



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Reciclagem química do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de membranas assimétricas de diacetato de celulose.**

**Moacir Fernandes Ferreira Júnior**

**Uberlândia**

**Fevereiro/2009**

# **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 bagaço de cana-de-açúcar para a produção de membranas assimétricas de diacetato de celulose.**

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

**Mestrando: Moacir Fernandes Ferreira Júnior**

**Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho**

**Uberlândia**

**Fevereiro/2009**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

F383r Ferreira Júnior, Moacir Fernandes, 1983-

Reciclagem química do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de membranas assimétricas de diacetato de celulose / Moacir Fernandes Ferreira Júnior . - 2009.

52 f. : il.

Orientador: Guimes Rodrigues Filho.

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

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Bagaço de cana - Teses. 3. Acetato de celulose - Teses. I. Rodrigues Filho, Guimes. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Marlene e Moacir, por todo empenho e  
esforço que tiveram para realização dos  
meus ideais.

À minha namorada Elen, companheira de  
todas as horas, por todo apoio e dedicação  
em todos os momentos. Também a toda sua  
família.

## AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Guimes, pela oportunidade em que me foi fornecida na realização deste trabalho.
- À Rosana pela amizade e pelo apoio nas discussões.
- Aos amigos e amigas do laboratório de reciclagem de polímeros, Carla, Daniel, Geandre, Alisson, Bárbara, Elaine, Julia, Sabrina, por todo apoio no laboratório, discussões na hora do café e momentos de descontração, em especial à Carla pela paciência e todo apoio que me foi concedido.
- Também aos amigos dos outros laboratórios, Wallans, Adriano, Lucas, Rodrigo, Diego, Leandro pela amizade e todos os bons momentos, em especial ao Rodrigo “kbça”, amigo desde o ingresso na Universidade “3º período”.
- À minha irmã Cíntia pelo carinho e amizade, e meus sobrinhos João Victor e Maria Eduarda.
- Aos amigos Leandro, Netinho e Leonardo por todos os momentos compartilhados.
- Aos técnicos dos laboratórios, em especial à Liana por toda ajuda proporcionada.
- À Harumi e Lugão pelas análises de microscopia.
- À CAPES, pela bolsa e pela disponibilização do Portal Periódicos.
- À CNPq, pelo projeto “casadinho” (620181/2006-0) – Programa Multiinstitucional de doutorado UFU/UFMG/UFMS.

# Índice

<b>Índice de Figuras</b>	<b>ii</b>
<b>Índice de Tabelas</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de símbolos</b>	<b>v</b>
<b>Resumo</b>	<b>vi</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Capítulo I. Introdução</b>	<b>8</b>
<b>Capítulo 2. Procedimento Experimental.</b>	<b>15</b>
2.1. Purificação do bagaço de cana-de-açúcar	16
2.2. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar	16
2.2.1. Lignina Klason	16
2.2.2. Obtenção da holocelulose	17
2.2.3. Obtenção da celulose	17
2.3. Produção do acetato de celulose	19
2.4. Caracterização do acetato de celulose produzido	20
2.4.1. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	20
2.4.2. Grau de substituição	20
2.4.3. Massa Molecular Viscosimétrica Média	21
2.5. Produção de membranas de acetato de celulose	23
2.6. Caracterização das membranas produzidas	24
2.6.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	24
2.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24
2.6.3. Fluxo de vapor de água pela técnica do copo de Payne	24
<b>Capítulo 3. Resultados e discussão.</b>	<b>26</b>
3.1. Purificação e caracterização do bagaço de cana-de-açúcar	27
3.1.1. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	27
3.2. Caracterização do acetato de celulose	29
3.2.1. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	29
3.2.2. Grau de substituição	30
3.2.3. Massa Molecular Viscosimétrica Média	31
3.3. Caracterização das membranas produzidas	32
3.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	32
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
3.3.3. Fluxo de vapor de água pela técnica do copo de Payne	38
<b>Capítulo 4. Conclusões</b>	<b>39</b>
<b>Capítulo 5. Propostas para trabalhos futuros.</b>	<b>41</b>
<b>Capítulo 5. Referências bibliográficas.</b>	<b>43</b>
<b>Anexo</b>	<b>51</b>

## Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura da celulose <sup>9</sup> .....	3
Figura 2: Esquema da estruturação das fibras da celulose <sup>9</sup> .....	4
Figura 3 : Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses <sup>10</sup> .....	5
Figura 4: Unidades estruturais da lignina: G- guaiacila, S- siringila, H- p-hidroxifenila <sup>12</sup> .....	6
Figura 5: Estrutura do acetato de celulose <sup>9</sup> .....	7
Figura 6: Mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose <sup>9</sup> .....	7
Figura 7: Representação esquemática descrevendo o início da acetilação de um microcristal de celulose. Três cadeias estão parcialmente acetiladas e uma completamente acetilada que abandonou o cristal <sup>17</sup> .....	8
Figura 8: Representação esquemática do processo de separação por membranas <sup>29</sup> .....	9
Figura 9: Micrografia da secção transversal de uma membrana simétrica densa <sup>31</sup> .....	10
Figura 10: Micrografia da secção transversal de uma membrana assimétrica <sup>32</sup> .....	11
Figura 11: Representação esquemática da interface filme/banho. $J_1$ é o fluxo de não- solvente e $J_2$ é o fluxo de solvente <sup>29</sup> .....	12
Figura 12: Esquema do viscosímetro de Ostwald <sup>9</sup> .....	21
Figura 13: Esquema da aparelhagem montada para as medidas de viscosidade <sup>9</sup> .....	21
Figura 14: Etapas envolvidas no preparo das membranas pelo método “dry-wet” .....	23
Figura 15: Esquema do copo de Payne <sup>52</sup> .....	25
Figura 16: FTIR do bagaço antes e depois da purificação .....	27



Figura 17: Espectro típico de FTIR do acetato de celulose produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar .....	29
Figura 18: Representação do mecanismo de saponificação do acetato de celulose <sup>9</sup> ....	30
Figura 19: Viscosidade intrínseca para as soluções de acetato de celulose da Rhodia e do Bagaço de Cana-de-Açúcar. ....	31
Figura 20: TGA de membranas produzidas a partir do diacetado de celulose comercial (Rhodia) e do Bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera de oxigênio.....	32
Figura 21: Micrografias eletrônicas dos cortes transversais das membranas (a) Rhodia, (b) Bagaço de cana (2000x) e (a1) Rhodia, (b1) bagaço de cana-de-açúcar (10000x) .....	34
Figura 22: Micrografias eletrônicas das superfícies em contato com o ar (c) Rhodia e (d) Bagaço de cana e ampliações (5000x) (c1) Rhodia e (d1) Bagaço de cana-de-açúcar (10000x). ....	35
Figura 23: Micrografias eletrônicas das superfícies em contato com o substrato (e) Rhodia e (f) Bagaço de cana e ampliações (5000x) (e1) Rhodia e (f1) Bagaço de cana (10000x). ....	37

## Índice de Tabelas

Tabela 1: Processos de separação por membranas <sup>9</sup> .....	13
Tabela 2: Atribuições das bandas dos espectros de FTIR para o bagaço de cana-de-açúcar bruto e depois da purificação .....	28
Tabela 3: Atribuições das principais bandas no FTIR do acetato de celulose .....	30
Tabela 4: G.S. do acetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar.....	31
Tabela 5: Valores de Viscosidade Intrínseca para o diacetato de celulose da Rhodia e bagaço de cana-de-açúcar.....	32
Tabela 6: Valores de fluxo de vapor de água pela técnica do copo de Payne.....	38

## Lista de símbolos

- FTIR = Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
- MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura
- AC = Acetato de Celulose
- $\overline{M}_v$  = Massa Molecular Média Viscosimétrica
- $a$  = parâmetro do solvente utilizado em viscosimetria.
- $K$  = parâmetro do solvente utilizado em viscosimetria.
- GS = Grau de Substituição
- %GA = porcentagem de grupos acetila
- $[\eta]$  = viscosidade intrínseca
- $\eta_{sp}$  = viscosidade específica
- $l$  = espessura da membrana
- $J$  = fluxo através da membrana
- $A$  = área da membrana
- PSM = Processo de separação por membranas

## Resumo

Neste trabalho a celulose obtida do bagaço de cana-de-açúcar foi usada para a produção de acetato de celulose visando a produção de membranas assimétricas. O acetato de celulose obtido apresentou um grau de substituição de 2,49 sendo portanto caracterizado como um diacetato de celulose. As membranas produzidas a partir desse material foram comparadas com a membrana produzida com o acetato de celulose comercial (Rhodia). Todas as membranas produzidas foram assimétricas, caracterizadas pela presença de uma pele densa e por um suporte poroso. Diferenças quanto à morfologia tanto na superfície quanto na região do suporte poroso são nitidamente observadas. A membrana produzida a partir do diacetato de celulose comercial apresenta uma camada superficial “pele” com regiões de maior densidade quando comparada à membrana produzida com o acetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Os fluxos de vapor de água, normalizados pelas espessuras, calculados para as membranas produzidas foram de  $1,06 \cdot 10^{-4} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}$  para a membrana produzida a partir do acetato de celulose da Rhodia, de  $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}$  para a membrana produzida do acetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar e de  $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  para uma membrana comercial da marca Osmonics utilizada para processo de nanofiltração que foi utilizada para comparação. Estas diferenças estão relacionadas à diferença nas massas moleculares viscosimétricas média ( $\overline{M}_v$ ), sendo que o valor da  $\overline{M}_v$  para o diacetato de celulose da Rhodia foi de  $46.124 \text{ g mol}^{-1}$  e a  $\overline{M}_v$  para o diacetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar foi de  $16.677 \text{ g mol}^{-1}$ , e à quantidade de resíduos de lignina presentes no diacetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar.

**Palavras-chave** - Bagaço de cana-de-açúcar, membrana assimétrica, acetato de celulose, morfologia, inversão de fases.

## Abstract

In this work, cellulose from sugarcane bagasse was used for producing cellulose acetate aiming the production of asymmetric membranes. The obtained cellulose acetate presented degree of substitution of 2.49, characterized as a cellulose diacetate. Membranes produced from this material were compared to the membrane produced with commercial cellulose acetate (Rhodia). All the produced membranes were asymmetric, characterized by the presence of a dense skin and a porous support. Regarding the morphology, differences on the surface as well as on the porous support are clearly observed. The membrane produced from commercial cellulose diacetate presents a superficial layer (skin) that presents regions with higher density when compared with the membrane produced with cellulose acetate from sugarcane bagasse. Water vapor flux, normalized using the membrane thickness, for the produce membranes were  $1.06 \cdot 10^{-4} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \mu\text{m}$  for the membrane produced with Rhodia's cellulose acetate and  $1.25 \cdot 10^{-4} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \mu\text{m}$  for cellulose acetate from sugarcane bagasse and  $2.00 \cdot 10^{-4} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \mu\text{m}$  for the commercial membrane (Osmonics), utilized in nanofiltration processes and used for comparison in this work. These differences are related to the difference in the viscosity average molecular weigh ( $\overline{M}_v$ ), which was  $46.124 \text{ g mol}^{-1}$  for Rhodia's cellulose acetate and  $16.677 \text{ g mol}^{-1}$  for cellulose diacetate from sugarcane bagasse. The differences in water vapor flux was also related to the amount of lignin in cellulose diacetate remaining in cellulose diacetate from sugarcane bagasse.

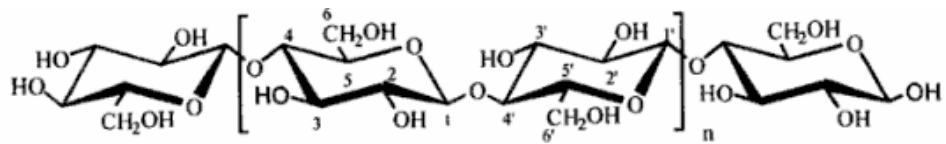
**Keywords** – Sugarcane bagasse, asymmetric membrane, cellulose acetate, morphology, phase inversion.

## **Capítulo I. Introdução**

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar. No ano de 2007 foram 548 milhões de toneladas de cana-de-açúcar produzidas e em 2008 a estimativa de produção foi de 653 milhões de toneladas, atingindo um aumento de pouco mais de 19 % <sup>1</sup>. Este aumento se deve ao crescimento da demanda de álcool combustível, tanto para o mercado interno como para a exportação, que vem incentivando a expansão da plantação de cana e o surgimento de novas Usinas. Somente no Triângulo Mineiro, onde se localiza o nosso Grupo de pesquisa, teremos até 2010 treze novas usinas produtoras de álcool. Atualmente, o Brasil produz 17 bilhões de litros de álcool por ano, com uma área plantada de 3 milhões de hectares de cana-de-açúcar <sup>2</sup>.

A quantidade de bagaço de cana-de-açúcar seco oriunda dessa atividade corresponde a 280 Kg para cada tonelada de cana-de-açúcar processada. Na literatura encontram-se estudos relacionados à utilização desse resíduo como, por exemplo, para a extração de álcool pelo processo de hidrólise enzimática e hidrólise ácida <sup>3-5</sup>, extração da lignina presente no bagaço para a produção de adesivos <sup>6</sup>, hidrólise da hemicelulose presente no bagaço para obtenção de monossacarídeos e outros produtos <sup>7</sup>, e estudos recentes mostram a utilização da celulose do bagaço de cana-de-açúcar para produção do sulfato de celulose utilizado como anticoagulante <sup>8</sup>. As fibras do bagaço de cana-de-açúcar são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina.

A celulose constitui a fonte polimérica renovável mais abundante do planeta sendo ainda a maior constituinte das plantas e árvores. É um polímero linear consistindo em unidades de glicose que estão unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1,4)$  onde cada unidade de glicose contém três hidroxilas livres ligadas aos carbonos 2,3 e 6, respectivamente, como mostrado na Figura 1.



**Figura 1:** Estrutura da celulose <sup>9</sup>

Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, as quais são extremamente importantes para as suas características físicas e químicas.

As ligações intramoleculares conferem à celulose uma significativa rigidez, enquanto que as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra. Na celulose existem duas fases distintas dentro das microfibrilas: uma fase com grande ordenamento das moléculas denominada fase cristalina e outra, com baixo ordenamento, denominada porção amorfa, Figura 2. Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação, o que limita as possibilidades de uso da celulose pelo fato de ser pouco acessível a solventes e reagentes mais comuns, <sup>9</sup>.



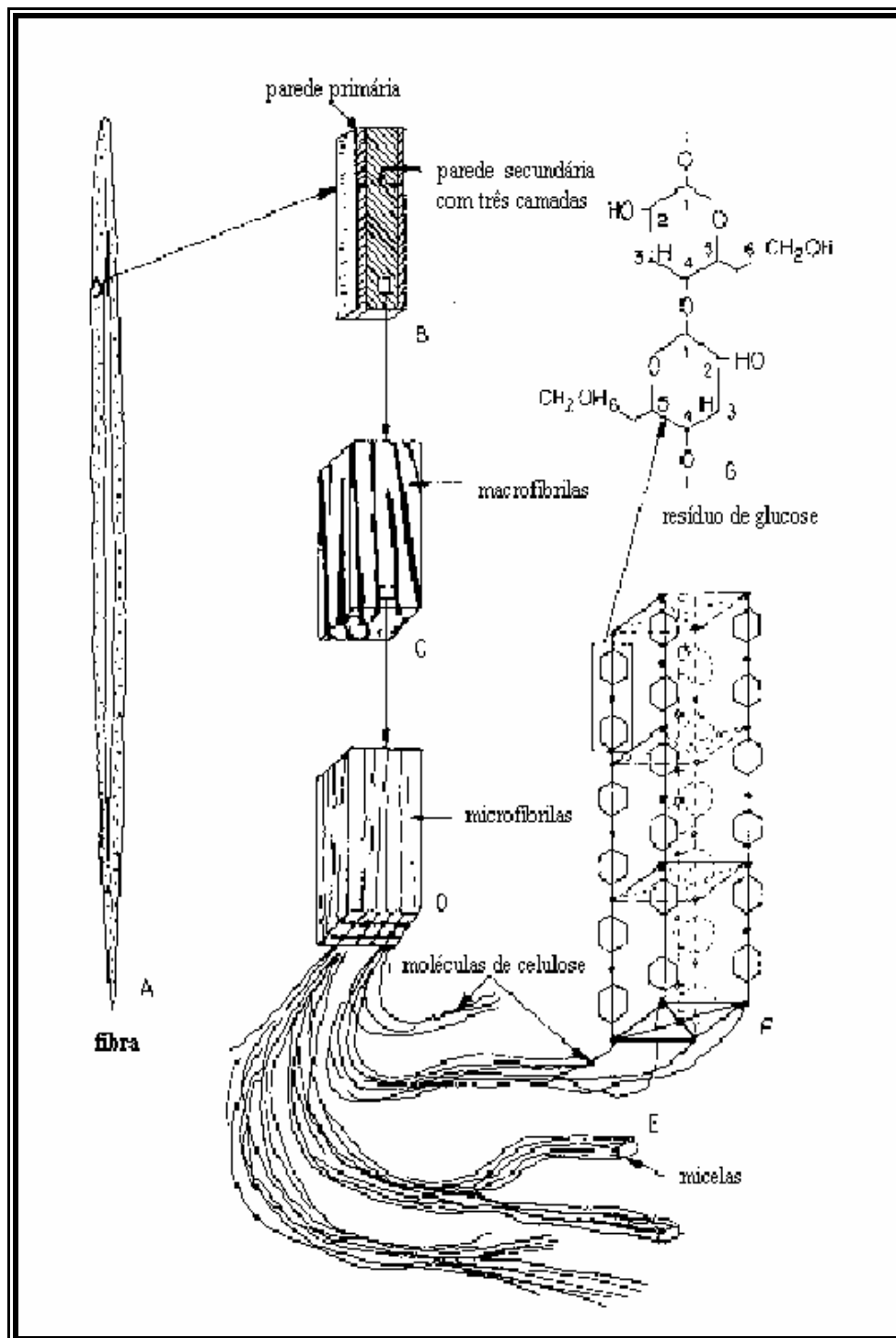
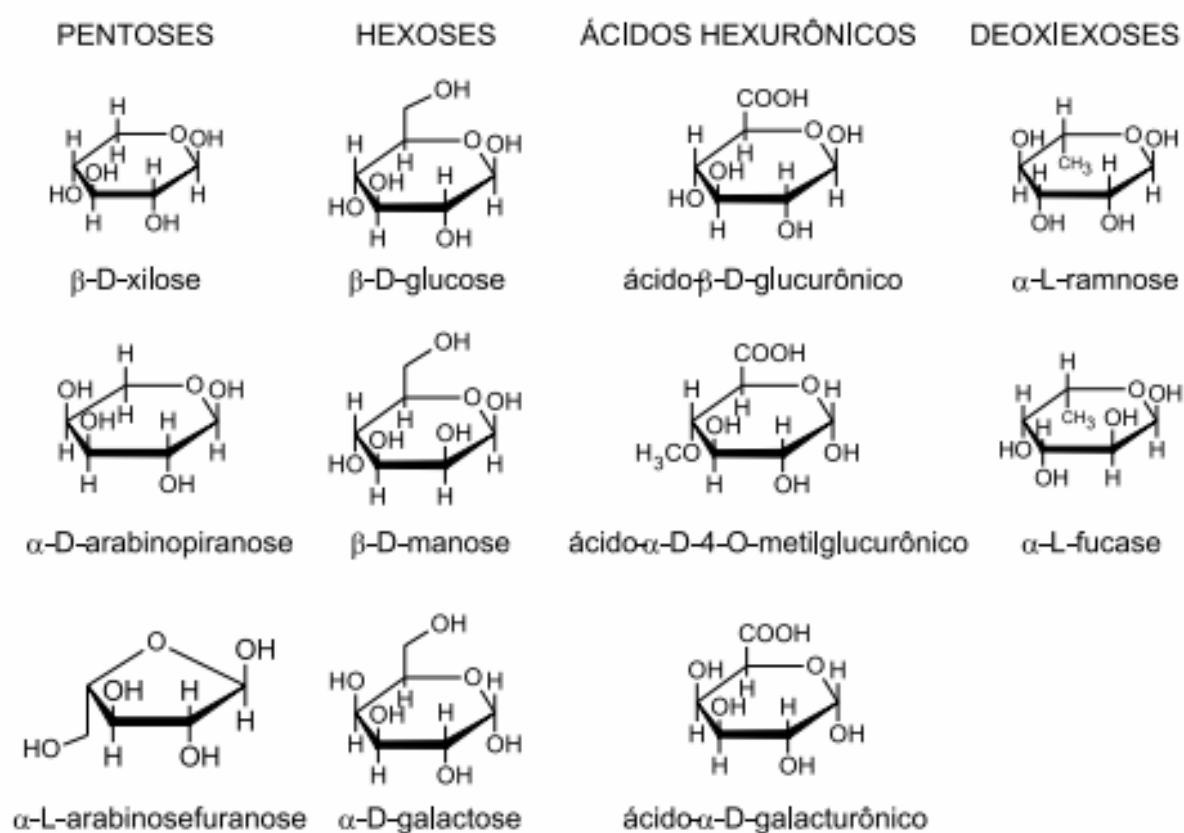


Figura 2: Esquema da estruturação das fibras da celulose<sup>9</sup>

O termo hemicelulose se refere a polissacarídeos de massas moleculares relativamente baixas, os quais estão intimamente associados à celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose, como substância química, contém como unidade

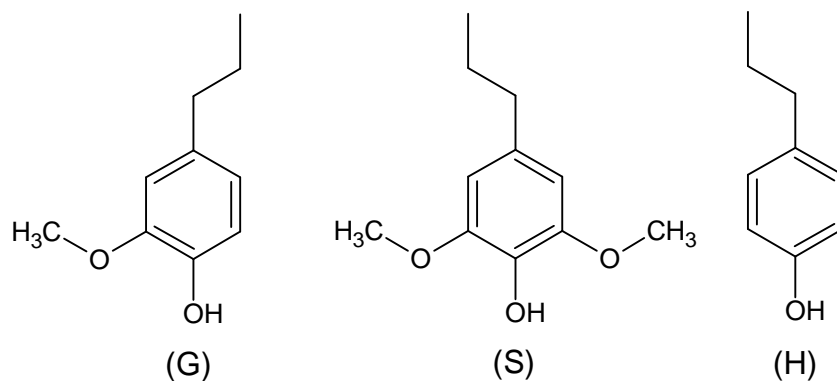
fundamental exclusivamente a  $\beta$ -D-glucose, as hemiceluloses são polímeros em cuja composição podem aparecer diversas unidades de açúcares, Figura 3, condensadas em proporções variadas. Portanto, o termo hemiceluloses não designa um composto químico, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada componente propriedades peculiares<sup>10</sup>. As hemiceluloses são diferenciadas da celulose pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas.



**Figura 3** : Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses<sup>10</sup>

A lignina é um dos biopolímeros mais abundantes existentes. A lignificação está associada com o desenvolvimento do sistema vascular nas plantas, promovendo resistência a biodegradação e perturbações ambientais, tais como mudanças no balanço de água e umidade. A presença da lignina no interior da parede da fibra celulósica,

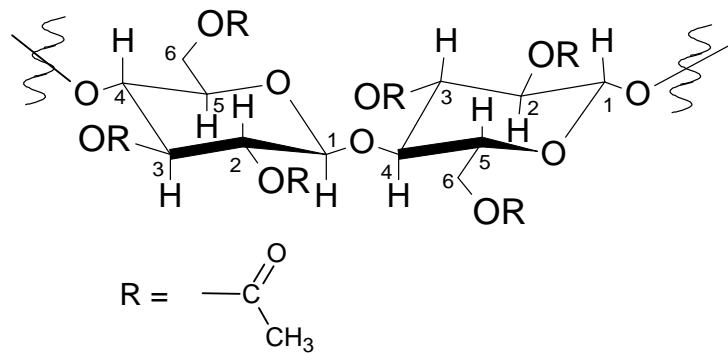
misturada com hemiceluloses, cria um material compósito no qual fornece força e rigidez para as plantas e árvores <sup>11</sup>. As ligninas são hidrocarbonetos poliméricos complexos, formados por grupos alifáticos e aromáticos sendo que os núcleos aromáticos podem ser do tipo guaiacila, siringila ou p-hidroxifenila, Figura 4, <sup>12</sup>.



**Figura 4:** Unidades estruturais da lignina: G- guaiacila, S- siringila, H- p-hidroxifenila <sup>12</sup>

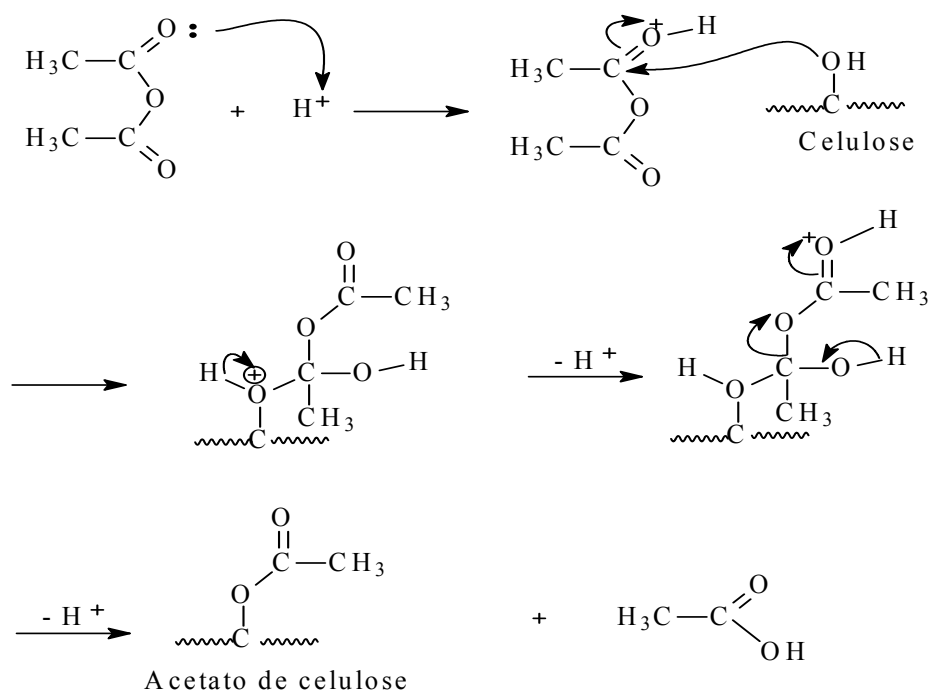
A fração de celulose é a mais abundante no bagaço de cana-de-açúcar. Encontra-se cerca de 30 a 50 % de celulose neste resíduo, tornando possível o aproveitamento do bagaço para modificação química na produção de derivados celulósicos. Normalmente a celulose é convertida em derivados que possuem propriedades distintas, como, por exemplo, a solubilidade, que abrem caminhos para uma série de aplicações. Dentre as aplicações está a produção de ésteres celulósicos, que têm se mostrado de grande importância comercial nos últimos anos <sup>13</sup>.

O acetato de celulose, Figura 5, é um dos derivados da celulose de grande importância comercial, devido a sua larga aplicação em fibras, plásticos, filmes fotográficos, filtros para cigarros e também utilizado para a produção de membranas para processo de separação (PSM) <sup>9, 14-16</sup>.



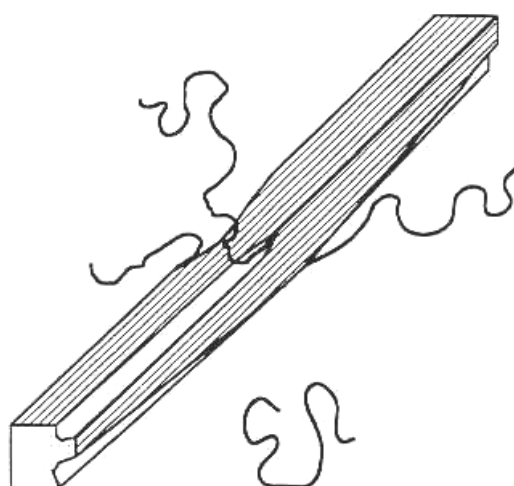
**Figura 5:** Estrutura do acetato de celulose<sup>9</sup>

O acetato de celulose é produzido pela substituição dos grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila. Assim pode-se obter materiais com diferentes graus de substituição (sendo o grau de substituição o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica), podendo variar de 0 para a celulose a 3 para um material tri-substituído. A Figura 6 apresenta um mecanismo proposto de reação de acetilação da celulose.



**Figura 6:** Mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose<sup>9</sup>.

O acetato de celulose pode ser obtido a partir de uma reação de acetilação da celulose pelo método homogêneo ou heterogêneo. Ambos os métodos se constituem na reação da celulose com uma mistura de ácido acético, como solvente da reação, anidrido acético, como agente acetilante, e ácido sulfúrico ou perclórico como catalisador. A principal diferença entre os dois métodos é que na acetilação heterogênea utiliza-se um agente não inchante, como o tolueno, que mantém a estrutura fibrosa da celulose. Na acetilação homogênea não se utiliza o tolueno e a celulose é solubilizada no meio reacional, o que causa mudanças na morfologia das fibras de celulose <sup>9</sup>. Sassi e Shanzy <sup>17</sup> propuseram que quando as cadeias de celulose tornam-se suficientemente acetiladas, desprendem-se do cristal tornando-se solúveis no meio reacional. Em consequência o cristal torna-se quebradiço e isso pode ser identificado por uma série de entalhes de onde foram retiradas as cadeias acetiladas. No caso da reação heterogênea, o agente não-inchante evitaria que as cadeias se desprendessem dos microcristais, mesmo depois de acetiladas, ou seja, a acetilação ocorre apenas nas cadeias localizadas na superfície das fibras de celulose. A figura 7 apresenta o modelo das reações de acetilação propostas por Sassi e Shanzy.



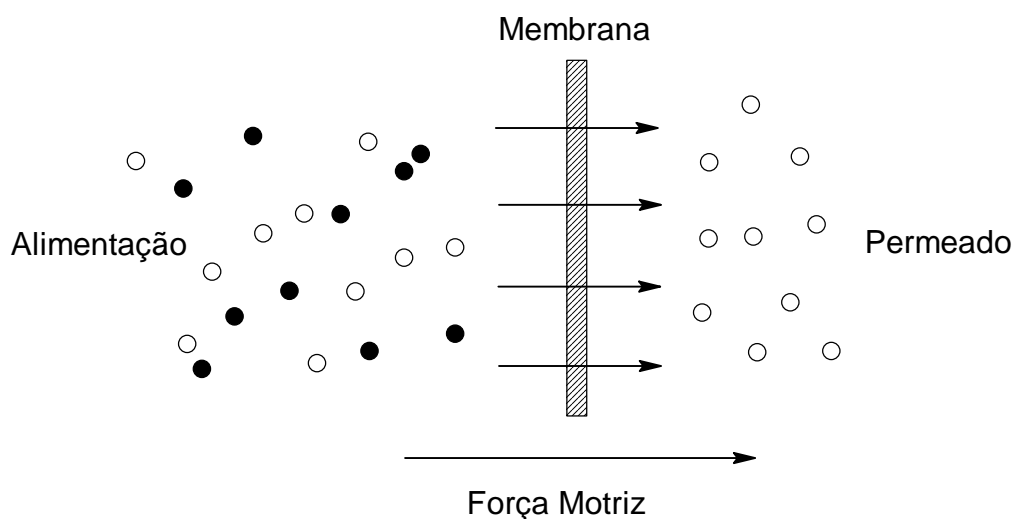
**Figura 7:** Representação esquemática descrevendo o início da acetilação de um microcristal de celulose. Três cadeias estão parcialmente acetiladas e uma completamente acetilada que abandonou o cristal <sup>17</sup>

No Brasil o acetato de celulose é produzido pela Rhodia de Santo André-SP a partir de pastas de celulose, da madeira (pinus), importadas dos EUA. Na literatura encontram-se diferentes metodologias para a obtenção do acetato de celulose a partir da celulose de madeira e de resíduos agroindustriais<sup>18-20</sup>.

O Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia vem demonstrando a viabilidade de se produzir acetato de celulose a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar gerado nas usinas sucroalcooleiras<sup>21-28</sup>.

Como mencionado anteriormente uma importante aplicação para o acetato de celulose é na produção de membranas para processos de separação (PSM). Os processos com membranas estão baseados em diferentes princípios ou mecanismos de separação.

A membrana é o coração de todos PSM e pode ser considerada como uma barreira semipermeável ou interface entre duas fases. A Figura 8 representa o esquema de separação por membranas<sup>29</sup>.

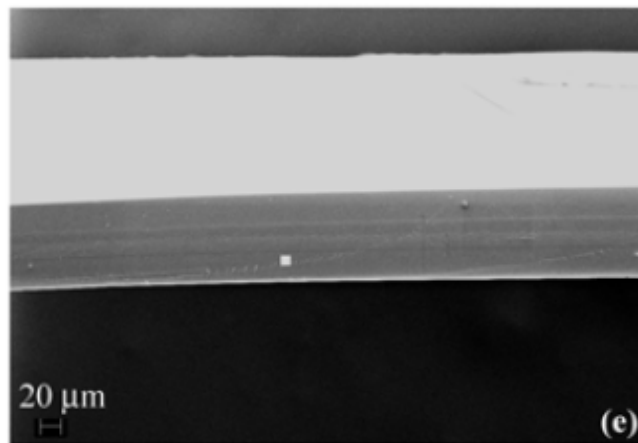


**Figura 8:** Representação esquemática do processo de separação por membranas<sup>29</sup>

As membranas podem ser classificadas de acordo com diferentes critérios. A primeira classificação é quanto à natureza, e a membrana pode ser natural (membrana

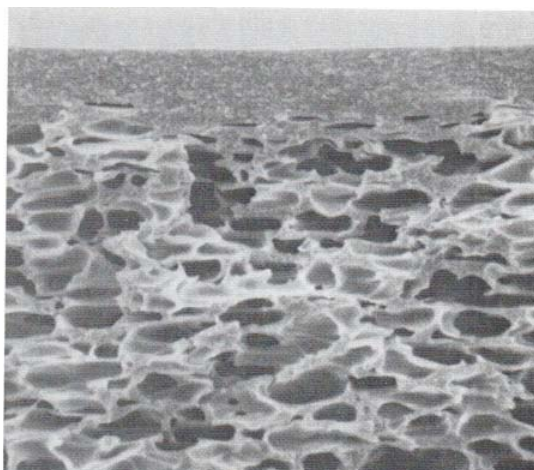
celular) ou sintética (membrana produzida para osmose reversa). Outra classificação pode ser relacionada à sua composição, podendo ser, portanto, orgânica (membrana de acetato de celulose) ou inorgânica (membranas cerâmicas). Quanto à sua morfologia a membrana pode ser classificada como simétrica ou assimétrica.

As membranas simétricas possuem propriedades estruturais constantes em toda a espessura da membrana, ou seja, podem ser totalmente porosas ou totalmente densas ao longo de sua espessura<sup>30</sup>. A Figura 9 mostra uma micrografia da secção transversal de uma membrana simétrica densa.



**Figura 9:** Micrografia da secção transversal de uma membrana simétrica densa<sup>31</sup>

As membranas assimétricas consistem de uma camada superior fina (denominada “pele”), densa ou com poros muito pequenos, responsável pela seletividade, suportada sobre uma subcamada porosa, que proporciona resistência mecânica à “pele” e oferece pouca resistência ao transporte, Figura 10.



**Figura 10:** Micrografia da secção transversal de uma membrana assimétrica <sup>32</sup>.

O desenvolvimento das membranas assimétricas pelos pesquisadores Loeb e Sourirajan teve um grande impacto no crescimento da ciência e tecnologia de membranas, sendo considerado o marco principal da elevação dos processos de separação por membranas (PSM) à escala industrial <sup>33, 34</sup>.

Desde o desenvolvimento das membranas assimétricas por estes pesquisadores, muitos estudos têm sido realizados sobre a formação e desempenho destas membranas fabricadas pelo processo de inversão de fases <sup>16, 35-40</sup>.

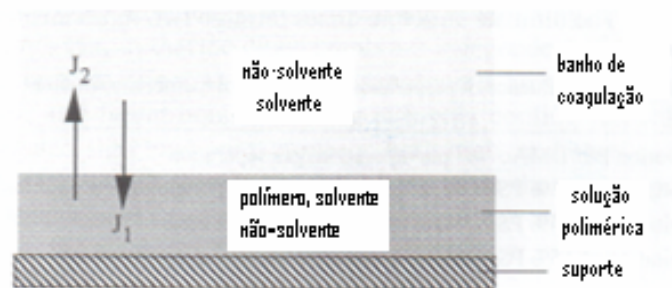
A inversão de fase é um processo por meio do qual um polímero é transformado de uma maneira controlada de um estado líquido para um estado sólido. O processo de solidificação é na maioria das vezes iniciado pela transição de um estado líquido dentro de dois líquidos (desmistura líquido-líquido). Num certo estágio da desmistura, uma das fases líquidas (a fase concentrada no polímero) se solidificará e desta forma a matriz sólida será formada. Pelo controle do estágio inicial da transição de fase a morfologia da membrana pode ser controlada <sup>29</sup>.

O processo de inversão de fases é um dos métodos mais usados para a produção de membranas assimétricas <sup>41</sup>. Métodos comuns para a preparação de membranas assimétricas porosas, usando a nomenclatura adotada por Kesting <sup>32</sup> e também por



Mulder <sup>29</sup>, são: a inversão de fase “dry”, a inversão de fase “wet” e a inversão de fase “dry/wet”. Nos dois últimos processos, uma solução polimérica é imersa num banho de coagulação (método classificado como precipitação por imersão), enquanto no processo “dry” a inversão de fase é induzida pela mudança na composição da solução polimérica devido à evaporação do solvente <sup>42</sup>. O processo de inversão de fases também envolve outros métodos tais como precipitação térmica e precipitação induzida por vapor, sendo que a maioria das membranas produzidas por inversão de fases utiliza o método de imersão por precipitação.

De uma maneira mais simples as membranas formadas por imersão por precipitação podem ser preparadas da seguinte forma: uma solução polimérica contendo um polímero e um solvente é espalhada na forma de um filme fino sobre um suporte (uma placa de vidro, por exemplo) e então o conjunto (filme mais suporte) é imerso num banho contendo um não-solvente, a Figura 11 mostra uma representação da interface filme/banho durante a imersão. O solvente se difunde no banho de coagulação ( $J_2$ ) enquanto o não-solvente se difundirá no filme espalhado ( $J_1$ ). Após certo período de tempo em que a troca do solvente e não-solvente se processa a solução torna-se termodinamicamente instável e ocorre a desmistura. A estrutura final da membrana obtida resulta de uma combinação de transferência de massa e separação de fase <sup>29</sup>.



**Figura 11:** Representação esquemática da interface filme/banho.  $J_1$  é o fluxo de não-solvente e  $J_2$  é o fluxo de solvente <sup>29</sup>

A tecnologia de separação por membranas tem se destacado quando comparada aos processos de separação convencionais, como destilação e evaporação, devido à simplicidade de operação, pelo uso de módulos compactos e baixa energia utilizada. Nestes processos as membranas assimétricas encontram uma série de aplicações, dentre elas a osmose inversa, a hemodiálise, a separação de misturas orgânicas, etc.<sup>38, 43-45</sup>. Os PSM são caracterizados pela força motriz da separação e pela natureza do material retido e permeado<sup>9</sup>. A Tabela 1 apresenta as características dos processos de separação com membranas.

**Tabela 1:** Processos de separação por membranas<sup>9</sup>

Processo	Força motriz	Material retido	Material permeado
Osmose inversa	Diferença de pressão (10-80 atm)	Solutos de baixa massa molecular (íons)	Água
Nanofiltração	Diferença de pressão (10-25 atm)	Solutos de baixa massa molecular (íons divalentes e microsolutos)	Água e sais monovalentes (Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
Ultrafiltração	Diferença de pressão (1-10 atm)	Macromoléculas (proteínas de PM 5-500 K Da)	Água e sais
Microfiltração	Diferença de pressão (até 2 atm)	Partículas > PM 500K Da	Água e sólidos dissolvidos
Diálise	Diferença de concentração	Moléculas em suspensão (PM > 1 K Da)	Íons e orgânicos de baixo PM
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico	Não iônicos e macromoléculas	Íons
Permeação de gases	Diferença de pressão Diferença de concentração	Gás menos permeável	Gás mais permeável
Pervaporação	Diferença de concentração	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável

Dessa forma o objetivo do presente trabalho foi de investigar a morfologia de membranas assimétricas produzidas pelo método de inversão de fases utilizando acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar, sendo que na literatura a produção de membranas assimétricas a partir desse resíduo ainda não foi investigada. O acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e utilizado na produção das membranas foi caracterizado por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), determinação do grau de substituição (GS) por via química utilizando uma reação de saponificação e determinação da massa molecular viscosimétrica média ( $\overline{M}_v$ ) por viscosimetria. As membranas produzidas tiveram as suas morfologias caracterizadas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por medidas de fluxo de vapor de água através das membranas. Os valores de fluxos foram comparados com o fluxo de vapor de água medido através de uma membrana comercial da marca Osmonics utilizada para nanofiltração.

## **Capítulo 2. Procedimiento Experimental.**

## **2.1. Purificação do bagaço de cana-de-açúcar**

Adicionou-se 100 mL de água destilada a 4,00 g de bagaço seco e moído. Após 24 horas o bagaço foi filtrado. Adicionou-se 100 mL de hidróxido de sódio  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  ao bagaço, e após 18 horas a mistura reacional foi filtrada. O bagaço foi colocado em refluxo com 3 porções sucessivas de uma mistura 20/80 v/v de ácido nítrico e etanol. A cada uma hora a mistura reacional foi trocada, sendo que na primeira troca o bagaço é lavado antes do segundo refluxo. Após o refluxo a mistura foi filtrada e lavada com água destilada até que a solução da lavagem estivesse incolor. O bagaço foi colocado para secar em estufa a  $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas. Depois de seco, o bagaço foi triturado em um liquidificador.

## **2.2. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar**

A caracterização do material foi feita pela determinação do conteúdo de lignina Klason (lignina insolúvel em ácido) e de celulose de acordo com Vieira et al. <sup>46</sup>.

### **2.2.1. Lignina Klason**

1,00 g de bagaço, sem extrativos, foram transferidos para um balão de 1L onde foram adicionados 15 mL de ácido sulfúrico (72 %), lentamente e sob agitação. A amostra foi então mantida durante 2 horas em um banho à temperatura ambiente ( $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sob agitação. Ao conteúdo do balão foram então adicionados 560 mL de água destilada, para diluir a solução do ácido a 3 %. O sistema foi colocado sob refluxo a uma temperatura de  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 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 mL

de água destilada quente. Em seguida, foi seco em estufa a 105 °C, por 12 horas, e pesado para quantificação do resíduo insolúvel e determinação da lignina Klason.

### **2.2.2. Obtenção da holocelulose**

A holocelulose é o produto resultante da extração da lignina sendo constituída por celulose e hemiceluloses. Para a obtenção da holocelulose 5,00 g de bagaço, livre de extrativos e seco, foram colocados em um balão e adicionou-se 100 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho aquecido a 75 °C e adicionou-se 2 mL de ácido acético e 3,00 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o balão para não ocorrer a perda do gás dióxido de cloro produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 2 mL de ácido acético e 3,00 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavada com água destilada a 5 °C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada. O funil com o resíduo fibroso foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

### **2.2.3. Obtenção da celulose**

A celulose distingue-se analiticamente das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas. A extração sucessiva da holocelulose (preparada pelo método do clorito ácido) com hidróxido de potássio 5 e 24 % resulta em valores que, somados, representam verdadeiramente a fração de hemiceluloses nas plantas e madeiras. Assim, a fração de hemiceluloses solubilizada pelo hidróxido de potássio 5 % é designada hemicelulose A, a fração solubilizada pelo hidróxido de potássio 24 % é designada hemicelulose B e o resíduo fibroso após as duas extrações é designado

celulose<sup>10</sup>. Desta forma, o procedimento para obtenção da quantidade de celulose presente no bagaço de cana-de-açúcar é descrito abaixo:

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

Para a obtenção da hemicelulose B, o resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o Erlenmeyer de 250 mL, 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, utilizou-se 25 mL de solução de KOH (24%), 50 mL de água destilada, 25 mL de ácido acético (10 %) e 100 mL de água destilada, respectivamente. O filtrado recolhido em erlenmeyer de 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, secado a 105 °C e pesado. Esse resíduo é denominado celulose.

### **2.3. Produção do acetato de celulose**

Adicionou-se 50 mL de ácido acético glacial a 2,00 g de bagaço purificado. Agitou-se por 30 min. em temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se uma solução contendo 0,32 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado em 18 mL de ácido acético glacial e agitou-se por 25 min. em temperatura ambiente. Filtrou-se a mistura e colocou-se o bagaço num frasco. Ao filtrado adicionou-se 64 mL de anidrido acético, agitou-se e retornou-se o filtrado ao frasco inicial com o bagaço. A solução foi agitada por mais 30 min. e deixada em repouso. Após 14 horas a solução foi filtrada em um funil de placa porosa com o kitassato contendo certa quantidade de água destilada para que se formasse o precipitado. Filtrou-se a mistura a vácuo lavando com água destilada até a neutralização. O material foi seco em estufa por 2 horas a 70 °C.

Posteriormente o material foi desacetilado para a obtenção de um diacetato de celulose, sendo que o procedimento é descrito a seguir: a um balão de fundo chato de 250 mL contendo 40 mL de ácido acético adicionou-se 2,00 g de triacetato de celulose. Em seguida foram adicionados 1,5 mL de ácido sulfúrico e 4,4 mL de água. O balão foi colocado rapidamente num banho a 80 °C e acoplado a um condensador mantendo em refluxo por 10 min. Logo após, a solução foi filtrada em um funil de placa porosa com o kitassato contendo uma certa quantidade de água destilada para que se formasse o precipitado. Filtrou-se a mistura a vácuo lavando com água destilada até a neutralização. O material foi seco em estufa por 2 horas a 70 °C.

O diacetato de celulose fornecido pela Rhodia foi usado para preparação de membranas assimétricas para comparação com aquelas produzidas a partir do diacetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar.



## 2.4. Caracterização do acetato de celulose produzido

### 2.4.1. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram registrados em um equipamento Shimadzu IR Prestige 21. As amostras de bagaço de cana-de-açúcar bruto, bagaço de cana-de-açúcar purificado e acetato de celulose foram misturadas com KBr em uma proporção de 1:100 (m/m) e prensadas para a produção de uma pastilha. Os experimentos foram realizados com 28 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.4.2. Grau de substituição

O Grau de substituição, G.S. foi determinado de acordo com o procedimento descrito nas referências <sup>47, 48</sup> da seguinte forma: adicionou-se 5,00 mL de NaOH  $0,25\text{ mol L}^{-1}$  e 5 mL de etanol a 0,10 g de diacetato de celulose e deixou-se a mistura em repouso. Após 24 h adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico  $0,25\text{ mol L}^{-1}$  e a mistura foi deixada em repouso por mais 30 min. e em seguida a solução foi titulada com NaOH padronizado com biftalato de potássio utilizando um indicador de fenolftaleína.

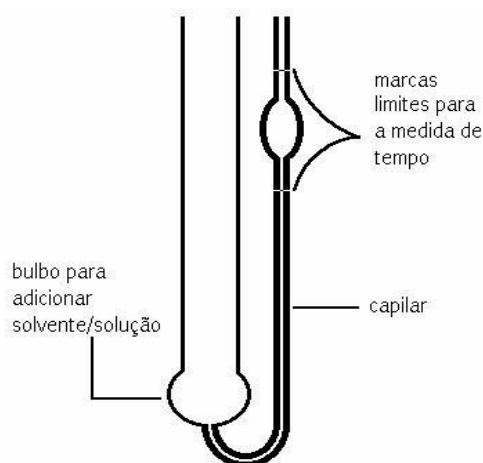
O grau de substituição foi calculado de acordo com a equação 1:

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

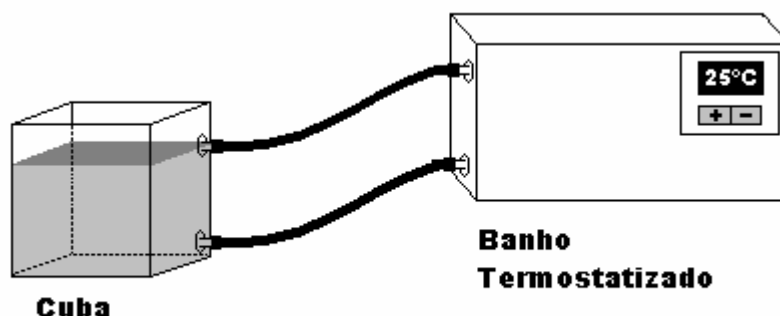
Onde: %GA = porcentagem de grupos acetila;  $Vb_i$  = volume de hidróxido de sódio adicionado;  $Vb_t$  = Volume de hidróxido de sódio obtido na titulação;  $\mu_b$  = molaridade do hidróxido de sódio;  $V_a$  = volume de ácido clorídrico adicionado;  $\mu_a$  = molaridade do ácido clorídrico; M = massa molar dos grupos acetil;  $m_{ac}$  = massa de acetato de celulose utilizada.

### 2.4.3. Massa Molecular Viscosimétrica Média

As viscosidades intrínsecas das soluções de acetato de celulose foram obtidas através das medidas de fluxo do solvente e das soluções num viscosímetro de Ostwald (Figura 12). O sistema solvente usado para o diacetato de celulose foi o diclorometano/etanol (8/2 v/v)<sup>49</sup>. O viscosímetro foi mergulhado e fixado em uma cuba de vidro, com água, acoplada a um banho termostatzado na temperatura de 25 °C (Figura 13). Adicionou-se 8 mL de diclorometano/etanol no viscosímetro e o nível do solvente foi elevado à marca superior do mesmo usando um pipetador, e então o tempo de fluxo do solvente foi medido. O mesmo procedimento foi utilizado usando as soluções de diacetato de celulose.



**Figura 12:** Esquema do viscosímetro de Ostwald<sup>9</sup>



**Figura 13:** Esquema da aparelhagem montada para as medidas de viscosidade<sup>9</sup>

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

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

Onde:  $t$  é tempo de escoamento da solução e  $t_0$  é o tempo de escoamento do solvente

Com os valores calculados de  $\eta_r$  pode-se então calcular a viscosidade específica  $\eta_{sp}$  pela equação 3:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

A massa molecular viscosimétrica média do material foi determinada pela medida da viscosidade intrínseca calculada de acordo com a equação de Huggins, equação 4, <sup>50</sup>:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K[\eta]^2 C \quad (4)$$

Onde  $\eta_{sp}$  é a viscosidade específica,  $C$  é a concentração e  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca.

A massa molecular está diretamente relacionada com a viscosidade intrínseca de acordo com a equação de Mark – Houwink – Sakurada, equação 5, [24]

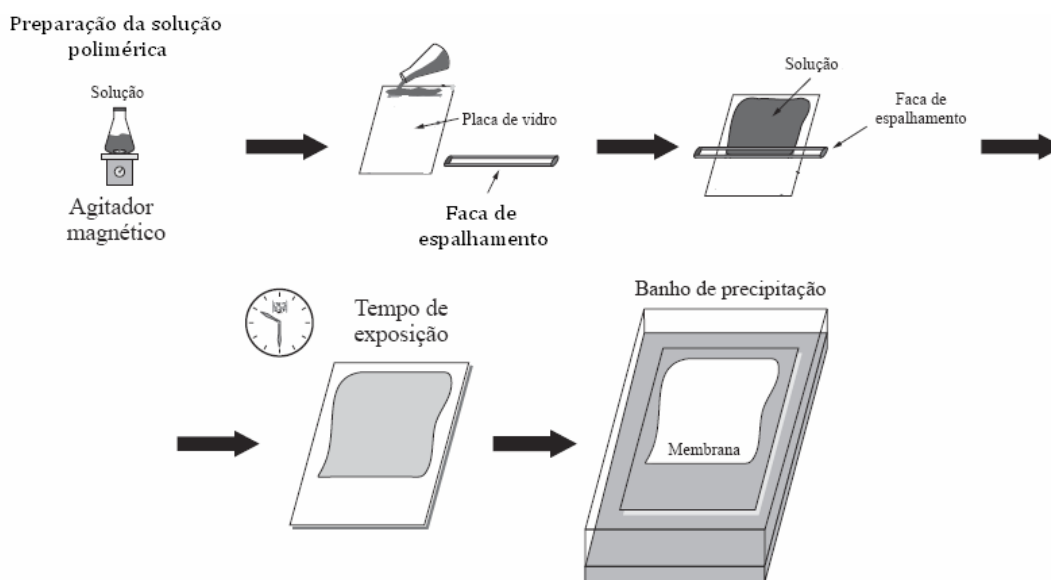
$$[\eta] = K(\overline{M}_v)^a \quad (5)$$

Onde  $K$  e  $a$  são constantes relacionadas com o polímero; solvente e temperatura;  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca e  $\overline{M}_v$  é a massa molecular viscosimétrica média. Para o sistema solvente utilizado  $K$  é igual a  $13,9 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$  e a constante  $a$  tem o valor de  $0,834$  <sup>49</sup>.

## 2.5. Produção de membranas de acetato de celulose

Para a produção das membranas foi utilizada a formulação da referência <sup>51</sup> com pequenas alterações: diacetato de celulose 15 %, acetona 74 %, água 11 %. A solução foi preparada e mantida sob agitação por 24 horas. Em seguida a solução, a qual foi mantida a uma temperatura de 4 °C em geladeira, foi espalhada sobre uma placa de vidro utilizando-se um espalhador fixo a uma espessura úmida de 330 µm. O solvente foi evaporado a temperatura ambiente (27 °C) por 1 min. antes do conjunto, filme espalhado e placa de vidro, serem imersos em um banho de água e gelo a uma temperatura de 4 °C.

O conjunto foi mantido no banho por 2 horas. Após esse tempo a membrana, já destacada foi mergulhada em um banho de água a uma temperatura de 85 °C e mantida por 10 min.. A Figura 14 mostra um esquema das etapas envolvidas no preparo das membranas.



**Figura 14:** Etapas envolvidas no preparo das membranas pelo método “dry-wet”.

(Modificado de Carvalho et al. <sup>33</sup>)

## **2.6. Caracterização das membranas produzidas**

### **2.6.1. Análise Termogravimétrica (TGA)**

As curvas de TGA foram obtidas pela análise das amostras em uma termobalança da TA instruments SDT cell, usando cadinhos de alumínio. Os experimentos foram realizados usando uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  sobre fluxo contínuo de  $70\text{ mL min}^{-1}$  de oxigênio. A perda de massa foi registrada a partir da temperatura ambiente até  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### **2.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise morfológica das membranas foi realizada através da avaliação das microscopias eletrônicas de varreduras registradas em um equipamento Zeiss EVO 50 com uma voltagem de 10KV e 20KV. As membranas foram recobertas com uma fina camada de ouro utilizando um metalizador da marca Bal-Tec SCD 050 e analisadas quanto à superfície e secção transversal obtida por fratura em nitrogênio líquido.

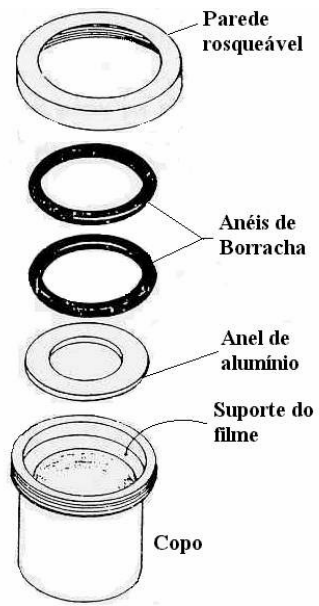
### **2.6.3. Fluxo de vapor de água pela técnica do copo de Payne**

O copo de Payne, Figura 15, foi preenchido com água até aproximadamente a metade da sua capacidade e tampado com a membrana (sistema). Em seguida o sistema foi pesado e colocado num dessecador. O sistema foi pesado nove vezes em intervalos de uma em uma hora. O fluxo foi calculado utilizando a equação 6:

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A} \quad (6)$$

Onde:  $\frac{\Delta m}{\Delta t}$  é o coeficiente angular do gráfico.

A é a área da membrana.



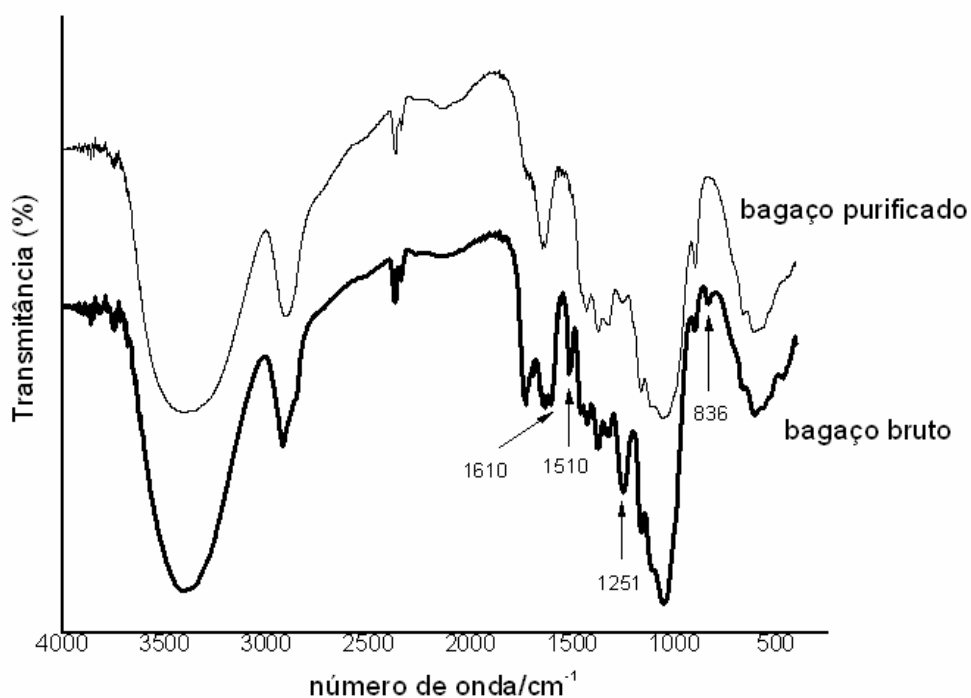
**Figura 15:** Esquema do copo de Payne <sup>52</sup>

## **Capítulo 3. Resultados e discussão.**

### 3.1. Purificação e caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

#### 3.1.1. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 16 mostra os espectros de FTIR do bagaço de cana-de-açúcar antes e depois da purificação.



**Figura 16:** FTIR do bagaço antes e depois da purificação

A deslignificação é acompanhada pela diminuição da intensidade das bandas características da lignina. Ocorre uma redução na intensidade das bandas 1610 e 1510  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento da ligação C-C de anéis aromáticos presentes na estrutura da lignina, 1251  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação C-O-C de anéis guaiacílicos e 836  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação C-H de anéis aromáticos. Além disso, a determinação dos constituintes do bagaço mostrou que antes da purificação o bagaço possui 23,9 % de lignina e depois da purificação esta quantidade diminui para 3,84 %. Desse modo pode-se dizer que o processo de purificação utilizado



é eficiente, uma vez que reduz a quantidade de lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar <sup>9</sup>. A quantidade de celulose do bagaço bruto é de 47,63 %. A quantidade de lignina presente no acetato de celulose após a purificação do bagaço de cana-de-açúcar pode interferir na morfologia da membrana produzida. Na Tabela 2 encontram-se as principais atribuições dos espectros para o bagaço antes e depois da purificação, sendo que as atribuições citadas anteriormente, relacionadas à lignina, aparecem com uma intensidade mais fraca no espectro de infravermelho do bagaço purificado.

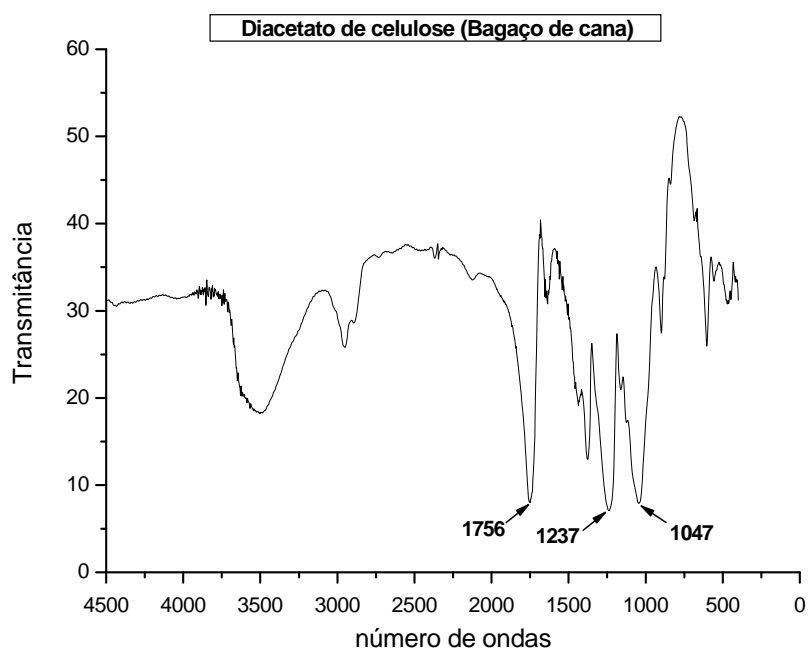
**Tabela 2:** Atribuições das bandas dos espectros de FTIR para o bagaço de cana-de-açúcar bruto e depois da purificação

<b>Frequência das bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições</b>
3406	Estiramento O-H
2920	Estiramento (C-H) de grupos CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>
1745	Estiramento C=O
1633	Deformação da água
1610	Estiramento C-C anéis aromáticos
1510	Estiramento C-C anéis aromáticos
1429	Deformação CH <sub>2</sub>
1375	Deformação CH
1251	Estiramento C-O-C anéis guaiacílicos
1052	Estiramento C-O-C
836	Estiramento C-H anéis aromáticos

## 3.2. Caracterização do acetato de celulose

### 3.2.1. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 17 mostra um espectro típico de FTIR do acetato de celulose produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar.



**Figura 17:** Espectro típico de FTIR do acetato de celulose produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar

O aparecimento das bandas em  $1756\text{ cm}^{-1}$  (estiramento carbonila de éster),  $1237\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-C-O de acetato),  $1047\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-O) e a diminuição da intensidade da banda em  $3498\text{ cm}^{-1}$  (estiramento OH celulósico) caracterizam o material como um acetato de celulose.

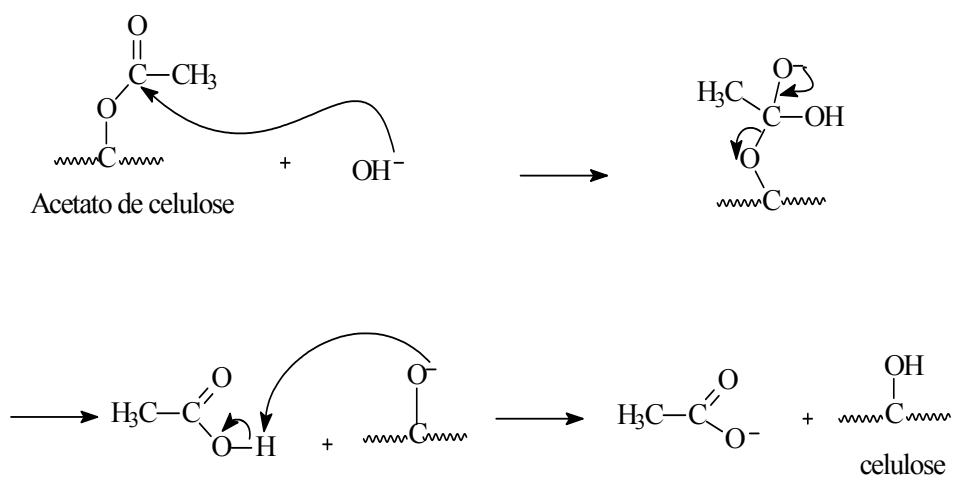
A Tabela 3 apresenta as atribuições das principais bandas no espectro de FTIR do acetato de celulose.

**Tabela 3:** Atribuições das principais bandas no FTIR do acetato de celulose

Frequência das bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3498	Estiramento O-H celulósico
2958	Estiramento assimétrico $\text{CH}_3$
2890	Estiramento simétrico $\text{CH}_3$
1756	Estiramento de carbonila de éster
1436	Deformação assimétrica $\text{CH}_2$
1377	Deformação simétrica $\text{CH}_3$
1237	Estiramento C-C-O de acetato
1047	Estiramento C-O

### 3.2.2. Grau de substituição

O grau de substituição (GS) foi determinado por uma reação de saponificação cuja representação do mecanismo da reação está descrita na Figura 18:



**Figura 18:** Representação do mecanismo de saponificação do acetato de celulose<sup>9</sup>.

O grau de substituição, que é o valor médio de grupos acetila (GA) que substituem as hidroxilas nas unidades glicosídicas foi determinado, sendo que o acetato de celulose comercial foi utilizado como material de referência, possuindo um G.S. de 2,45 de acordo com o fabricante. A Tabela 4 apresenta o resultado do valor obtido de acordo com a equação (1).

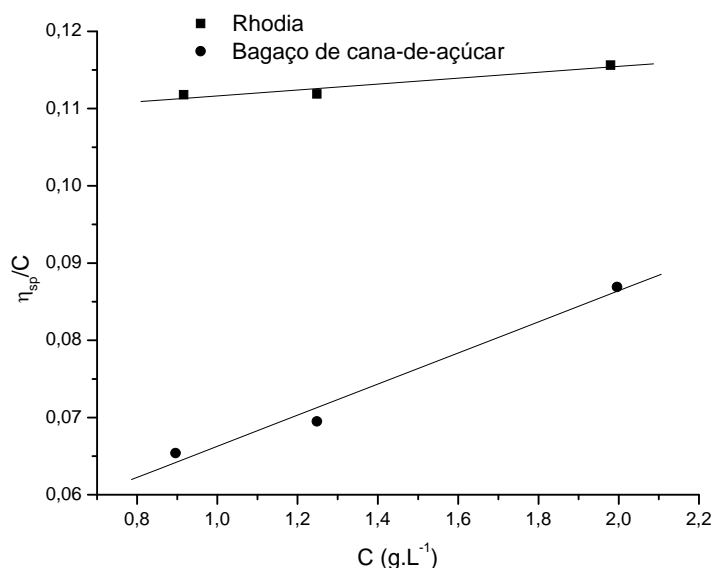
**Tabela 4:** G.S. do acetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar

Materiais	% de grupos acetila (GA)	GS
Bagaço de cana	$40,10 \pm 0,47$	$2,49 \pm 0,03$

Este resultado mostra que o material é um diacetato de celulose uma vez que o acetato de celulose di-substituído apresenta um grau de substituição entre 1,9 e 2,5<sup>53</sup>.

### 3.2.3. Massa Molecular Viscosimétrica Média

A Figura 19 mostra os resultados de viscosimetria para os dois materiais, sendo que os sistemas seguem a equação (3).



**Figura 19:** Viscosidade intrínseca para as soluções de acetato de celulose da Rhodia e do Bagaço de Cana-de-Açúcar.

A Tabela 5 apresenta os valores das viscosidades intrínsecas medidas para os distintos materiais.

**Tabela 5:** Valores de Viscosidade Intrínseca para o diacetato de celulose da Rhodia e bagaço de cana-de-açúcar

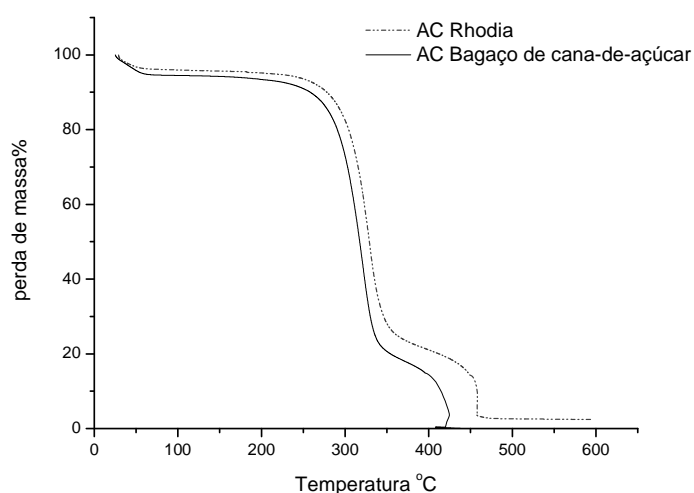
<b>Materiais</b>	<b><math>[\eta]</math> mL g<sup>-1</sup></b>
Rhodia	0,10783 ± 0,00014
Bagaço de cana	0,04616 ± 0,00021

A partir dos valores da Tabela 5 e da utilização da equação (5) as massas moleculares viscosimétricas médias,  $\overline{M}_v$ , foram determinadas obtendo-se os valores de 46.125 g mol<sup>-1</sup> para o diacetato de celulose da Rhodia e de 16.677 g mol<sup>-1</sup> para o diacetato de celulose do bagaço de cana. Estas diferenças podem resultar em implicações na morfologia das membranas produzidas a partir desses distintos materiais.

### 3.3. Caracterização das membranas produzidas

#### 3.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 20 apresenta o termograma de TG para as membranas de diacetato de celulose da Rhodia e do bagaço de cana-de-açúcar.



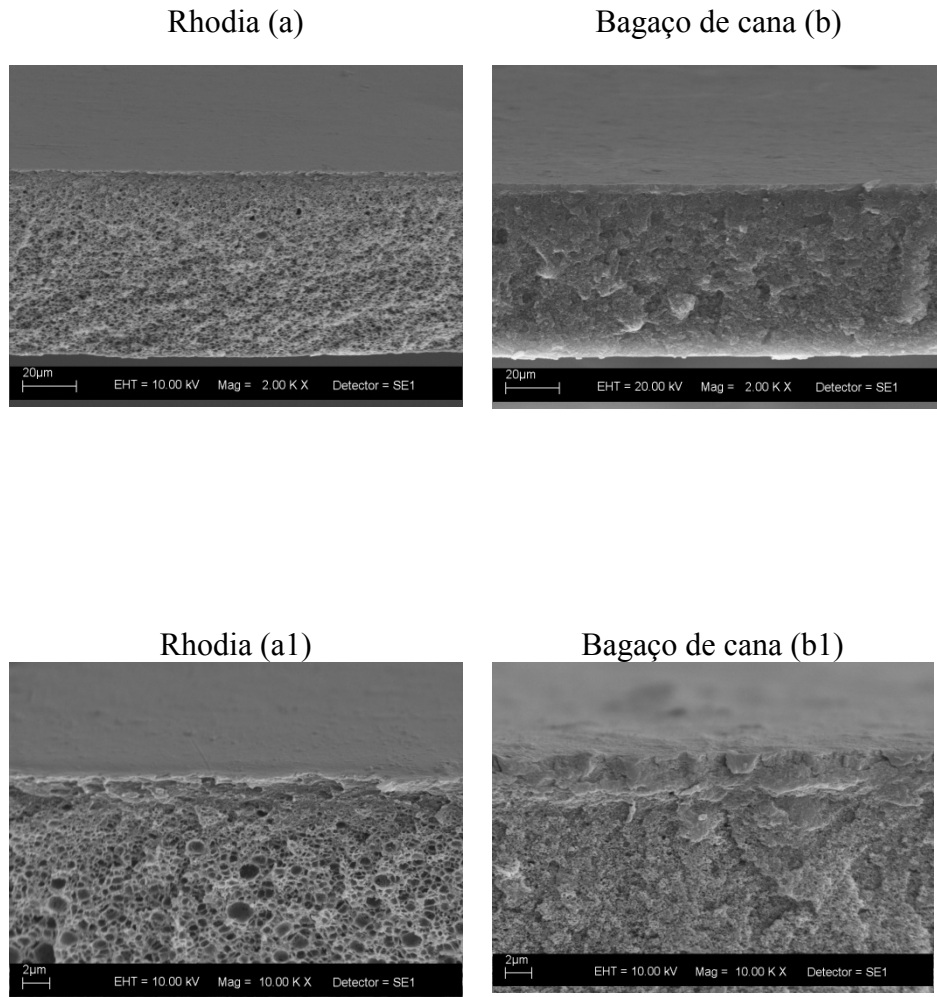
**Figura 20:** TGA de membranas produzidas a partir do diacetato de celulose comercial (Rhodia) e do Bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera de oxigênio.

Pode-se observar que ambos os materiais apresentam a degradação principal, isto é, a decomposição do acetato de celulose-que corresponde a aproximadamente 80 %,em atmosfera de oxigênio, localizada por volta de 320 °C para a membrana do bagaço de cana-de-açúcar e em 331 °C para a membrana da Rhodia. Sendo assim pode-se dizer que a membrana do material da Rhodia é mais estável termicamente do que aquela produzida com o bagaço de cana-de-açúcar. As diferenças em termos de estabilidade térmica entre os dois materiais devem ser explicadas, principalmente, pela diferença na massa molecular dos mesmos sendo que o material de maior massa molecular, aquele da Rhodia, apresenta maior estabilidade térmica <sup>20</sup>. Além disto, a quantidade de lignina presente no material do bagaço, cerca de 4 %, pode também ter uma contribuição sobre a estabilidade térmica deste material. Ocorre também um segundo processo de degradação que para a membrana do bagaço ocorre em 419 °C enquanto que para a membrana da Rhodia o mesmo está localizado em 456 °C. Essa degradação corresponderia à degradação térmica dos grupos carbonilas e carboxílicos. No caso do material do bagaço deve-se acrescentar a contribuição da degradação térmica e deformação da lignina devido à presença de anéis aromáticos e grupos metoxilícos nesta macromolécula já que os fenômenos relacionados à lignina ocorrem na faixa de 190 a 990 °C em termogramas de TGA <sup>54</sup>.

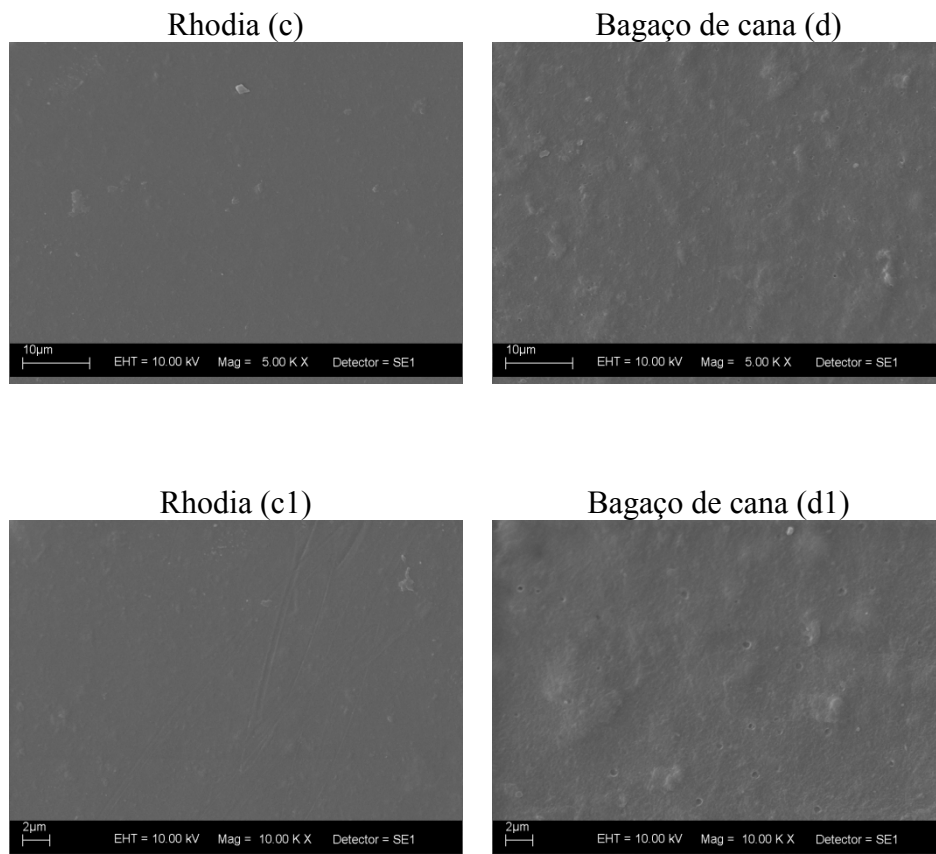
Essas diferenças de massas moleculares devem refletir em diferenças nas morfologias dos materiais como será discutido nos resultados de MEV.

### 3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas das membranas (cortes transversais, da superfície em contato com o ar e da superfície em contato com o substrato) dos distintos materiais estão apresentadas nas figuras 21, 22 e 23 respectivamente.



**Figura 21:** Micrografias eletrônicas dos cortes transversais das membranas (a) Rhodia, (b) Bagaço de cana (2000x) e (a1) Rhodia, (b1) bagaço de cana-de-açúcar (10000x)



**Figura 22:** Micrografias eletrônicas das superfícies em contato com o ar (c) Rhodia e (d) Bagaço de cana e ampliações (5000x) (c1) Rhodia e (d1) Bagaço de cana-de-açúcar (10000x).

As micrografias eletrônicas (MEV) mostram que as duas membranas são assimétricas, pois na Figura 21, fica nítida a presença de uma camada superficial de maior densidade suportada por uma subcamada porosa. Porém tanto a camada superficial formada, “pele”, quanto a o suporte poroso apresentam diferenças entre as duas membranas produzidas.

Uma vez que todos os parâmetros como concentração do polímero, concentração do não-solvente, tempo de evaporação do solvente, temperatura do banho de coagulação e temperatura do banho no pós-tratamento, utilizados na preparação das membranas foram mantidos constantes para os distintos materiais, as diferenças apresentadas entre

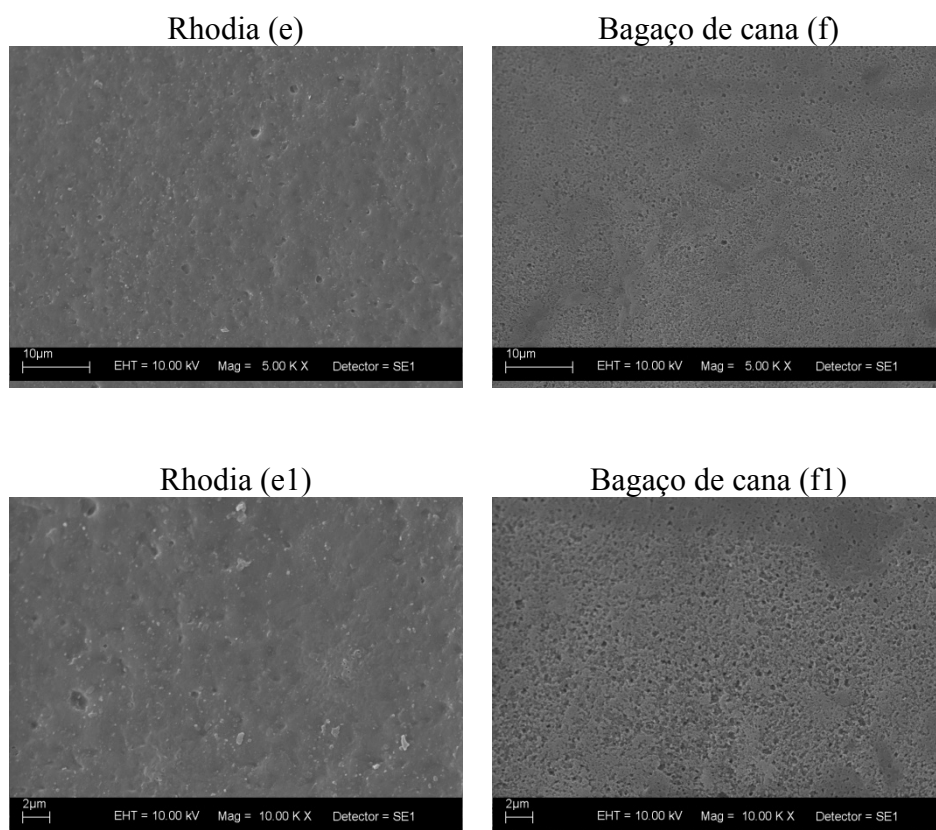


suas morfologias estão diretamente relacionadas com as diferenças nas massas moleculares e com o teor de lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar.

A camada superficial (“pele”) formada da membrana da Rhodia apresenta regiões de maior densidade quando comparadas com a membrana proveniente do bagaço de cana-de-açúcar, Figura 22. O início da formação da “pele” ocorre na interface filme/ar a partir da evaporação do solvente. O maior tamanho das cadeias poliméricas, como no diacetato de celulose da Rhodia, aumenta o emaranhado físico e com isto as interações entre as cadeias do polímero, o que leva a um maior empacotamento do sistema. Neste caso se espera produzir sistemas com baixa porosidade ou praticamente denso. O aumento das interações entre as cadeias poliméricas é neste caso responsável pela integridade da pele e esta pode ser observada de forma nítida na Figura 22. No caso da membrana produzida a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar existem dois fatores que modificam a morfologia: a diminuição da massa molecular e a presença de fragmentos de lignina remanescentes do processo de purificação. A formação da pele considerando a precipitação do acetato de celulose de menor massa molecular pode levar a formação de regiões de menor densidade com uma modificação da morfologia da pele, onde a pele parece apresentar uma superfície menos “lisa” onde se distingue algumas regiões que podem apresentar menor densidade quando comparada a estrutura observada para a membrana do diacetato de celulose comercial. Além disto, a presença de fragmentos de lignina pode modificar a morfologia das membranas uma vez que podem reduzir a solubilidade do sistema polímero/lignina levando a precipitação destes componentes durante a formação da pele. Neste caso, estes fragmentos de lignina interagem com o polímero e podem em pequena extensão afetar a intensidade das interações entre as moléculas do polímero criando com isto regiões de baixa densidade Figura 22.

As diferenças morfológicas entre as duas membranas podem ser observadas também na formação do suporte poroso onde se observa uma estrutura porosa de células abertas para a membrana do acetato de celulose da Rhodia e uma estrutura “esponjosa” para a membrana do bagaço como observado na Figura 21. Estas estruturas são formadas durante o banho de imersão e são resultado da interação entre o não solvente e os componentes da solução remanescente. Embora estas diferenças sejam nítidas, do ponto de vista das propriedades de transporte da membrana, a pele desempenha o fator principal.

A Figura 23 apresenta as superfícies da interface filme/substrato (placa de vidro), onde se observa a formação de poros e fica nítida a diferença entre as duas interfaces, filme/ar (Figura 22) e filme/substrato (Figura 23).



**Figura 23:** Micrografias eletrônicas das superfícies em contato com o substrato (e) Rhodia e (f) Bagaço de cana e ampliações (5000x) (e1) Rhodia e (f1) Bagaço de cana (10000x).

### 3.3.3. Fluxo de vapor de água pela técnica do copo de Payne

A Tabela 6 apresenta os fluxos de vapor de água para as membranas produzidas a partir do acetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar e da Rhodia e da membrana comercial SG Osmonics para nanofiltração, sendo que os valores medidos são relativamente próximos.

**Tabela 6:** Valores de fluxo de vapor de água pela técnica do copo de Payne

<b>Materiais</b>	<b>Fluxo de vapor de água (<math>\text{g s}^{-1} \text{cm}^{-2} \mu\text{m}</math>)</b>
Membrana Rhodia	$1,06 \times 10^{-4} \pm 0,03$
Membrana Bagaço de cana-de-açúcar	$1,25 \times 10^{-4} \pm 0,07$
Membrana SG Osmonics nanofiltração	$2,00 \times 10^{-4} \pm 0,02$

Segundo Kesting <sup>32</sup> a camada superficial da membrana assimétrica (“pele”) determina tanto a permeabilidade quanto a permeseletividade da bicamada, enquanto a subestrutura porosa funciona principalmente como um suporte físico para a camada superficial. Os valores de fluxo de vapor de água entre a membrana assimétrica da Rhodia e a membrana assimétrica do bagaço de cana-de-açúcar evidenciam as diferenças nas morfologias das “peles” destas membranas.

Em ANEXO são mostradas as fotografias da membrana produzida do acetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar, da membrana produzida do acetato de celulose comercial da Rhodia e da membrana comercial Osmonics.

## **Capítulo 4. Conclusões**

O acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar tem um grau de substituição de  $2,49 \pm 0,03$ , determinado por via química, sendo caracterizado como um diacetato de celulose. A massa molecular viscosimétrica média ( $\overline{M}_v$ ) do diacetato de celulose obtido do bagaço de cana-de-açúcar é de  $16.677 \text{ g mol}^{-1}$  e a do diacetato comercial da Rhodia é de  $46.125 \text{ g mol}^{-1}$ . Com relação às membranas produzidas do diacetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar e do acetato de celulose comercial da Rhodia, diferenças quanto à morfologia da camada superficial (“pele”), responsável pela permeabilidade e permeseletividade, são nitidamente observadas. A morfologia das membranas variou dependendo das diferentes  $\overline{M}_v$  dos diacetatos de celulose utilizados e possivelmente pela quantidade de lignina residual presente no diacetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar, cerca de 3,84 %. Esses parâmetros influenciaram nas morfologias das membranas produzidas, como pode ser observado a partir das microscopias apresentadas e evidenciado a partir das propriedades de fluxo de vapor de água através das membranas ( $1,06 \cdot 10^{-4} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}$  para a membrana produzida a partir do acetato de celulose da Rhodia, de  $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}$  para a membrana produzida do acetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar).

## **Capítulo 5. Propostas para trabalhos futuros.**

- Avaliação das membranas assimétricas de acetato de celulose quanto à rejeição de solutos e permeabilidade através das mesmas para possíveis aplicações em processos de separação.

- Otimização do processo de produção das membranas quanto a algumas variáveis como, por exemplo, o tempo de evaporação do solvente, composição da solução, temperatura do banho de coagulação e do pós-tratamento com intuito de obter membranas com diferentes estruturas.

## **Capítulo 5. Referências bibliográficas.**



1. IBGE  
[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa\\_200812\\_5.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_200812_5.shtm)  
(January 13, 2009),
2. UOL <http://noticias.uol.com.br/economia/ultnot/lusa/2007/07/03/ult3679u2023.jhtm>  
(February 19, 2008),
3. Banerjee, R.; Pandey, A., Bio-industrial applications of sugarcane bagasse: A technological perspective. *International Sugar Journal* **2002**, 104, (1238), 64-+.
4. Martin, C.; Klinke, H. B.; Thomsen, A. B., Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. *Enzyme and Microbial Technology* **2007**, 40, (3), 426-432.
5. Hernández-Salas, J. M.; Villa-Ramírez, M. S.; Veloz-Rendón, J. S.; Rivera-Hernández, K. N.; González-César, R. A.; Plascencia-Espinosa, M. A.; Trejo-Estrada, S. R., Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse. *Bioresource Technology* **2009**, 100, 1238-1245.
6. Khan, M. A.; Ashraf, S. M.; Malhotra, V. P., Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2004**, 24, (6), 485-493.
7. Lavarack, B. P.; Griffin, G. J.; Rodman, D., The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. *Biomass & Bioenergy* **2002**, 23, (5), 367-380.
8. Wang, Z. M.; Li, L.; Xiao, K. J.; Wu, J. Y., Homogeneous sulfation of bagasse cellulose in an ionic liquid and anticoagulation activity. *Bioresource Technology* **2009**, 100, (4), 1687-1690.

9. Meireles, C. D. 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. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG Brazil, 2007.
10. de Moraes, S. A. L.; do Nascimento, E. A.; de Melo, D. C., Análise da madeira de pinus oocarpa parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Árvore* **2005**, 29, (03), 461-470.
11. Kaplan, D. L., *Biopolymers from renewable resources*. Springer: Medford, USA, 1998.
12. Saliba, E. O. S.; Rodriguez, N. M.; de Moraes, S. A. L.; Veloso, D. P., Ligninas - Métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência Rural* **2001**, 31, (5), 917-928.
13. Edgar, K. J.; Buchanan, C. M.; Debenham, J. S.; Rundquist, P. A.; Seiler, B. D.; Shelton, M. C.; Tindall, D., Advances in cellulose ester performance and application. *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, (9), 1605-1688.
14. Chou, W. L.; Yu, D. G.; Yang, M. C.; Jou, C. H., Effect of molecular weight and concentration of PEG additives on morphology and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers. *Separation and Purification Technology* **2007**, 57, (2), 209-219.
15. Garg, A.; Gupta, M.; Bhargava, H. N., Effect of formulation parameters on the release characteristics of propranolol from asymmetric membrane coated tablets. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2007**, 67, (3), 725-731.
16. Sossna, M.; Hollas, M.; Schaper, J.; Scheper, T., Structural development of asymmetric cellulose acetate microfiltration membranes prepared by a single-layer dry-casting method. *Journal of Membrane Science* **2007**, 289, (1-2), 7-14.
17. Sassi, J. F.; Chanzy, H., Ultrastructural Aspects of the Acetylation of Cellulose. *Cellulose* **1995**, 2, (2), 111-127.
18. Sato, H.; Uraki, Y.; Kishimoto, T.; Sano, Y., New process for producing cellulose acetate from wood in concentrated acetic acid. *Cellulose* **2003**, 10, (4), 397-404.

19. Biswas, A.; Saha, B. C.; Lawton, J. W.; Shogren, R. L.; Willett, J. L., Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products. *Carbohydrate Polymers* **2006**, 64, (1), 134-137.
20. Shaikh, H. M.; Pandare, K. V.; Nair, G.; Varma, A. J., Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicelluloses as plasticizer *Carbohydrate Polymers* **2009**, in press.
21. Rodrigues Filho, G.; da Cruz, S. F.; Pasquini, D.; Cerqueira, D. A.; Prado, V. D.; de Assuncao, R. M. N., Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *Journal of Membrane Science* **2000**, 177, (1-2), 225-231.
22. Cerqueira, D. A.; Rodrigues Filho, G.; Assuncao, R. M. N., Use of DSC and WAXD for Determining a New Value for the Heat of Fusion of a Perfect Crystal of Cellulose Acetate. *Polymer Bulletin* **2006**, 56, (4-5), 475-484.
23. Rodrigues Filho, G.; da Silva, R. C.; Meireles, C. D.; da Assuncao, R. M. N.; Otaguro, H., Water flux through blends from waste materials: Cellulose acetate (from sugar cane bagasse) with polystyrene (from plastic cups). *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, (2), 516-522.
24. Rodrigues Filho, G.; Toledo, L. C.; Cerqueira, D. A.; de Assuncao, R. M. N.; Meireles, C. D.; Otaguro, H.; Rogero, S. O.; Lugao, A. B., Water flux, DSC, and cytotoxicity characterization of membranes of cellulose acetate produced from sugar cane bagasse, using PEG 600. *Polymer Bulletin* **2007**, 59, (1), 73-81.
25. Meireles, C. D. S.; Rodrigues Filho, G.; de Assuncao, R. M. N.; Zeni, M.; Mello, K., Blend compatibility of waste materials-cellulose acetate (from sugarcane bagasse) with polystyrene (from plastic cups): Diffusion of water, FTIR, DSC, TGA, and SEM study. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 104, (2), 909-914.

26. Cerqueira, D. A.; Rodrigues Filho, G.; Meireles, C. D., Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydrate Polymers* **2007**, 69, (3), 579-582.
27. Meireles, C. D.; Rodrigues, G.; de Assuncao, R. M. N.; Cerqueira, D. A.; Zeni, M.; Mello, K.; Lorenzi, S., Production and characterization of membranes of recycled waste materials: Cellulose acetate, obtained from sugarcane bagasse with polystyrene from plastics cups. *Polymer Engineering and Science* **2008**, 48, (8), 1443-1448.
28. Cerqueira, D. A.; Filho, G. R.; de Assuncao, R. M. N.; Meireles, C. D.; Toledo, L. C.; Zeni, M.; Mello, K.; Duarte, J., Characterization of cellulose triacetate membranes, produced from sugarcane bagasse, using PEG 600 as additive. *Polymer Bulletin* **2008**, 60, (2-3), 397-404.
29. Mulder, M., *Basic Principles of membranes thechnology*. Second ed.; Edition Academic Publishers: Netherlands 1997.
30. Maldonado, J. Membranas e processo de separação. 1991.
31. Dallan, P. R. M. Síntese e caracterização de membranas de quitosana para a aplicação na regeneração de pele Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP Brazil, 2005.
32. Kesting, R. E., *Synthetic Poymeric Membranes: A structural perspective*. Second ed.; John Wiley & Sons: 1985.
33. de Carvalho, R. B.; Borges, C. P.; Nobrega, R., Formação de Membranas Planas Celulósicas por Espalhamento Duplo para os Processos de Nanofiltração e Osmose Inversa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2001**, 11, (2), 65-75.
34. Altinkaya, S. A.; Ozbas, B., Modeling of asymmetric membrane formation by dry-casting method. *Journal of Membrane Science* **2004**, 230, (1-2), 71-89.
35. Matsuyama, H.; Teramoto, M.; Uesaka, T., Membrane formation and structure development by dry-cast process. *Journal of Membrane Science* **1997**, 135, (2), 271-288.







36. Gao, L.; Tang, B. B.; Wu, P. Y., An experimental investigation of evaporation time and the relative humidity on a novel positively charged ultrafiltration membrane via dry-wet phase inversion. *Journal of Membrane Science* **2009**, 326, (1), 168-177.
37. vandeWitte, P.; Dijkstra, P. J.; vandenBerg, J. W. A.; Feijen, J., Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. *Journal of Membrane Science* **1996**, 117, (1-2), 1-31.
38. Duarte, A. P.; Bordado, J. C.; Cidade, M. T., Cellulose acetate reverse osmosis membranes: Optimization of preparation parameters. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103, (1), 134-139.
39. Duarte, A. P.; Cidade, M. T.; Bordado, J. C., Cellulose acetate reverse osmosis membranes: Optimization of the composition. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 100, (5), 4052-4058.
40. Ulbricht, M., Advanced functional polymer membranes. *Polymer* **2006**, 47, (7), 2217-2262.
41. Matsuyama, H.; Teramoto, M.; Uesaka, T.; Goto, M.; Nakashio, F., Kinetics of droplet growth in the metastable region in cellulose acetate/acetone/nonsolvent system. *Journal of Membrane Science* **1999**, 152, (2), 227-234.
42. Nunes, S. P.; Inoue, T., Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation. *Journal of Membrane Science* **1996**, 111, (1), 93-103.
43. Delanaye, P.; Lambermont, B.; Dogne, J. M.; Dubois, B.; Ghuysen, A.; Janssen, N.; Desai, T.; Kolh, P.; D'Orio, V.; Krzesinski, J. M., Confirmation of high cytokine clearance by hemofiltration with a cellulose triacetate membrane with large pores: an in vivo study. *International Journal of Artificial Organs* **2006**, 29, (10), 944-948.

44. Kalocheritis, P.; Vlamis, I.; Belesi, C.; Makriniotou, I.; Zerbala, S.; Savidou, E.; Zorbas, S.; Arvanitis, N.; Iatrou, C., Residual blood loss in single use dialyzers: Effect of different membranes and flux. *International Journal of Artificial Organs* **2006**, 29, (3), 286-292.
45. Ismail, A. F.; Hassan, A. R., The deduction of fine structural details of asymmetric nanofiltration membranes using theoretical models. *Journal of Membrane Science* **2004**, 231, (1-2), 25-36.
46. Vieira, R. G. P.; Rodrigues Filho, G.; de Assuncao, R. M. N.; Meireles, C. D. S.; Vieira, J. G.; de Oliveira, G. S., Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers* **2007**, 67, (2), 182-189.
47. Puleo, A. C.; Paul, D. R.; Kelley, S. S., The Effect of Degree of Acetylation on Gas Sorption and Transport Behavior in Cellulose-Acetate. *Journal of Membrane Science* **1989**, 47, (3), 301-332.
48. Rodrigues Filho, G.; Monteiro, D. S.; Meireles, C. D.; de Assuncao, R. M. N.; Cerqueira, D. A.; Barud, H. S.; Ribeiro, S. J. L.; Messadeq, Y., Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers* **2008**, 73, (1), 74-82.
49. Knaus, S.; Bauer-Heim, B., Synthesis and properties of anionic cellulose ethers: influence of functional groups and molecular weight on flowability of concrete. *Carbohydrate Polymers* **2003**, 53, (4), 383-394.
50. Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*. Second ed.; John Wiley & Sons: NewYork, 1992.
51. Khulbe, K. C.; Matsuura, T.; Lamarche, G.; Lamarche, A. M.; Choi, C.; Noh, S. H., Study of the structure of asymmetric cellulose acetate membranes for reverse osmosis using electron spin resonance (ESR) method. *Polymer* **2001**, 42, (15), 6479-6484.

52. da Cruz, S. F. Caracterização do acetato de celulose produzido a partir da acetilação heterogênea da bagaço de cana-de-açúcar Universidade Federal de Uberlândia Uberlândia - MG Brazil, 2002.
53. Samios, E.; Dart, R. K.; Dawkins, J. V., Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution. *Polymer* **1997**, 38, (12), 3045-3054.
54. Rodrigues, G.; Monteiro, D. S.; Meireles, C. D.; de Assuncao, R. M. N.; Cerqueira, D. A.; Barud, H. S.; Ribeiro, S. J. L.; Messadeq, Y., Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers* **2008**, 73, (1), 74-82.

## **Anexo**



<b>Fotografias das membranas produzidas e da membrana comercial</b>	
<b>Interface filme/ar</b>	<b>Interface filme/substrato</b>
<p><b>Bagaço de cana-de-açúcar</b></p> 	<p><b>Bagaço de cana-de-açúcar</b></p> 
<p><b>Rhodia</b></p> 	<p><b>Rhodia</b></p> 
<p><b>Osmonics SG</b></p> 	<p><b>Osmonics SG</b></p> 

# 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](#)