

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUCIANA PEREIRA DA SILVA

Preparação e caracterização de híbridos de celulose do bagaço de cana-de-açúcar e óxido de alumínio hidratado para aplicação em membranas

Lorena
2013

LUCIANA PEREIRA DA SILVA

Preparação e caracterização de híbridos de celulose do bagaço de cana-de-açúcar e óxido de alumínio hidratado para aplicação em membranas

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina

Orientadora: Profa. Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva

Edição reimpressa e corrigida

Lorena
Outubro, 2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Silva, Luciana Pereira da

Preparação e caracterização de híbridos de celulose do bagaço de cana-de-açúcar e óxido de alumínio hidratado para aplicação em membranas. / Luciana Pereira da Silva. – ed. reimpr., corr. – 2013.

169 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2013.

Orientadora: Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva.

1. Celulose 2. Híbridos orgânico-inorgânicos 3. Membranas 4. Óxido de Alumínio hidratado. I. Título. II. Silva, Maria Lúcia Caetano, orient.

631.527.5- CDU

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Jaime e Nilza, companheiros em todos os momentos pois “... o amor não busca seus próprios interesses, não se irrita, não guarda rancor. Não se alegra com a injustiça, mas se rejubila com a verdade. Tudo desculpa tudo crê, tudo espera, tudo suporta” (Coríntios 13, 4-7)

AGRADECIMENTOS

Ao meu DEUS por iluminar a minha vida e por sempre me estender as mãos em todos os momentos de dificuldades, dando-me força e coragem para seguir.

Aos meus pais, Jaime e Nilza, que sempre estiveram ao meu lado me incentivando, auxiliando e acima de tudo acreditando no caminho que eu escolhi, e dando condições para que esse sonho se tornasse realidade.

Ao meu esposo, Cadu, pelo amor, incentivo e apoio nas horas necessárias.

À Profa. Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva pela oportunidade, pela paciência e pela confiança depositada ao longo do nosso projeto.

Ao Prof. Dr. Paulo Suzuki, pela colaboração nas análises de difração de raios X.

Ao Prof. Dr. Clodoaldo Saron, pela colaboração nas análises iniciais de espectroscopia de absorção no infravermelho .

Ao Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes, pela colaboração nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Aos colegas de laboratório, em especial aos estagiários do Cotel, Ana Clara e Talão e aos alunos de iniciação científica, Tales, Alessandra e Mariana, por toda ajuda proporcionada.

À CAPES, pela bolsa concedida.

RESUMO

SILVA, L.P. **Preparação e caracterização de híbridos de celulose do bagaço de cana-de-açúcar e óxido de alumínio hidratado para aplicação em membranas.** 2013. 169 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

As atuais condições ambientais tem direcionado o foco de muitas pesquisas para o reaproveitamento de resíduos agroindustriais na obtenção de novos materiais. Entre estes resíduos, destacam-se as fibras naturais, como o bagaço de cana-de-açúcar, principalmente por apresentarem características importantes para as aplicações industriais: de origem renovável, biodegradável e de baixo custo. A celulose extraída de fibras vegetais revela-se como uma alternativa promissora para a produção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos com propriedades multifuncionais e amplas aplicações. Este trabalho busca primeiramente à obtenção de híbridos celulose/óxido de alumínio hidratado a partir do tratamento e modificação da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar e sua posterior aplicação na produção de membranas. As fibras de celulose foram tratadas com clorito de sódio em meio ácido e com a mistura de ácidos nítrico e acético, com objetivo de verificar a influência do tratamento químico da celulose nas propriedades térmicas dos híbridos formados. O $Al_2O_3.nH_2O$ foi preparado pelo método da precipitação convencional partindo-se do alumínio metálico. As celulosas tratadas e o $Al_2O_3.nH_2O$ foram caracterizados por DRX, FTIR, TG, DSC e MEV. O tratamento químico das fibras de celulose não interferiu na estabilidade térmica e no processo de combustão das celulosas. Os híbridos foram produzidos nas proporções de 5, 10, 15 e 20% de óxido hidratado e caracterizados por DRX, TG, DSC, Calorimetria de Combustão e MEV/EDS. Os resultados obtidos mostraram uma boa interação entre as fibras de celulose e o óxido de alumínio hidratado. As análises de calorimetria de combustão e de DSC em ar sintético permitiram observar que o $Al_2O_3.nH_2O$ agiu como um agente retardante de chamas. A proporção definida para a produção de membranas foi 95Cel/05 $Al_2O_3.nH_2O$. Membranas de celulosas puras e dos híbridos 95CelA/05 $Al_2O_3.nH_2O$ e 95CelB/05 $Al_2O_3.nH_2O$ foram produzidas nos sistemas solventes de NaOH/ureia e NaOH/tiourea e caracterizadas por DRX, TG, DSC e MEV/EDS. A dissolução das fibras de celulose nos sistemas solventes promoveram a conversão da celulose tipo I (nativa) em celulose tipo II (regenerada). As membranas preparadas com os híbridos 95CelA/05 $Al_2O_3.nH_2O$ e 95CelB/05 $Al_2O_3.nH_2O$ em NaOH/ureia e 95CelA/05 $Al_2O_3.nH_2O$ em NaOH/tiourea apresentaram maior estabilidade térmica e resistência à combustão que as membranas de celulose.

Palavras chaves: Celulose. Híbridos orgânico-inorgânicos. Membranas. Óxido de alumínio hidratado.

ABSTRACT

SILVA, L.P. **Preparation and characterization of hybrid from of cellulose sugarcane bagasse and hydrous aluminum oxide to application in membrane** 2013. 169 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013 .

The current environmental conditions has directed the focus of much research for the reuse of industrial residues in obtaining new materials. Among these residues, there are the natural fibers such as sugarcane bagasse, mainly because of the important features for industrial applications: source renewable, biodegradable and low cost. Cellulose extracted from plant fibers revealed as a promising alternative for the production of organic-inorganic hybrid materials with multifunctional properties and broad applications. This paper seeks primarily to obtain hybrids cellulose/hydrous aluminum oxide from the treatment and modification of cellulose extracted from crushed sugarcane and its subsequent application in the production of membranes. Cellulose fibers were treated with sodium chlorite in acid and a mixture of nitric and acetic acids, in order to verify the influence of the chemical treatment of cellulose in the thermal properties of hybrids formed. The $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was prepared by the conventional precipitation method starting from metallic aluminum. The treated pulps and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ were characterized by XRD, FTIR, TG, DSC and SEM. The chemical treatment of cellulose fibers did not affect the thermal stability of the combustion process celluloses. Hybrids were produced in proportions of 5, 10, 15 and 20% hydrated oxide and characterized by XRD, TG, DSC Calorimetry Combustion and SEM / EDS. The results showed a good interaction between the cellulose fibers and hydrated aluminum oxide. Analyses of combustion calorimetry and DSC in synthetic air propose that the $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ acted as a flame retardant agent. The set ratio for the production of membranes was 95Cel/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Pure cellulose membranes and hybrid 95CelA/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 95CelB/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and solvent systems were produced in NaOH/urea and NaOH/thiourea and characterized by XRD, TG, DSC and SEM/EDS. The dissolution of cellulose fibers in solvent systems promoted conversion of cellulose I type (native) type II cellulose (regenerated). The membranes prepared from the hybrids 95CelA/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and 95CelB/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in NaOH/urea 95CelA/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in NaOH/thiourea showed higher thermal stability and resistance to combustion the membranes.

Keywords: Cellulose. Hybrid organic-inorganic. Membranes. Hydrous aluminum oxide

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Distribuição da área nacional cultivada com cana-de-açúcar entre os principais estados produtores.....	22
Tabela 2.2 - Principais diferenças entre a hemicelulose e a celulose.....	26
Tabela 2.3 – Métodos de pré-tratamento do material lignocelulósico.....	33
Tabela 2.4 – Comparação das propriedades de materiais orgânicos e inorgânicos.....	44
Tabela 5.1 – Rendimentos obtidos na síntese do $Al_2O_3.nH_2O$ em pHs 8; 9 e 10.....	61
Tabela 5.2 – Frequências vibracionais das bandas de absorção na região do infravermelho do $Al_2O_3.nH_2O$	63
Tabela 5.3 – Índice de cristalinidade (IC) das celulosas A e B.....	71
Tabela 5.4 – Principais bandas de absorção da celulose	74
Tabela 5.5 – Dados das curvas TG/DTG das celulosas A e B em atmosfera de N_2	76
Tabela 5.6 – Dados das curvas TG/DTG das celulosas A e B em ar sintético.....	79
Tabela 5.7 – Dados das curvas DSC para as celulosas A e B em atmosfera de N_2	80
Tabela 5.8 – Dados das curvas DSC para a celulose A e B em ar sintético, entalpia de desidratação (ΔH_{des}) e entalpia de combustão (ΔH_C).....	81
Tabela 5.9 – Dados das análises de calorimetria de combustão para as celulosas A e B ...	82
Tabela 5.10 – Intensidade dos picos de DRX e índice de cristalinidade (I_C) da celulose A e dos híbridos	89
Tabela 5.11 – Intensidade dos picos de DRX e índice de cristalinidade (I_C) da celulose B e dos híbridos	93
Tabela 5.12 – Dados das curvas TG/DTG da celulose A, híbridos e do $Al_2O_3.2,6H_2O$ em atmosfera de N_2	97
Tabela 5.13 – Dados das curvas TG/DTG da celulose B, híbridos e do $Al_2O_3.2,6H_2O$ em atmosfera de N_2	101
Tabela 5.14 – Dados das curvas TG/DTG da celulose A, dos híbridos e do $Al_2O_3.2,6H_2O$ em ar sintético.....	105
Tabela 5.15 – Dados das curvas TG/DTG da celulose B, dos híbridos e do $Al_2O_3.2,6H_2O$ em ar sintético.....	108
Tabela 5.16 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos para a celulose A e seus híbridos; energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A), entropia de ativação (ΔS), entalpia de ativação (ΔH) e energia livre de Gibbs (ΔG).....	114
Tabela 5.17 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos para a celulose B e seus híbridos; energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A), entropia de ativação (ΔS), entalpia de ativação (ΔH) e energia livre de Gibbs (ΔG).....	117
Tabela 5.18 – Dados das curvas DSC para a celulose A e dos híbridos em atmosfera de N_2 , entalpia de desidratação (ΔH_{des}) e entalpia de decomposição (ΔH_{dec}).....	119
Tabela 5.19 – Dados das curvas DSC para a celulose B e dos híbridos em atmosfera de N_2 , entalpia de desidratação (ΔH_{des}) e entalpia de decomposição (ΔH_{dec}).....	120
Tabela 5.20 – Dados das curvas DSC para a celulose A e dos híbridos em ar sintético, entalpia de desidratação (ΔH_{des}) e entalpia de combustão (ΔH_C).....	122
Tabela 5.21 – Dados das curvas DSC para a celulose B e dos híbridos em ar sintético, entalpia de desidratação (ΔH_{des}) e entalpia de combustão (ΔH_C).....	124
Tabela 5.22 – Dados das análises de calorimetria de combustão para a celulose A e seus híbridos; entalpia média de combustão (ΔH_C), desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV).....	124
Tabela 5.23 – Dados das análises de calorimetria de combustão para a celulose B e seus híbridos; entalpia média de combustão (ΔH_C), desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV).....	125

Tabela 5.24 - Índice de cristalinidade (I_C) das membranas de celulose A e B e do seus híbridos.....	132
Tabela 5.25 – Dados das curvas TG/DTG em atmosfera de N_2 das membranas preparadas em solução de NaOH/ureia e NaOH/tioureia.....	139
Tabela 5.26 – Dados das curvas TG/DTG em atmosfera de ar sintético das membranas preparadas em solução de NaOH/ureia e NaOH/tioureia.....	146
Tabela 5.27 – Dados das curvas DSC em atmosfera de ar sintético das membranas preparadas em solução de de NaOH/ureia e NaOH/tioureia; entalpia de desidratação (ΔH_{des}) e entalpia combustão (ΔH_C).....	151

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática da estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) se refere à fibra de Eucalipto.....	24
Figura 2.2 – Precursores monoméricos da estrutura da lignina (a) álcool trans-cumárico, (b) álcool trans-coniferílico e (c) álcool trans-sinapílico.....	25
Figura 2.3 – Monossacarídeos constituintes da hemicelulose (a) D-glucose, (b) D-galactose, (c) L-arabinose, (d) D-xilose, (e) D-manose e (f) 4-O-metil-D-glucurônico.....	26
Figura 2.4 – Estrutura molecular da celulose.....	27
Figura 2.5 – Estrutura supramolecular da celulose.....	29
Figura 2.6 – Representação esquemática das regiões cristalinas e amorfas da celulose.....	29
Figura 2.7 – Representação esquemática de possíveis ligações de hidrogênio nas cadeias de celulose.....	30
Figura 2.8 – Conformação das cadeias (a) celulose I e (b) celulose II.....	31
Figura 2.9 – Interconversão das formas polimórficas da celulose.....	32
Figura 2.10 – Esquema das transformações que sofre o material lignocelulósico durante o pré-tratamento.....	34
Figura 2.11 – Reações químicas envolvidas no processo viscase (I) ativação alcalina, (II) xantação e (III) dissolução.....	37
Figura 2.12 – Estrutura da ureia (a) e da tioureia (b).....	39
Figura 2.13 – Esquema de dissolução da celulose em solução NaOH/ureia/água e NaOH/tioureia/água em temperatura de -10°C. Feixes de celulose na solução (a), intumescimento da celulose (b) e solução de celulose (c).....	39
Figura 2.14 – Esquema representativo dos híbridos de Classe I (quadrados azuis núcleos de uma fase inorgânica e linha contínua fase orgânica).....	45
Figura 2.15 – Esquema representativo dos híbridos de Classe II.....	45
Figura 4.1 – Fluxograma da preparação do $Al_2O_3.nH_2O$ pelo método da precipitação convencional (PC).....	51
Figura 4.2 – Fluxograma da preparação dos híbridos Cel/ $Al_2O_3.nH_2O$ pelo método da precipitação convencional (PC).....	55
Figura 5.1 – Difratoograma de raios X do $Al_2O_3.nH_2O$	62
Figura 5.2 – Espectro de absorção no infravermelho para o $Al_2O_3.nH_2O$	64
Figura 5.3 – Curva TG do $Al_2O_3.nH_2O$ em atmosfera de N_2	65
Figura 5.4 – Curva TG do $Al_2O_3.nH_2O$ em ar sintético.....	66
Figura 5.5 – Curva DSC do $Al_2O_3.2,6H_2O$ em atmosfera de N_2	67
Figura 5.6 – Curva DSC do $Al_2O_3.2,6H_2O$ em ar sintético.....	68
Figura 5.7 – Micrografias do óxido de alumínio hidratado com ampliações de 1000, 500 e 200x.....	69
Figura 5.8 – Fotos do bagaço de cana-de-açúcar (a) e das celulosas A (b) e B (c).....	70
Figura 5.9 – Difratoogramas de raios X das celulosas A e B.....	72
Figura 5.10 – Espectro de absorção no infravermelho da celulose A (a) e da celulose B (b).....	73
Figura 5.11 – Curva TG/DTG da celulose A em atmosfera de N_2	75
Figura 5.12 – Curva TG/DTG da celulose B em atmosfera de N_2	75
Figura 5.13 – Curva TG/DTG da celulose A em ar sintético.....	77
Figura 5.14 – Curva TG/DTG da celulose B em ar sintético.....	78
Figura 5.15 – Curvas DSC das celulosas A (a) e B (b) em atmosfera de N_2	79
Figura 5.16 – Curvas DSC da celulose A e B em ar sintético.....	81
Figura 5.17 – Micrografias das fibras de celulose A com ampliações de 1000, 500 e 200x.....	83

Figura 5.18 – Micrografias das fibras de celulose B com ampliações de 1000, 500 e 200x.....	84
Figura 5.19 – Difratoograma de raios X da celulose A	86
Figura 5.20 – Difratoograma de raios X do híbrido 95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	87
Figura 5.21 – Difratoograma de raios X do híbrido 90CelA/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	87
Figura 5.22 – Difratoograma de raios X do híbrido 85CelA/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	88
Figura 5.23 – Difratoograma de raios X do híbrido 80CelA/20 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	88
Figura 5.24 – Difratoogramas de raios X da celulose A, dos híbridos e do Al ₂ O ₃ .2,6H ₂ O...	89
Figura 5.25 – Difratoograma de raios X da celulose B.....	90
Figura 5.26 – Difratoograma de raios X do híbrido 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	90
Figura 5.27 – Difratoograma de raios X do híbrido 90CelB/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	91
Figura 5.28 – Difratoograma de raios X do híbrido 85CelB/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	91
Figura 5.29 – Difratoograma de raios X do híbrido 80CelB/20 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	92
Figura 5.30 – Difratoogramas de raios X da celulose B, dos híbridos e do Al ₂ O ₃ .2,6H ₂ O...	92
Figura 5.31 – Curva TG/DTG do híbrido 95CelA/5 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em atmosfera de N ₂	94
Figura 5.32 – Curva TG/DTG do híbrido 90CelA/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em atmosfera de N ₂	94
Figura 5.33 – Curva TG/DTG do híbrido 85CelA/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em atmosfera de N ₂	95
Figura 5.34 – Curva TG/DTG do híbrido 80CelA/20 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em atmosfera de N ₂	95
Figura 5.35 – Curvas TG da celulose A, híbridos e do Al ₂ O ₃ .2,6H ₂ O em atmosfera de N ₂	96
Figura 5.36 – Curva TG/DTG do híbrido 95CelB/5 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em atmosfera de N ₂	99
Figura 5.37 – Curva TG/DTG do híbrido 90CelB/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em atmosfera de N ₂	99
Figura 5.38 – Curva TG/DTG do híbrido 85CelB/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em atmosfera de N ₂ ...	100
Figura 5.39 – Curva TG/DTG do híbrido 80CelB/20 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em atmosfera de N ₂ ...	100
Figura 5.40 – Curvas TG da celulose B, híbridos e do Al ₂ O ₃ .2,6H ₂ O em atmosfera de N ₂	101
Figura 5.41 – Curva TG/DTG do híbrido 95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em ar sintético.....	103
Figura 5.42 – Curva TG/DTG do híbrido 90CelA/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em ar sintético.....	103
Figura 5.43 – Curva TG/DTG do híbrido 85CelA/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em ar sintético.....	104
Figura 5.44 – Curva TG/DTG do híbrido 80CelA/20 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em ar sintético.....	104
Figura 5.45 – Curvas TG da celulose A, dos híbridos e do Al ₂ O ₃ .2,6H ₂ O em ar sintético	105
Figura 5.46 – Curva TG/DTG do híbrido 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em ar sintético.....	106
Figura 5.47 – Curva TG/DTG do híbrido 90CelB/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em ar sintético.....	106
Figura 5.48 – Curva TG/DTG do híbrido 85CelB/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em ar sintético.....	107
Figura 5.49 – Curva TG/DTG do híbrido 80CelB/20 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em ar sintético.....	107
Figura 5.50 – Curvas TG da celulose B, dos híbridos e do Al ₂ O ₃ .2,6H ₂ O em ar sintético	108
Figura 5.51 – Gráfico Ozawa da celulose A.....	111
Figura 5.52 – Gráfico Ozawa do híbrido 95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	112
Figura 5.53 – Gráfico Ozawa do híbrido 90CelA/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	112
Figura 5.54 – Gráfico Ozawa do híbrido 85CelA/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	113
Figura 5.55 – Gráfico Ozawa do híbrido 80CelA/20 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	113
Figura 5.56 – Gráfico Ozawa da celulose B.....	114
Figura 5.57 – Gráfico Ozawa do híbrido 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	115
Figura 5.58 – Gráfico Ozawa do híbrido 90CelB/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	115
Figura 5.59 – Gráfico Ozawa do híbrido 85CelB/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	116
Figura 5.60 – Gráfico Ozawa do híbrido 80CelB/20 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	116
Figura 5.61 – Curvas DSC da celulose A (a) e dos híbridos 95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (b), 90CelA/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (c), 85CelA/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (d) e 80CelA/20 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (e) em atmosfera de N ₂	119
Figura 5.62 – Curvas DSC da celulose B (a) e dos híbridos 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (b), 90CelB/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (c), 85CelB/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (d) e 80CelB/20 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (e) em	

atmosfera de N ₂	120
Figura 5.63 – Curvas DSC da celulose A (a) e dos híbridos 95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (b), 90CelA/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (c) , 85CelA/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (d) e 80CelA/20 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (e) em ar sintético.....	122
Figura 5.64 – Curvas DSC da celulose B (a) e dos híbridos 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (b), 90CelB/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (c) , 85CelB/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (d) e 80CelB/20 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O (e) em ar sintético.....	123
Figura 5.65 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	126
Figura 5.66 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 90CelA/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	126
Figura 5.67 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 85CelA/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	127
Figura 5.68 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 80CelA/20 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	127
Figura 5.69 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	127
Figura 5.70 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 90CelB/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	128
Figura 5.71 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 85CelB/15 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	128
Figura 5.72 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 80CelB/10 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	128
Figura 5.73 – Difratoogramas de raios X das membranas da celulose A e do híbrido 95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/ureia	130
Figura 5.74 – Difratoogramas de raios X das membranas da celulose B e do híbrido 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/ureia	131
Figura 5.75 – Difratoogramas de raios X das membranas da celulose A e do híbrido 95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/tioureia	131
Figura 5.76 – Difratoogramas de raios X das membranas da celulose B e do híbrido 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/tioureia	132
Figura 5.77 – Curva TG/DTG em atmosfera de N ₂ da membrana de celulose A em solução de NaOH/ureia	134
Figura 5.78 – Curva TG/DTG em atmosfera de N ₂ da membrana do híbrido 95CelA/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/ureia	134
Figura 5.79 – Curva TG/DTG em atmosfera de N ₂ da membrana de celulose B em solução de NaOH/ureia	135
Figura 5.80 – Curva TG/DTG em atmosfera de N ₂ da membrana do híbrido 95CelB/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/ureia.....	135
Figura 5.81 – Curva TG/DTG em atmosfera de N ₂ da membrana de celulose A em solução de NaOH/tioureia.....	136
Figura 5.82 – Curva TG/DTG em atmosfera de N ₂ da membrana do híbrido 95CelA/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/tioureia.....	136
Figura 5.83 – Curva TG/DTG em atmosfera de N ₂ da membrana da celulose B em solução de NaOH/tioureia	137
Figura 5.84 – Curva TG/DTG em atmosfera de N ₂ da membrana do híbrido 95CelB/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/tioureia	137
Figura 5.85 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana de celulose A em solução de NaOH/ureia.....	141
Figura 5.86 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana do híbrido	

95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/ureia	142
Figura 5.87 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana de celulose B em solução de NaOH/ureia.....	142
Figura 5.88 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana do híbrido 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/ureia	143
Figura 5.89 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana de celulose A em solução de NaOH/tioureia.....	143
Figura 5.90 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana do híbrido 95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/tioureia	144
Figura 5.91 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana de celulose B em solução de NaOH/tioureia.....	144
Figura 5.92 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana do híbrido 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/tioureia	145
Figura 5.93 – Curvas DSC em atmosfera de ar sintético das membranas de celulose A e do híbrido 95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/ureia	148
Figura 5.94 – Curvas DSC em atmosfera de ar sintético das membranas de celulose B e do híbrido 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/ureia	148
Figura 5.95 – Curvas DSC em atmosfera de ar sintético das membranas de celulose A e do híbrido 95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/tioureia.....	150
Figura 5.96 – Curvas DSC em atmosfera de ar sintético das membranas de celulose B e do híbrido 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/tioureia	150
Figura 5.96 – Micrografia da superfície da membrana de celulose A em solução de NaOH/ureia.....	152
Figura 5.97 – Micrografia da superfície da membrana de celulose A em solução de NaOH/tioureia.....	152
Figura 5.98 – Micrografia da superfície da membrana de celulose B em solução de NaOH/ureia.....	153
Figura 5.99 – Micrografia da superfície da membrana de celulose B em solução de NaOH/tioureia.....	153
Figura 5.100 – Micrografia e mapeamento do alumínio da superfície da membrana do híbrido 95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/ureia.....	154
Figura 5.101 – Micrografia e mapeamento do alumínio da superfície da membrana do híbrido 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/ureia	154
Figura 5.102 – Micrografia da superfície da membrana do híbrido 95CelA/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/tioureia	155
Figura 5.103 – Micrografia da superfície da membrana do híbrido 95CelB/05 Al ₂ O ₃ .nH ₂ O em solução de NaOH/tioureia	155

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Fator pré-exponencial
Cel	Celulose
CV	Coefficiente de variação
DMAc/LiCl	<i>N,N</i> – dimetilacetamida e cloreto de lítio
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Derivada termogravimétrica
DV	Desvio padrão
E_a	Energia de ativação
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GP	Grau de polimerização
I_c	Índice de cristalinidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NMMO	<i>N</i> – metilformalina – <i>N</i> – óxido
PC	Pecipitação convencional
TG	Termogravimetria
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔH_{des}	Entalpia de desidratação
ΔH_{dec}	Entalpia de decomposição
ΔH_{res}	Entalpia de formação de resíduos sólidos
ΔH_C	Entalpia de combustão
ΔS	Entropia de ativação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1. Bagaço de cana-de-açúcar.....	22
2.1.1. Lignina.....	24
2.1.2. Hemicelulose.....	25
2.1.3. Celulose.....	26
2.1.4. Processos de isolamento da celuloses do bagaço de cana-de-açúcar.....	33
2.1.5. Intumescimento e dissolução da celulose.....	35
2.2 Alumínio.....	40
2.2.1. Óxido de alumínio.....	41
2.3. Híbridos orgânico-inorgânicos.....	42
2.3.1. Classificação dos híbridos orgânico-inorgânicos.....	44
2.4. Membranas híbridas.....	46
3 OBJETIVOS.....	48
3.1. Objetivo geral.....	48
3.2. Objetivos específicos.....	48
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1. Materiais.....	49
4.1.1. Reagentes.....	49
4.1.2. Soluções.....	49
4.1.3. Equipamentos.....	50
4.2. Preparação do $Al_2O_3 \cdot nH_2O$	50
4.3. Preparação da celulose.....	52
4.3.1. Preparação da polpa bruta.....	52
4.3.2. Processo de tratamento da polpa bruta.....	52
4.3.2.1. Tratamento da polpa bruta com clorito de sódio.....	52
4.3.2.2. Tratamento da polpa bruta com ácidos acético e nítrico.....	53
4.4. Preparação dos híbridos.....	54
4.5. Preparação das membranas.....	56
4.5.1. Preparação das membranas de celulose e dos híbridos em solução NaOH/ureia.....	56
4.5.2. Preparação das membranas de celulose e dos híbridos em solução NaOH/tiourea.....	56
4.6. Caracterização dos materiais.....	57
4.6.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....	57
4.6.2. Difração de raios X - DRX.....	57
4.6.3. Termogravimetria – TG.....	58
4.6.4. Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	58
4.6.5. Calorimetria de combustão.....	59
4.6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
5.1. Preparação e caracterização do óxido de alumínio hidratado.....	61
5.1.1. Difração de raios X – DRX.....	62
5.1.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....	62
5.1.3. Termogravimetria – TG.....	64
5.1.4. Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	66
5.1.5. Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	68
5.2. Tratamento e caracterização da celulose do bagaço de cana-de-açúcar.....	70

5.2.1. Difração de raios X – DRX.....	70
5.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR	72
5.2.3. Termogravimetria – TG.....	74
5.2.3.1. Termogravimetria em atmosfera de nitrogênio.....	74
5.2.3.2. Termogravimetria em atmosfera de ar sintético.....	77
5.2.4. Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	79
5.2.4.1. Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de nitrogênio.....	79
5.2.4.2. Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de ar sintético.....	80
5.2.5. Calorimetria de combustão.....	82
5.2.6. Microscopia eletrônica de Varredura – MEV.....	82
5.3. Preparação e caracterização dos híbridos Cel/Al ₂ O ₃ .nH ₂ O.....	85
5.3.1. Difração de raios X – DRX.....	85
5.3.2. Termogravimetria em ar sintético.....	102
5.3.3. Estudo cinético da degradação térmica- Método de Ozawa.....	109
5.3.4. Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	118
5.3.4.1. Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de nitrogênio.....	118
5.3.4.2. Calorimetria exploratória diferencial em ar sintético.....	121
5.3.5. Calorimetria de combustão.....	124
5.3.6. Microscopia eletrônica de varredura – MEV/EDS.....	125
5.4. Preparação e caracterização das membranas.....	129
5.4.1. Difração de raios X – DRX.....	129
5.4.2. Termogravimetria – TG.....	133
5.4.2.1. Termogravimetria em atmosfera de nitrogênio.....	133
5.4.2.1. Termogravimetria em atmosfera de ar sintético.....	140
5.4.3. Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	147
5.4.3.1. Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de ar sintético.....	147
5.4.4. Microscopia eletrônica de varredura – MEV/EDS.....	151
6 CONCLUSÕES.....	156
REFERÊNCIAS.....	158

1 INTRODUÇÃO

O atual desenvolvimento tecnológico e industrial exige a ampliação das pesquisas relacionadas a produção de novos materiais que sejam, preferencialmente de baixo custo, com melhores propriedades mecânicas, físicas e químicas e oriundos de fontes renováveis. Uma alternativa para a produção de novos materiais com propriedades multifuncionais e amplas aplicações são os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Estes materiais são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem (JOSÉ; ALMEIDA PRADO, 2005). A facilidade no processo de produção de materiais híbridos associada às inúmeras variedades de compostos inorgânicos e orgânicos confere aos híbridos um grande destaque entre os novos materiais produzidos.

As propriedades originais dos híbridos orgânicos-inorgânico contribuem para o desenvolvimento de aplicações industriais inovadoras, como na eletrônica, na medicina, em aplicações ópticas, em sensores químicos, em revestimentos inteligentes e compósitos poliméricos, sendo estes muito empregados na construção civil e na aeronáutica (SANCHEZ et al., 2005).

Em busca de um desenvolvimento sustentável cresce a utilização de resíduos agroindustriais na produção de novos materiais, destacando-se o bagaço da cana-de-açúcar, subproduto mais abundante das indústrias de açúcar e álcool presentes no Brasil. O aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar representa uma fonte de baixo custo e renovável para as pesquisas e aplicações industriais (LIU et al., 2007) sendo o principal componente químico do bagaço de cana-de-açúcar a celulose, com 40-50% da sua composição. A modificação química da celulose do bagaço de cana-de-açúcar é um dos métodos utilizados para melhorar a utilização deste subproduto agroindustrial, e pode conferir propriedades especiais para os produtos (LEHRFELD, 1996). As modificações químicas podem ocorrer com moléculas orgânicas para sorção de óleo (SUN; SUN; SUN, 2004) e adsorção de íons metálicos em solução (KARNITZ et al., 2007), com óxidos metálicos para adsorção de íons em solução (MULINARI; DA SILVA, 2008) e com fosfato metálico para a produção de membranas (PEREIRA, 2011)

A literatura dispõe de estudos de celulose modificada com diferentes óxidos metálicos como TiO_2 (DIAS et al., 2002), Sb_2O_3 (TOLEDO; GUSHIKEM; CASTRO,

2000), Nb_2O_5 (CAMPOS et al., 1996), ZrO_2 (RODRIGUES; GUSHIKEM; FUJIWARA, 1994), Al_2O_3 (LAZARIN; GUSHIKEM, 2002), entretanto, poucas são as pesquisas relacionadas a modificação das fibras de celulose do bagaço de cana-de-açúcar com óxidos metálicos hidratados (MULINARI; DA SILVA, 2008; OTTOBONI, 2011) e fosfatos metálicos hidratados (PEREIRA, et al., 2011a). A proposta inicial deste trabalho consiste na modificação das fibras de celulose do bagaço de cana-de-açúcar com óxido de alumínio hidratado, utilizando como precursor o alumínio metálico.

O alumínio é o elemento metálico mais abundante (8,13%) e o terceiro mais abundante em massa (83.000 ppm) na crosta terrestre, entretanto, não é encontrado na sua forma pura na natureza, mas sempre na forma combinada. A bauxita é o minério mais importante para a produção de alumínio, contendo de 35% a 55% de óxido de alumínio em sua composição. O Brasil tem a terceira maior reserva de bauxita no mundo, localizada na região amazônica e é também um dos maiores produtores do mineral. Uma das vantagens do alumínio é sua reciclabilidade, podendo ser reciclado infinitas vezes, sem perder suas características no processo de reaproveitamento e contribuindo para a sustentabilidade econômica, ambiental e social (ABAL, 2011).

Devido às excelentes propriedades mecânicas, térmica, elétrica e ópticas do óxido de alumínio, este se tornou um material importante para várias aplicações como catálise, proteção contra o desgaste e a corrosão e em dispositivos microeletrônicos (JEURGENS et al., 2002). A aplicação na microeletrônica está associada principalmente a alta constante dielétrica, grande resistência à corrosão, alta estabilidade térmica, boa mecânica e aderência.

A obtenção de membranas de celulose desperta grande interesse devido às propriedades mecânicas, estabilidade química, características de permeação e compatibilidade biológica apresentada pela celulose, requisitos importantes para a indústria alimentícia, aplicações médicas, dentre outras (ZHANG; YANG; XIAO, 1995).

Este trabalho busca a produção de novos materiais que apresentem um diferencial para aplicação industrial. Materiais híbridos de celulose proveniente do bagaço de cana de açúcar e óxido de alumínio hidratado foram preparados buscando-se combinar as propriedades das fases orgânica e inorgânica e sua posterior aplicação na produção de membranas híbridas.

Os híbridos $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foram preparados pelo método da precipitação convencional nas seguintes proporções: 95Cel/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 90Cel/10 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 85Cel/15 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 80Cel/20 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, partindo-se da dissolução de alumínio

metálico em solução de ácido clorídrico e de celuloses tratadas com clorito de sódio em meio ácido e com a mistura de ácidos nítrico e acético.

Após as análises dos resultados obtidos na caracterização físico-química dos híbridos definiu-se como o de melhor proporção o híbrido 95Cel/05Al₂O₃.nH₂O, que foi utilizado na produção das membranas híbridas.

Para a elaboração das membranas de celuloses e híbridas foram usadas soluções aquosas de NaOH/ureia e NaOH/tiourea, de menor custo e não poluentes. As membranas obtidas foram analisadas após a dissolução nos solventes alcalinos afim de avaliar o impacto do solvente nas propriedades físico-químicas das mesmas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Bagaço de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum*, é uma gramínea proveniente da Ásia muito cultivada em regiões tropicais e subtropicais. Desde a sua origem até os dias atuais, ela vem passando por modificações, criando várias espécies, as quais diferem entre si, principalmente quanto ao conteúdo de fibras e açúcares. Hoje, a maior parte da cana-de-açúcar cultivada é um híbrido da espécie original com outras espécies da mesma família (RABELO, 2007).

O Brasil atualmente é considerado o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*), sendo esta cultivada em território brasileiro desde o período da colonização. Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) coletados em março de 2013, estima-se que 8.893,0 mil hectares do solo nacional destina-se ao cultivo de cana-de-açúcar para atividades sucroalcooleira. A produtividade média brasileira para a safra de 2013/14 está estimada em 73.520 kg/ha. A lavoura de cana-de-açúcar continua em expansão no Brasil e as áreas em produção continuam com progressivo aumento nos estados da região Centro-Sul, Sudeste e Nordeste. A Tabela 2.1 apresenta a distribuição da área nacional cultivada com cana-de-açúcar entre os principais estados produtores (CONAB, 2013).

Tabela 2.1 – Distribuição da área nacional cultivada com cana-de-açúcar entre os principais estados produtores

Estado	Área (mil hectares)	Produção Nacional (%)
São Paulo	4.560,88	51,3
Minas Gerais	827,97	9,31
Goiás	827,03	9,3
Paraná	624,02	7,0
Mato Grosso do Sul	586,22	6,6
Alagoas	441,25	5,0
Pernambuco	295,39	3,3
Outros	730,24	8,19

(CONAB, 2013)

O processamento da cana-de-açúcar produz variadas formas de açúcar, álcool anidro e hidratado além de grande quantidade de subprodutos como o bagaço e o vinhoto. Com o objetivo de aproveitar esses subprodutos da cana-de-açúcar, grupos de pesquisas buscam desenvolver novas tecnologias para o seu aproveitamento.

O bagaço da cana-de-açúcar é uma mistura morfológica heterogênea, consistindo do resíduo fibroso obtido dos colmos da cana de açúcar após os processos de trituração, moagem e extração do caldo, e de outros elementos estruturais, tais como vasos, parênquimas e células epiteliais. Consiste no maior subproduto da indústria sucroalcooleira, estima-se que 1 tonelada de cana-de-açúcar gere 280 kg de bagaço, sendo anualmente produzidos 54 milhões de toneladas de bagaço seco em todo mundo (SUN et al., 2004).

A aplicação de subprodutos agroindustriais nas indústrias fornece substratos alternativos e também ajuda na resolução de problemas relacionados a estocagem e a poluição ambiental (SUN; SUN; SUN, 2004). Geralmente o bagaço produzido é utilizado como fonte de energia alimentando as caldeiras das indústrias de açúcar e álcool, mas nos últimos anos cresce o interesse por uma utilização mais eficiente do bagaço de cana-de-açúcar, como por exemplo na fabricação de polpa e papel e de produtos baseados na fermentação (PANDEY et al., 2000).

A composição química do bagaço varia de acordo com diversos fatores, dentre eles, o tipo de cana, o solo e as técnicas de colheita (RABELO, 2007). Do ponto de vista químico, o bagaço é composto por celulose (40-50%), hemicelulose (25-35%), lignina (20-30%) e uma pequena quantidade de outros componentes. Uma menor fração dos materiais lignocelulósicos (2-4%) corresponde aos extrativos solúveis em água e em solventes orgânicos. Eles podem ser compostos fenólicos (taninos, flavonóides, lignanas), resinas (ácidos graxos, esteróis) ou terpenos (FENGEL; WEGENER, 1989).

Nos últimos anos, a aplicação de fibras naturais no reforço de materiais compósitos tem crescido devido as vantagens destas em relação as fibras de vidro e de carbono, tradicionalmente usadas no reforço de compósitos. Entre as vantagens das fibras naturais destacam-se a abundância e baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade, flexibilidade durante o processamento e menor risco a saúde (CERQUEIRA; BAPTISTA; MULINARI, 2011).

A organização esquemática de uma fibra vegetal está representada na Figura 2.1, onde cada fibra lignocelulósica tem uma estrutura de camadas complexas; constituída por uma parede primária fina, inicialmente depositada durante o crescimento das células, que

circunda uma parede secundária. A parede secundária é constituída por três camadas (S1, S2 e S3), onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas (SILVA et al., 2009).

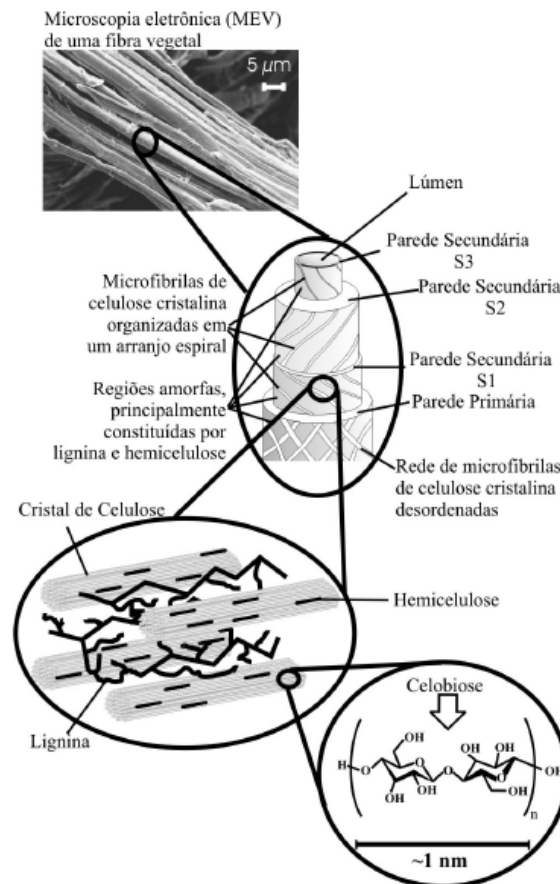


Figura 2.1 – Representação esquemática da estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) se refere à fibra de Eucalipto. Extraída de SILVA et al., 2009.

2.1.1. Lignina

A lignina é um polímero amorfo derivado de unidades de fenilpropano e tem sua origem na polimerização radicalar dos álcoois *trans*-coniferílico, *trans*-sinapílico e *trans*-cumárico, Figura 2.2. Além de ligações C-C, a lignina possui diversos grupos funcionais

em sua estrutura molecular, tais como ligações duplas, carbonilas, carboxílicos e metoxílicos, que juntamente atuam como um complexo policromofórico, absorvendo comprimentos de onda do ultravioleta até o visível, o que confere tonalidades de cor escura às fibras vegetais (FENGEL; WEGENER, 1989).

As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. Esta resina atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (SILVA et al., 2009). A maior rigidez proporcionada pela lignina confere a estrutura vegetal maior resistência ao impacto, compressão e dobra, além de diminuir a permeabilidade da parede celular em relação à água (FENGEL; WEGENER, 1989).

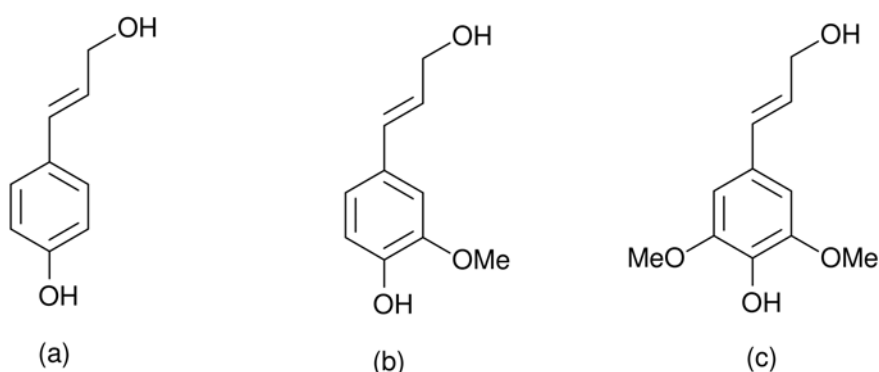


Figura 2.2 – Precursores monoméricos da estrutura da lignina (a) álcool *trans*-cumárico, (b) álcool *trans*-coniferílico e (c) álcool *trans*-sinapílico

2.1.2. Hemicelulose

A hemicelulose consiste de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo pentoses (como xilose e arabinose), hexoses (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico, Figura 2.3.

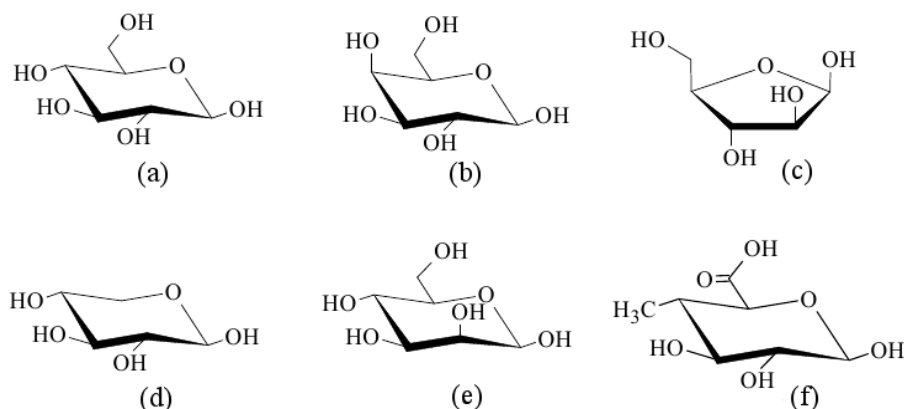


Figura 2.3 – Monossacarídeos constituintes da hemicelulose (a) D-glucose, (b) D-galactose, (c) L-arabinose, (d) D-xilose, (e) D-manose e (f) 4-O-metil-D-glucurônico. Adaptado de PITARELO, 2007

A hemicelulose apresenta considerável grau de ramificação entre suas cadeias, com natureza altamente amorfa e um baixo grau de polimerização (GP), normalmente entre 100-200. A unidade mais abundante na hemicelulose, em vegetais lenhosos, é a xilose, que se une por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4 (SILVA et al., 2009). As principais diferenças entre a hemicelulose e a celulose são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Principais diferenças entre a hemicelulose e a celulose

Hemicelulose	Celulose
Consiste em várias unidades de pentoses e hexoses ligadas entre si	Consiste em unidades de glicose ligadas entre si
Baixo grau de polimerização	Alto grau de polimerização
Não forma arranjo fibroso	Forma arranjo fibroso
Apresenta somente regiões amorfas	Apresenta regiões cristalinas e amorfas
É atacada rapidamente por ácido inorgânico diluído a quente	É atacada lentamente por ácido inorgânico diluído a quente
É solúvel em álcalis	É insolúvel em álcalis

(PEREIRA Jr; COUTO; SANTA ANNA, 2008)

2.1.3. Celulose

Em 1838 o químico francês Anselme Payen descreveu o surgimento de um sólido

fibroso e resistente após o tratamento de vários tecidos de plantas com ácidos e amônia, e subsequente extração com água, álcool e éter. Por análise elementar, Payen determinou a fórmula molecular como sendo $C_6H_{10}O_5$ e observou o isomerismo com o amido. O termo "celulose" para este constituinte das planta foi usado pela primeira vez em 1839 em um relato à Academia Francesa sobre o trabalho de Payen (KLEMM et al. 2005).

A celulose é o polímero natural mais abundante na Terra sendo o principal constituinte dos organismos vegetais e também encontrado em organismos primitivos como algas e bactérias, representando cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas da produção total anual de biomassa. É considerada uma fonte de matéria prima quase inesgotável para o aumento da demanda por produtos ambientalmente seguros e biocompatíveis (KLEMM et al., 2005).

Estruturalmente, a celulose é um homopolissacarídeo linear formado por unidades de β -D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) que se formam pela condensação de duas unidades de β -D-glicopiranosose com a eliminação de uma molécula de água, entre as hidroxilas dos carbonos 1 e 4. A unidade conformacional mínima da celulose, representada por duas unidades de β -D-glicopiranosose é conhecida como celobiose, a qual tem um comprimento de 1,03nm, conforme apresentado na Figura 2.4.

A configuração β refere-se a posição do grupo OH no carbono 1 (C1). Quando o grupo está no lado oposto da cadeia do anel hemiacetal (C1-O-C2), o açúcar é chamado β , e quando o grupo está do mesmo lado é chamado α . Essa configuração β permite que a celulose forme cadeias lineares e longas.

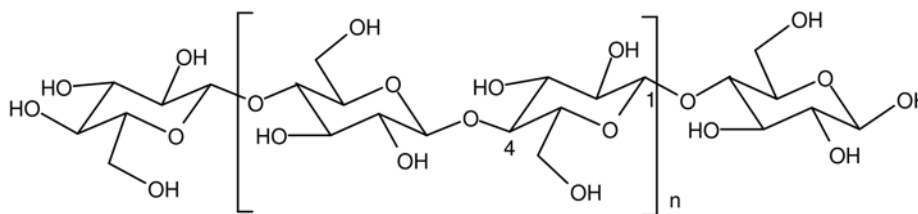


Figura 2.4 – Estrutura molecular da celulose (n = GP, grau de polimerização)

Os dois grupos terminais diferem entre si na cadeia de celulose tendo comportamentos diferentes. O grupo C1-OH é um grupo resultante da formação do anel

por uma ligação hemiacetal intramolecular, gerado pelo ataque nucleofílico de uma hidroxila ao grupo aldeído da cadeia aberta. O grupo OH no final C1 tem propriedades redutoras, enquanto o grupo OH no final C4 da cadeia de celulose é uma hidroxila alcólica, portanto, não redutora.

Os anéis glicosídicos adotam conformação mais estável na forma de cadeira, com os grupos hidroxila posicionados em posições equatoriais, enquanto que os átomos de hidrogênio estão na posição axial (FENGEL; WEGENER, 1989).

O comprimento da cadeia de celulose varia com sua origem e tratamento, sendo expresso pelo grau de polimerização (GP). No caso de polpa de madeira, os valores são tipicamente de 300 a 1700. No algodão e em outras fibras vegetais, os valores do GP encontram-se na faixa de 800 a 10.000, dependendo do tratamento; valores de GP similares são observados em celulose bacteriana. Fibras regeneradas de celulose contem 250 a 500 unidades repetitivas por cadeia. Por meio de tratamento ácido e de hidrólise catalisada por celulase, a celulose pode ser decomposta quantitativamente a D-glicopiranosose. A degradação parcial das cadeias produz substratos de celulose na forma de pó, do tipo celulose microcristalina (como a Avicel) com valores de GP entre 150 e 300. Um cadeia de D-glicopiranosose com 20-30 unidades repetidas ligadas por β (1 \rightarrow 4) apresenta todas as propriedades de celulose (KLEMM et al., 2005).

O grau de polimerização da celulose pode ser determinado pela expressão:

$$GP = \frac{MM \text{ Celulose}}{MM \text{ unidade glucosídica}} \quad (1)$$

O arranjo linear das unidades de glicose ligadas por β (1 \rightarrow 4) na celulose apresenta uma distribuição uniforme dos grupos hidroxila que formam ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. As ligações de hidrogênio intramoleculares, entre grupos hidroxila da mesma molécula, são responsáveis pela rigidez da cadeia e as intermoleculares, entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes, pela formação da estrutura supramolecular. As moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas. As microfibrilas formam as macrofibrilas e estas se agrupam formando as fibras celulósicas, Figura 2.5. (FENGEL; WEGENER, 1989).

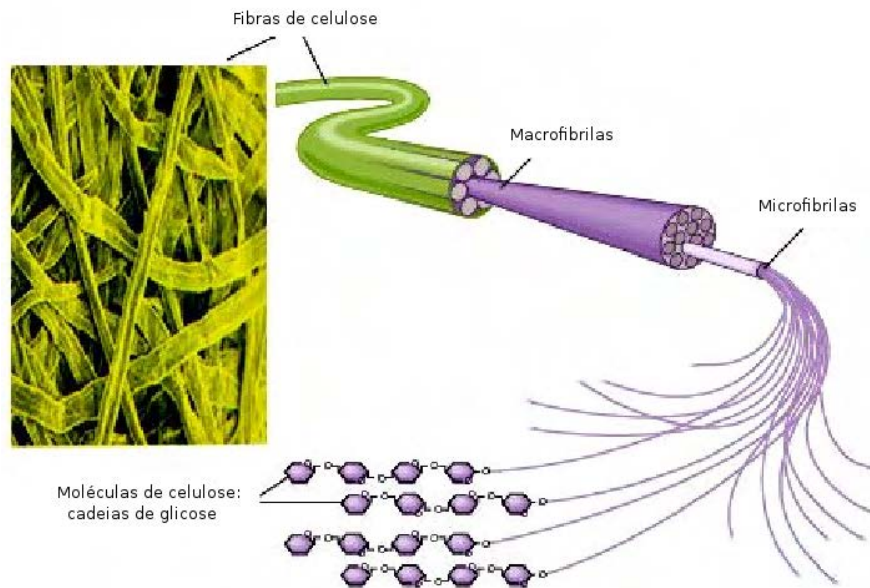


Figura 2.5 – Estrutura supramolecular da celulose. Adaptado de EGAL, 2006.

As microfibrilas são constituídas de regiões ordenadas tridimensionalmente (cristalina) que se alternam a regiões desordenadas (amorfas), Figura 2.6. Na região cristalina a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e a solvatação. A razão entre regiões ordenadas e desordenadas varia conforme a origem da celulose.

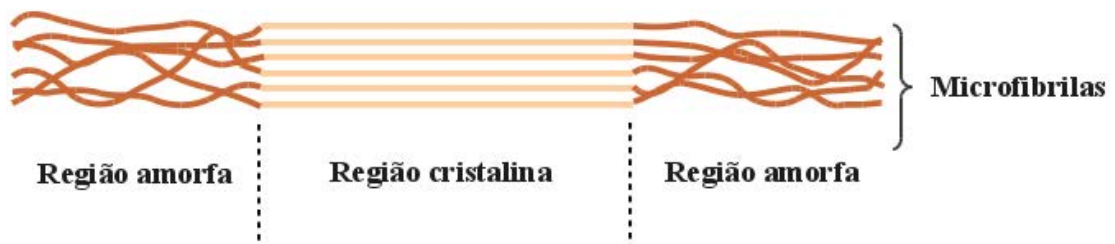


Figura 2.6 – Representação esquemática das regiões cristalinas e amorfas da celulose

A estrutura molecular confere à celulose propriedades características como: hidroflicidade, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química iniciada pela alta reatividade dos grupos hidroxila (KLEMM et al., 2005).

A insolubilidade da celulose em água pode ser atribuída a sua estrutura supramolecular. Mesmo com muitos grupos hidroxila em sua estrutura, as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, representadas na Figura 2.7, impedem a dissolução do

sólido em solvente aquoso (KAMIDA, 1984)

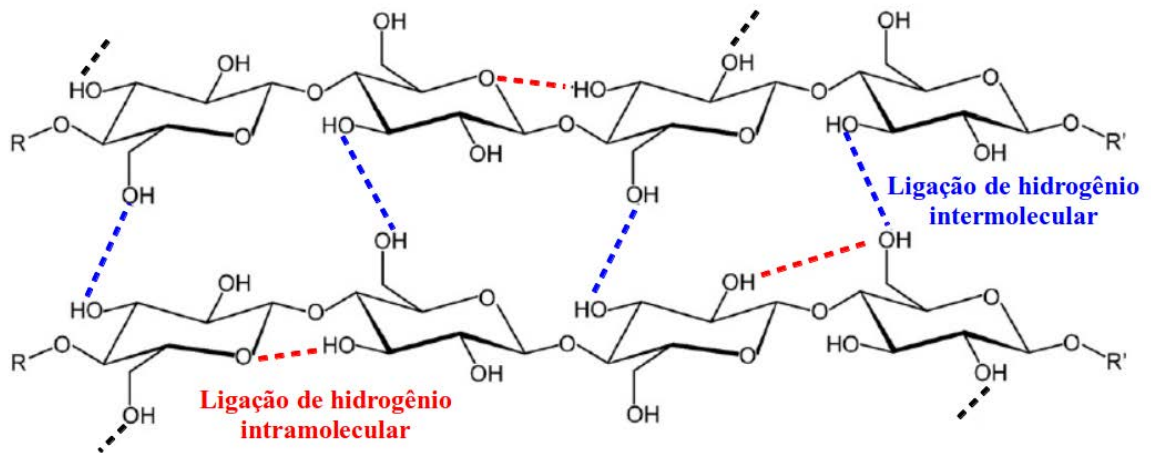


Figura 2.7 – Representação esquemática de possíveis ligações de hidrogênio nas cadeias de celulose.

Adaptada de SULLIVAN E BALL, 2012

São conhecidas diferentes formas cristalinas para a celulose (celulose I, II, III e IV), em todas há a repetição das unidades monoméricas. A celulose I ou celulose nativa ainda apresenta dois diferentes subalomorfos (celulose I α e I β). Entre as duas formas o alomorfo I β é o termodinamicamente mais estável. Usualmente estes alomorfos coexistem nas microfibrilas do polímero, e a razão (I α /I β) depende da origem da celulose. A celulose I α possui uma cela unitária triclinica, e a celulose I β monoclinica (KLEMM et al., 2005).

A diferença entre as estruturas cristalinas da celulose está associada ao arranjo entre as cadeias adjacentes. A celulose I é a forma cristalina mais abundante, possui uma cela predominantemente monoclinica e suas cadeias arranjam-se paralelamente, enquanto a celulose II apresenta um arranjo antiparalelo entre as cadeias. A Figura 2.8 apresenta a distinção entre a celulose I e II a partir do sistema de ligações de hidrogênio predominante em cada estrutura (O'SULLIVAN, 1997).

lavagem com água para remover NaOH, e (c) secagem da celulose tratada com álcali.

A mercerização provoca mudanças estruturais na celulose em função do rompimento de ligações de hidrogênio. Neste processo, a expansão e o rearranjo das cadeias levam à diminuição da fração cristalina da celulose e conseqüente aumento da fração amorfa. Estas mudanças estruturais promovem variações na resistência e nas propriedades de adsorção das fibras, pois há um aumento na rugosidade da superfície da fibra e uma maior exposição de sua superfície, fazendo com que os grupos hidroxila da celulose tornem-se mais acessíveis (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007).

A celulose II também pode ser formada pela dissolução da celulose I e subsequente precipitação/regeneração, como é realizado na produção de fibras e filmes (KLEMM, et al., 2005). O processo de conversão da celulose I em II é irreversível, uma vez que a celulose II é mais estável que a I.

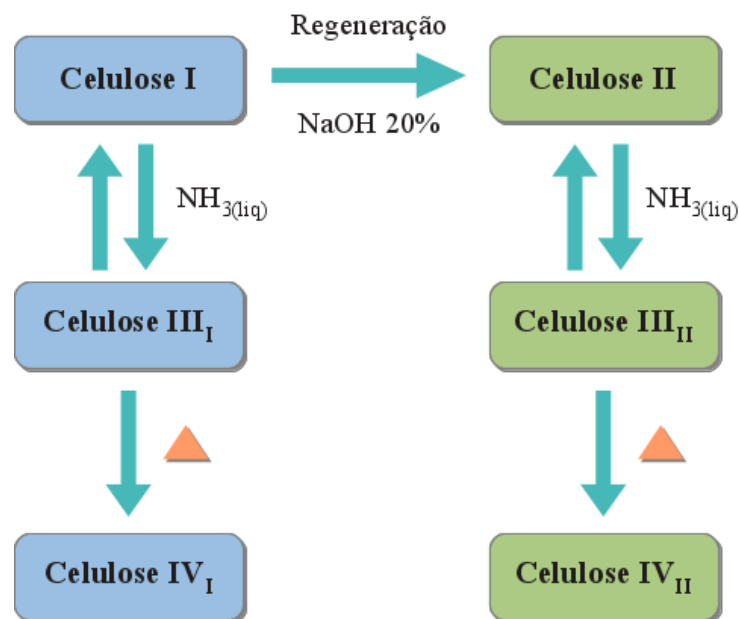


Figura 2.9 – Interconversão das formas polimórficas da celulose

A celulose III pode ser obtida por um processo reversível por meio do tratamento da celulose I e II com amônia líquida ou algumas aminas, a partir da celulose I obtêm-se a celulose III_I e a partir da celulose II a forma III_{II}. O tratamento térmico da celulose III com glicerol à 206°C proporciona a obtenção da celulose IV. As formas IV_I e IV_{II}, respectivamente, obtidas a partir da celulose III_I e III_{II}. (O'SULLIVAN, 1997).

2.1.4. Processos de isolamento da celulose do bagaço de cana-de-açúcar

A obtenção de celulose, a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos que têm como principal objetivo o isolamento das fibras de celulose. Isto é realizado por meio do desmembramento do complexo lignina-celulose-hemicelulose por técnicas de pré-tratamento e deslignificação sem a destruição das fibrilas celulósicas, método esse usualmente conhecido por polpação. Na polpação, a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por métodos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou por combinações destes, dependendo do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo (SILVA et al., 2009). Alguns dos métodos de pré-tratamento e o tipo de alteração que cada um provoca no material lignocelulósico estão dispostos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Métodos de pré-tratamento do material lignocelulósico

Métodos	Operações que alteram a estrutura do substrato	Tipos de alteração
Físico	Moagem e trituração (bola, energia vibratória, rolo duplo, pressão, martelo); radiação (raios de elétrons, raios γ , microondas); altas temperaturas (pirólise, explosão a vapor).	Aumento da área superficial e tamanho dos poros da partícula, diminuição do grau de polimerização.
Químico	Bases, ácidos, gases, agentes oxidantes e redutores, solventes orgânicos.	Deslignificação, redução do grau de polimerização e cristalinidade da celulose associada ao inchaço e aumento da porosidade.
Biológico	Bolor branco (<i>Pleurotus</i> , <i>Pycnoporus</i> , <i>Ischnoderma</i> , <i>Phlebia</i> , etc.).	Deslignificação e redução do grau de polimerização da celulose e hemicelulose.
Combinado	Tratamento alcalino associado à explosão a vapor; moagem acompanhada com tratamento alcalino ou ácido.	Degradação da hemicelulose, deslignificação, aumento da área superficial e tamanho dos poros.

(SZCZODRAK; FIEDUREK, 1996).

O pré-tratamento resulta na ampliação da área superficial interna das partículas do substrato, realizada por solubilização e/ou por degradação parcial da hemicelulose e da

lignina. Isto conduz ao fracionamento dos três componentes e leva à abertura da estrutura da celulose (PANDEY et al., 2000).

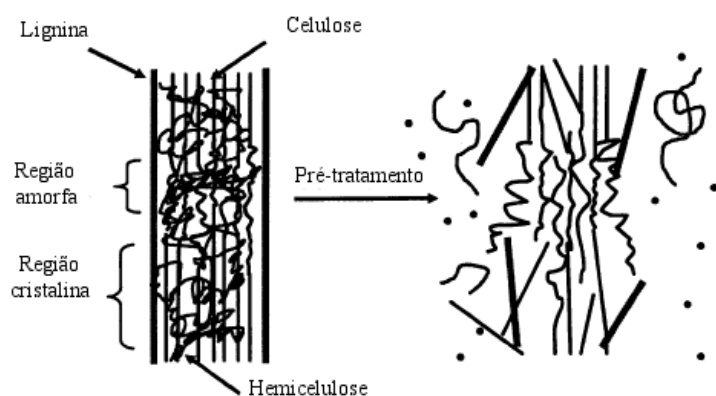


Figura 2.10 – Esquema das transformações que sofre o material lignocelulósico durante o pré-tratamento.

Adaptado de Mosier et al., 2005.

A deslignificação consiste basicamente na separação da celulose dos demais constituintes mediante utilização de energia química. Neste tratamento ocorre elevada degradação da lignina das fibras além de haver solubilização da hemicelulose (MOREIRA, 2010).

O processo de deslignificação pode ser seguido por um tratamento final denominado branqueamento. O branqueamento consiste em um tratamento químico que visa à melhoria das propriedades ópticas da celulose como alvura, clareza e opacidade. O branqueamento envolve a eliminação por hidrólise e oxidação dos grupos cromóforos da lignina residual, aumentando a brancura do produto celulósico. Além das melhorias das propriedades ópticas, o branqueamento pode ser conduzido de forma a preservar ou remover a lignina residual (MOREIRA, 2010).

A maioria dos processos convencionais de isolamento da celulose envolvem a utilização de reagentes químicos à base de cloro geralmente em uma série de etapas, dependendo do grau de alvura desejado. Esses processos apresentam o grande inconveniente da formação de compostos organoclorados com resíduos, o que gera um impacto ambiental negativo (BRASILEIRO; COLODETTE; VELOSO, 2001).

A aplicação do clorito de sódio em meio ácido é um dos métodos mais tradicionais no processo de deslignificação de materiais lignocelulósicos e isolamento da celulose,

sendo o cloro um dos principais agentes branqueadores das indústrias de polpa celulósica. Em meio aquoso sua reação com a lignina é mais rápida que com a celulose, entretanto a reação com a celulose ainda ocorre, o que pode danificar as fibras durante o processo de isolamento (SUN; SUN; SUN, 2004).

A obtenção de polpas branqueadas e com alto nível de deslignificação pode ser obtida por processos TCF (*Totally Chlorine-Free*), que utilizam fortes agentes oxidantes como ozônio, peróxido de hidrogênio e alguns ácidos, que produzem um impacto ambiental menor, se comparado às sequências com cloro (SILVA et al., 2009). Um processo TCF para o isolamento e a purificação da celulose com base na deslignificação e remoção simultânea de hemicelulose está sendo aplicado em algumas pesquisas com a utilização da mistura de 80% de ácido acético e 70% de ácido nítrico (10/1, v/v)(SUN; SUN; SUN, 2004).

2.1.5. Intumescimento e dissolução da celulose

Apesar da celulose ser um biopolímero abundante e renovável, constituindo cerca de 50% da biomassa existente, sua aplicação industrial na forma nativa é bastante limitada, uma vez que suas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares dificultam sua utilização (LAZARIN, 2002). A insolubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos tradicionais reduz a aplicação da celulose em sua forma original.

O estudo do intumescimento da celulose em diferentes meios (ácido, base, solvente puro e misturas de solventes) é de grande importância, pois representa a etapa inicial do processo de dissolução. O intumescimento pode ser definido como a interação do solvente com os grupos hidroxila da celulose, sendo iniciado pela degradação parcial da estrutura fibrilar por inchamento da fibra e inserção de moléculas de solvente, seguido pela ruptura das fortes ligações de hidrogênio intermoleculares (FIDALE, 2010).

O intumescimento pode ser dividido em dois tipos: intercrystalino e intracrystalino. No primeiro caso, o agente intumescedor penetra nas regiões desordenadas (amorfas) da microfibrila de celulose e nos espaços entre elas, não provocando alterações na estrutura cristalina da fibra, o caso mais comum de intumescimento intercrystalino é o inchamento da celulose em água. No segundo caso, o agente intumescedor penetra nas regiões ordenadas (cristalinas) das microfibrilas, o que resulta em mudanças na estrutura cristalina da

celulose. O intumescimento intracristalino pode ser efetuado pelo uso de soluções concentradas de ácidos e bases fortes e de soluções de alguns sais (D'ALMEIDA, 1988).

O intumescimento intracristalino ainda pode ser dividido em dois tipos: ilimitado e limitado. No ilimitado, o agente intumescedor é um complexante forte e possuidor de grupos volumosos (como por exemplo a solução de etilenodiamina cúprica), as cadeias adjacentes de celulose são separadas de tal maneira que ocorre a dissolução da celulose. No segundo caso o agente intumescedor combina-se com a celulose em determinadas proporções estequiométricas, provocando uma expansão de seu retículo cristalino sem causar sua dissolução (SJÖSTRÖM, 1993).

Os solventes para a celulose são classificados como derivatizantes e não derivatizantes, dependendo do tipo de interação entre as moléculas de solvente e os grupos hidroxila da celulose. Os derivatizantes reagem com a celulose formando fracas ligações covalentes, formando produtos instáveis (derivados), que dissolvem em determinados meios e são facilmente decompostos em celulose regenerada, pela mudança do meio ou do pH do sistema. Os sistemas não derivatizantes, por outro lado, são caracterizados por dissolverem a celulose, via formação de interações com as hidroxilas da celulose, que podem ser interações do tipo ácido-base (quando se utiliza solução aquosa de ácidos e bases fortes) ou formação de complexos (quando se utiliza solução de compostos que tem átomos de metais de transição ou solventes orgânicos) (FIDALE, 2010; KLEMM et al., 1998).

O processo mais antigo para dissolução da celulose é chamado processo “Viscose” (devido à alta viscosidade da solução resultante). O processo viscose foi descoberto em 1892 por Charles Frederick Cross, Edward John Bevan, e Clayton Beadle e permitiu a fiação de fibras de viscose, sendo patenteado em 1894. Este processo pode ser dividido em quatro etapas principais: ativação alcalina, xantação, dissolução e regeneração ou coagulação. Inicialmente, as fibras de celulose são tratadas com hidróxido de sódio (17-20%), a uma temperatura de 18-25°C, para converter a celulose em celulose alcalina. As fibras intumescidas tornam-se mais acessíveis aos reagentes. Em uma segunda etapa, dissulfeto de carbono (CS₂), como gás ou no estado líquido, é adicionado à solução de celulose alcalina para reagir com os grupos hidroxila produzindo o xantato de celulose. Na terceira etapa, o xantato de celulose alcalina é dissolvido em solução diluída de hidróxido de sódio (2,7%) formando uma solução viscosa chamada “viscose”. Na última etapa do processo a celulose é precipitada em banhos de regeneração (água, ácido ou base). A celulose regenerada é obtida e CS₂ e outros compostos sulfurados formados durante as

reações químicas são liberados (WANG, 2008; EGAL, 2006). A Figura 2.11 apresenta as reações químicas envolvidas nas três etapas iniciais do processo viscoso.

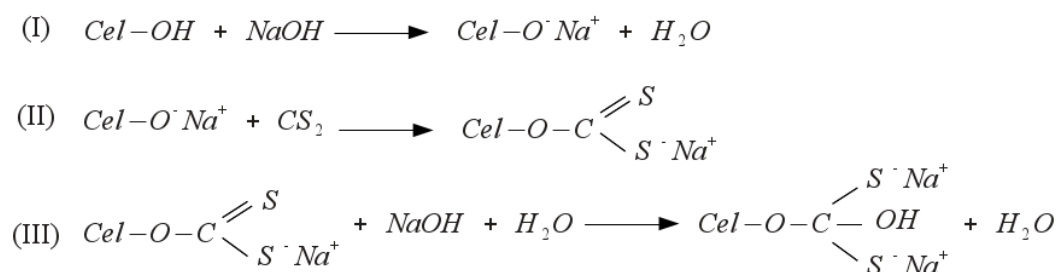


Figura 2.11 – Reações químicas envolvidas no processo viscoso (I) ativação alcalina, (II) xantação e (III) dissolução.

Mesmo sendo um processo industrializado há muito tempo, a liberação de produtos químicos perigosos (principalmente CS₂ e H₂S) torna-se um grande problema ambiental que não pode ser resolvido simplesmente por otimização e melhoramento do processo viscoso. Por este motivo, novos processos de obtenção de celulose regenerada foram desenvolvidos.

No início da década de 80, novos sistemas de produção de celulose regenerada tiveram suas pesquisas intensificadas, o processo Liocel. A fibra liocel é obtida pela dissolução da celulose em solução aquosa de *N*-metilformalina-*N*-óxido (NMMO), seguida por precipitação. No processo Liocel a dissolução é mais simples que no processo viscoso, pois acredita-se que ocorra uma dissolução direta, ou seja, sem ativação prévia ou derivatização da celulose. No processo Liocel, de 8-23% de fibras de celulose são dispersas em solução NMMO/H₂O, em seguida, esta suspensão é concentrada em temperatura mais elevada (60°C) e pressão de ar reduzida até a redução do teor de água (13,3% de água e P.F. 74°C). Após dissolução, a solução de celulose/NMMO/H₂O é coagulada em banho de precipitação e o solvente, NMMO, pode ser recuperado na água de precipitação e no processo de lavagem (FINK et al., 2001; ROSENAU et al., 2001).

A celulose pode também ser solubilizada em outros sistemas de solventes como nos complexos de cobre-amina: hidróxido de cupramônio e cuproetilenodiamina e em sistemas como o composto por *N,N*- dimetilacetamida e cloreto de lítio (DMAc/LiCl) (KLEMM et al., 2005). Estes sistemas atuam de forma similar, formam-se complexos entre os íons metálicos e os grupos hidroxilas da celulose, eliminando as ligações de hidrogênio entre as

cadeias do polímero, permitindo à dissolução da celulose.

Outros sistemas para dissolução da celulose vem sendo estudados com o objetivo de minimizar os custos e as agressões ambientais. Durante muito tempo soube-se que soluções alcalinas atuavam sobre a celulose. No final do século 19, John Mercer descobriu que as fibras de celulose intumescem em soluções aquosas de NaOH, o que se altera drasticamente as propriedades das fibras. Anos mais tarde, em 1939, Sobue mostrou que a celulose de origem natural pode ser dissolvida entre as concentrações de NaOH de 7 a 10% e a baixa temperatura ($-5^{\circ}\text{C}/1^{\circ}\text{C}$). Nos anos 80 e 90, com a ampliação dos estudos de dissolução da celulose em solução de NaOH, Kamida et al (1984) revelou que a dissolução da celulose depende do grau de quebra das ligações de hidrogênio intramoleculares O3-H...O5. O grau de polimerização (GP), a concentração e a cristalinidade da celulose também influenciam no processo de dissolução (EGAL, 2006).

A adição de aditivos inorgânicos na solução aquosa de NaOH pode potencializar a dissolução da celulose. Yang et al. (2011) relata que a adição de pequenas quantidades de ZnO na solução concentrada de NaOH pode aumentar a dissolução da celulose. Laszkiewicz (1998) verificou que 17,8% de celulose bacteriana, com um GP máximo de 400, é solubilizada em uma solução aquosa de 8,5% de NaOH em uma temperatura de -5°C , entretanto, a adição de 1% de ureia à solução de 8,5% de NaOH aumentou consideravelmente a solubilidade da celulose (48,6%), além de dissolver a celulose com um GP inferior a 560. Cai e Zhang (2006) relatam a rápida dissolução da celulose em solução de 7% de NaOH, 12% de ureia e 81% de água (em massa) em baixa temperatura (-12°C), sem derivatização da celulose. A influência da tioureia na dissolução da celulose em solução aquosa de NaOH também tem sido alvo de estudos (ZHANG et al., 2002). Almeida et al. (2010) descreve a dissolução de celulose de sisal em solução NaOH/tioureia/água nas proporções de 5/6/89% (em massa). Segundo Zhang et al. (2002) a solubilidade da celulose em tioureia é de 2 a 3 vezes superior que em ureia. Tanto a ureia como a tioureia são completamente eliminados durante o banho de coagulação e a lavagem da celulose regenerada (EGAL, 2006).

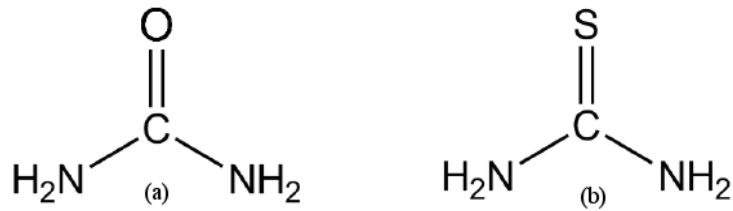


Figura 2.12 – Estrutura da ureia (a) e da tiourea (b)

Com base em análises de WAXD, FT-IR e ^{13}C NMR, Cai e Zhang. (2005) descrevem um processo esquemático para a dissolução da celulose em solução aquosa de NaOH/ureia em baixas temperaturas. Segundo os autores, quando a celulose sólida é imersa no solvente em baixas temperaturas, Figura 2.13(a), NaOH e ureia hidratados, e a água livre rodeiam as moléculas de celulose. As moléculas de água da ureia podem penetrar na celulose e destruir as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares da celulose em baixa temperatura, Figura 2.13(b). Nesta fase, os grupos -OH da celulose pode formar ligações de hidrogenio com as moléculas de água de hidratação da ureia, o que conduz a um intumescimento das fibras de celulose em solução alcalina. A Figura 2.13(c) mostra as cadeias de celulose rodeadas com as águas de hidratação e as águas livres como um revestimento, impedindo a auto-associação das cadeias de celulose que são dispersas na solução aquosa e solubilizadas. O mesmo mecanismo é proposto para o sistema NaOH/tiourea/água.

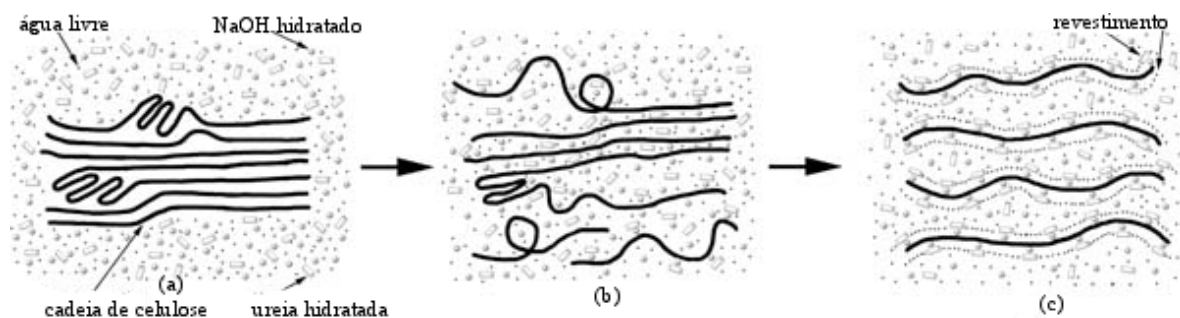


Figura 2.13 – Esquema de dissolução da celulose em solução NaOH/ureia/água e NaOH/tiourea/água em temperatura de -10°C . Feixes de celulose na solução (a), intumescimento da celulose (b) e solução de celulose (c). Adaptado de Cai e Zhang, 2005.

Conforme mencionado anteriormente, a dissolução da celulose em solução alcalina altera a estrutura cristalina da celulose I para a celulose II, uma vez que esta é mais estável que a celulose I, portanto, o processo de dissolução é termodinamicamente favorável. Este processo também é favorecido por temperatura mais baixa por tratar-se de um processo de dissolução global exotérmico.

A produção de derivados celulósicos como o acetato de celulose e a metilcelulose é outra alternativa para ampliar as aplicações da celulose, pois estes apresentam um aumento na solubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos mais comuns e podem ser obtidos a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar (MEIRELES, et al., 2006).

2.2 Alumínio

O alumínio é o metal mais novo usado em escala industrial, mesmo já sendo utilizado há milênios, sua produção comercial começou há cerca de 150 anos. Sua produção atual supera a soma de todos os outros metais não ferrosos, o que mostra a importância do alumínio para a nossa sociedade (ABAL, 2011).

O alumínio não ocorre na forma elementar na natureza, devido à alta afinidade pelo oxigênio, ele é encontrado como íon Al^{3+} , na forma combinada, em rochas e minerais. Embora constitua apenas cerca de 1% da massa da Terra, é o primeiro metal e o terceiro elemento químico mais abundante da crosta terrestre. O minério de importância industrial para obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio é a bauxita, que contém de 35% a 55% de óxido de alumínio. O Brasil tem a terceira maior reserva do minério no mundo, localizada na região amazônica, perdendo apenas para Austrália e Guiné, sendo também um dos maiores produtores do minério, ocupando lugar de destaque no cenário mundial (CONSTANTINO et al., 2002).

O alumínio metálico tem propriedades físico-químicas de interesse particular, como baixa densidade, maleabilidade, ductilidade, condutividade elétrica e boa resistência química à corrosão (GOURIER-FRÉRY; FRÉRY, 2004). Possui caráter anfótero, sendo capaz de reagir com soluções aquosas diluídas de ácidos e bases fortes (LEE, 2000).

2.2.1. Óxido de alumínio

O óxido de alumínio é um dos materiais cerâmicos mais importantes. Apresenta alta resistência elétrica e por isso tem sido extensivamente aplicado como isolante elétrico. Além da estabilidade térmica e química esses materiais apresentam uma elevada transparência. Essas características proporcionam a aplicação do óxido de alumínio anidro em dispositivos ópticos, coberturas protetoras antioxidantes, membranas, catalisadores ou suportes catalíticos (MACÊDO; OSAWA; BERTRAN, 2004).

O óxido de alumínio hidratado pode apresentar diversos arranjos cristalinos, além da sua fase amorfa e diferentes graus de hidratação. As condições nas quais a precipitação do óxido de alumínio hidratado ocorre é de grande importância na determinação da estrutura a ser formada.

O óxido de alumínio hidratado é insolúvel em água, mesmo a quente, por outro lado, devido ao seu caráter anfótero, é bastante solúvel em solução aquosa de ácidos e de hidróxidos alcalinos, formando também complexos estáveis (quelatos) com alguns ácidos orgânicos como o cítrico, oxálico e tartárico.

Uma das grandes aplicações do óxido de alumínio hidratado é como retardante de chamas, sendo entre os óxidos metálicos, o mais utilizado e seu consumo correspondendo a 50% do volume total dos retardantes de chama consumidos no mundo (CANAUD; VISCONDE; NUNES, 2004). O $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ decompõe-se endotermicamente liberando vapores de água que diluem os gases combustíveis na chama. Outro aspecto que contribui para o efeito antichama deste aditivo é a formação de Al_2O_3 como uma camada protetora na superfície do produto, reduzindo a difusão de oxigênio para o meio reativo e dificultando a troca de calor. A liberação das moléculas de água atuam também durante o processo de combustão como agente supressor de fumaça (SIQUEIRA et al., 2001; HULL; WITKOWSKI; HOLLINGBERY, 2011).

As principais vantagens da utilização do óxido de alumínio hidratado são baixo custo e baixa toxidez, decorrentes da não liberação de gases tóxicos ou substâncias corrosivas durante a queima, agindo simultaneamente como retardante de chama e supressor de fumaça (DA SILVA, 2006; HULL et al., 2011).

2.3. Híbridos orgânico-inorgânicos

A combinação de propriedades de substâncias orgânica e inorgânicas no processamento de novos materiais é um antigo desafio. As pesquisas vem desenvolvendo materiais avançados e inovadores a partir da combinação de macromoléculas orgânicas e compostos inorgânicos, os então chamados híbridos orgânico-inorgânicos.

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação de substâncias orgânicas e inorgânicas que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferentes das apresentadas pelos precursores (JOSÉ; ALMEIDA PRADO, 2005). Assim, os híbridos orgânico-inorgânicos representam uma interface natural entre dois mundos da química (orgânica e inorgânica), onde cada uma delas contribui significativamente para o campo da Ciência dos Materiais (BARUD, 2010).

Considerando o desenvolvimento tecnológico dos anos 50, os primeiros representantes dos híbridos orgânico-inorgânicos são certamente provenientes das indústrias de polímeros e tintas, com a dispersão de pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas, como solventes, surfactantes e polímeros. Entretanto, o mais antigo dos híbridos orgânico-inorgânicos remota do século VIII. Antigos afrescos Maias caracterizados por uma cor azul brilhante, conhecida como azul Maia, foram preservados por mais de 12 séculos em um ambiente extremamente degradante. O azul Maia é um pigmento resistente a biodegradação e estável quando exposto a ácidos, bases e solventes orgânicos. O material é um híbrido orgânico-inorgânico de classe I em que moléculas de índigo azul natural se encontram encapsuladas nos canais de um mineral de argila conhecido por palygorskite. É um material sintético que combina a cor do pigmento orgânico e a resistência do hospedeiro inorgânico, é um material sinérgico com propriedades e desempenho muito além dos de uma simples mistura dos seus componentes (SANCHEZ et al., 2005).

O conceito moderno de materiais híbridos orgânico-inorgânicos emergiu apenas nos últimos 20 anos, com o crescimento nas pesquisas para a obtenção de materiais com propriedades diferenciadas, associado ao desenvolvimento de compósitos e materiais moleculares onde os componentes orgânicos e inorgânicos interagem em nível molecular (JOSÉ; ALMEIDA PRADO, 2005).

Os termos híbridos e compósitos apresentam-se com uma certa confusão na literatura devido ao mesmo significado linguístico, uma mistura de componentes

diferentes. A maioria dos autores distingue híbridos de compósitos com relação à natureza das interações entre as fases orgânica e inorgânica. Judeinstein e Sanchez (1996) definem esses materiais como bifásicos, onde a dispersão de uma fase na outra ocorre de maneira uniforme, com tamanhos de fases variando da escala micrométrica à nanométrica.

Os compósitos são definidos como materiais constituídos pela dispersão de um dos componentes (carga ou reforço) na matriz do outro (fase contínua de maior fração volumétrica da mistura) (CALLISTER, 2006). A fase dispersa pode apresentar uma variedade de dimensões, inclusive na escala macroscópica. Nestes sistemas, as interfaces entre as fases são bem definidas.

A grande diferença entre híbridos e compósitos está relacionada à processabilidade desses materiais. Os materiais híbridos são geralmente obtidos a partir de soluções homogêneas constituídas de componentes orgânicos, oligômeros ou polímeros reativos, juntamente com um componente inorgânico. A fase inorgânica é gerada *in situ*, e geralmente permite o controle da morfologia resultando em materiais homogêneos e transparentes. A uniformidade em termos moleculares pode ser obtida quando as interações envolvidas entre os componentes forem suficientemente fortes. Os compósitos são geralmente obtidos apenas por mistura física dos componentes orgânicos e inorgânicos e os materiais resultantes são usualmente heterogêneos (SILVA et al, 2005).

As propriedades mecânicas, coesivas, adesivas, elétricas, óticas, fotoquímicas, catalíticas e magnéticas dos materiais híbridos não refletem a mera soma das características de seus componentes, mas sim mostram os efeitos de sinergia resultantes de interações entre as duas fases. Em geral, as características mais importantes de cada fase são preservadas ou mesmo melhoradas, enquanto novas propriedades são geradas pelos efeitos de sinergia (SANCHEZ et al., 2005). A morfologia, a estrutura molecular e as propriedades dos materiais híbridos são, portanto, ditadas pela combinação da escolha adequada dos componentes orgânicos e inorgânicos com as condições apropriadas para seu processamento conjunto.

Considerando a grande variedade de espécies inorgânica e orgânica, as possíveis combinações para a produção de híbridos são ilimitadas, podendo-se destacar os materiais híbridos formados entre polímeros orgânicos e óxidos metálicos. A Tabela 2.4 apresenta algumas diferenças entre as propriedades de polímeros orgânicos e óxidos metálicos.

Os polímeros e óxidos metálicos tem características distintas, o que pode ser explicado pela diferença na natureza das ligações químicas. A combinação destes dois tipos de materiais tem levado ao desenvolvimento de materiais híbridos com propriedades

superiores as apresentadas por seus componentes individuais (MENEZES, 2007).

A funcionalidade, composição e dimensão das macromoléculas poliméricas permitem projetar propriedades específicas no material híbrido resultante, o que abre novas possibilidades de aplicações potenciais para o híbrido. Maior flexibilidade pode ser adquirida pela incorporação do material polimérico na matriz inorgânica. Novas propriedades eletrônicas, como condutividade, propriedade redox etc, podem ser obtidas pela introdução de polímeros condutores. E ainda, a incorporação de tintas orgânicas ou polímeros π -conjugados em redes inorgânicas permite alterar as propriedades óticas, tanto linear como não-linear (LIVAGE; GANGULLI, 2001).

Tabela 2.4 – Comparação das propriedades de materiais orgânicos e inorgânicos

Propriedade	Polímeros orgânicos	Inorgânicos
Natureza da ligação	Covalente [C-C] (forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio)	Iônica [M-O]
Tg (transição vítrea)	Baixa (-100 a 200 °C)	Altas (>200 °C)
Estabilidade Térmica	Baixa (<300 °C)	Altas (>> 100 °C)
Densidade	0,9 a 1,2	2,0 a 4,0
Índice de refração	1,2 a 1,5	1,4 a 2,7
Propriedades Mecânicas	Elasticidade, plasticidade (dependendo da Tg)	Duros, resistentes, frágeis
Permeabilidade/ Hidrofobicidade	Hidrofílico, hidrofóbico, \pm permeável a gases	Baixa permeabilidade a gases
Propriedades elétricas	Isolante a condutores	Isolante a semicondutores
Processabilidade	Altamente moldáveis por fusão, extrusão; facilmente usinados, obtenção de filmes por “casting”, controle da viscosidade	Baixa para os pós, necessitam ser misturados com outros polímeros ou dispersos em soluções Elevada para materiais obtidos via sol-gel (similar aos polímeros orgânicos)

(BARUD, 2010)

2.3.1. Classificação dos híbridos orgânico-inorgânicos

Os materiais híbridos podem ser classificados partindo-se de diversos critérios

baseados em seu campo de atuação ou em sua natureza química. (GOMEZ-ROMERO, 2001).

Judeinstein e Sanchez (1996) propuseram a primeira classificação baseada na natureza da ligação química entre os diferentes componentes: híbridos Classe I e híbridos Classe II. Nos híbridos Classe I componentes orgânicos e inorgânicos estão homogeneamente dispersos, existindo apenas ligações fracas entre eles. As fases orgânica e inorgânica interagem por ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas, forças de Van der Waals e interações dipolo-dipolo. O híbrido Classe I é representado pela Figura 2.5.

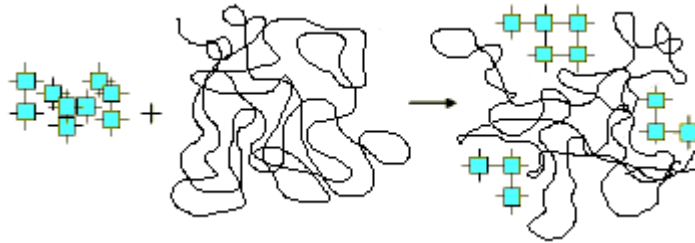


Figura 2.14 – Esquema representativo dos híbridos de Classe I (quadrados azuis núcleos de uma fase inorgânica e linha contínua fase orgânica). Adaptado de ARRUDA (2009)

Nos materiais híbridos Classe II por outro lado, as partes orgânica e inorgânica estão fortemente ligadas através de ligações covalentes e iônico-covalentes, sendo representado pela Figura 2.6.

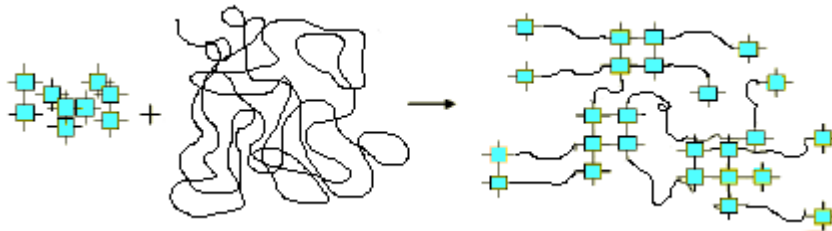


Figura 2.15 – Esquema representativo dos híbridos de Classe II. Adaptado de ARRUDA (2009)

José e Almeida Prado (2005) propuseram outra classificação, os híbridos Classe III,

sendo estes híbridos uma combinação dos dois tipos de interação descritas nas Classes I e II.

2.4. Membranas híbridas

As aplicações das membranas estão correlacionadas com suas propriedades físicas como permeabilidade e espessura. De uma forma geral são muito utilizadas em processos de separação como, por exemplo, osmose inversa, hemodiálise e liberação controlada de drogas (MEIRELES, 2007).

Atualmente, muitos dos materiais aplicados na produção de membrana são inadequados à plena exploração das novas exigências do mercado, como por exemplo nas separações de gases e vapores. Em particular, há uma necessidade de materiais com boa capacidade de desempenho em elevadas temperaturas e pressões. Outros materiais para aplicação em membranas necessitam de estabilidade química em uma grande variedade de ambientes de processos, além da estabilidade a longo prazo e de bom desempenho. Materiais altamente seletivos e permeável também são necessários se as membranas forem aplicadas em tecnologias de separação tradicionais. Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem potencialmente cumprir tais requisitos combinando a versatilidade do processamento de polímeros com as características de separação das peneiras moleculares inorgânicas (CORNELIUS; MARAND, 2002).

Levando-se em conta os vários requisitos para o desenvolvimento de membranas de materiais avançados, uma categoria interessante seriam aquelas que combinam algumas das propriedades básicas das membranas orgânicas com as das inorgânicas. Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos apresentam vantagens específicas para a preparação de membranas artificiais, combinam elevada seletividade e fluxo, boa resistência térmica e química, assim como a capacidade de formação de película (GUIZARD et al., 2001).

Assim como nos materiais híbridos, as membranas híbridas também podem ser classificadas em três categorias de acordo com o tipo de interação existente entre as fases orgânica e inorgânica. Guizard et al. (2001) classificam-as em:

Membranas híbridas Classe I – Apresentam interações como forças de van der Waals ou ligações de hidrogênio. As aplicações destas membranas em processos de separação de gases e vapores tem sido investigado por diversos autores. Esferas de sílica

microporosas, mica, vermiculite, assim como cristais de zeólita são adicionados à matrizes poliméricas, visando aumentar a permeabilidade seletiva da membrana devido a contribuição do material no crivo molecular do polímero.

Membranas híbridas Classe II – Apresentam ligações covalentes entre as partes resultando em um material homogêneo em nível molecular. Na década de 80, membranas de heteropolisiloxanos foram aplicadas para transporte seletivo ou como parte ativa de sensores químicos. As aplicações recentes estão associadas a células de combustível.

Membranas híbridas Classe III – São membranas cerâmicas modificadas organicamente. Geralmente estas membranas são modificadas utilizando técnicas de polimerização em plasma ou de agentes de acoplamento capazes de reagir com os grupos hidroxila presentes na superfície do óxido cerâmico. Estas modificações alteram a permeabilidade, a seletividade e o balanço hidrofílico-hidrofóbico da membrana.

3 OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

- Preparação e caracterização de híbridos gerados pela combinação entre a celulose do bagaço de cana-de-açúcar e o óxido de alumínio hidratado e sua aplicação em membranas.

3.2. Objetivos específicos

- Preparação e caracterização físico-química do óxido de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e das fibras de celulose do bagaço de cana-de-açúcar;
- Preparação e caracterização físico-química dos híbridos orgânico-inorgânicos $(100-x)\text{Cel}/(x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com $x = 5, 10, 15, \text{ e } 20$ e estudo da melhor proporção;
- Preparação e caracterização físico-química de membranas de celulose do bagaço de cana-de-açúcar e do híbrido $\text{Cel}/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Reagentes

- Polpa do bagaço de cana-de-açúcar – LOQ/EEL-USP
- Ácido acético glacial – Merck P.A.
- Clorito de sódio – Aldrich P.A.
- Hidróxido de sódio – Ecibra P.A.
- Ácido nítrico 65% – Synth P.A.
- Hidróxido de amônio – Synth P.A.
- Alumínio metálico 99% – P. D. Indústria e Comércio Ltda
- Ácido clorídrico 36,5 % – Synth P.A.
- Nitrato de prata – Cromoline P.A.
- Etanol – Synth P.A.
- Uréia – Synth P.A.
- Tiouréia – Synth P.A.

4.1.2. Soluções

- Solução de HCl (1:3): Diluiu-se 25 mL de HCl em 75 mL de água deionizada em um balão volumétrico de 100 mL.
- Solução de NH_4OH (1:3): Diluiu-se 25 mL de NH_4OH em 75 mL de água deionizada em um balão volumétrico de 100 mL.
- Solução de NaOH $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$: Dissolveu-se 60,0 gramas de hidróxido de sódio em um balão volumétrico de 1 L, completando o volume com água

deionizada.

- Solução de AgNO_3 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$: Dissolveu-se $0,85\text{g}$ de AgNO_3 em balão volumétrico de 100 mL , completando o volume com água deionizada.

4.1.3. Equipamentos

Os equipamentos listados a seguir encontram-se disponíveis no Laboratório de Novos Materiais do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena (LOQ/EEL-USP):

- Agitador magnético com aquecimento Ika, modelo Ret Basic
- Balança analítica Chyo Balance Corporation, modelo JK-200
- Medidor de pH Alphalab, modelo PA 200.
- Chapa de aquecimento Pachame, modelo 038
- Estufa elétrica Fanen, modelo 315-SE
- Termobalança Shimadzu modelo TGA-50
- DSC Seiko Instruments modelo Exstar 6000
- Calorímetro de combustão IKA modelo C-200

O equipamento listado a seguir encontra-se disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (LOM/EEL-USP):

- Espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21
- Difractômetro de raios X PANalytical modelo Empyrean
- Microscópio eletrônico de varredura Hitachi modelo TM 3000 acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva Swift modelo ED 3000.

4.2. Preparação do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

O óxido de alumínio hidratado foi preparado pelo método da precipitação convencional a partir da dissolução de $0,45 \text{ g}$ de alumínio metálico em $16,8 \text{ mL}$ de solução

de HCl (1:3) em um béquer de 50 mL. Após a solubilização de todo o material, adicionou-se uma solução de NH_4OH (1:3) lentamente por uma bureta, sob agitação até $\text{pH} = 8$ para a precipitação do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A solução resultante foi aquecida e mantida à 100°C por 5 minutos. A seguir, filtrou-se a vácuo, e o precipitado foi lavado com várias porções de água deionizada até ausência de íons cloreto no líquido filtrado, realizando o teste com solução de AgNO_3 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$). O sólido resultante foi seco em estufa a 50°C até massa constante. O mesmo procedimento foi efetuado com o $\text{pH} = 9$ e $\text{pH} = 10$ com o objetivo de avaliar o melhor pH para a precipitação do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em função do maior rendimento. A Figura 4.1 apresenta o fluxograma da preparação $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

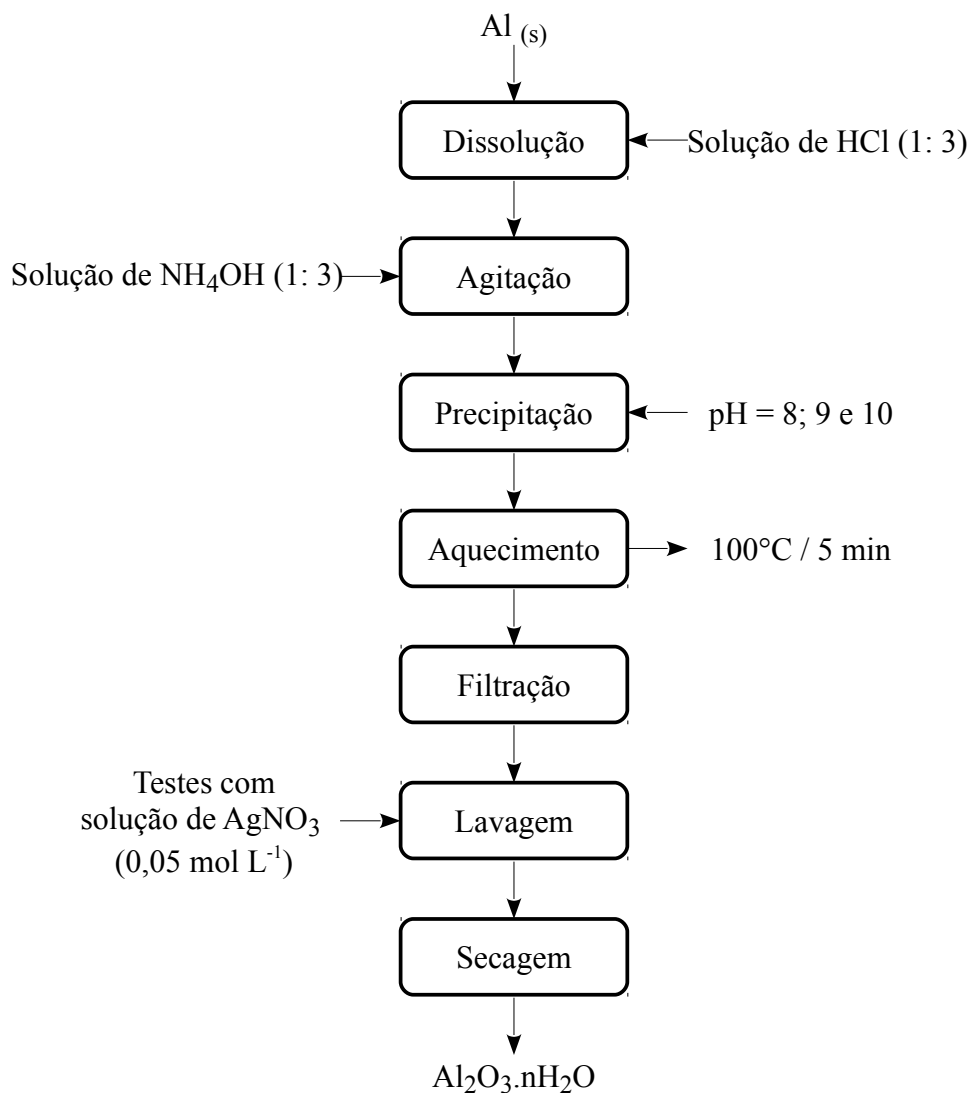


Figura 4.1 – Fluxograma da preparação do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pelo método da precipitação convencional (PC)

4.3. Preparação da celulose

4.3.1. Preparação da polpa bruta

A preparação da polpa bruta foi realizada no LOQ/EEL/USP. O bagaço de cana-de-açúcar *in natura* foi pré-tratado com uma solução de H₂SO₄ 10% (100mg H₂SO₄ /1g de bagaço) em escala piloto, em um reator de ferro revestido com aço inoxidável com capacidade de 350 L (120°C, 10 min) obtendo-se celulose e lignina livre de hemicelulose. A celulignina obtida foi deslignificada no reator de 350 L com 150 L de água destilada, 10kg de bagaço pré-tratado e 30 L de solução contendo 3 kg de NaOH dissolvido. A reação foi mantida a 100°C por 1 h sob agitação de 100 rpm, obtendo-se concentração final de NaOH 1,5% (m/v) e a razão de sólido/líquido de 1:20 (m/v), obtendo-se assim a polpa bruta.

4.3.2. Processo de tratamento da polpa bruta

Neste trabalho realizou-se dois diferentes processos de tratamento do bagaço de cana-de-açúcar sendo um deles com clorito de sódio e o outro utilizando os ácidos acético e nítrico, ambos com o objetivo de remover a lignina residual contida na polpa bruta proporcionando o isolamento da celulose.

4.3.2.1. Tratamento da polpa bruta com clorito de sódio

O tratamento da polpa bruta empregando-se clorito de sódio foi feito por meio de uma adaptação do método utilizado por Browning (1963). Pesou-se 50 g de polpa bruta e transferiu-se para um erlenmeyer de 500 mL. Adicionou-se 320 mL de água destilada, 1mL de ácido acético glacial e 3g de clorito de sódio ao erlenmeyer, tampando-o com outro

erlenmeyer invertido sobre o frasco. Efetuou-se a reação em banho maria à temperatura de 70-80°C por 1h com agitação constante. Em seguida adicionou-se novamente 1mL de ácido acético glacial e 3g de clorito de sódio, prosseguindo a reação por mais 1h. Depois o erlenmeyer foi resfriado até atingir temperatura ambiente. O conteúdo foi filtrado em funil de Büchner à vácuo e lavado com água deionizada. Posteriormente a celulose foi transferida para um béquer de 500mL, onde foi adicionado 100mL de NaOH 1,5 mol.L⁻¹ e 100mL de água deionizada. Em seguida o béquer foi colocado em uma placa de aquecimento, onde a água foi aquecida a 40-50°C sob agitação por 30 minutos. O conteúdo foi novamente filtrado em funil de Büchner à vácuo e lavado com água deionizada. A polpa tratada foi levada à estufa a temperatura de 50°C até massa constante. Após a secagem, a celulose tratada foi macerada e peneirada em MESH 20 para uniformizar as dimensões do material. A celulose obtida por este tratamento será identificada ao longo deste trabalho como celulose A.

4.3.2.2. Tratamento da polpa bruta com ácidos acético e nítrico

O tratamento da polpa bruta empregando-se os ácidos acético e nítrico foi feito por meio de uma adaptação do método utilizado por Brendel et. al (2000). Pesou-se 10 g de polpa bruta e transferiu-se para um erlenmeyer de 500 mL. Adicionou-se 200 mL de solução de ácido acético 80% (m/m) e 20 mL de solução de ácido nítrico 70% (m/m), em uma proporção 10:1, tampando-o com outro erlenmeyer invertido sobre o frasco. Efetuou-se a reação em banho de glicerina à temperatura de 120°C por 20 minutos com agitação constante. Depois o erlenmeyer foi resfriado até atingir temperatura ambiente. O conteúdo foi filtrado em funil de Büchner à vácuo e lavado com água deionizada, finalizou-se a lavagem com etanol. Posteriormente a celulose foi transferida para um béquer de 500 mL, onde foi adicionado 40 mL de NaOH 1,5 mol.L⁻¹ e 40 mL de água deionizada. Em seguida o béquer foi colocado em uma placa de aquecimento, onde a água foi aquecida a 40-50 °C sob agitação por 30 minutos. O conteúdo foi novamente filtrado em funil de Büchner à vácuo e lavado com água deionizada. A polpa tratada foi levada à estufa a temperatura de 50 °C até massa constante. Após a secagem, a celulose tratada foi macerada e peneirada em MESH 20 para uniformizar as dimensões do material. A celulose obtida por este tratamento será identificada ao longo deste trabalho como celulose B.

4.4. Preparação dos híbridos

Os híbridos foram preparados pelo método da precipitação convencional (PC), usando como material de partida o alumínio metálico. Dissolveu-se o alumínio metálico na solução de HCl (1:3) em um béquer de 500 mL. Após a solubilização de todo o material, adicionou-se 5 g de celulose (intumescida em água deionizada durante 1h). Para a obtenção do híbrido adicionou-se uma solução de NH_4OH (1:3) lentamente por uma bureta, sob agitação até $\text{pH} = 9$. A solução resultante foi aquecida e mantida à 100°C por 5 minutos. A seguir, filtrou-se a vácuo, e o precipitado foi lavado com várias porções de água deionizada até ausência de íons cloreto no líquido filtrado, realizando o teste com solução de AgNO_3 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$). O híbrido resultante foi seco em estufa a 50°C até massa constante. Após a secagem, o híbrido foi macerado e peneirado em MESH 20 para uniformizar as dimensões do material. Repetiu-se o mesmo procedimento variando a massa nas seguintes proporções: 95Cel/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 90Cel/10 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 85Cel/15 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 80Cel/20 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A Figura 4.2 apresenta o fluxograma da preparação dos híbridos.

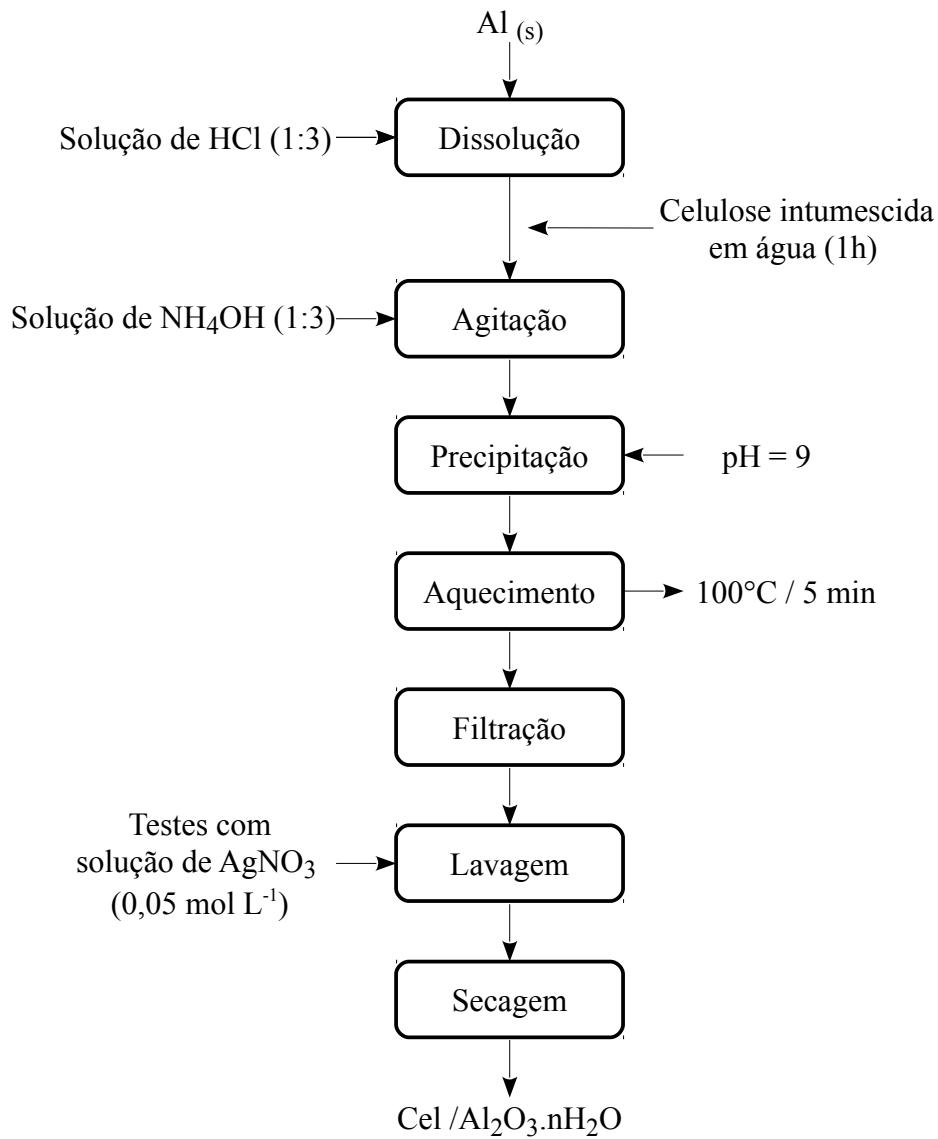


Figura 4.2 – Fluxograma da preparação dos híbridos Cel/Al₂O₃.nH₂O pelo método da precipitação convencional (PC)

Os híbridos preparados com as celuloses A e B serão identificados ao longo deste trabalho por CelA/Al₂O₃.nH₂O e CelB/Al₂O₃.nH₂O, respectivamente.

4.5. Preparação das membranas

4.5.1. Preparação das membranas de celulose e dos híbridos em solução NaOH/ureia

As membranas de celulosas A e B foram preparadas por meio de uma adaptação do método proposto por Li et al.(2012). Adicionou-se 0,6 g de celulose à 15 g de solução de NaOH/ureia/H₂O (7/12/81% em massa) à temperatura ambiente. A solução foi vigorosamente agitada por 1 h. O sistema foi deixado em repouso por 24 h a uma temperatura de -12°C. A solução foi descongelada a temperatura ambiente sendo posteriormente depositada em uma placa de vidro com o auxílio de uma faca de espessura de 300 µm. Após 1 h a solução foi colocada em um banho de imersão de água deionizada à temperatura ambiente por 1 min. A membrana resultante foi lavada com água deionizada até pH 7 e seca à temperatura ambiente. Repetiu-se o mesmo procedimento para os híbridos 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O e 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O.

4.5.2. Preparação das membranas de celulose e dos híbridos em solução NaOH/tiourea

As membranas de celulosas A e B foram preparadas por meio de uma adaptação do método proposto por Ruan et al.(2004). Adicionou-se 0,6 g de celulose à 15 g de de solução de NaOH/tiourea/H₂O (6/5/89% em massa) à temperatura ambiente. O procedimento seguido é o mesmo que o descrito para o preparo das membranas do item anterior. Repetiu-se o mesmo procedimento para os híbridos 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O e 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O.

4.6. Caracterização dos materiais

4.6.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) fundamenta-se na absorção de radiação infravermelha por moléculas de um determinado material. Trata-se de uma ferramenta importante para a investigação de grupos funcionais, elucidação estrutural e identificação de um dado material, que pode ser orgânico ou inorgânico. Isto é possível porque os átomos que formam a molécula interagem entre si proporcionando vibrações intramoleculares, que variam de acordo com a estrutura, composição e os diferentes modos de vibração.

O óxido de alumínio hidratado, as celuloses A e B foram analisados na região do infravermelho por um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21. As amostras foram trituradas e diluídas em pastilhas de KBr. Todos os espectros foram obtidos na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

4.6.2. Difração de raios X - DRX

A difração de raios X (DRX) é a técnica mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em uma amostra. Isto é possível porque na maior parte dos materiais sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração.

O óxido de alumínio hidratado, as celuloses A e B e os híbridos foram caracterizados em um difratômetro de raios X da marca PANalytical modelo Empyrean, com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura de 0,02 (2 θ /15s) para valores de 2 θ entre 10 e 70°. Para as análises das membranas os valores de 2 θ variaram entre 7 e 70°.

4.6.3. Termogravimetria – TG

A termogravimetria (TG) corresponde a uma técnica onde a variação da massa de uma amostra é determinada em função da temperatura (modo dinâmico) ou tempo (modo isotérmico), enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada. Esta técnica permite compreender as alterações que o aquecimento pode provocar na massa do material em análise. A TG é comumente empregada para avaliar as reações que podem ocorrer no material assim como estabelecer uma faixa de temperatura para reações como decomposição, desidratação e/ou oxidação, dentre outras.

O óxido de alumínio hidratado, as celulosas A e B, os híbridos e as membranas foram caracterizados por termogravimetria (TG/DTG) por uma termobalança da marca Shimadzu modelo TGA-50. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio e ar sintético com vazão de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$. O intervalo de temperatura de estudo foi da temperatura ambiente até 900°C .

Técnicas termogravimétricas também podem ser utilizadas na determinação de parâmetros cinéticos. O método proposto por Ozawa (1965) foi utilizado para calcular os parâmetros cinéticos (fator pré-exponencial, energia de ativação e ordem de reação) da degradação térmica das celulosas e dos híbridos a partir de dados termogravimétricos dinâmicos e do software “TGA Kinetic Analysis Program” acoplado à termobalança.

Para a realização da análise cinética das celulosas e dos híbridos foram utilizadas três curvas termogravimétricas de cada amostra em diferentes taxas de aquecimento (10 , 15 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$) em atmosfera de nitrogênio. Em todas as amostras o intervalo de temperatura utilizado foi de 250 - 400°C e o de fração mássica de 80 - 40% , referentes a primeira etapa de degradação orgânica.

4.6.4. Calorimetria exploratória diferencial – DSC

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é um método analítico termodiferencial no qual a ordenada, em qualquer tempo ou temperatura, é proporcional ao fluxo diferencial de calor entre a amostra e a referência. A referência é um material inerte (normalmente se usa um cadinho vazio). As diferenças de temperatura observadas nas

curvas de calorimetria indicam transformações ocorridas nas amostras, possibilitando medida direta da energia envolvida no processo e a temperatura na qual ocorreu a transição, pois a taxa de aquecimento se mantém constante pela referência. O desvio da linha de base é função da composição e estrutura do material e representa absorção ou liberação de calor, ou seja, reação endo ou exotérmica, respectivamente.

O óxido de alumínio hidratado, as celuloses A e B, os híbridos e as membranas foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) usando um equipamento da marca Seiko Instruments modelo Exstar 6000. As análises foram realizadas com o cadinho de alumínio selado com um pequeno furo na tampa sob atmosfera de nitrogênio e de ar sintético com vazão de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, até 500°C.

4.6.5. Calorimetria de combustão

A calorimetria de combustão é uma técnica que consiste na queima de substâncias em um sistema isolado cujo vaso reacional contém oxigênio sob pressão, proporcionando uma combustão rápida, completa e com produtos bem definidos, onde a variação de temperatura provocada irá corresponder, de forma inequívoca, à energia envolvida na queima do composto.

O calor de combustão das celuloses e dos híbridos foram determinados utilizando um calorímetro de combustão da marca IKA modelo C200, com oxigênio 99,7% pressurizado a 30 bar. Para todas as amostras foram feitas triplicata utilizando-se 0,200g de amostra.

4.6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a técnica de caracterização microestrutural mais versátil atualmente disponível. A interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou o microvolume a ser analisado gera uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedades da amostra, tais como composição,

superfície topográfica, cristalografia, etc.

As imagens referentes ao óxido de alumínio hidratado, as celulosas A e B, os híbridos e as membranas foram obtidas em um MEV da marca Hitachi modelo TM 3000 acoplado ao um EDS Swift modelo ED 3000. As amostras foram fixadas em um porta amostra com fita de carbono autocolante de dupla face. A superfície dos materiais foi analisada utilizando o detector de elétrons secundários.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Preparação e caracterização do óxido de alumínio hidratado

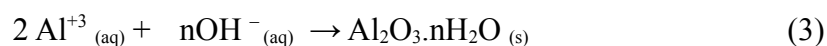
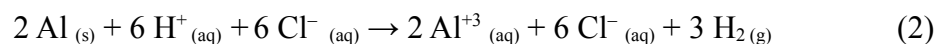
A preparação do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi realizada nos pHs 8; 9 e 10 para avaliar o rendimento e estabelecer o melhor pH para a síntese dos híbridos. Os rendimentos obtidos em cada pH são apresentados na Tabela 5.1 e foram calculados considerando o óxido de alumínio com 3 moléculas de água de hidratação.

Tabela 5.1 – Rendimentos obtidos na síntese do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em pHs 8; 9 e 10

pH	Rendimento (%)
8	65,01
9	81,87
10	69,90

Em função do maior rendimento, o pH 9 foi o escolhido para a preparação dos híbridos Cel/ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Para a preparação do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tem-se as seguintes equações químicas:



Durante a preparação do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o controle do pH é importante, pois a adição de excesso de íons OH^- promove a dissolução do precipitado devido a formação de íons tetrahidroxialuminato, solúveis em água:



5.1.1. Difração de raios X – DRX

O difratograma de raios X do óxido de alumínio hidratado preparado pelo método da precipitação convencional, Figura 5.1, indica a presença de pseudoboemita. O óxido de alumínio hidratado sintético é denominado pseudoboemita, forma mal cristalizada da boemita e obtida pelo envelhecimento do óxido hidratado amorfo em água. A pseudoboemita apresenta as reflexões nas mesmas posições da boemita, entretanto essas reflexões são menos intensas e as curvas alargadas (SANTOS et al., 2009).

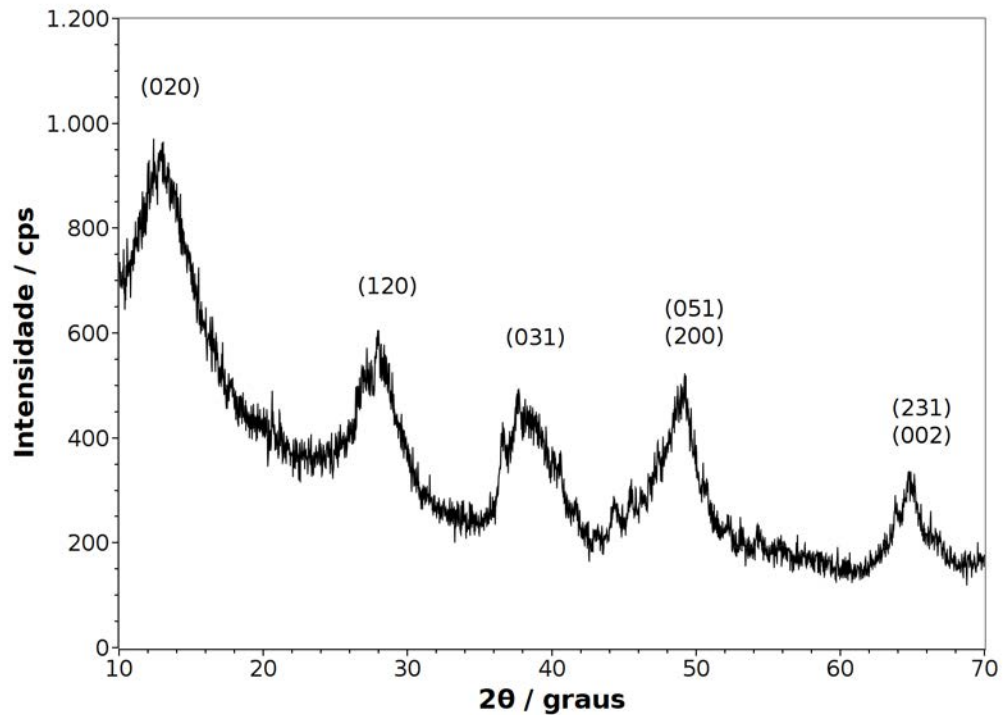


Figura 5.1 – Difratograma de raios X do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

5.1.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A Figura 5.2 mostra o espectro de absorção no infravermelho do óxido de alumínio hidratado. O espectro apresenta uma banda larga com picos de absorção em 3450 e 3090

cm^{-1} que são atribuídos às vibrações de estiramento dos grupos OH, presentes em água adsorvida e água coordenada. Esta banda larga que contém esses picos é constituída pela combinação de diferentes modos de estiramento dos grupos OH localizados em ambientes distintos. A presença de moléculas de água adsorvida é também evidenciada pela banda localizada em 1650 cm^{-1} referente a deformação angular de grupos OH. Observa-se uma banda de absorção centrada em 1074 cm^{-1} e um ombro em 1163 cm^{-1} que são características dos modos de vibração por deformação angular simétrica e assimétrica dos grupos Al-O-H, respectivamente. A combinação de bandas em 2092 e 1977 cm^{-1} seriam decorrentes das vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo AlO-H da boemita. O espectro analisado apresenta uma banda larga nesta região, centrada em 2100 cm^{-1} , que pode estar relacionada a estes movimentos vibracionais. O íon alumínio em óxidos possui diferentes tipos de coordenações com o oxigênio. Se a coordenação é octaédrica (AlO_6), os modos de vibrações por estiramento e deformação angular são observados nas regiões $500 - 750 \text{ cm}^{-1}$ e $330 - 450 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, se a coordenação é tetraédrica (AlO_4) as vibrações por estiramento ocorrem em $750 - 850 \text{ cm}^{-1}$ e as vibrações por deformação angular em $250 - 320 \text{ cm}^{-1}$. No espectro do óxido de alumínio hidratado, a presença de AlO_6 é observada através dos pequenos picos em 742 e 630 cm^{-1} , correspondentes às vibrações por estiramento e em 480 cm^{-1} relativo à vibração por deformação angular. O pico em 893 cm^{-1} refere-se a vibração por estiramento do grupo AlO_4 (PRIYA et al., 1997).

As atribuições vibracionais para o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ são apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Frequências vibracionais das bandas de absorção na região do infravermelho do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3450 e 3090	v OH
2100	v AlO-H
1650	$\delta \text{ H}_2\text{O}$
1400	v NH
1163	$\delta_{\text{as}} \text{ Al-O-H}$
1074	$\delta_{\text{s}} \text{ Al-O-H}$
893	v Al-O
742 e 630	v Al-O
480	$\delta \text{ Al-O}$

(PRIYA et al., 1997; COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990)

A banda em 1400 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento N-H de íons NH_4^+ (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990) possivelmente adsorvidos no óxido de alumínio hidratado durante o processo de precipitação.

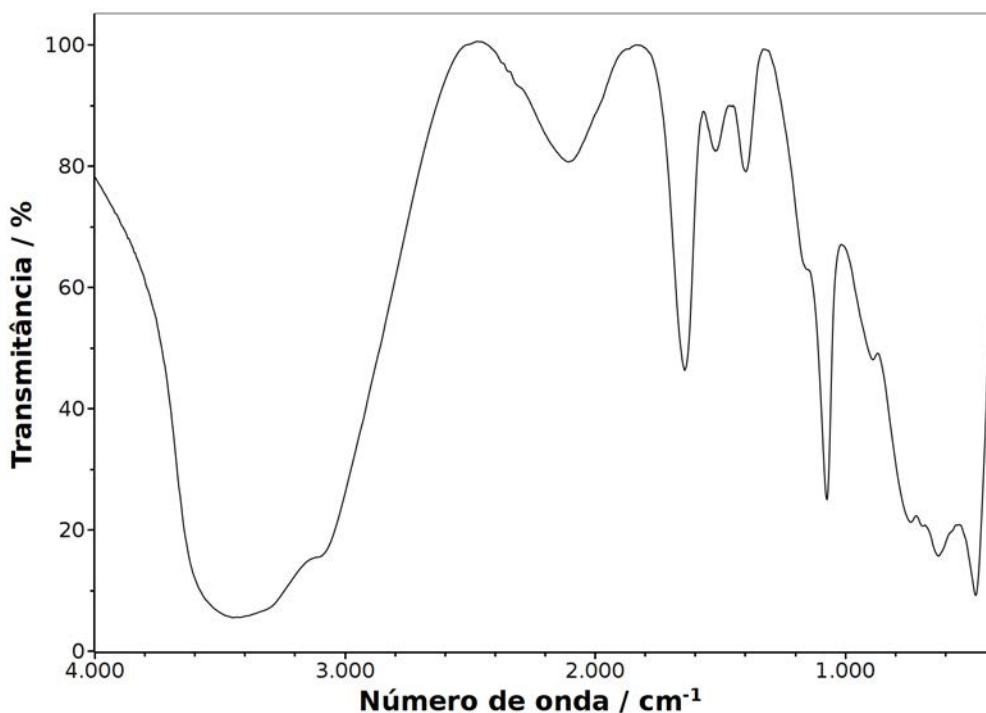


Figura 5.2 – Espectro de absorção no infravermelho para o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

5.1.3. Termogravimetria – TG

A Figura 5.3 apresenta a curva TG/DTG em atmosfera de nitrogênio para o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparado pelo método da precipitação convencional (PC). A curva TG mostra perda de massa ocorrendo em duas etapas distintas. Na primeira etapa entre as temperaturas de 25 a 200°C , observa-se uma perda de massa de 15,8% decorrente da eliminação de moléculas de água mais fracamente ligadas à matriz. Na segunda etapa, entre 200 e 900°C , observa-se uma perda de massa de 16%, devido à eliminação das moléculas de água mais fortemente ligadas à matriz. Tagliaferro; Silva e Silva, (2005) observaram o mesmo comportamento na curva termogravimétrica do óxido de nióbio hidratado. A curva DTG mostra que a temperatura de maior velocidade de perda de massa

para a eliminação das primeiras águas é em 76°C e das últimas em 396°C, totalizando uma perda de massa de 31,8%.

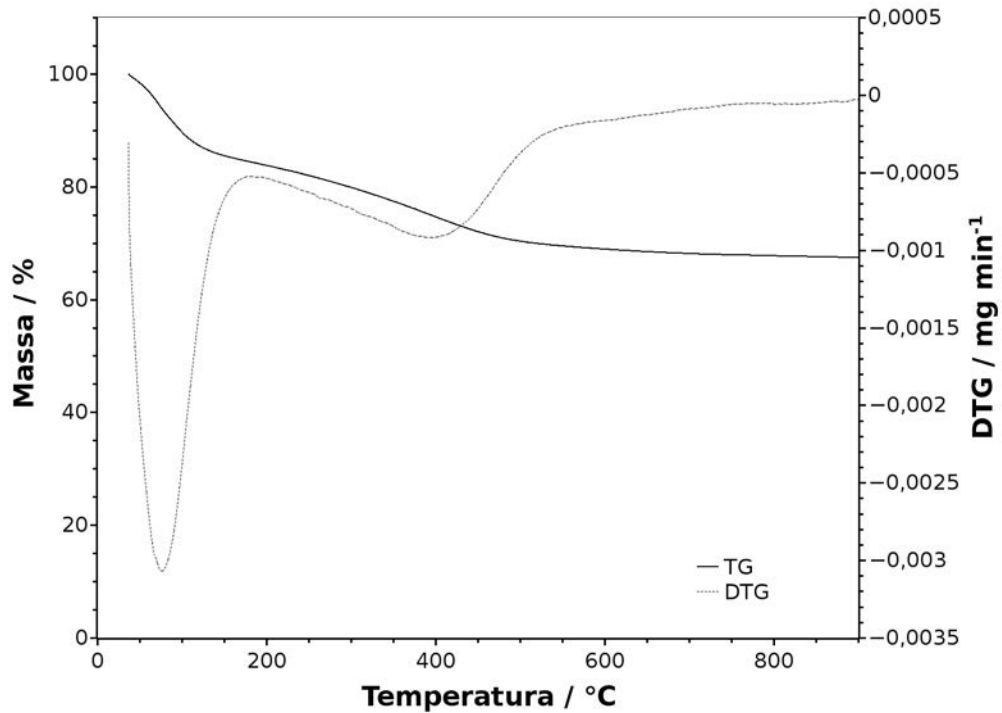


Figura 5.3 – Curva TG do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2

A termogravimetria possibilita o cálculo do grau de hidratação da matriz inorgânica a partir da expressão matemática (TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005):

$$18n = \frac{X(M+18n)}{100} \quad (5)$$

Sendo: M – massa molecular do composto resultante da análise

X – porcentagem de massa de água eliminada

n – número de moléculas de água

O grau de hidratação (n) do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi calculado a partir da equação 5 e dos dados fornecidos pela curva TG, obtendo-se a fórmula estequiométrica do material preparado: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$.

A curva TG em ar sintético, Figura 5.4, confirma as duas etapas de perda de massa. A primeira etapa entre as temperaturas de 25 a 200°C, apresenta perda de massa de 14,0 % decorrente da eliminação de moléculas de água mais fracamente ligadas à matriz e a segunda etapa entre 200 e 900°C de 14,7 %, devido à eliminação das moléculas de água mais fortemente ligadas à matriz. (TAGLIAFERRO; SILVA; SILVA, 2005). A curva DTG mostra que a temperatura de maior velocidade de perda de massa para a eliminação das primeiras águas é em 77°C e das últimas em 394°C, totalizando uma perda de massa de 28,7 %.

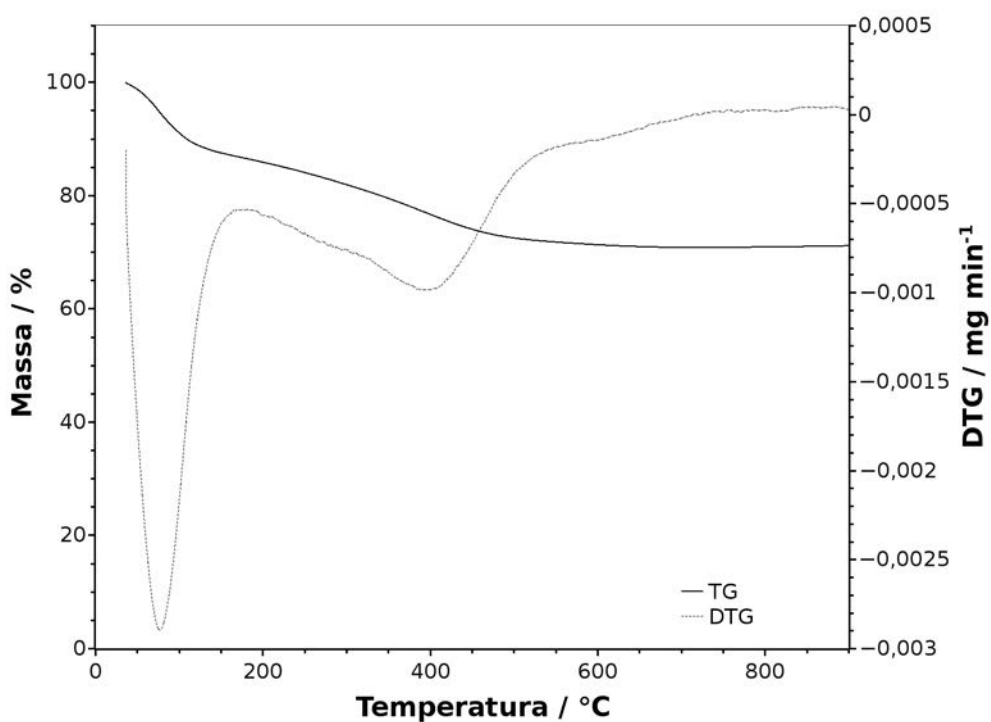


Figura 5.4 – Curva TG do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em ar sintético

5.1.4. Calorimetria exploratória diferencial – DSC

A curva DSC do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de nitrogênio, Figura 5.5, apresenta um primeiro pico endotérmico em 116°C, referente a primeira desidratação do óxido com $\Delta H_{\text{des}} = 322 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, relativa a eliminação de águas mais fracamente ligadas a matriz. O segundo pico endotérmico em 414°C refere-se a segunda desidratação com a eliminação

de águas mais fortemente ligadas a matriz com $\Delta H_{\text{des}} = 87 \text{ J.g}^{-1}$, o que confirma os dados obtidos por termogravimetria.

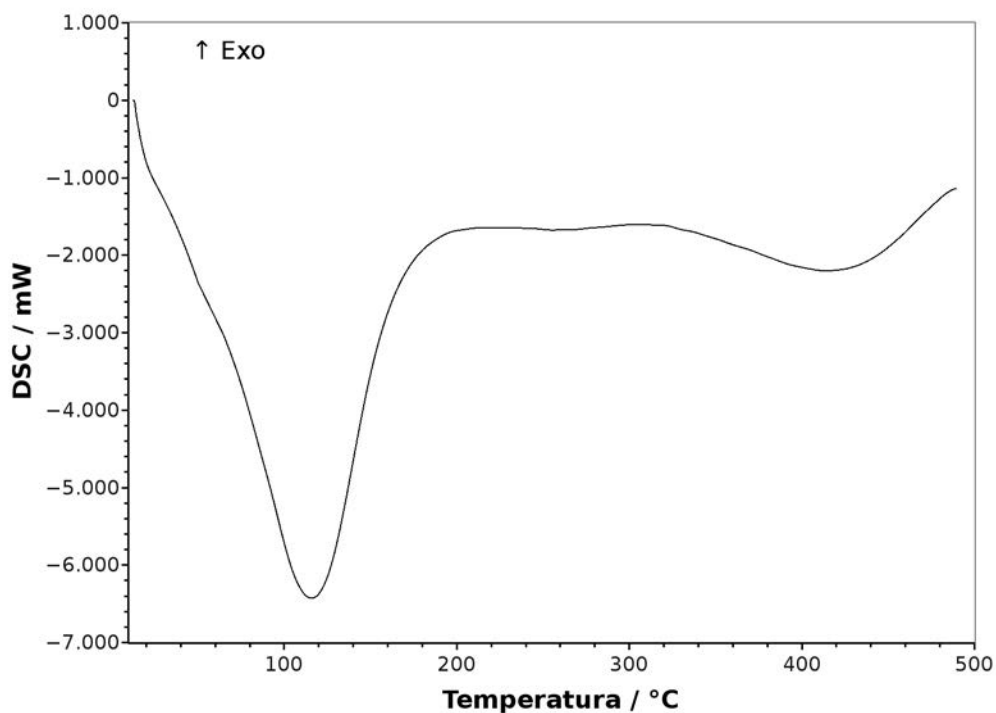


Figura 5.5 – Curva DSC do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2

O óxido de alumínio hidratado é muito utilizado como agente retardante de chamas, segundo Hull et al. (2011), a decomposição endotérmica do óxido de alumínio hidratado proporciona a formação de alumina (Al_2O_3), diminuindo a temperatura do material e liberando vapores de água que diluem os gases combustíveis.

A curva DSC do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em ar sintético, Figura 5.6, apresenta o pico endotérmico em 109°C referente a desidratação do material com $\Delta H_{\text{des}} = 376 \text{ J.g}^{-1}$, o que confirma sua aplicação como retardante de chamas. O segundo pico endotérmico em 400°C é referente à segunda desidratação e a conversão térmica do óxido de alumínio com $\Delta H_{\text{des}} = 134 \text{ J.g}^{-1}$.

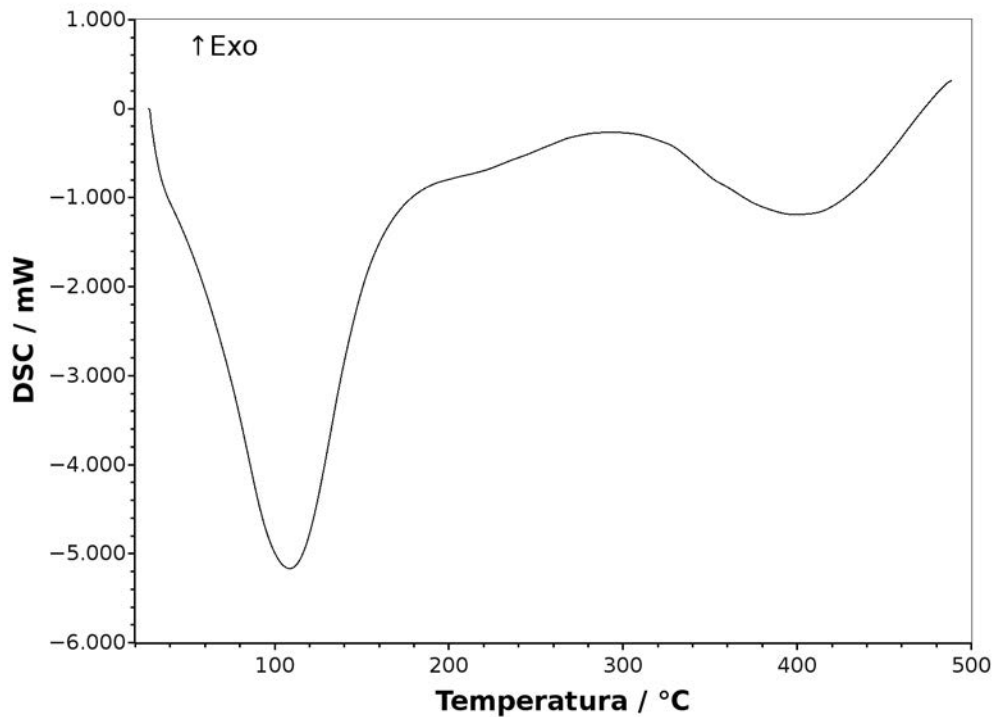
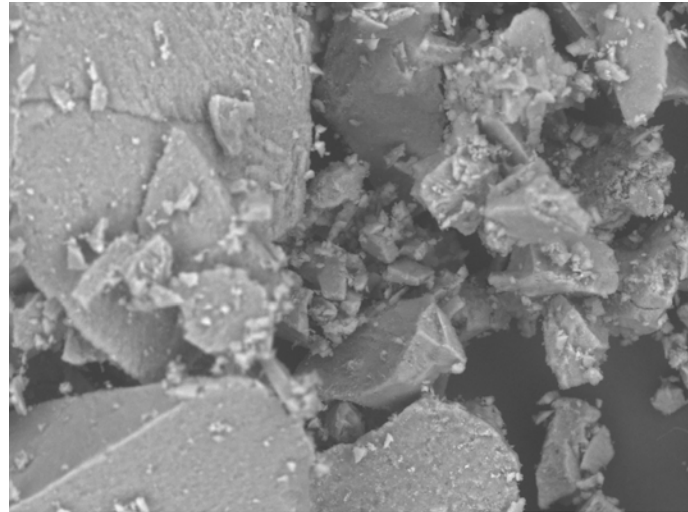


Figura 5.6 – Curva DSC do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em ar sintético

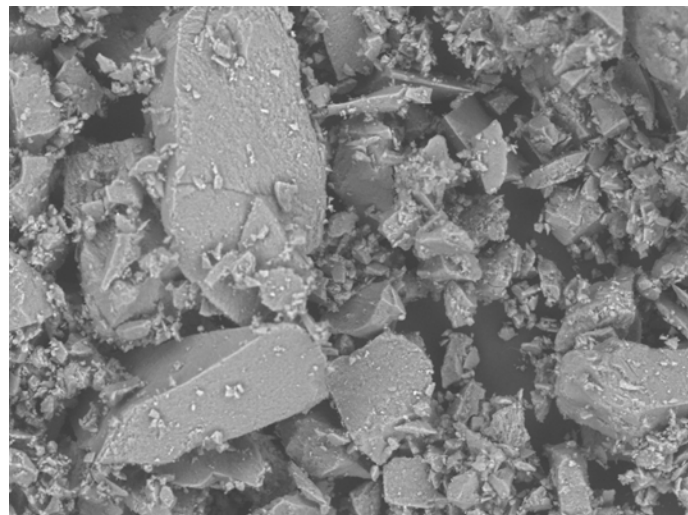
5.1.5. Microscopia eletrônica de varredura – MEV

O óxido de alumínio hidratado preparado foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), afim de avaliar a morfologia do material obtido. A Figura 5.7 apresenta as micrografias do óxido de alumínio hidratado com ampliações de 1000 , 500 e 200x. Observa-se a formação de agregados de diferentes tamanhos, formas irregulares e de superfície levemente rugosa.



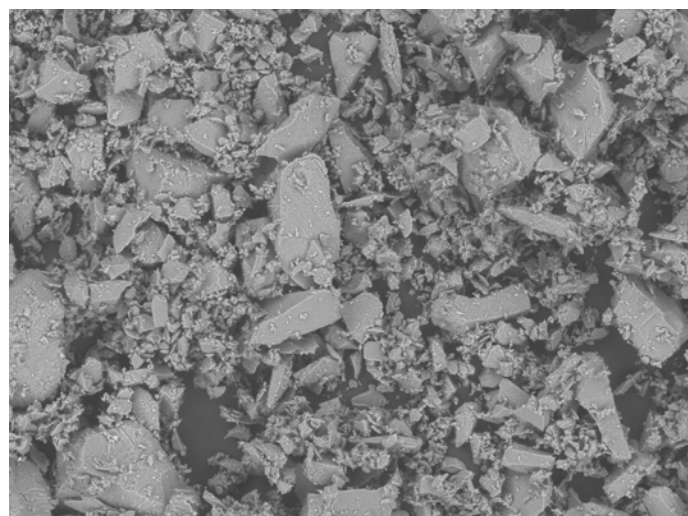
EEL-USP NL D4.7 x1.0k 100 um

Oxido



EEL-USP NL D4.7 x500 200 um

Oxido



EEL-USP NL D4.7 x200 500 um

Oxido

Figura 5.7 – Micrografias do óxido de alumínio hidratado com ampliações de 1000, 500 e 200x

5.2. Tratamento e caracterização da celulose do bagaço de cana-de-açúcar

A Figura 5.8 apresenta os aspectos visuais da polpa bruta do bagaço de cana-de-açúcar e das amostras das celuloses A e B.

A celulose A apresenta-se mais alva que a celulose B, pois o clorito de sódio utilizado no tratamento do bagaço de cana-de-açúcar, além de deslignificar o material e isolar a celulose, é também um agente de branqueamento muito utilizado na indústria da celulose (SUN et al., 2004).

A celulose B apresenta-se com uma coloração bem mais clara que o bagaço, porém não tão alva quanto a celulose A. O tratamento com ácidos nítrico e acético também promove a remoção de lignina e de outros polissacarídeos não-celulósicos presentes no bagaço.

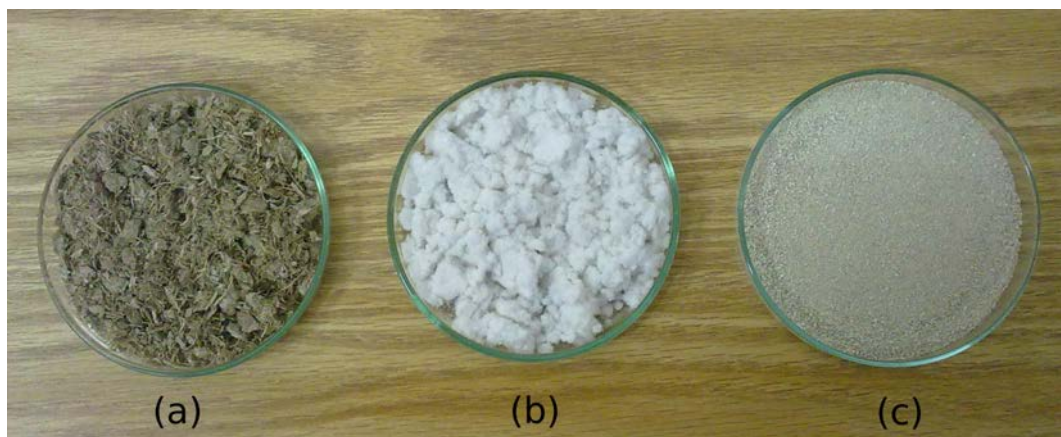


Figura 5.8 – Fotos do bagaço de cana-de-açúcar (a) e das celuloses A (b) e B (c)

5.2.1. Difração de raios X – DRX

Os difratogramas de raios X das celuloses A e B, Figura 5.9, apresentam três picos próximos aos valores de $2\theta = 15^\circ$, 22° e 35° que correspondem aos planos cristalográficos (101), (002) e (040), respectivamente, característicos de fibras celulósicas (PEREIRA, 2011).

O difratograma de raios X da celulose tipo I apresenta um pico correspondente a

fração cristalina entre $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ e a celulose II entre $18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$. A fração amorfa para a celulose tipo I ocorre entre $18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$ e para a celulose tipo II entre $13^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$ (ASS; BELGACEM; FROLLINI, 2006). As celulosas A e B são portanto classificadas como celulose tipo I, com picos na região cristalina ($22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$) e vale na região amorfa ($18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$).

O índice de cristalinidade (I_C) é utilizado para comparar as alterações na cristalinidade da celulose devido aos tratamentos aos quais a fibra é submetida e pode ser calculado segundo a equação (PEREIRA et al., 2011):

$$I_C = \frac{I_{(002)} - I_{am}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (6)$$

sendo $I_{(002)}$ a intensidade do ponto de máximo do pico cristalino ($22^\circ < 2\theta < 23^\circ$) e $I_{(am)}$ a intensidade do ponto de mínimo do pico cristalino, ainda na fase amorfa ($18^\circ < 2\theta < 19^\circ$). Os valores de I_C calculados para as celulose A e B estão dispostos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Índice de cristalinidade (I_C) das celulosas A e B

Material	I_{am} (cps)	$I_{(002)}$ (cps)	I_C
Celulose A	719	2060	65,09
Celulose B	875	3194	72,60

A celulose B, tratada com os ácidos nítrico e acético, apresenta maior índice de cristalinidade que a celulose A. O tratamento da celulose com os ácidos promove uma maior degradação da fibra preferencialmente nas regiões amorfas, conseqüentemente, a fração cristalina é mais preservada. (CAO; TAN, 2002).

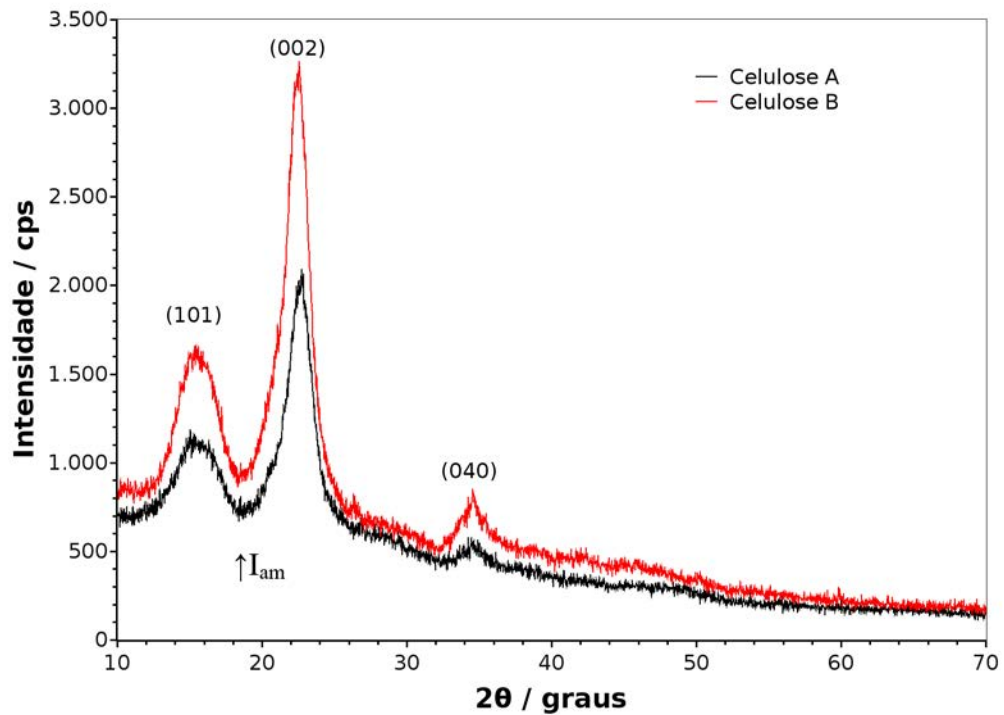


Figura 5.9 – Difratoformas de raios X das celulosas A e B

5.2.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica rápida e eficiente para caracterizar possíveis mudanças químicas na celulose isolada por diferentes tratamentos. A Figura 5.10 apresenta os espectros na região do infravermelho da celulose A e da celulose B.

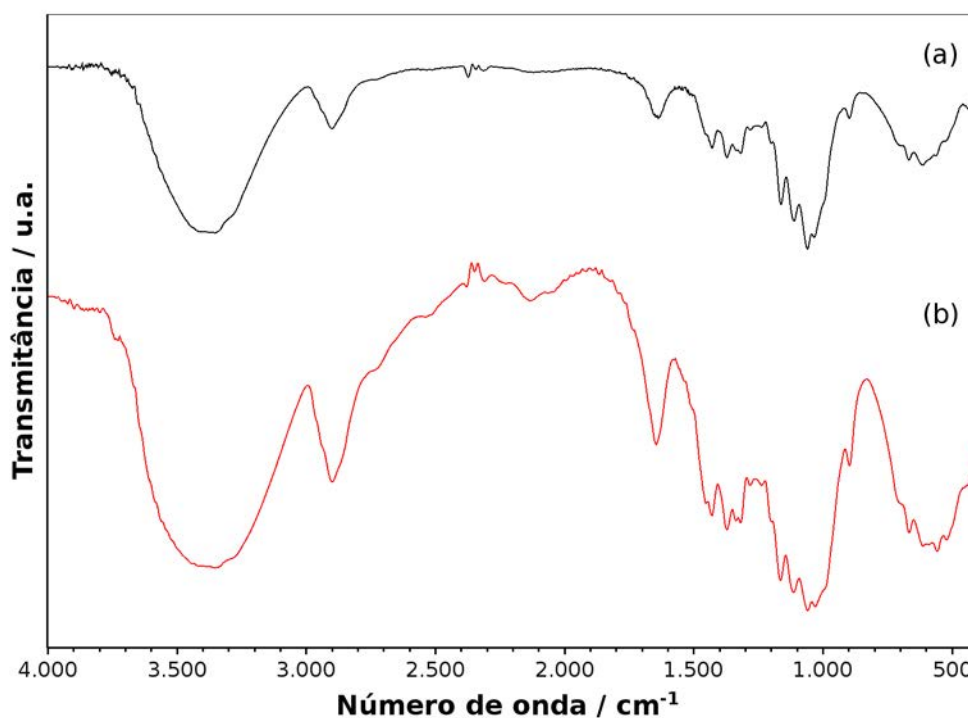


Figura 5.10 – Espectro de absorção no infravermelho da celulose A (a) e da celulose B (b)

A celulose A e a celulose B possuem o mesmo perfil espectral, o que permite concluir que os diferentes tratamentos químicos não alteraram a estrutura química da celulose pura isolada. A Tabela 5.4 mostra as principais bandas de absorção referentes à celulose.

A absorção em 3360 cm^{-1} é devida ao estiramento O-H celulósico e em 2900 cm^{-1} ao estiramento das ligações C-H. A banda em 1665 cm^{-1} corresponde a deformação angular da água absorvida. Os picos em 1428 cm^{-1} são atribuídos a deformação angular assimétrica do CH_2 , em 1371 cm^{-1} a deformação angular no plano da ligação O-H celulósica. As absorções em 1319 cm^{-1} sugerem as vibrações C-C e C-O do esqueleto celulósico. A banda de absorção em 1163 cm^{-1} relaciona-se ao estiramento assimétrico do C-OH e a banda em 1060 cm^{-1} a vibração C-O-C do anel piranosídico. O pico em 893 cm^{-1} origina-se das ligações β -glicosídicas entre unidades de glicose e em 670 cm^{-1} da deformação angular C-OH fora do plano (OH et al., 2005; SUN et al., 2004).

Sun et al. (2004) relata o aparecimento das bandas em 1750 e 1240 cm^{-1} na celulose tratada com a mistura de ácidos acético e nítrico. Estas bandas seriam atribuídas ao estiramento C=O da carbonila e C-O do grupo acetil, respectivamente, o que sugere a acetilação da celulose durante o tratamento com os ácidos acético e nítrico, entretanto, tais

bandas não foram observadas na celulose B. Desta forma sugere-se que a segunda etapa do tratamento da celulose B realizada com solução de NaOH removeu possíveis grupos acetil presentes no material tratado, portanto a celulose foi isolada na forma pura.

Tabela 5.4 – Principais bandas de absorção da celulose

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3360	ν OH Celulósico
2900	ν CH
1645	δ H ₂ O
1429	δ_{as} CH ₂
1371	$\delta_{no\ plane}$ OH Celulósico
1319	ν C-C / C-O
1163	ν_{as} C-OH
1060	ν C-O-C
893	Ligações β -glicosídicas entre unidades de glicose
667	$\delta_{fora\ do\ plano}$ C – OH

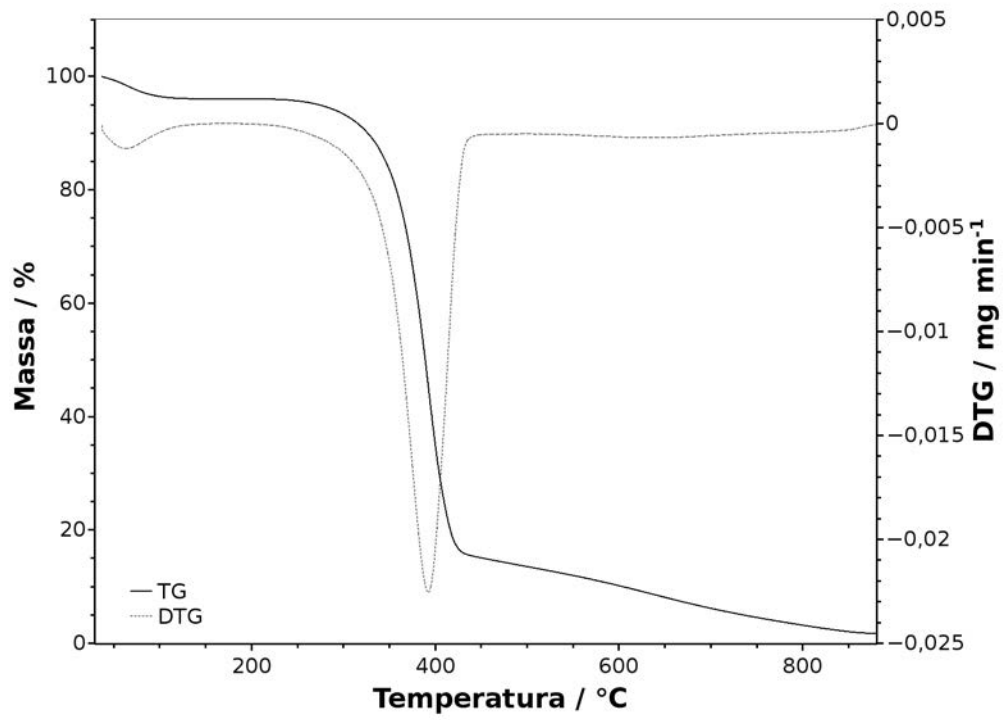
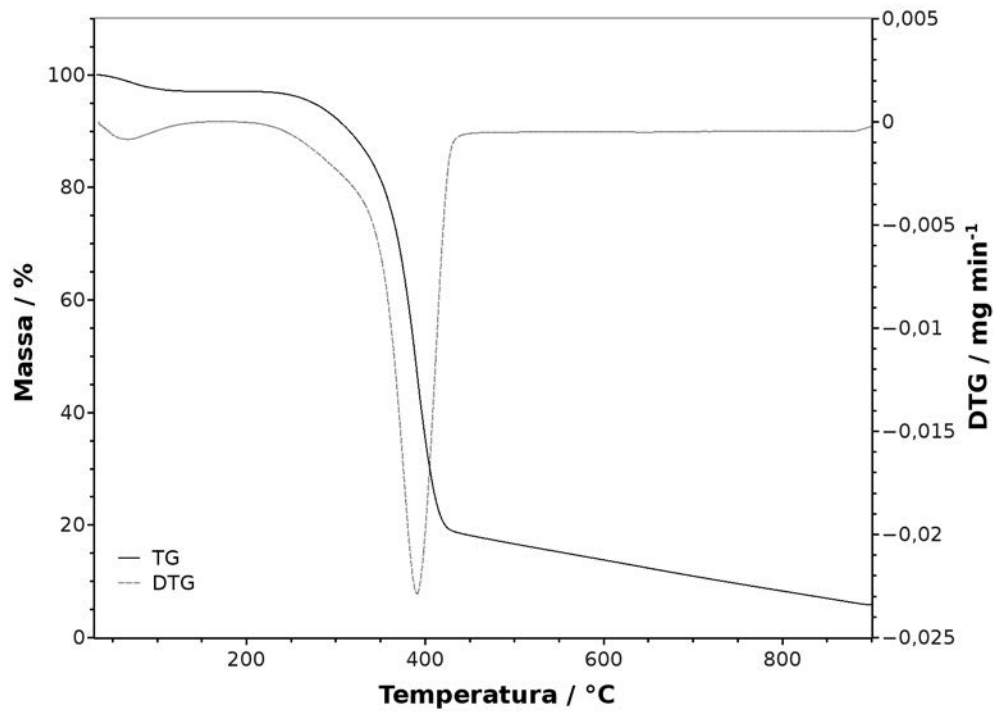
(OH et al., 2005; SUN et al., 2004)

5.2.3. Termogravimetria – TG

As celulosas A e B originárias do tratamento do bagaço de cana-de-açúcar foram analisadas por termogravimetria em atmosfera de nitrogênio e em ar sintético com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica e a influência do tratamento químico executado nas propriedades térmicas do material.

5.2.3.1 Termogravimetria em atmosfera de nitrogênio

As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam as curvas TG/DTG das celulosas A e B em atmosfera de nitrogênio, respectivamente.

Figura 5.11 – Curva TG/DTG da celulose A em atmosfera de N₂Figura 5.12 – Curva TG/DTG da celulose B em atmosfera de N₂

As curvas TG das celulosas A e B apresentam duas etapas de perdas de massa. A primeira perda de massa, 3,8% para a celulose A e 2,9% para a celulose B, ocorre no intervalo de temperatura de 25-200°C, sendo atribuída a perda de água. A segunda perda de massa, relacionada com a decomposição orgânica, ocorre no intervalo de temperatura de 200-900°C com temperatura de maior velocidade de perda de massa em 392°C e 391°C e gerando resíduos de 3,7 e 5,8% para as celulosas A e B, respectivamente. A Tabela 5.5 mostra os dados das curvas TG/DTG das celulosas A e B em atmosfera de nitrogênio.

Os dados da Tabela 5.5 mostram que os tratamentos químicos aos quais o bagaço de cana-de-açúcar foi submetido não afetaram a estabilidade térmica na etapa de decomposição orgânica das celulosas A e B isoladas, pois nesta etapa ambas apresentam as temperaturas de maior velocidade de perda de massa muito próximas, assim como a porcentagem de perda de massa.

A diferença entre a estabilidade térmica de alguns materiais celulósicos pode ser atribuída a cristalinidade, teor de umidade, a porosidade da estrutura, e ao grau de polimerização antes e após tratamentos químicos e ou mecânico (OLIVEIRA et al., 2011). De acordo com Sun et al. (2004) o grau de polimerização da celulose isolada pelo tratamento com a mistura dos ácidos nítrico e acético são menores que os da celulose isolada pelo tratamento com clorito de sódio em meio ácido. Entretanto a variação na cristalinidade e no grau de polimerização da celulose B pouco interferiram na estabilidade térmica do material.

Tabela 5.5 – Dados das curvas TG/DTG das celulosas A e B em atmosfera de N₂

Material	Intervalos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Resíduo (%)
Celulose A	25-200°C	3,8	64	3,7
	200-900°C	92,7	392	
Celulose B	25-200°C	2,9	66	5,8
	200-900°C	91,3	391	

5.2.3.2 Termogravimetria em atmosfera de ar sintético

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam as curvas TG/DTG das celulosas A e B em ar sintético, respectivamente.

Materiais celulósicos se decompõem devido ao calor ou exposição a uma fonte de ignição por meio de duas etapas. A primeira delas envolve a redução do grau de polimerização por quebra de ligações; eliminação de água; geração de radicais carbonila, carboxila e hidroperóxidos; liberação de CO e CO₂; e, finalmente, produção de uma cadeia carbônica altamente reativa. A segunda via envolve reações de clivagem molecular, tais como transglicosilação, cisão e desproporcionamento, gerando uma mistura de açúcares anidros e produtos voláteis de baixo peso molecular. A oxidação da cadeia reativa gera uma combustão que pode ocorrer com ou sem a presença de chama, e a oxidação dos produtos voláteis gera uma combustão intensa e incandescente (SHAFIZADEH, 1984).

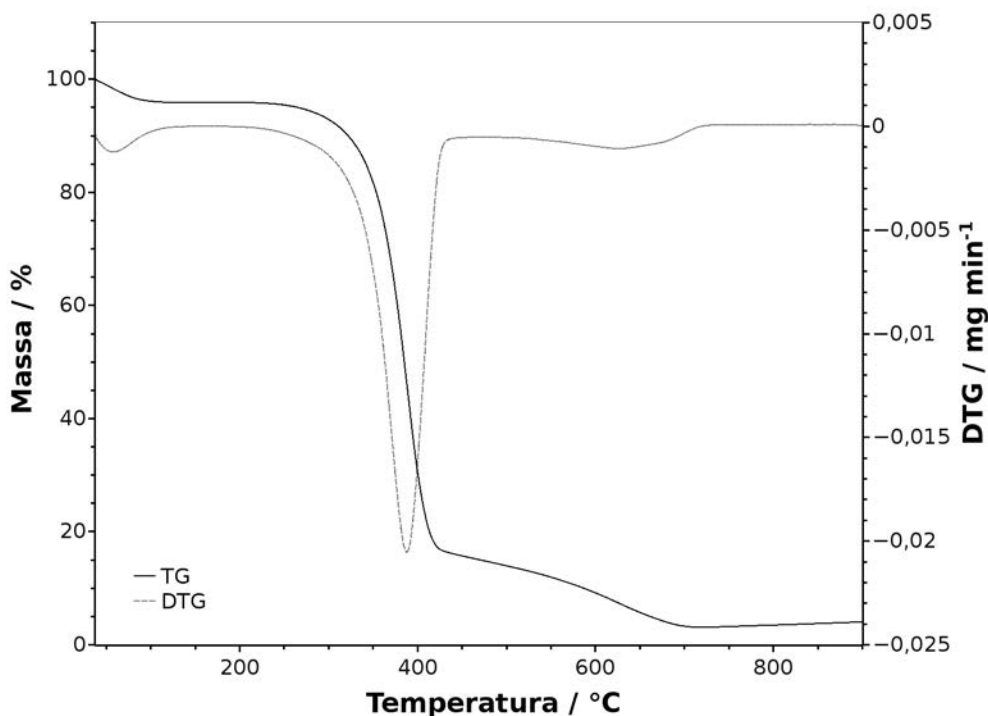


Figura 5.13 – Curva TG/DTG da celulose A em ar sintético

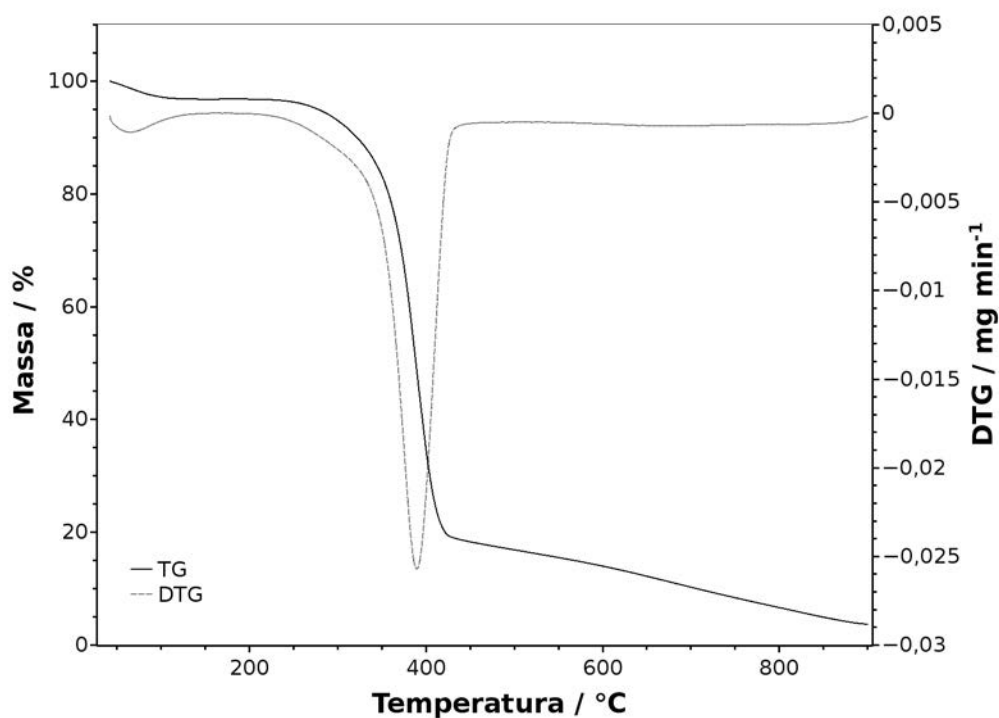


Figura 5.14 – Curva TG/DTG da celulose B em ar sintético

A curva TG da celulose A apresenta três etapas de perdas de massa. A primeira perda de massa de 4,1% ocorre no intervalo de temperatura de 25-200°C e refere-se a desidratação. A segunda perda de massa de 82,0%, relacionada ao processo de combustão, ocorre no intervalo de temperatura de 200-500°C com temperatura de maior velocidade de perda de massa em 388°C. Observa-se uma terceira perda de massa de 10,0% no intervalo de temperatura de 500-900°C, relacionada a uma segunda etapa de combustão, gerando resíduos de 3,9%.

A curva TG da celulose B apresenta duas etapas de perdas de massa. A primeira perda de massa de 4,4% ocorre no intervalo de temperatura de 25-200°C e refere-se a desidratação. A segunda perda de massa de 91,9%, relacionada ao processo de combustão, ocorre no intervalo de temperatura de 200-900°C com temperatura de maior velocidade de perda de massa em 389°C. gerando resíduos de 3,7%.

A Tabela 5.6 mostra os dados das curvas TG/DTG das celuloses A e B em atmosfera oxidativa. Pode-se observar que os dados obtidos para as celuloses A e B em atmosfera oxidativa apresentam valores muito próximos, o que permite concluir que os tratamentos químicos aos quais as amostras foram submetidas não provocaram alterações significativas no processo de combustão.

Tabela 5.6 – Dados das curvas TG/DTG das celulosas A e B em ar sintético

Material	Intervalos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Resíduo (%)
Celulose A	25-200°C	4,1	58	
	200-500°C	82,0	388	3,9
	500-900°C	10,0	-	
Celulose B	25-200°C	4,4	65	
	200-900°C	91,9	389	3,7

5.2.4. Calorimetria exploratória diferencial – DSC

5.2.4.1 Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de nitrogênio

A Figura 5.15 apresenta as curvas DSC para as celulosas A e B em atmosfera de nitrogênio.

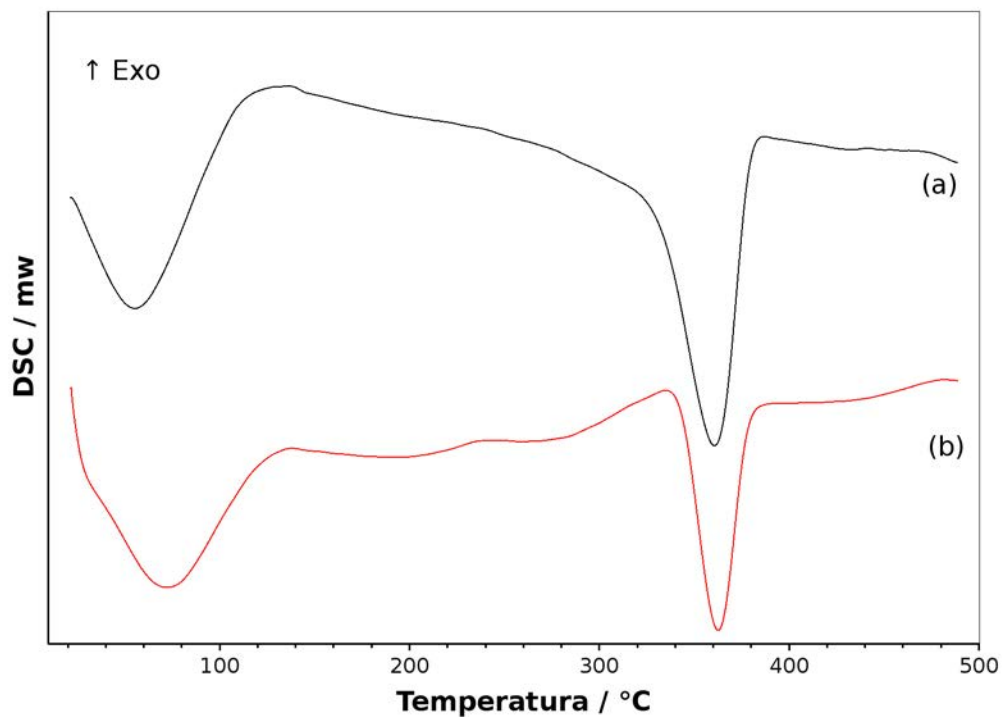


Figura 5.15 – Curvas DSC das celulosas A (a) e B (b) em atmosfera de N₂

A curva DSC da celulose A apresenta o primeiro pico endotérmico em 55°C, referente a desidratação com $\Delta H_{des} = 62 \text{ J.g}^{-1}$; o segundo pico endotérmico em 360°C seria referente ao início do processo de decomposição da celulose devido a despolimerização da cadeia em função da ruptura das ligações glicosídicas com formação de unidades de anidroglicose, sua volatilização e a formação de resíduos sólidos com $\Delta H_{dec} = 90 \text{ J.g}^{-1}$ (JANDURA; RIEDL; KOKTA, 2000 ; SOARES; CAMINOT; LEVCHIK, 1995).

A curva DSC da celulose B apresenta o primeiro pico endotérmico em 72°C com $\Delta H_{des} = 74 \text{ J.g}^{-1}$, o segundo pico endotérmico, referente à decomposição e despolimerização da celulose ocorre em 363°C e $\Delta H_{dec} = 45 \text{ J.g}^{-1}$. Comparando-se os resultados das celulosas tem-se que a menor entalpia de decomposição pode estar associada ao menor GP apresentado pela celulose B devido ao tratamento químico com os ácidos nítrico e acético. A Tabela 5.7 mostra os dados das curvas DSC das celulosas A e B em atmosfera de nitrogênio.

Tabela 5.7 – Dados das curvas DSC para as celulosas A e B em atmosfera de N₂

Material	T ₁ (°C)	ΔH_{des} (J.g ⁻¹)	T ₂ (°C)	ΔH_{dec} (J.g ⁻¹)
Celulose A	55	62	360	90
Celulose B	72	74	363	45

5.2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de ar sintético

As curvas DSC das celulosas A e B em atmosfera oxidativa, apresentadas na Figura 5.16, complementam o estudo da combustão por termogravimetria fornecendo informações relativas as entalpias dos materiais. Os dados obtidos estão expostos na Tabela 5.8.

Para ambas as amostras de celulose foram obtidos um pico endotérmico, referente a desidratação e dois picos exotérmicos. O primeiro pico exotérmico seria referente a decomposição oxidativa da celulose, que envolve a eliminação de CO e CO₂ e a formação de resíduos carbonáceos e o segundo pico exotérmico à oxidação da cadeia (MING; QIU-JU, 2006).

A celulose A apresenta o pico endotérmico em 60°C com $\Delta H_{\text{des}} = 126 \text{ J.g}^{-1}$ e a celulose B em 57°C com $\Delta H_{\text{des}} = 118 \text{ J.g}^{-1}$. O primeiro pico exotérmico ocorre em 338°C para a celulose A, com $\Delta H_{\text{C}} = 1858 \text{ J.g}^{-1}$ e para a celulose B em 343°C com $\Delta H_{\text{C}} = 1743 \text{ J.g}^{-1}$. O segundo pico ocorre na celulose A em 463°C com $\Delta H_{\text{C}} = 1528 \text{ J.g}^{-1}$ e para a celulose B em 481°C. A entalpia do segundo pico exotérmico da celulose B não pode ser calculada devido a não finalização do evento até a temperatura máxima de análise do DSC (500°C). Novamente observa-se que a celulose B apresenta a entalpia do primeiro pico exotérmico menor que a obtida para a celulose A, o que seria consequência do tratamento químico com os ácidos nítrico e acético ao qual a celulose B foi submetida.

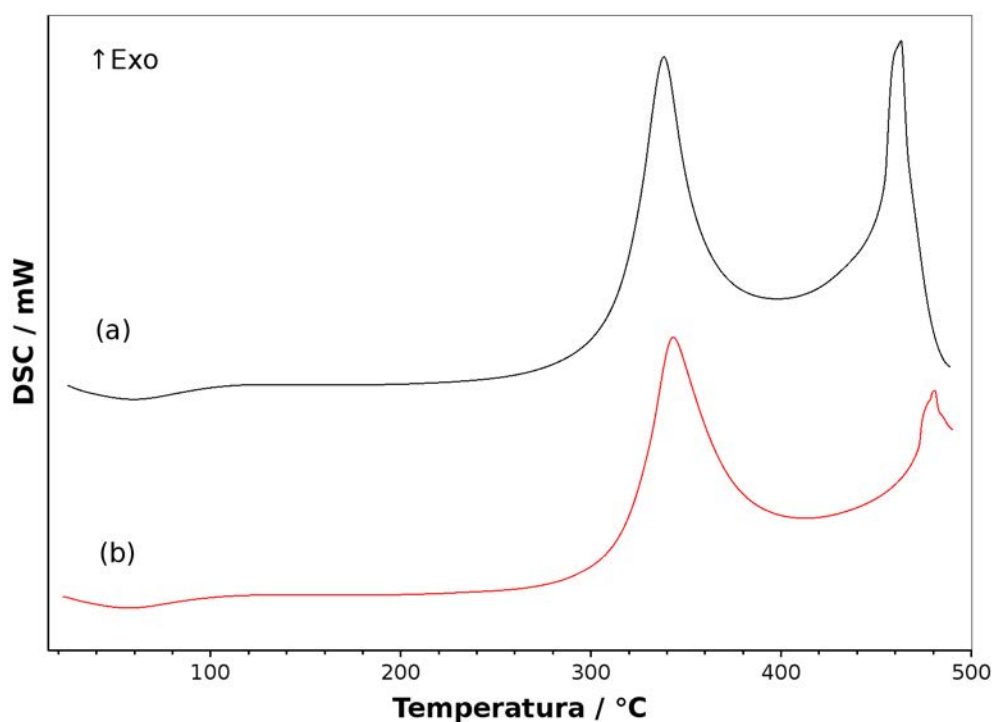


Figura 5.16 – Curvas DSC da celulose A (a) e B (b) em ar sintético

Tabela 5.8 – Dados das curvas DSC para a celulose A e B em ar sintético, entalpia de desidratação (ΔH_{des}) e entalpia de combustão (ΔH_{C})

Material	T_1 (°C)	ΔH_{des} (J.g ⁻¹)	T_2 (°C)	ΔH_{C} (J.g ⁻¹)	T_3 (°C)	ΔH_{C} (J.g ⁻¹)
Celulose A	60	126	338	-1859	463	-1528
Celulose B	57	118	343	-1743	481	–

5.2.5. Calorimetria de combustão

A calorimetria de combustão complementa as análises termogravimétricas no estudo da combustão das celulosas A e B. A Tabela 5.9 apresenta os dados referentes a análise do calor de combustão das celulosas A e B.

Os dados obtidos na calorimetria de combustão confirmam as análises de DSC, apresentando uma menor entalpia de combustão para a celulose B.

Tabela 5.9 – Dados das análises de calorimetria de combustão para as celulosas A e B, entalpia média de combustão ($\overline{\Delta H_c}$), desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV)

Material	ΔH^1_c (J.g ⁻¹)	ΔH^2_c (J.g ⁻¹)	ΔH^3_c (J.g ⁻¹)	$\overline{\Delta H_c}$ (J.g ⁻¹)	DP	CV (%)
Celulose A	16852	16788	16688	16776	82,65	0,49
Celulose B	16597	16759	16635	16663	84,72	0,51

5.2.6. Microscopia eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) teve como objetivo determinar as características morfológicas e o aspecto superficial das fibras de celulose após os diferentes tratamentos químicos, avaliando o efeito dos tratamentos na superfície das mesmas. As micrografias das celulosas A e B estão dispostas nas Figuras 5.17 e 5.18.

As imagens da celulose A, Figura 5.17, mostram fibras soltas e agrupadas em pacotes com vários feixes de fibras.

As micrografias da celulose B, Figura 5,18, mostram que houve uma modificação na estrutura das fibras com uma diminuição do tamanho e uma maior fragmentação das mesmas. A maioria das fibras apresentam formas achatadas com extremos afilados.

O tratamento químico do bagaço de cana-de-açúcar com a mistura de ácidos nítrico e acético, para a obtenção da celulose B, promove uma maior fragmentação das fibras de celulose alterando a superfície da mesma.

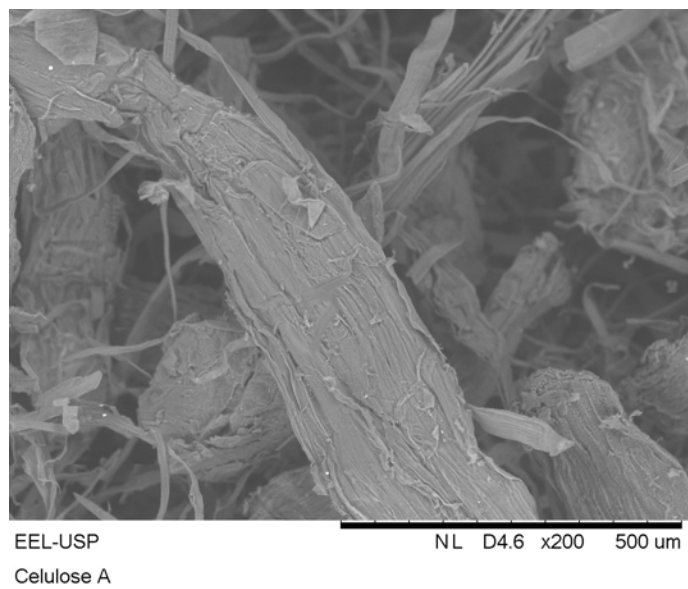
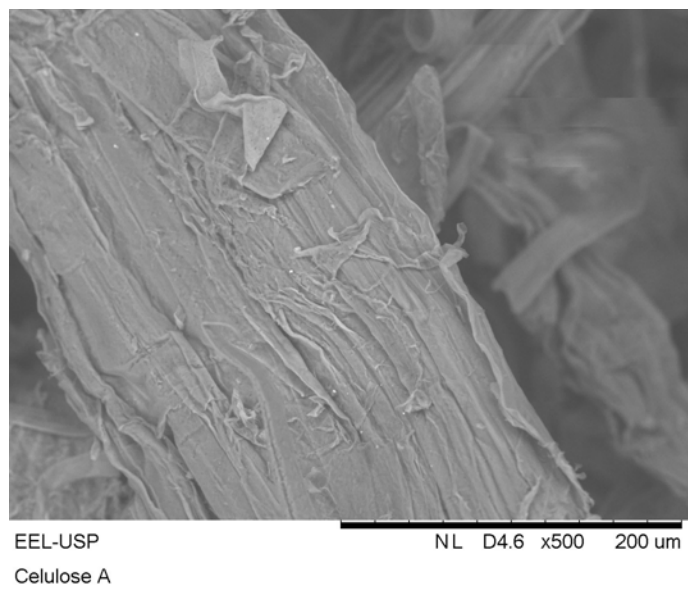
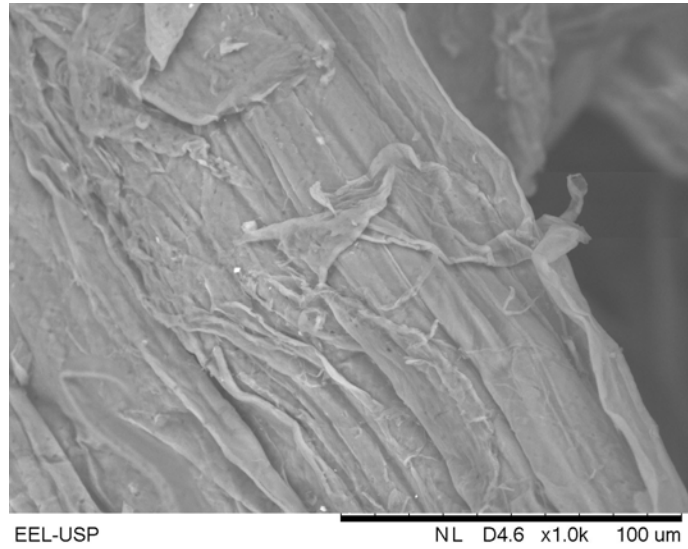


Figura 5.17 – Micrografias das fibras de celulose A com ampliações de 1000, 500 e 200x

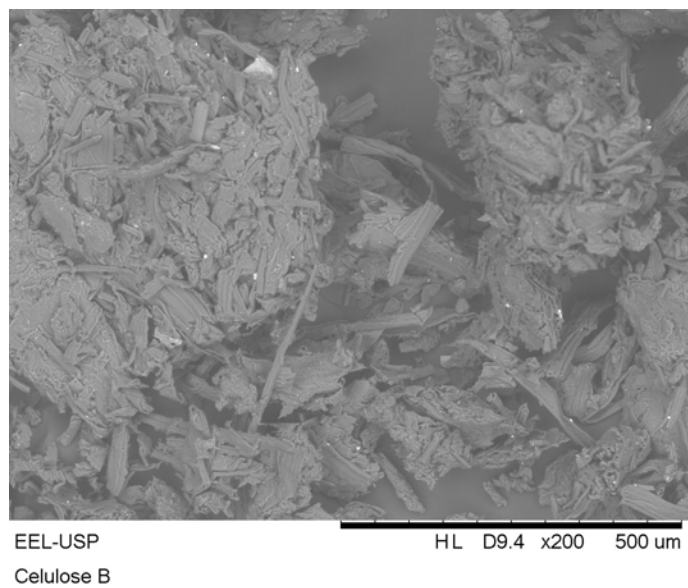
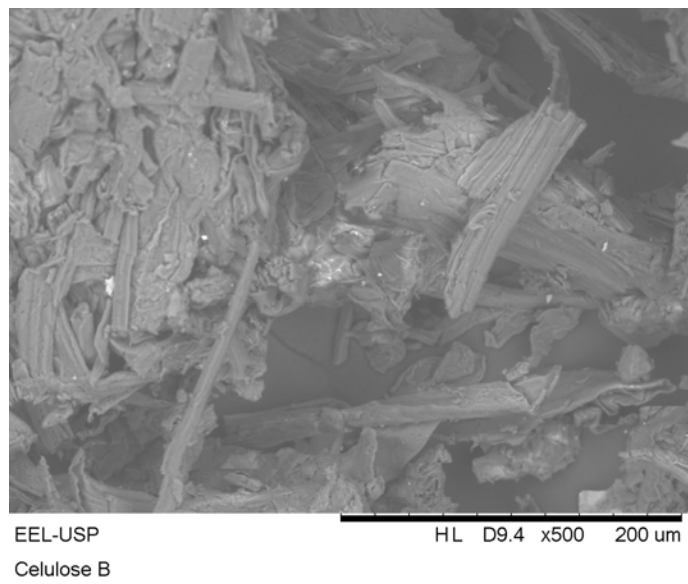
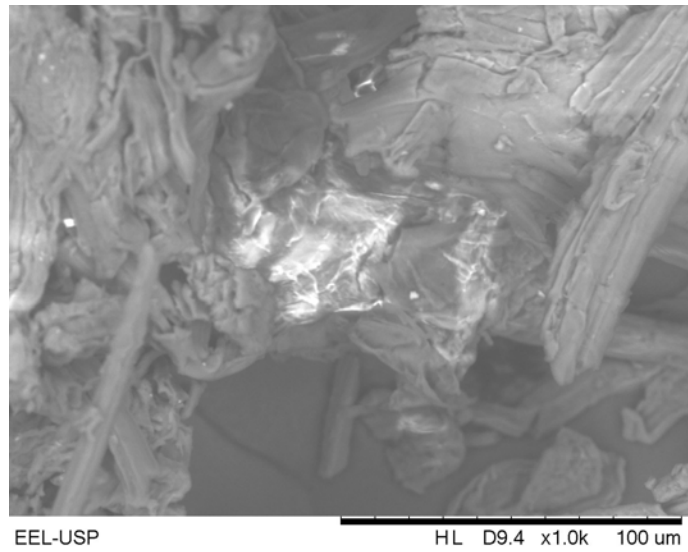


Figura 5.18 – Micrografias das fibras de celulose B com ampliações de 1000, 500 e 200x

5.3. Preparação e caracterização dos híbridos Cel/Al₂O₃.nH₂O

Os híbridos preparados nas proporções 95Cel/05Al₂O₃.nH₂O, 90Cel/10Al₂O₃.nH₂O, 85Cel/15Al₂O₃.nH₂O e 80Cel/20Al₂O₃.nH₂O apresentam os mesmos aspectos visuais das respectivas celuloses isoladas.

Os híbridos preparados com a celulose A apresentam-se mais alvos e com partículas mais longas, os híbridos preparados com a celulose B mostram-se com uma coloração um pouco mais escura e com menores partículas.

Na preparação dos híbridos da celulose B, observou-se que na proporção 80CelB/20Al₂O₃.nH₂O, o óxido de alumínio hidratado não interagia completamente com a celulose, apresentando-se portanto em excesso neste híbrido.

5.3.1. Difração de raios X – DRX

Os difratogramas de raios X da celulose A e dos seus híbridos são apresentados nas Figuras 5.19 a 5.23, os da celulose B e dos seus híbridos nas Figuras 5.25 a 5.29, respectivamente.

O índice de cristalinidade (*I_c*) de todos os híbridos foram calculados segundo a Equação 6 anteriormente descrita. Os valores de *I_c* obtidos para as celuloses A e B e dos seus híbridos estão dispostos nas Tabelas 5.10. e 5.11, respectivamente.

Os índices de cristalinidade dos híbridos A e B apresentaram-se menores que a celulose isolada correspondente, sugerindo um decréscimo na cristalinidade da celulose durante a incorporação do óxido inorgânico. Este fato pode ser atribuído a redução na força de algumas ligações de hidrogênio em regiões cristalinas, que posteriormente resultaram na conversão de algumas partes das regiões cristalinas em regiões amorfas (GAO et al., 2010). Todos os híbridos possuem os picos cristalográficos característicos da celulose, o que indica que a modificação com o óxido inorgânico não afetou significativamente as regiões cristalinas das camadas mais internas (CUNHA et al., 2010). Entretanto os difratogramas do híbrido 80CelA/20Al₂O₃.nH₂O e dos híbridos 90CelB/10Al₂O₃.nH₂O, 85CelB/15Al₂O₃.nH₂O e 80CelB/20Al₂O₃.nH₂O apresentam picos assinalados que são atribuídos ao Al₂O₃.nH₂O incorporado as fibras celulósicas.

Os dados calculados para os híbridos preparados com a celulose A, Tabela 5.10, indicam que a inserção do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nas fibras provocou uma redução no índice de cristalinidade de 2,3% para o híbrido 95CelA/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 7,6% para o híbrido 90CelA/10 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e cerca de 4,2% para os híbridos 85CelA/15 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 80CelA/20 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Para os híbridos preparados com a celulose B, Tabela 5.11, houve uma redução de 6,11% no índice de cristalinidade do híbrido 95CelB/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 15,52% para o híbrido 90CelB/10 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 10,68% para o híbrido 85CelB/15 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e de 13,8% para o híbrido 80CelB/20 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

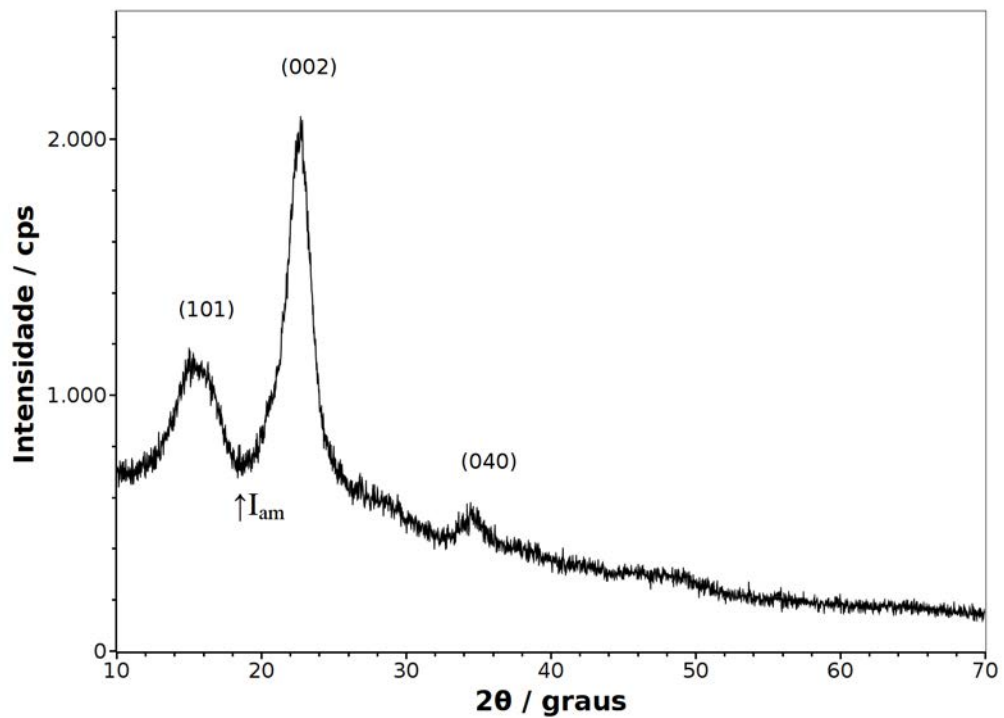


Figura 5. 19– Difratoograma de raios X da celulose A

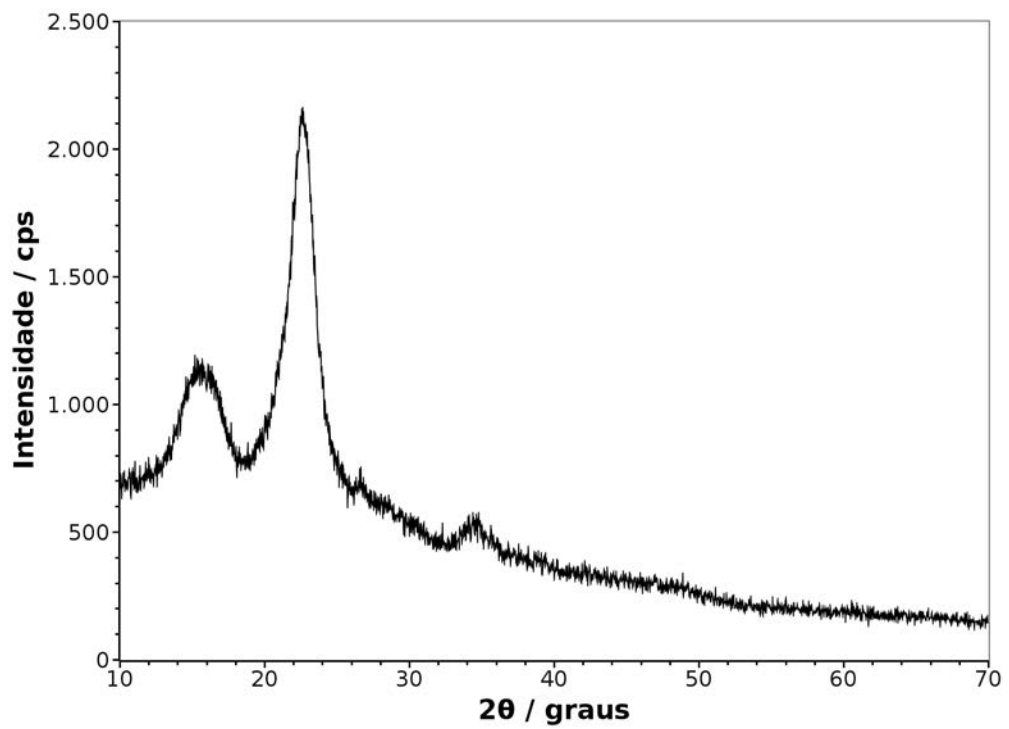


Figura 5.20 – Difratoograma de raios X do híbrido 95CeIA/05Al₂O₃.nH₂O

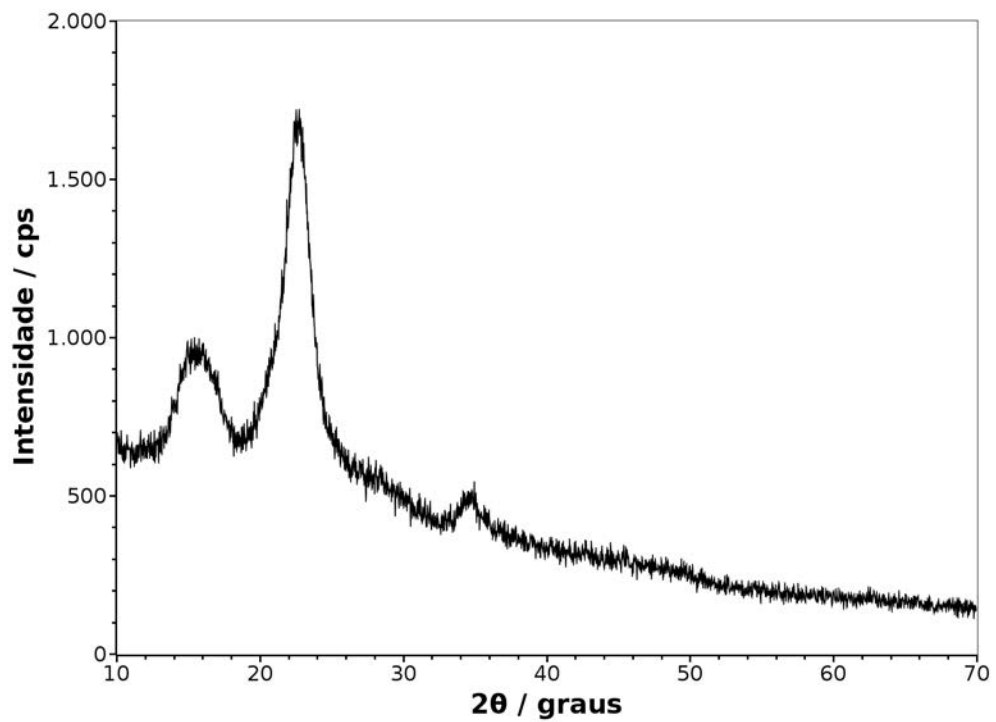
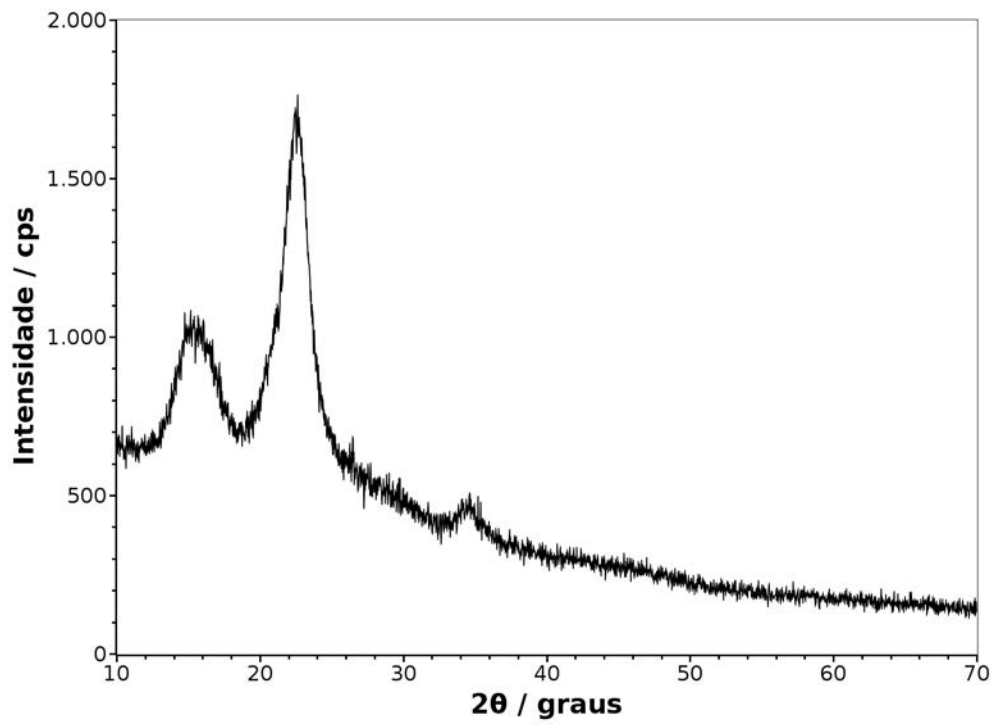
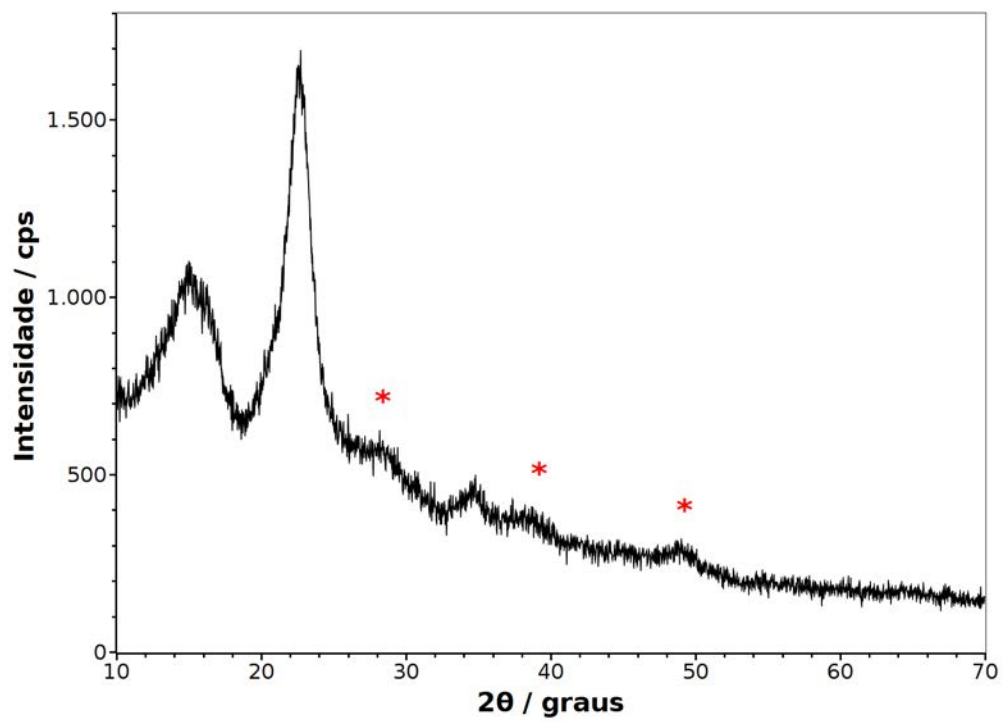


Figura 5.21 – Difratoograma de raios X do híbrido 90CeIA/10Al₂O₃.nH₂O

Figura 5.22 – Difratoograma de raios X do híbrido 85CeIA/15Al₂O₃.nH₂OFigura 5.23 – Difratoograma de raios X do híbrido 80CeIA/20Al₂O₃.nH₂O

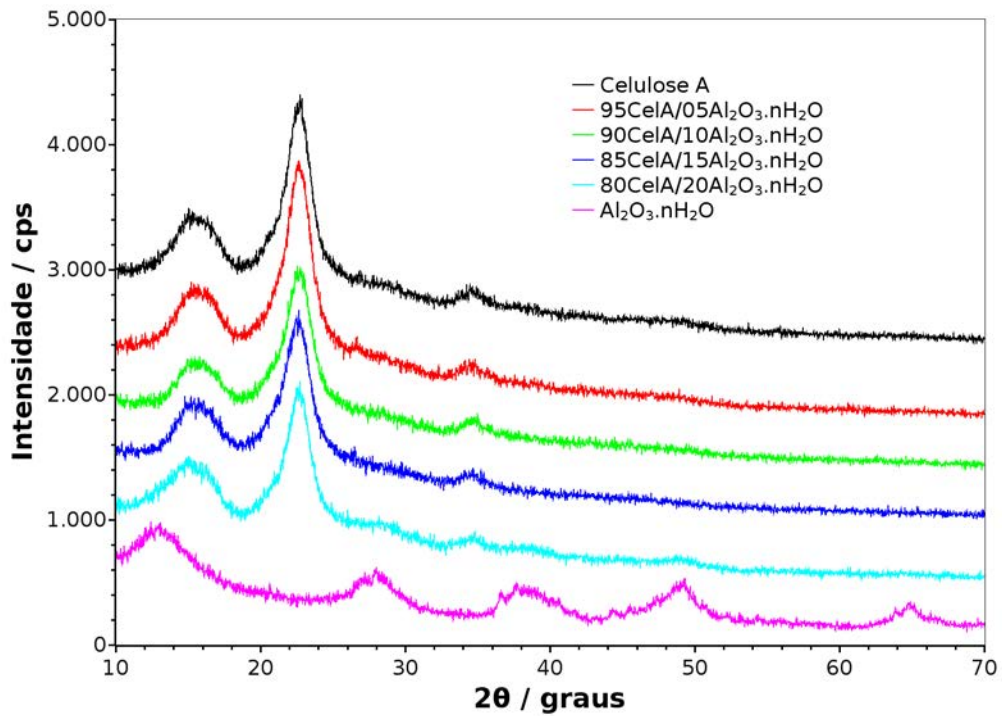


Figura 5.24 – Difratoigramas de raios X da celulose A, dos híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$

A Figura 5.24 apresenta os difratogramas de raios X da celulose A, dos seus híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$. Nos difratogramas dos híbridos pode-se observar os picos cristalográficos característicos da celulose, entretanto, no híbrido $80\text{CelA}/20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ observa-se alguns picos atribuídos ao $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ inserido à celulose.

Tabela 5.10 – Intensidade dos picos de DRX e índice de cristalinidade (I_C) da celulose A e dos híbridos

Material	I_{am} (cps)	$I_{(002)}$ (cps)	I_C
Celulose A	719	2060	65,09
95CelA/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	775	2129	63,59
90CelA/10 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	676	1696	60,14
85CelA/15 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	661	1756	62,35
80CelA/20 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	639	1696	62,32

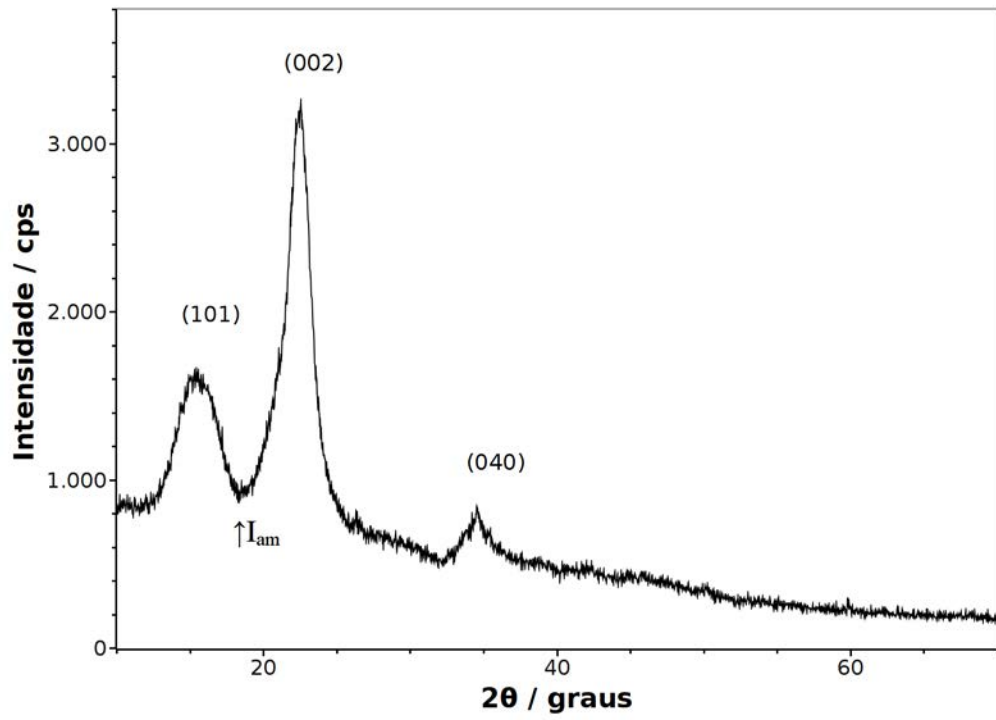
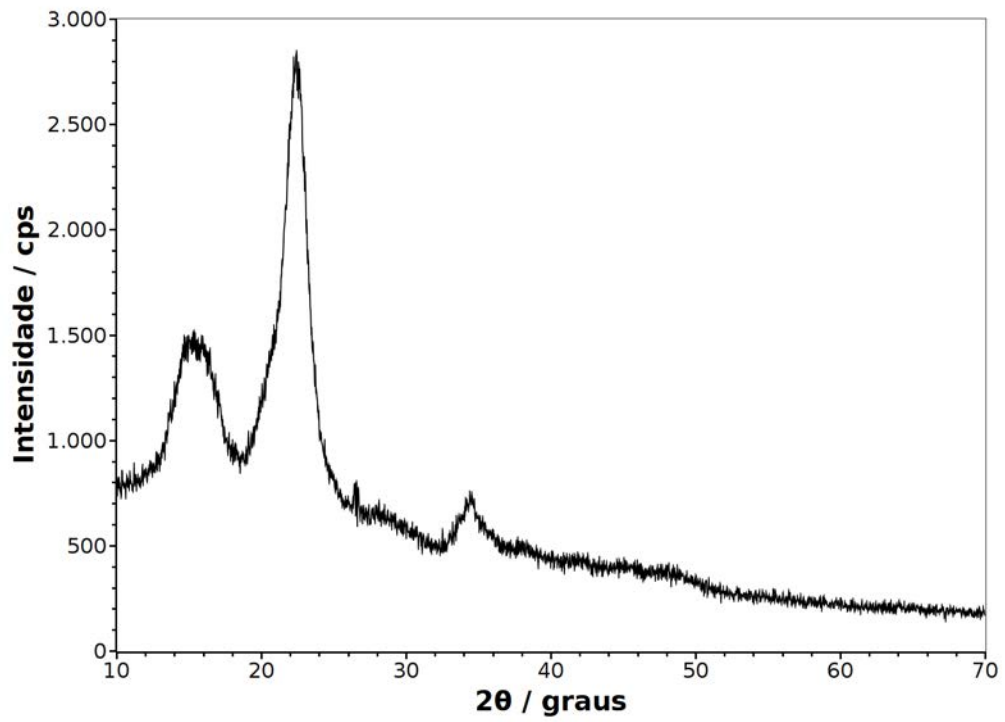


Figura 5.25 – Difratoograma de raios X da celulose B

Figura 5.26 – Difratoograma de raios X do híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O

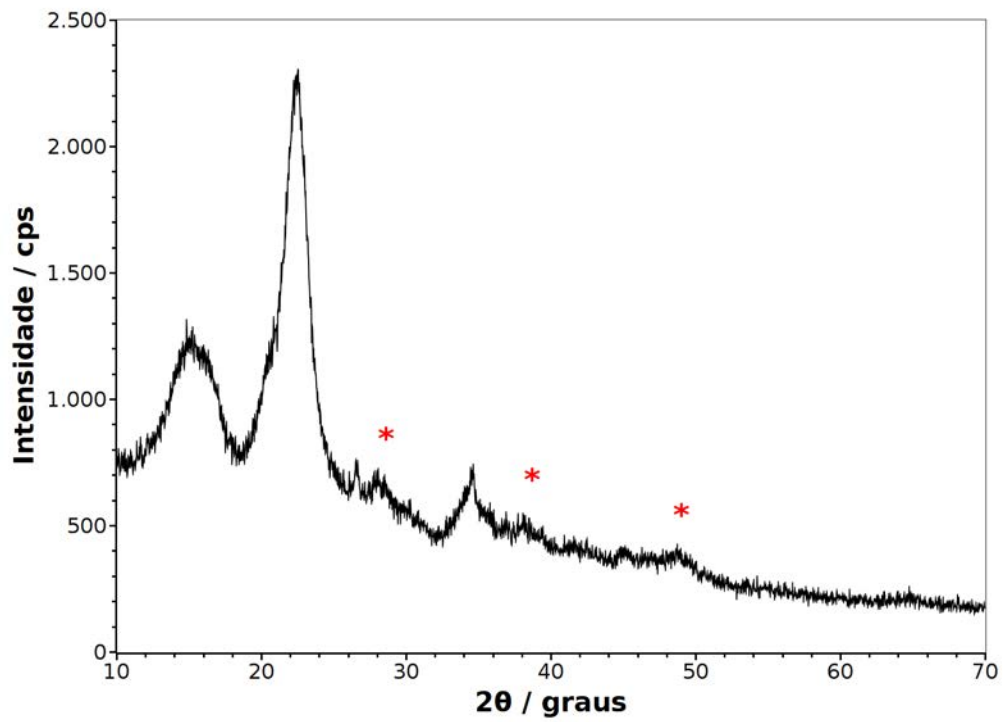


Figura 5.27 – Difratoograma de raios X do híbrido 90CeIB/10Al₂O₃.nH₂O

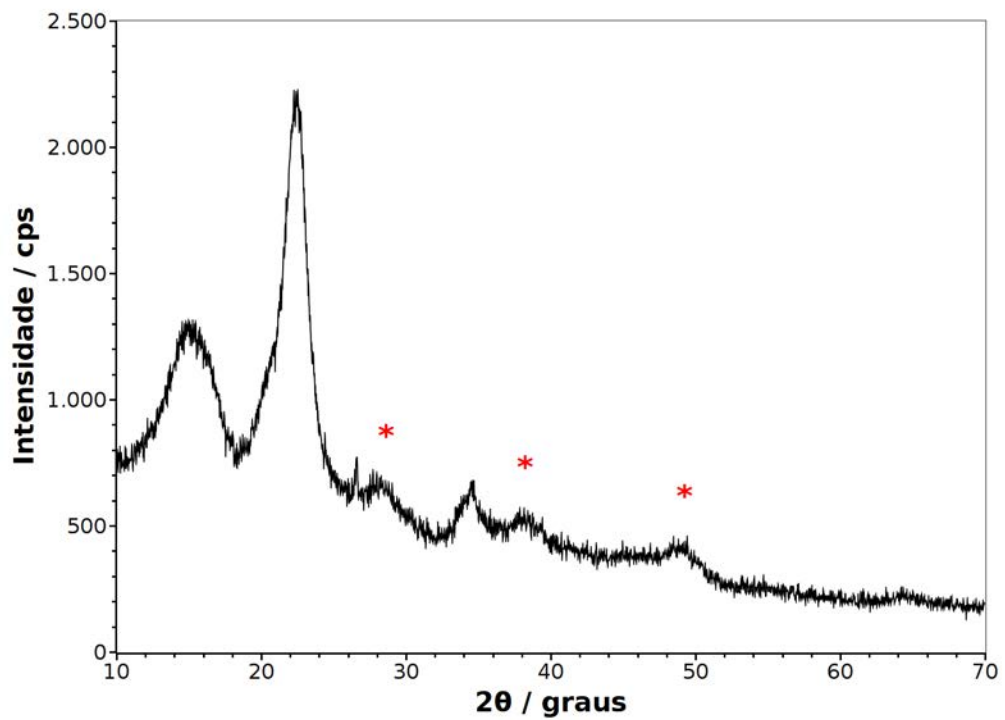


Figura 5.28 – Difratoograma de raios X do híbrido 85CeIB/15Al₂O₃.nH₂O

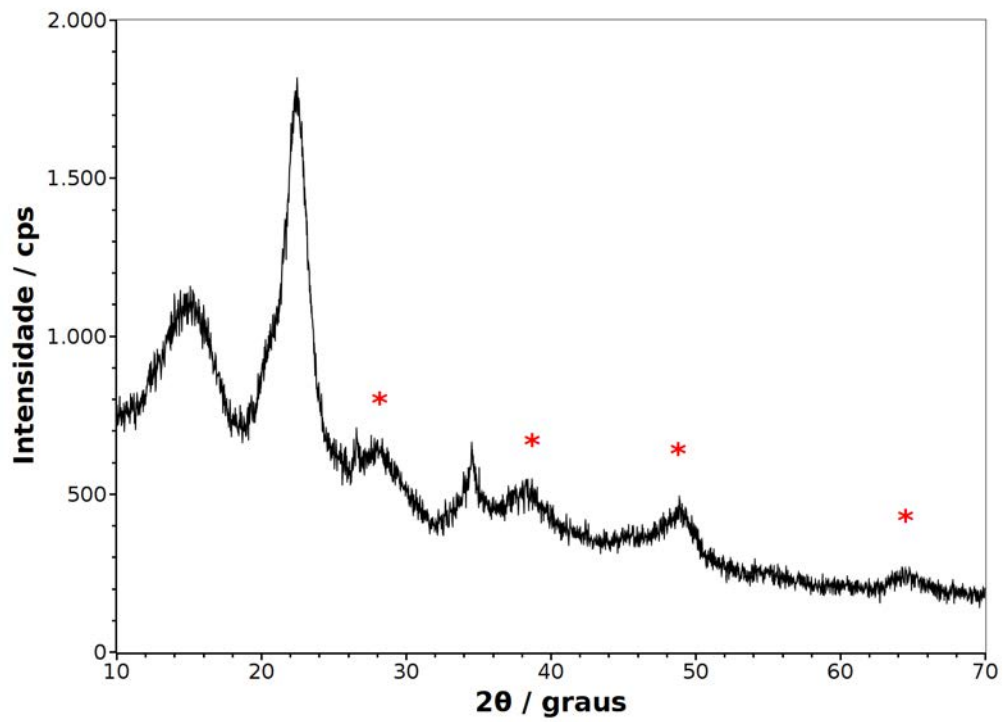


Figura 5.29 – Difratoograma de raios X do híbrido 80CelB/20Al₂O₃.nH₂O

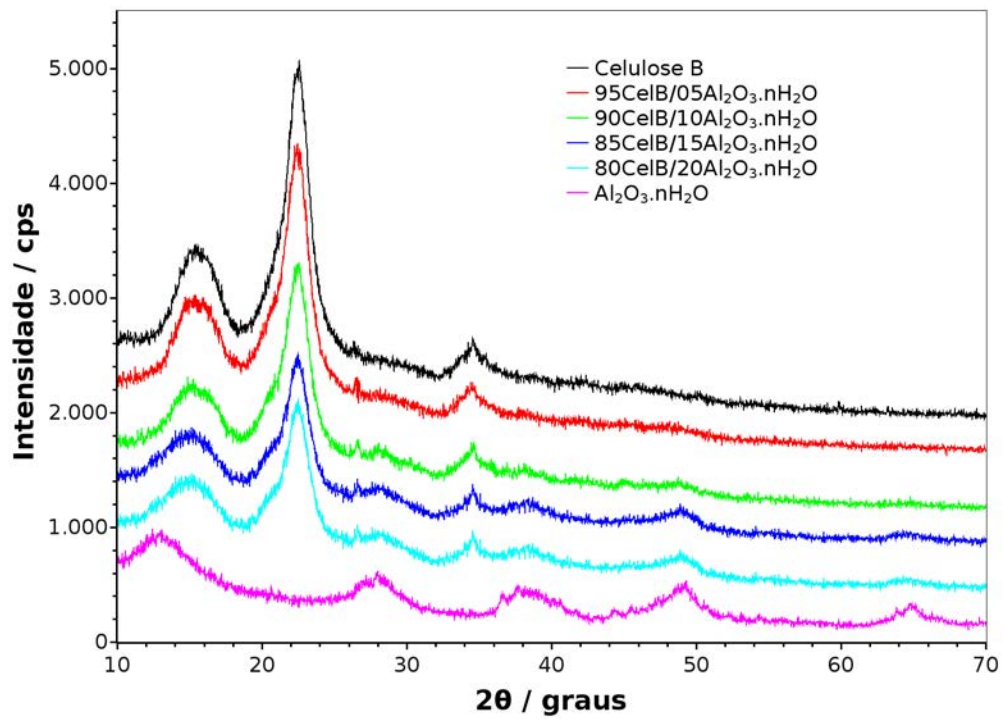


Figura 5.30 – Difratoogramas de raios X da celulose B, dos híbridos e do Al₂O₃.2,6H₂O

A Figura 5.30 apresenta os difratogramas de raios X da celulose B, dos seus híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$. Nos difratogramas dos híbridos pode-se observar os picos cristalográficos característicos da celulose. Nos híbridos 90CelB/10 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 85CelB/15 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 80CelB/20 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ observa-se alguns picos atribuídos ao $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ inserido à celulose.

Tabela 5.11 – Intensidade dos picos de DRX e índice de cristalinidade (I_C) da celulose B e dos híbridos

Material	I_{am} (cps)	$I_{(002)}$ (cps)	I_C
Celulose B	875	3194	72,60
95CelB/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	903	2836	68,16
90CelB/10 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	655	1694	61,33
85CelB/15 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	711	2022	64,84
80CelB/20 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	632	1689	62,58

5.3.2. Termogravimetria – TG

5.3.2.1 Termogravimetria em atmosfera de nitrogênio

As curvas TG/DTG dos híbridos preparados com a celulose A, Figuras 5.31 a 5.34, mostram que os híbridos apresentam três regiões distintas de perda de massa, sendo a primeira relacionada a perda da água referente ao óxido metálico hidratado e a celulose. A segunda etapa está relacionada com a decomposição da celulose e com a segunda desidratação do óxido de alumínio hidratado e a terceira etapa refere-se a degradação da celulose. A Tabela 5.12 mostra os dados das curvas TG/DTG da celulose A, dos híbridos e do óxido de alumínio hidratado em atmosfera de nitrogênio.

Os híbridos 95CelA/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 90CelA/10 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 85CelA/15 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 80CelA/20 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ apresentam a segunda perda de massa em 358, 352, 359 e 356°C e a terceira em 520, 503, 507 e 510°C, gerando resíduos de 10,5%, 12,5%, 14,5% e 19,4%, respectivamente. Esta diferença entre as temperaturas indica que a deposição do óxido sobre as fibras não ocorreu de forma homogênea.

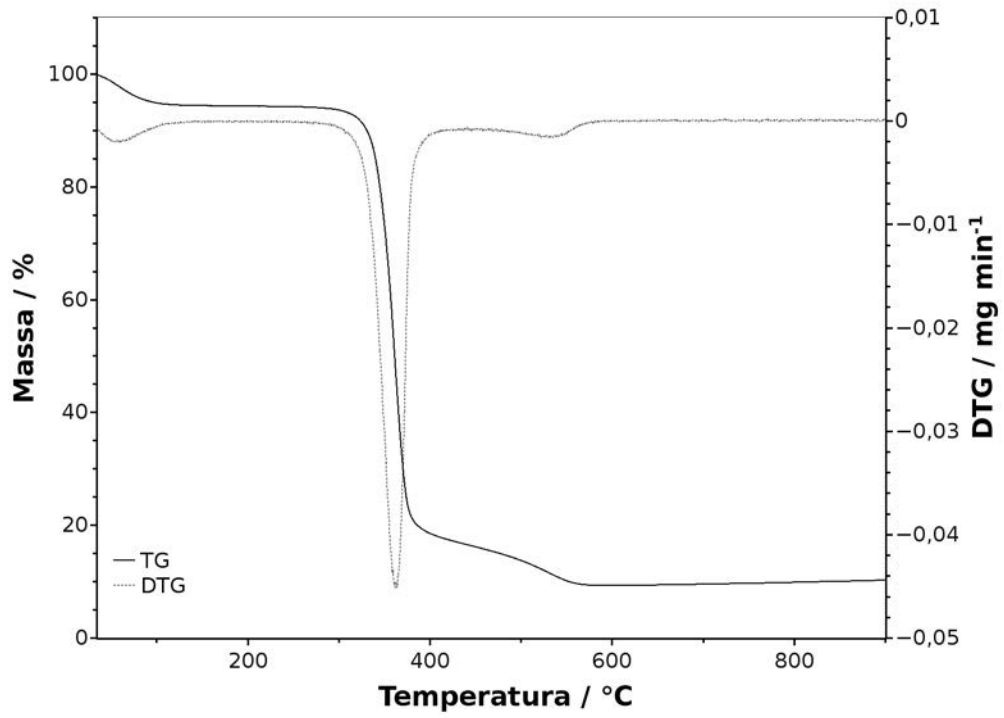


Figura 5.31 – Curva TG/DTG do híbrido 95Ce1A/5Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de N₂

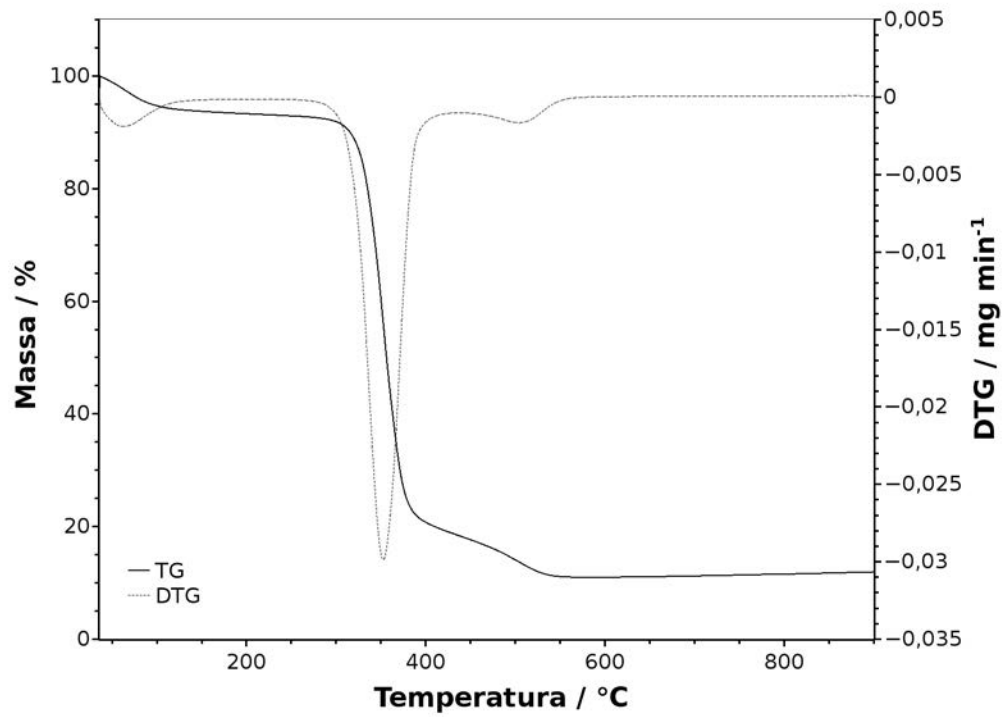


Figura 5.32 – Curva TG/DTG do híbrido 90Ce1A/10Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de N₂

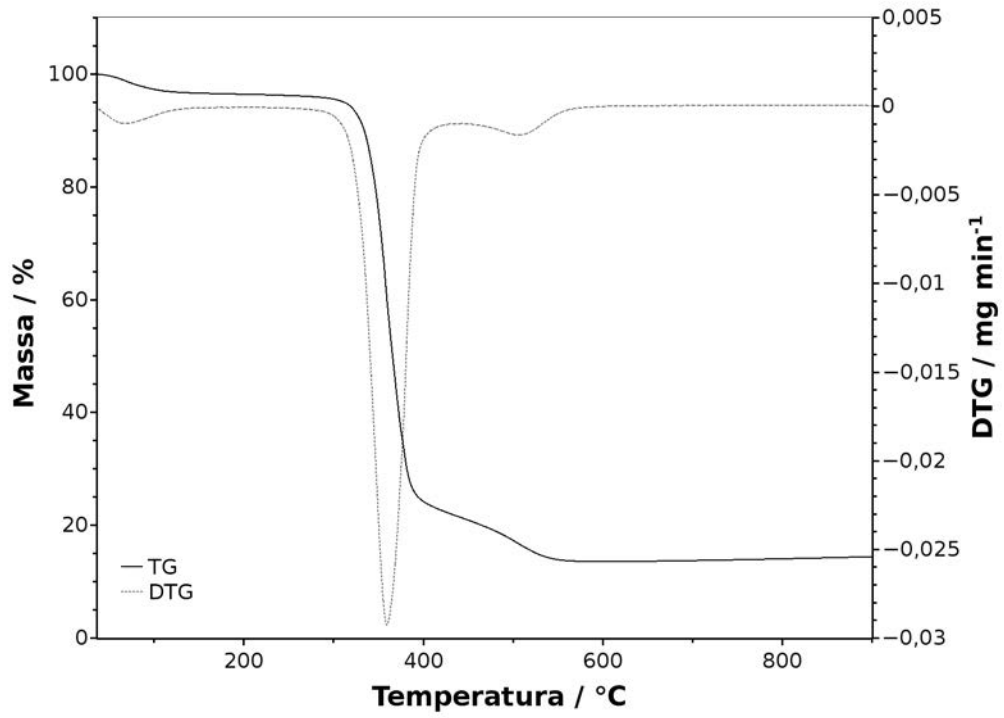


Figura 5.33 – Curva TG/DTG do híbrido 85CelA/15Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de N₂

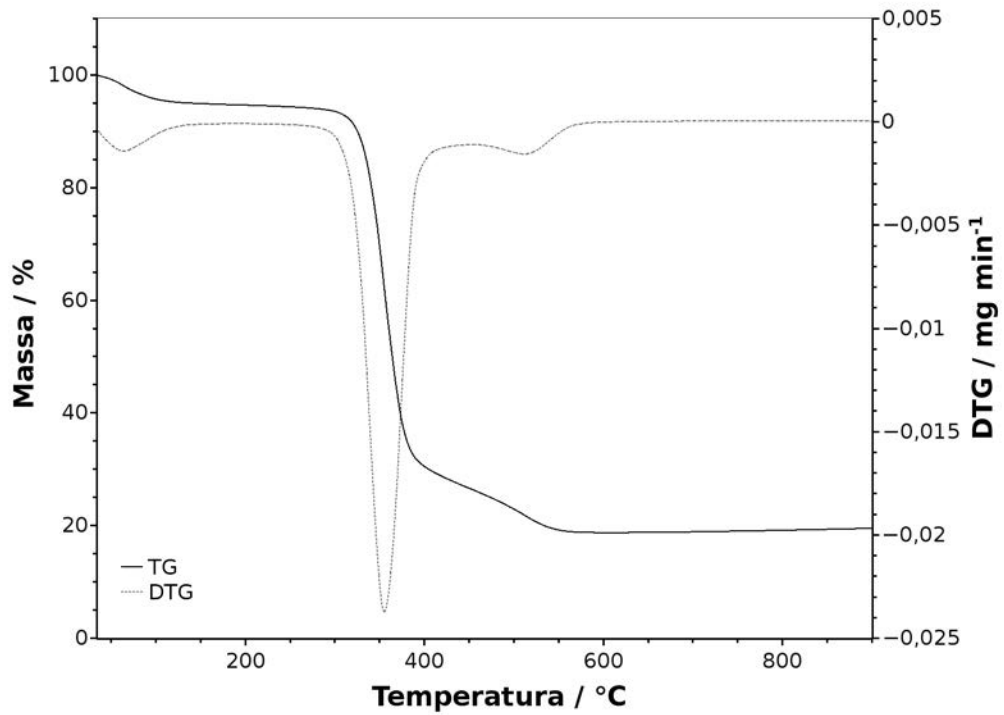


Figura 5.34 – Curva TG/DTG do híbrido 80CelA/20Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de N₂

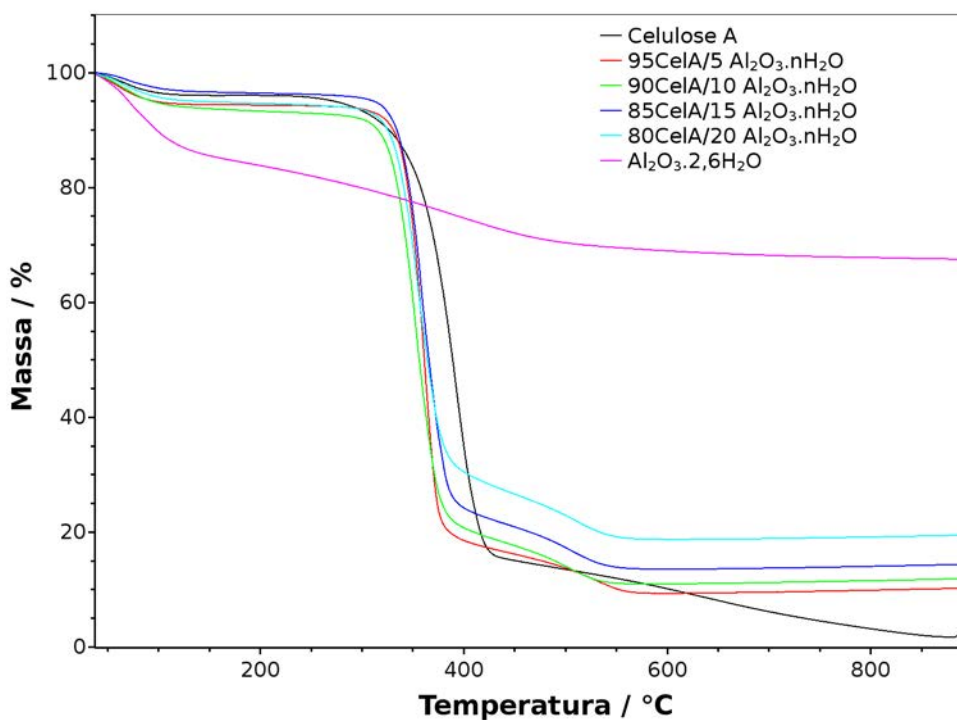


Figura 5.35 – Curvas TG da celulose A, híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2

A Figura 5.35 apresenta as curvas TG da celulose A, dos híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de nitrogênio. Observa-se nesta figura que os híbridos a partir de 550°C tornam-se estáveis, o que não se observa com a celulose A pura. Pode-se portanto concluir que o óxido inorgânico estabiliza o material híbrido formado.

Tabela 5.12 – Dados das curvas TG/DTG da celulose A, híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2

Material	Intervalos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Resíduo (%)
Celulose	25-200°C	3,8	64	3,7
	200-900°C	92,7	392	
95CelA/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25-200°C	5,5	59	10,5
	200-450°C	78,2	358	
	450-900°C	5,8	520	
90CeAl/10 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25-200°C	6,5	63	12,5
	200-450°C	75,5	352	
	450-900°C	5,6	503	
85CelA/15 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25-200°C	3,6	67	14,5
	200-450°C	75,7	359	
	450-900°C	6,2	507	
80CelA/20 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25-200°C	5,3	63	19,4
	200-450°C	68,0	356	
	450-900°C	6,8	510	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25-200°C	15,8	76	68,2
	200-900°C	16,0	396	

As Figuras 5.36 a 5.39 apresentam as curvas TG/DTG dos híbridos preparados com a celulose B. As Figuras mostram que estes híbridos também apresentam três regiões distintas de perda de massa, sendo a primeira relacionada à perda da água referente ao óxido metálico hidratado e a celulose, a segunda com a decomposição da celulose e a segunda desidratação do óxido de alumínio hidratado e a terceira referente a degradação da celulose. A Tabela 5.13 mostra os dados das curvas TG/DTG da celulose B, dos híbridos e do óxido de alumínio hidratado em atmosfera de nitrogênio.

Os híbridos 95CelB/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 90CelB/10 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 85BCel/15 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 80Cel/20 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ apresentam a primeira perda de massa em 61, 68, 65 e 62°C e a segunda perda de massa em 361, 371, 369 e 359°C, respectivamente. Esta diferença entre as temperaturas indica novamente que a deposição do óxido sobre as fibras de celulose B não ocorreu de forma homogênea. Os resíduos gerados de 10,7%, 11,1%, 15,3% e 19,2%, respectivamente, são valores próximos aos obtidos com os híbridos produzidos com a celulose A.

A Figura 5.40 apresenta as curvas TG da celulose B, dos híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de nitrogênio. Novamente observa-se nesta figura que os

híbridos a partir de 600°C tornam-se estáveis, o que não se observa com a celulose B pura. Este dado reforça a estabilização dos híbridos com a incorporação do óxido inorgânico.

A estabilidade térmica é sensível às interações entre fases minerais e fases orgânicas. Geralmente, a estabilidade térmica é aumentada quando uma fase mineral é adicionada a fase orgânica. Por exemplo, a presença de argila em um sistema polimérico pode melhorar a estabilidade térmica do polímero hospedeiro. Esse comportamento tem sido atribuído a grande superfície de contato dos minerais, o que favorece fortes interações com os polímeros e reduz o movimento de suas cadeias nos compósitos. Além disso, os minerais ainda desempenham o papel de barreira retardando a difusão de calor e gases, tais como oxigênio e nitrogênio, no caso dos polímeros (GAO et al., 2010).

Entretanto, todos os híbridos Cel/Al₂O₃.nH₂O em estudo apresentam uma estabilidade térmica inferior as celulosas puras correspondentes. Este comportamento pode ser atribuído a quebra de ligações de hidrogênio e a redução na cristalinidade dos híbridos (BARUD, 2010). O mesmo comportamento foi observado por Maschio et al.(2012) que relatam a diminuição na estabilidade térmica de híbridos preparados pela adição de óxido de nióbio hidratado em fibras de celulose.

Os dados apresentados na Tabela 5.12 e 5.13 mostram que há uma forte interação entre as fibras de celulose e o óxido de alumínio hidratado, uma vez que as temperaturas referentes à segunda perda de massa nos materiais híbridos difere das temperaturas da segunda perda de massa das celulosas A e B puras e do óxido de alumínio hidratado. Quanto maior a diferença entre os valores dos híbridos e os valores dos materiais puros, maior é a interação entre as fibras de celulose e o óxido hidratado (OTTOBONI, 2011).

Os dados das curvas TG/DTG dos híbridos preparados com as celulosas A e B e o óxido de alumínio hidratado definem o híbrido 95Cel/05Al₂O₃.nH₂O como o de melhor proporção para a preparação de membranas, pois apresenta uma interação semelhante aos outros híbridos com apenas 5% de óxido de alumínio hidratado em sua composição, o que reduz os custos do produto final.

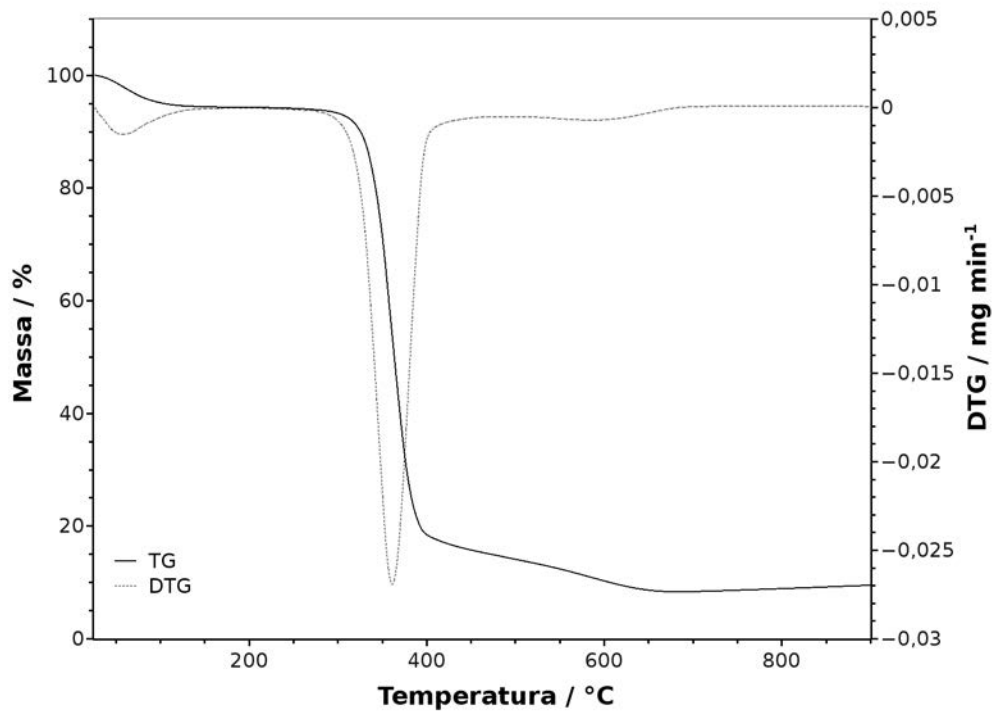


Figura 5.36 – Curva TG/DTG do híbrido 95CeIb/5Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de N₂

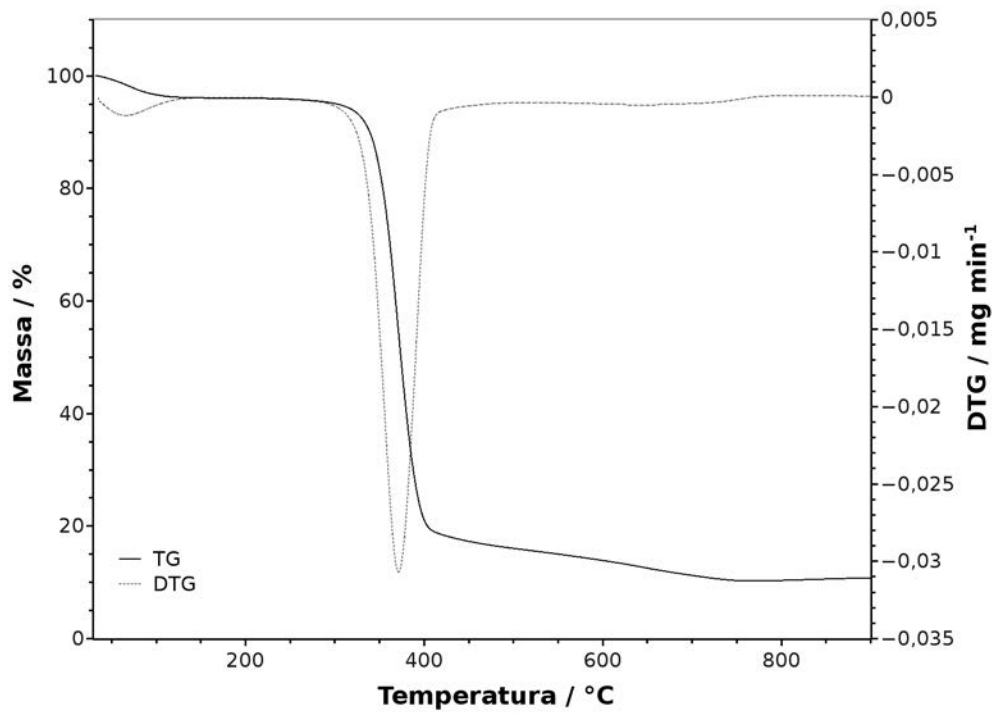


Figura 5.37 – Curva TG/DTG do híbrido 90CeIb/10Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de N₂

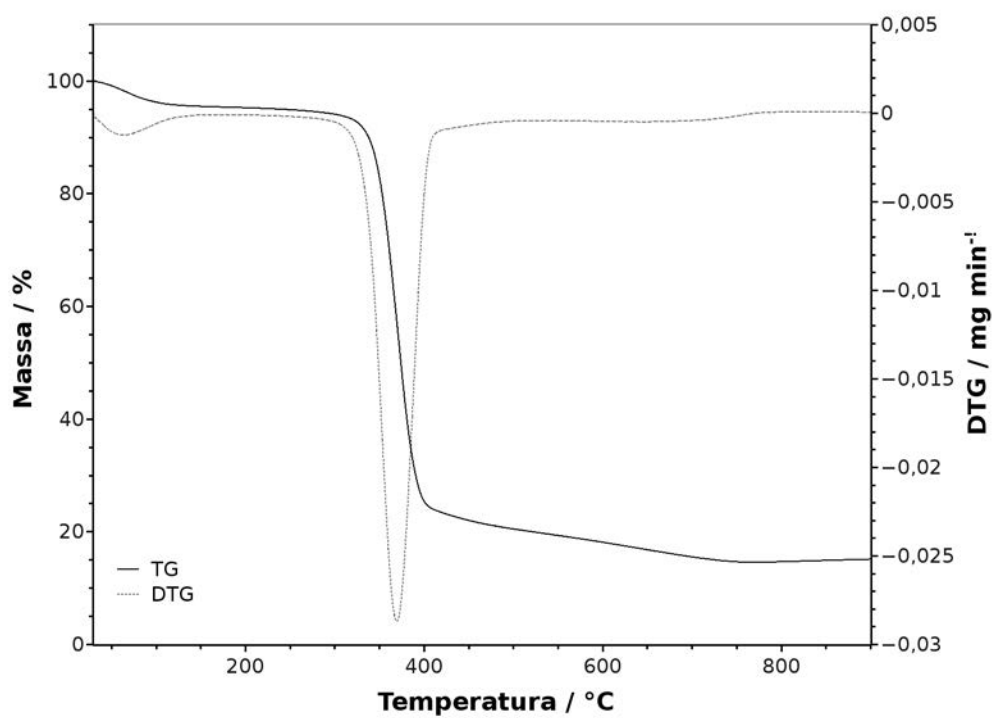


Figura 5.38 – Curva TG/DTG do híbrido 85CeIb/15Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de N₂

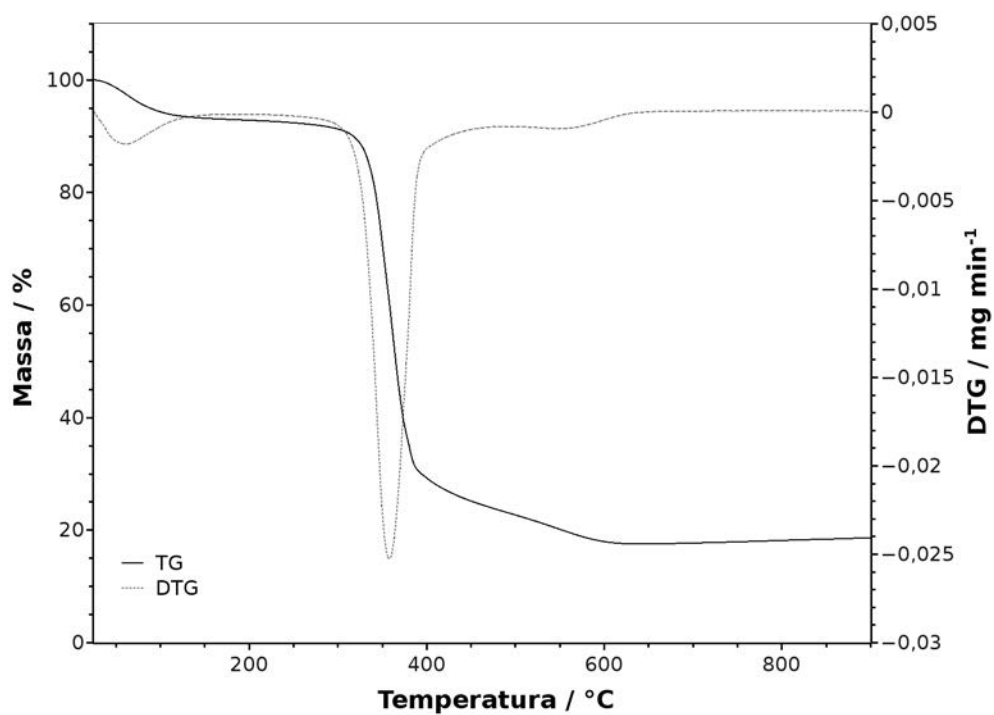


Figura 5.39 – Curva TG/DTG do híbrido 80CeIb/20Al₂O₃.nH₂O em atmosfera de N₂

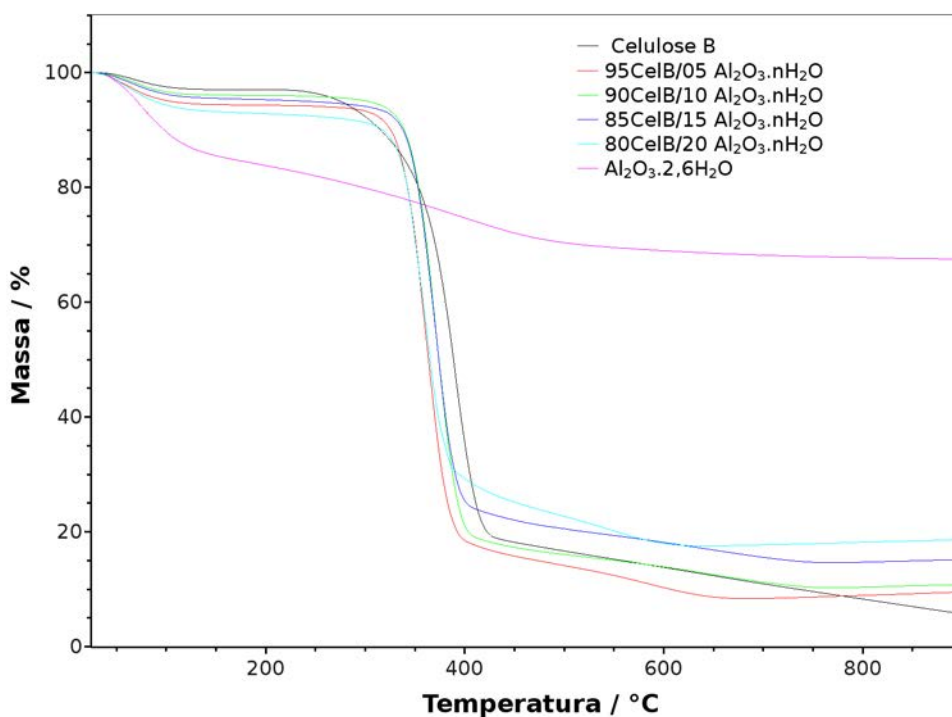


Figura 5.40 – Curvas TG da celulose B, híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2

Tabela 5.13 – Dados das curvas TG/DTG da celulose B, híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2

Material	Intervalos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Resíduo (%)
Celulose	25-200°C	2,9	66	5,8
	200-900°C	91,3	391	
95CelB/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25-200°C	5,7	61	10,7
	200-450°C	78,6	361	
	450-900°C	6,1	-	
90CelB/10 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25-200°C	3,9	68	11,1
	200-450°C	78,7	371	
	450-900°C	9,2	-	
85CelB/15 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25-200°C	4,6	65	15,3
	200-450°C	73,3	369	
	450-900°C	6,7	-	
80CelB/20 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25-200°C	7,2	62	19,2
	200-450°C	67,8	359	
	450-900°C	6,3	-	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	25-200°C	15,8	76	68,2
	200-900°C	16,0	396	

5.3.2.2 Termogravimetria em ar sintético

A termogravimetria dos híbridos em atmosfera de ar sintético permite observar o processo de oxidação associado a perda de massa e a influência do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ na oxidação dos materiais.

As curvas TG/DTG em ar sintético dos híbridos preparados com a celulose A são apresentadas nas Figuras 5.41 a 5.44 e mostram três etapas distintas de perda de massa, sendo a primeira delas referente a desidratação e as outras duas referentes ao processo de combustão. A Tabela 5.14 mostra os dados das curvas TG/DTG da celulose A, dos híbridos e do óxido de alumínio hidratado em ar sintético.

A segunda perda de massa para os híbridos 95CelA/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 90CelA/10 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 85CelA/15 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 80CelA/20 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ocorrem em 361, 361, 367, 360°C, respectivamente, o que sugere que o óxido alterou o processo de combustão da celulose A. A Figura 5.45 mostra as curvas TG da celulose A, dos híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em ar sintético.

As curvas TG/DTG em ar sintético dos híbridos preparados com a celulose B são apresentadas nas Figuras 5.46 a 5.49. Para estes híbridos também observa-se três etapas de perda de massa, sendo a primeira delas referente a desidratação e as outras duas referentes ao processo de combustão. A Tabela 5.15 mostra os dados das curvas TG/DTG da celulose A, dos híbridos e do óxido de alumínio hidratado em ar sintético.

A segunda perda de massa para os híbridos 95CelB/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 90CelB/10 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 85CelB/15 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 80CelB/20 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparados com a celulose B ocorrem em 361, 361, 365, 360°C, respectivamente. A Figura 5.50 mostra as curvas TG da celulose B, dos híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em ar sintético.

Nestas curvas TG em ar sintético pode-se observar que os valores residuais obtidos para os híbridos preparados com a celulose A, Tabela 5.14, foram menores que os resíduos dos híbridos preparados pela celulose B, Tabela 5.15, tendo-se maior perda de massa na etapa de decomposição orgânica dos híbridos preparados com a celulose A. Esta observação pode estar associada ao tratamento químico com os ácido nítrico e acético ao qual a celulose B foi submetida. O tratamento químico proporcionou à celulose B fibras mais curtas e portanto mais disponíveis a reação com o óxido inorgânico. A melhor incorporação do óxido pela celulose B permitiu a estes híbridos maior resistência ao processo de combustão, mantendo os valores residuais em atmosfera oxidativa próximos

aos valores obtidos em atmosfera de nitrogênio.

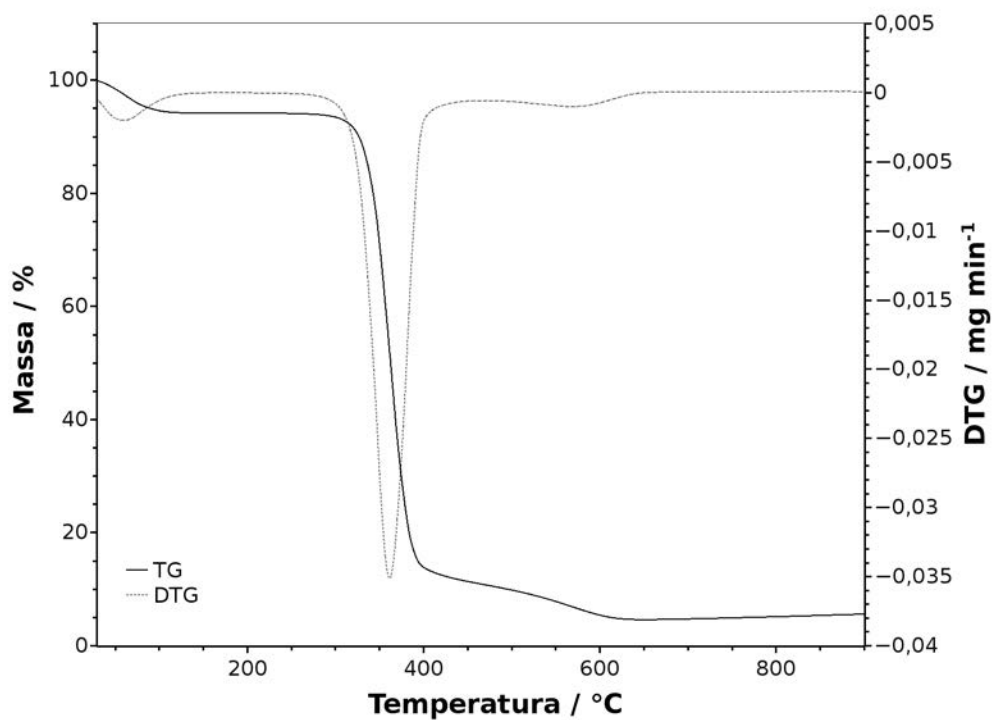


Figura 5.41 – Curva TG/DTG do híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O em ar sintético

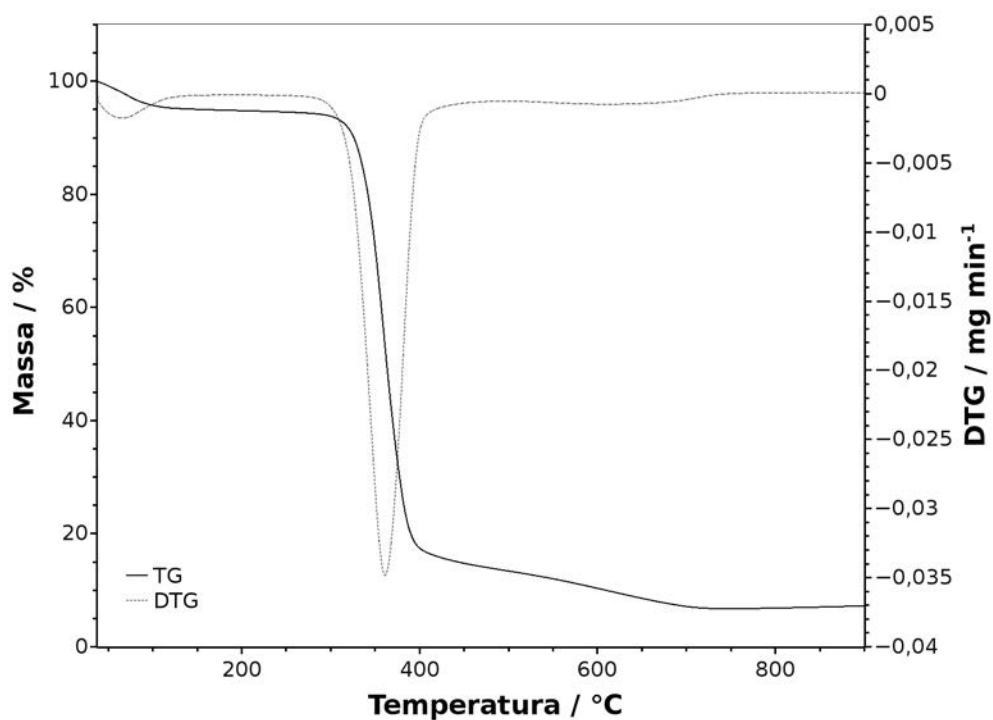


Figura 5.42 – Curva TG/DTG do híbrido 90CelA/10Al₂O₃.nH₂O em ar sintético

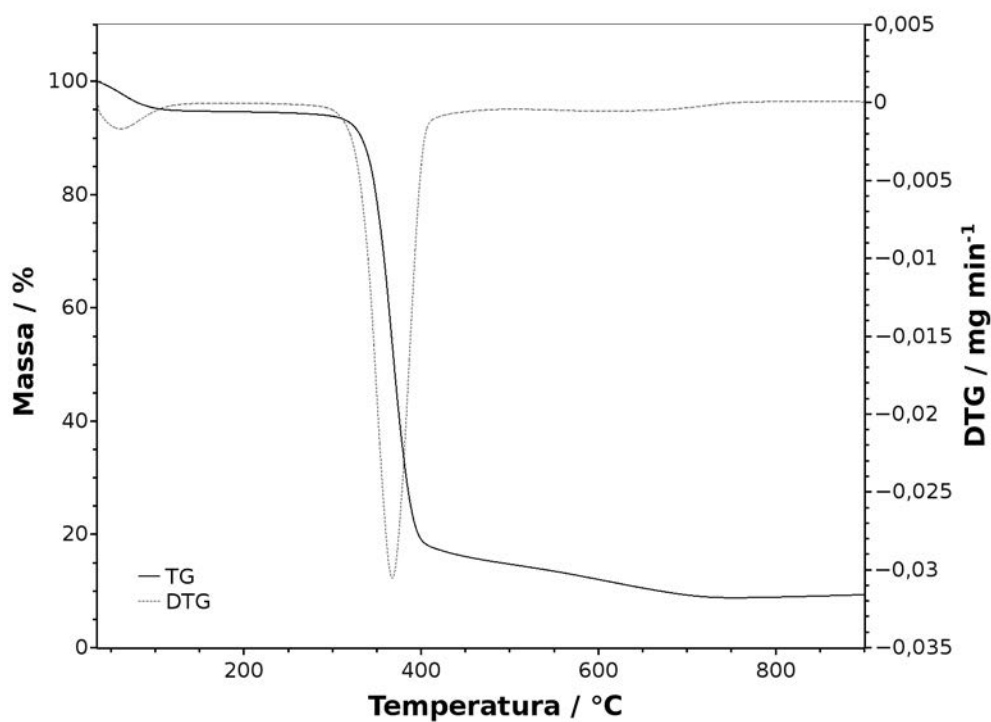


Figura 5.43 – Curva TG/DTG do híbrido 85Ce1A/15Al₂O₃.nH₂O em ar sintético

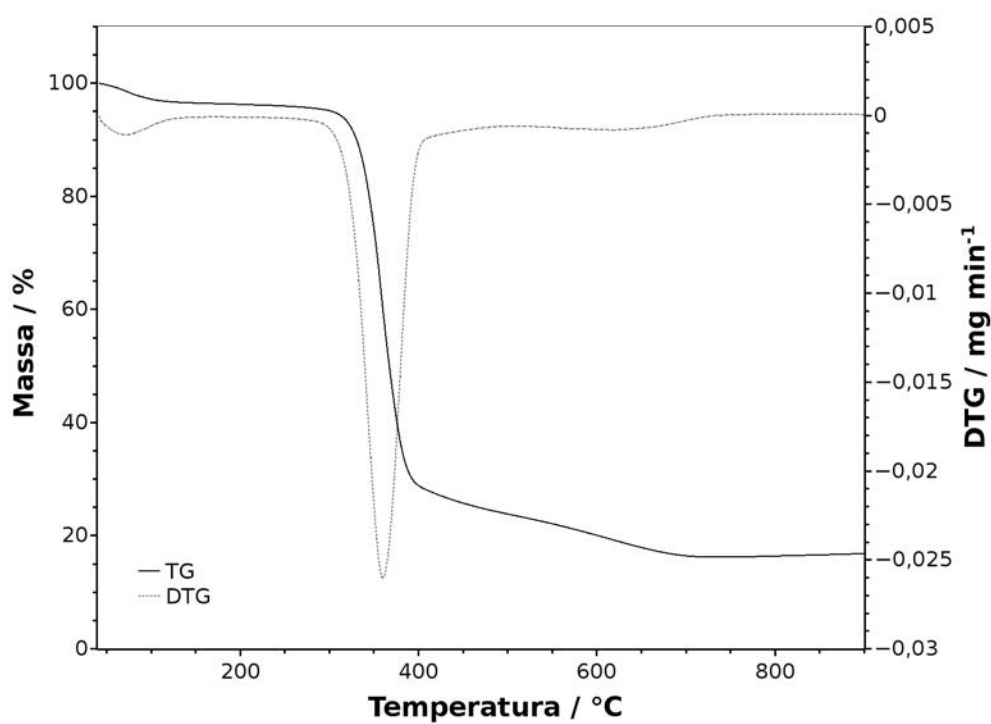


Figura 5.44 – Curva TG/DTG do híbrido 80Ce1A/20Al₂O₃.nH₂O em ar sintético

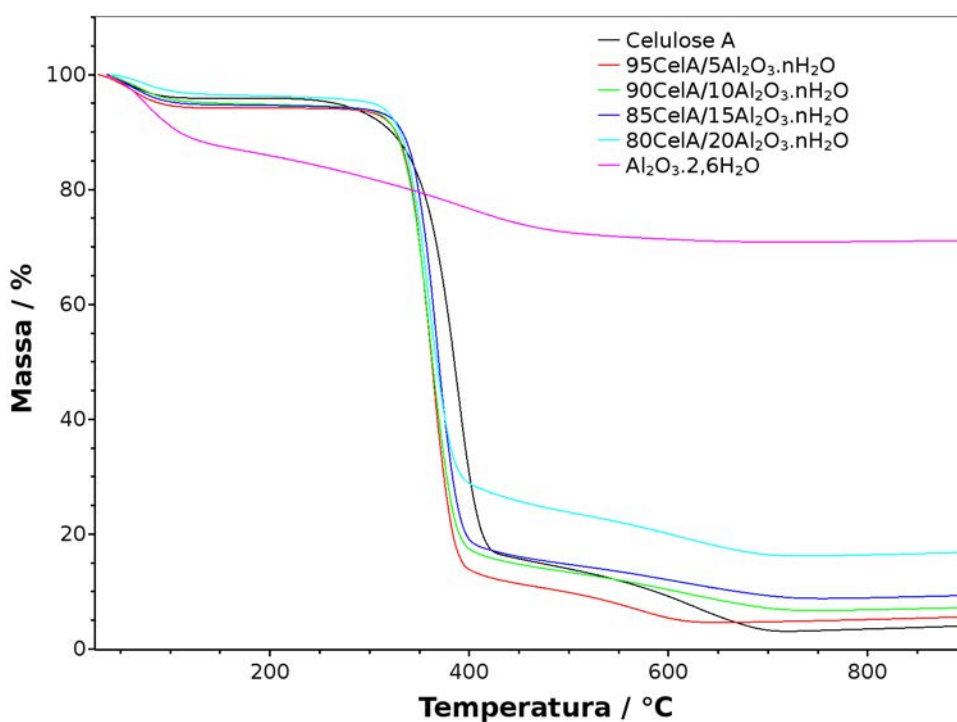


Figura 5.45 – Curvas TG da celulose A, dos híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em ar sintético

Tabela 5.14 – Dados das curvas TG/DTG da celulose A, dos híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em ar sintético

Material	Intervalos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Resíduo (%)
Celulose	25-200°C	4,1	58	
	200-500°C	82,0	388	3,9
	500-900°C	10,0	-	
95CelA/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	25-200°C	5,7	60	
	200-450°C	82,8	361	5,9
	450-900°C	5,6	-	
90CelA/10Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	25-200°C	5,0	66	
	200-450°C	80,0	361	7,6
	450-900°C	7,4	-	
85CelA/15Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	25-200°C	5,3	61	
	200-450°C	78,4	367	9,7
	450-900°C	6,6	-	
80CelA/20Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	25-200°C	3,7	72	
	200-450°C	70,6	360	17
	450-900°C	8,7	-	
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	25-200°C	14	77	
	200-900°C	14,7	394	71,3

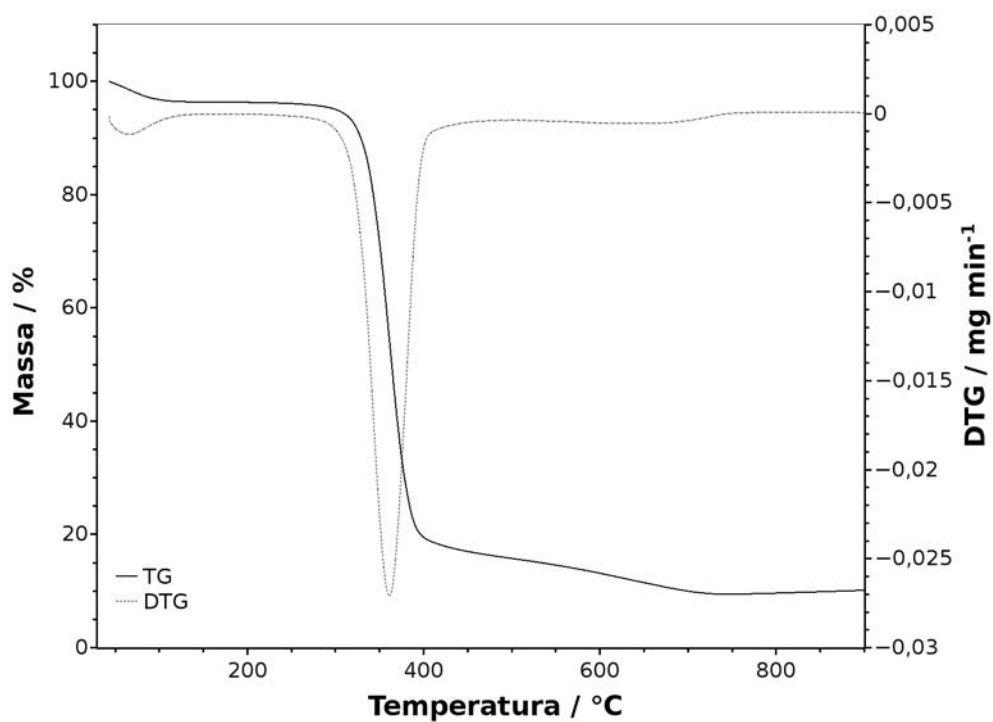


Figura 5.46 – Curva TG/DTG do híbrido 95CeIB/05Al₂O₃.nH₂O em ar sintético

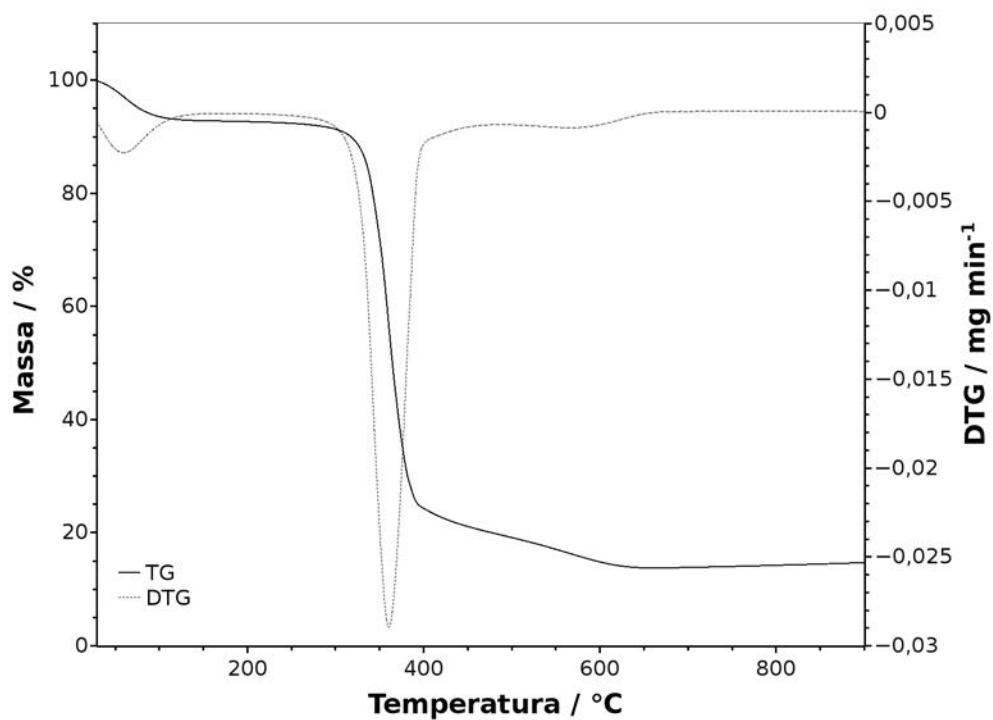
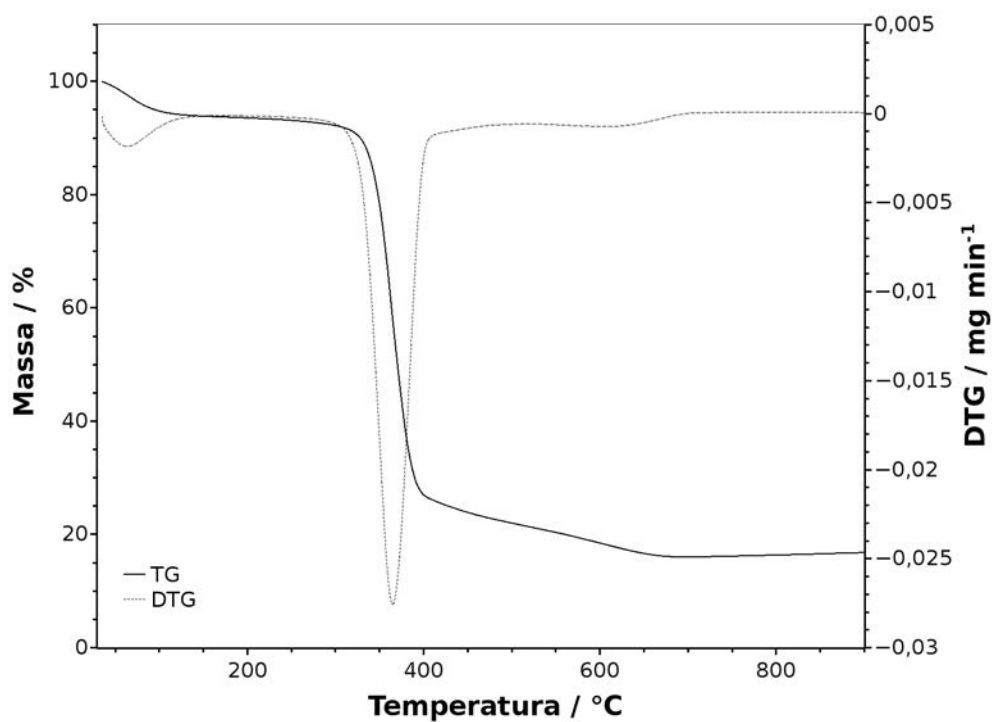
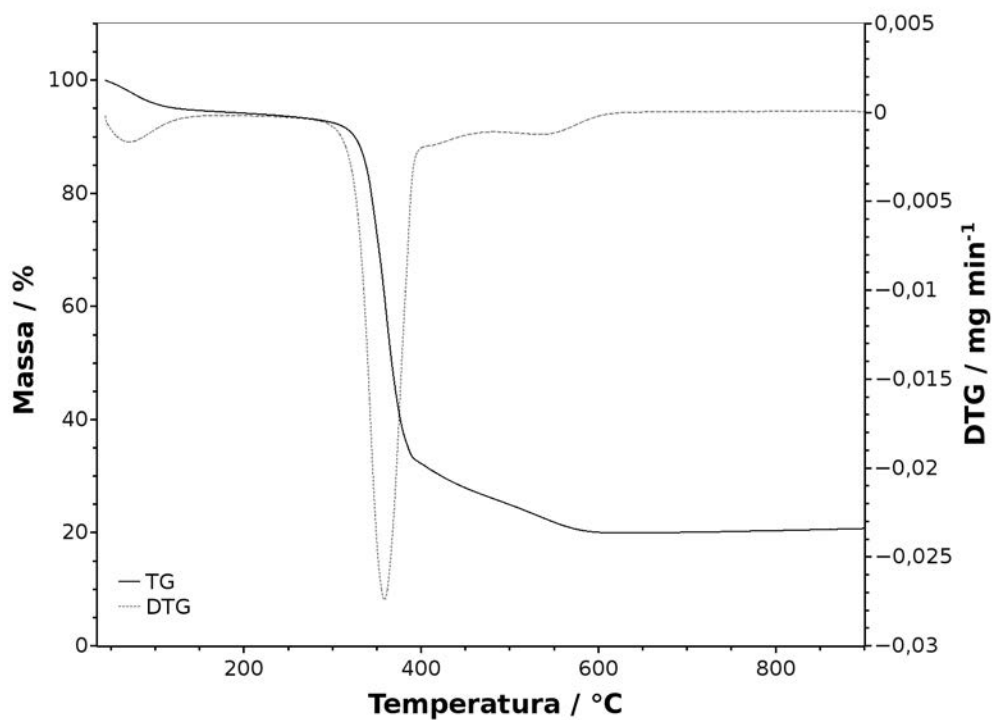


Figura 5.47 – Curva TG/DTG do híbrido 90CeIB/10Al₂O₃.nH₂O em ar sintético

Figura 5.48 – Curva TG/DTG do híbrido 85CeIB/15Al₂O₃.nH₂O em ar sintéticoFigura 5.49 – Curva TG/DTG do híbrido 80CeIB/20Al₂O₃.nH₂O em ar sintético

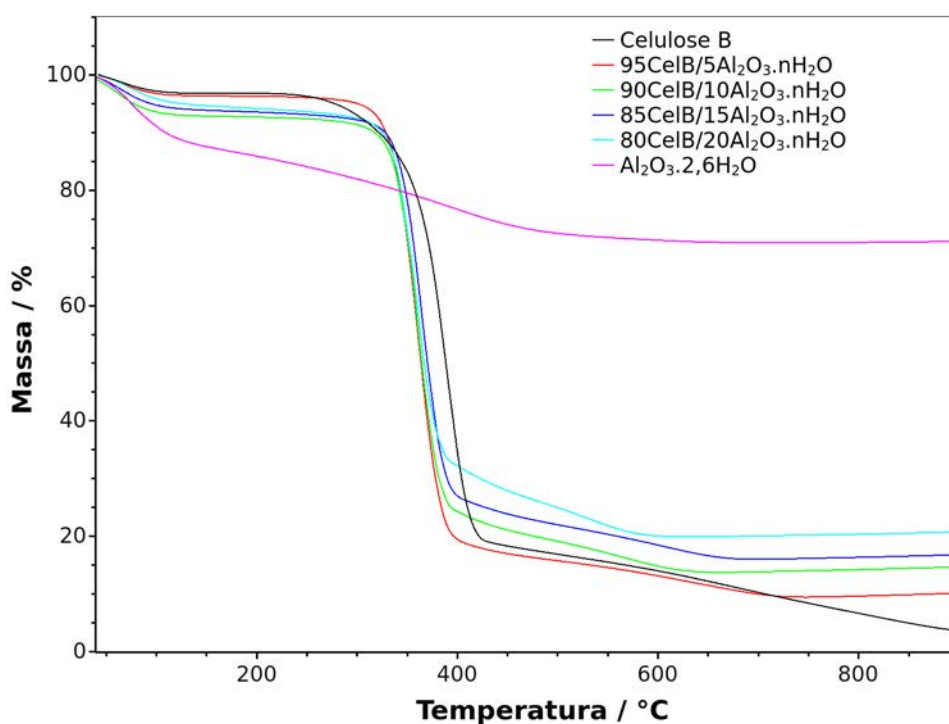


Figura 5.50 – Curvas TG da celulose B, dos híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em ar sintético

Tabela 5.15 – Dados das curvas TG/DTG da celulose B, dos híbridos e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$ em ar sintético

Material	Intervalos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Resíduo (%)
Celulose	25-200°C	4,4	65	3,7
	200-900°C	91,9	389	
95CelB/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	25-200°C	3,6	66	10,5
	200-450°C	79,2	361	
	450-900°C	6,7	-	
90CelB/10Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	25-200°C	6,5	61	14,9
	200-450°C	73,9	361	
	450-900°C	6,1	-	
85CelB/15Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	25-200°C	6,3	65	17,9
	200-450°C	69,6	365	
	450-900°C	7,0	-	
80CelB/20Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	25-200°C	5,7	73	21,3
	200-450°C	66,2	360	
	450-900°C	7,0	-	
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	25-200°C	14	77	71,3
	200-900°C	14,7	394	

5.3.3 Estudo cinético da degradação térmica- Método de Ozawa

Parâmetros cinéticos são normalmente utilizados para se prever o comportamento térmico de um sistema reacional. Energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) podem ser obtidos a partir de ensaios experimentais e a termogravimetria apresenta-se como uma ferramenta útil possibilitando essas determinações.

Partindo-se de curvas termogravimétricas, Ozawa (1965) propôs um método de obtenção de parâmetros cinéticos. Neste método, a massa residual W do material reagente é expresso em função da fração da quantidade estrutural, tal como um grupo, um constituinte, uma quebra de ligação, a qual é representada por x :

$$W = f(x) \quad (7)$$

sendo que x varia de acordo com a Equação cinética (8)

$$\frac{-dx}{dt} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) g(x) \quad (8)$$

Integrando a Equação (8) obtem-se a Equação (9), sendo x_0 o valor de x em $t=t_0$

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = A \int_{t_0}^t \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) dt \quad (9)$$

Quando a temperatura da amostra é elevada a uma razão constante, a , a mudança de x é dada por:

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = \frac{A}{a} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) dT \quad (10)$$

Sendo T_0 o valor da temperatura em $t=t_0$. Normalmente, a taxa de reação é muito pequena a baixas temperaturas, no entanto, uma aproximação será válida,

$$\int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) dT = \int_0^T \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) dT \quad (11)$$

O valor do lado direito da Equação (11) é expresso e tabelado por Doyle como função de p :

$$\frac{\Delta E}{R} p\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) = \int_0^T \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) dT \quad (12)$$

Se $\Delta E/RT$ for maior que 20, $p\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$ pode ser aproximado pela Equação (13):

$$\log p\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) = -2,315 - 0,4567 \frac{\Delta E}{RT} \quad (13)$$

Se a massa da amostra diminuir para uma dada fração à temperatura constante, T_1 , para uma razão de aquecimento a_1 , e T_2 , para a_2 e prosseguindo, a Equação 14 pode ser obtida.

$$\frac{A \Delta E}{a_1 R} p\left(\frac{\Delta E}{RT_1}\right) = \frac{A \Delta E}{a_2 R} p\left(\frac{\Delta E}{RT_2}\right) = \dots \quad (14)$$

Usando a Equação 13, as relações lineares seguintes podem ser facilmente derivadas:

$$-\log a_1 - 0,4567 \left(\frac{\Delta E}{RT_1}\right) = -\log a_2 - 0,4567 \left(\frac{\Delta E}{RT_2}\right) = \dots \quad (15)$$

Ao plotar $\log a$ versus $1/T$ para um dado valor de W deve-se obter uma linha reta onde a inclinação será o valor da energia de ativação (E_a).

Outro parâmetro termodinâmico, a entropia de ativação (ΔS), foi determinada a partir da seguinte Equação (FARIA; PRADO, 2007; OLIVEIRA et al, 2012):

$$A = \frac{kT_S}{h} e^{\Delta S/R} \quad (16)$$

sendo k a constante de Boltzmann, h a constante de Planck e T_S a temperatura relacionada

com o valor máximo do pico da DTG.

A entalpia de ativação (ΔH) foi obtida a partir da Equação 17:

$$E_a = \Delta H - RT_s \quad (17)$$

Finalmente, a energia livre de Gibbs (ΔG) foi calculada a partir da Equação 18:

$$\Delta G = \Delta H - T_s \Delta S \quad (18)$$

As Figuras 5.51 a 5.55 representam os gráficos Ozawa para a segunda etapa de degradação térmica da celulose A e dos seus híbridos. Os valores dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos calculados a partir das curvas termogravimétricas estão dispostos na Tabela 5.16.

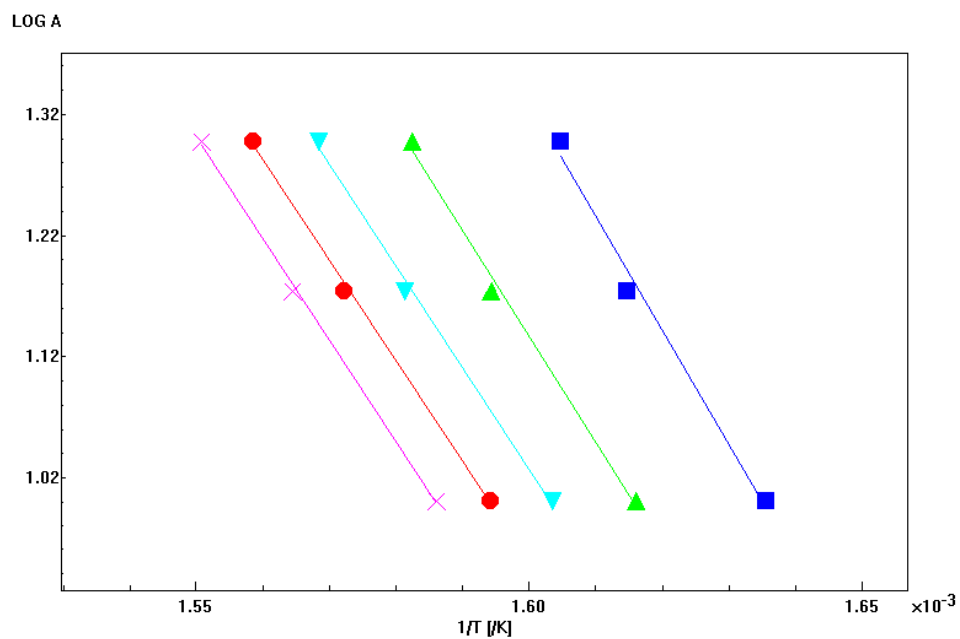


Figura 5.51 – Gráfico Ozawa da celulose A

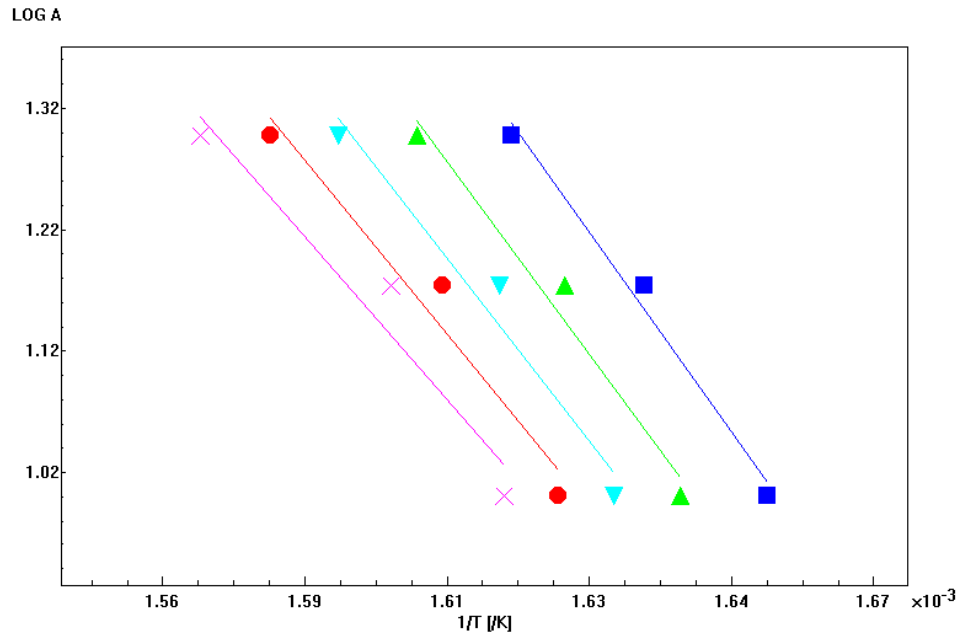


Figura 5.52 – Gráfico Ozawa do híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O

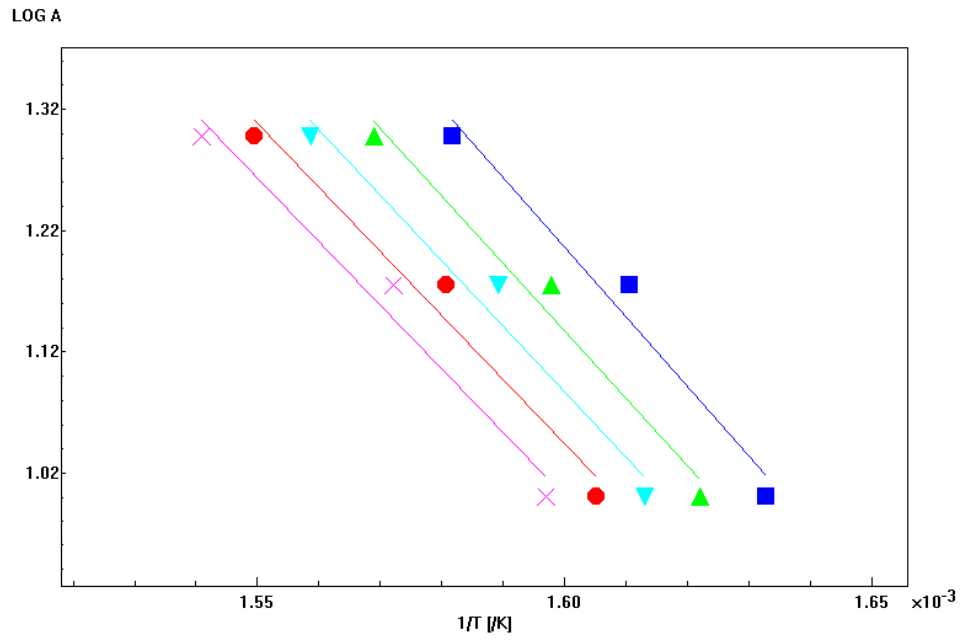


Figura 5.53 – Gráfico Ozawa do híbrido 90CelA/10Al₂O₃.nH₂O

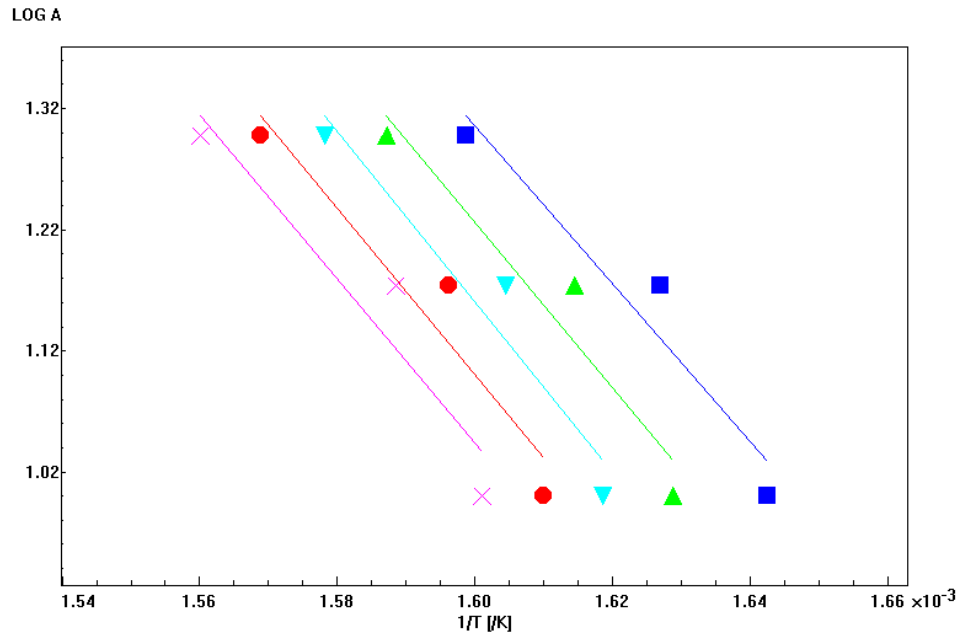


Figura 5.54 – Gráfico Ozawa do híbrido 85CelA/15Al₂O₃.nH₂O

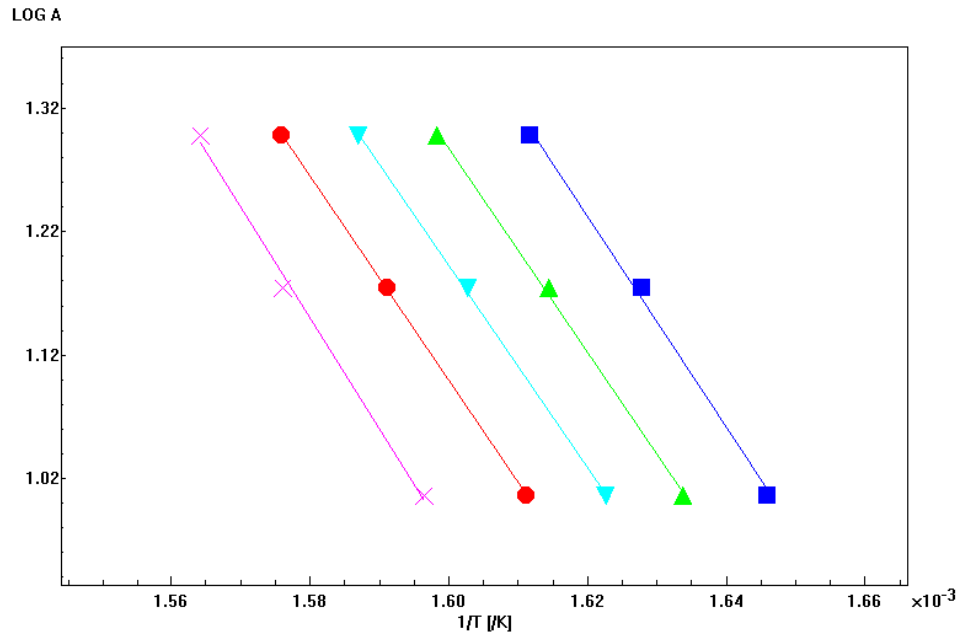


Figura 5.55 – Gráfico Ozawa do híbrido 80CelA/20Al₂O₃.nH₂O

Tabela 5.16 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos para a celulose A e seus híbridos, energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A), entropia de ativação (ΔS), entalpia de ativação (ΔH) e energia livre de Gibbs (ΔG)

Material	E_a (kJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJmol ⁻¹)	ΔG (kJmol ⁻¹)
Celulose A	157,46	6,595 x 10 ¹⁰	- 44,052	162,723	190,608
95CelA/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	137,05	2,998 x 10 ⁰⁹	- 69,619	142,300	185,673
90CelA/10Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	99,32	1,330 x 10 ⁰⁶	-133,927	104,575	189,217
85CelA/15Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	124,04	1,626 x 10 ⁰⁸	- 93,888	129,245	188,019
80CelA/20Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	135,94	1,543 x 10 ⁰⁹	- 75,106	141,103	187,744

As Figuras 5.56 a 5.60 representam os gráficos Ozawa para a segunda etapa de degradação térmica da celulose B e dos seus híbridos. Os valores dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos calculados a partir das curvas termogravimétricas estão dispostos na Tabela 5.17.

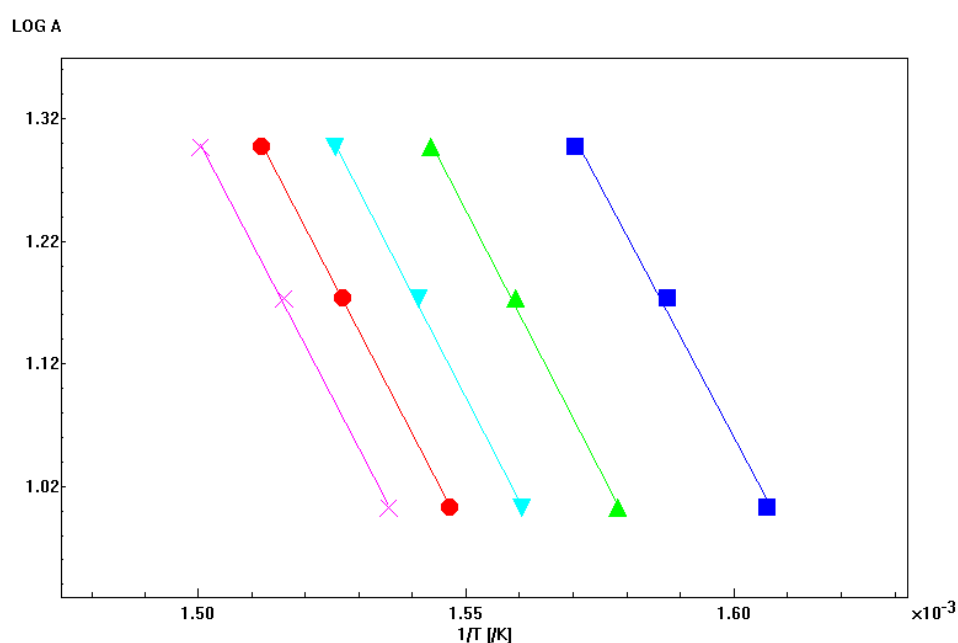


Figura 5.56 – Gráfico Ozawa da celulose B

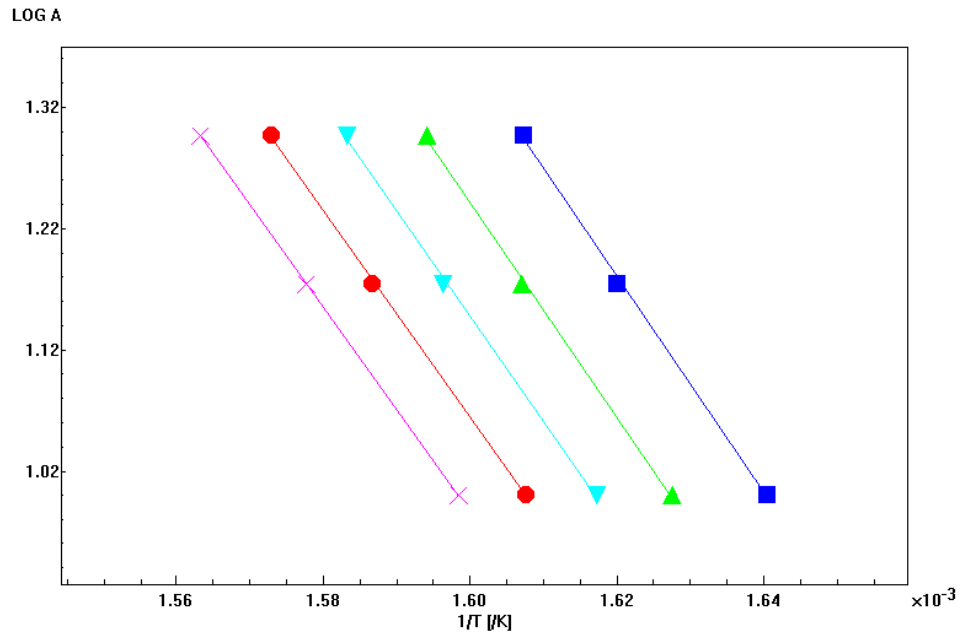


Figura 5.57 – Gráfico Ozawa do híbrido 95CeIB/05Al₂O₃.nH₂O

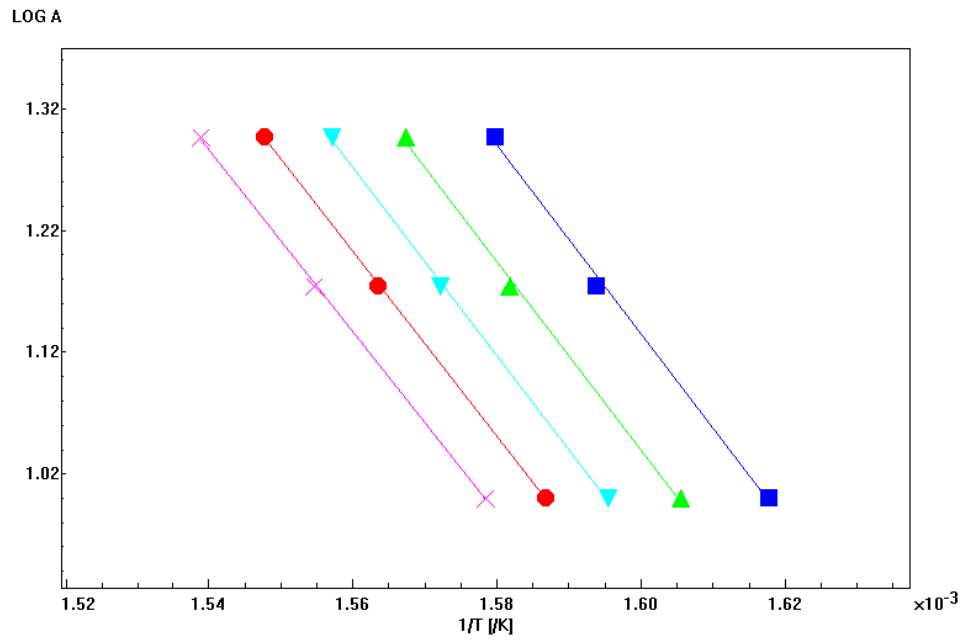


Figura 5.58 – Gráfico Ozawa do híbrido 90CeIB/10Al₂O₃.nH₂O

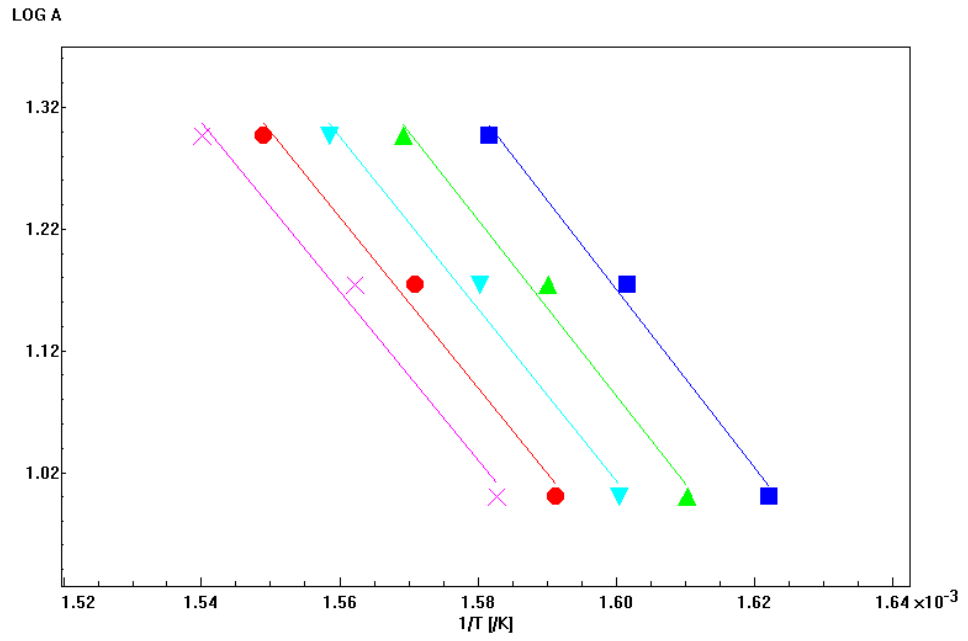


Figura 5.59 – Gráfico Ozawa do híbrido 85CeIB/15Al₂O₃.nH₂O

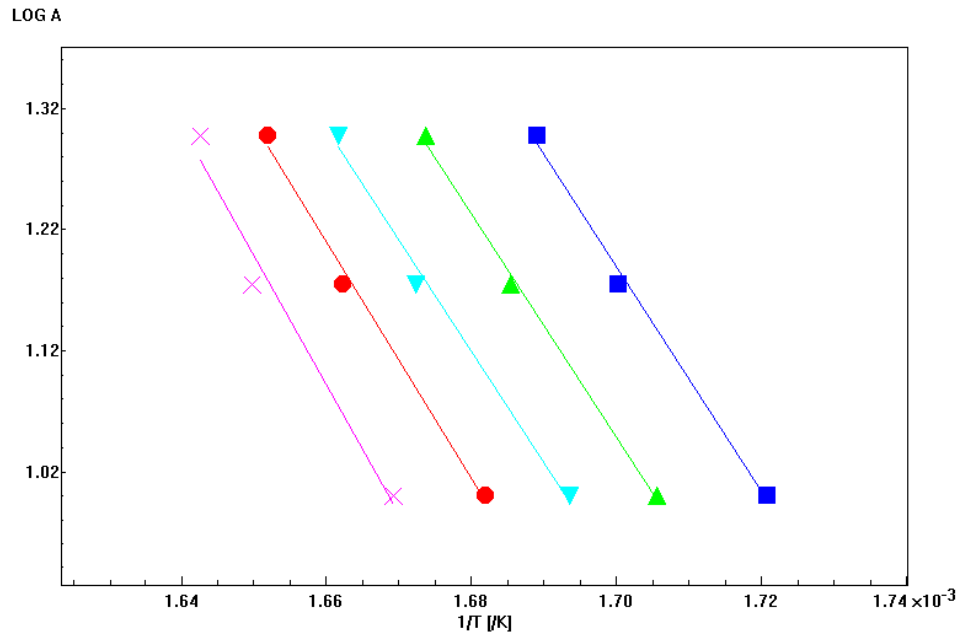


Figura 5.60 – Gráfico Ozawa do híbrido 80CeIB/20Al₂O₃.nH₂O

Tabela 5.17 – Parâmetros cinéticos e termodinâmicos para a celulose B e seus híbridos, energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A), entropia de ativação (ΔS), entalpia de ativação (ΔH) e energia livre de Gibbs (ΔG)

Material	E_a (KJmol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (KJmol ⁻¹)	ΔG (KJmol ⁻¹)
Celulose B	152,86	1,045 x 10 ⁰⁸	-59,693	158,331	197,609
95CelB/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	150,23	5,621 x 10 ¹⁵	-50,404	155,460	187,154
90CelB/10Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	139,58	2,413 x 10 ⁰⁹	-71,607	144,876	190,490
85CelB/15Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	129,70	4,438 x 10 ⁰⁸	-85,660	134,979	189,374
80CelB/20Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	133,56	1,118 x 10 ⁰⁹	-77,903	138,789	187,791

Os dados obtidos com a análise cinética, Tabelas 5.16 e 5.17, mostram que todos os valores da E_a , ΔH e ΔG são positivos e os de ΔS são negativos, portanto, todos os parâmetros termodinâmicos indicam que o processo de decomposição térmica é não-espontâneo para as celuloses A e B e seus respectivos híbridos.

A precipitação do óxido de alumínio hidratado na superfície das fibras de celulose resultou em uma diminuição dos valores E_a e ΔH . Os valores de ΔG dos híbridos apresentam-se bem próximos e menores que o da celulose pura, o que comprova a menor estabilidade térmica dos mesmos em relação à celulose.

Com base nos dados apresentados pelas Tabelas 5.16 e 5.17, pode-se concluir que os híbridos 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O e 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O mostram vantagens em relação aos demais, uma vez que apresentam maior E_a e um ΔG semelhante aos outros híbridos. Nestes híbridos, as fibras de celulose estão mais envolvidas pelo Al₂O₃.nH₂O, o que proporciona maior estabilidade durante a decomposição térmica. No híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O, as fibras celulósicas mais curtas, devido ao tratamento químico ao qual foram submetidas, proporcionam uma melhor incorporação do óxido, assim a E_a da decomposição térmica deste híbrido é muito próxima ao valor apresentado pela celulose B pura. Estes dados confirmam as análises termogravimétricas anteriores que apontam a proporção 95Cel/05Al₂O₃.nH₂O como a melhor em ambas as celuloses.

5.3.4 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

5.3.4.1. Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de nitrogênio

As curvas DSC da celulose A e dos seus híbridos em atmosfera de nitrogênio são visualizadas na Figura 5.61, e os valores das entalpias calculadas estão expostos na Tabela 5.18.

Os híbridos 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O, 90CelA/10Al₂O₃.nH₂O, 85CelA/15Al₂O₃.nH₂O e 80CelA/20Al₂O₃.nH₂O apresentam dois picos endotérmicos, o primeiro em 81, 58, 68 e 58°C, respectivamente, referente a desidratação do óxido de alumínio hidratado e da celulose com $\Delta H_{des} = 146, 111, 193$ e 129 J.g^{-1} , respectivamente, e o segundo pico em 337, 331, 335 e 334°C referente ao processo de decomposição orgânica e formação de resíduos sólidos com $\Delta H_{dec} = 122, 259, 240$ e 152 J.g^{-1} , respectivamente.

As curvas DSC da celulose B e dos seus híbridos em atmosfera de nitrogênio são visualizadas na Figura 5.62, e os valores das entalpias calculadas estão expostos na Tabela 5.19.

Os híbridos 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O, 90CelB/10Al₂O₃.nH₂O, 85CelB/15Al₂O₃.nH₂O e 80CelB/20Al₂O₃.nH₂O apresentam um pico endotérmico em 81, 82, 83 e 81°C referente a desidratação do óxido de alumínio hidratado e da celulose com $\Delta H_{des} = 94, 137, 111$ e 112 J.g^{-1} , respectivamente, e em 330, 337, 335 e 332°C referente ao processo de decomposição e formação de resíduos sólido com $\Delta H_{dec} = 174, 167, 122$ e 122 J.g^{-1} , respectivamente.

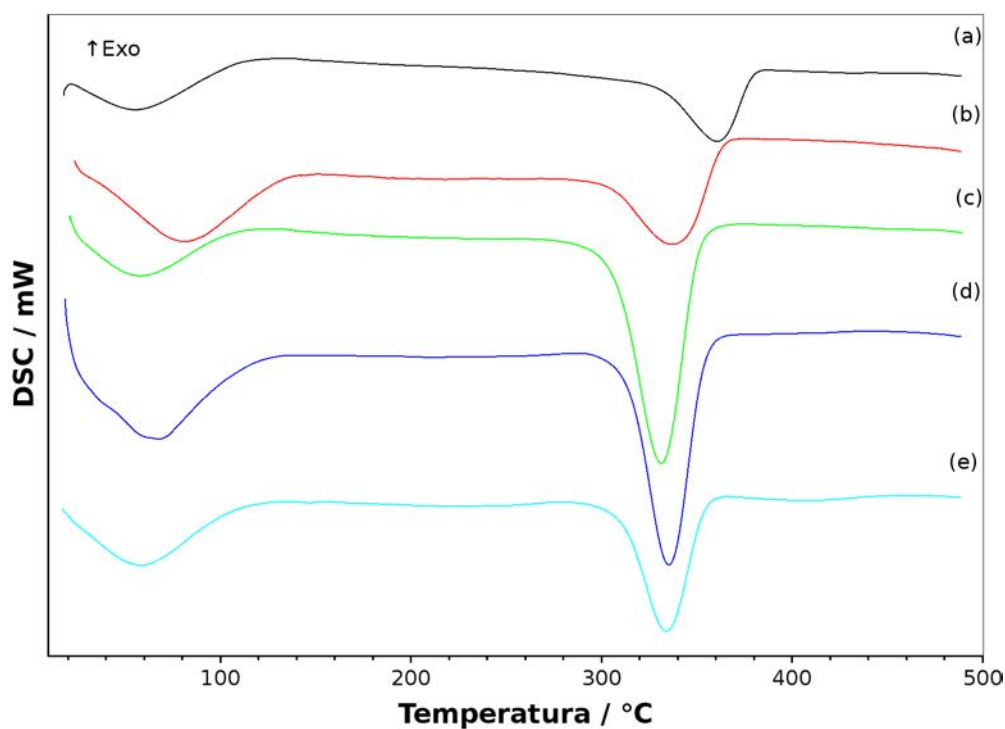


Figura 5.61 – Curvas DSC da celulose A (a) e dos híbridos 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O (b), 90CelA/10Al₂O₃.nH₂O (c), 85CelA/15Al₂O₃.nH₂O (d) e 80CelA/20Al₂O₃.nH₂O (e) em atmosfera de N₂

Tabela 5.18 – Dados das curvas DSC para a celulose A e dos híbridos em atmosfera de N₂, entalpia de desidratação (ΔH_{des}) e entalpia de decomposição (ΔH_{dec})

Material	T ₁ (°C)	ΔH_{des} (J.g ⁻¹)	T ₂ (°C)	ΔH_{dec} (J.g ⁻¹)
Celulose A	55	62	360	90
95CelA/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	81	146	337	122
90CelA/10Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	58	111	331	259
85CelA/15Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	68	193	335	240
80CelA/20Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	58	129	334	152

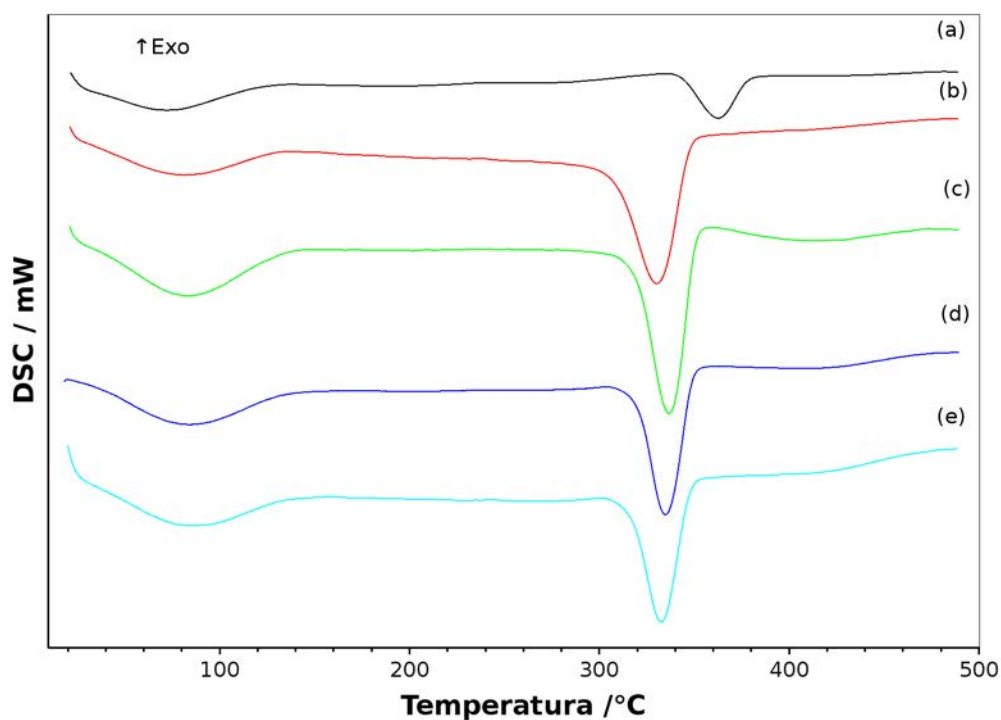


Figura 5.62 – Curvas DSC da celulose B (a) e dos híbridos 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O (b), 90CelB/10Al₂O₃.nH₂O (c), 85CelB/15Al₂O₃.nH₂O (d) e 80CelB/20Al₂O₃.nH₂O (e) em atmosfera de N₂

Tabela 5.19 – Dados das curvas DSC para a celulose B e dos híbridos em atmosfera de N₂, entalpia de desidratação (ΔH_{des}) e entalpia de decomposição (ΔH_{dec})

Material	T ₁ (°C)	ΔH_{des} (J.g ⁻¹)	T ₂ (°C)	ΔH_{dec} (J.g ⁻¹)
Celulose B	72	74	363	45
95CelB/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	81	94	330	174
90CelB/10Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	82	137	337	167
85CelB/15Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	83	111	335	122
80CelB/20Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	81	112	332	122

Todos os híbridos e as celulosas A e B puras apresentam a temperatura do primeiro pico endotérmico, referente a desidratação, abaixo dos 100°C. Entretanto as entalpias de desidratação dos híbridos para este evento são superiores as entalpias das respectivas celulosas puras. O segundo pico endotérmico, referente a decomposição do material, apresenta-se para os híbridos temperaturas em média 28°C abaixo das celulosas correspondentes, no entanto as entalpias para este evento nos híbridos mostram-se mais elevadas quando comparadas as celulosas isoladas, revelando a interação existente entre a

matriz orgânica e o óxido inorgânico.

Entre os híbridos da celulose B, o 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O apresenta maior entalpia de decomposição, as fibras de celulose B mais curtas são mais envolvidas com o óxido hidratado, o híbrido com maior estabilidade requer maior energia para a decomposição. Estas observações são concordantes com os dados da TG em atmosfera de nitrogênio, confirmando o híbrido 95Cel/05Al₂O₃.nH₂O como o de melhor proporção.

5.3.3.2 Calorimetria exploratória diferencial em ar sintético

As análises DSC em ar sintético foram realizadas a fim de complementar o estudo da combustão por termogravimetria, fornecendo informações relativas as entalpias dos materiais.

As curvas DSC da celulose A e dos híbridos em ar sintético são mostradas na Figura 5.63, e os valores das entalpias de combustão calculadas estão expostos na Tabela 5.20.

Os híbridos 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O, 90CelA/10Al₂O₃.nH₂O, 85CelA/15Al₂O₃.nH₂O e 80CelA/20Al₂O₃.nH₂O apresentam um pico endotérmico em 65, 60, 66 e 71°C referente a desidratação da celulose e do óxido de alumínio hidratado, com $\Delta H_{des} = 177, 118, 153$ e 126 J.g^{-1} , respectivamente. O primeiro evento exotérmico, referente as etapas de despolimerização, desidratação e a formação de radicais, ocorrem em 339, 339 341 e 343°C, com valores de ΔH_C inferiores ao da celulose A pura, 1214, 1061, 1066 e 895 J.g^{-1} , respectivamente. As curvas DSC dos híbridos sugerem a ocorrência do segundo evento exotérmico, entretanto a determinação da temperatura e da entalpia é possível apenas para o híbrido 90CelA/10Al₂O₃.nH₂O, com pico em 470°C e com $\Delta H_C = -394 \text{ J.g}^{-1}$.

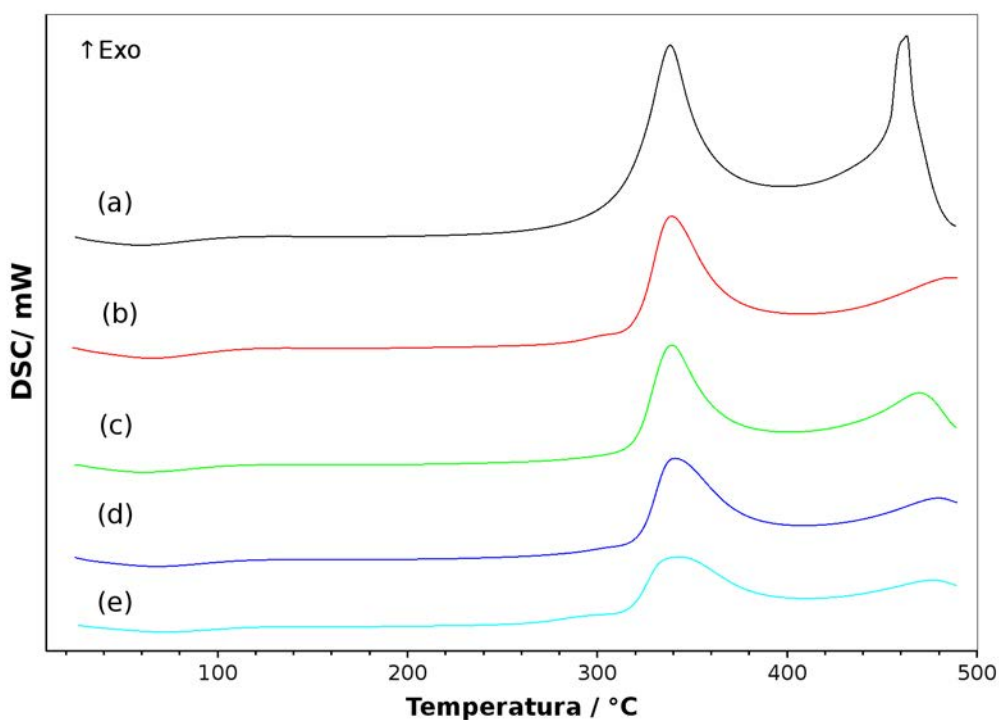


Figura 5.63 – Curvas DSC da celulose A (a) e dos híbridos 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O (b), 90CelA/10Al₂O₃.nH₂O (c), 85CelA/15Al₂O₃.nH₂O (d) e 80CelA/20Al₂O₃.nH₂O (e) em ar sintético

Tabela 5.20 – Dados das curvas DSC para a celulose A e dos híbridos em ar sintético, entalpia de desidratação (ΔH_{des}) e entalpia de combustão (ΔH_c)

Material	T _{des} (°C)	ΔH_{des} (J.g ⁻¹)	T _c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)
Celulose A	60	126	338 e 463	-1859 e -1528
95CelA/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	65	177	339	-1214
90CelA/10Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	60	118	339 e 470	-1061 e -394
85CelA/15Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	66	153	341	-1066
80CelA/20Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	71	126	343	-895

As curvas DSC da celulose B e dos híbridos em ar sintético estão dispostas na Figura 5.64, e os valores das entalpias de combustão calculadas estão expostos na Tabela 5.21.

Os híbridos 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O, 90CelB/10Al₂O₃.nH₂O, 85CelB/15Al₂O₃.nH₂O e 80CelB/20Al₂O₃.nH₂O apresentam um pico endotérmico em 60, 75, 75 e 85°C com ΔH_{des} =156, 152, 139 e 175 J.g⁻¹, respectivamente. Os híbridos preparados com a celulose B apresentam o primeiro pico exotérmico em 339, 339, 341 e 341°C, com valores de ΔH_c

inferiores ao da celulose correspondente, 1125, 1158, 950 e 932 J.g⁻¹, respectivamente. As curvas DSC dos híbridos sugerem a ocorrência do segundo evento exotérmico, entretanto não é possível determinar a temperatura e a entalpia.

Avaliando os resultados das análises de DSC em ar sintético comprova-se que o óxido de alumínio hidratado atua nos híbridos como um retardante de chamas diminuindo a entalpia da primeira e da segunda etapa de combustão do substrato. As curvas DSC em atmosfera oxidativa confirmam novamente o híbrido 95Cel/05Al₂O₃.nH₂O como o de melhor proporção, comporta-se como um retardante de chamas e mantém a menor fração de óxido inorgânico.

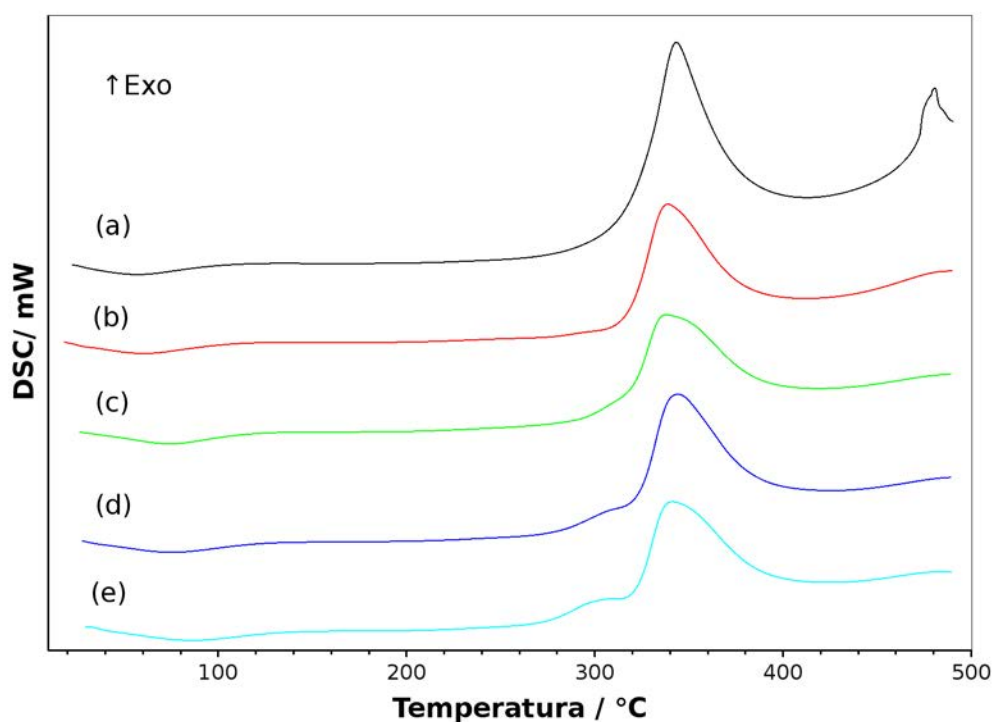


Figura 5.64 – Curvas DSC da celulose B (a) e dos híbridos 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O (b), 90CelB/10Al₂O₃.nH₂O (c), 85CelB/15Al₂O₃.nH₂O (d) e 80CelB/20Al₂O₃.nH₂O (e) em ar sintético

Tabela 5.21 – Dados das curvas DSC para a celulose B e dos híbridos em ar sintético, entalpia de desidratação (ΔH_{des}) e entalpia de combustão (ΔH_c)

Material	T_{des} (°C)	ΔH_{des} (J.g ⁻¹)	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)
Celulose B	57	118	343 e 481	-1743
95CelB/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	60	156	339	-1125
90CelB/10Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	75	152	339	-1158
85CelB/15Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	75	139	341	-950
80CelB/20Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	85	175	341	-932

5.3.5. Calorimetria de combustão

A calorimetria de combustão finaliza as análises térmicas no estudo do comportamento dos híbridos em um processo de combustão. As Tabelas 5.22 e 5.23 apresentam os dados referentes a análise do calor de combustão dos híbridos preparados com a celulose A e B, respectivamente.

Os dados das Tabelas 5.22 e 5.23 mostram que com a adição do óxido de alumínio hidratado na superfície das fibras de celulose obtem-se uma diminuição na entalpia média de combustão dos híbridos.

Tabela 5.22 – Dados das análises de calorimetria de combustão para a celulose A e seus híbridos, entalpia média de combustão ($\overline{\Delta H}_c$), desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV)

Material	ΔH^1_c (J.g ⁻¹)	ΔH^2_c (J.g ⁻¹)	ΔH^3_c (J.g ⁻¹)	$\overline{\Delta H}_c$ (J.g ⁻¹)	DP	CV (%)
Celulose A	16852	16788	16688	16776	82,65	0,4927
95CelA/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	16261	16230	16304	16272	37,87	0,2327
90CelA/10Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	15980	15915	16097	15997	92,23	0,5765
85CelA/15Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	14583	14609	14688	14626	54,68	0,3739
80CelA/20Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	13843	13868	13822	13844	23,03	0,1663

Observa-se que a entalpia média de combustão dos híbridos 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O, 90CelA/10Al₂O₃.nH₂O, 85CelA/15Al₂O₃.nH₂O e 80CelA/20Al₂O₃.nH₂O apresentam uma redução de 3,0, 4,7, 12,8 e 17,5% quando comparada com a entalpia média de combustão da celulose A, respectivamente.

Tabela 5.23 – Dados das análises de calorimetria de combustão para a celulose B e seus híbridos; entalpia média de combustão ($\overline{\Delta H}_c$), desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV)

Material	ΔH^1_c (J.g ⁻¹)	ΔH^2_c (J.g ⁻¹)	ΔH^3_c (J.g ⁻¹)	$\overline{\Delta H}_c$ (J.g ⁻¹)	DP	CV (%)
Celulose B	16597	16759	16635	16663	84,72	0,5084
95CelB/05Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	15590	15523	15580	15564	36,14	0,2322
90CelB/10Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	14716	14705	14841	14754	75,54	0,5120
85CelB/15Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	12587	12633	12484	12568	76,29	0,6106
80CelB/20Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	12437	12547	12584	12522	76,46	0,6071

Para os híbridos 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O, 90CelB/10Al₂O₃.nH₂O, 85CelB/15Al₂O₃.nH₂O e 80CelB/20Al₂O₃.nH₂O a redução da entalpia média de combustão apresenta valores 6,6, 11,5, 24,6 e 24,9% inferiores a entalpia média de combustão da celulose B, respectivamente.

Os valores da entalpia média de combustão dos híbridos da celulose B são menores que os obtidos para os híbridos da celulose A, devido a melhor interação das fibras de celulose B com o óxido inorgânico. As menores dimensões das fibras de celulose B proporcionam uma melhor interação e envolvimento com o Al₂O₃.nH₂O.

Os resultados das análises de calorimetria de combustão reforçam as análises de DSC em ar sintético confirmando que o híbrido 95Cel/05Al₂O₃.nH₂O como o de melhor proporção e reafirmam a atuação do óxido de alumínio hidratado como um retardante de chamas.

5.3.6. Microscopia eletrônica de varredura – MEV/EDS

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi efetuada para verificar possíveis mudanças morfológicas nas fibras de celulose pura com a incorporação do óxido de alumínio hidratado e a sua dispersão sobre a superfície das fibras.

As micrografias dos híbridos preparados com as celulosas A e B são apresentadas nas Figuras 5.65 a 5.72. As imagens permitem observar que o óxido de alumínio hidratado incorporou-se as fibras de celulose sem destruí-las, entretanto não possibilitou a visualização de partículas de óxido sobre a superfície do material.

A presença do óxido metálico foi verificada por do mapeamento do alumínio por

EDS. Verificou-se que os átomos de alumínio encontram-se distribuídos por toda a superfície das fibras. Com o aumento das proporções de óxido nos híbridos pode-se observar a formação de ilhas com aglomerados de partículas de óxidos revelando a heterogeneidade das amostras anteriormente mencionada. Observa-se que a quantidade de alumínio visualizada nas imagens do mapeamento condiz com a fração de óxido hidratado adicionado as fibras. As fibras dos híbridos da celulose B apresentam menores dimensões e um melhor envolvimento e distribuição do óxido de alumínio por sua superfície.

Todas as análises realizadas mostraram-se concordantes, indicando os híbridos 95Cel/05Al₂O₃.nH₂O como os de melhor proporção para a aplicação na próxima etapa deste trabalho, a confecção de membranas híbridas de celulose com Al₂O₃.nH₂O.

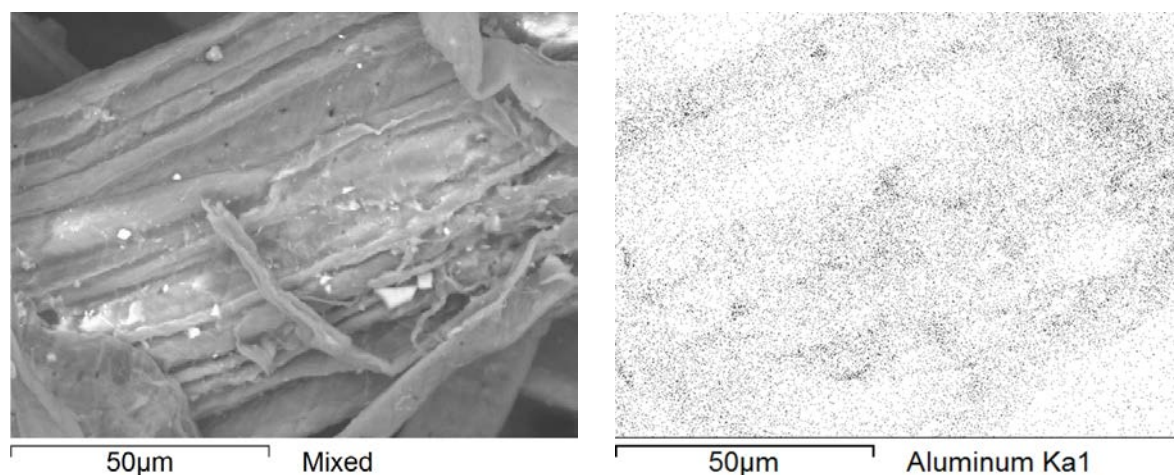


Figura 5.65 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O

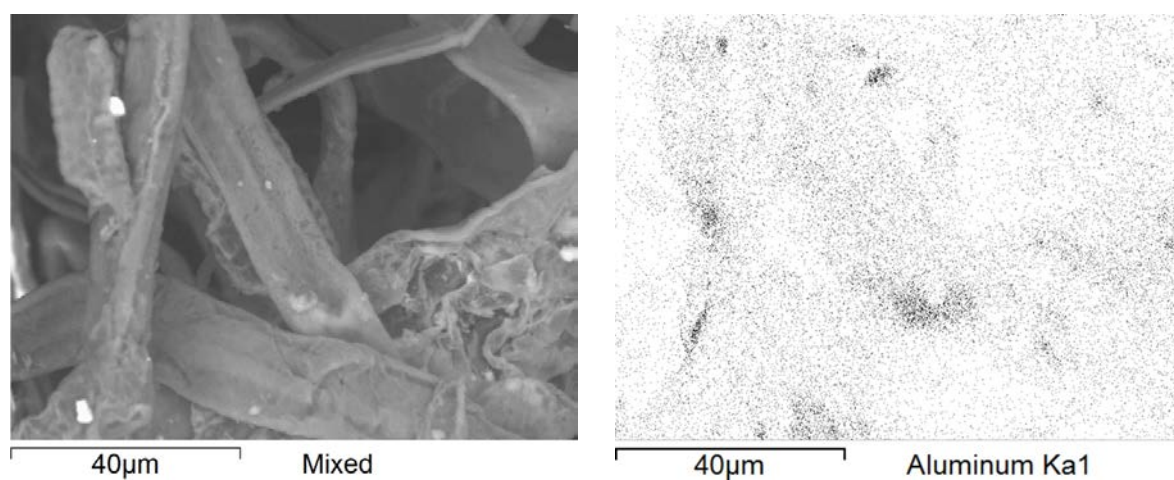


Figura 5.66 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 90CelA/10Al₂O₃.nH₂O

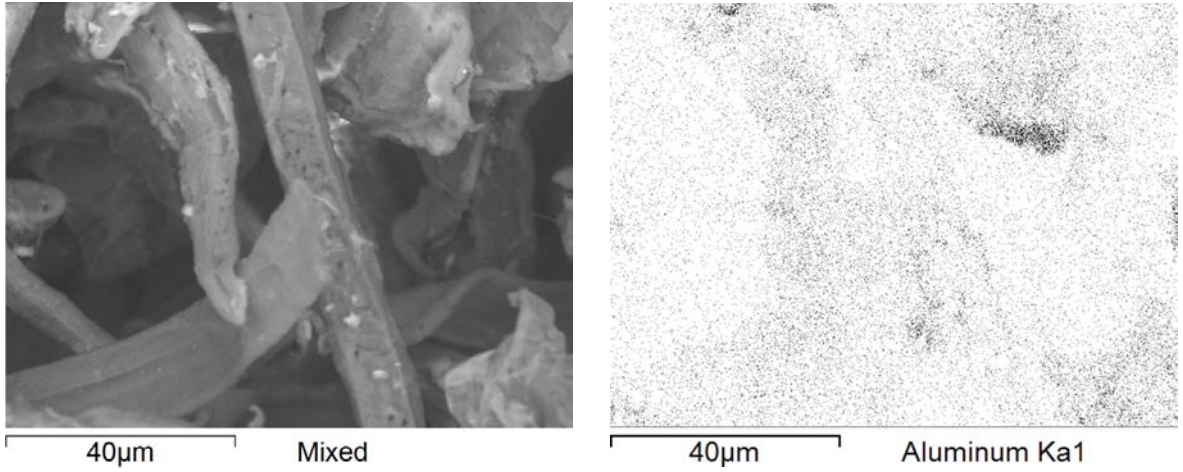


Figura 5.67 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 85CelA/15Al₂O₃.nH₂O

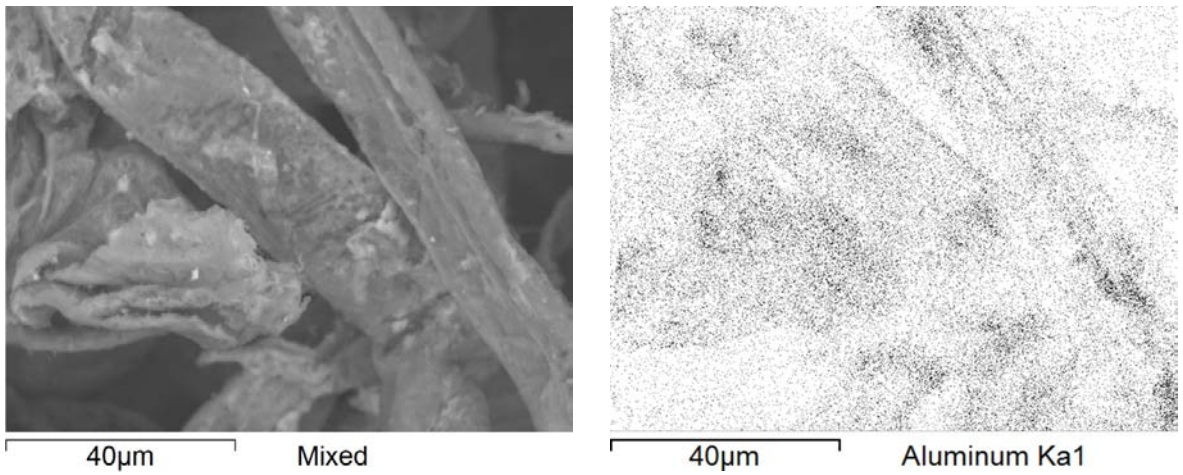


Figura 5.68 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 80CelA/20Al₂O₃.nH₂O

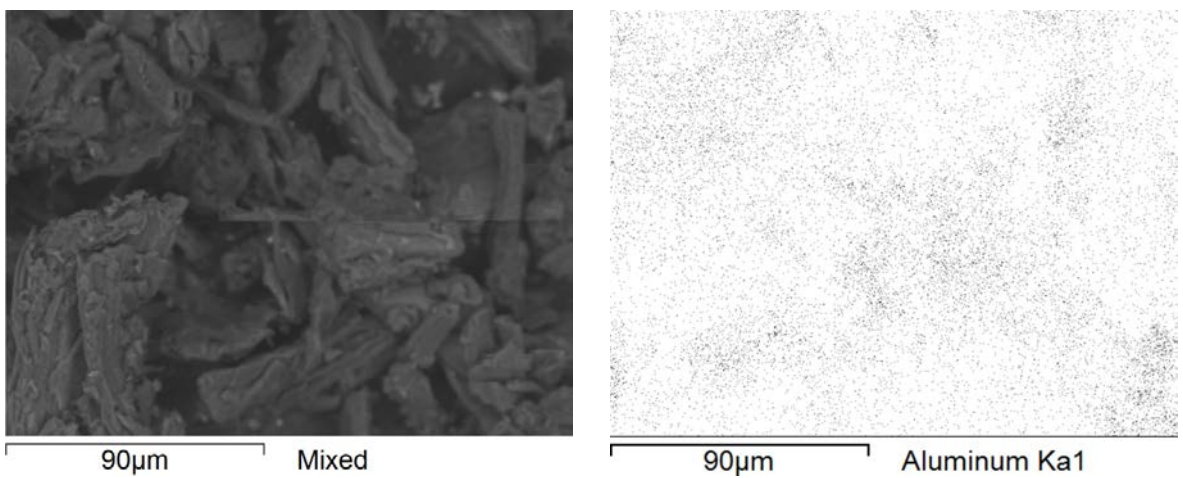


Figura 5.69 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O

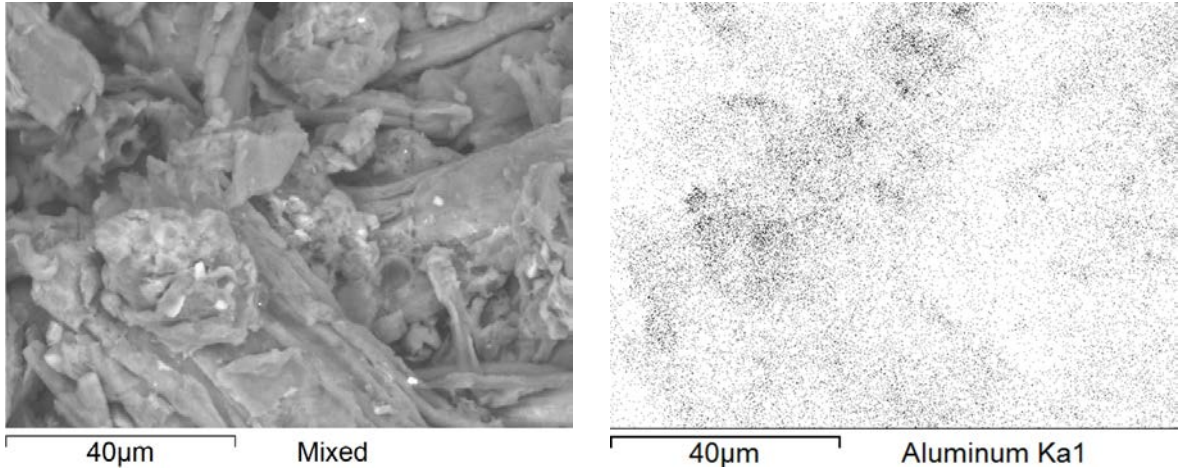


Figura 5.70 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 90CelB/10Al₂O₃.nH₂O

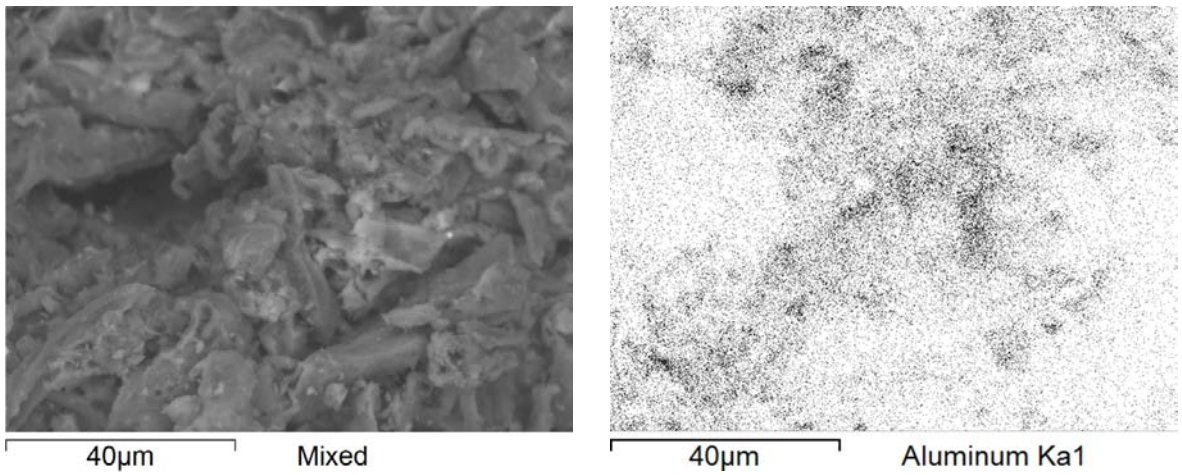


Figura 5.71 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 85CelB/15Al₂O₃.nH₂O

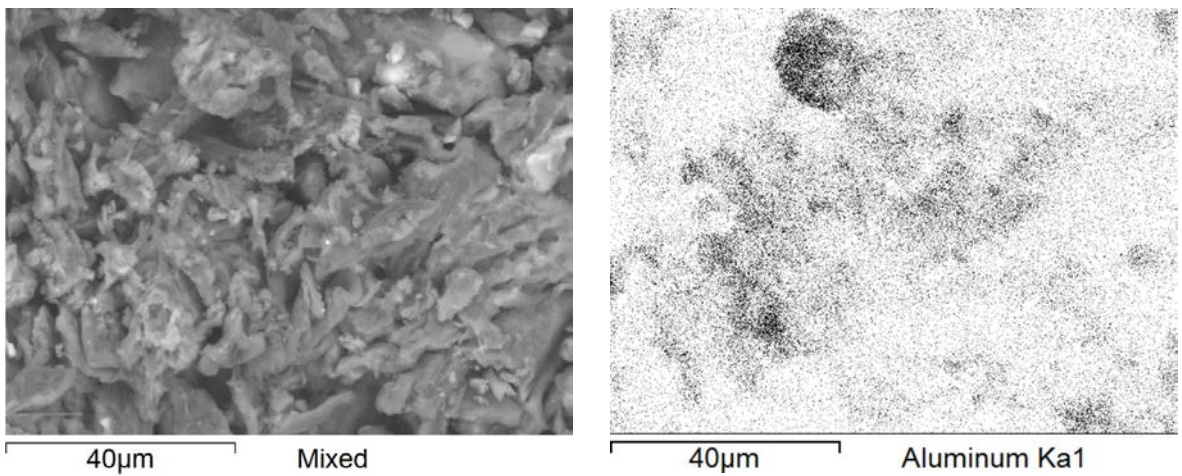


Figura 5.72 – Micrografia e mapeamento do alumínio do híbrido 80CelB/10Al₂O₃.nH₂O

5.4. Preparação e caracterização das membranas

As membranas foram preparadas em soluções de NaOH/ureia e NaOH/tioureia utilizando as celuloses A e B e os híbridos 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O e 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O.

No preparo das membranas de celulose A e do seu híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O, em ambas as soluções, observou-se a formação de uma solução com alta viscosidade, o que contribuiu positivamente para a produção das membranas durante o processo de moldagem e regeneração. Estas membranas mostraram-se extremamente resistentes e maleáveis, tanto ainda úmidas e após a secagem.

As soluções das membranas de celulose B e do seu híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O em NaOH/ureia e NaOH/tioureia apresentaram menor viscosidade, o que dificultou o processo de obtenção das membranas. Durante a etapa de secagem do solvente, observou-se nestas soluções a formação de aglomerados, que se mantiveram após a regeneração. As membranas preparadas com a celulose B e seu híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O mostraram-se muito frágeis e quebradiças durante o processo de moldagem e regeneração e após a secagem.

5.4.1. Difração de raios X – DRX

Os difratogramas de raios X das membranas das celuloses A e B e dos híbridos 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O e 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O são apresentados nas Figuras 5.73 a 5.76. Os difratogramas apresentam as difrações típicas da celulose tipo II com fração cristalina entre $18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$ e fração amorfa entre $13^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$ (ASS; BELGACEM; FROLLINI, 2006). A dissolução das celuloses A e B e dos híbridos 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O e 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O em solução alcalina, para a produção de membranas, provoca uma mudança irreversível da estrutura cristalina da celulose tipo I (nativa) para a celulose tipo II (regenerada). Neste processo, o álcali penetra na fibra de celulose, causando a mudança de uma estrutura cristalina de cadeia paralela (celulose I) para uma antiparalela (celulose II). ZHANG et. al. (2005) mostraram que ocorre a transição da celulose I para a celulose II após a solubilização desta molécula em solução aquosa de NaOH/ureia.

Para o cálculo do índice de cristalinidade (I_C) utilizou-se a Equação 6 anteriormente descrita. Os valores dos índices de cristalinidade das membranas, Tabela 5.24, permite concluir que o tratamento alcalino aplicado as celuloses e aos híbridos levou a uma diminuição na proporção de regiões cristalinas presentes na celulose, o que foi evidenciado pela queda no I_C e uma modificação da estrutura da celulose I para a celulose II. Pode-se também observar que o I_C das membranas híbridas são maiores que o das membranas de celulose pura correspondentes, tal fato pode estar associado a interação entre o óxido inorgânico e as fibras de celulose, o que dificultaria a ação da solução alcalina sobre as fibras de celulose.

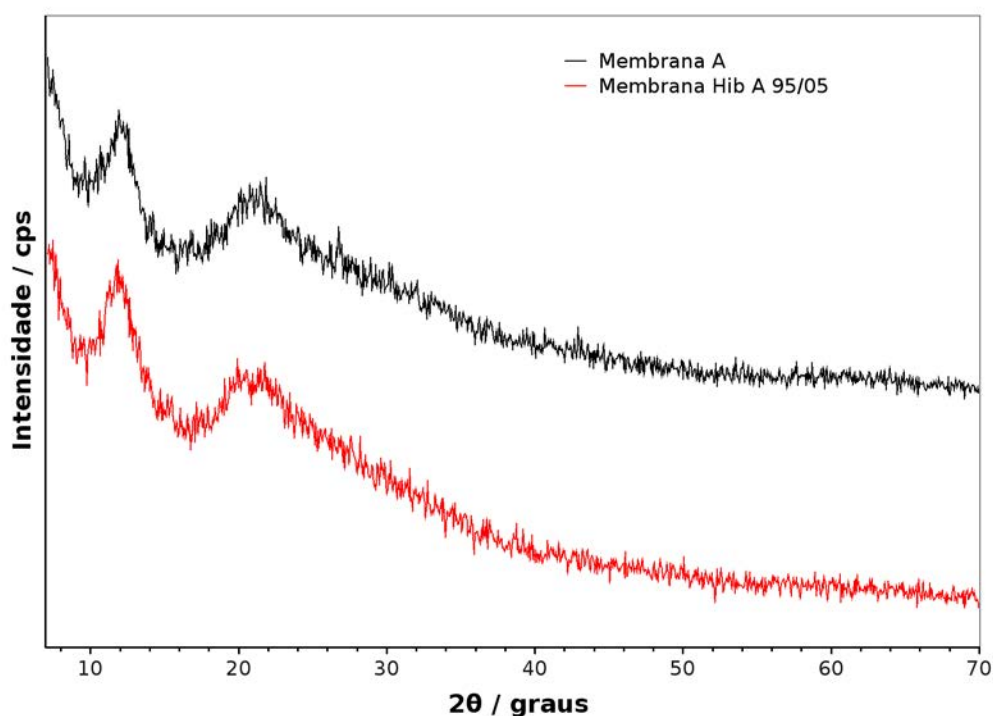


Figura 5.73 – Difratoformas de raios X das membranas da celulose A e do híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/ureia

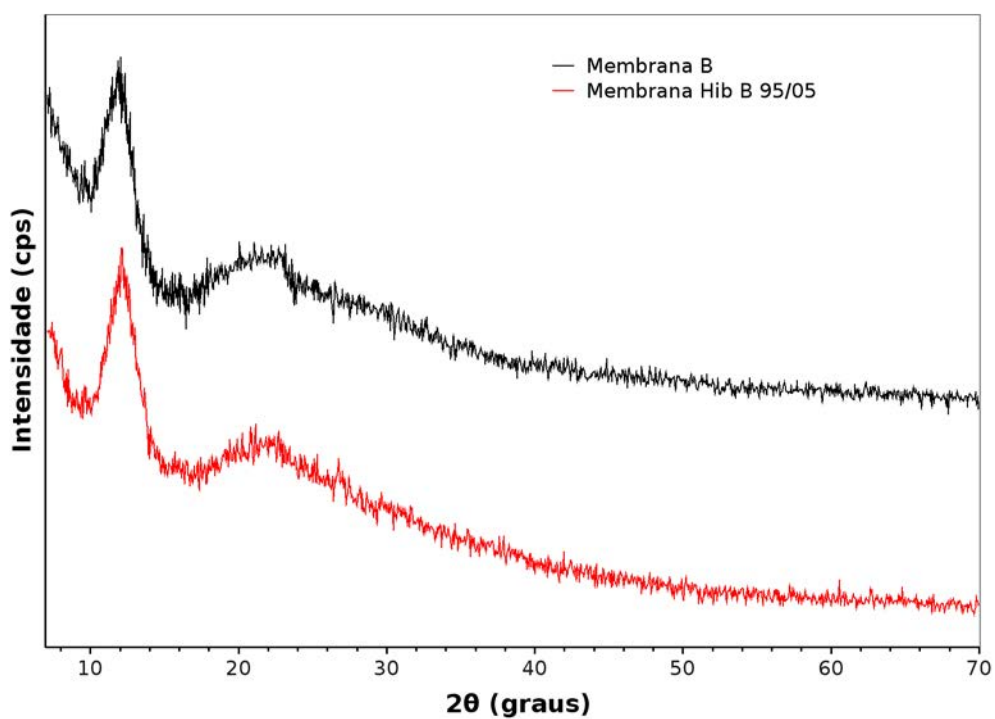


Figura 5.74 – Difratomogramas de raios X das membranas da celulose B e do híbrido 95CeIB/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/ureia

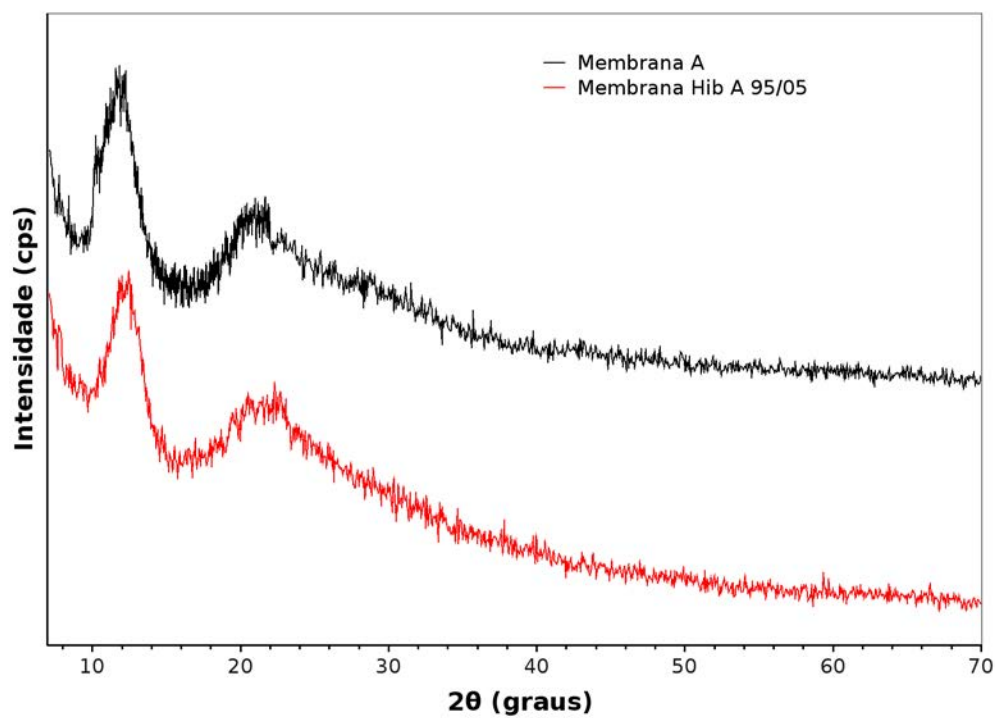


Figura 5.75 – Difratomogramas de raios X das membranas da celulose A e do híbrido 95CeIA/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/tiourea

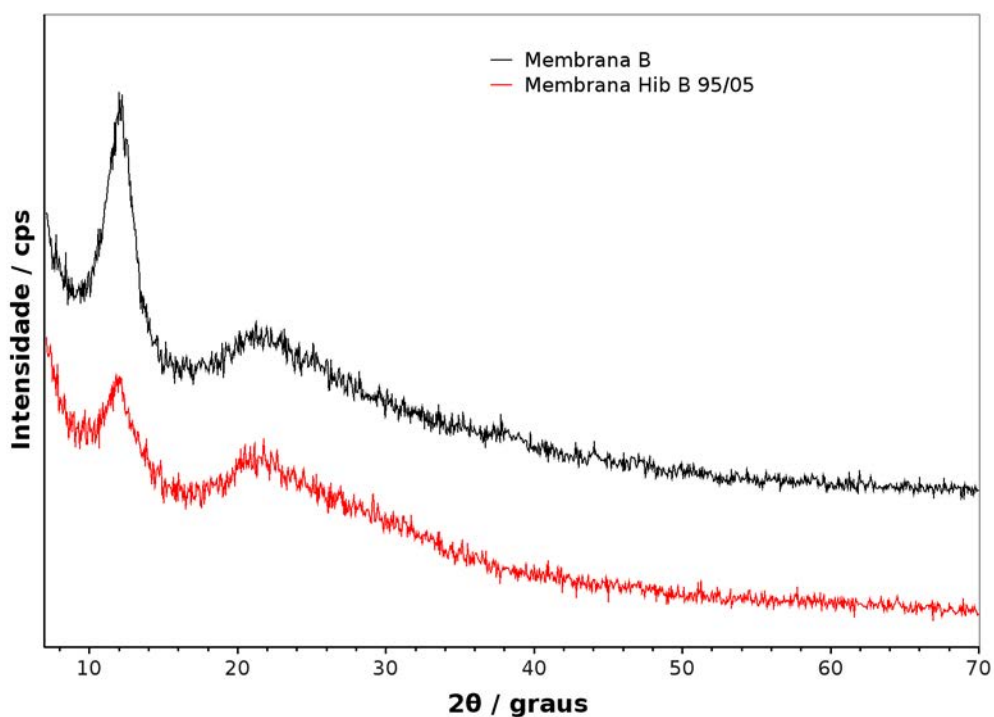


Figura 5.76 – Difratoogramas de raios X das membranas da celulose B e do híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/tioureia

Tabela 5.24 - Índice de cristalinidade (I_c) das membranas de celulose A e B e do seus híbridos

Solução	Material	I_{am} (cps)	$I_{(002)}$ (cps)	I_c
NaOH/ureia	Membrana A	362	458	20,96
	Membrana Hib A 95/05	406	518	21,62
	Membrana B	415	495	16,16
	Membrana Hib B 95/05	329	426	22,76
NaOH/tioureia	Membrana A	441	554	20,39
	Membrana Hib A 95/05	404	549	26,41
	Membrana B	392	494	20,65
	Membrana Hib B 95/05	377	484	22,10

5.4.2. Termogravimetria – TG

5.4.2.1. Termogravimetria em atmosfera de nitrogênio

As curvas TG/DTG em atmosfera de nitrogênio das membranas produzidas com as celuloses A e B e seus respectivos híbridos em solução de NaOH/ureia e de NaOH/tioureia são apresentadas nas Figuras 5.77 a 5.84. As curvas TG/DTG mostram que as membranas apresentam três regiões distintas de perda de massa, sendo a primeira relacionada a desidratação do material. A segunda etapa, com maior perda de massa, assim como a terceira etapa, com uma menor perda de massa, estão ambas relacionadas com a decomposição térmica da celulose. A Tabela 5.25 mostra os dados das curvas TG/DTG das membranas em atmosfera de nitrogênio.

Os resultados apresentados na Tabela 5.25 mostram que as membranas de celuloses A e B puras preparadas em solução de NaOH/ureia apresentam a segunda perda de massa em 365 e 359°C, respectivamente, e as preparadas em solução de NaOH/tioureia em 371 e 368°C, respectivamente, temperaturas inferiores as observadas no mesmo evento das celuloses A e B puras, 392 e 391°C (Tabela 5.5), respectivamente. Esta variação na temperatura de decomposição das membranas de celulose está associada ao processo de dissolução destas em soluções aquosas de NaOH/ureia e NaOH/tioureia, o que proporciona modificações na cristalinidade e na massa molar da celulose.

As membranas preparadas com o híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O em soluções de NaOH/ureia e NaOH/tioureia apresentam a segunda perda de massa nas temperaturas de 373 e 374°C, respectivamente, sendo estes valores superiores aos obtidos para a celulose A pura nos respectivos solventes (Tabela 5.25). Esta observação pode estar associada a interação da celulose com o óxido inorgânico presente no híbrido, que dificultaria a completa dissociação da celulose nas soluções alcalinas. O mesmo fato foi observado na membrana preparada com o híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/ureia. Entretanto, na membrana preparada com o mesmo híbrido mas em solução de NaOH/tioureia, a segunda perda de massa ocorre em uma temperatura inferior a da membrana da celulose B pura no mesmo sistema solvente (Tabela 5.25). A celulose B apresenta partículas com menores dimensões, em função do tratamento químico ao qual foi submetida. Durante o processo de dissolução, a celulose B e seu híbrido tendem a

aglutinação, dificultando a dispersão no meio e uma completa dissolução no sistema solvente. As partículas maiores da celulose A e do seu híbrido são facilmente dispersas no solvente, o que permite uma melhor dissolução no sistema.

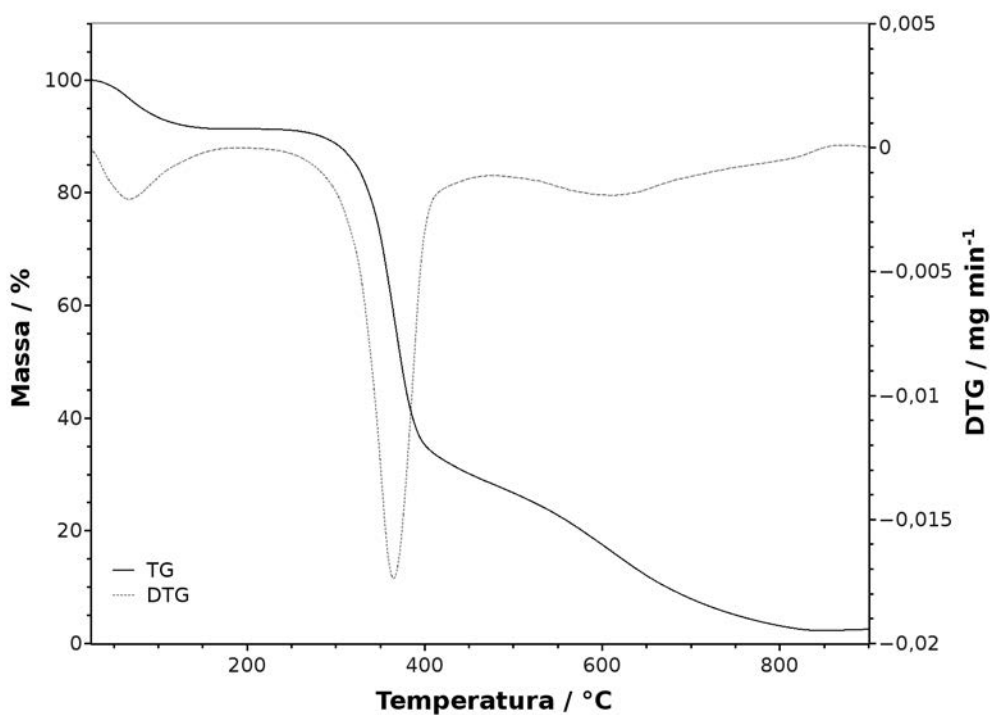


Figura 5.77 – Curva TG/DTG em atmosfera de N₂ da membrana de celulose A em solução de NaOH/ureia

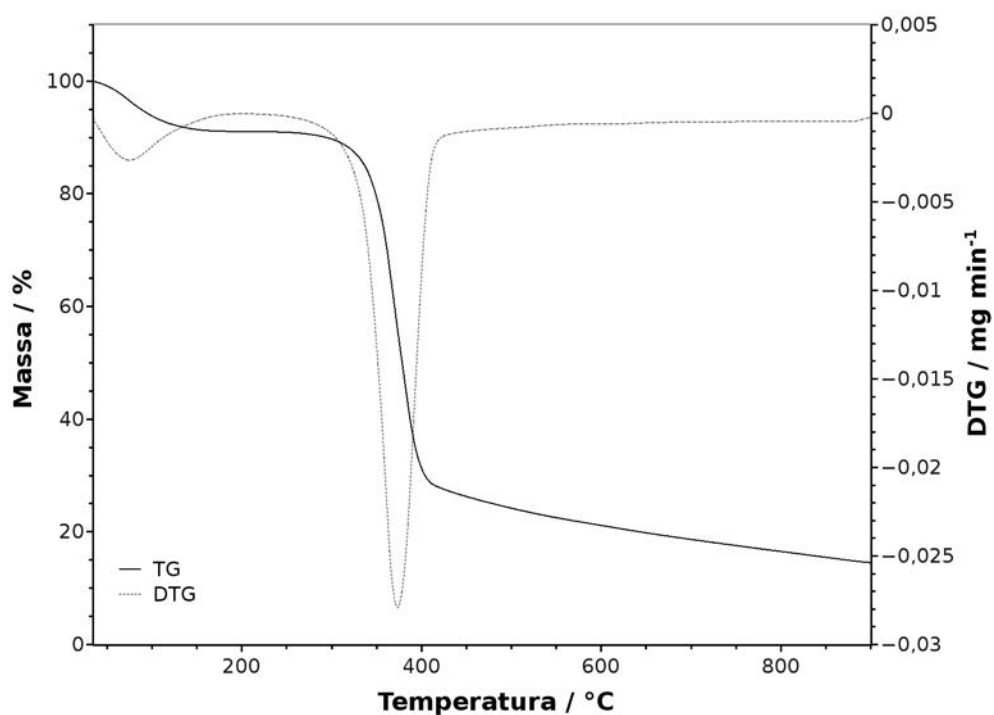


Figura 5.78 – Curva TG/DTG em atmosfera de N₂ da membrana do híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/ureia

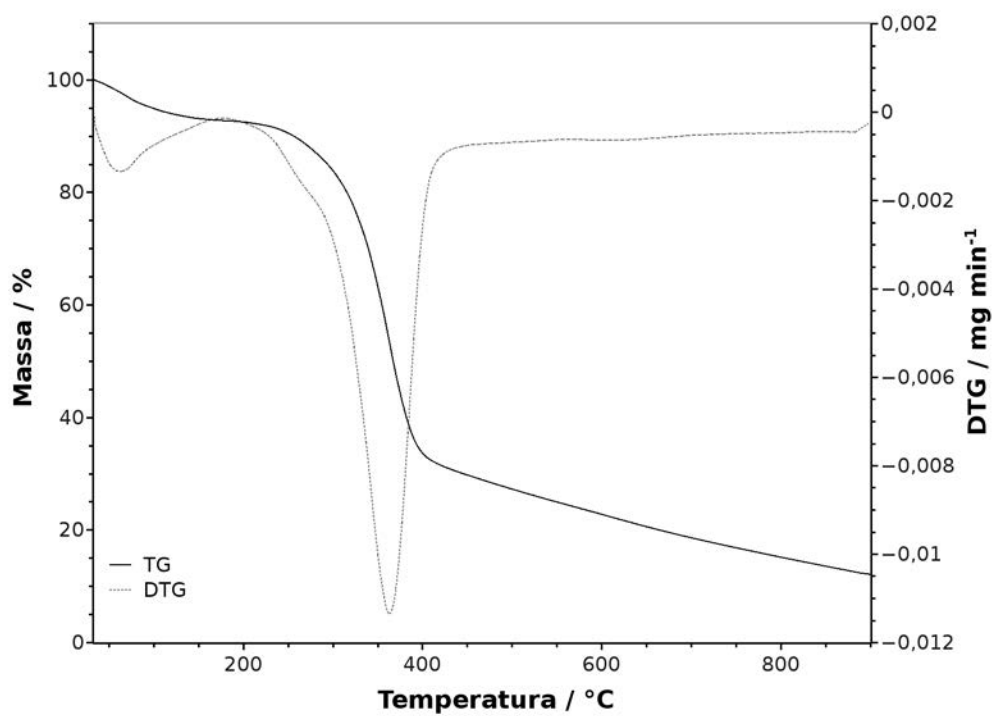


Figura 5.79 – Curva TG/DTG em atmosfera de N₂ da membrana de celulose B em solução de NaOH/ureia

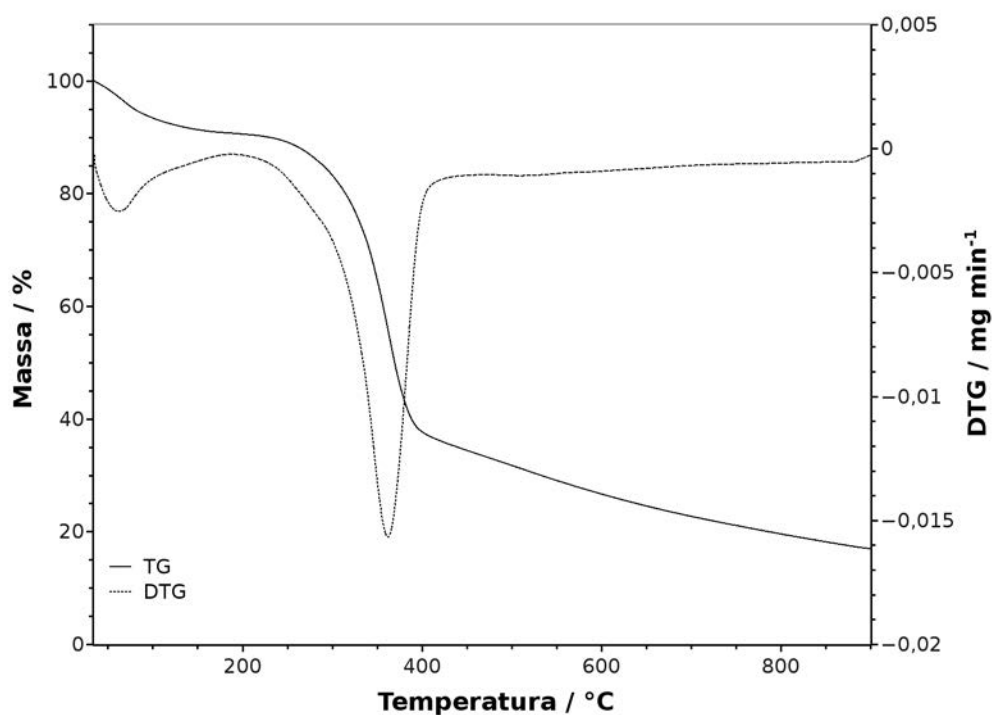


Figura 5.80 – Curva TG/DTG em atmosfera de N₂ da membrana do híbrido 95Ce1B/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/ureia

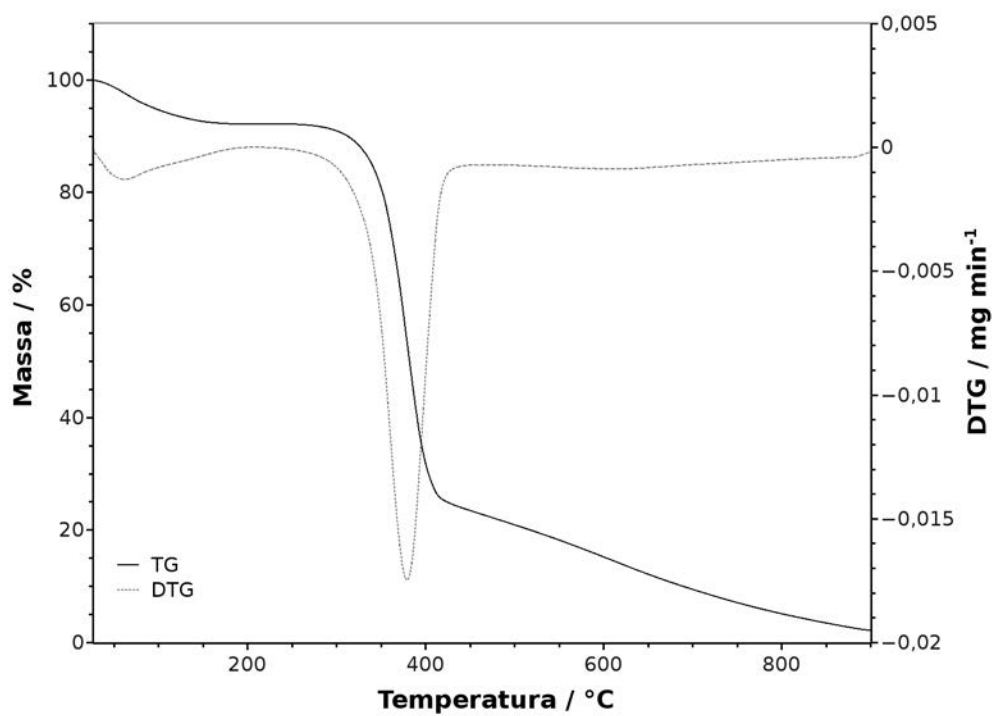


Figura 5.81 – Curva TG/DTG em atmosfera de N₂ da membrana de celulose A em solução de NaOH/tioureia

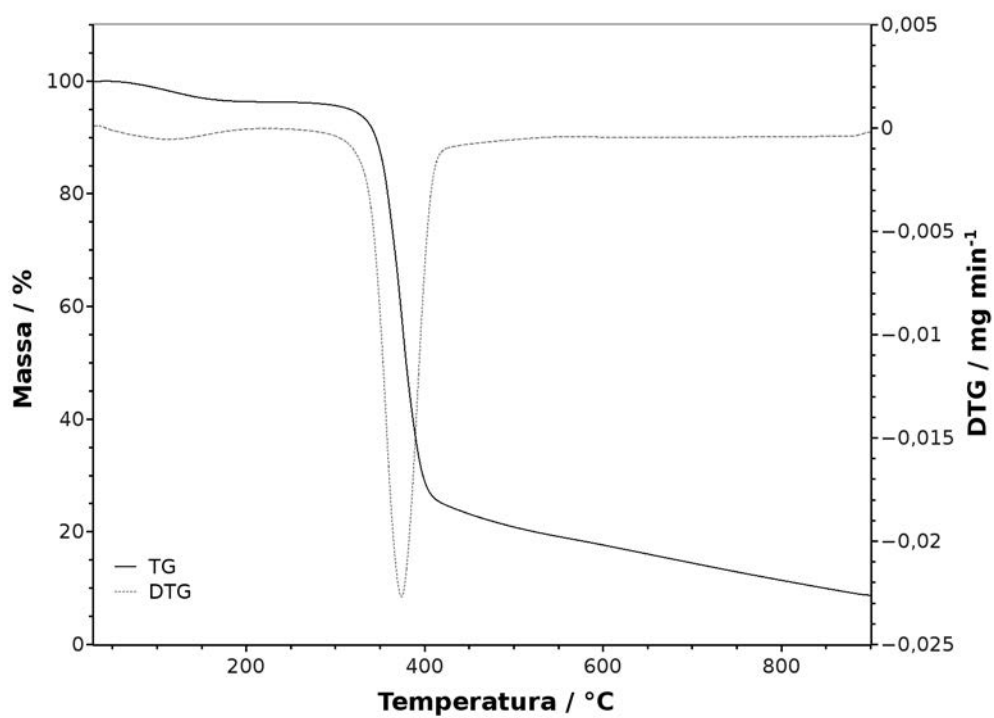


Figura 5.82 – Curva TG/DTG em atmosfera de N₂ da membrana do híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/tiourea

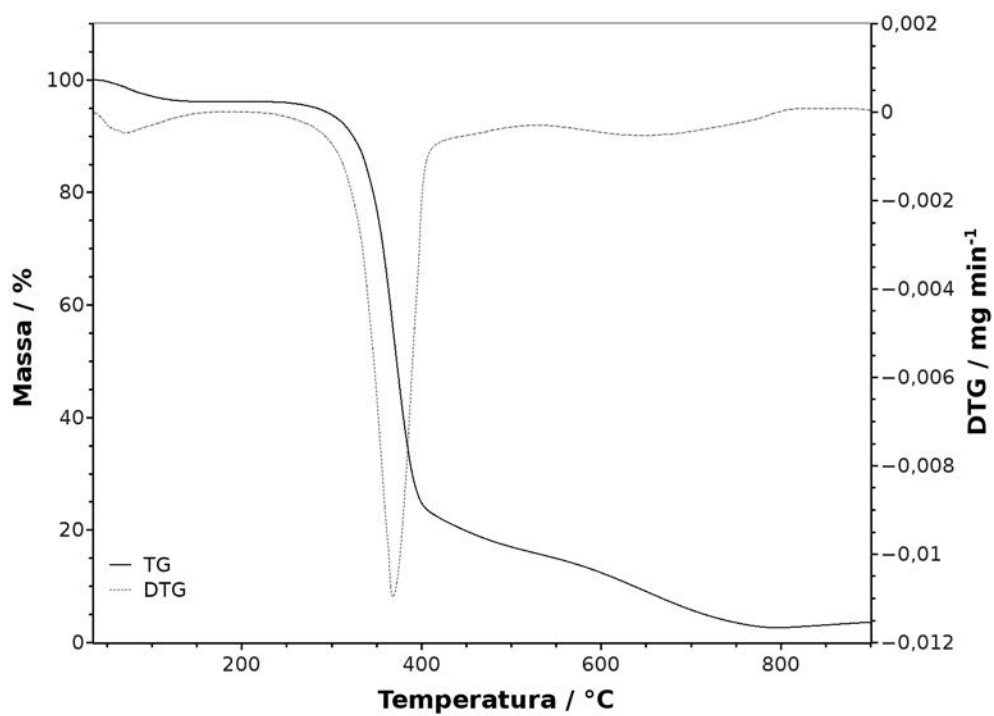


Figura 5.83 – Curva TG/DTG em atmosfera de N₂ da membrana da celulose B em solução de NaOH/tiourea

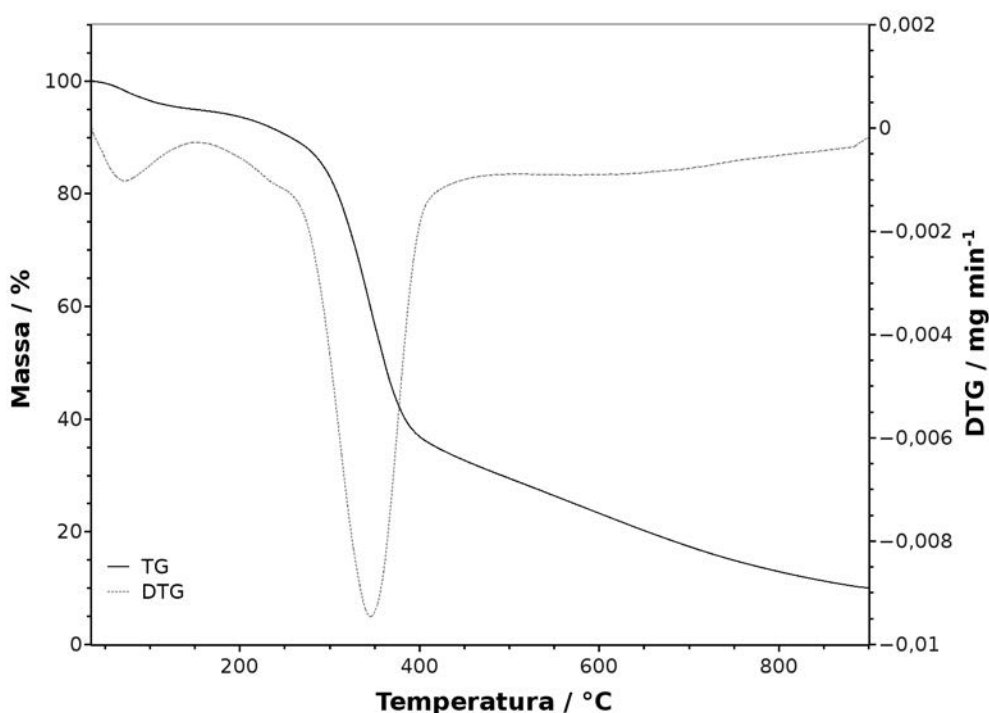


Figura 5.84 – Curva TG/DTG em atmosfera de N₂ da membrana do híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/tioureia

As membranas preparadas com a celulose A pura em soluções de NaOH/ureia e NaOH/tioureia possuem valores residuais de 2,4 e 2,5%, respectivamente. Para as preparadas com o híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O os valores residuais foram 14,6 e 13,0%, em soluções de NaOH/ureia e NaOH/tioureia, respectivamente. Os valores residuais obtidos para as membranas híbridas são superiores aos obtidos para o híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O puro em mesma atmosfera, 10,5% (Tabela 5.12), o que permite concluir que parte da matéria orgânica da celulose foi preservada durante a degradação térmica da membrana híbrida.

No solvente NaOH/ureia, a membrana de celulose B pura apresenta um valor residual de 12,5% e a membrana híbrida 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O, 17,5%, valores residuais superiores aos obtidos para a celulose B e o híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O puros, 5,8 e 10,7% (Tabela 5.13), respectivamente. Para as membranas obtidas no solvente NaOH/tioureia, os valores residuais foram bem próximos aos apresentados pelos materiais puros, 3,8% para a membrana de celulose B e 10,2% para a membrana preparada com o híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O. Este resultado pode ser recorrente da ação do sistema solvente, que segundo a literatura (ZHANG, et. al, 2002), a solução NaOH/tioureia

dissolve a celulose mais facilmente que a solução NaOH/ureia.

Tabela 5.25 – Dados das curvas TG/DTG em atmosfera de N₂ das membranas preparadas em solução de NaOH/ureia e NaOH/tioureia

Solução	Material	Intervalos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Resíduo (%)
NaOH/ureia	Membrana A	25-200°C	8,7	67	
		200-500°C	64,7	365	2,4
		500-900°C	24,2	-	
	Memb. Hib A 95/05	25-200°C	8,9	75	
		200-500°C	66,8	373	14,6
		500-900°C	9,7	-	
	Membrana B	25-200°C	7,4	63	
		200-500°C	65,3	359	12,5
		500-900°C	14,8	-	
Memb. Hib B 95/05	25-200°C	9,2	62		
	200-500°C	58,9	362	17,5	
	500-900°C	14,4	-		
NaOH/tioureia	Membrana A	25-200°C	7,6	61	
		200-500°C	71,5	371	2,5
		500-900°C	18,4	-	
	Memb. Hib A 95/05	25-200°C	3,4	109	
		200-500°C	75,8	374	13,0
		500-900°C	7,8	-	
	Membrana B	25-200°C	3,8	69	
		200-500°C	79,4	368	3,8
		500-900°C	13,0	-	
Memb. Hib B 95/05	25-200°C	6,4	73		
	200-500°C	64,1	345	10,2	
	500-900°C	19,3	-		

5.4.2.1. Termogravimetria em atmosfera de ar sintético

As curvas TG/DTG em atmosfera de ar sintético das membranas produzidas com as celulosas A e B e seus respectivos híbridos em solução de NaOH/ureia e de NaOH/tioureia são apresentadas nas Figuras 5.85 a 5.92. As curvas TG/DTG mostram que as membranas apresentam três regiões distintas de perda de massa, sendo a primeira no intervalo de 25-200°C relacionada a desidratação do material e as outras duas referentes ao processo de combustão. A Tabela 5.26 mostra os dados das curvas TG/DTG das membranas em atmosfera de ar sintético.

Os resultados apresentados na Tabela 5.26 mostram que as membranas de celulose A pura e a de seu híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O preparadas em solução de NaOH/ureia apresentam a segunda perda de massa na mesma temperatura 361°C, entretanto, a terceira perda de massa referente a segunda etapa de combustão ocorre em 482 e 491°C, respectivamente. Para as mesmas membranas preparadas em solução de NaOH/tioureia, a segunda perda de massa ocorre em 369 e 370°C, e a terceira perda em 502 e 515°C, respectivamente.

As membranas de celulose B pura e a de seu híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O preparadas em solução de NaOH/ureia apresentaram a segunda perda de massa em 360 e 357°C e a terceira perda de massa em 473 e 486°C, respectivamente. No sistema de solvente NaOH/tioureia, estas membranas apresentam a segunda perda de massa em 348 e 315°C, e a terceira perda de massa em 457 e 458°C, respectivamente.

As membranas preparadas com o híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O em ambos os sistemas solventes apresentam a segunda etapa do processo de combustão em temperaturas mais elevadas que as membranas de celulose A pura, podendo ser consideradas mais resistentes ao processo de combustão. As membranas preparadas com o híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O apresentam o mesmo comportamento, a segunda etapa do processo de combustão em uma temperatura mais elevada que a membrana de celulose B pura, entretanto a primeira etapa de combustão ocorre em temperaturas menores que a membrana de celulose B.

As membranas preparadas com a celulose A pura em soluções de NaOH/ureia e NaOH/tioureia apresentam valores residuais de 7,9 e 2,3%, respectivamente. Para as preparadas com o híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O os valores residuais foram 5,7 e 3,8%, em soluções de NaOH/ureia e NaOH/tioureia, respectivamente. O valor residual obtido para a

membrana de celulose A em NaOH/ureia é superior ao apresentado pela celulose A pura em ar sintético, 3,9% (Tabela 5.14), esta observação permite concluir que, neste sistema de solvente, parte da matéria orgânica da celulose foi preservada durante a combustão da membrana de celulose A regenerada. No sistema NaOH/tioureia, o valor do resíduo obtido foi inferior ao da celulose A isolada, possivelmente, com uma maior dissociação da celulose neste sistema, houve um maior consumo da matéria orgânica durante a combustão. A membrana híbrida 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O preparada em solução de NaOH/ureia apresenta um valor residual muito próximo ao obtido pelo híbrido puro em atmosfera oxidativa (5,9%), entretanto, para a membrana híbrida preparada em solução de NaOH/tioureia, a fração de resíduo é menor, novamente em função da dissociação da celulose no sistema.

Na solução de NaOH/ureia e em atmosfera oxidativa, a membrana de celulose B pura apresenta um valor residual de 4,2% e a membrana híbrida 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O, 5,3%, valor inferior ao do híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O isolado, 10,5% (Tabela 5.15), este fato sugere que ocorre um maior consumo da celulose no processo de combustão desta membrana. Para as membranas obtidas no solvente NaOH/tioureia, o valor residual obtido para a membrana de celulose B, em atmosfera oxidativa, 2,1%, é inferior ao da celulose B isolada, devido a dissociação no sistema, mas para a membrana preparada com o híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O, 11,1%, o valor foi próximo ao do híbrido isolado.

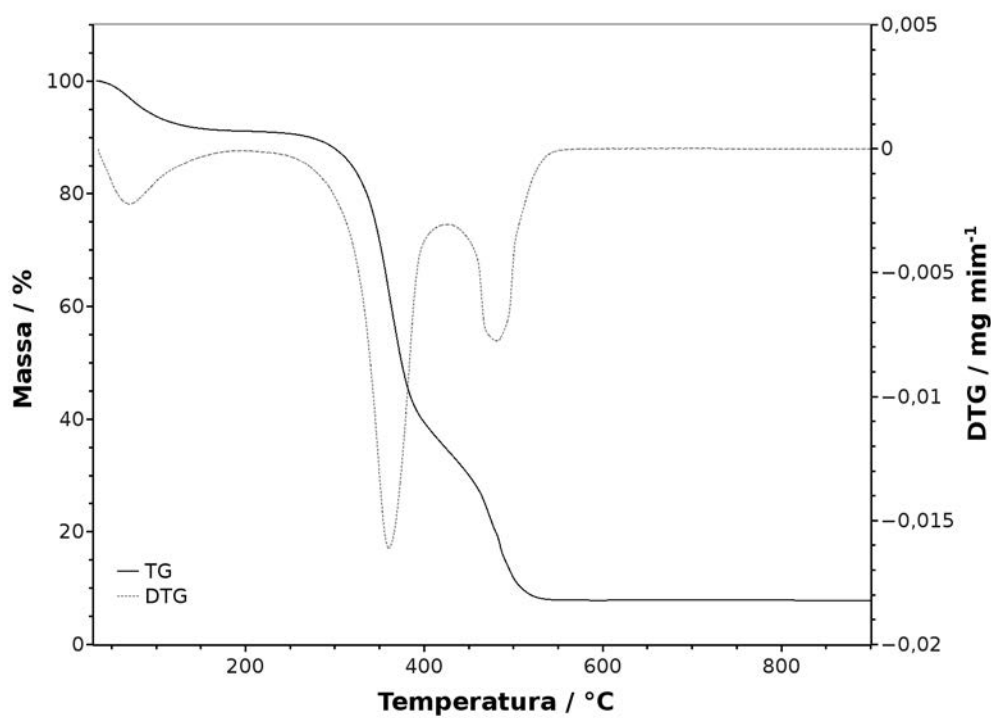


Figura 5.85 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana de celulose A em solução de NaOH/ureia

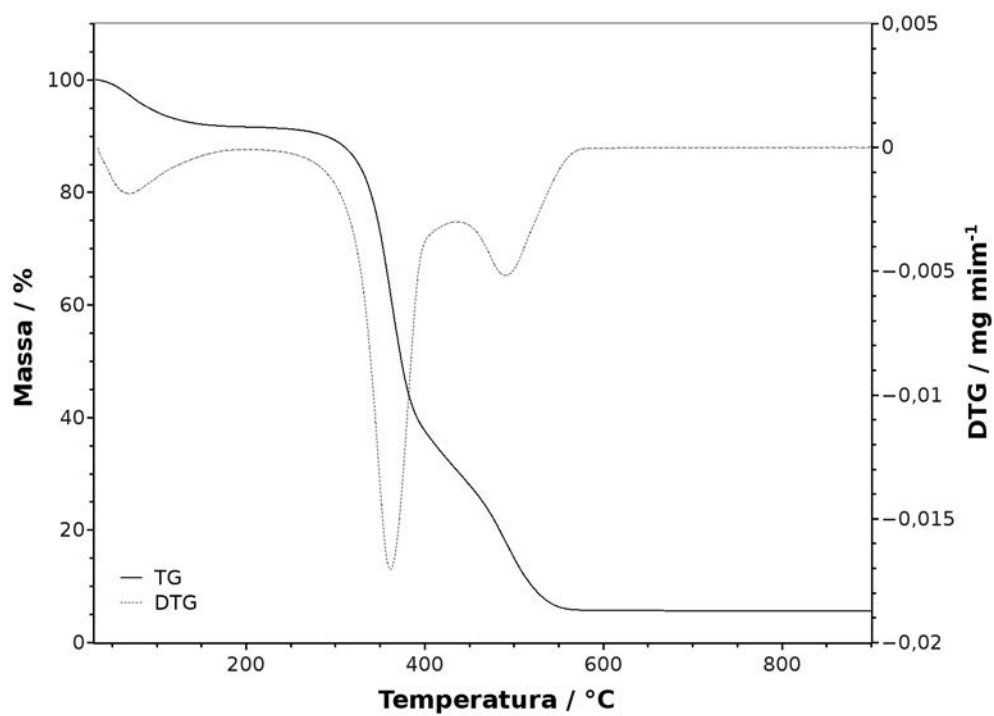


Figura 5.86 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana do híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/ureia

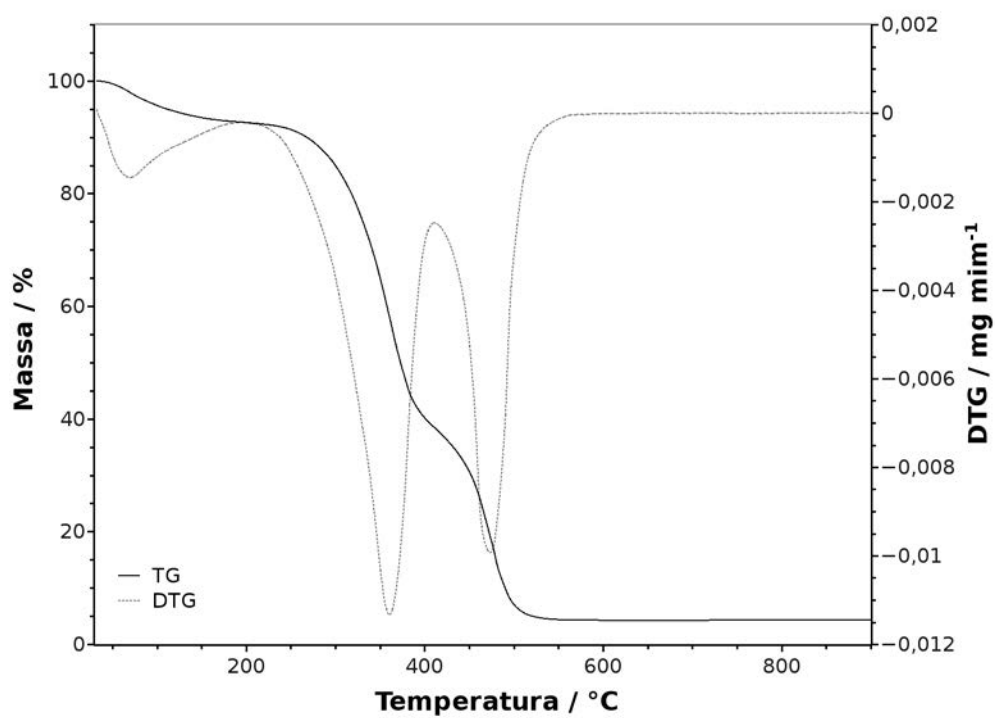


Figura 5.87 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana de celulose B em solução de NaOH/ureia

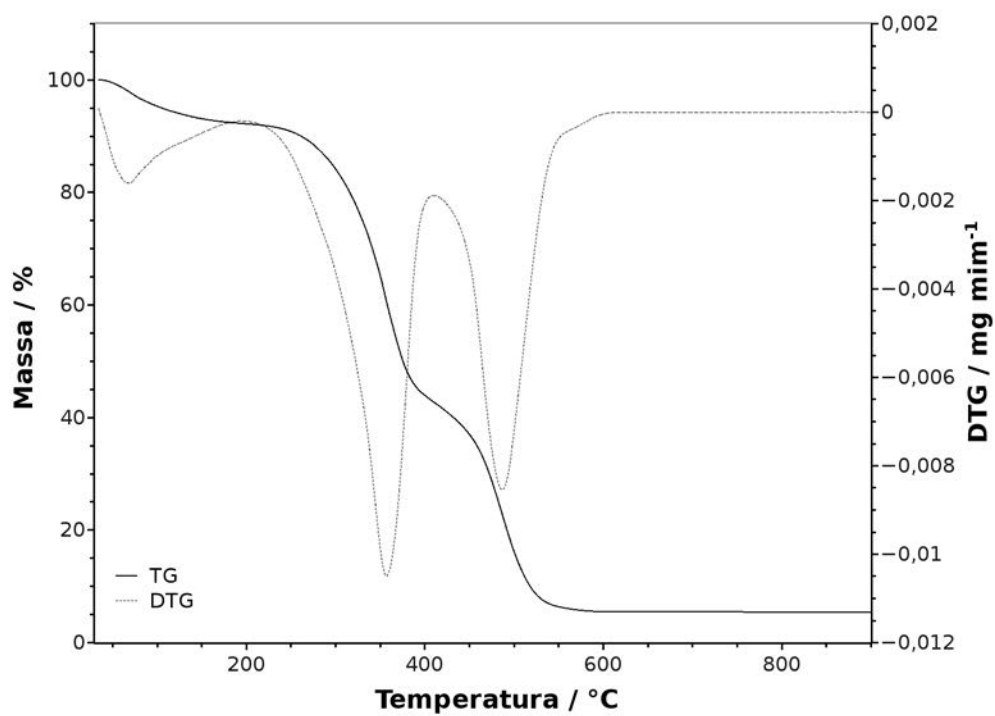


Figura 5.88 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana do híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/ureia

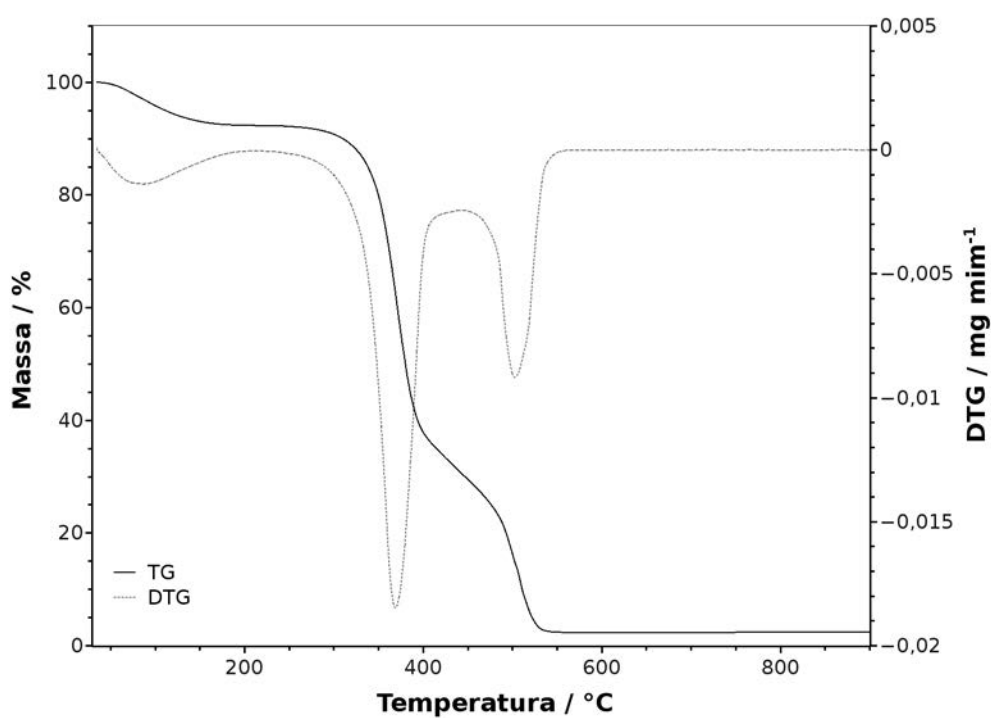


Figura 5.89 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana de celulose A em solução de NaOH/tioureia

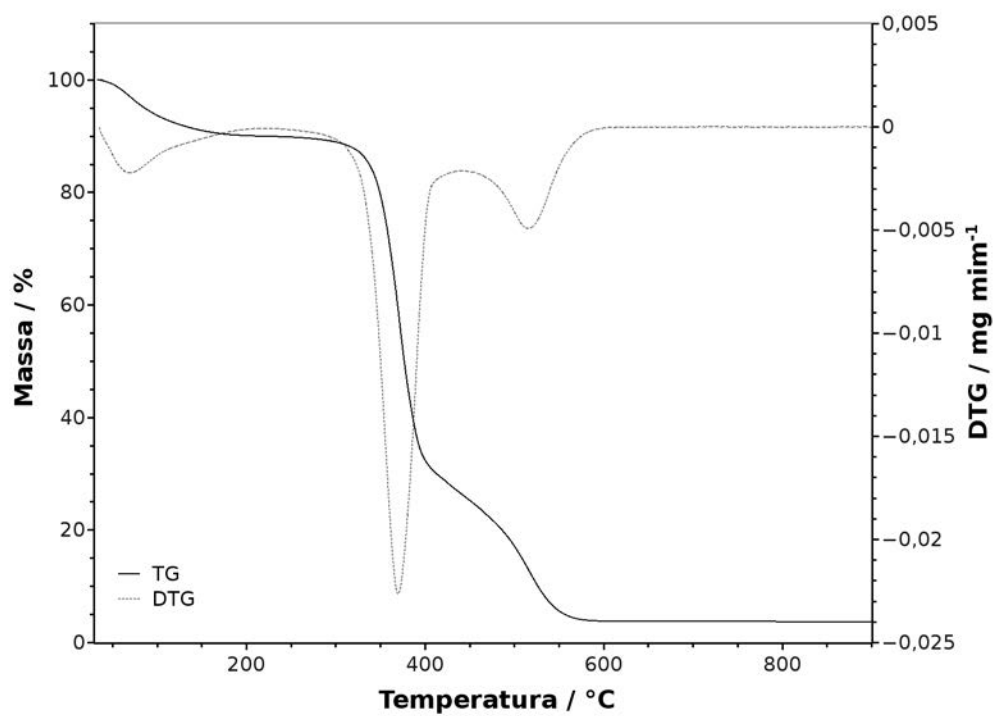


Figura 5.90 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana do híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/tioureia

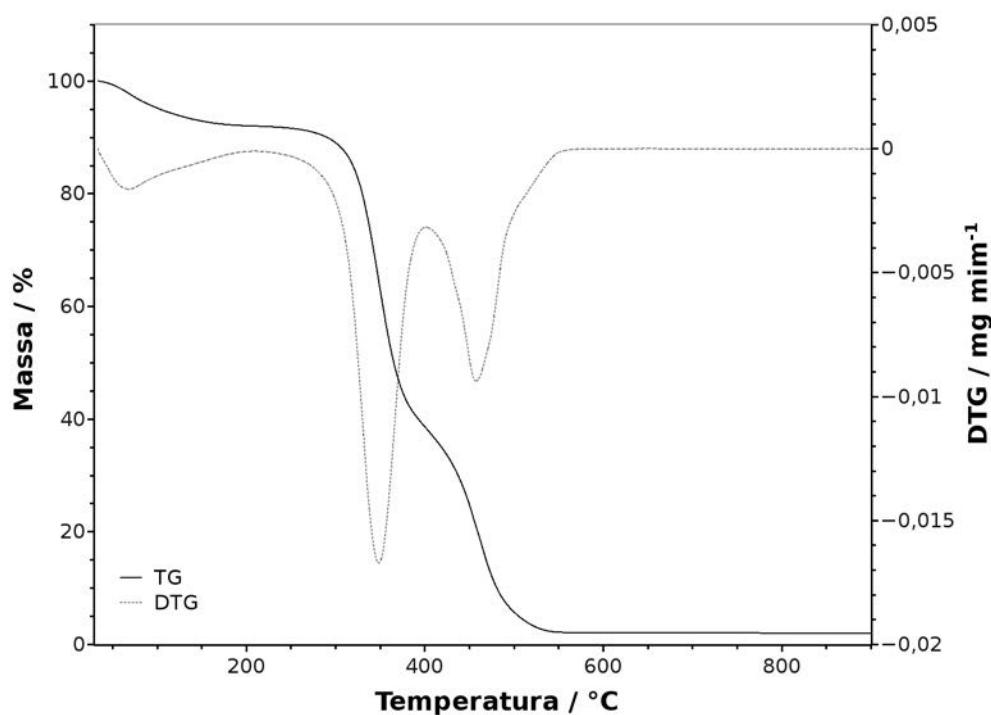


Figura 5.91 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana de celulose B em solução de NaOH/tioureia

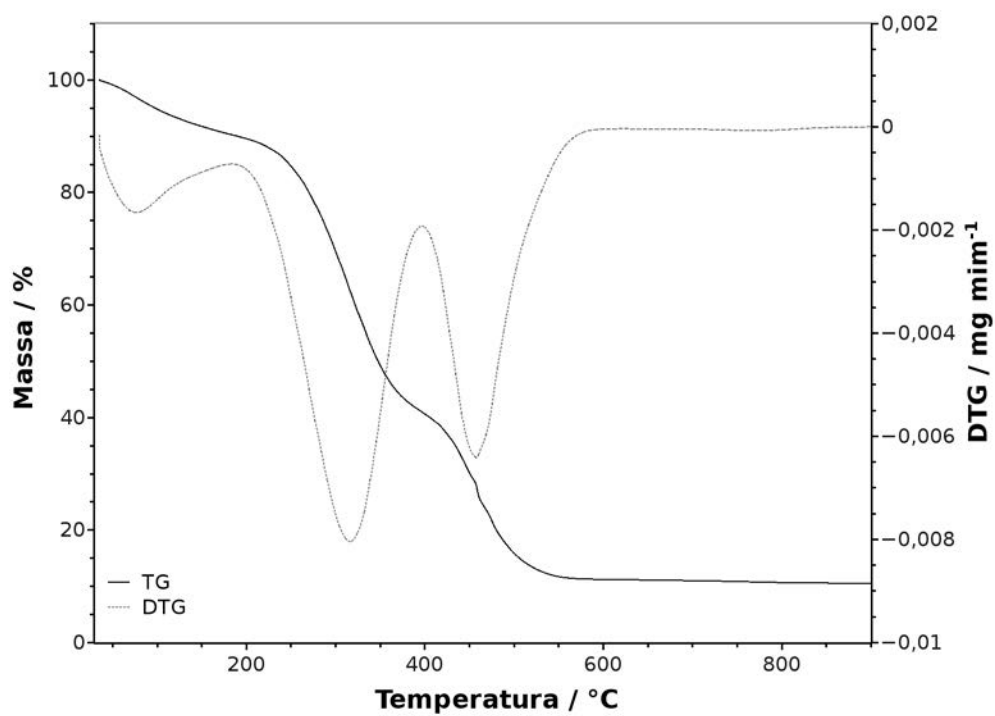


Figura 5.92 – Curva TG/DTG em atmosfera de ar sintético da membrana do híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/tioureia

Tabela 5.26 – Dados das curvas TG/DTG em atmosfera de ar sintético das membranas preparadas em solução de NaOH/ureia e NaOH/tioureia

Solução	Material	Intervalos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Resíduo (%)
NaOH/ureia	Membrana A	25-200°C	8,8	69	
		200-425°C	56,7	361	7,9
		425-900°C	26,6	482	
	Memb. Hib A 95/05	25-200°C	8,2	69	
		200-430°C	60,0	361	5,7
		430-900°C	26,1	491	
	Membrana B	25-200°C	7,4	70	
		200-410°C	53,9	360	4,2
		410-900°C	34,5	473	
Memb. Hib B 95/05	25-200°C	7,8	68		
	200-415°C	50,0	357	5,3	
	415-900°C	36,9	486		
NaOH/tioureia	Membrana A	25-200°C	7,6	84	
		200-440°C	61,6	369	2,3
		440-900°C	28,5	502	
	Memb. Hib A 95/05	25-200°C	9,8	69	
		200-450°C	65,3	370	3,8
		450-900°C	21,0	515	
	Membrana B	25-200°C	7,9	68	
		200-400°C	53,7	348	2,1
		400-900°C	36,3	457	
Memb. Hib B 95/05	25-200°C	10,5	76		
	200-400°C	48,9	315	11,1	
	400-900°C	29,5	458		

5.4.3. Calorimetria exploratória diferencial – DSC

5.4.3.1. Calorimetria exploratória diferencial em atmosfera de ar sintético

As curvas DSC em atmosfera de ar sintético das membranas produzidas com as celulosas A e B e seus respectivos híbridos em solução de NaOH/ureia e de NaOH/tiourea são mostradas nas Figuras 5.93 a 5.96, e os valores das entalpias de combustão calculadas estão expostos na Tabela 5.27.

Todas as curvas DSC das membranas apresentaram um pico endotérmico referente a desidratação do material. As membranas preparadas com a celulose A e seu híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/ureia apresentam o primeiro evento exotérmico em 367 e 380°C, com valores de ΔH_C de 1364 e 812 J.g⁻¹, respectivamente. O segundo evento exotérmico ocorrem em 450 e 465°C com ΔH_C de 1954 e 1060 J.g⁻¹, respectivamente. Em mesma solução, as membranas preparadas com a celulose B e seu híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O, mostram o primeiro evento exotérmico em 318 e 336°C, com valores de ΔH_C de 588 e 426 J.g⁻¹, respectivamente. O segundo evento exotérmico ocorre na membrana de celulose B em 442°C com ΔH_C de 4245 J.g⁻¹. Na membrana híbrida, este evento é observado a 480°C, entretanto não foi possível determinar a entalpia. Estes resultados sugerem que as membranas híbridas preparadas em solução de NaOH/ureia são mais resistentes a combustão que as membranas das celulosas A e B puras. O óxido de alumínio hidratado atua nas membranas híbridas elevando a temperatura de combustão e diminuindo as entalpias de combustão, atuando portanto como um retardante de chamas.

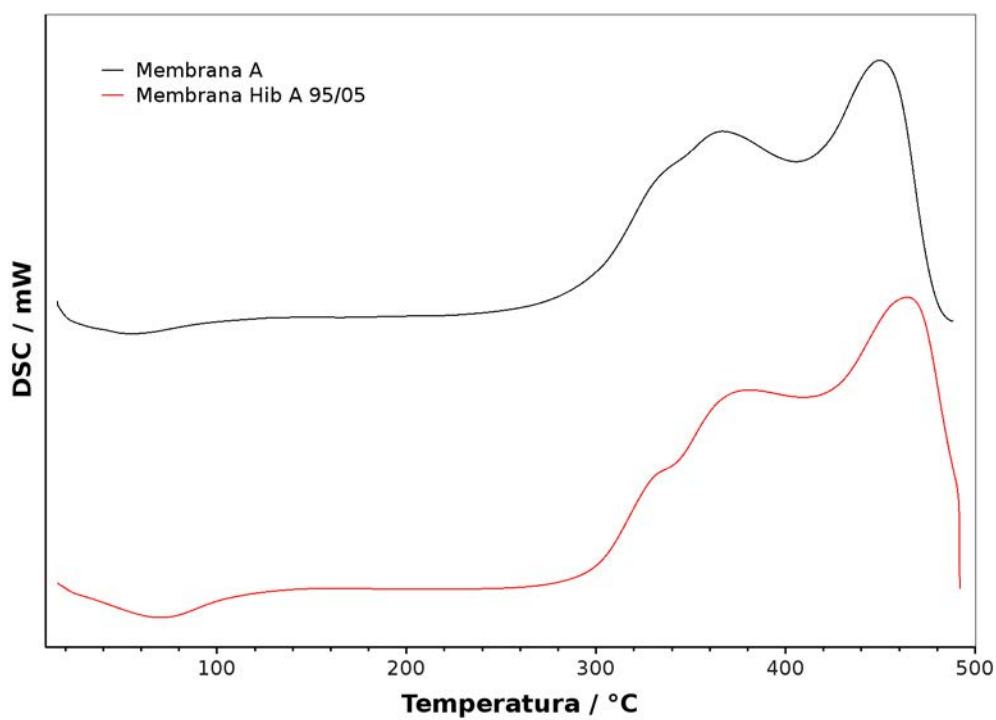


Figura 5.93 – Curvas DSC em atmosfera de ar sintético das membranas de celulose A e do híbrido $95\text{Ce}1\text{A}/05\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em solução de NaOH/ureia

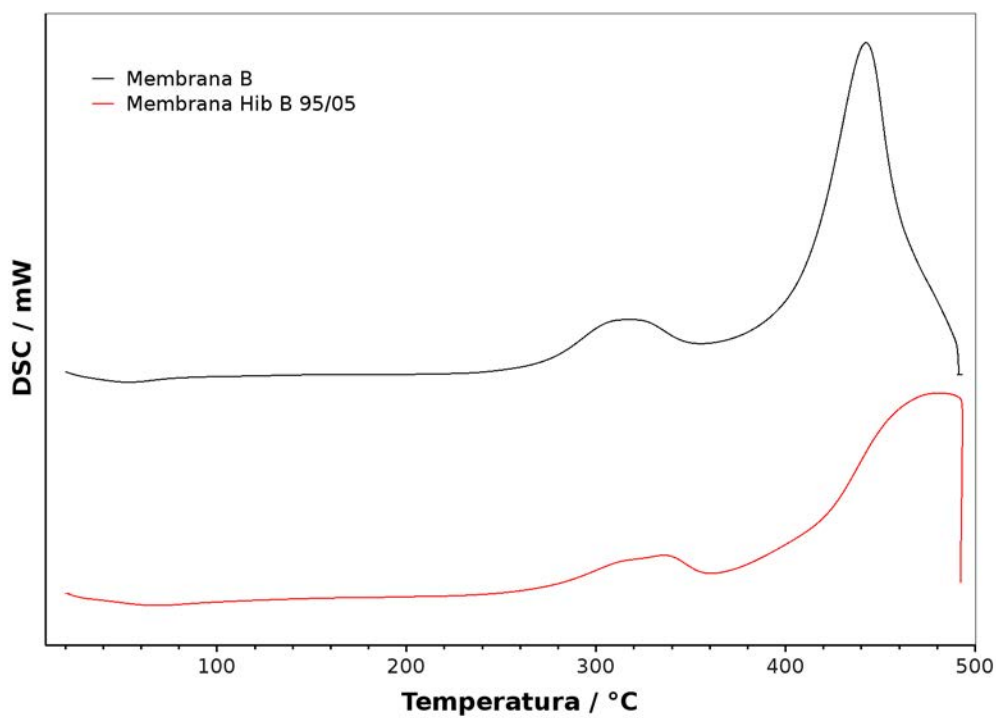


Figura 5.94 – Curvas DSC em atmosfera de ar sintético das membranas de celulose B e do híbrido $95\text{Ce}1\text{B}/05\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em solução de NaOH/ureia

Nas curvas DSC das membranas preparadas com a celulose A e seu híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/tioureia, observa-se a formação de um pequeno pico exotérmico em 343 e 345°C com entalpias de 247 e 85 J.g⁻¹, respectivamente. O segundo pico exotérmico ocorre em 390 e 373°C com entalpias de 476 e 185 J.g⁻¹. Para a membrana preparada com a celulose A, o terceiro pico exotérmico é visualizado em 474°C com ΔH_C de 1884 J.g⁻¹. Apesar da curva DSC da membrana híbrida sugerir a ocorrência deste pico, não foi possível determinar sua temperatura e entalpia devido a não finalização do evento até a temperatura máxima de análise do equipamento (500°C). A observação de um pequeno pico exotérmico nestas análises em temperatura inferior as observadas normalmente, pode estar associada a dissociação da celulose no sistema. A combustão das cadeias com menor GP iniciariam em temperaturas mais baixas que as cadeias com maior GP ocasionando a formação de mais um pico exotérmico.

Nas membranas preparadas com a celulose B e seu híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/tioureia, observa-se o primeiro pico exotérmico em 360 e 317°C com entalpias de 1372 e 621 J.g⁻¹, e o segundo pico exotérmico em 475 e 472°C com entalpias de 1293 e 2808 J.g⁻¹ respectivamente. Neste caso em particular, nota-se que a membrana híbrida decompõem-se em temperaturas inferiores as da membrana de celulose B pura, e com a entalpia do segundo pico exotérmico superior ao apresentado por esta.

Entre as membranas preparadas com a solução de NaOH/tioureia, apenas na membrana preparada com o híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O houve o retardo da segunda etapa de combustão.

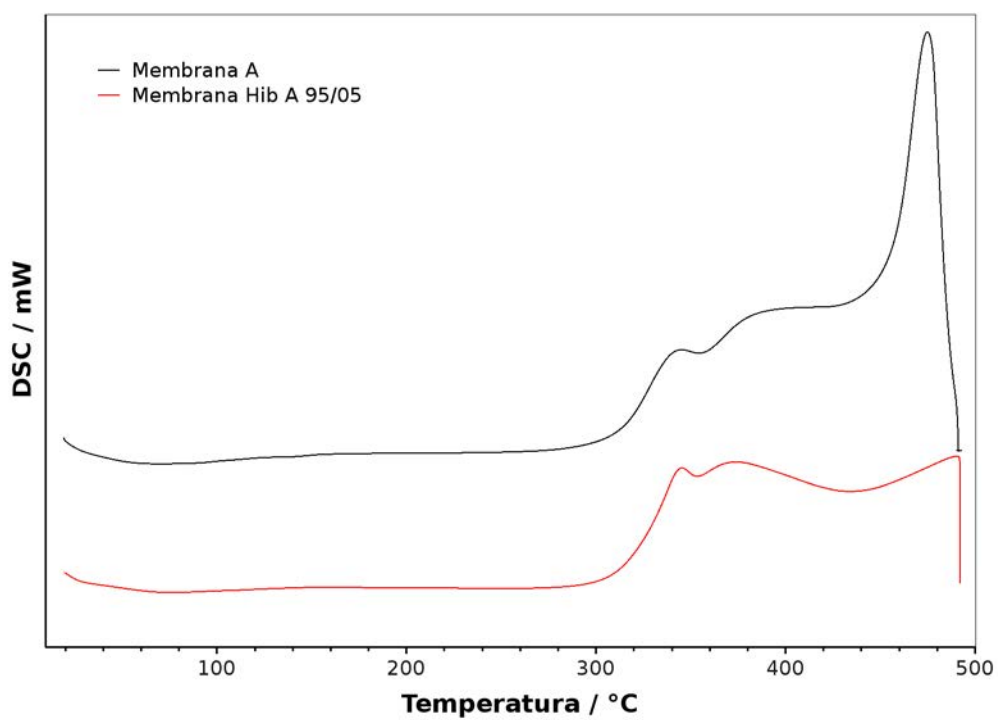


Figura 5.95 – Curvas DSC em atmosfera de ar sintético das membranas de celulose A e do híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/tiourea.

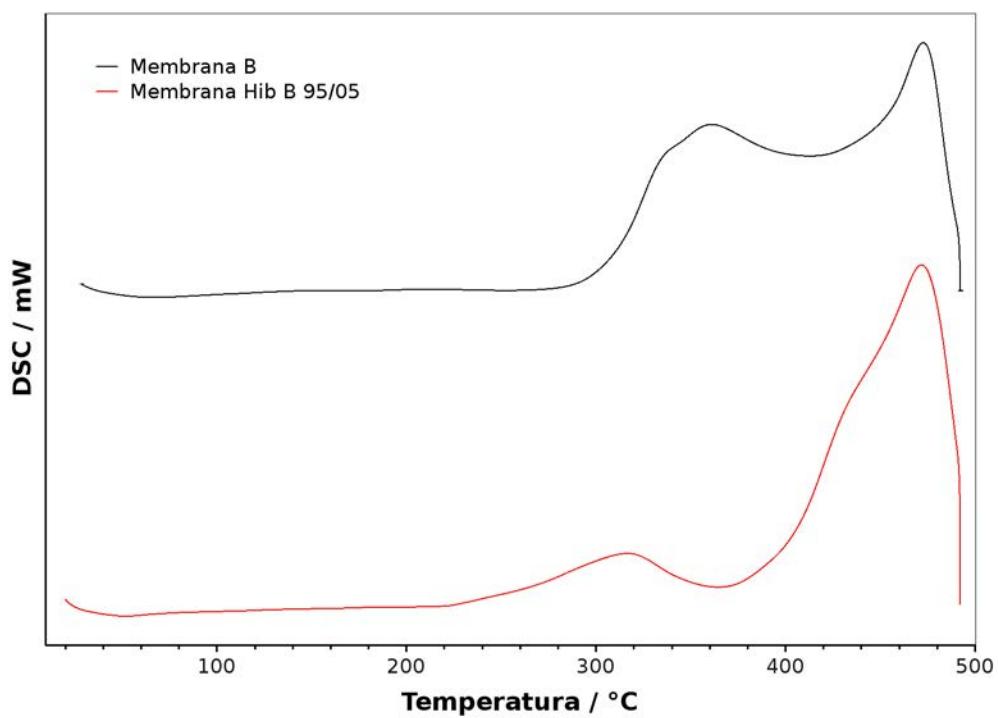


Figura 5.96 – Curvas DSC em atmosfera de ar sintético das membranas de celulose B e do híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/tiourea

Tabela 5.27 – Dados das curvas DSC em atmosfera de ar sintético das membranas preparadas em solução de de NaOH/ureia e NaOH/tioureia; entalpia de desidratação (ΔH_{des}) e entalpia combustão (ΔH_c)

Solução	Material	$T_{des}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{des} (J.g^{-1})$	$T_c(^{\circ}C)$	$\Delta H_c (J.g^{-1})$
NaOH/ureia	Membrana A	55	243	367	-1364
				450	-1954
	Membrana Hib. A 95/05	71	304	380	-812
				465	-1060
	Membrana B	54	80	318	-588
				442	-4245
Membrana Hib. B 95/05	70	160	336	-426	
			480	–	
NaOH/tioureia	Membrana A	71	176	343	-247
				390	-476
	Membrana Hib. A 95/05	78	122	474	-1884
				345	-85
	Membrana B	68	106	373	-185
				–	–
Membrana Hib. B 95/05	52	98	360	-1372	
			475	-1293	
				317	-621
				472	-2808

5.4.4. Microscopia eletrônica de varredura – MEV/EDS

As micrografias da superfície das membranas preparadas com as celulosas A e B e seus híbridos são apresentadas nas Figuras 5.96 a 5.103.

As imagens MEV das membranas preparadas com a celulose A em soluções de NaOH/ureia e NaOH/tioureia, Figuras 5.96 e 5.97, respectivamente, permitem a visualização de fibras de celulose nas superfícies das membranas, o que sugere que não houve uma completa dissolução das fibras no sistema solvente.

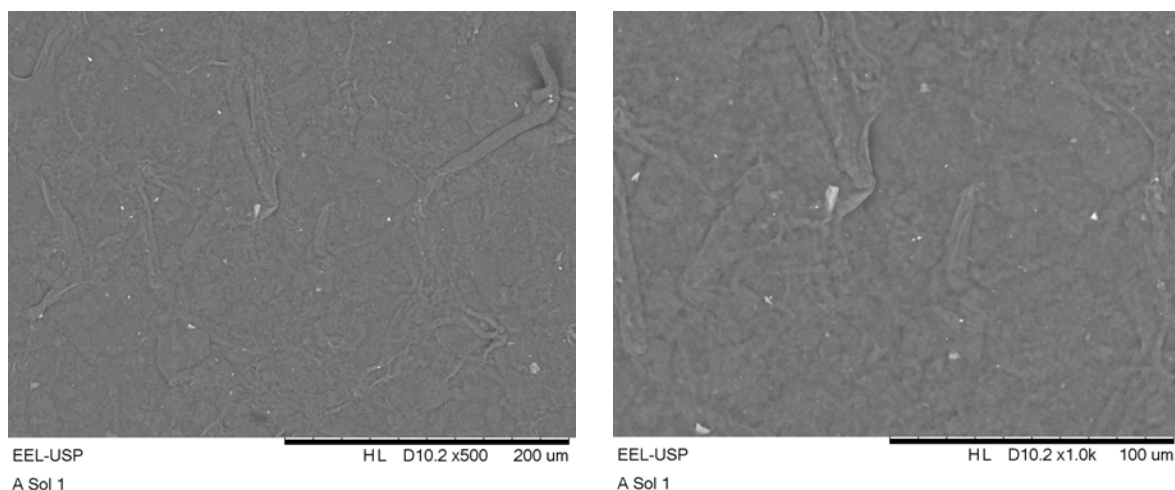


Figura 5.96 – Micrografia da superfície da membrana de celulose A em solução de NaOH/ureia

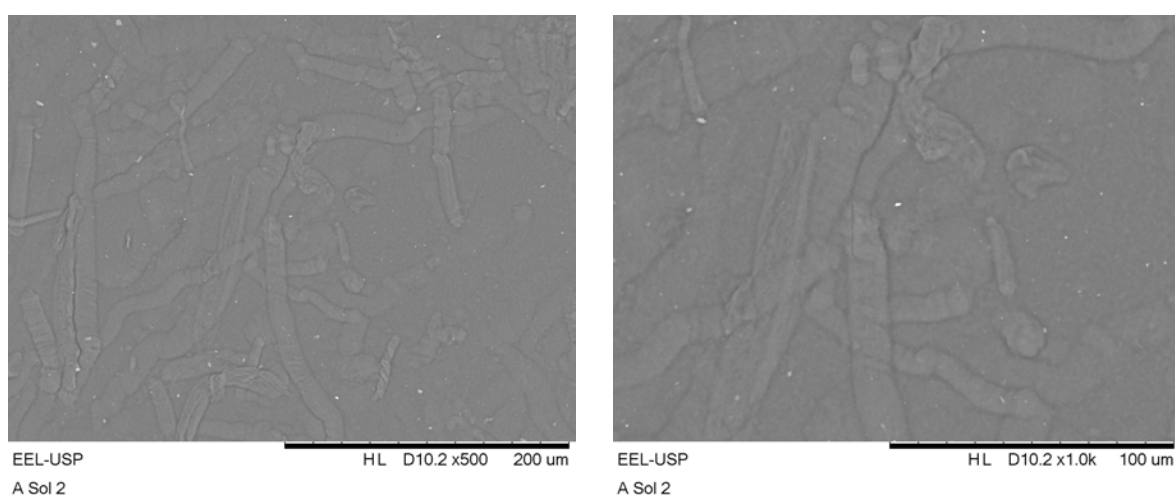


Figura 5.97 – Micrografia da superfície da membrana de celulose A em solução de NaOH/tiourea

A Figura 5.98, referente a membrana preparada com a celulose B em solução de NaOH/ureia, apresenta uma superfície mais homogênea com rugosidades quando comparada as membranas preparadas com a celulose A. Na superfície da membrana de celulose B em solução de NaOH/tiourea, Figuras 5.99, observa-se a presença de aglomerados possivelmente provenientes da não dissolução de toda fibra no sistema solvente. A diferença observada na superfície das membranas preparadas com as celulosas A e B pode estar associada ao menor GP apresentado pela celulose B, o que interfere diretamente na qualidade da membrana formada quanto a reorganização das cadeias poliméricas.

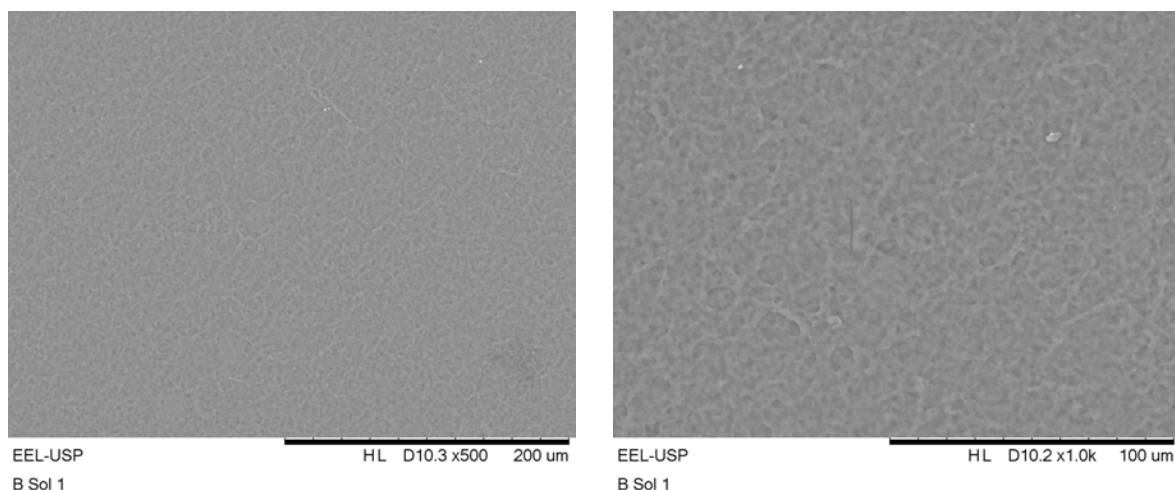


Figura 5.98 – Micrografia da superfície da membrana de celulose B em solução de NaOH/ureia

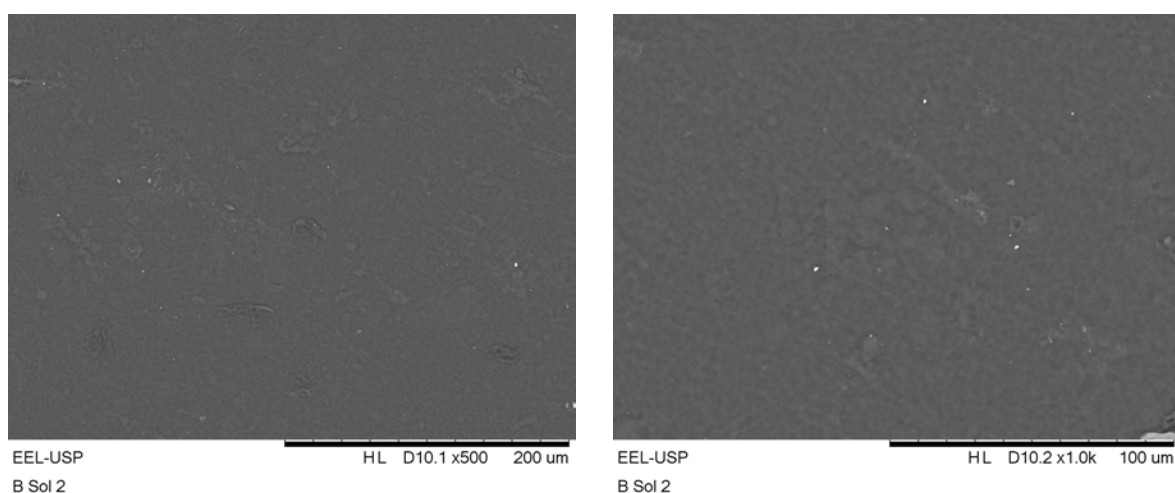


Figura 5.99 – Micrografia da superfície da membrana de celulose B em solução de NaOH/tioureia

Nas imagens das membranas preparadas com o híbrido $95\text{CeIa}/05\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em soluções de NaOH/ureia e NaOH/tioureia, Figuras 5.100 e 5.101, respectivamente, também é possível observar a presença de fibras de celulose não solubilizadas nas superfícies das membranas. Nas membranas preparadas com o híbrido $95\text{CeIB}/05\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em soluções de NaOH/ureia e NaOH/tioureia, Figuras 5.102 e 5.103, respectivamente, observa-se regiões com superfície mais homogênea e regiões com aglomerados de fibras não solubilizadas.

Para verificar a presença do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nas membranas foi realizado o mapeamento do alumínio por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As imagens correspondentes a esses mapeamentos são mostradas nas Figuras 5.100 e 5.103. Observa-

se que nas membranas preparadas com o híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O, Figuras 5.100 e 5.102, os átomos de alumínio estão bem dispersos nas superfícies das membranas. Nas membranas preparadas com o híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O, Figuras 5.101 e 5.103, os átomos de alumínio encontram-se bem dispersos nas regiões de superfície mais homogênea, entretanto, nas regiões de aglomerações, observa-se maior concentração de átomos de alumínio.

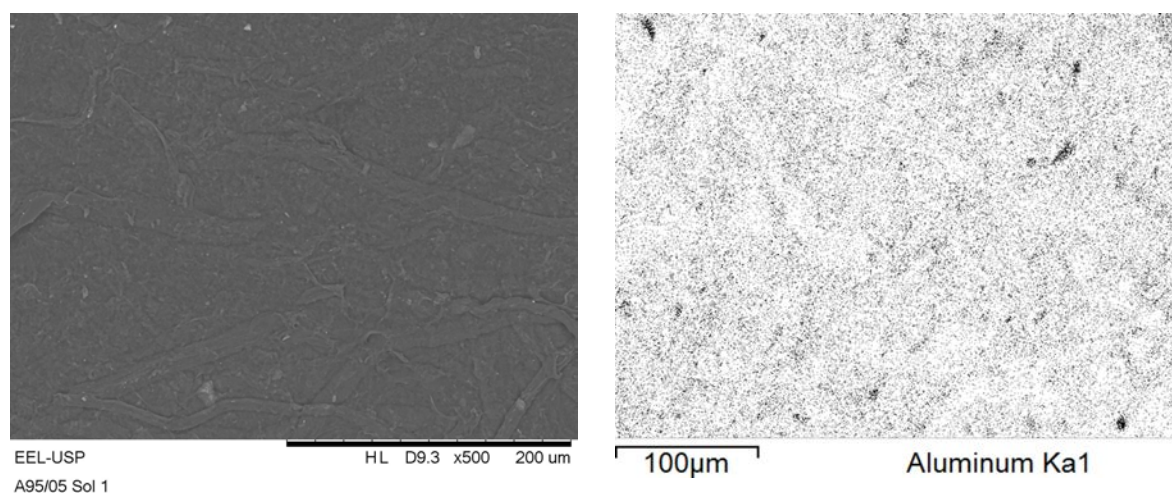


Figura 5.100 – Micrografia e mapeamento do alumínio da superfície da membrana do híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/ureia

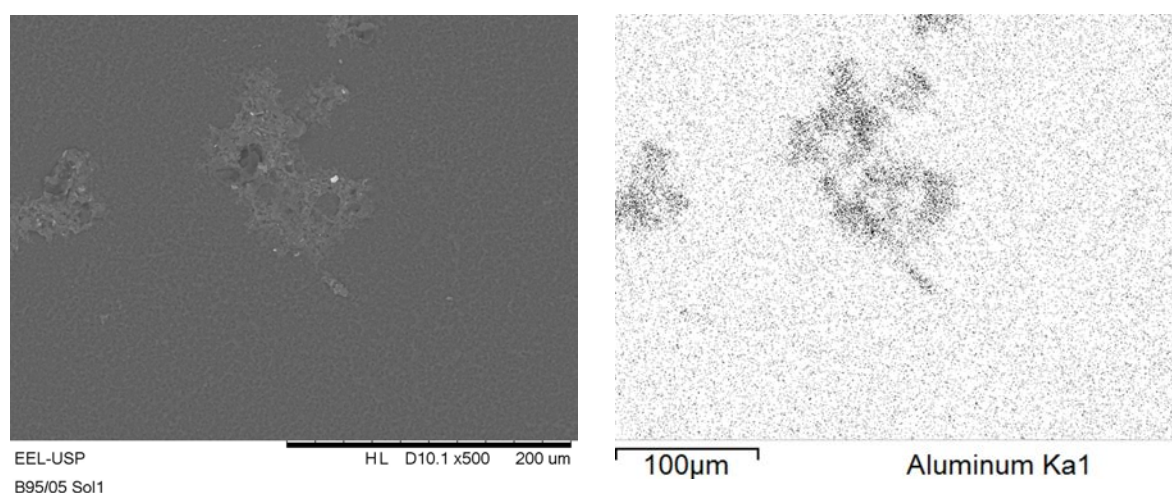


Figura 5.101 – Micrografia e mapeamento do alumínio da superfície da membrana do híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/ureia

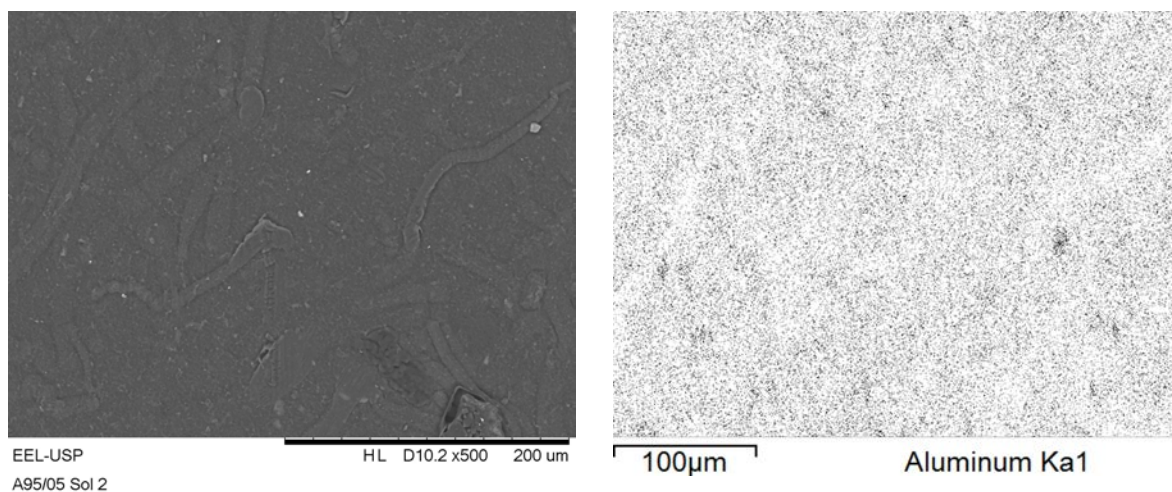


Figura 5.102 – Micrografia da superfície da membrana do híbrido 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/tioureia

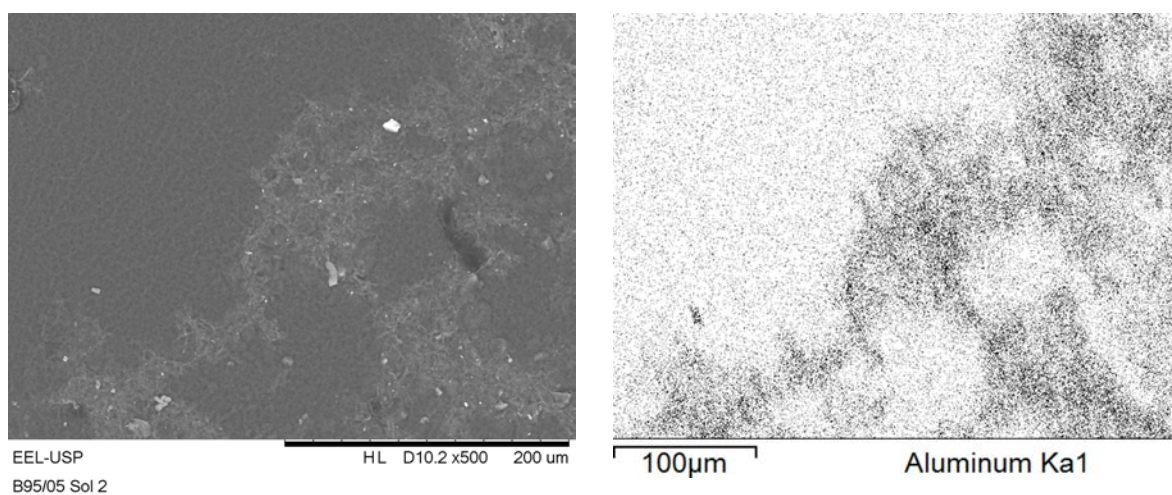


Figura 5.103 – Micrografia da superfície da membrana do híbrido 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O em solução de NaOH/tioureia

6 CONCLUSÕES

A análise de DRX das celuloses A e B mostrou que a celulose tratada quimicamente com a mistura de ácidos nítrico e acético apresenta maior índice de cristalinidade que a isolada com clorito de sódio em meio ácido.

As análises térmicas obtidas em atmosfera de nitrogênio e ar sintético para as celuloses A e B permitiram concluir que os tratamentos químicos aos quais foram submetidas não interferiram na estabilidade térmica e no processo de combustão.

As imagens obtidas por MEV das celuloses mostraram que a celulose B apresenta-se mais fragmentada que a celulose A.

A incorporação do óxido de alumínio hidratado nos híbridos ocasionou um decréscimo na cristalização das celuloses, em função da redução na força de algumas ligações de hidrogênio em regiões cristalinas.

A termogravimetria em atmosfera de nitrogênio e em ar sintético confirmaram o processo de modificação das celuloses A e B com óxido de alumínio hidratado, visto que os processos de degradação térmica dos materiais híbridos foram diferentes aos das celuloses A e B isoladas.

A análise cinética dos híbridos pelo Método Ozawa mostrou que a precipitação do óxido metálico na superfície das fibras resultou na diminuição dos valores de E_a e ΔH , o que comprovou a menor estabilidade térmica dos híbridos em relação as celuloses A e B isoladas.

As curvas DSC em ar sintético permitiram observar que o óxido de alumínio hidratado agiu como um retardante de chamas, inibindo a segunda etapa de combustão da celulose modificada em todos os híbridos da celulose B e nos híbridos 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O, 85CelA/15Al₂O₃.nH₂O, 80CelA/20Al₂O₃.nH₂O da celulose A. Em todos os casos houve a diminuição da entalpia da primeira etapa de combustão.

A calorimetria de combustão reforçou as análises em DSC confirmando que a adição do óxido de alumínio hidratado na superfície das fibras de celulose proporcionou uma diminuição na entalpia média de combustão dos híbridos.

O mapeamento do alumínio nos híbridos por EDS confirmou a distribuição do óxido hidratado por toda superfície das fibras de celulose.

Os híbridos 95CelA/05Al₂O₃.nH₂O e 95CelB/05Al₂O₃.nH₂O foram os definidos para a segunda etapa deste trabalho, a preparação das membranas, pois demonstraram uma

interação semelhante aos outros híbridos e apresenta apenas 5% de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em sua composição reduzindo os custos do produto final.

Com as análises de DRX das membranas observou-se que houve redução no índice de cristalinidade das membranas, o tratamento alcalino aplicado as celulosas e aos híbridos levou a uma diminuição na proporção de regiões cristalinas presentes na celulose e uma modificação da estrutura da celulose I para a celulose II.

As curvas TG/DTG em atmosfera de nitrogênio das membranas híbridas revelaram que apenas a membrana preparada com o híbrido 95CelB/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ no sistema solvente NaOH/tioureia não apresentou maior estabilidade térmica que a membrana da celulose corresponde no mesmo sistema solvente.

Em atmosfera de ar sintético, as curvas TG/DTG evidenciaram que todas as membranas preparadas com os híbridos apresentaram a segunda etapa de combustão em uma temperatura superior a membrana de celulose correspondente, resultado da presença do óxido de alumínio hidratado.

As curvas DSC em ar sintético indicaram que as membranas preparadas com os híbridos 95CelA/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 95CelB/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em NaOH/ureia e 95CelA/05 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em NaOH/tioureia apresentaram a primeira e a segunda etapas de combustão em temperaturas mais elevadas que as membranas das respectivas celulose puras e diminuição das entalpias das etapas de combustão.

As micrografias e o mapeamento do alumínio por EDS nas membranas híbridas confirmaram a dispersão do óxido de alumínio hidratado por toda superfície das mesmas e regiões com maior concentração em áreas de aglutinação.

REFERÊNCIAS

ABAL - Associação Brasileira do Alumínio. Disponível em: <http://www.abal.org.br/aluminio/introducao.asp>. Acesso em 24 jul. 2011.

ALMEIDA, E.V.R. ; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A.; COMA, V. Chitosan, sisal cellulose, and biocomposite chitosan/sisal cellulose films prepared from thiourea/NaOH aqueous solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 655-664, 2010.

ARRUDA, K. S. **Híbridos orgânicos-inorgânicos aminosilano-ácido ricinoleico**, 2009. 71f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, 2009.

ASS, B. A. P.; BELGACEM, M. N.; FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v.63, p.19-29, 2006.

BARUD, H. S. **Novos Materiais Multifuncionais Baseados em Celulose Bacteriana**, 2010, 172 f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, 2010.

BRASILEIRO L. B.; COLODETE, J. L.; VELOSO, D.P. A utilização de perácidos na designificação e no branqueamento de polpas celulósicas , **Química Nova**, v. 24, n. 6, p.819-829, 2001.

BRENDEL, O.; IANNETTA, P.P.M.; STEWART, D. A rapid and simple method to isolate pure alpha-cellulose, **phytochemical analysis**, v. 11, p. 7–10, 2000.

BROWING, B. T. Methods of Wood Chemistry. **The chemistry of wood**. New York: Wiley Interscience Publishers, 1963. p.395.

CAI, J. ; ZHANG, L. Rapid dissolution of cellulose in LIOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, p. 539–548 2005.

CAI, J. ; ZHANG, L. Unique gelation behavior of cellulose in naoh/urea aqueous solution . **Biomacromolecules**, v. 7, p.183-189 2006.

CALLISTER, W. D. JR. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2006, p. 589.

CAMPOS, E.A.; GUSHIKEM, Y.; GONCALVES, M.C.; CASTRO, S.C. Preparation and characterization of niobium oxide coated cellulose fiber. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.180, p.453–459, 1996.

CANAUD, C.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R. Propriedades mecânicas e de inflamabilidade de composições de borracha EPDM carregadas com negro de fumo e hidróxido de alumínio, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, p.35-40, 2001.

CAO, Y.; TAN, H. Effects of cellulase on the modification of cellulose, **Carbohydrate Research**, v. 337, 1p. 291 –1296, 2002.

CERQUEIRA, E.F.; BAPTISTA, C.A.R.P.; MULINARI, D.R. Mechanical behaviour of polypropylene reinforced sugarcane bagasse fibers composites. **Procedia Engineering**, v.10, p. 2046–2051, 2011.

COLTHUP, N.B.; DALY; L.H.; WIBERLEY, S.E. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**, 3rd ed., New York, Academic Press, 1990.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Brasília: Acompanhamento de safra brasileira** : cana-de-açúcar, segundo levantamento, março de 2013. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_04_09_10_29_31_boletim_cana_portugues_abril_2013_1o_lev.pdf> Acesso em 20 mai. 2013.

CONSTANTINO, V.R.L.; ARAKI K.; SILVA, D. O.; DE OLIVEIRA, V. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v.25, p. 490-498, 2002.

CORNELIUS, C. J.; MARAND, E. Hybrid silica-polyimide composite membranes: gas transport properties . **Journal of Membrane Science**, v.202, p.97–118, 2002.

CUNHA, A. G.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D., NETO, C. P. Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulosic fibers organic-inorganic hybrid material. **Carbohydrate Polymers**, v.80, p. 1048-1056, 2010.

D´ALMEIDA, M. L. O. **Em Celulose e Papel-Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**; 2ª ed. São Paulo: SENAI/ IPT, 1988. v.1, Cap.3

DA SILVA, V.L.D. **Comportamento mecânico e de flamabilidade de compósito de polipropileno reciclado com fibra de coco e hidróxido de alumínio**, 2006, 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Pará, 2006.

DIAS, S.L.P.; GUSHIKEM, Y., RIBEIRO, E.S.; BENVENUTTI, E.V. Cobalt(II) hematoporphyrin IX and protoporphyrin IX complexes immobilized on highly dispersed titanium(IV) oxide on a cellulose microfiber surface: electrochemical properties and dissolved oxygen reduction study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 523, p. 64 – 69, 2002.

EGAL, M. M. **Structure and properties of cellulose/NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects**. 2006, 254f. These (Science et Génie des Matériaux) – Ecole des mines de Paris, 2006

FARIA, E. A.; PRADO, A.G.S. Kinetic studies of the thermal degradation of cellulose acetate/niobium and chitosan/niobium composites . **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, p. 655–661 , 2007.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure reactions**. New York: W. De Gruyter, 1989, p.613.

FIDALE, L.C. **Biopolímeros Modificados: Aspectos de Derivatização de Celulose sob Condições Homogêneas de Reação**. 2010, 249f. Tese (Doutorado em Química), Instituto

de Química – Universidade de São Paulo, 2010.

FINK, H. P.; WALENTA, E.; KUNZE, K.; MANN, G. In: KENNEDY, J. H., PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A.; PICULELL, L., (eds.), **Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications** Cambridge, England, Woodhead Publishing, 1995, p. 517-528.

GAO, C.; XIONG, G. Y.; LUO, H. L.; REN, K. J.; HUANG, Y.; WAN, Y. Z. Dynamic interaction between the growing Ca–P minerals and bacterial cellulose nanofibers during early biomineralization process . **Cellulose**, v. 17, p. 365–373, 2010.

GOMEZ-ROMERO, P. Hybrid organic-inorganic materials: in search of synergic activity. **Advanced Materials**, v.13, p.163-164, 2001.

GOURIER-FRÉRY, C.; FRÉRY, N. Aluminium, **EMC – Toxicologie Pathologie**, v.1, p.79–95, 2004.

GUIZARD, C.; BAC, A.; BARBOIU, M.; HOVNANIAN, N. Hybrid organic-inorganic membranes with specific transport properties. Applications in separation and sensors technologies . **Separation and Purification Technology**, v. 25, p. 167– 180, 2001.

HULL, T. R.; WITKOWSKI, A.; HOLLINGBERY, L. Fire retardant action of mineral fillers, **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 1462-1469, 2011.

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

JEURGENS, L.P.H.; SLOOF, W.G.; TICHELAAR, F.D.; MITTEMEIJER, E. J. Composition and chemical state of the ions of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium. **Surface Science**, v. 506, p. 313–332, 2002.

JOSÉ, N. M.; ALMEIDA PRADO, L. A. S. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p. 511-525, 1996.

KAMIDA, K.; OKAJIMA, K.; MATSUI, T.; KOWSAKA, K. Study on the solubility of cellulose in aqueous alkali solution by deuteration IR and ^{13}C NMR. **Polymer Journal**, v. 16, p.857-866 , 1984.

KARNITZ JUNIOR, O.; GURGEL, L.V.A.; MELO, J.C.P.; BOTARO, V.R.; MELO, T.M.S., GIL, R.P.F.; GIL, L.F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1291–1297, 2007.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358- 3393, 2005.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**. 1st ed. Weinheim: Wiley- VCH, 1998. v. 1, 155 – 165

KONTTURI, E.; TAMMELIN, T.; OSTERBERG, M. Cellulose – model films and the fundamental approach. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 1287–1304, 2006

LASZKIEWICZ, B. Solubility of bacterial cellulose and its structural properties . **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 1871-1876, 1998.

LAZARIN, A. M. **Material híbrido celulose-óxido de alumínio: Preparação, caracterização e aplicações**, 2002, 131f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

LAZARIN, A.M.; GUSHIKEM, Y. Nitrogen containing organosilicon bonded an Al_2O_3 -cellulose acetate hybrid material: preparation, characterization and use for adsorption of Fe(III), Cu(II) and Zn(II) from ethanol solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.13, p. 88-94, 2002.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 5. Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

LEHRFELD, J. Conversion of agricultural residues into cation exchange materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v.61, p. 2099–2105, 1996

LI, M.F.; SUN, S.N.; XU, F.; SUN, R.C. Cold NaOH/urea aqueous dissolved cellulose for benzylation: Synthesis and characterization, **European Polymer Journal**, v.47, p.1817–1826, 2011.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. **Journal of Polymers and Environment**, v.15, p. 25-33, 2007.

LI, R.; ZHANG, L.; XU, M. Novel regenerated cellulose films prepared by coagulating with water: Structure and properties . **Carbohydrate Polymers**, v.87, p.95–100 , 2012.

LIVAGE, J.; GANGULLI, D. Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.68, p. 365-381, 2001.

LIU, C. F.; SUN, R. C.; QIN, M. H.; ZHANG, A.P.; REN, J. L.; XU, F.; YE, J.; WU, S.B. Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride. **Industrial Crops and Products**, v. 26, p.212–219, 2007

MACÊDO, M.I.F.; OSAWA, C.C.; BERTRAN, C.A. Sol-gel synthesis of transparent alumina gel and pure gamma alumina by urea hydrolysis of aluminum nitrate, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.30, p.135–140, 2004.

MASCHIO, L. J.; PEREIRA, P. H. F.; DA SILVA, M. L. C. P. Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium oxide hybrid . **Carbohydrate Polymers**, v.89, p.992–996, 2012.

MEIRELES, C.S. **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 , 2007, 80f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2007.

MEIRELES, C.S.; FILHO, G.R.; 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**, v.104, p. 909–914, 2006.

MENEZES, W. G. **Síntese, caracterização e propriedades de materiais híbridos formados entre polianilina e óxidos de vanádio obtidos pelo processo sol-gel**, 2007, 120f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 2007.

MING, G.; QIU-JU, D. Studies on Thermal Degradation of Cellulosic Fibers Treated with Flame Retardants , **The Chinese Journal of Process Engineering** , v. 6, p. 242-246, 2006.

MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**, 2010, 181f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2010.

MORGADO, D. L.; FROLLINI, E. Thermal decomposition of mercerized linter cellulose and its acetates obtained from a homogeneous reaction. **Polimeros**, v. 21, p. 111-117, 2011.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 673–686, 2005.

MULINARI, D.R.; DA SILVA, M.L.C.P. Adsorption of sulphate ions by modification of sugarcane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 617–620, 2008.

NASCIMENTO, S. F. **Novo processo de síntese de nanopartículas de óxidos mistos Nb₂O₅ – Al₂O₃**, 2005, 153f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, 2005.

OH, S.Y.; YOO, D.; SHIN, Y.; KIM, H.C.; KIM, H.Y.; CHUNG, Y. S.; PARKD, W.H.; YOUKE, J.H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 2376–2391, 2005.

OLIVEIRA, L. E.; GIORDANI, D. S.; PAIVA, E. M.; CASTRO, H.F.; SILVA, M. L. C. P. Kinetic and thermodynamic parameters of volatilization of biodiesel from babassu, palm oil and mineral diesel by thermogravimetric analysis (TG) . **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, p. 155-160, 2013.

OLIVEIRA, R.L.; BARUD, H.S.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; MEIRELES, C.S.; CARVALHO, G.O.; FILHO, R.G.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Synthesis and characterization of microcrystalline cellulose produced from bacterial cellulose, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.106, p.703-709, 2011

O'SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, p. 173-207, 1997.

OTTOBONI, F. S. **Desenvolvimento de novos compósitos baseados em polietileno e híbridos gerados a partir de resíduos agrícolas modificados com óxido de nióbio**, 2011. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia Química – Universidade de São Paulo, 2011.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of The Chemical Society Of Japan**, v. 38, p. 1881-1886, 1965.

PANDEY, A; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P; SOCCOL, V.T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 69-80, 2000

PEREIRA, P. H. F. **Preparação e caracterização de híbridos originados a partir do bagaço de cana-de-açúcar/NbOPO₄.nH₂O e sua aplicação como membranas como elemento filtrante**. 2011, 124f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de

Engenharia do Campus de Guaratinguetá – Universidade Estadual Paulista, 2011.

PEREIRA, P. H. F.; VOORWALD, H. C. J.; CIOFFI, M. O. H.; MULINARI, D. R.; DA LUZ, S, M; DA SILVA, M. L. C. P. Sugarcane bagasse pulping and bleaching: thermal and chemical characterization, **BioResources**, v. 6, p. 2471-2482, 2011.

PEREIRA JR. N. ; COUTO, M. A. P. G. ; SANTA ANNA ; L. M.M. Biomass of lignocellulosic composition for fuel ethanol production within the context of biorefinery, **Series on Biotechnology**, v. 2, p. 1-47, 2008.

PITARELO, A. P. **Avaliação de susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática**. 2007, 142f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2007.

PRIYA, G. K.; PADMAJA, P.; WARRIER, K.G.K.; DAMODARAN, A.D.; ARULDHAS, G. Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, **Journal of Materials Science Letters**, v.16, p.1585-1587, 1997.

RABELO, S.C. **Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar**. 2007. 180f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

RODRIGUES FILHO, U.P.; GUSHIKEM, Y.; FUJIWARA, F.Y. Zirconium dioxide supported on α -cellulose: synthesis and characterization. **Langmuir**,v. 10, p. 4357-4360, 1994.

ROSENAU, T.; POTTHAST, A.; SIXTA, H.; KOSMA, P. The chemistry of side reactions and byproducts formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process), **Progress in Polymer Science**, v. 26, p.1763-1837, 2001.

RUAN, D.; ZHANG, L.; MAO, Y.; ZENG, M.; LI, X. Microporous membranes prepared from cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution . **Journal of Membrane Science**, v.

241, p. 265–274, 2004.

SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P. K. Preparação de sóis aquosos de pseudoboemita com fibrilas de comprimentos diferentes. **Cerâmica**, v. 55, p. 135-144, 2009.

SANCHEZ, C.; JULIAN, B.; BELLEVILLE, F.; POPALL, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v.15, p. 3559–3592, 2005.

SHAFIZADEH, F. The chemistry of pyrolysis and combustion. **The Chemistry of Solid Wood**. Washington: American Chemical Society, 1984, Cap. 13, p. 489-530

SILVA, S.S.; FERREIRA, R. A. S.; FU, L.; CARLOS, L. C.; MANO, J.F.; REISAB, R. L. ; ROCHA, J. Functional nanostructured chitosan–siloxane hybrids . **Journal of Materials Chemistry** , v.15, p. 3952–3961 , 2005.

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

SIQUEIRA, B.G.; VISCONTE, L.L.Y.; NUNES, R.C.R.; SIQUEIRA FILHO, A. S.; GALLO, J. Propriedades Mecânicas e Resistência à Chama de Composições SBR/Negro de Fumo/Hidróxido de Alumínio, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, p. 89-93, 2001.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and application**. London: Academic Press, 1993, p. 293

SOARES, S.; CAMINOT, G.; LEVCHIK,S. Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper, **Polymer Degradation and Stability**, v. 49, p. 275-283, 1995.

SULLIVAN, A. L.; BALL, R. Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass . **Atmospheric Environment**, v. 47, p. 133-141 , 2012.

SUN, X. F.; SUN, R.C.; SUN, J. X. Acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalyst under mild reaction conditions for the production of oil sorption-active materials. **Bioresource Technology**, v. 95, p. 343–350, 2004.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 331-339, 2004

SUN, J.X.; SUN, X.F.; SUN, R.C.; SU, T.Q. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p.195–204, 2004.

SZCZODRAK, J.; FIEDUREK, J. Technology for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. **Biomass and Bioenergy**, v.10, p. 367-375, 1996.

TAGLIAFERRO, G. V.; DA SILVA, M. L. C. P.; DA SILVA, G. L. J. P. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea, **Química Nova**, v. 28, p. 250-254, 2005.

TOLEDO, E.A.; GUSHIKEM, Y.; CASTRO, S.C. Antimony(III) oxide film on a cellulose fiber surface: preparation and characterization of the composite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 225, p. 455–459, 2000.

WANG, Y. **Cellulose fiber dissolution in sodium hydroxide solution at low temperature: dissolution kinetics and solubility improvement** . 2008. 148f. Thesis (Doctor in Chemical and Biomolecular Engineering) - Georgia Institute of Technology , 2008.

YANG, Q.; QI, H.; LUE, A.; HU, K.; CHENG, G.; ZHAN G, L. Role of sodium zincate on cellulose dissolution in NaOH/urea aqueous solution at low temperature . **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p.1185–1191, 2011.

ZHANG, L.; YANG, G.; XIAO, L. Blend membranes of cellulose cuoxam/casein. **Journal of Membrane Science**, v.103, p. 65-71, 1995.

ZHANG, L.; RUAN, D.; GAO, S. Dissolution and Regeneration of Cellulose in NaOH/Thiourea Aqueous Solution . **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 1521–1529, 2002.

ZHANG, L.; MAO, Y.; ZHOU, J.; CAI, J. Effects of coagulation conditions on the properties of regenerated cellulose films prepared in NaOH/Urea aqueous solution. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 522-529, 2005.