apresentam-se como misturas complexas de polissacarídeos, dessa forma, o termo hemiceluloses não se refere a um composto químico, mas sim a um conjunto de polímeros [14]. As hemiceluloses podem ser extraídas das plantas utilizando soluções diluídas de hidróxido de sódio e são rapidamente hidrolisadas em pentoses e hexoses. Se uma pentosona for hidrolisada, e o produto da hidrólise for apenas unidades de xilose, essa é então denominada xilana. Se o produto da hidrólise for apenas formado por unidades de arabinose, tem-se então uma arabinana. Na figura 2 tem-se algumas unidades monoméricas das hemiceluloses.

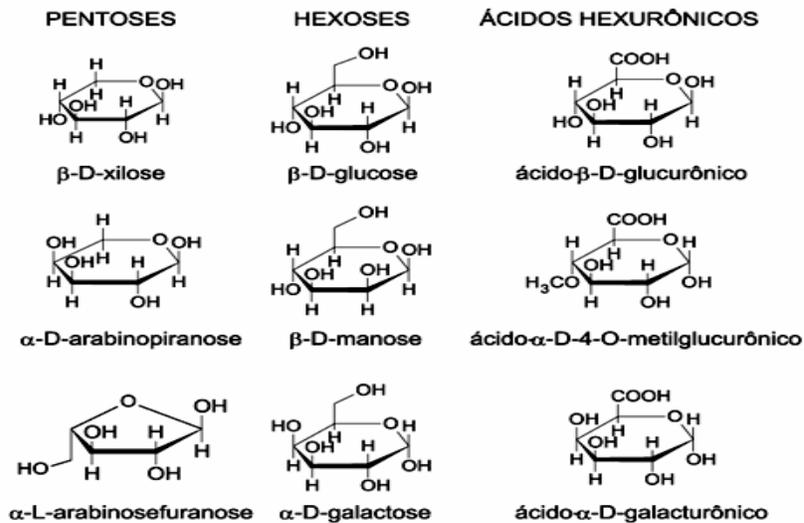


Figura 2. Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses [14].



## I.6 Lignina

A lignina é uma macromolécula que confere rigidez à parede das células vegetais. Para os vegetais, a função da lignina é “cimentar” as fibras de celulose, agindo como uma barreira à degradação enzimática da parede celular, estando intimamente ligadas às hemiceluloses.

Ao contrário da celulose e das hemiceluloses, a lignina não pode ser descrita como uma combinação simples de algumas unidades monoméricas. Pode-se defini-la como sendo uma classe de diferentes compostos, onde hidrocarbonetos poliméricos complexos, formados por grupos alifáticos e aromáticos que formam esse polímero natural.

A macromolécula de lignina tem estrutura tridimensional ramificada e suas unidades de repetição não são regulares ou ordenadas. A estrutura é constituída por unidades precursoras fenilpropanóides, também conhecidas como C<sub>9</sub> que são o p-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano.

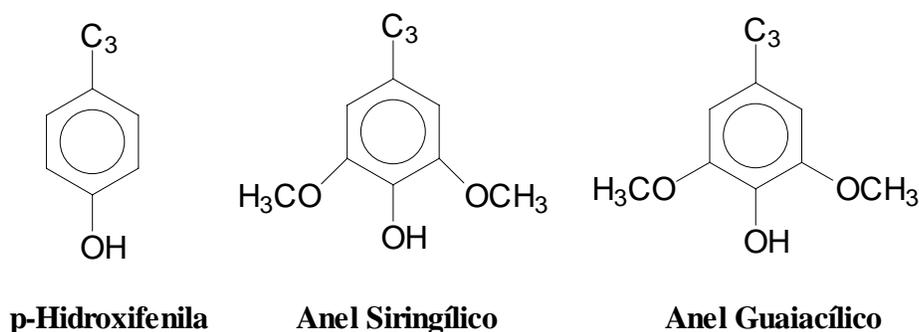


Figura 4. Unidades subestruturais da lignina.

Os detalhes subestruturais das ligninas diferem de uma fonte para outra, sendo que as madeiras de folhosas, ou madeiras duras, como as do gênero *Eucalyptus*, são geralmente formadas por unidades guaiacil- e siringilpropanóides, enquanto que em madeiras de coníferas, ou madeiras moles, como as do gênero *Pinus*, têm suas ligninas formadas principalmente por unidades guaiacilpropanóides [10,14]. Um modelo proposto para a lignina de coníferas é mostrado na figura 5 [8].

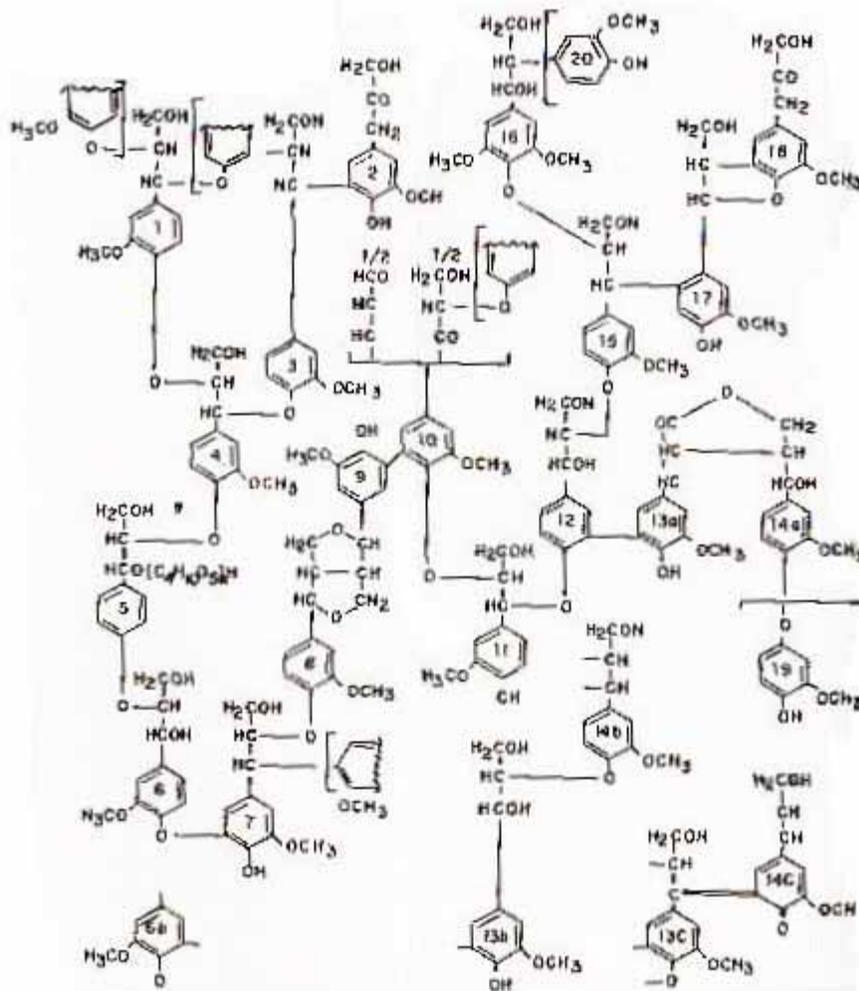


Figura 5. Modelo de lignina para coníferas [8].

A lignina pode reagir com uma série de agentes químicos, formando derivados solúveis. Geralmente, quando a lignina é submetida a ataque ácido em meio a solventes orgânicos, tem-se como produtos solúveis as ligninas denominadas organossolúveis. Uma outra classe se refere aos produtos das reações da lignina com reagentes inorgânicos sendo os produtos as tioligninas, ligninas alcalinas e lignossulfatos. Nesse caso, a lignina sofre reações com os reagentes inorgânicos sulfeto de sódio, hidróxido de sódio e sulfito respectivamente. A aplicação de reagentes inorgânicos tem sido a base para os principais processos industriais de deslignificação [9].

No Brasil, o processo de deslignificação mais difundido é o Kraft, que envolve o cozimento de cavacos de madeira com uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, em temperaturas em torno de 160 °C. Como resultado do processo, grande parte da lignina é removida, mas a polpa resultante apresenta uma coloração escura devido à presença de restos de lignina, sendo então necessárias outras etapas de deslignificação ou branqueamento da lignina residual para se obter níveis de alvura aceitáveis [11].

## I.7 Fibras da madeira de coníferas

A maior parte das fibras utilizadas na fabricação de pastas celulósicas e papel são oriundas do reino vegetal, sendo as fibras da madeira de maior importância comercial. Apesar de a maior porção das fibras ser proveniente do tronco das árvores, elas podem vir das folhas, como no caso do sisal, e dos frutos, como exemplo o algodão. Para outros fins, ainda é possível se obter fibras de origem animal, como a seda e a lã, mineral, como as fibras de vidro e ainda as artificiais, como o poliéster e a poliamida.

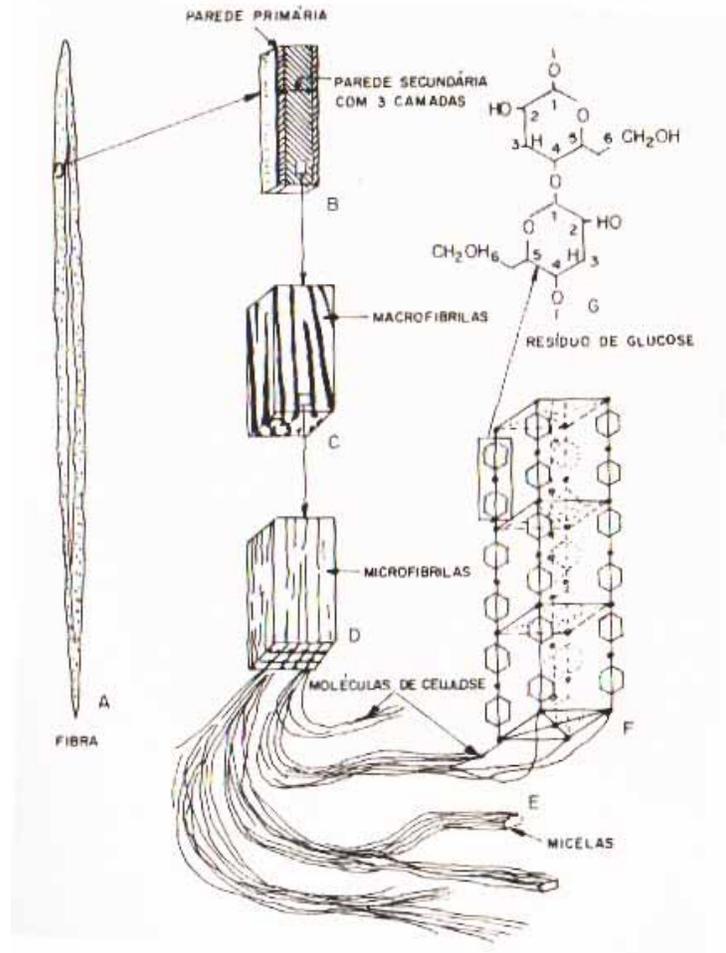


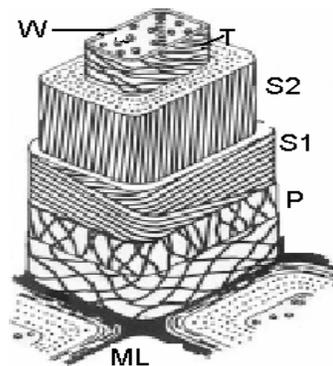
Figura 6. Estrutura da parede celular [10]

As fibras de madeiras das coníferas são de anatomia mais simples do que as das madeiras de folhosas. Esses tipos de fibras são, também conhecidas como traquídeos, que são células alongadas e estreitas, com o comprimento médio entre 2 e 5 mm. Na figura 6, encontra-se um esquema mostrando a estrutura da parede celular.

Na figura 7 é encontrado um esquema da organização da parede celular de um traquídeo de conífera. Nesse esquema pode-se observar que entre as células individuais existe uma fina camada conhecida como lamela média (ML) que funciona como uma cola entre as células da madeira formando os tecidos. Nesta camada a celulose não está presente, sendo ela constituída principalmente de lignina. Sobre a lamela média são depositadas as primeiras camadas de celulose, constituindo a parede primária (P).

A parede primária consiste de uma fina camada de celulose, hemiceluloses, pectina e proteínas, completamente incrustadas na lignina. A parede primária junto com lamela média possui um alto conteúdo de lignina, contribuindo com cerca de 20-25% de lignina total da madeira [15].

Quando o crescimento da célula é cessado, a parede secundária é depositada, sendo dividida em três partes de acordo com a orientação das microfibrilas. Nela as microfibrilas possuem arranjo quase paralelo entre o qual as hemiceluloses e lignina são encontradas. A camada mais próxima da parede primária é denominada S1 e suas microfibrilas formam um ângulo de 50 a 70° como o eixo longitudinal da fibra. A camada seguinte é conhecida como S2, representando cerca de 70 a 75% do total da parede celular. Suas microfibrilas formam um ângulo com inclinação de cerca de 20° com o eixo longitudinal da fibra [15,10].



**Figura 7. Esquema da organização da parede celular de um traquídeo de conífera [16].**

Na camada T as microfibrilas estão inclinadas suavemente, tendo essa camada uma alta concentração de lignina e polioses. A camada verrugosa (W) normalmente desaparece ao longo do desenvolvimento da célula, e é constituída basicamente de lignina, um pequena porção de carboidratos [16]. Ela consiste de uma membrana amorfa localizada na superfície interior da parede celular e está presente em todas as coníferas e em algumas madeiras duras [10,15]

## I.8 Acetato de celulose

O acetato de celulose, figura 8, é um derivado da celulose produzido pela substituição dos grupos hidroxila, das unidades glicosídicas, por grupos acetatos. Desse modo, obtêm-se derivados de celulose acetilados com distintos graus de substituição (sendo o grau de substituição o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas da celulose), podendo o material ser mono, di ou tri-substituído.

Estes materiais são de grande importância comercial, devido a sua larga aplicação em fibras, plásticos, filmes fotográficos, filtros para cigarros, dentre outros [12, 13].

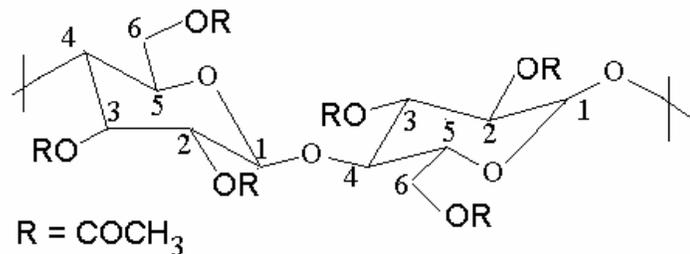


Figura 8. Estrutura do acetato de celulose tri-substituído.

Hoje em dia, o processo de produção comercial de acetatos de celulose mais difundido é o Processo Ácido Acético. Nesse processo, polpas de celulose são acetiladas em meio ao ácido acético, sendo utilizado anidrido acético como o agente acetilante, e ácido sulfúrico é utilizado como catalisador [12].

A celulose precursora do acetato de celulose comercial é geralmente obtida da madeira de pinus e do algodão, sendo que no Brasil o único fabricante do polímero acetilado é a Rhodia S. A. (Santo André-SP). A Rhodia utiliza como material de partida pastas de celulose da madeira que são importadas dos Estados Unidos (EUA) e como forma de obtenção do material emprega o processo de acetilação conhecido como homogêneo.

## I.9 Produção de acetato de celulose para a obtenção de membranas

Uma membrana é uma interface entre duas fases adjacentes que age como uma barreira seletiva, regulando o transporte de substâncias entre dois compartimentos [17]. As membranas podem ser constituídas de polímeros orgânicos, materiais inorgânicos ou ainda compósitos.

A figura 9 esquematiza um processo genérico de separação por membranas.

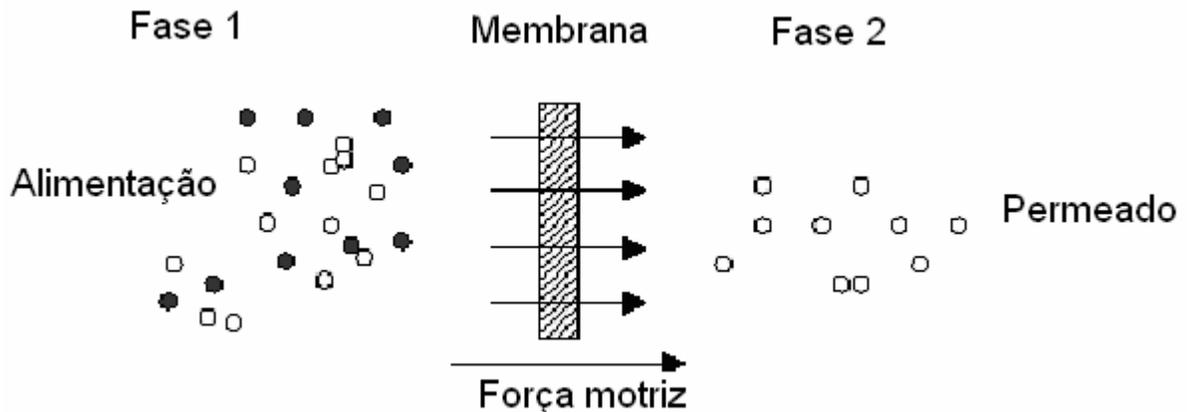
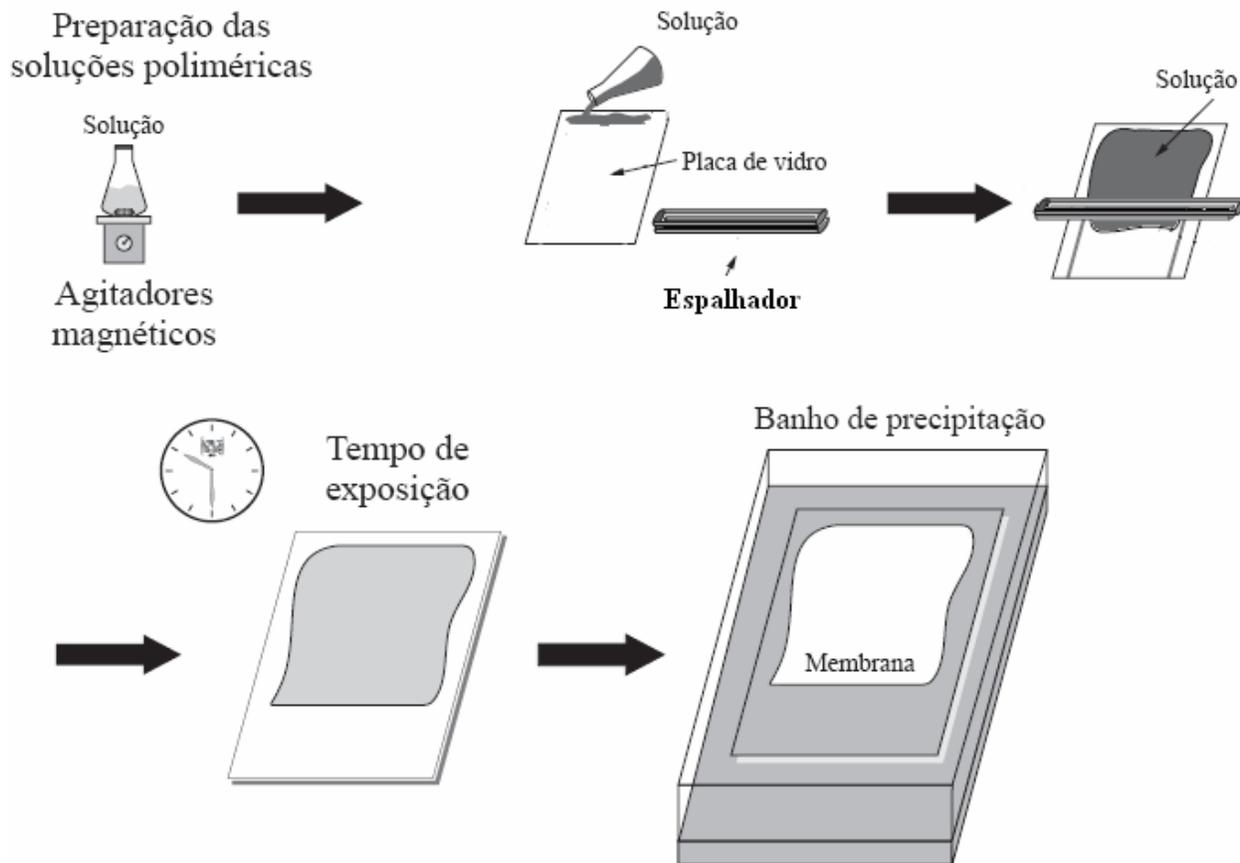


Figura 9. Representação esquemática de um sistema separado por uma membrana [18].

O transporte passivo através da membrana ocorre devido a uma força motriz, isto é, uma diferença de potencial químico entre as fases separadas pela membrana, como por exemplo, concentração, pressão ou presença de um campo elétrico.

Nessa dissertação, as membranas foram preparadas pelo processo de inversão de fase, que é amplamente utilizado no preparo de membranas comerciais e permite a obtenção de membranas com diferentes tipos de morfologia e propriedades de transporte [19]. Na inversão de fase por imersão-precipitação, uma solução que contém o polímero é espalhada sob uma placa de vidro e imersa num banho de um não-solvente para o polímero. Uma esquematização se encontra na figura 10 [19].



**Figura 10. Esquematização da produção de membranas por inversão de fases. Adaptação [19].**

A obtenção de acetato de celulose na forma de membranas e a caracterização dos mesmos quanto ao fluxo de vapor de água, por exemplo, bem como a comparação desse último parâmetro com aqueles obtidos para membranas comerciais, podem viabilizar várias aplicações práticas, como por exemplo, a osmose inversa (dessalinização de água) e o tratamento de efluentes industriais visando não só a proteção do meio ambiente como também a recuperação e a reutilização de substâncias na própria indústria. Além disso, membranas de acetato de celulose podem ser utilizadas em processos de separação como a hemodiálise e liberação controlada de drogas [18, 20].

O Grupo de Reciclagem de Polímeros da UFU já demonstrou a viabilidade química de se produzir acetatos de celulose através do reaproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar [20,21] e do jornal através do processo de acetilação heterogênea e homogênea, bem como a produção de membranas a partir dos materiais obtidos da reciclagem química de resíduos urbanos e industriais [22, 23].

## **Capítulo II. Objetivos**

## **II.1 Principais objetivos**

Este trabalho se refere à produção de membranas a partir do acetato de celulose, material de grande importância comercial, obtido pela reciclagem química do jornal. Como parte dos objetivos, pretende-se caracterizar o jornal através das técnicas de FTIR e TGA, e os acetatos obtidos por FTIR. Pretende-se também caracterizar as membranas produzidas do jornal reciclado por meio das técnicas de FTIR, DSC, TGA e fluxo de vapor de água através das mesmas.

## **Capítulo III. Procedimiento Experimental**

### **III.1 Produção e Caracterização do acetato de celulose**

#### **III.1.1 Deslignificação do jornal**

Para a deslignificação, foram utilizadas as bordas das folhas do jornal picadas e procedeu-se como descrito por Filho et al [20]. Cerca de 76,00 mL de água destilada foram adicionados a cerca de 4,00 g de jornal. Após 24 horas a mistura foi filtrada e 76,00 mL de NaOH (0,25 mol.L<sup>-1</sup>) foram adicionados ao jornal. Após 18 horas a mistura reacional foi filtrada e o jornal foi colocado em refluxo com 3 porções sucessivas de uma mistura 20% (v/v) de ácido nítrico e etanol. A cada uma hora a mistura reacional foi trocada. Após o refluxo a mistura foi filtrada e lavada com água destilada até que a solução da lavagem estivesse incolor. O jornal purificado foi colocado para secar em estufa a 105 °C durante 180 minutos e depois de seco foi triturado em um liquidificador.

#### **III.1.2 Síntese do acetato de celulose**

Utilizou-se o procedimento descrito por Rodrigues Filho et al [21], para a acetilação do jornal purificado e do jornal bruto. Para o jornal foi utilizado um tempo de acetilação de 48 horas (AC48) e para o jornal purificado o tempo de reação foi 24 horas (AC24). O grau de substituição desses materiais foi determinado como descrito por Puleo et al [24]. Cerca de 2,00 g de jornal foram pesados e então foram adicionados 40,00 mL de ácido acético glacial. Agitou-se por 30 min em temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se uma solução contendo cerca 0,3 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado em 17,5 mL de ácido acético glacial e agitou-se a mistura por 15 minutos em temperatura ambiente. Filtrou-se a mistura e colocou-se o filtrado num frasco e então foram adicionados cerca de 40,00 mL de anidrido acético. Agitou-se e retornou-se o filtrado ao frasco inicial contendo a solução filtrada.

A mistura foi agitada por mais 30 minutos e deixada em repouso. Após 48 horas adicionou-se água destilada ao meio reacional até que não houvesse mais a formação de precipitado. Filtrou-se a mistura a vácuo e o precipitado retido no filtro foi lavado até a neutralização. O material foi seco em estufa por 90 min. a 105 °C. O mesmo procedimento foi realizado com o jornal purificado mudando o tempo de reação para 24 horas como mencionado anteriormente.

### III.1.3 Determinação do Grau de Substituição (GS)

Para caracterizar o material como um acetato de celulose, foi determinado seu grau de substituição, que é o valor médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas nas unidades glicosídicas [24]. O grau de substituição, GS, é determinado através de uma reação de saponificação: Cerca de 5,00 mL de hidróxido de sódio 0,25 mol.L<sup>-1</sup> e 5,00 mL de etanol foram adicionados a cerca de 0,10 g de acetato e deixou-se a mistura em repouso. Após 24 horas foram adicionados 10,00 mL de ácido clorídrico 0,25 mol.L<sup>-1</sup> e deixou-se em repouso por mais 30 minutos, em seguida a solução foi titulada com hidróxido de sódio padronizado com biftalato de potássio, utilizando-se o indicador fenolftaleína. Este procedimento foi repetido por 3 vezes.

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

$$\%GS = \frac{[(Vb_i + Vb_t) \cdot \mu_b - (V_a \cdot \mu_a) \cdot M \cdot 100]}{m_{ac}} \quad (\text{equação 1})$$

Em que:

%GS = porcentagem de grupos acetila

Vb<sub>i</sub> = volume de hidróxido de sódio adicionado

Vb<sub>t</sub> = volume de hidróxido de sódio obtido na titulação

μ<sub>b</sub> = molaridade do hidróxido de sódio

V<sub>a</sub> = volume de ácido clorídrico adicionado

μ<sub>a</sub> = molaridade do ácido clorídrico

M = massa molar dos grupos acetila

m<sub>ac</sub> = massa de acetato utilizada

### **III.1.4 FTIR**

Os experimentos foram realizados em um equipamento Perkin Elmer- Spectrum 1000 (resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ ) gentilmente cedido pela Profa. Dra. Sandra Teresinha de Farias Furtado, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Foram feitas 32 varreduras. As análises de FTIR foram realizadas para os materiais na forma de pó (jornal, jornal purificado, AC48, AC24) transformando-os em pastilhas com KBr na proporção de 1/100 (m/m).

### **III.2 Preparação das Membranas**

As membranas foram preparadas pelo método de “casting” da solução da seguinte forma: preparou-se uma solução na concentração 6% (m/m) de acetato de celulose/solvente. O solvente utilizado foi acetona para AC48 e para o acetato da Rhodia. A solução foi agitada por aproximadamente 24 horas e espalhada em uma placa de vidro, previamente limpa com o próprio solvente, utilizando-se um espalhador fixo com abertura de 200  $\mu\text{m}$ . Foram feitos 5 espalhamentos e o tempo de evaporação do solvente entre os espalhamentos foi de 90 segundos. A placa foi então mergulhada em um banho de água destilada à temperatura ambiente para que membrana se destacasse. Para o AC24 o solvente utilizado foi o diclorometano e seguiu-se o mesmo procedimento descrito anteriormente para a produção da membrana dessa amostra.

### **III.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

O experimento de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizado utilizando um equipamento DSC-SP Rheometric Scientific. A velocidade de aquecimento foi 20  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio a 20  $\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ . A rampa de aquecimento foi de 25 até 400  $^{\circ}\text{C}$ .

### **III.4 Análise Termogravimétrica**

As curvas de TGA foram obtidas pela análise das amostras em uma termobalança da TA instruments SDT Cell, usando cadinhos de alumínio. Para o jornal, o jornal purificado, ambos na forma de pó, e as membranas AC48, AC24 e ACRhodia, os experimentos foram realizados usando uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  sobre fluxo contínuo de 70  $\text{mL}.\text{min}^{-1}$  de nitrogênio. A perda de massa foi registrada a partir da temperatura ambiente até 600  $^{\circ}\text{C}$ . Para as membranas AC48, AC24 e ACRhodia também se obteve a análise termogravimétrica em atmosfera de oxigênio com os mesmos parâmetros experimentais usados no experimento de atmosfera inerte citado. Os experimentos de Análise Termogravimétrica foram realizados no Departamento de Química da UNESP de Araraquara -São Paulo, sob a supervisão do professor Dr. Sidney José Lima Ribeiro.

### **III. 5 Lignina Klason [25]**

Cerca de 2,00 g de jornal triturado foram transferidos para um balão e então adicionaram-se 15,00 mL de ácido sulfúrico (72%) lentamente e sob agitação. A amostra foi então mantida durante 2 horas em um banho à temperatura ambiente (25 °C) sob agitação. Ao conteúdo do balão foram então adicionados 560,00 mL de água destilada. O sistema foi colocado sob refluxo a uma temperatura de 100 °C, para que não ocorresse perda de água por evaporação, e conseqüentemente alteração na concentração da solução de ácido. Após 4 horas, o sistema foi deixado em repouso para a sedimentação do material insolúvel. Este material foi filtrado em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavado com 500,00 mL de água destilada quente. Em seguida, foi seco em estufa a 105 °C, por 12 horas, e pesado para quantificação do resíduo insolúvel, denominado lignina Klason.

### **III. 6 Obtenção da holocelulose [25]**

Cerca de 5,00 g de jornal foram colocados em um balão e adicionaram-se 100,00 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho-maria, a 75 °C e adicionou-se 0,50 mL de ácido acético e 0,75 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o balão para não ocorrer a perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 0,50 mL de ácido acético e 0,75 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavada com água destilada a 5 °C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada. O funil com o resíduo fibroso foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

### III.7 Obtenção da celulose [25]

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

Para a obtenção da hemicelulose B, o resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o Erlenmeyer de 250,00 mL, e o mesmo procedimento para a obtenção da hemicelulose A foi então repetido, utilizando solução de KOH (24 %). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, foram utilizados 25,00 mL de solução de KOH (24%), 50,00 mL de água destilada, 25,00 mL de ácido acético (10%) e 100,00 mL de água destilada, respectivamente. O filtrado recolhido em erlenmeyer de 1 L foi precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer), obtendo-se assim a hemicelulose B.

Após a extração das partes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso assim obtido, foi lavado sucessivamente com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro, lavado com 50,00 mL de acetona, seco a 105 °C, e pesado. Esse resíduo é denominado celulose.

### III.8 Fluxo de vapor de água através das membranas

Para se medir o fluxo de água através da membrana, utilizou-se a técnica do copo de Payne [21]. A membrana foi recortada em disco, no diâmetro do copo de Payne e mediu-se sua espessura com o auxílio de um micrômetro. O disco foi colocado sobre o suporte do copo que continha água destilada e o conjunto foi pesado e colocado em um dessecador. A cada uma hora, durante 9 horas, tempo suficiente para se atingir o regime de estado estacionário. A perda de massa foi calculada pela equação 2.

$$J = \Delta m / \Delta t \cdot A \text{ (equação 2)}$$

Sendo:

J = Fluxo de água

$\Delta m$  = variação da massa

$\Delta t$  = variação do tempo

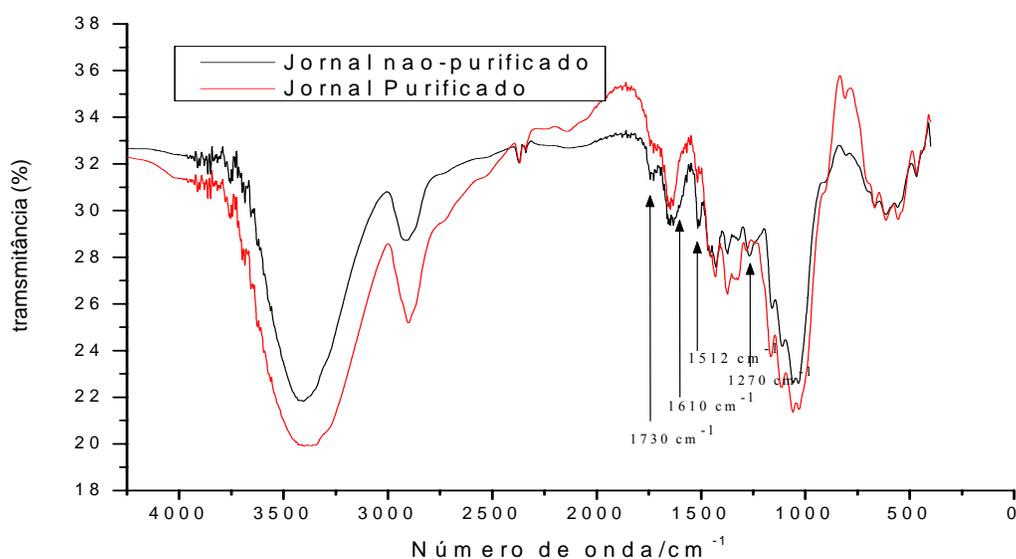
A = área da membrana

## **Capítulo IV. Resultados e Discussão**

## IV.1 Espectroscopia na região do Infravermelho.

### IV.1.1 Deslignificação do Jornal

Utilizou-se a técnica de FTIR para comprovar que houve a deslignificação do jornal juntamente com o cálculo da lignina de Klason. Dessa forma, verificou-se a diminuição nas intensidades das bandas atribuídas a lignina. Na figura 11 estão os espectros de FTIR do jornal e do jornal não purificado.



**Figura 11. Espectros de FTIR do jornal bruto e do jornal purificado.**

A deslignificação pode ser observada, como demonstram os espectros do jornal e do jornal purificado, devido à redução das bandas descritas na tabela 1 [16], em que as atribuições da lignina estão relatadas em negrito.

**Tabela 1. Atribuições das bandas dos espectros de FTIR para o jornal bruto e o jornal purificado [16].**

<b>Posição das bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições</b>
3411	Estiramento OH.
2940 -2820	Estiramento em grupos metílicos e metilênicos.
2915 – 2903	Estiramento C-H de grupos CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> .
<b>1715-1725</b>	<b>Estiramento C=O não conjugado ao anel aromático.</b>
<b>1675 – 1660</b>	<b>Estiramento C=O conjugado ao anel aromático.</b>
<b>1605-1600</b>	<b>Estiramento C-C de anéis aromáticos</b>
<b>1510</b>	<b>Estiramento C-C de anéis aromáticos</b>
1470	Deformação C-H assimétrica
<b>1430</b>	<b>Estiramento C-C de anéis aromáticos</b>
1372	Deformação C-H simétrica
<b>1270</b>	<b>Estiramento do anel guaiacila com deformação C-O (fenólico e metoxila )</b>
1170	Estiramento C-O-C anel de piranose
1117	Estiramento O-H celulósico
<b>1062</b>	Estiramento C-O. Deformação C-OH celulósico.
<b>900-700</b>	<b>Estiramento C-H de hidrogênio aromático</b>

A redução da intensidade das bandas em torno de 1730, 1675-1660, 1605-1600 1510, 1430, 1272, 900-700 cm<sup>-1</sup>, características da lignina, comprovam que o jornal foi parcialmente deslignificado.

A determinação da lignina Klason insolúvel demonstra que o jornal antes da purificação continha 23,48% de lignina e após a purificação ocorreu a diminuição do teor de lignina para 15,54%. Essa diferença no conteúdo de lignina do jornal reflete na redução das intensidades das bandas do espectro de infravermelho atribuídas á lignina.

#### IV.1.2 Caracterização do acetato de celulose

A figura 12 apresenta o mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose.

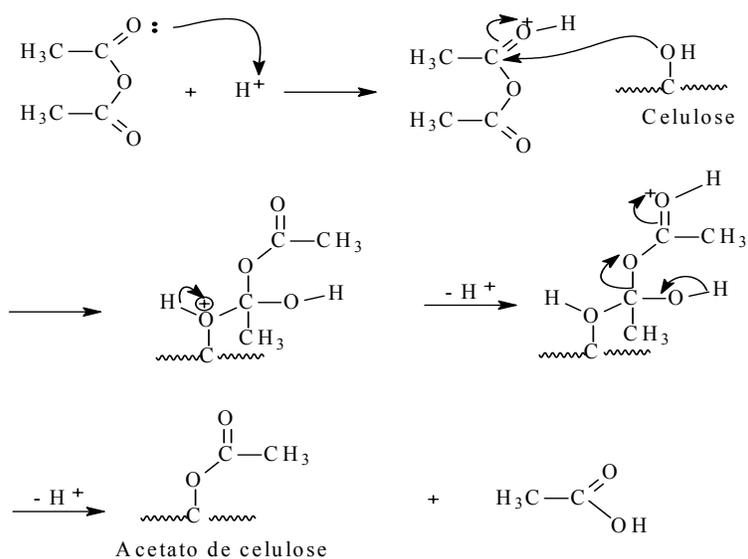
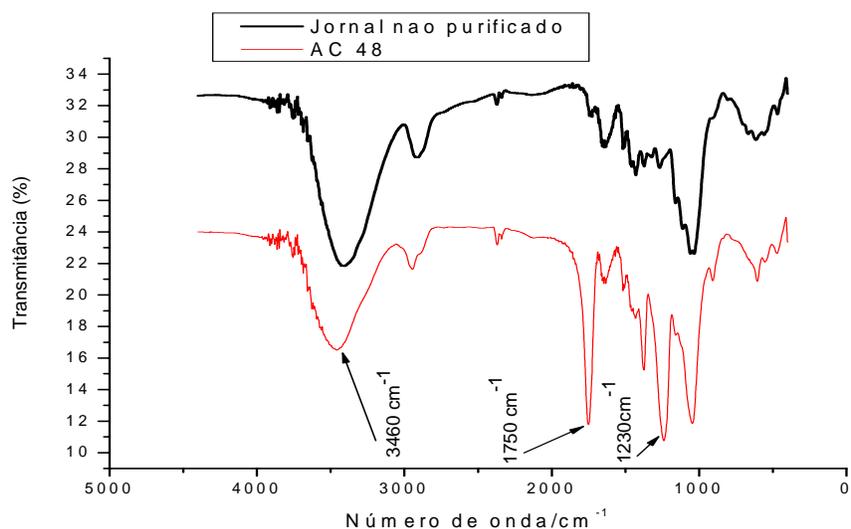


Figura 12. Mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose

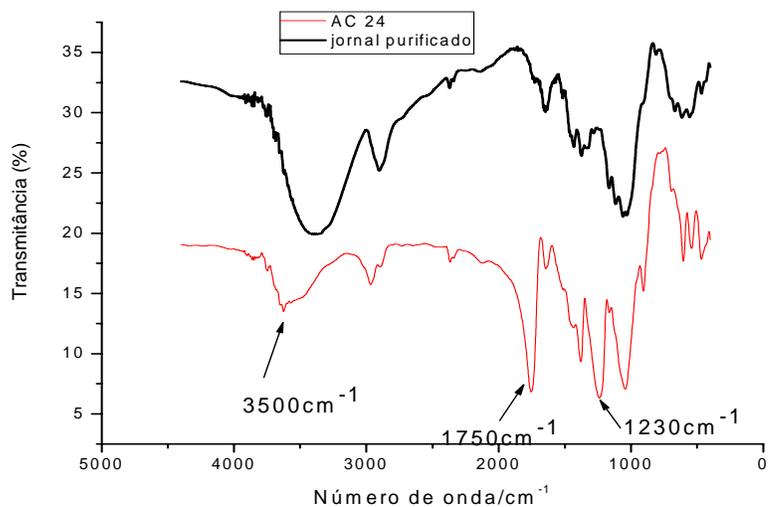
A figura 13 mostra a comparação entre o espectro do jornal não purificado e do acetato de celulose oriundo deste material (AC48).

O aparecimento das bandas em 1750 e 1230  $\text{cm}^{-1}$  e a diminuição da banda em 3460  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento OH celulósico) caracteriza o material como sendo um acetato de celulose.



**Figura 13. Espectros de FTIR do jornal e do jornal acetilado por 48h (AC48).**

Na figura 14 tem-se a comparação entre o espectro do jornal purificado e do acetato de celulose oriundo deste material (AC24).



**Figura 14. Espectros de FTIR do jornal purificado e do jornal purificado acetilado por 24h (AC24).**

Da mesma forma, para a amostra AC24 foi observado o aparecimento da banda em torno de  $1750\text{ cm}^{-1}$  e a diminuição da intensidade banda em torno em  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

A tabela 2 apresenta as atribuições das principais bandas no espectro de FTIR do acetato de celulose [26].

**Tabela 2. Atribuições das principais bandas do espectro de FTIR do acetato de celulose [26].**

<b>Posição das bandas (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuições</b>
3500	Estiramento OH celulósico
2950	Estiramento assimétrico $\text{CH}_3$
2880	Estiramento simétrico $\text{CH}_3$
1750	Estiramento de carbonila de éster
1640	Deformação da água
1432	Deformação assimétrica $\text{CH}_2$
1366	Deformação simétrica $\text{CH}_3$
1318	Deformação $\text{CH}_2$
1230	Estiramento C-C-O de acetato
1160	Estiramento C-O
1120	Estiramento C-O
1050	Estiramento C-O
950 -800	Deformação externa (oscilação) $\text{CH}_2$
606	-O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ dos grupos acetilas

Entretanto, pôde-se notar que a redução da intensidade da banda correspondente ao estiramento do OH celulósico foi mais drástica para a amostra AC24 do que para a amostra AC48 quando comparadas com a intensidade das bandas dos respectivos materiais de origem.

Durante a realização da acetilação homogênea do jornal não purificado, observou-se que o tempo de 24 horas era insuficiente para que as bordas picadas do jornal se desmembrassem em fibras menores em meio ao solvente. Então, o tempo de 48 horas para acetilação deste material foi adotado. Para a amostra do jornal purificado, o tempo de reação de 24 horas mostrou-se suficiente, pois já no início do procedimento da síntese da

amostra AC24, foi observado que o jornal purificado se desmembrava no meio reacional e que a partir de então seria possível obter um material com maior grau de substituição.

Segundo Puleo et al [24], um triacetato tem 43,5% de grupos acetila o que corresponde a um grau de substituição de 2,88 e uma porcentagem de grupos acetila de 39,5% corresponde a um grau de substituição médio de 2,45. Através de uma regra de três simples pôde-se calcular o GS para as amostras AC48 e AC24. Para a primeira amostra obteve-se um GS de  $1,98 \pm 0,02$ , o que o caracteriza como um diacetato de celulose. O valor do GS para a segunda amostra a caracteriza como um triacetato de celulose de grau de substituição de  $2,79 \pm 0,02$ .

O conteúdo de lignina no jornal bruto e na pasta celulósica, obtida após a purificação do jornal, interferiu diretamente no tempo de acetilação empregado. Quando se acetila o jornal bruto são necessárias 48h para que se obtenha um diacetato de celulose. Ao se promover acetilação do jornal purificado, o tempo de 24 horas se mostrou suficiente para que um triacetato fosse obtido. No procedimento para obtenção jornal purificado, o jornal bruto é colocado em contato com uma solução de hidróxido de sódio, que tem a função de promover o inchaço das fibras e hidrolisar a lignina, e posteriormente o material é colocado em contato com uma solução de etanol/acido nítrico, cuja função principal é remover a lignina do jornal. Pode-se dizer que após esse procedimento, obtém-se uma pasta de celulose melhor ativada para acetilação, já que o inchaço das fibras e a remoção da lignina promovem uma maior acessibilidade aos grupos hidroxila da celulose para ao agente acetilante, o anidrido acético. Por esse motivo, após a remoção da lignina, é possível se obter um triacetato de celulose da pasta do jornal purificado com a metade do tempo de reação de acetilação do jornal bruto.

Quando foi realizada a acetilação do jornal bruto pelo processo de acetilação homogênea, com o tempo de 48 horas, obteve-se um diacetato de celulose, que era o pretendido no início deste trabalho. A remoção de lignina do bagaço de cana-de-açúcar pelo método anteriormente descrito já era praticada pelo Grupo de Reciclagem de Polímeros e por esse motivo foi aplicado ao jornal reciclado. Como resultado foi obtido um material que ao ser acetilado por 24 h resultou em um triacetato de celulose. Cabe ressaltar que durante a reação de acetilação é bastante provável que a lignina presente no jornal e no jornal purificado foi acetilada.

De posse de dois materiais com GS distintos, membranas foram então produzidas para serem comparadas com as membranas do diacetato comercial da Rhodia.

## IV.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Na figura 15 são encontradas as curvas de DSC das membranas obtidas a partir dos acetatos AC24, AC48 e do diacetato comercial.

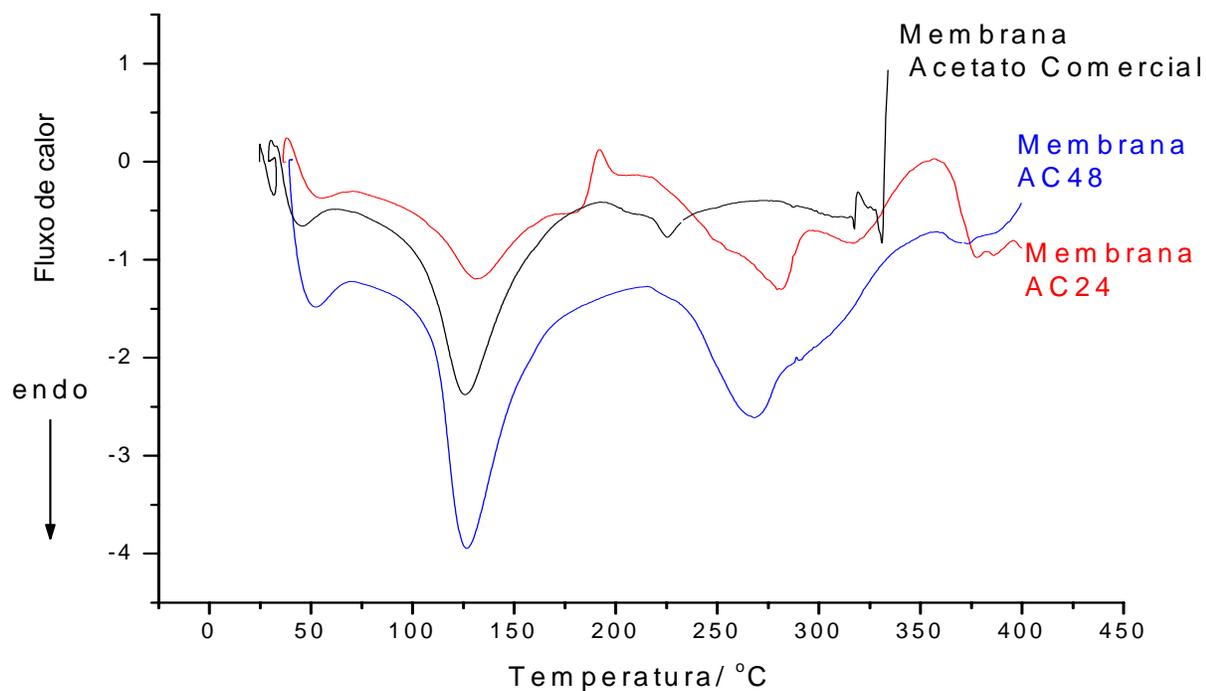


Figura 15. Termogramas de DSC das membranas comercial, AC24 e AC48.

Tabela 3. Entalpias de fusão e temperatura de fusão das membranas do acetato comercial, AC48 e AC24.

Material em forma de membrana	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g. <sup>-1</sup> )
Rhodia	225	2,75
AC48	268	20,2
AC24	279	11,7

As curvas de DSC das três membranas apresentam endotermas em torno 125 °C que podem ser atribuídas à saída de água dos materiais.

A membrana comercial apresentou menor temperatura de fusão e entalpia de fusão.

Quando se compara os valores das entalpias de fusão com os dados obtidos para a membrana de acetato do jornal bruto, esperava-se que a membrana AC48, por se tratar de um diacetato, apresentasse valores próximos daqueles apresentados pela membrana comercial. Esse fenômeno pode ser atribuído à lignina presente no material. Possivelmente juntamente com a fusão do diacetato do jornal, parte da lignina sofre degradação térmica, o que acarreta o aumento do valor da entalpia de fusão para a amostra AC48.

A amostra AC24 apresentou maior temperatura de fusão por se tratar de um triacetato de celulose. Como se trata de um triacetato obtido a partir do jornal parcialmente deslignificado, a influência da lignina nesse material deve ter sido reduzida, mas possivelmente ainda interferem nos valores das entalpias de fusão dessa amostra, já que o conteúdo de lignina do jornal purificado ainda é elevado.

Os intervalos de temperatura em que o processo de fusão dos materiais ocorre foram: entre 233 e 284 °C para amostra AC48; 238 e 293 °C para a amostra AC24; e 217 e 233 °C acetato comercial. Futuramente, realizando-se uma análise dos dados obtidos na análise termogravimétrica será possível verificar se os processos de fusão dos materiais são acompanhados por degradação térmica dos mesmos.

Ambas as amostras AC24 e AC48 apresentaram exotermas com valores de 28,9 e 15,3 J.g<sup>-1</sup> respectivamente em temperaturas próximas de 355 °C. Essas exotermas podem ser atribuídas à degradação térmica dos acetatos de celulose e da lignina presente nos acetatos.

### IV.3 Análise Termogravimétrica

Na figura 16 encontram-se as curvas de TGA do jornal bruto e do jornal purificado em atmosfera de nitrogênio.

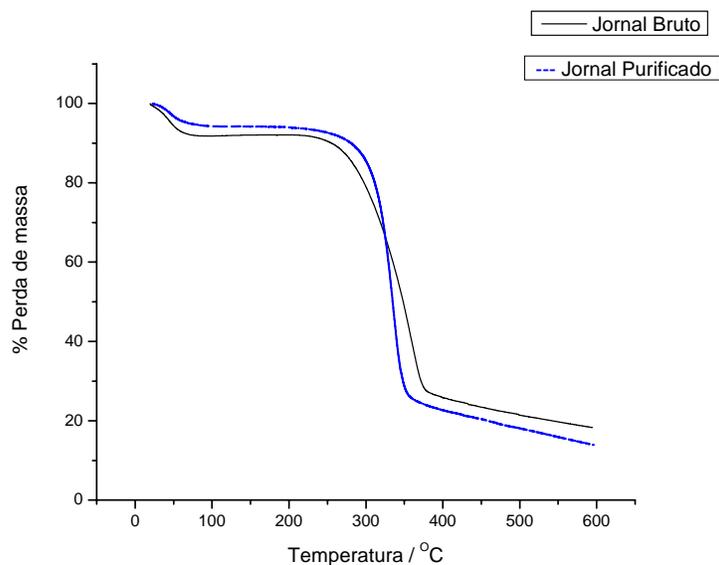


Figura 16. Termograma de TGA do jornal bruto e do jornal purificado em atmosfera de nitrogênio.

Na figura 15 encontram-se as curvas da primeira derivada dos termogramas acima mostrados.

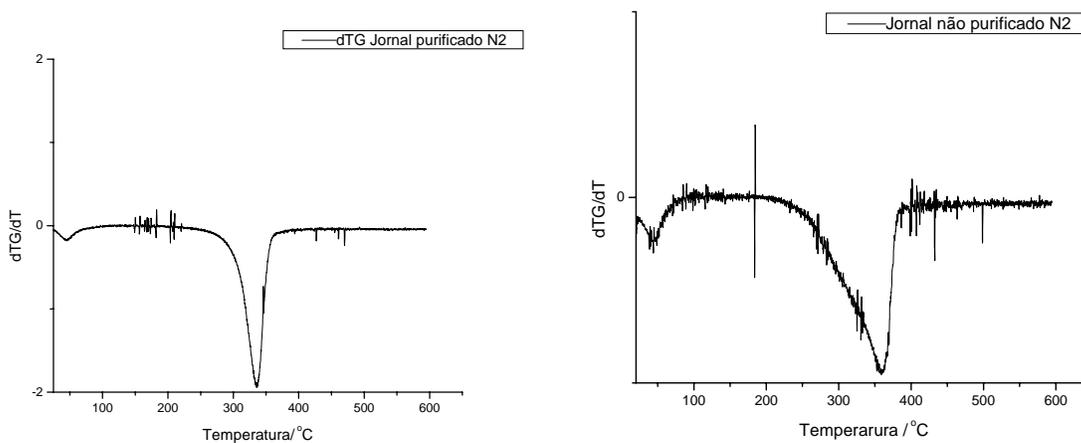


Figura 17. Curva de DTG do jornal purificado e não-purificado.

O resíduo sólido da degradação em temperatura próxima de 600 °C foi de 14 e 18% para o jornal purificado e não-purificado, respectivamente.

Dentre os materiais lignino-celulósicos estudados por Yang et al [27], sendo eles a celulose, hemiceluloses e a lignina, esta última foi quem apresentou maior resíduo sólido, em torno de 60% em temperatura próxima de 600 °C. A hemicelulose apresentou resíduo sólido de 30% e para a celulose o resíduo foi menor que 10% na mesma temperatura.

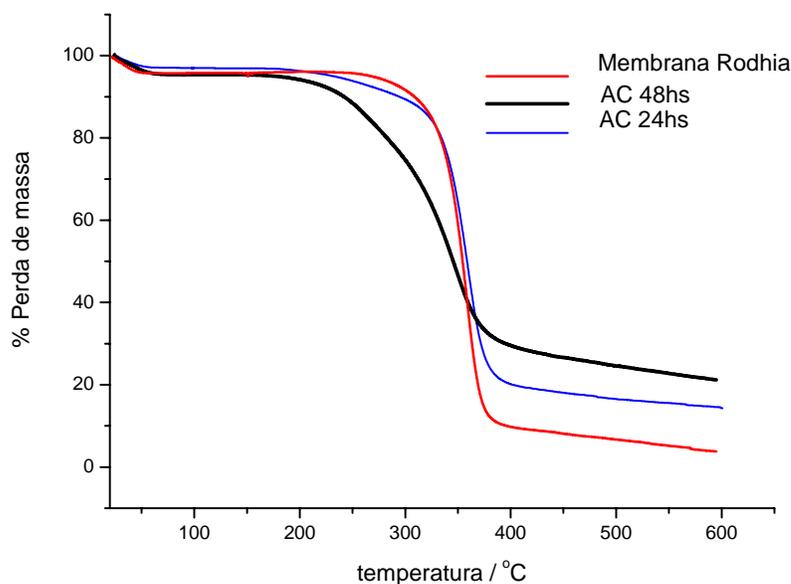
Dessa forma, o fato de os valores dos resíduos de degradação dos materiais reciclados, aqui estudados, serem maiores do que o valor encontrado para a celulose pura pode ser atribuído à lignina e hemicelulose presentes neles.

Analisando os termogramas de DTG para os dois materiais, observa-se um pico em temperaturas abaixo de 100 °C, que não corresponde à degradação térmica dos materiais, mas sim à saída de umidade das amostras [28].

Ambas as amostras apresentaram um máximo de taxa de degradação em temperaturas próximas de 355 °C, características da temperatura de degradação térmica da celulose. [27,28]

A faixa de temperatura de degradação térmica da celulose é aproximadamente 315 a 400 °C e das hemiceluloses entre 220 e 315 °C [28]. A amostra do jornal purificado mostrou-se termicamente mais estável que do jornal não-purificado, tendo a degradação térmica dessas amostras sido iniciadas em 221 e 236 °C respectivamente. O fato das temperaturas iniciais de degradação dos materiais reciclados serem menores que da celulose pura pode ser atribuído ao teor de lignina nesses materiais e também de hemiceluloses, que no jornal bruto é de 15%, e após a purificação cai para 9%.

Na figura 18 encontram-se as curvas de TGA das membranas Rhodia, AC24 e AC48 em atmosfera de nitrogênio.



**Figura 18. Termograma de TGA das membranas do acetato comercial, AC24 e AC48 em atmosfera de nitrogênio.**

Com relação aos TGA's da figura 18, a membrana do acetato comercial mostrou-se mais termicamente estável, tendo o início de seu processo de degradação em 270 °C e fim em 380 °C, apresentando degradação térmica após a completa fusão do material, o que pode ser afirmado devido ao valor do intervalo de temperatura de fusão encontrado nos experimentos de DSC que corresponde de 217 até 233 °C.

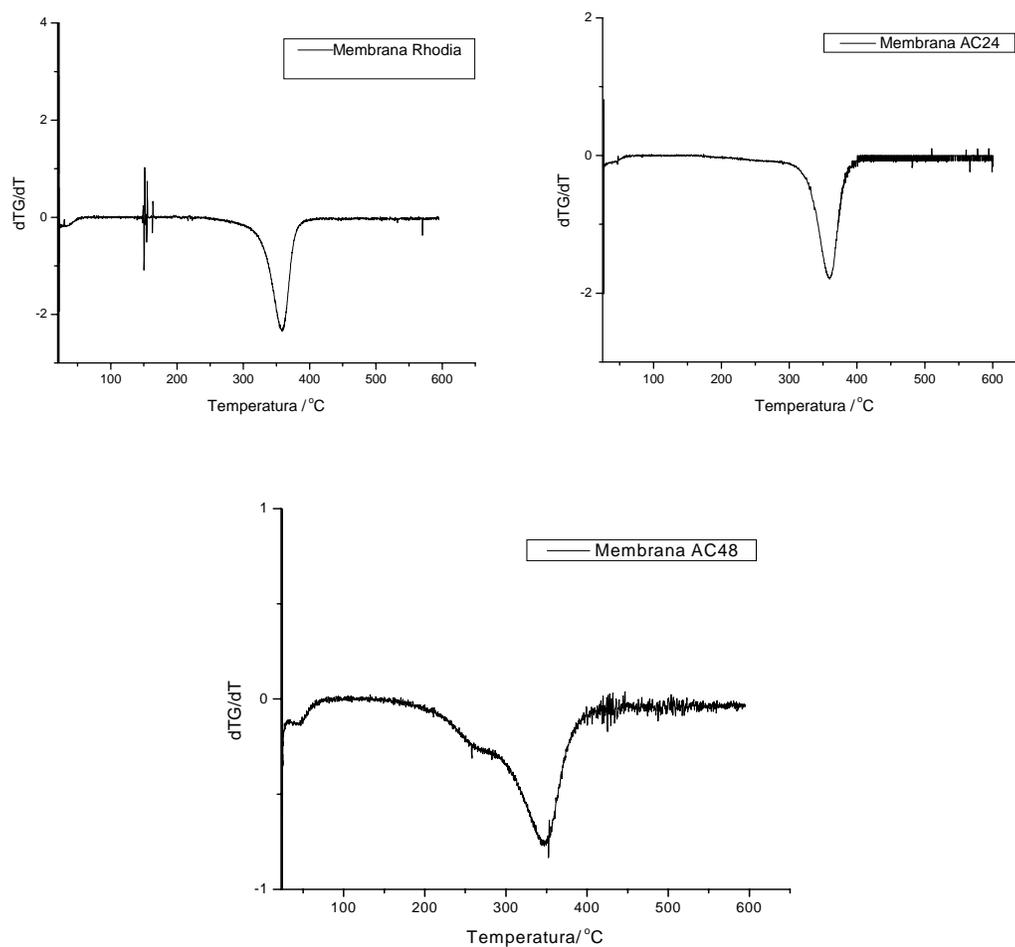
A membrana AC48 teve sua degradação iniciada em 192 °C e findada em 388 °C. Na temperatura de 267 °C, pico da endoterma de fusão do material, a membrana apresentou perda de massa em torno de 15%. Em 284 °C, temperatura onde o processo de fusão se finda, a perda de massa é em torno de 20%. Segundo os dados de DSC obtidos para essa amostra, onde a fusão ocorre entre 233 e 284 °C, pode-se afirmar que a fusão é acompanhada de degradação térmica.

A membrana AC24 teve sua degradação iniciada em 223 °C e findada em 395 °C. Na temperatura de 280 °C, pico da endoterma de fusão do material, a membrana apresentou perda de massa em torno de 9%. Em 293 °C, temperatura onde o processo de fusão se finda, a perda de massa é em torno de 10%. Aqui novamente pode-se afirmar que o

processo de fusão deste material é acompanhado de sua degradação, já que dos termogramas de DSC foi possível encontrar o intervalo de temperatura de fusão de 238 até 293 °C.

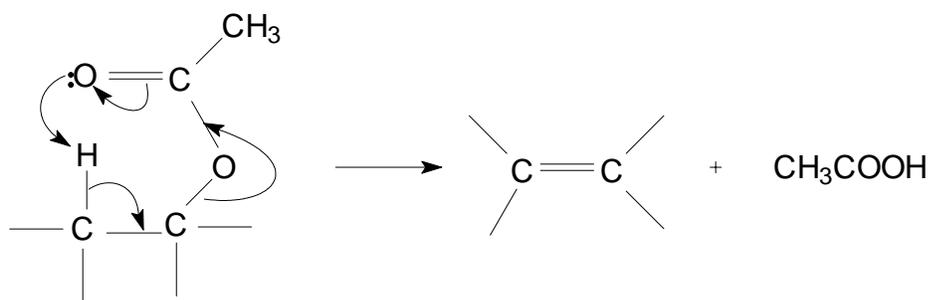
A membrana da Rhodia apresentou o menor resíduo de degradação térmica, valor próximo a 3%. As membranas AC24 e AC48 apresentaram 14,74 e 21,21% de resíduo sólido. O fato de a quantidade de resíduo da amostra AC48 e AC24 serem maiores que o resíduo da membrana comercial pode está ligado à lignina residual presente após o processo de acetilação dos materiais reciclados.

Na figura 19 encontram-se as curvas de DTG das membranas Rhodia, AC24 e AC48.



**Figura 19. Curva de DTG das membranas.**

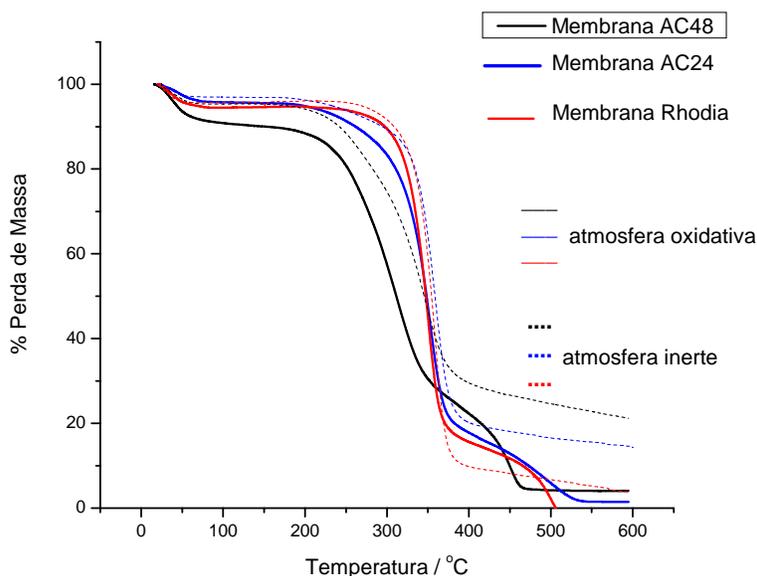
A degradação térmica do acetato de celulose é reportado na literatura com a ocorrência de três estágios [29,30]. Da temperatura inicial de varredura, temperatura ambiente, á temperatura próxima de 100 °C ocorre evaporação de água absorvida no material. A segunda etapa ocorre entre 330 e 500 °C, principal faixa de degradação térmica do material onde ocorre a degradação das cadeias do acetato de celulose e saída de matéria volátil. As curvas DTG para os três materiais apresentam um máximo de taxa de perda de massa próximo a 350 °C e suas faixas de temperatura de degradação são semelhantes aos materiais acetilados citados [29,30]. Nessa faixa de temperatura, ocorre a cisão das ligações glicosídicas, clivagem do anel glicosídico e volatilização do grupo acetato na forma de ácido acético. Ocorre também a formação de produtos insaturados como mostra o mecanismo ilustrado na figura 20 [31].



**Figura 20. Mecanismo proposto para a formação de ácido acético.**

Próximo de 500 °C e em temperaturas superiores ocorre a carbonização dos produtos degradados à cinzas, que corresponde à terceira etapa da degradação térmica dos acetatos de celulose.

Na figura 21, encontram-se as curvas de TGA das membranas AC24, AC48 e Rhodia em atmosfera oxigênio. Para comparar os resultados com aqueles obtidos em atmosfera inerte, foram plotados, em linha pontilhada, os dados de TGA para as mesmas amostras, como já foi apresentado.

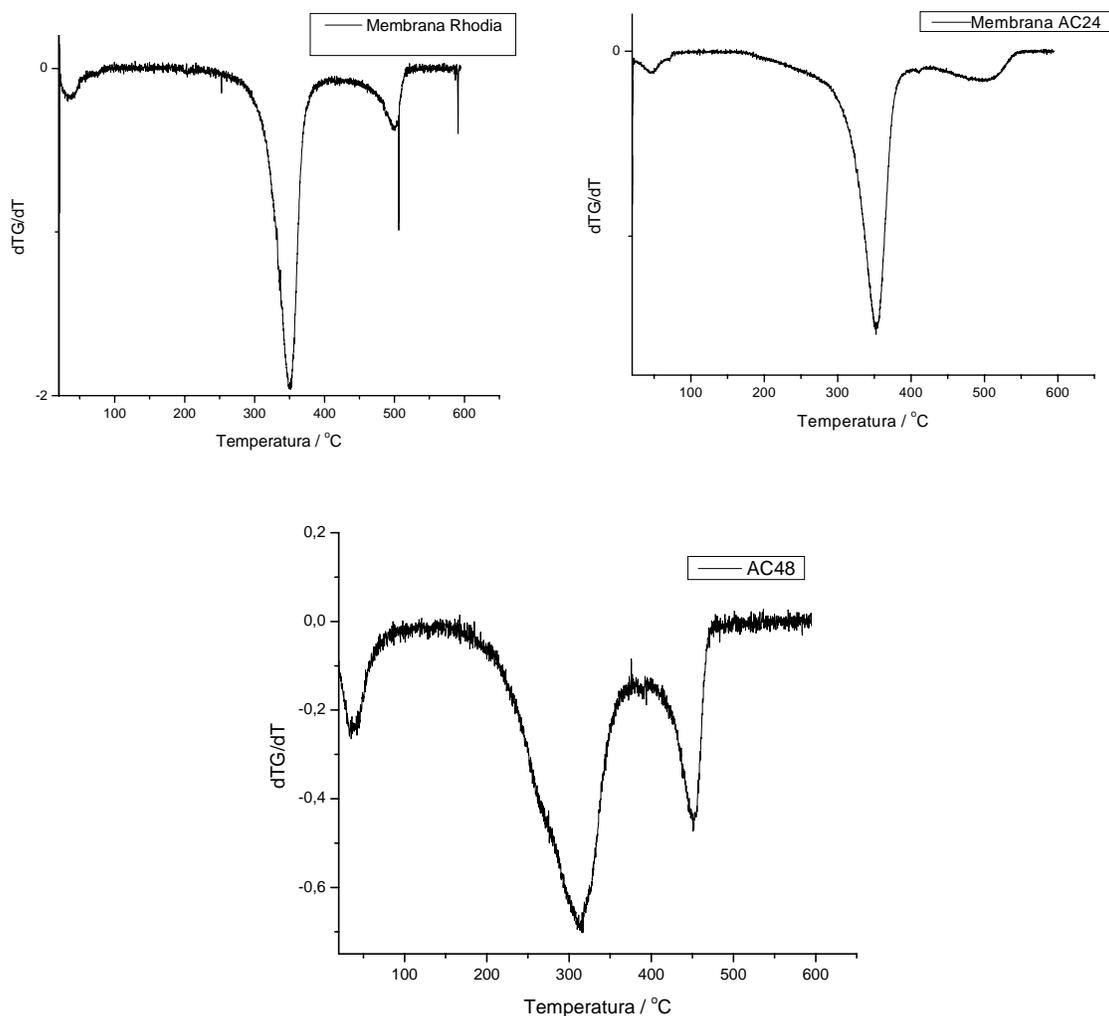


**Figura. 21.** TGA das membranas AC24, AC48 e Rhodia em atmosfera de oxigênio e nitrogênio.

Quando se comparam as curvas de TGA para as amostras entre si e sob atmosferas distintas, observa-se que o oxigênio tem um efeito catalítico, aumentando a velocidade de decomposição dos acetatos. A temperatura inicial de decomposição dos materiais cai para 200, 228 e 258 °C para as amostras AC48, AC24 e Rhodia, respectivamente.

O resíduo sólido no final do processo também diminui para 3,9; 1,2 e 0% para as amostras AC48, AC24 e Rhodia, respectivamente. A diminuição dos resíduos sólidos para amostras está ligada à degradação oxidativa das cadeias e à formação de produtos voláteis.

Nos gráficos da figura 22 encontram-se as curvas de DTG para as membranas das amostras Rhodia, AC24, AC48 em atmosfera de oxigênio.



**Figura 22. Curvas de DTG para as membranas Rhodia, AC24 e AC48 em atmosfera de oxigênio.**

Aparecem nas curvas três máximos de taxa de perda de massa, sendo que em temperaturas abaixo de 100 °C ocorre a saída dos solventes e água absorvidos nos materiais.

Os estágios de degradação dos acetatos citados anteriormente são novamente aqui observados. As temperaturas de decomposição entre 330 e 400 °C representam a combustão dos acetatos de celulose e as degradações acima de 450 °C correspondem à degradação dos resíduos gerados durante o processo [30].

#### IV.4 Fluxo de vapor de água através das membranas

Nas figuras 23, 24 e 25 têm-se as curvas de perda de massa em função do tempo, para as membranas dos acetatos AC48, AC24 e Rhodia. As espessuras obtidas foram 38,0 24,0 e 37,0  $\mu\text{m}$  respectivamente.

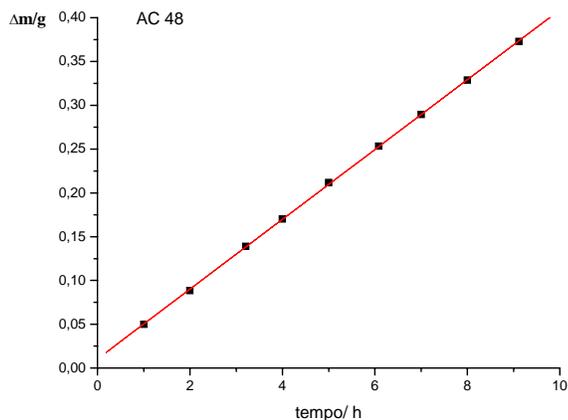


Figura 23. Fluxo de água através da membrana da amostra AC48.

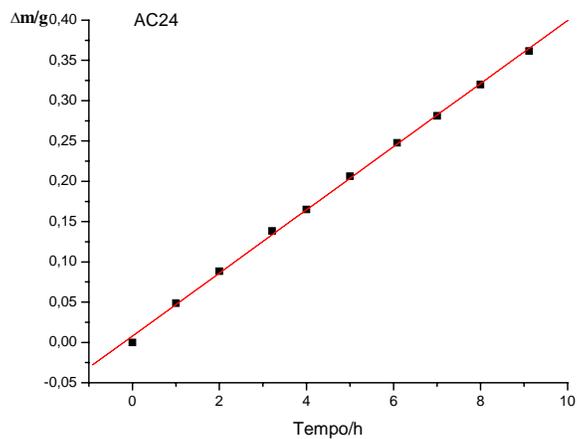
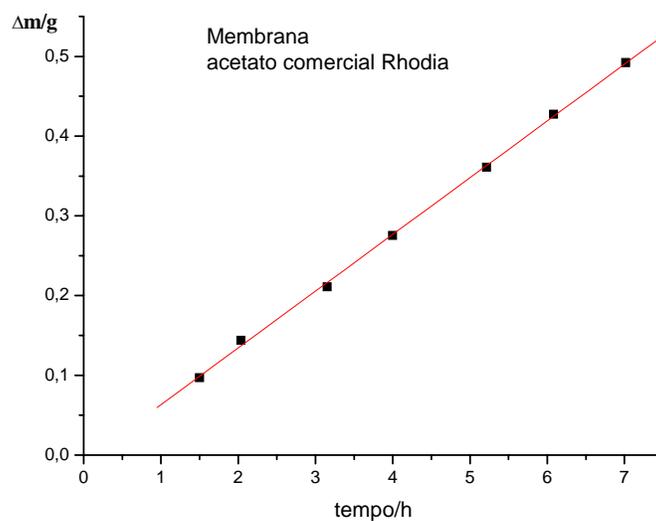


Figura 24. Fluxo de água através da membrana da amostra AC24.



**Figura 25. Fluxo de água através da membrana do acetato comercial.**

Na tabela 4 encontram-se os valores dos fluxos de vapor de água normalizado pela espessura,  $L$ , através das membranas comercial da Rhodia, AC24 e AC48. Além destes, encontram-se nesta tabela dados da literatura de um estudo realizado por Rodrigues Filho et al [20]. Tem-se o valor do fluxo da membrana comercial Osmonix utilizada em processos de nanofiltração.

**Tabela 4. Fluxo de água normalizado das membranas**

Membrana	Fluxo J.L ( $10^{-4} \text{ g.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\mu\text{m}$ )
Acetato comercial Rhodia (ACRhodia)	0,95
AC48	0,56
AC24	0,34
SG Osmonix ® nanofiltração	2,00

Segundo Duarte [31], uma das características requeridas em processos de separação por membranas em sistemas aquosos é uma alta permeabilidade de água através da membrana.

O fluxo do vapor de água através da membrana ACRhodia é cerca de 1,7 vezes maior que o valor do fluxo para a membrana AC48, e em torno de 2,8 vezes maior que a membrana AC24. Pode-se explicar esse fato devido a membrana ACRhodia ser menos cristalina que as membranas dos materiais reciclados, uma vez que o fluxo de vapor de água se dá preferencialmente por regiões amorfas, o que está concordante com o dado do experimento de DSC, pois essa membrana apresentou menor entalpia de fusão dentre os materiais analisados,  $2,75 \text{ J.g}^{-1}$ .

A membrana AC24 apresentou o menor fluxo de vapor de água dentre as membranas mostradas na tabela. Isso pode ser interpretado pelo fato desse material apresentar uma melhor perfeição nos seus cristais, concordante com o dado do experimento de DSC, que demonstrou sua elevada temperatura de fusão,  $279 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A membrana comercial SG apresentou fluxo da ordem de 3 vezes maior que a membrana AC48, cerca de 6 vezes maior que a membrana AC24 e 2 vezes maior que a membrana ACRhodia. Pelo fato de a membrana comercial ser uma membrana assimétrica, ou seja, constituída de uma fina pele suportada por uma camada porosa, ela apresentou maior fluxo que as demais membranas, que são fundamentalmente simétricas devido ao procedimento utilizado para produzi-las.

## **Capítulo V. Conclusões**

1. Pelo método de acetilação empregado, foi possível promover a reciclagem química do jornal. Como resultado foi possível a obtenção de membranas de diacetato de celulose, sem a necessidade de uma etapa de purificação.
2. As entalpias de fusão das membranas AC24 e AC48 foram maiores que aquelas encontradas para a membrana comercial, quando se realizou os experimentos de DSC. Os experimentos de TGA demonstraram que na temperatura de fusão dos acetatos obtidos da reciclagem do jornal, ocorre a degradação térmica dessas membranas o que acarreta um aumento no valor da entalpia de fusão das membranas AC48 e AC24.
3. A magnitude do resíduo sólido da degradação térmica das membranas estudadas segue a ordem ACRhodia<AC24<AC48. A lignina residual nas membranas do jornal reciclado acarreta um aumento no resíduo da degradação térmica desses materiais.
4. A membrana AC24, oriunda de um material reciclado, apresentou estabilidade térmica semelhante à membrana do acetato comercial da Rhodia, ACRhodia.

## **Capítulo VI. Referências Bibliográficas**

- [1] Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M. A., (2005). A tecnologia de reciclagem de polímeros. *Química Nova*, 28, nº 1, 65-72.
- [2] [www.cefet.edu.br/~gedea/tipos.htm](http://www.cefet.edu.br/~gedea/tipos.htm), acessado em 20 de maio de 2007.
- [3] [www.bracelpa.org.br/br/estudantes/reciclagem.htm](http://www.bracelpa.org.br/br/estudantes/reciclagem.htm), acessada em 20 de maio de 2007.
- [4] Okino, E. Y. A., Santana, M. A. E., Souza, M. R., (2000). Utilization of wastepaper to manufacture low density boards. *Bioresource Technology*, 73, 77-79.
- [5] Castanho, G. C., Oliveira, R. C., (2000). Estudo de aproveitamento de rejeito fibroso industria da polpação Kraft de eucalipito na produção de papéis reciclados. Congresso Internacional de celulose e papel. 23 a 26 de outubro de 2000. São Paulo, Brasil.
- [6] Mattos, R. L. G., Valença, A. C. V., Gonçalves, R. M., Chagas, F. B. (2006) O Papel de imprensa e sua utilização pelos jornais. BNDES setorial, Rio de Janeiro, 23, 3-26.
- [7] [www.klabin.com.br/\(S\(fbsdriu3rch3fa550th5qu55\)\)/ptbr/klabin/reciclagemKlabin.aspx](http://www.klabin.com.br/(S(fbsdriu3rch3fa550th5qu55))/ptbr/klabin/reciclagemKlabin.aspx) acessado em 21 de maio de 2007.
- [8] D'Almeida, M. L. O. (1988). Celulose e Papel - Tecnologia de Fabricação de Papel, vol 2, 2ª ed. ITP, São Paulo, Brasil.
- [9] [www.bracelpa.org.br/br/socios/noticias/2007/mar%C3%A7o/norsk050307.html](http://www.bracelpa.org.br/br/socios/noticias/2007/mar%C3%A7o/norsk050307.html) acessado em 21 de maio de 2007.
- [10] D'Almeida, M. L. O. (1988). Celulose e Papel - Tecnologia de Fabricação da pasta celulósica, vol.1, 2ª ed. ITP, São Paulo, Brasil.
- [11] Brasileiro, L. B., Colodette, J. L., Pilo-Veloso, D, (2001). A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. *Química Nova*, 24, 6, 819-829.

- [12] Steinmeir, H. (2004). Acetate Manufacturing, Process and Technology. *Macromolecular Symposium*, 208, 49-60.
- [13] Edgar, K. J, Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P.A., Siller, B.D., Shelton, Tindall, M.C,D., (2001). Advance in cellulose ester performance and application. *Progress. Polymer Science*, 26, 1605- 1688.
- [14] Morais, S. A., Nascimento, E. A., Melo, D.C. (2005). Análise da madeira de *Pinus Oocarpa* Parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Árvore*, 29, 3, 461-470.
- [15] Sjöström, E., Wood chemistry – Fundamentals and applications, 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press, 1992, USA.
- [16] Fengel, D., Wegener, G. (1984)Wood - Chemistry, Ultrastructure and Reactions. Ed. Walter de Gruyter. New York.
- [17] Ulbricht, M. (2006). Adadvanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47, 2217-2262.
- [18] Mulder, M. (1998). Basic Principles of Membrane Technology. 2<sup>nd</sup> ed. Kluewe Academic Publishers. Países Baixos.
- [19] Carvalho, R. B., Borges, C. P., Nóbrega, R. (2001). Formação de Membranas planas celulósicas por espalhamento duplo para os Processos de nanofiltração e osmose inversa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol 11, 2, 65-75.
- [20] Rodrigues Filho, G., Silva, R. C., Meireles, C. S., Assunção, R. M. N., Otaguro, H.,(2005). Water Flux throught blends from waste materials: Cellulose Acetate ( from sugar cane bagasse) with Polystyrene (from plastics cups). *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 516-522.

- [21] Rodrigues Filho, G., Cruz, S. F., Pasquini, D., Cerqueira, D. A., Prado, V. S., Assunção, R. M. N. (2000). Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *J. Membrane Sci.*, 177, 225-231.
- [22] Silva, Ricardo C., Cerqueira, D. A., Meireles, C. S., Castaldi, A. P., Rodrigues Filho, G. (2001). Fluxo de água através de membranas produzidas de blendas de poliestireno / acetato de celulose obtidos a partir da reciclagem de copos plásticos (poliestireno), bagaço de cana-de-açúcar e jornal. Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium. Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil. 1160-1161.
- [23] Monteiro, D. S., Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N., Meireles, C. S. (2007). Production of cellulose diacetate films obtained from recycled newspaper's homogeneous acetylation. Book of Abstracts, 15<sup>th</sup> World Forum on Advanced Materials/POLYCHAR 15. Búzios, Rio de Janeiro, Brasil, PP 105.
- [24] Puleo, A.C.; Paul D.R. and Kelley .S.S. J., (1989). The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. *Journal of Membrane Science*, 47, 301-302.
- [25] Viera, G. P. R., (2004). Síntese e Caracterização da metilcelulose obtida a partir da metilação heterogênea do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG.
- [26] Meireles, C. S. (2007) Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose obtido do bagaço de cana-de-açúcar e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG.
- [27] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., Zheng, C. (2007). Characteristics Of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. Article in press.

- [28] Jandura, P., Rield, B., Kokta, B. V.(2000). Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids. *Polymer degradation and satability*, 70, 387-394.
- [29] Arthanareeswaran, G., Thanikaivelan, Srinivasn, K., Mohan, D. (2004). Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive. *European Polymer Journal*, 40, 2153-2159.
- [30] Hanna, A. A., Basta, A. H., El-Saied, H, Abadir, I. F., (1999). Thermal properties of cellulose acetate and its complexes with some transition metals. *Polymer Degradation and Stability*, 63, 293-296.
- [31] Lucena, M. C. C., Alencar, A. E. V., Mazzeto, S. E., Soares, S. A., (2003). The effect of additives on thermal degradation of cellulose acetate. *Polymer Degradation and Stability*, 80, 149-155.
- [32] Duarte, A. P., Bordado, J. C., Cidade, M. T., (2007). Cellulose acetate reverse osmosis membranes: optimization of preparation parameters. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 134-139.

## **Capítulo VII. Sugestão de trabalhos posteriores.**

- Desenvolver um método de remoção da tinta do jornal.
- Verificar a influência dos fragmentos de lignina nas propriedades de transporte dos materiais, na morfologia das membranas e caracterizar seus resíduos de degradação térmica.
- Otimizar a síntese dos acetatos do jornal no intuito de diminuir os resíduos do processo.

## **Capítulo VII. Trabalhos Oriundos dessa Dissertação**

- Monteiro, D. S., Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N. e Meireles, C. S., Production of cellulose diacetate films obtained from recycled newspaper's homogeneous acetylation. Polychar 15 – 15<sup>th</sup> World Forum on Advanced Materials, Búzios-RJ, 16 a 20 de abril de 2007. *Book of Abstracts – Polychar 15*, PP 105.
- Rodrigues Filho, G., Monteiro, D. S., Miereles, C. S., Assunção, R. M. N., Cerqueira, D. A., Barud, H. S., Ribeiro, S. J. L., Messadeq, Y., Synthesis and characterization of cellulose acetate from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers*, 2007. Artigo aceito, disponível online a partir de 13 de novembro de 2007.

## **Anexo**

**PRODUCTION OF CELLULOSE DIACETATE FILMS OBTAINED FROM RECYCLED NEWSPAPER'S HOMOGENEOUS ACETYLATION**

*Douglas S. Monteiro<sup>1</sup>, Guimes Rodrigues Filho<sup>1\*</sup>, Rosana M. N. de Assunção<sup>1</sup>, Carla S. Meireles<sup>1</sup>.*

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry- Federal University of Uberlândia, P.O. Box 593 Brazil Zip*

*Code 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil - [quimes@ufu.br](mailto:quimes@ufu.br)*

Rhodia S.A. is the only fabricant in Brazil of cellulose acetate, using the homogeneous process to acetylate wood pulps, which are imported from the USA. On previous paper, the Group of Polymer Recycling from Universidade Federal de Uberlândia demonstrated the viability of producing cellulose acetate from recycled newspaper through the heterogeneous acetylation process (1). The aim of this paper was to elucidate the synthesis and characterization of the cellulose acetate obtained by the homogeneous acetylation process, as well as the production of its membranes and compare them to the membranes obtained from commercial cellulose diacetate. The cellulose diacetate was obtained by the homogeneous acetylation process as described by Rodrigues Filho et al. (2) and the degree of substitution was determined by the method of Myamoto et al. (3). Membranes were prepared from acetylated material and commercial cellulose diacetate supplied (Rhodia, Santo André, SP), with thickness of 37.00 and 38.00  $\pm 2\mu\text{m}$ , respectively. The newspaper cellulose and the material obtained by its acetylation were characterized by FT-IR. The produced membranes were also characterized by DSC and the water flux, J, by the Payne's cup technique, as described on (4). The degree of substitution (DS) of the acetylated material obtained was 1.95, which characterizes it as a cellulose diacetate. The acetylated newspaper FT-IR spectrum presented a band at around 1750  $\text{cm}^{-1}$ , attributed to the stretching vibration of the carbonyl group. There is also a reduction of the band's intensity at around 3500  $\text{cm}^{-1}$ , which is attributed to the stretching of the cellulosic OH group. The DSC thermograms demonstrated that the commercial material is less crystalline than the recycled material, once its obtained enthalpies of fusion were 2.75 J/g and 16.1 J/g, respectively. These results also agree with the ones obtained with the water flux, thickness-normalized,  $3.43 \times 10^{-6} \text{ g.h}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  to commercial acetate, and  $2.00 \times 10^{-6} \text{ g.h}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  to the acetate from the newspaper.

1. G.R. Filho, V.S. Prado and R.M.N. Assunção, in Anais da 23<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/MG, Brasil, FQ 085. 23 a 26 de Maio de 2000.
2. G.R. Filho, R.C. Silva, C.S. Meireles, R.M.N. Assunção and H. Hotaguro, Journal of Applied Polymer Science 2005, 95, 516.
3. T. Myamoto, Y. Sato, T. Shiabata and H. Inagaki, *J. Polymer Science.: Polym. Chem.* 1984, 22, 2363.
4. G.R. Filho, S.F. Cruz, D. Pasquini, D.A. Cerqueira, V.S. Prado and R.M.N Assunção, Journal of Membrane Science 2000, 177, 225.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)