

**CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS DE ACETATO DE CELULOSE PRODUZIDAS A PARTIR DO APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DA PALHA DE MILHO PARA USO EM ULTRAFILTRAÇÃO****Elaine Angélica Mundim Ribeiro<sup>a</sup>, Guimes Rodrigues Filho<sup>a,\*</sup>, Júlia Graciele Vieira<sup>a</sup>, Raquel Maria Ferreira de Sousa<sup>a</sup>, Rosana Maria Nascimento de Assunção<sup>b</sup>, Carla da Silva Meireles<sup>c</sup>, Jocelei Duarte<sup>d</sup> e Mara Zeni<sup>d</sup>**<sup>a</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica, Av. João Naves de Ávila, 2121, 38400-902 Uberlândia – MG, Brasil<sup>b</sup>Faculdade de Ciência Integradas do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Campus do Pontal, Av. José João Dib, 2545, 38302-000 Ituiutaba – MG, Brasil<sup>c</sup>Centro Universitário do Norte do Espírito Santo, Universidade Federal do Espírito Santo, Rodovia BR 101 Norte, Km. 60, 29932-540 São Mateus – ES, Brasil<sup>d</sup>Departamento de Física e Química, Universidade de Caxias do Sul, Rua Francisco Getulio Vargas, 1130, 95070-970 Caxias do Sul – RS, Brasil

Recebido em 14/02/2013; aceito em 31/10/2013; publicado na web em 03/02/2014

CHARACTERIZATION OF ASYMMETRIC MEMBRANES OF CELLULOSE ACETATE FROM RECYCLING OF RESIDUE CORN STOVER FOR USE IN ULTRAFILTRATION. Cellulose acetates (CA) with different degrees of acetylation were synthesized from cellulose extracted from corn stover. Membranes were prepared for the ultrafiltration process with pure polymers and blend form of CA utilizing a dioxane/acetone system. The membranes were characterized according to their transport properties. The blend form materials presented the best results for application in ultrafiltration experiments. M-TAC/DAC (corn stover triacetate and diacetate) and M-TAC/DAC-Rho (corn stover triacetate and Rhodia diacetate) presented rejection to egg albumin protein of 87.39% and 80.50%, respectively. Thus, MWCO of 45 kDa was determined for these materials.

Keywords: corn stover; cellulose acetate; ultrafiltration.

**INTRODUÇÃO**

A palha de milho (PM) é uma importante fonte subutilizada de celulose.<sup>1</sup> A utilização de matéria prima oriunda de fontes renováveis tem sido explorada pelo Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando como fontes alternativas o bagaço de cana de açúcar,<sup>2</sup> jornal pós-uso<sup>3</sup> e caroço de manga<sup>4</sup> para produção de derivados celulósicos como o acetato de celulose (AC), entre outros.

Membranas assimétricas de acetato de celulose são geralmente produzidas pelo processo de inversão de fase por imersão-precipitação. Por imersão do substrato em um banho de coagulação, o solvente da solução polimérica é trocado com o não solvente provocando a precipitação e separação de fase.<sup>5-7</sup> As membranas têm sido amplamente utilizadas em processos tais como osmose reversa (RO), microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e separação de gases.<sup>8,9</sup> A UF é cada vez mais utilizada para a separação e purificação de soluções protéicas, como a recuperação de proteínas extracelulares produzidas através da fermentação e para a remoção de bactérias e vírus para a formulação final de proteínas terapêuticas.<sup>10</sup>

Nos últimos anos, vários processos têm sido desenvolvidos para melhorar o desempenho de membranas poliméricas. As membranas produzidas a partir de misturas têm, em muitos casos, melhor desempenho e propriedades mecânicas do que membranas compostas pelos polímeros originais individuais.<sup>11</sup> Há muitos trabalhos mostrando o efeito de misturas poliméricas sobre a estrutura da membrana e melhoria na permeabilidade.<sup>12-15</sup> Neste sentido o presente artigo mostra o potencial de aproveitamento do resíduo da palha de milho para a produção de membranas de acetato de celulose para aplicação em experimentos de UF. As membranas M-TAC (triacetato de celulose

da PM), M-TAC/DAC (mistura triacetato de celulose e diacetato de celulose da PM) e M-TAC/DAC-Rho (mistura triacetato de celulose da PM e diacetato de celulose da Rhodia) foram produzidas pelo método de inversão de fase, com um sistema solvente dioxano/acetona, e foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), difratometria de Raio-X de alto ângulo, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e propriedades de transporte como fluxo de água e retenção de proteínas Tripsina e Albumina de ovo (AO).

**PARTE EXPERIMENTAL****Materiais**

A PM, obtida da fazenda Bom Jardim Colombo localizada no município de Araguari/MG Brasil, utilizada na obtenção do AC, foi previamente lavada com água destilada, e triturada em liquidificador industrial da marca Poli. Em seguida o material foi peneirado utilizando uma peneira da marca Bertel (Tyler/mesh 14). O AC comercial foi fornecido pela Rhodia-Santo André/SP Brasil, com GS de 2,45 conforme especificações do fabricante. Os solventes utilizados, 1,4-dioxano e acetona, fornecidos pela Vetec, Brasil. Os reagentes e solventes utilizados não receberam nenhum tipo de tratamento, foram utilizados como recebidos do fabricante.

**Deslignificação da palha de milho**

A palha de milho (4,0 g) foi moída e a deslignificação realizada como descrito por Meireles:<sup>16</sup> 4,0 g de PM foram colocadas em refluxo com uma mistura de etanol/ácido nítrico (80/20 v/v). Essa mistura era trocada a cada hora e o material filtrado e lavado com água destilada até a retirada do excesso de reagentes. Esse procedimento foi repetido

\*e-mail: guimes@ufu.br

por um período de 3 horas. Ao final, o material foi imerso em uma solução de NaOH (1,0 mol L<sup>-1</sup>) por 24 horas e novamente lavado com água destilada e neutralizado com uma solução 10% de ácido acético. O teor de lignina Klason foi determinado para PM bruta e purificada como descrito por Vieira *et al.*<sup>17</sup>

### Síntese do acetato de celulose

O triacetato de celulose foi produzido segundo Cerqueira *et al* (2007, 2009).<sup>18,19</sup>

Para a produção do diacetato de celulose (DAC) utilizou-se uma variação do procedimento de produção do TAC. Antes da etapa de adição de água destilada para parar a reação, adicionou-se lentamente uma mistura contendo 10 mL de ácido acético glacial, 10 mL de água destilada e 0,75 mL de ácido sulfúrico, ao meio reacional. O frasco foi imerso em um banho de água a 80 °C por 10 minutos e após esse período adicionou-se água destilada à mistura para precipitar o diacetato de celulose, o qual foi filtrado e lavado para remover o excesso de ácido acético, e então seco à 50 °C.<sup>20</sup> O grau de substituição, dos materiais produzidos, foi determinado por uma reação de saponificação<sup>21</sup> e a massa molecular viscosimétrica foi calculada a partir da viscosidade intrínseca [η] de soluções diluídas de polímeros, que foram calculadas a partir de medidas do fluxo das soluções e do solvente em um viscosímetro Ostwald. Utilizou-se como sistema solvente diclorometano/etanol (8/2 v/v).<sup>22,23</sup>

### Espectroscopia no infravermelho

Foram preparadas pastilhas dos acetatos de celulose na forma de pó com KBr na razão de (1/100 m/m). Os espectros foram obtidos em um aparelho de Infravermelho com Transformada de Fourier Shimadzu IRPrestige-21. Foram feitas 32 varreduras na resolução de 4,0 cm<sup>-1</sup> na faixa de 500 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

### Difração de raio-X

As medidas de raios-X foram realizadas com os materiais na forma de membranas em um difratômetro XRD-6000 Shimadzu com radiação Cu Kα, de 5° a 40°.

### Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)

As medidas de DSC das amostras, pó e membranas, foram realizadas em um equipamento modelo Q-20, TA Instruments. A velocidade de aquecimento utilizada foi 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio a 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. As medidas de TGA foram feitas em um equipamento modelo TGA-50 da Shimadzu. As amostras foram aquecidas até 600 °C na velocidade de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio a 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

### Produção de membranas de acetato de celulose

As membranas foram preparadas com um sistema solvente dioxano/acetona (D/A=2,5) segundo a metodologia descrita por Joshi e Kastelan-kunst,<sup>24,25</sup> na concentração de polímero de 6% m/m com proporções m/m de acetato de celulose mostradas na Tabela 1, onde M-TAC corresponde à membrana de triacetato de celulose da PM, M-DAC membrana de diacetato da PM, M-DAC-Rho membrana de diacetato da Rhodia; e as membranas obtidas de mistura polimérica, M-TAC/DAC membrana de triacetato e diacetato de celulose da PM e M-TAC/DAC-Rho membrana de triacetato da PM e diacetato de celulose da Rhodia. A solução polimérica foi mantida sob agitação

por 48 horas e depois espalhada em uma placa de vidro, utilizando uma faca da marca TKB Erichsen com espessura 225 μm à temperatura controlada de 23 °C e umidade de 40%. Depois de um tempo de evaporação de 270 segundos o sistema foi imerso em um banho de água a 4 °C durante 1 hora. Após este período, para a realização dos experimentos de fluxo de água, as membranas foram mantidas em um banho de água destilada.

**Tabela 1.** Proporções (%) utilizadas no preparo das membranas M-TAC, M-DAC, M-DAC-Rho, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho

Material	Triacetato (%)	Diacetato (%)	Rhodia (%)
M-TAC	100	-	-
M-DAC	100	-	-
M-DAC-Rho	100	-	-
M-TAC/DAC	50	50	-
M-TAC/DAC-Rho	50	-	50

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a realização das análises de MEV as membranas foram secas em estufa à temperatura de 60 °C por 24 horas e em seguida transferidas para um dessecador, onde foram mantidas até a análise. Foram feitas análises das superfícies e fraturas das membranas. A fratura foi realizada por rompimento em nitrogênio líquido. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro. As morfologias da superfície e seção transversal das membranas foram avaliadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Shimadzu SSX-550 operando a 15 kV.

### Compactação das membranas e fluxo de água pura (FAP)

As membranas foram compactadas utilizando água destilada como alimentação e pressão constante de 100 kPa por um período de 90 minutos, com o fluxo de água medido a cada 10 minutos. O fluxo geralmente diminui inicialmente até atingir o estado estacionário que corresponde à compactação da membrana. As membranas compactadas foram utilizadas nos experimentos subsequentes de ultrafiltração.

O experimento de fluxo de água pura foi realizado em sistema de filtração com fluxo frontal, área da membrana de 15,9 cm<sup>2</sup>, e o sistema com uma pressão constante de 100 kPa. O FAP foi determinado através do volume permeado usando a Eq. 1.<sup>12</sup>

$$J_w = \frac{V}{A\Delta t} \quad (1)$$

onde,  $J_w$  é o fluxo de água (L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>),  $V$  é o volume permeado (L),  $A$  é a área da membrana (m<sup>2</sup>) e  $\Delta t$  é o tempo permeado (h).

### Rejeição de proteínas e determinação do ponto de corte molar (MWCO-Molecular Weight Cut-Off)

O ponto de corte molar da membrana (MWCO) é uma característica dos poros das membranas e está relacionada com a rejeição de uma dada massa molecular de um soluto.<sup>26</sup> A rejeição de proteína obtida pelas membranas foi determinada com solução de proteína de Albumina de Ovo (AO) (45 kDa) e Tripsina (20 kDa). As soluções foram preparadas individualmente na concentração de 100 ppm com fluxo de permeado das soluções protéicas a pressão constante de 100 kPa. As concentrações das soluções de alimentação ( $C_f$ ) e no permeado ( $C_p$ ) foram medidas através da leitura da absorbância no comprimento de onda de 280 nm usando espectrofotômetro de

ultravioleta – Genesys 10 UV, Termo Spectronic (UV-Visível). A retenção de proteína (%RP) foi calculada pela Eq. 2:<sup>27</sup>

$$\%RP = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (2)$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização da palha de milho

A palha de milho *in natura* (bruta) é constituída de 19,0% ± 2,1 de lignina Klason e 72,1% ± 1,8 de holocelulose, ou seja, celulose e hemiceluloses A e B. Os resultados das determinações das macromoléculas presentes na PM mostram que a purificação da palha ocasionou uma diminuição de 96,8% ± 1,8 no teor de lignina e 93,1% ± 2,2 no teor de hemiceluloses em relação à palha bruta. A diminuição nos valores das frações de lignina e hemiceluloses ocorrem porque o processo de purificação promove a clivagem da macromolécula de lignina em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino, e o tratamento ácido promove a ruptura das fibras de hemiceluloses, gerando outros tipos de açúcares como xilose e arabinose em maiores quantidades, respectivamente.<sup>28</sup> Observa-se que o processo de deslignificação empregado foi eficiente para a redução da lignina e isolamento da celulose.

### Síntese do acetato de celulose

A Figura 1S (material suplementar) apresenta o espectro de FTIR dos AC, na forma de pó, produzidos a partir da celulose extraída da PM, com bandas de absorção típicas de materiais acetilados. Podemos observar (Figura 1S) a banda de absorção em 1749 cm<sup>-1</sup> que é atribuída ao estiramento C=O dos grupos carbonila de éster, 1243 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento da ligação C-C-O de acetatos e 1048 cm<sup>-1</sup> que é atribuída às bandas de C-O características de materiais acetilados.<sup>29,30</sup> Os espectros mostram que os materiais foram acetilados. Os graus de substituição (GS) determinados pela reação química de saponificação fornecem os valores médios de grupos hidroxilas nas unidades glicosídicas. Os GS foram 2,49 ± 0,01 para o DAC e 2,78 ± 0,04 para o TAC.<sup>31</sup> Foi utilizado como acetato de referência o AC comercial que apresenta GS de 2,45.

### Massa molecular média viscosimétrica (M<sub>v</sub>)

As M<sub>v</sub> para os acetatos de celulose foram de 98.313 g mol<sup>-1</sup> para o TAC e 41.130 g mol<sup>-1</sup> para o DAC. A M<sub>v</sub> para o acetato comercial foi determinada por Ferreira Junior *et al.*<sup>4</sup> como sendo 46.000 g mol<sup>-1</sup>.

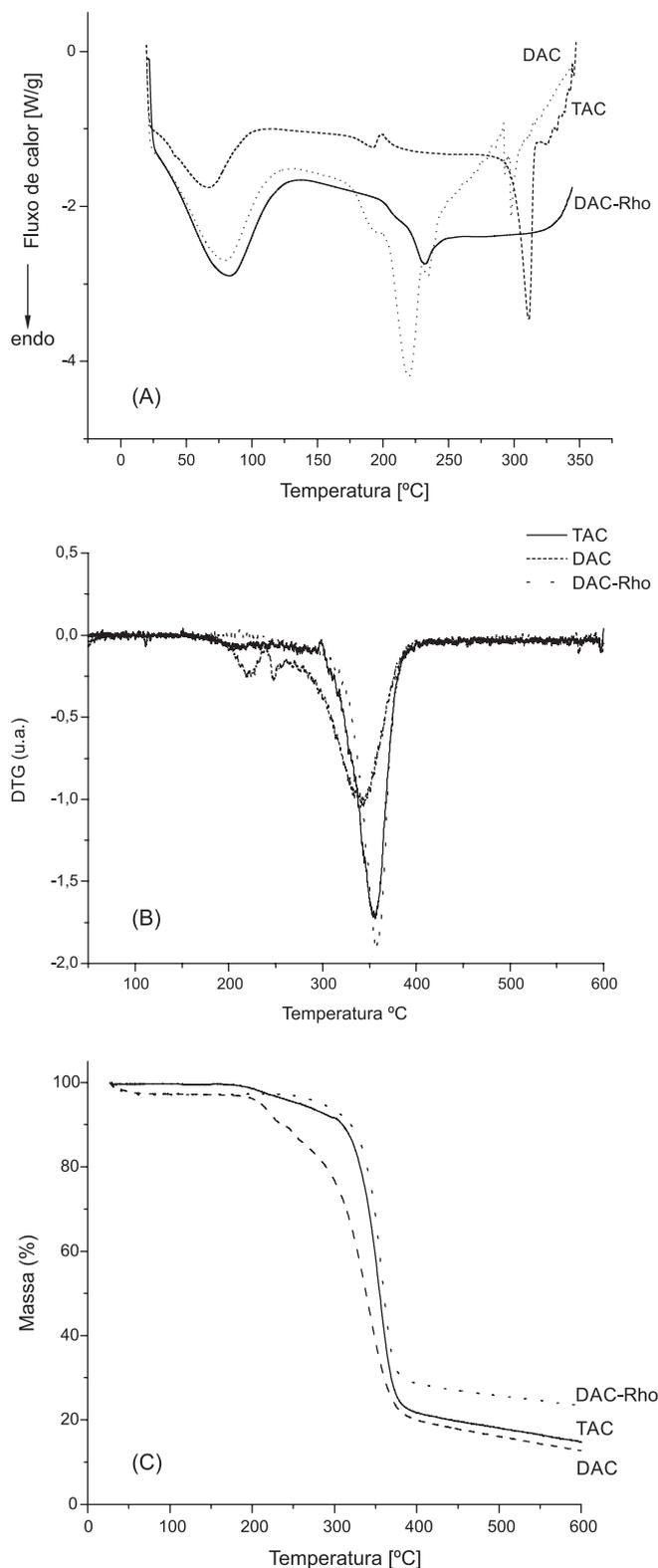
### Produção de membranas de acetato de celulose

As membranas de diacetato de celulose M-DAC e M-DAC/Rho produzidas apresentaram-se de forma quebradiça. Isso ocorreu porque tais membranas foram produzidas com o mesmo sistema solvente, dioxano/acetona, utilizado na produção das membranas de mistura polimérica. Como o dioxano não é um bom solvente para o DAC, ele foi responsável pela formação da morfologia da membrana final. Quando há evaporação de solvente antes da imersão, há aumento da concentração de polímero na superfície do filme. Se há presença de não-solvente na solução polimérica antes da imersão, obtêm-se membranas mais porosas. A presença de macroporos, geralmente, não é favorável à resistência mecânica, pois pode levar a presença de regiões frágeis na membrana, especialmente quando altas pressões são aplicadas.<sup>6</sup>

### Análises térmicas: DSC e TGA

A Figura 1 apresenta os termogramas de DSC, TGA e a derivada de perda de massa (DTG) para o TAC, DAC e DAC-Rho.

Os termogramas de DSC (Figura 1A) para os materiais na forma de pó mostram uma primeira endoterma por volta de 100 °C que é



**Figura 1.** Termogramas de DSC (A), DTG (B) e TGA (C) para as amostras TAC, DAC e DAC-Rho na forma de pó

atribuída à saída de água. O TAC apresenta um evento exotérmico por volta de 192 °C atribuído à cristalização do material e um evento endotérmico por volta de 310 °C com início em 285 °C, que pode ser atribuído à fusão seguida de degradação do triacetato de celulose, pois segundo a literatura o acetato de celulose se funde por volta de 300 °C, temperatura próxima da temperatura de degradação do material, assim os dois fenômenos podem ocorrer de forma sobreposta.<sup>32,33</sup> Pela curva de DTG (Figura 1B) nota-se que a temperatura de degradação ocorre em aproximadamente 350 °C e que, portanto, em 310 °C o fenômeno observado na curva de DSC trata-se realmente da fusão do material. Nas curvas de TGA (Figura 1C) observa-se fundamentalmente uma perda de massa de 180 a 380 °C, atribuída à degradação do triacetato de celulose e um evento na faixa de 381 a 598 °C atribuído à carbonização dos produtos degradados a cinzas.<sup>34</sup>

Para os materiais di-substituídos, o DSC do DAC-Rho apresenta um evento endotérmico por volta de 230 °C que é atribuído à fusão seguida de degradação do material, uma vez que pelo DTG a temperatura de degradação do AC é 355 °C. Segundo a literatura, a degradação do DAC ocorre a temperaturas acima de 250 °C.<sup>35</sup> Pelo TGA a perda de massa para o DAC-Rho ocorre de 240 a 380 °C.

O DSC do DAC apresenta um evento endotérmico por volta de 219 °C que é atribuído à degradação do material, uma vez que pelo DTG a temperatura de degradação começa em 220 °C e é acompanhada também pela perda de massa no TGA. Quando comparado com o DAC-Rho, o material da palha de milho apresenta menor estabilidade térmica. Este fenômeno pode ser atribuído a um fracionamento maior das cadeias de celulose durante o processo de desacetilação empregado no presente trabalho. Isto conduziria a uma redução da massa molar<sup>36</sup> como foi demonstrado pelos resultados dos experimentos de viscosimetria.

A Figura 2 mostra os termogramas de DSC, TGA e DTG para as membranas produzidas.

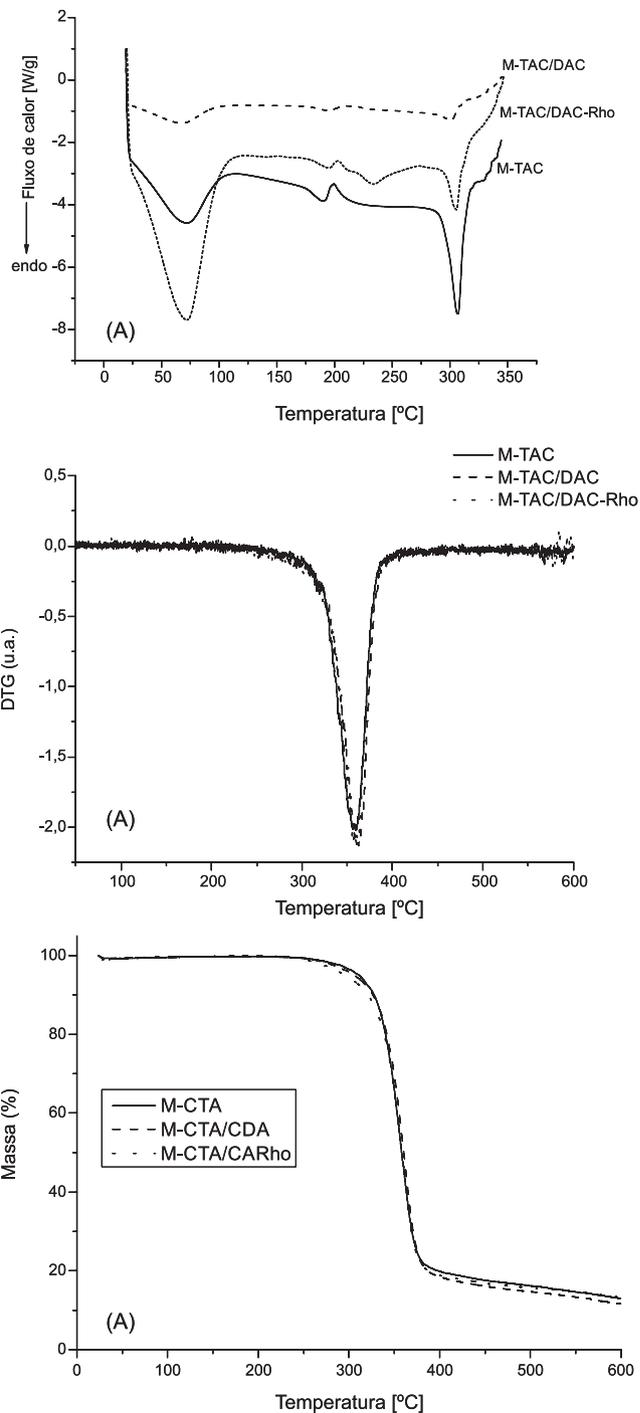
Nos termogramas de DSC (Figura 2A) para as amostras de membranas, observa-se um evento endotérmico por volta de 100 °C que pode ser atribuído à saída de água. As membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho apresentam um evento exotérmico por volta de 198, 203 e 202 °C, respectivamente, que pode ser atribuído à cristalização dos acetatos. Além disso, todas as membranas apresentam uma endoterma de fusão por volta de 305 °C. Nas curvas de DTG (Figura 2B) observa-se a temperatura máxima de degradação muito próxima a 360 °C para as três membranas produzidas. Observou-se que nas membranas de mistura polimérica, os diacetatos não interferiram na estrutura dos cristais do TAC durante o processo de coagulação da membrana, pois as temperaturas de degradação das membranas de mistura polimérica mantiveram-se praticamente inalteradas em relação a M-TAC.<sup>37</sup>

Nas curvas de perda de massa, TGA (Figura 2C), para as três amostras de membranas, observa-se que os eventos ocorrem praticamente à mesma temperatura. Isto ocorre porque há interações interfaciais favoráveis, principalmente nas regiões amorfas dos materiais, entre o TAC e os AC di-substituídos nas membranas compostas de misturas poliméricas.<sup>38</sup>

## Difração de raio-X

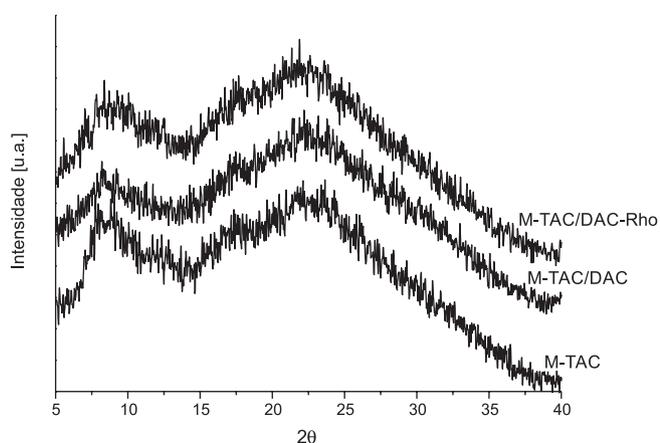
A Figura 3 mostra os difratogramas de raio-X para as membranas produzidas.

Na Figura 3, as três membranas apresentam picos centrados em  $2\theta = 8,5^\circ$ , que é atribuído à geração de desordem quando a celulose é acetilada. O pico em  $2\theta = 22,5^\circ$ , que é conhecido como halo de Van der Waals, e está presente em todos os difratogramas de polímeros e corresponde ao empacotamento dos átomos de carbono devido às forças de Van der Waals.<sup>37</sup> Este padrão de difração para os AC corresponde à estrutura de materiais acetilados.<sup>39</sup>



**Figura 2.** Termogramas de DSC (A), DTG (B) e TGA (C) para as membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho

Segundo Cao *et al.*<sup>40</sup> no interior das membranas com elevado grau de acetilação a regularidade estrutural da matriz deve ser maior do que a membrana com baixo grau de acetilação, fazendo com que o grau de cristalinidade seja relativamente maior. Isso ocorre, uma vez que a região cristalina atua no agente reticulante da matriz, assim, o intumescimento e a difusão para dentro da matriz da membrana são reduzidos em comparação com um polímero totalmente amorfo. A região de cristalinidade é considerada como não sendo adequada para agentes de transporte através da matriz. Pode-se observar nos difratogramas uma pequena diferença no padrão de difração da membrana M-TAC em relação às membranas de misturas poliméricas, no máximo semicristalino próximo a  $2\theta = 8,6^\circ$ , mostrando uma



**Figura 3.** Difratogramas de Raios-X para as membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho

regularidade maior da membrana M-TAC. Esta maior regularidade contribui para um fluxo menor da membrana M-TAC, como será demonstrado posteriormente.

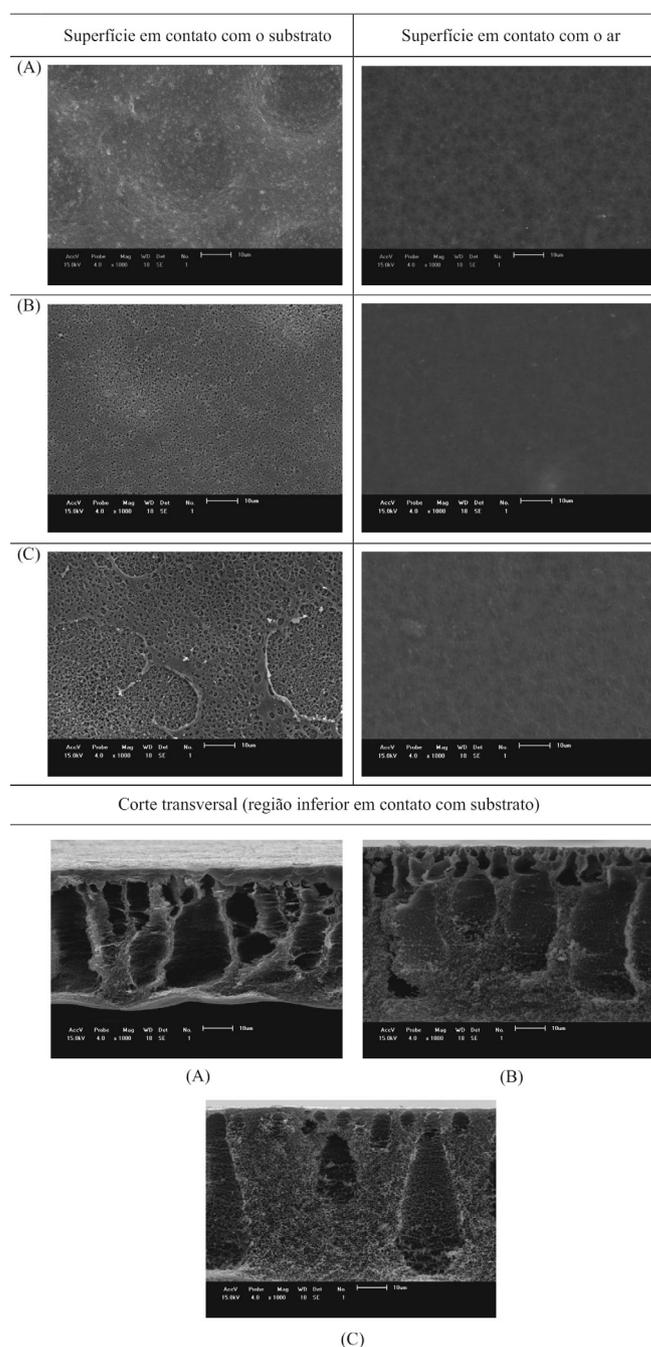
### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4 mostra as micrografias eletrônicas das superfícies das membranas interface com o ar, interface com o substrato (placa de vidro) e corte transversal. Observou-se que houve a formação de uma pele íntegra e densa para todas as membranas na interface voltada para o ar. Verifica-se na interface voltada para o substrato, que a membrana M-TAC possui uma porosidade menor do que as membranas produzidas de mistura polimérica, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho.

Para explicar as características morfológicas das membranas de M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho a solução polimérica deve ser levada em consideração. Para as membranas de mistura polimérica, o dioxano é utilizado como solvente do TAC, enquanto a acetona é usada como solvente para os diacetatos, assim, no sistema formado, o solvente de um polímero atuará como não solvente do outro. Segundo Ferrarezi *et al.*<sup>41</sup> a solubilidade do polímero em um solvente é dependente de um número de fatores, incluindo o grau de substituição e a massa molecular. No entanto, as cadeias de AC mesmo em um bom solvente quase nunca são completamente dispersas molecularmente em solução, mas, existem como associados moleculares complexos, que dependem da força e da quantidade de interações intra e intermoleculares.

Na microscopia de corte transversal para M-TAC (Figura 4) nota-se a formação de uma camada superficial com maior densidade que as outras membranas. Este fato ocorre devido à evaporação do solvente, o qual provoca um aumento nas concentrações do polímero conduzindo à formação da pele, devido a efeitos viscosos promovidos pelos fenômenos de coalescência e gelificação.<sup>6</sup> Para membrana de TAC, a partir do sistema solvente dioxano/acetona, Kastelan-Kunst *et al.*<sup>42</sup> verificaram que com uma proporção maior de dioxano em relação a acetona no sistema solvente, há um aumento gradual da velocidade de permeação de água pura do banho coagulante, indicando um aumento da porosidade da membranas. Esta observação poderia ser atribuída ao melhor solvente, dioxano para o AC, em comparação com acetona.

Na formação das membranas, principalmente M-TAC/DAC, durante o período de evaporação, destinado à formação da pele, ocorre uma separação da solução. A “pele” vai agir como uma barreira para o processo de difusão do solvente e não-solvente na solução polimérica.<sup>43</sup> O DAC dissolvido em acetona tende a formar preferencialmente a camada superior da membrana, por conseguinte



**Figura 4.** MEV das superfícies em contato com o substrato, em contato com o ar e o corte transversal das membranas (1000x) para M-TAC (A), M-TAC/DAC (B) e M-TAC/DAC-Rho (C)

o TAC, tende a formar preferencialmente o suporte poroso. Como foi observado por Vászrhelyi *et al.*<sup>44</sup> que estudaram mistura polimérica de DAC e TAC com solução dioxano/acetona, quando aumentaram a proporção de dioxano para 100%, houve a separação da solução polimérica e desenvolvimento de agregado diretamente abaixo da pele e uma sub-estrutura porosa. Para o sistema estudado para a produção da M-TAC/DAC, a proporção de acetona não foi reduzida a zero na solução polimérica, o DAC ficou solubilizado na solução e não formou agregado e sim a camada superior, com poros de menores diâmetros. Assim, na microscopia de corte transversal para as membranas M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho (Figura 4) observou-se a formação de uma pele densa, menos espessa que a da membrana M-TAC, e uma camada superior com poros de diâmetro menores,

que são formados por causa do AC de menor massa molecular do que o TAC.<sup>45,46</sup>

A microscopia mostra também a formação de nódulos no interior dos poros das membranas produzidas a partir de mistura polimérica. Esse fenômeno é observado em decorrência dos processos de dissociação da solução na separação de fases onde as fases coexistentes (que continuamente mudam a sua composição durante a precipitação do polímero) mantêm alguma mobilidade. A fase do polímero com menor massa molecular é expulsa do meio polimérico que contém o polímero de maior massa molecular. Assim, os nódulos são formados e devem conter preferencialmente cadeias mais curtas.<sup>47,48</sup>

A membrana M-TAC/DAC-Rho obtida a partir do AC comercial foi produzida como uma membrana de referência para comparação do desempenho com a membrana de diacetato produzida a partir da PM. A micrografia da Figura 4 mostra uma estrutura com poros mais interligados entre si, se comparada com M-TAC/DAC. Esse fato deve-se à predominância de cadeias de tamanhos mais homogêneos no material comercial.

### Compactação da membrana e fluxo de água pura (FAP)

As membranas foram estudadas através da medida de fluxo de água pura (FAP) a uma pressão constante (100 kPa). Observou-se que os valores de FAP foram afetados pela utilização de pressão. O FAP obtido, inicialmente elevado, diminuiu gradativamente até atingir o estado estacionário após 40 minutos de compactação para todas as membranas mostradas na Figura 2S (ver arquivo suplementar). Este declínio inicial no fluxo pode ser atribuído aos poros das membranas compactados, formando poros de tamanhos uniformes e um FAP em estado estável.<sup>49</sup>

Após a compactação, as membranas produzidas foram submetidas a uma pressão de 100 kPa para a medida do FAP no estado estacionário. Observou-se que as membranas de mistura polimérica, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho apresentaram fluxos de 20,3 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e 67,6 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, respectivamente, que são maiores se comparados com a M-TAC que apresentou um fluxo de 7,5 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. Esse aumento deve-se ao fato das membranas produzidas a partir da mistura polimérica possuírem poros menores e interligados. Esta observação está de acordo com o que foi analisado no MEV e nos difratogramas de raios-X.

### Rejeição de proteínas e ponto de corte molar (MWCO-Molecular Weight Cut-Off)

A Figura 5 apresenta os resultados de fluxo de permeado e rejeição de proteína, obtidos nos ensaios de ultrafiltração para as membranas produzidas, enquanto que a Tabela 2 apresenta os dados de fluxo de permeado de proteínas para as membranas produzidas. Os resultados apresentados foram obtidos após a compactação das membranas com água pura.

Analisando as rejeições de proteínas apresentadas na Figura 5, observamos que a M-TAC/DAC obteve maior retenção para AO chegando a 87,4% de rejeição, seguida pela M-TAC/DAC-Rho que obteve 80,5% e a de menor rejeição foi a M-TAC com 79,1%. Considerando a percentagem de rejeição, há um melhor desempenho da M-TAC/DAC.

O objetivo do experimento de fluxo de permeado com diferentes proteínas é investigar a rejeição para caracterizar o ponto de corte molar da membrana (MWCO). Segundo Arthanareeswaran *et al.*<sup>26</sup> o MWCO de uma membrana corresponde à massa molecular do soluto no qual a rejeição é maior que 80%. Analisando a rejeição das membranas para AO e tripsina, observa-se que as três amostras de membranas possuem rejeição menores que 80% para a tripsina (20

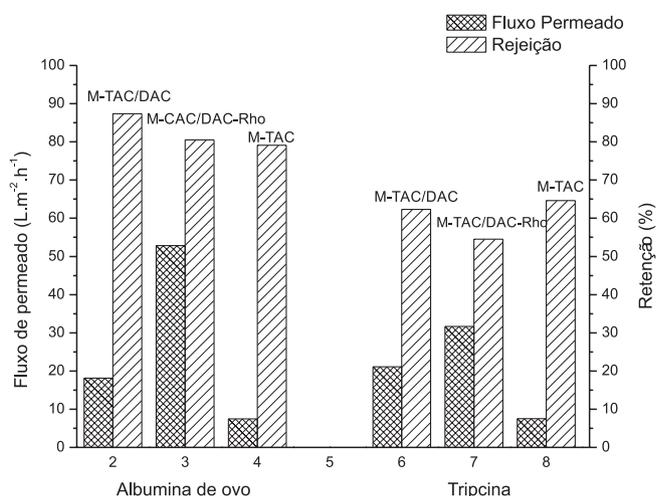


Figura 5. Ensaio de ultrafiltração das membranas de M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho

kDa), assim, não foi possível determinar um ponto de corte utilizando esta proteína. As membranas produzidas por mistura polimérica M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho obtiveram rejeição para AO (45 kDa) acima de 80%, assim ambas as membranas poderiam ser utilizadas em processos de ultrafiltração para retenção de solutos com massa molecular maior que 45 kDa.

Na Tabela 2 observou-se que as três membranas seguem um mesmo padrão de fluxo de permeado de AO em relação ao fluxo de água pura. Assim, a M-TAC apresenta menor fluxo se comparada com as demais e a M-TAC/DAC-Rho maior fluxo. Segundo Krishnamoorthy *et al.*<sup>46</sup> a porosidade é considerada como uma característica importante, pois as membranas preparadas devem possuir um grande número de poros, mas com tamanhos pequenos. Um maior número de poros aumenta a permeabilidade e os poros de tamanhos menores aumentam a seletividade.

Tabela 2. Valores do fluxo de permeado de proteína para as membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho

	Albumina de ovo (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	Tripsina (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )
M-TAC	6,0 ± 0,8	6,0 ± 0,8
M-TAC/DAC	18,1 ± 0,7	16,6 ± 1,2
M-TAC/DAC-Rho	52,8 ± 1,2	27,1 ± 0,8

### CONCLUSÃO

Os AC produzidos a partir da celulose extraída da palha de milho foram utilizados para a produção de membranas. Estas apresentaram diferenças na estabilidade térmica, cristalinidade e rejeição de proteínas. As membranas produzidas a partir de misturas poliméricas, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho, apresentaram melhores resultados que a membrana de triacetato M-TAC nos ensaios de ultrafiltração. A membrana M-TAC/DAC obteve um fluxo de água pura de 20,3 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e o melhor resultado de rejeição, sendo de 87,3% para AO. A M-TAC/DAC-Rho apresentou rejeição de 80,5% para AO e maior fluxo de água pura, de 67,6 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. A M-TAC mostrou um fluxo de 7,5 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e rejeição de 79,1% para AO. Assim, ambas as membranas preparadas a partir das misturas poliméricas obtiveram rejeição de proteína acima de 80%, determinando o MWCO em relação à AO (45kDa), podendo ser utilizadas em processos de ultrafiltração para retenção de solutos com massa molecular maior que 45 kDa.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

As Figuras 1S e 2S estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, em arquivo pdf, com acesso livre.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pelo acesso ao “Portal Periódicos”. Ribeiro agradece ao CNPq pela bolsa de mestrado. Vieira agradece à FAPEMIG pela bolsa de Doutorado. Meireles agradece a bolsa de Doutorado Sanduíche CAPES – BEX 5190-09-6.

## REFERÊNCIAS

- Gáspár, M.; Kálmán, G.; Réczey, K.; *Process Biochem.* **2007**, *42*, 1135.
- Rodrigues Filho, G.; Cerqueira, D. A.; Assunção, R. M. N.; Meireles, C. S.; Valente, A.; *Polym. Res. J.* **2008**, *1*, 243.
- Rodrigues Filho, G.; Monteiro, D. S.; Meireles, C. S.; Assunção, R. M. N.; Cerqueira, D. A.; Barud, H. S.; Ribeiro, S. J. L.; Messadeq, Y.; *Carbohydr. Polym.* **2008**, *73*, 74.
- Ferreira Júnior, M. F.; Mundim, E. A. R.; Filho Rodrigues, G.; Meireles, C. S.; Cerqueira, D. A.; Assunção, R. M. N.; Marcolin, M.; Zeni, M.; *Polym. Bull.* **2010**, *66*, 377.
- Albrecht, W.; Weigel, Th.; Schossig-Tiedemann, M.; Kneifel, K.; Peinemann, K.-V.; Paul, D.; *J. Membr. Sci.* **2001**, *192*, 217.
- Mulder, M.; *Basic Principles of membranes technology*, 2<sup>th</sup> ed., Academic Publishers: Netherlands, 1997.
- Mohammadi, T.; Saljoughi, E.; *Desalination* **2009**, *243*, 1.
- Qin, J. J.; Li, Y.; Lee, L. S.; Lee, H.; *J. Membr. Sci.* **2003**, *218*, 173.
- Saljoughi, E.; Sadrzadeh, M.; Mohammadi, T.; *J. Membr. Sci.* **2009**, *326*, 627.
- Jayalakshmi, A.; Rajesh, S.; Mohan, D.; *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 9770.
- Alsalthy, Q. F.; *Desalination* **2012**, *294*, 44.
- Chakrabarty, B.; Ghoshal, A. K.; Purkait, M. K.; *J. Membr. Sci.* **2008**, *309*, 209.
- Mahendran, R.; Malaisamy, R.; Mohan, D. R.; *Polym. Adv. Technol.* **2004**, *15*, 149.
- Rahimpour, A.; Madaeni, S. S.; *J. Membr. Sci.* **2007**, *305*, 299.
- Muthusamy, S.; Doraisamy, R. M.; Ramamoorthy, R.; *J. Membr. Sci.* **2006**, *268*, 208.
- Meireles, C. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2011.
- Vieira, R. G. P.; Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M. N.; Meireles, C. S.; Vieira, J. G.; de Oliveira, G. S.; *Carbohydr. Polym.* **2007**, *67*, 182.
- Cerqueira, D. A.; Rodrigues Filho, G.; Meireles, C. S.; *Carbohydr. Polym.* **2007**, *69*, 579.
- Cerqueira, D. A.; Valente, A. J. M.; Rodrigues Filho, G.; Burrows, H. D.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *78*, 402.
- Cerqueira, D. A.; Rodrigues Filho, G.; Carvalho, R. A.; Valente, A. J. M.; *Polímeros* **2010**, *20*, 85.
- Nascimento, B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2010.
- Sperling, L. H.; *Introduction to physical polymer scienc.*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley: New York, 1992.
- Knaus, S.; Bauer-Heim, B.; *Carbohydr. Polym.* **2003**, *53*, 383.
- Joshi, S. V.; Rao, A. V.; *Desalination* **1984**, *51*, 307.
- Kastelan-kunst, L.; Sambrailo, D.; Kunst, B.; *Desalination* **1991**, *83*, 331.
- Arthanareeswaran, G.; Thanikaivelan, P.; Srinivasan, K.; Mohan, D.; Rajendran, M.; *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 2153.
- Kang, S.; Asatekin A.; Mayes, A. M.; Elimelech, M.; *J. Membr. Sci.* **2007**, *296*, 42.
- Meireles, C. S.; Rodrigues Filho, G.; Ferreira Júnior, M. F.; Cerqueira, D. A.; Assunção, R. M. N.; Ribeiro, E. A. M.; Poletto, P.; Zeni, M.; *Carbohydr. Polym.* **2010**, *80*, 954.
- He, J.-X.; Zhang, M.; Cui, S.-Z.; Wang, S.-Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113*, 456.
- Mark, J. E.; *Polymer data handbook*; Oxford University Press: Oxford, 1999.
- Sassi, J.-F.; Chanzy, H.; *Cellulose* **1995**, *2*, 111.
- Arneri, G.; Richardson, G. C.; Sauer, J. A.; *Thermochim. Acta* **1980**, *38*, 139.
- Lewin, M.; *Handbook of Fiber Chemistry*; 3<sup>th</sup> ed., Taylor & Francis Group eds.: United States, 2007.
- Monteiro, D. S.; *Dissertação Mestrado*; Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2007.
- Price, D. M.; Church, S. P.; *Thermochim. Acta* **1997**, *294*, 107.
- Shaikh, H. M.; Pandare, K. V.; Nair, G.; Varma, A. J.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *76*, 23.
- Wu, H.; Fang, X.; Zhang, X.; Jiang, Z.; Li, B.; Ma, X.; *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *64*, 183.
- Jayalakshmi, A.; Rajesh, S.; Mohan, D.; *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 9770.
- Abou-State Amine, M.; Fahmy, A. M.; Safy El-Din, N. M.; *Macromol. Mater. Eng.* **1984**, *128*, 149.
- Cao, S.; Shi, Y.; Chen, G.; *J. Membr. Sci.* **2000**, *165*, 89.
- Ferrarezi, M. M. F.; Rodrigues, G. V.; Felisberti, M. I.; Gonçalves, M. C.; *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 2730.
- Kastelan-Kunst, L.; Sambrailo, D.; Kunst, B.; *Desalination* **1991**, *83*, 331.
- Altena, F. W.; Smid, J.; Van den Berg, J. W. A.; Wijmans, J. G.; Smolders, C. A.; *Polymer* **1985**, *26*, 1531.
- Vásárhelyi, K.; Ronner, J. A.; Mulder, M. H. V.; Smolders, C. A.; *Desalination* **1987**, *61*, 211.
- Loske, S.; Gonçalves, M. C.; Wolf, B. A.; *J. Membr. Sci.* **2003**, *214*, 223.
- Krishnamoorthy, L.; Arif, P. M.; Ahmedkhan, R.; *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 2914.
- Boom, R. M.; Wienk, I. M.; van den Boomgaard, Th.; Smolders, C. A.; *J. Membr. Sci.* **1992**, *73*, 277.
- Eckelt, J.; Loske, S.; Gonçalves, M. C.; Wolf, B. A.; *J. Membr. Sci.* **2003**, *212*, 69.
- Arthanareeswaran, G.; Srinivasan, K.; Mahendran, R.; Mohan, D.; Rajendran, M.; Mohan, V.; *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 751.

## CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ASSIMÉTRICAS DE ACETATO DE CELULOSE PRODUZIDAS A PARTIR DO APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DA PALHA DE MILHO PARA USO EM ULTRAFILTRAÇÃO

Elaine Angélica Mundim Ribeiro<sup>a</sup>, Guimes Rodrigues Filho<sup>a,\*</sup>, Júlia Graciele Vieira<sup>a</sup>, Raquel Maria Ferreira de Sousa<sup>a</sup>, Rosana Maria Nascimento de Assunção<sup>b</sup>, Carla da Silva Meireles<sup>c</sup>, Joicei Duarte<sup>d</sup> e Mara Zeni<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica, Av. João Naves de Ávila, 2121, 38400-902 Uberlândia – MG, Brasil

<sup>b</sup>Faculdade de Ciência Integradas do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Campus do Pontal, Av. José João Dib, 2545, 38302-000 Ituiutaba – MG, Brasil

<sup>c</sup>Centro Universitário do Norte do Espírito Santo, Universidade Federal do Espírito Santo, Rodovia BR 101 Norte, Km. 60, 29932-540 São Mateus – ES, Brasil

<sup>d</sup>Departamento de Física e Química, Universidade de Caxias do Sul, Rua Francisco Getulio Vargas, 1130, 95070-970 Caxias do Sul – RS, Brasil

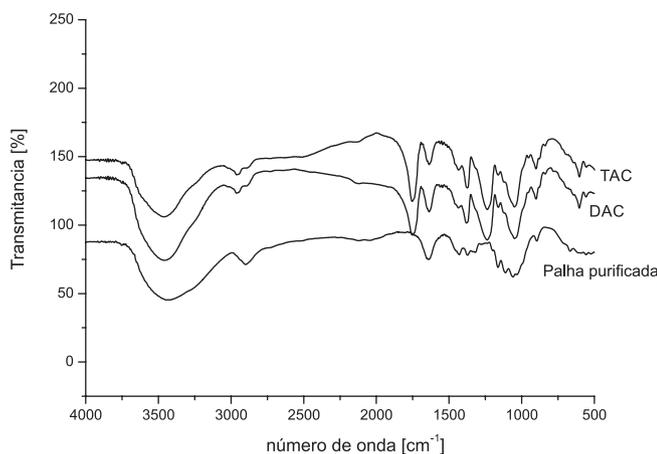


Figura 1S. Espectro de infravermelho da celulose da PM purificada e dos Tri e Di-acetatos produzidos

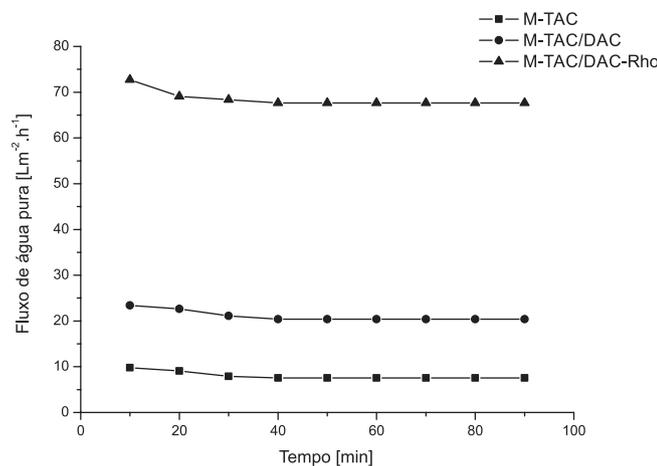


Figura 2S. Compactação das membranas M-TAC, M-TAC/DAC e M-TAC/DAC-Rho