

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS-MG
CAMPUS AVANÇADO DE POÇOS DE CALDAS

PEDRO EMANUEL VIEIRA MOURA

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS COM COMPÓSITOS
POLIMÉRICOS DE PVC, PEG E FIBRAS VEGETAIS

POÇOS DE CALDAS/MG

2017

PEDRO EMANUEL VIEIRA MOURA

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS COM COMPÓSITOS
POLIMÉRICOS DE PVC, PEG E FIBRAS VEGETAIS

Dissertação de Mestrado apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alfenas.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tatiana Cristina de Oliveira Mac Leod.

POÇOS DE CALDAS/MG

2017

M929d Moura, Pedro Emanuel Vieira.

Desenvolvimento de membranas microporosas com compósitos poliméricos de PVC, PEG e fibras vegetais / Pedro Emanuel Vieira Moura. – Poços de Caldas, 2017.

101 f. –

Orientadora: Tatiana Cristina de Oliveira Mac Leod.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2017.

Bibliografia.

1. Engenharia Química. 2. Fibras. 3. Cloreto de Polivinila. 4. Compósitos poliméricos. 5. Polietileno. I. Mac Leod, Tatiana Cristina de Oliveira. II. Título.

CDD: 660

PEDRO EMANUEL VIEIRA MOURA

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS COM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PVC, PEG E FIBRAS VEGETAIS

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Química, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Engenharia Química.

Aprovada em: 12 de maio de 2017.



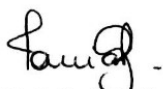
Prof(a.) Dr(a). Tatiana Cristina de Oliveira Mac Leod

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof(a.) Dr(a). Katia Jorge Ciuffi

Instituição: Universidade de Franca - UNIFRAN



Prof(a.) Dr(a). Tânia Regina Giraldi

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Alda e Herbert, ao meu irmão Matheus, à Tia Alice e a toda a família que, com muita dedicação, amor e apoio, não mediram esforços para que eu alcançasse meu objetivo e chegasse até esta etapa de minha vida.

À minha noiva, Mariana, por todo o amor, carinho, suporte, ombro amigo, compreensão e paciência. Muito obrigado! Você fez com que eu tivesse forças para superar os momentos mais difíceis desta caminhada.

À Professora Dr^a. Tatiana C. O. Mac Leod, minha orientadora, pela confiança, presença, atenção, dedicação, conhecimentos transmitidos, correções e apoio aos trabalhos realizados.

À todos os professores do programa de pós-graduação em engenharia química da Universidade Federal de Alfenas, pelos conhecimentos transmitidos.

Aos técnicos, auxiliares e estagiários pela disponibilidade, ajuda, paciência e conhecimentos transmitidos.

Aos amigos e colegas que estiveram comigo em todas as horas, em especial a Lucas, Thauan, Raul, Leonardo e Luan.

E não poderia deixar de mencionar meus amigos e segunda família: o Montes Claros Rugby, amigos do “Sem Skema” e “Peladeiros” que, mesmo separados pela distância, conseguimos transformar redes sociais em mesa de bar e ombro amigo. Muito obrigado a todos!

*“Não há nada que a gente não saiba,
que não possamos aprender”.*

- Autor desconhecido

RESUMO

As fibras naturais apresentam boas propriedades mecânicas e adsorptivas, considerável biodegradabilidade, baixo custo, e provêm de recursos renováveis. Por outro lado, a incompatibilidade entre fibras naturais que possuem caráter hidrofílico e materiais poliméricos hidrofóbicos gera uma fraca interface fibra/polímero, podendo ocorrer laminação do material. Portanto, o preparo desses materiais compósitos permanece um desafio. Neste trabalho foram sintetizadas membranas semipermeáveis, com matriz de policloreto de vinila (PVC) e a matriz combinada de policloreto de vinila (PVC) e o polietileno glicol (PEG), com reforço de fibras vegetais - bucha vegetal, cana de açúcar, coco e pequi - *in natura* e tratadas quimicamente. As fibras vegetais passaram por três tratamentos diferentes: mercerização ou alcalinização por hidróxido de sódio a 5% (m/m), acetilação e tratamento por permanganato de potássio a 0,5 % (m/m). A caracterização dos compósitos e dos precursores foi realizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análises térmicas (TG-DTG-DSC), microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raio-X (MEV/EDS), dureza e difração de raio-X (DRX). Os estudos de permeabilidade envolveram ensaios de intumescimento de água, adsorção de corante rodamina B em batelada e microfiltração de soluções de corante, visando aplicação no tratamento de efluentes. A inserção de fibras vegetais nas membranas poliméricas provocou uma diminuição da estabilidade térmica e decréscimo nos ensaios de dureza Shore D, principalmente nas membranas microporosas com matriz de PVC- PEG. Além disso, as fibras conferem às membranas de PVC e PVC-PEG, um aumento significativo na capacidade adsorptiva, variando de 8% a 98% dependendo do tipo de fibra, tratamento químico e da matriz polimérica. As membranas preparadas com as fibras de cana e coco foram as mais eficientes na adsorção do corante. Em relação aos tratamentos químicos, observou-se alteração na morfologia das fibras, tornando-as mais rugosas e promovendo uma maior afinidade e coesão na interface polímero-fibra.

Palavras-Chave: Fibras naturais. Compósitos poliméricos Policloreto de vinila (PVC). Polietileno glicol (PEG). Membranas semipermeáveis.

ABSTRACT

The natural fibers have good mechanical and adsorptive properties, considerably biodegradability, low cost and still provide from renewable resources. Moreover, the incompatibility between hydrophilic natural fibers and synthetic hydrophobic polymeric materials is a challenge at the application of these composite materials generates the weak interface fiber / polymer, delamination of the materials and can occur, therefore, preparation of composite materials remains a challenge. In this work semi-permeable membranes were synthesized with array polyvinyl chloride (PVC) and the combined array of polyvinyl chloride (PVC) and polyethylene glycol (PEG) reinforced with natural fibers (loofah, sugarcane, coconut and pequi) *in natura* and chemically treated. The natural fibers passed for three different treatments, mercerizing or alkalization by sodium hydroxide 5% (w/w), acetylation and treatment with potassium permanganate to 0.5% (w/w). The characterization of composite and precursor was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis (TG-DTG-DSC), scanning electron microscopy and energy dispersive ray-X (SEM / EDS), hardness and x-ray diffraction. Permeability studies involving swelling test water, rhodamine B dye adsorption in batch and microfiltration dye solutions, aimed application in treating effluents. The insertion of vegetable fibers in the polymeric membrane caused a decrease in thermal stability and a decrease in Shore D hardness tests, especially in composite membranes with PVC-PEG matrix. Moreover, the fibers provide a significant increase in adsorptive capacity for membranes made of PVC and PVC-PEG ranging from 8% to 98%, depending on the type of fiber, chemical treatment and the polymer matrix. Membranes prepared with sugar cane and coconut fibers were more efficient in the adsorption of the dye. With respect to chemical treatments observed change in the morphology of the fibers, making them more rough, promoting a higher affinity and cohesiveness in the polymer-fiber interface.

Keywords: Natural fibres. Polymer composites. Polyvinyl chloride (PVC). Polyethylene glycol (PEG). Semipermeable membrane

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de separação de sistema bifásico por uma membrana	21
Figura 2 - Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas.....	22
Figura 3 - Representação esquemática do modelo teórico e tamanho de poros.....	23
Figura 4 - Reação de polimerização de cloreto de vinila.	25
Figura 5 - Monômero do polietileno glicol.	26
Figura 6 - Fibras vegetais	29
Figura 7 - Estrutura da parede celular da biomassa lignocelulósica.....	30
Figura 8 - Estrutura da celulose, representado por cadeias de glicose e a cadeia de repetição celobiose	31
Figura 9 - Estruturas dos açúcares da hemicelulose	32
Figura 10 - Estrutura geral da lignina.....	33
Figura 11- Módulo de filtração.....	43
Figura 12 - Membranas poliméricas reforçadas com diferentes teores de fibras	45
Figura 13 - Equações dos tratamentos utilizados nas fibras vegetais.....	46
Figura 14 - Espectros de FTIR das fibras vegetais.....	48
Figura 15 -Curvas de TG das fibras vegetais <i>in natura</i> (virgem) e fibras de coco tratadas.	50
Figura 16 - Curvas de DTG e DSC das fibras vegetais <i>in natura</i> (virgem)	51
Figura 17 - Curvas de DTG e DSC da fibra de coco <i>in natura</i> e tratadas quimicamente	52
Figura 18 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície das fibras de coco.	55
Figura 19 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície das fibras de coco.	56
Figura 20 - Espectros de EDS da superfície das fibras de coco	58

Figura 21 - Difratoograma de raios X das fibras vegetais.....	59
Figura 22 - Espectros de FTIR das membranas de PVC com reforço de fibras vegetais.....	62
Figura 23 - Espectros de FTIR das membranas de PVC e PEG.....	63
Figura 24 - Curvas de TG das membranas de PVC com reforço de fibras vegetais	65
Figura 25 - Curvas de DTG e DSC das membranas de PVC com reforço de fibras vegetais..	67
Figura 26 - Curvas de TG da membrana PVC-PEG e membranas com matriz PVC-PEG, reforçadas com fibras de coco <i>in natura</i> e tratadas	70
Figura 27 - Curvas de DTG/DSC das membranas com matriz PVC-PEG, reforçadas com fibras de coco <i>in natura</i> e tratadas.....	71
Figura 28- Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos com matriz de PVC reforçados com fibras de coco	73
Figura 29 - Micrografias eletrônicas de varredura das membranas com matriz de PVC-PEG reforçados com fibras de coco.....	74
Figura 30- Micrografia eletrônica de varredura das membranas com matriz de PVC-PEG reforçados com fibras de coco acetiladas	75
Figura 31- Espectros de EDS das membranas reforçadas com fibra de coco.....	76
Figura 32 - Variação da dureza Shore D das membranas reforçadas com fibras vegetais.....	79
Figura 33 - Sorção da membrana de PVC (MPVC) e das membranas reforçadas (MPVC-fibras) em função do tempo.....	80
Figura 34 - Sorção da membrana de PVC-PEG (MPVC-PEG) e das membranas reforçadas (MPVC-PEG-fibras) em função do tempo	81
Figura 35 - Percentagem de remoção da rodamina B pelas membranas constituídas de PVC e fibras vegetais e membrana de PVC (MPVC).....	83

Figura 36 - Percentagem de remoção da rodamina B pelas membranas constituídas da matriz polimérica de PVC-PEG reforçada com fibras vegetais e na ausência de fibras vegetais (MPVC-PEG).	84
Figura 37 - Percentagem de remoção da rodamina B em diferentes concentrações, pela membrana constituída da matriz polimérica de PVC-PEG reforçada com fibras de coco acetiladas.	85
Figura 38 - Percentagem de remoção da rodamina B pelas membranas constituídas de PVC e fibras vegetais e membrana de PVC (MPVC).....	86
Figura 39 - Percentagem de remoção da rodamina B pelas membranas constituídas da matriz polimérica de PVC-PEG reforçada com fibras vegetais e na ausência de fibras vegetais (MPVC-PEG)	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Composição química e porcentual dos constituintes em algumas fibras vegetais.....	29
Tabela 2 - Principais bandas encontradas nas fibras vegetais.....	49
Tabela3- Resultados das curvas TG/DTG das fibras vegetais <i>in natura</i> e tratadas quimicamente.....	54
Tabela 4 - Índice de cristalinidade das fibras vegetais	60
Tabela 5 - Principais bandas encontradas nas membranas microporosas com matriz de PVC e PVC-PEG com fibras vegetais.....	64
Tabela 6 - Resultados das curvas TG/DTG das membranas microporosas e membranas de PVC	69
Tabela 7- Valores encontrados nas análises térmicas dos compósitos de PVC-PEG reforçado com fibras de coco <i>in natura</i> e tratadas quimicamente.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX - Difração de Raio X

DSC - Caloria Exploratória Diferencial

DTG - Derivada primeira da Termogravimetria

EDS - Espectroscopia Dispersiva de Energia

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

MBBAcet - Membrana constituída de policloreto de vinila e fibra de bucha vegetal acetilada

MBBAlc - Membrana constituída de policloreto de vinila e fibra de bucha vegetal alcalinizada

MBBPer - Membrana constituída de policloreto de vinila e fibra de bucha vegetal tratado por permanganato de potássio

MBBV- Membrana constituída de policloreto de vinila e fibra de bucha vegetal *in natura*

MBCaAcet - Membrana constituída de policloreto de vinila e fibra de cana de açúcar alcalinizada

MBCaAlc - Membrana constituída de policloreto de vinila e fibra de cana de açúcar alcalinizada

MBCaPer - Membrana constituída de policloreto de vinila e fibra de cana de açúcar tratada por permanganato de potássio

MBCaV - Membrana constituída de policloreto de vinila e fibra de cana de açúcar *in natura*

MBCoAcet - Membrana constituída de policloreto de vinila e fibra de coco acetilada

MBCoAlc - Membrana constituída de policloreto de vinila e fibra de coco alcalinizada

MBCoPer - Membrana constituída de policloreto de vinila e fibra de coco tratada por permanganato

MBCoV - Membrana constituída de policloreto de vinila e fibra de coco *in natura*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MPBAcet - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de bucha vegetal acetilada

MPBAlc - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de bucha vegetal alcalinizada

MPBPer - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de bucha vegetal tratada por permanganato de potássio

MPBV - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de bucha vegetal *in natura*

MPCaAcet- Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de cana de açúcar acetilada

MPCaAlc - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de cana de açúcar alcalinizada

MPCaPer - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de cana de açúcar tratada por permanganato

MPCaV - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de cana de açúcar *in natura*

MPCoAcet - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de coco acetilada

MPCoAlc - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de coco alcalinizada

MPCoPer - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de coco tratado por permanganato de potássio

MPCoV- Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de coco *in natura*

MPPAcet - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de pequi acetilada

MPPAlc - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de pequi alcalinizada

MPPPer - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de pequi tratada por permanganato de potássio

MPPV - Membrana constituída de policloreto de vinila, polietileno glicol e fibra de pequi *in natura*

MPVC - Membrana constituída de policloreto de vinila

MPVC-PEG - Membrana constituída de policloreto de vinila e polietileno glicol

PEG - Polietileno Glicol

PVC - Policloreto de vinila

TG - Termogravimetria

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2.2	JUSTIFICATIVA.....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	MEMBRANAS POLIMÉRICAS	20
3.2	MÉTODOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	23
3.3	POLICLORETO DE VINILA (PVC)	24
3.4	POLIETILENO GLICOL (PEG)	26
3.5	REFORÇOS DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	27
3.6	FIBRAS VEGETAIS	28
3.7	PRINCIPAIS CONSTITUINTES DAS FIBRAS VEGETAIS.....	31
3.7.1	Celulose	31
3.7.2	Hemicelulose	32
3.7.3	Lignina.....	33
3.8	TRATAMENTOS DAS FIBRAS VEGETAIS.....	34
3.8.1	Alcalinização ou Mercerização	35
3.8.2	Acetilação	35
3.8.3	Tratamento por permanganato de potássio.....	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	TRATAMENTOS DAS FIBRAS VEGETAIS.....	37
4.1.1	Tratamento alcalino ou mercerização	37
4.1.2	Tratamento por acetilação	38
4.1.3	Tratamento com permanganato de potássio (KMnO ₄).....	38
4.2	SÍNTESE DAS MEMBRANAS MICROPOROSAS COM COMPÓSITOS DE PVC, PEG E FIBRAS VEGETAIS	38
4.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	39

4.3.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	39
4.3.2	Análises térmicas (TG/DTG/DSC)	40
4.3.3	Microscopia de varredura eletrônica e energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)	40
4.3.4	Difração de Raio X (DRX)	41
4.3.5	Dureza	41
4.4	ESTUDOS DE PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS MICROPOROSAS COM COMPÓSITOS DE PVC, PEG E FIBRAS VEGETAIS.....	42
4.4.1	Ensaio de Intumescimento	42
4.4.2	Adsorção do corante rodamina B.....	42
4.4.3	Microfiltração para remoção do corante rodamina B	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	SÍNTESE DAS MEMBRANAS MICROPOROSAS COM COMPÓSITOS DE PVC, PEG E FIBRAS VEGETAIS	45
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS VEGETAIS	46
5.2.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	47
5.2.2	Análises térmicas (TG, DTG, DSC)	49
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	54
5.2.4	Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS).....	57
5.2.5	Difração de Raios X (DRX).....	59
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS MICROPOROSAS DE PVC, PEG E FIBRAS VEGETAIS	61
5.3.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	61
5.3.2	Análises Térmicas das membranas microporosas com matriz de policloreto de vinila (PVC)	65
5.3.3	Análise térmica das membranas microporosas com matriz de PVC-PEG.....	70
5.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	73
5.3.5	Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS).....	75
5.3.6	Dureza Shore D.....	77

5.1 ESTUDOS DE PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS MICROPOROSAS COM COMPÓSITOS DE PVC, PEG E FIBRAS VEGETAIS.....	79
5.1.1 Ensaio de intumescimento.....	80
5.1.2 Adsorção do corante rodamina B.....	82
5.1.3 Microfiltração rodamina B.....	85
6 CONCLUSÃO	89
REFERENCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

O conceito de membrana é um material possui uma fase permeável ou semipermeável em que permite o fluxo de determinada espécie alvo e restringe a passagem de outras. O fluxo do material através da membrana pode ser favorecido por diferentes modos: pela variação de força motriz, variação de concentração, pressão e potencial elétrico. O desempenho da membrana é definido pelo fluxo e retenção ou seletividade, os quais determinam a aplicação da membrana em diferentes processos de separação em áreas como a indústria alimentícia, farmacêutica, biotecnológica e tratamento de efluentes (SCOTT, 1995; PRADO, 2014).

De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em densas e porosas. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT et al., 2006).

É crescente o número de pesquisas que visam o desenvolvimento de membranas semipermeáveis utilizando materiais convencionais, e também materiais compósitos. O termo compósito refere-se à maneira como a junção de dois ou mais materiais de fases distintas, combinados para se obter um material com propriedades distintas daquelas que suas fases teriam isoladamente (SIQUEIRA, 2008; MARENGO et al., 2013). Sendo essas fases chamadas de matriz, responsável pelas principais características aparentes do material, e o reforço responsável por ressaltar as propriedades mecânicas e químicas (SABA et al., 2016).

Entre os processos de manufatura de membranas, destacam-se a utilização de matrizes poliméricas, como o policloreto de vinila (PVC), um dos termoplásticos mais presentes nas indústrias mundiais. Tal fato deve-se à sua estabilidade, excelente custo/benefício e versatilidade, o que o torna adequado para aplicações diversas. O PVC na sua forma pura tem baixa permeabilidade, com propriedades hidrofóbicas e pouca flexibilidade, devido à presença de densas cadeias moleculares. Por conseguinte, a fim de empregar PVC como material de membrana altamente permeável, com propriedades hidrofílicas, flexibilidade e porosidade, faz-se necessário a adição de um formador de poros na matriz de PVC, isso pode ser feito através de aditivos, combinação com outro polímero, ou ainda com fibras naturais (LAMLONG; TAWEEPRED, 2016).

O polietilenoglicol (PEG), é um composto linearpoliéter, com característica hidrofílica e de baixa toxicidade, que tem sido utilizado como aditivo para promover a formação de poros

em membranas poliméricas. Estudos recentes demonstraram que enxerto de PEG em membrana comercial de polifluoreto de vinilideno (PVDF) promovem alteração da hidrofobicidade dessas membranas no tratamento de água com potencial para diminuir as incrustações e aumentar a eficiência no processo de separação de membranas (MORTARI et al., 2010).

Ainda nesse mesmo contexto, há uma crescente utilização de materiais lignocelulósicos - fibra de coco, bagaço de cana, fibra de sisal, casca de arroz - como reforço em compósitos de matrizes poliméricas. O interesse na utilização das fibras vegetais está relacionado à facilidade de serem encontradas, por ser um recurso renovável, pelo seu baixo custo, por possuir densidade menor do que as fibras de vidro, e não serem abrasivas (TANOBE et al., 2005; OGAH et al., 2014). As prerrogativas, entretanto, não se limitam à melhoria das propriedades dos materiais, mas abrangem, também, benefícios sociais e econômicos provindos do potencial agrário do Brasil, que é um dos maiores produtores mundiais de biomassa e possui uma vasta extensão territorial cultivável. Esse conjunto de fatores torna as fibras naturais, candidatas ideais para aplicações de alto valor agregado.

Apesar de todas essas vantagens, os materiais lignocelulósicos são extremamente hidrofílicos e seu uso em compósitos poliméricos de matriz predominantemente hidrofóbica pode ocasionar baixa adesão na interface entre a matriz e a fibra, com formação de “vazios”, fazendo com que haja uma perda nas propriedades mecânicas dos compósitos (JANA et al., 2008; KONDO et al., 2008).

Para contornar este problema são utilizados tratamentos tanto físicos como químicos nas fibras (MOHANTY et al, 2000; Li et al., 2011). Como resultado dos tratamentos químicos tem-se mudanças na estrutura e morfologia das fibras, bem como aumento da sua área superficial para permitir um molhamento eficiente da fibra pela matriz polimérica (CORRALES et al., 2007).

2 OBJETIVOS

Desenvolver compósitos com matrizes de PVC e PVC-PEG, reforçados com fibras vegetais, visando o desenvolvimento de materiais semipermeáveis para a adsorção de corante em sistemas batelada e microfiltração em fluxo contínuo.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar membranas microporosas com matrizes poliméricas de PVC e PVC-PEG na presença de fibras vegetais (bucha vegetal, cana de açúcar, coco e pequi);
- b) Caracterizar os materiais produzidos por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e métodos térmicos de análises (TG/DTG/DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), dureza Shore D, difração de raios X (DRX);
- c) Avaliar a influência de tratamentos químicos (alcalinização, acetilação e tratamento com permanganato de potássio) realizados nas fibras vegetais nas propriedades dos compósitos;
- d) Estudar a permeabilidade dos compósitos para adsorção do corante rodamina B em batelada e microfiltrações em fluxo contínuo.

2.2 JUSTIFICATIVA

A contaminação de águas com corantes provoca sérios danos a fauna e flora, pois esses compostos restringem a passagem de radiação solar, ocasionando diminuição da atividade fotossintética e causando toxicidade nos ecossistemas. A remoção de corante é um problema enfrentado pelas indústrias, devido à alta estabilidade que dificulta sua degradação por meio de sistemas de tratamento convencionais. Visando a solução desses problemas, várias técnicas têm

sido aplicadas para separar os corantes da água, como o uso de membranas e processos de adsorção. O presente trabalho justifica-se pela motivação em buscar novos materiais que possam ser aplicados nos processos de microfiltração, que apresentem baixo custo e sejam oriundos de recursos renováveis. As fibras vegetais têm sido utilizadas como adsorventes de metais pesados, corantes e na recuperação de óleo em derramamento marinho, além de produção de compósitos com potencial de aplicação tecnológica em diversos setores industriais. Entretanto, a utilização de compósitos com fibras de bucha vegetal, cana de açúcar, coco e pequi ainda permanecem pouco explorados para estudos de tratamento de efluentes envolvendo processos de separação por membranas. Nessa perspectiva, esse trabalho proporciona uma importante contribuição na área de materiais visando à remoção de corante.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Durante os últimos anos, houve um substancial crescimento na pesquisa e produção de compósitos para as mais diversas aplicações, e com isso ampliou-se a capacidade de se produzir novos materiais com altas propriedades mecânicas, melhor resistência à corrosão e alta durabilidade (SANTOS, 2006; ANGÉLICO, 2009).

Os materiais compósitos são entendidos como materiais heterogêneos, constituídos por duas fases, sendo uma fase contínua representada pela matriz e outra descontínua dada pelo elemento de reforço (ISAIA, 2007).

A matriz tem a função de envolver, separar e proteger o reforço de ataques externos, além de transmitir as tensões aplicadas no compósito para o reforço. Enquanto o reforço tem a responsabilidade de melhorar as propriedades da matriz (aumentar a resistência à tensão, a condução elétrica, a propriedade de barreira, etc.), as propriedades dos compósitos são fortemente influenciadas pelas características dos seus materiais constituintes, sua distribuição, fração volumétrica e interação entre eles.

Compósitos são utilizados nas mais variadas aplicações, desde a indústria automobilística e aeronáutica, até a produção de membranas utilizadas em processos de separação, portanto pode-se afirmar que a possibilidade de aplicação dos compósitos é vasta, e depende somente da natureza dos materiais usados e o grau de compatibilidade entre eles através de sua interface (DIACENCO, 2010; LI et al., 2016).

3.1 MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Os processos de separação que utilizam membranas poliméricas como barreira seletiva se constituem, hoje, numa nova classe de operação unitária de separação, dentro da tecnologia química, com aplicações nos mais diferentes ramos da atividade econômica. Essas aplicações abrangem desde áreas como a petroquímica, com grandes unidades industriais de fracionamento de misturas gasosas, processos de dessalinização, reúso e tratamento de

efluentes, até a área médica, passando pelos setores da biotecnologia, química fina e da indústria alimentícia, entre outros.

Segundo Ulbricht (2006), membrana é uma barreira seletiva que age regulando o transporte dos componentes de uma substância, restringindo o movimento de certas espécies (FIGURA 1). A mais importante propriedade das membranas é sua habilidade para controlar a taxa de permeação de diferentes espécies.

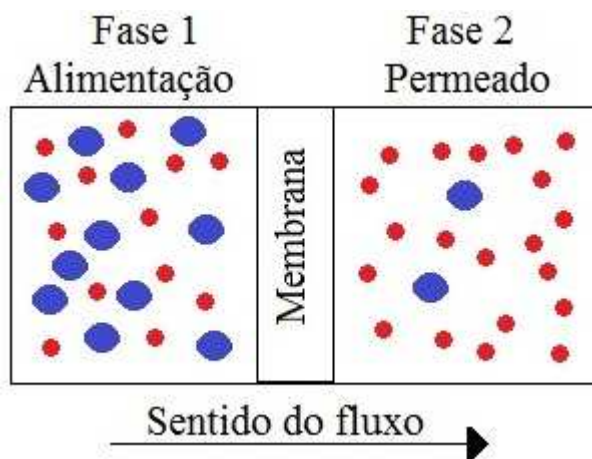


Figura 1 - Representação esquemática de separação de sistema bifásico por uma membrana.

Fonte: Do autor.

Em termos de morfologia, as membranas podem ser classificadas em duas categorias: as membranas densas, que são aquelas que não possuem poros, e a permeação dos componentes ocorrem por meio de espaços intermoleculares na matriz do material, e as porosas. Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser isotrópicas, isto é, apresentarem as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura, ou ainda anisotrópicas, apresentando uma camada seletiva superior fina, densa ou com poros pequenos, responsável pela seletividade, suportada por um substrato poroso que oferece pouca resistência ao transporte (FIGURA 2) (HABERT et al., 2006; RAVANCHI et al., 2009).

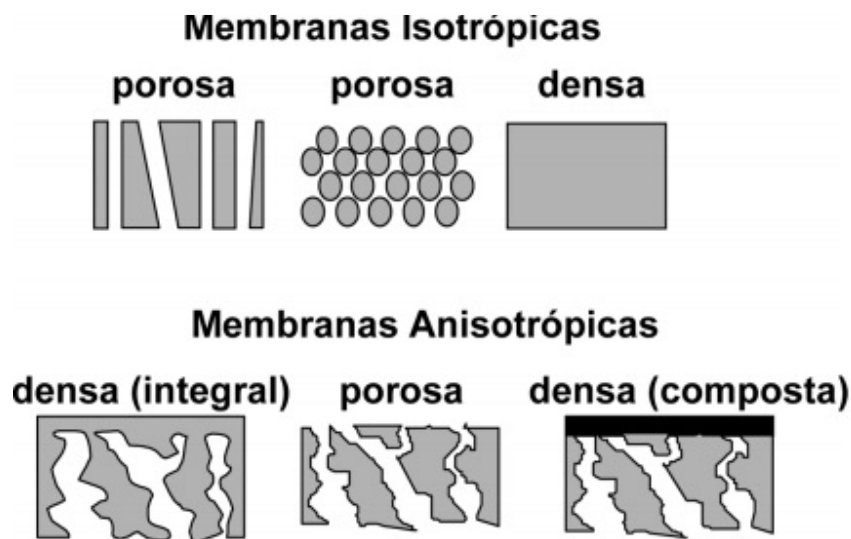


Figura 2 - Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas.
Fonte: Habert et al. (2006).

No caso das membranas anisotrópicas, são representadas com redução no tamanho de poros ao longo da seção transversal. Na membrana anisotrópica integral a camada superficial fina e o suporte poroso são formados do mesmo material. No caso da anisotrópica composta, o material da matriz é diferente do utilizado no suporte poroso (HABERT et al., 2006).

Dentre os materiais existentes para a síntese de membranas sintéticas, os polímeros são a classe mais usada, principalmente por serem materiais extremamente versáteis (HABERT et al., 2006).

Sforça (1999) preparou materiais híbridos orgânico-inorgânicos visando a aplicação em processos de separação. Foram usadas membranas híbridas constituídas de um copolímero orgânico comercial de poliamida-b-poliéster (PEBAX®), e de uma rede inorgânica de sílica (SiO_2). O autor supracitado concluiu que, as membranas compósitas apresentaram melhor permeabilidade a água e foram muito efetivas no transporte de CO_2 , sendo interessante seu uso em nanofiltrações.

Santos (2011) utilizou membranas compósitas de celulose nanocristalina com matriz de polisulfona, e avaliou através de testes de fluxo e retenção de albumina de ovo. Os resultados mostraram a excelente propriedade da microcelulose como material de reforço, em que a retenção da proteína da membrana polisulfona/celulose microcristalina foi superior a 90%.

3.2 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

A separação por meio das membranas acontece por métodos de contato entre fases, geralmente envolvendo a dispersão de uma fase fluida para outra fase. Há dois modelos que são utilizados para descrever o mecanismo de permeação. Um deles é o poro-fluxo, em que o permeado é transportado por poros estreitos devido à força motriz convectiva. A separação ocorre devido à restrição de alguns poros aos componentes da alimentação. O outro modelo é o da solução-difusão, em que o permeado se dissolve no material da membrana e então se difunde através dele, na direção do menor gradiente de concentração. O permeado é separado devido à diferença de solubilidade dos materiais da membrana e de sua difusividade. Nesse método as membranas atuam como um suporte inerte para facilitar a transferência difusora.

Tipicamente, o tamanho de poros de uma membrana é o fator determinante da sua permeabilidade e seletividade. As membranas são classificadas de acordo com o tamanho de poro em microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (FIGURA 3). A classificação por tamanho de poros é feita muitas vezes de forma indireta, observando a substância que está sendo permeada pela membrana. Entretanto, além da exclusão por tamanho, existem mecanismos de remoção por adsorção e repulsão eletrostática.

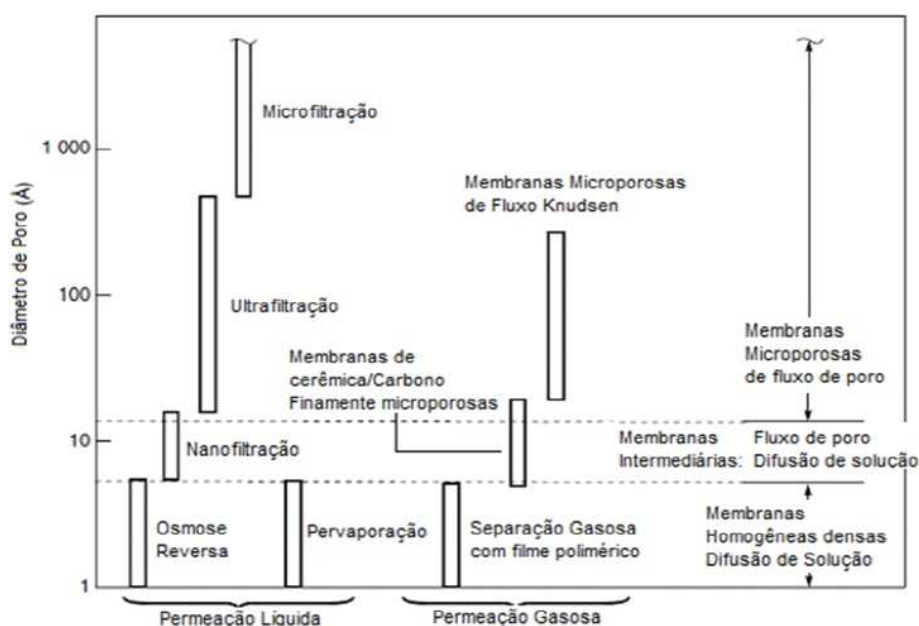


Figura 3 - Representação esquemática do modelo teórico e tamanho de poros.
Fonte: Ubricht (2006).

A MF e UF ocorrem por fluxo convectivo (modelo poro-fluxo) e têm como mecanismo de ação a exclusão de tamanho, diferenciando-se uma da outra apenas pelo diâmetro de poros, enquanto o diâmetro da MF varia entre 0,09-1,0 μm e é utilizada para fermentação, clarificação de caldos e recuperação de biomassa. A UF tem um diâmetro de poro variando entre 0,004-0,01 μm , sendo muito utilizada para recuperação de óleos. O permeado possui solutos orgânicos e sais de baixo peso molecular (TEODÓSIO, 2009; UBRICHT, 2006).

A osmose reversa tem como principal mecanismo de ação a difusão de solução, cujas membranas são constituídas de uma camada densa de polímeros, sem poros visíveis, retendo materiais solúveis ou em suspensão, sendo permeável a apenas água, e é amplamente utilizada na dessalinização de água (UBRICHT, 2006; RICHARD, 2004).

A NF é geralmente usada quando a osmose reversa e a ultrafiltração não são as melhores escolhas para separação. Tem como mecanismo de ação tanto a exclusão de tamanho como a difusão, e seu diâmetro de poro varia de 5 a 10 Å. A nanofiltração pode ser empregada nas aplicações de separação tais como: desmineralização e remoção de corantes (SANTOS, 2011, SON et al, 2012).

Zhong et al. (2012), analisaram a aplicabilidade de membranas poliméricas obtidas a partir de poli(sulfeto de p-fenileno) para remoção de corante têxtil de águas residuais por nanofiltração, obtendo remoções acima de 90%.

Bagheripour et al. (2016) estudaram propriedades como, teor de água, fluxo de água e rejeição a sal, em nanofiltrações com membranas de PVC-PEG desenvolvidas com teores de 1-4% de PEG. Os resultados mostraram uma diminuição no teor de água retida pelas membranas com o aumento da concentração de PEG. A rejeição de sal foi menor nas membranas com PEG, exceto com a membrana contendo 3% de PEG. Além disso, a adição de PEG aumentou o fluxo de água de 1,04-13,62 (L/m².h).

3.3 POLICLORETO DE VINILA (PVC)

A produção aparente de termoplásticos no Brasil em 2015 foi de 6,99 ton. Apesar da existência de uma grande variedade de termoplásticos, apenas cinco deles representam cerca de

90% do consumo nacional, sendo eles: o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e o politereftalato de etileno (PET). Sendo o PVC, o segundo polímero mais consumido pelos brasileiros com cerca de 13% do consumo total (ABIPLAST, 2016).

O PVC é produzido por polimerização de cloreto de vinila, via mecanismo de radical livre, segundo a reação mostrada na Figura 4. Essa técnica é responsável por produzir a grande maioria do PVC consumido no mundo (RODOLFO Jr, 2006).

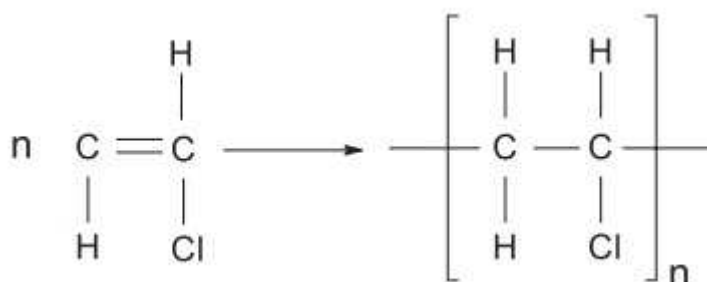


Figura 4 - Reação de polimerização de cloreto de vinila.
Fonte: Do autor

O PVC é um polímero termoplástico de cadeias moleculares lineares cuja presença de átomos de cloro confere polaridade devido às ligações C-Cl, que favorece a afinidade com diversos tipos de aditivos, que necessariamente são incorporados ao polímero, obtendo-se compostos com propriedades específicas como resistência a temperatura, flexibilidade, dureza, entre outras. Dentre os plásticos, o PVC é considerado um dos mais versáteis. Uma vez que trabalhado com o aditivo correto pode ser considerado totalmente atóxica e inerte, sendo assim o PVC é usado de matéria prima desde a fabricação de filmes, lacres e laminados para embalagens, brinquedos e acessórios médico-hospitalares (ARAÚJO, 2010).

Durante os últimos anos, devido às excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas, o PVC tem atraído muita atenção no campo da tecnologia de membrana semipermeável (HOSSEINI et al, 2014).

Há uma necessidade de aumentar a porosidade do PVC quando este é utilizado como matriz em membranas. Por ser um termoplástico denso e hidrofóbico, sua absorção de água e outras substâncias hidrofílicas são todas feitas por micro trincas que podem vir a existir nos materiais. Sua porosidade pode ser melhorada pela adição de um formador de poros, melhorando assim o desempenho das membranas semipermeáveis (RAZERA, 2006).

Tooma et al. (2015) aplicou o acrilato de etilo em membranas de PVC, através de copolimerização, e o resultado foi uma melhora de aproximadamente 15 vezes na permeabilidade em água na membrana modificada em relação a membrana de PVC não modificada.

Demets et al. (2014) prepararam membranas semipermeáveis com polímeros de policloreto de vinila (PVC), poliuretano (PU) ou o fluoreto de polivinilideo (PVDF) com poros minúsculos para reter o sal no processo de filtração da água. Além da dessalinização, as membranas têm outras aplicações e pode atuar como separador para baterias, na purificação de gases ou como curativo para queimaduras. A característica de permeabilidade dos poros da membrana é devido à introdução de moléculas conhecida como “cavitandos” na matriz do polímero (DIAS, 2014).

Farahani et al (2016) estudaram o efeito da concentração de PEG nas membranas de PVC e relataram que a adição de PEG em membranas de PVC, deixou a estrutura mais porosa, e conseqüentemente a membrana se tornou mais permeável a água.

3.4 POLIETILENO GLICOL (PEG)

O polietileno glicol é um polímero semicristalino, biocompatível, biodegradável, não iônico, solúvel em água e também na maioria dos solventes orgânicos, geralmente incolor e viscoso quando apresenta massa molar abaixo de 1000 g.mol^{-1} . Com massa molar acima disso se torna branco e quebradiço (HECHAVARRÍA et al, 2010; VRANDECIC et al, 2010). A Figura 5 apresenta o monômero do polietileno glicol que pode ser empregado como agente reticulante na produção de biofilmes:

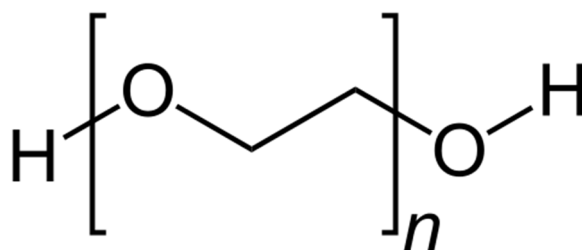


Figura 5 - Monômero do polietileno glicol.
Fonte: Do autor

Por vezes, materiais precisam ser modificados com o uso de aditivos para terem suas propriedades incrementadas. Membranas poliméricas, por exemplo, podem ser melhoradas por mistura com outros polímeros. Essa abordagem tem sido extensivamente utilizada para produzir membranas com novas propriedades desejáveis (LAMLONG; TAWEEPRED, 2016).

Seguindo esse pensamento, o polietileno glicol (PEG) aparece como alternativa de aditivo para aumentar a permeabilidade de membranas que necessitam de propriedades hidrofílicas e flexibilidade.

Sadeghi et al. (2008) estudaram a permeabilidade de membranas poliméricas de PVC com o aumento do teor de PEG (4000), tendo como resultado o aumento da permeabilidade para os gases estudados, quando o teor de PEG foi de 10-30% em peso.

Ivars (2014) pesquisou sobre a influência da combinação de dois compostos com naturezas diferentes, um aditivo orgânico (PEG 400) com um aditivo inorgânico (Al_2O_3) em membranas poliméricas, e concluiu que houve o aumento da hidrofiliabilidade e dos poros da membrana, obtendo uma ultrafiltração desejável. Concluindo assim que os polímeros são uma ferramenta versátil por terem a capacidade de combinar as propriedades benéficas de dois ou mais componentes em um único material.

3.5 REFORÇOS DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A indústria de plásticos sempre utilizou as adições de cargas aos produtos. Essas cargas não incrementavam nenhuma propriedade ao material, tinham mais o intuito de diminuir o valor da produção. A possibilidade de alterações nas propriedades dos materiais com a adição de cargas corretas e em concentrações apropriadas resultou em uma nova visão sobre esta antiga técnica e a criação de uma nova classe de materiais.

A fase dispersa está localizada e distribuída na matriz, geralmente é mais rígida e resistente, por isso atua como um reforço à matriz polimérica. As cargas são comumente adicionadas em resinas termoplásticas comerciais por razões econômicas e também pelos incrementos nas propriedades como, rigidez, resistência à tração, estabilidade dimensional e

molhabilidade. Os reforços podem ser encontrados como materiais particulados, estruturais ou fibras (PAULA, 2010; UNAL, 2004).

O reforço mais comum para os compósitos poliméricos são os fibrosos, esse tipo de reforço tem boa distribuição em todo material, muitas vezes sendo responsável pelo aumento das propriedades mecânicas. Seu desempenho depende da disposição das fibras em uma ou mais direções ou ainda empilhadas em uma sequência de camadas definidas no projeto do compósito, a fim de se obter produtos com propriedades desejáveis (CUNHA et al. 2006).

Os materiais fibrosos utilizados como reforços podem ser separados em fibras sintéticas (vidro, carbono, boro, etc.), e em fibras naturais (origem animal, vegetal ou mineral).

3.6 FIBRAS VEGETAIS

As fibras vegetais são estruturas alongadas, de secção transversal arredondada, presente ao longo de todo o vegetal, podendo ser classificadas conforme sua origem, fibras da semente, fibras do caule, fibras das folhas, fibras dos frutos, dentre outras.

A Figura 6 mostra as fibras de bucha vegetal, cana-de-açúcar, coco e pequi que são denominadas fibras lignocelulósicas, por serem compostas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, substâncias polares. Também existem outros constituintes menores, orgânicos (pectina) e inorgânicos (substâncias serosas). A Tabela 1 apresenta os percentuais destes constituintes em algumas fibras vegetais (MWAIKAMBO; ANSELL, 2002; BLEDZKI; GASSAN, 1999).

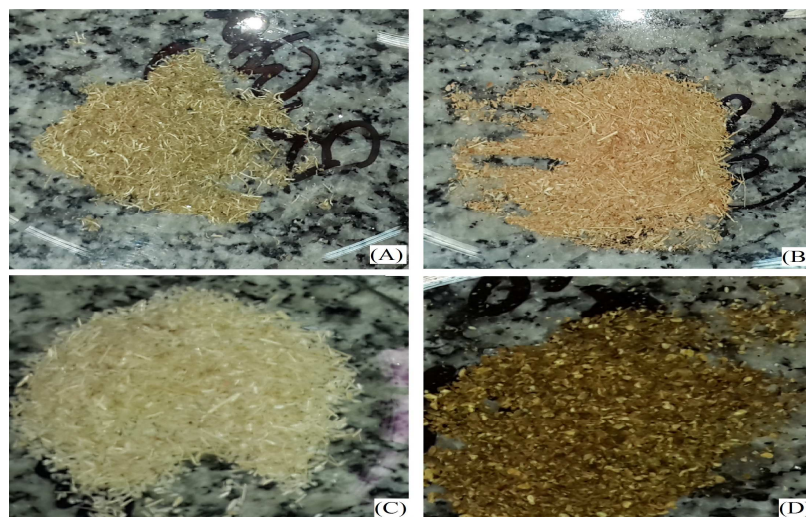


Figura 6 - Fibras vegetais; (A) bucha vegetal; (B) coco; (C) cana;(D) pequi.
Fonte: Do autor.

Tabela 1 - Composição química e percentual dos constituintes em algumas fibras vegetais

Composição	Sisal	Coco	Algodão	Juta	Linho	Rami	kenaf
Celulose	67-78	36 - 43	82,7	61 - 71,5	64,1	68,6	31 - 39
Hemicelulose	10 -14, 2	0,15 -0,25	5,7	13,6 -20,4	16,7	13,1	21,5
Lignina	8 -11	41 - 45	-	12 - 13	2,0	0,6	15 - 19
Pectina	10	3 - 4	5,7	0,2	0,2	1,9	-
Solúveis em água	16,2	-	1,0	1,1	3,9	5,5	-
Ceras	2,0	-	0,6	0,5	0,5	0,3	-
Ângulo espiral	20	41- 45	-	8,0	10,0	7,5	-
Teor de umidade	11,0	-	10,0	12,6	10,0	8,0	-

Fonte: (BLEDZKI; GASSAN, 1999; CARVALHO, 2011).

Por meio da Figura 7, é possível observar como os constituintes interagem formando as fibras. As moléculas de celulose se alinham formando a microfibrila da celulose; e sobre a superfície das microfibrilas aderem-se as hemiceluloses, essa interação acontece por ligações de hidrogênio, dando assim formato a rede que sustenta a parede celular da planta, chamado de domínio celulose-hemicelulose. A presença da lignina reforça a ligação entre celulose e hemicelulose, fornece resistência a patogênicos e impede a hidrólise enzimática dos carboidratos presentes na celulose e hemicelulose (FERREIRA, 2010; RABELO, 2010; SANTOS, 2006).

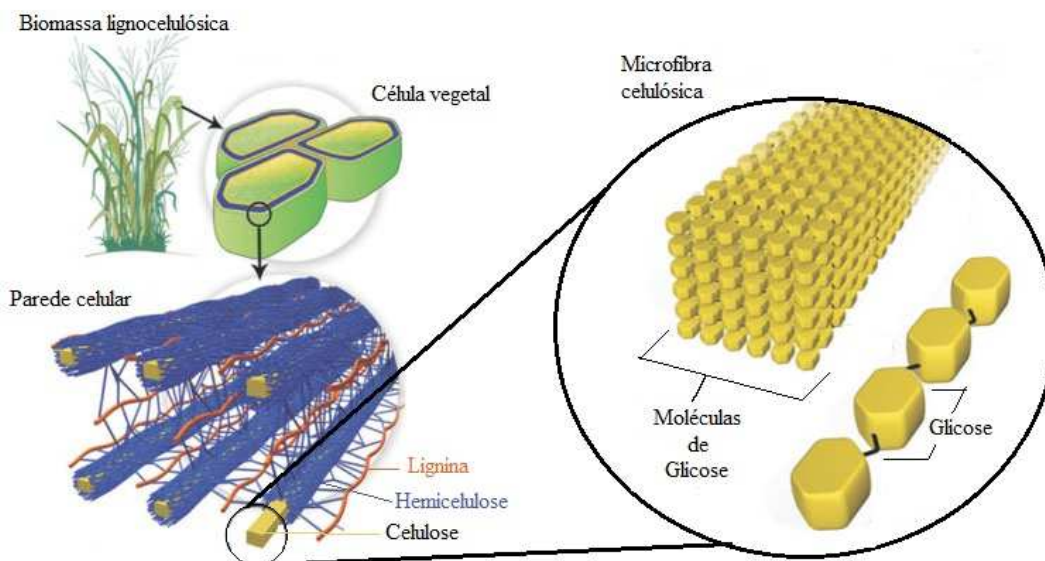


Figura 7 - Estrutura da parede celular da biomassa lignocelulósica.
Fonte: Santos (2012).

As principais vantagens das fibras vegetais em relação às outras fibras naturais são a abundância, o baixo custo, a baixa massa volúmica, a capacidade de absorção de dióxido de carbono do meio ambiente, a biodegradabilidade e a renovabilidade. Entretanto, as fibras vegetais possuem as desvantagens de ter a baixa resistência a micro-organismos, a baixa estabilidade térmica e o fato de as propriedades das fibras variarem de acordo com a época de plantio, local de cultivo, condições climáticas e idade da planta (LEÃO, 2008).

Sureshkumar e Namasivayam (2008) estudaram a adsorção dos corantes Direct Red 12B e rodamina B por fibras de coco tratadas com surfactante catiônico e concluíram que as fibras tiveram boa capacidade adsortiva, removendo $76,3 \text{ mg. g}^{-1}$ e $14,9 \text{ mg.g}^{-1}$ dos corantes Direct Red 12B e rodamina B, respectivamente.

Inyibor et al. (2016) estudaram o endocarpo da palmeira-rúfia para a adsorção de rodamina B utilizando a isoterma de Freundlich para calcular a capacidade máxima de adsorção. A fibra da palmeira-rúfia foi capaz de adsorver cerca de 670 mg.g^{-1} e concluíram que a utilização da fibra para adsorção do corante rodamina B é mais viável economicamente do que a utilização de carvões ativados, indicando o grande potencial das fibras vegetais para estudos de adsorção.

3.7 PRINCIPAIS CONSTITUINTES DAS FIBRAS VEGETAIS

As fibras lignocelulósicas são formadas basicamente de celulose, lignina e hemicelulose, sendo que outros elementos como pectina e materiais cerosos se fazem presente, entretanto em menor quantidade.

3.7.1 Celulose

A celulose é a substância formadora da planta, portanto o constituinte principal e de maior presença nos materiais lignocelulósicos. É encontrada alinhada na direção do comprimento da fibra, concedendo resistência, rigidez e estabilidade estrutural a fibra. Conhecida por ser um polímero natural formado por unidades de glicose ($C_6H_{12}O_6$), é um monopolissacarídeo linear cuja unidade repetitiva é a celobiose (FIGURA 8), (BEVILAQUA, 2010, KABIR et al., 2012).

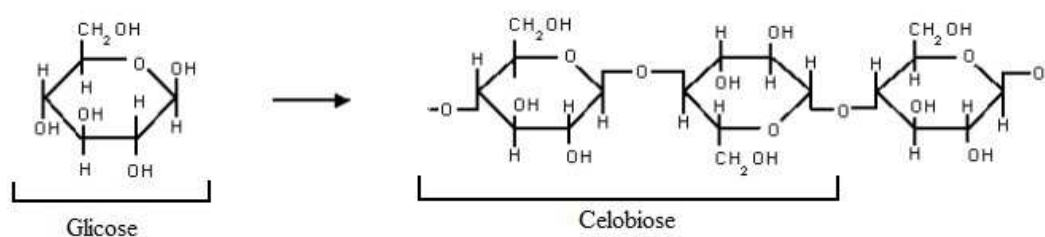


Figura 8 - Estrutura da célula, representado por cadeias de glicose e a cadeia de repetição celobiose. Fonte: Bevilaqua, 2010.

Existem duas regiões dentro das microfibrilas - as que apresentam elevada ordem de regiões cristalinas e as regiões menos organizadas, denominadas amorfas. As duas formas ocorrem em proporções características em celuloses de diferentes origens, e o ataque pode ser preferencial em um dos tipos de estrutura (TAIZ, 2016).

As fibras de celulose, quando colocadas em contato com alguns líquidos, dentre eles água, sofrem intumescimento. A extensão do intumescimento da celulose pode ser

intercristalino ou intracristalino. No primeiro caso o agente intumescedor penetra nas regiões amorfas da microfibrila da celulose e nos espaços vazios entre elas. No segundo caso o agente intumescedor penetra nas regiões cristalinas das microfibrilas. O intumescimento intracristalino pode ser efetuado pelo uso de soluções concentradas de ácidos ou bases fortes e de soluções de alguns sais (RABELO, 2010).

3.7.2 Hemicelulose

As hemiceluloses estão presentes em todas as camadas da parede celular, entretanto têm sua maior concentração na primeira e segunda camada e são ligadas a celulose e lignina (FIGURA 3), (MONTEIRO, 2009).

Enquanto a cadeia de celulose é formada por apenas um tipo de unidade de açúcar (glicose), as hemiceluloses são polissacarídeos, portanto contém várias unidades diferentes de açúcar em sua composição, como demonstrado na Figura 9 (D- xilose, manose D, D-glicose, arabinose L, etc). Eles são polímeros ramificados caracterizados por serem amorfos e de cadeias menores em comparação com celulose (SAHA, 2005).

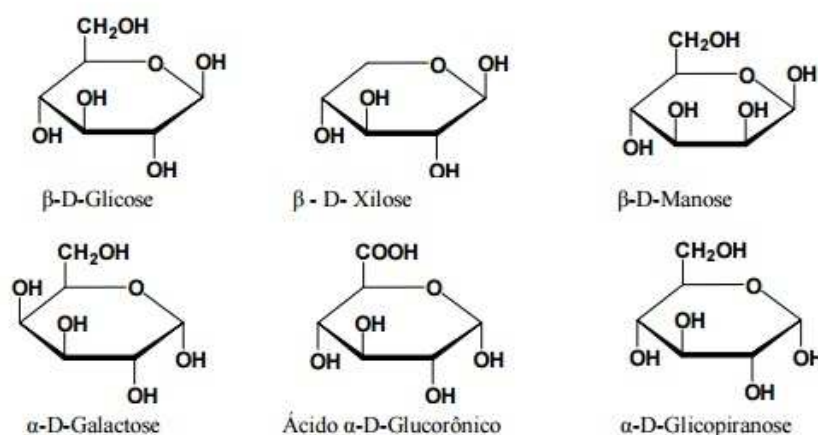


Figura 9- Estruturas dos açúcares da hemicelulose.
Fonte: Saha, 2005.

Apesar de serem ambas constituídas por açúcares, existem importantes diferenças de comportamento reacional entre as hemiceluloses e a celulose, devido, principalmente, a

estrutura física. Segundo Hendriks e Zeeman (2009) a hemicelulose tem um peso molecular mais baixo do que a celulose, cadeias com ramificações laterais curtas, que consistem em diferentes açúcares, que são facilmente hidrolisáveis. A hemicelulose funciona como uma ligação entre a lignina e as microfibras de celulose e confere maior rigidez para a fibra.

3.7.3 Lignina

A lignina é o segundo biopolímero mais abundante nas plantas, ficando atrás apenas da celulose. É um heteropolímero (formado pela união de diferentes monômeros) amorfo que consiste em três diferentes unidades de fenilpropano (p-cumaril, coniferílico e álcool sinapílico) que são mantidos juntos por diferentes tipos de ligações (FIGURA 10). O propósito principal da lignina é fornecer a estrutura da planta, apoio, impermeabilidade, e resistência contra o ataque microbiano e estresse oxidativo, fazendo com que a degradação da lignina seja muito difícil.

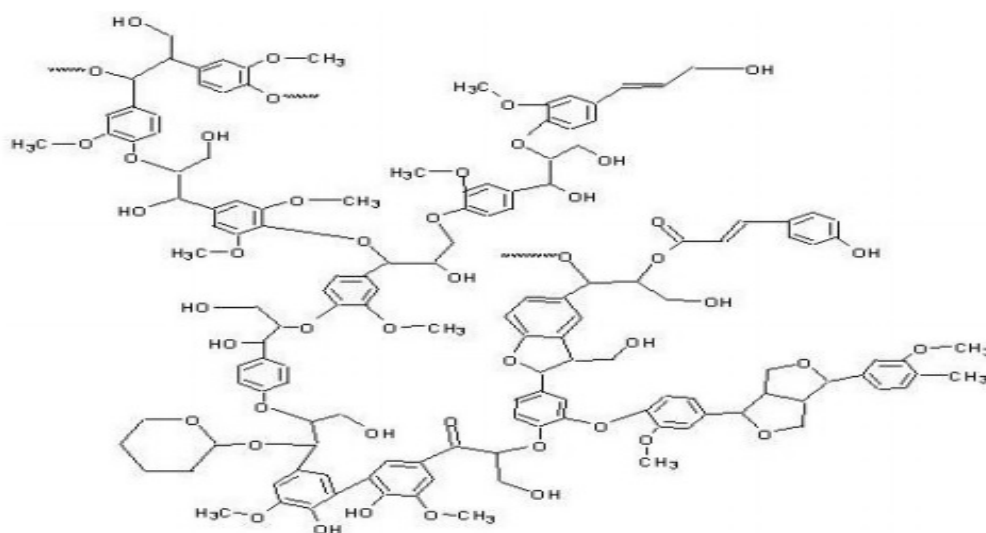


Figura 10 - Estrutura geral da lignina.
Fonte: Rueda (2010).

3.8 TRATAMENTOS DAS FIBRAS VEGETAIS

Apesar das vantagens de se reforçar termoplásticos com fibras lignocelulósicas, a síntese de materiais compósitos poliméricos reforçado com fibras vegetais é prejudicada pelo caráter altamente hidrofílico das fibras, fazendo com que haja um baixo grau de compatibilidade com polímeros hidrófobos, como o PVC. Além disso, a pectina e substâncias cerosas podem cobrir os grupos funcionais reativos da fibra e atuarem como uma barreira bloqueando a interação com a matriz (ADEKUNLE, 2015).

Com o intuito de aumentar a interação polímero/reforço, tratamentos químicos ou físicos em fibras vegetais têm sido amplamente utilizados. Essa interação pode ser realizada através de tratamento físico-superficial (ex. descarga elétrica) ou por meio de agentes de compatibilização (ex. anidrido maléico e silano), que reagem quimicamente com a superfície das fibras, retirando os sítios polares das estruturas dos constituintes das fibras, resultando em aumento da área superficial de contato e melhorando a adesão entre os componentes (CREDOU E BERTHELOT, 2014).

O tratamento químico das fibras pode ser feito por vários métodos: acetilação com anidrido acético, esterificação com anidrido maléico, mercerização, tratamento com permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio. As modificações promovidas pelos tratamentos químicos proporcionam a exposição da estrutura fibrilar interna, aumentando assim a área superficial disponível para o contato com a matriz (GWON et al., 2010; PAULA, 2011).

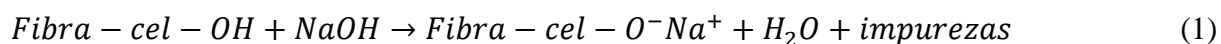
Pereira (2010) observou que após o tratamento químico, a fibra do pseudocaule da bananeira aumentou seu desempenho térmico diante da degradação oxidativa.

Miranda et al (2014) investigaram o efeito do tratamento sobre as propriedades da fibra de piaçava, e relataram que o tratamento alcalino removeu as impurezas da superfície, além da hemicelulose e lignina, e promoveu melhor flexibilidade das fibras. O aumento da concentração de agentes de lavagem, tempos de exposição e temperatura do tratamento proporcionou fibrilação intensa sobre a superfície da fibra, reduzindo a sua resistência.

3.8.1 Alcalinização ou Mercerização

A alcalinização das fibras é também chamada de mercerização. É um tratamento em que as fibras são expostas a uma solução de NaOH. A alcalinização despolimeriza a estrutura molecular da celulose, removendo ligações de hidrogênio intra e inter-moleculares, produzindo cristalitos de curta duração. Por algumas vezes as ligações de hidrogênio ainda persistem, porém em regiões cristalinas onde as ligações de hidrogênio são mais fortes. Na alcalinização também ocorre a remoção de hemiceluloses, por serem solúveis em baixas concentrações de álcalis, e da lignina, através de hidrólise básica; com a remoção desses constituintes há um aumento no índice de cristalinidade (CREDOU E BERTHELOT, 2014; SILVA, 2011; ALBINANTE et al, 2013).

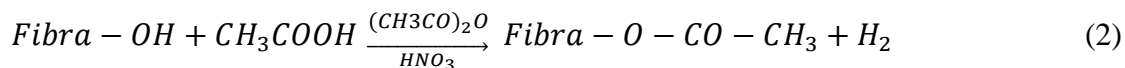
A Equação 1 mostra a reação da celulose na presença de hidróxido de sódio formando grupos fibras-celulose-O⁻Na⁺:



A remoção das ligações de hidrogênio, lignina, hemicelulose e ceras criam espaços entre as microfibrilas conferindo assim uma superfície mais rugosa, auxiliando a adesão da fibra na superfície do polímero (CREDOU E BERTHELOT, 2014; SILVA, 2011).

3.8.2 Acetilação

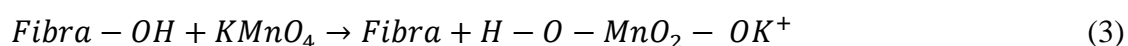
A acetilação reduz drasticamente a natureza higroscópica das fibras, esse tratamento ocorre pela esterificação das hidroxilas (OH) presentes nas estruturas dos constituintes das fibras com o grupo acetil (CH₃CO). A Equação 2 mostra a reação de substituição da hidroxila dos componentes das fibras por grupo acetila (ALBINANTE et al, 2013; LOPES et al, 2010; LI et al, 2007).



D'Almeida et al (2005), estudaram o tratamento de acetilação em fibras de bucha (*Luffa cylindrica*) e observaram a redução da polaridade das moléculas de celulose e remoção da camada superficial das fibras de bucha, expondo a estrutura fibrilar interna, com consequente aumento da área disponível para a adesão.

3.8.3 Tratamento por permanganato de potássio

No tratamento por permanganato os grupos hidroxila da celulose reagem com o este oxidante altamente reativo, formando manganato de celulose. Esse tratamento aumenta a interação físico-químico na interface e proporciona uma melhor adesão com a matriz. O permanganato de potássio também reage com a lignina, e consegue separar outros constituintes da parede celular da fibra (WANG et al, 2012). Devido a esse fato, deve-se tomar cuidado com as concentrações de $KMnO_4$ a serem usadas. Li et al. (2007) afirmam que concentrações muito elevadas (>1%) pode levar a alta deslignificação, e consequentemente a degradação da fibra. A Equação 3 mostra a reação das hidroxilas da celulose com o permanganato de potássio:



4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho foram utilizados os reagentes poli (cloreto de vinila), PVC em pó, com peso médio molecular de 22000Da, polietileno glicol (PEG) de peso médio molecular de 400 Da, hidróxido de sódio, anidrido acético, ácido acético glacial, ácido nítrico, permanganato de potássio, tetrahidrofurano (THF), rodamina B de procedências Sigma-Aldrich, Vetec, Dinâmica e Synth, empregados sem purificação prévia. A fibra de cana-de-açúcar, pequi e coco são provenientes de Montes Claros - MG, e a bucha vegetal foi obtida *in natura*. As fibras foram submetidas a um pré-tratamento de secagem, moagem e separação granulométrica e foram utilizadas *in natura* (virgem) ou submetidas aos tratamentos químicos: alcalino ou mercerização, acetilação ou permanganato de potássio.

Na separação granulométrica foram utilizadas malhas de 6, 8, 10, 14, 20 mesh e o fundo, foi feita a separação das fibras por granulometria e também foram retiradas impurezas como, palhas no caso da cana-de-açúcar e coco, e o tempo de peneiramento foi em média 10 minutos. A granulometria utilizada na síntese das membranas microporosas foram as de 20 mesh.

4.1 TRATAMENTOS DAS FIBRAS VEGETAIS

Os tratamentos químicos se fazem necessários para que haja uma melhor interação entre as superfícies das fibras e matriz.

4.1.1 Tratamento alcalino ou mercerização

As fibras de bucha vegetal, cana, coco e pequi foram submetidas ao tratamento alcalino utilizando 200 ml de hidróxido de sódio (NaOH) a 5% (m/m) para cada 20g de fibra, de acordo com a metodologia de Paul et al. (2010). As fibras foram imersas na solução alcalina e severamente agitadas mecanicamente durante uma hora. Posteriormente, as fibras foram

lavadas com água destilada até a neutralização do pH. Após essa etapa, as fibras foram secas em estufa de circulação de ar, a 70°C, por 24h.

4.1.2 Tratamento por acetilação

As fibras naturais foram submetidas ao tratamento químico de acetilação, seguindo a metodologia proposta por Lopes et al. (2010). As amostras de fibras naturais (7g) foram adicionadas em um balão de fundo redondo em uma solução de 135 ml de anidrido acético, 35 ml de ácido acético e três gotas de ácido nítrico concentrado como catalisador. Esse sistema foi mantido sob refluxo em uma manta de aquecimento por 3h com o controle da temperatura em torno de 110°C. Após o tratamento, as fibras foram deixadas em água por 15h e lavadas várias vezes com água destilada até a neutralização do pH, com posterior secagem em estufa a 60°C, por 12h.

4.1.3 Tratamento com permanganato de potássio (KMnO₄)

Nesta modificação foram usadas fibras previamente tratadas por mercerização. Na sequência, as fibras foram imersas em solução de 0,5 % (m/m) de permanganato de potássio (KMnO₄) em acetona, por trinta minutos, seguindo a metodologia proposta por Kuruvilla et al. (1996). As fibras foram filtradas, com posterior secagem em dessecador. A proporção utilizada foi de 30 g de fibra para cada litro da solução de KMnO₄ a 0,5%.

4.2 SÍNTESE DAS MEMBRANAS MICROPOROSAS COM COMPÓSITOS DE PVC, PEG E FIBRAS VEGETAIS

As membranas microporosas com matriz de PVC foram sintetizadas com fibras vegetais (cana, coco, pequi e bucha vegetal) previamente tratadas por mercerização, acetilação,

permanganato de potássio e na ausência de tratamento químico (virgem – *in natura*) pelo método *casting*. Foram feitos compósitos com três diferentes teores de fibras (15, 30 e 45%) (m/m) em relação ao polímero de PVC. Utilizou-se 2,0 g de PVC solubilizado em 10 mL de tetrahydrofurano (THF), subsequentemente adicionaram-se as respectivas massas de fibra e manteve-se a solução em agitação magnética por 10 min. O conteúdo foi transferido para placas de Petri para cura, por secagem a temperatura ambiente, por 24h.

Para a síntese das membranas microporosas com matriz de PVC e PEG, utilizou-se 1,8 g de PVC solubilizado em 10 mL de tetrahydrofurano (THF), depois foi adicionado 2 ml de PEG solubilizado em 1 ml de acetona, com subsequente adição de 45% (m/m) de fibras vegetais (*in natura* e tratadas quimicamente) sob agitação magnética por 10 minutos. O conteúdo foi transferido para placas Petri para cura, por secagem a temperatura ambiente, por 24h.

Para fins de comparação foram sintetizadas membranas com as matrizes poliméricas PVC e PVC-PEG na ausência de fibras vegetais seguindo o mesmo procedimento experimental.

4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As fibras vegetais, precursores poliméricos e compósitos foram submetidos à análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros foram obtidos na Universidade Federal de Alfenas, no Campus de Poços de Caldas, com equipamento Cary 630 Agilent Technologies acoplado a um acessório de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de seleneto de zinco (ZnSe) empregando laser gás hélio/neon, o que permite a calibração do equipamento. Cada espectro foi obtido pelo desempenho de 1798 pontos entre 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} .

4.3.2 Análises térmicas (TG/DTG/DSC)

A caracterização por análises térmicas (TG/DTG/DSC) das membranas microporosas com compósitos de PVC, PEG e fibras vegetais, bem como dos materiais precursores (fibras naturais e membrana de PVC e PVC-PEG) foram realizadas em um equipamento NETZSCH STA 449F3. Utilizou-se amostras com massas entre 5,0-6,0 mg em cadinho de platina, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min, na faixa de temperatura entre 30°C–1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Alfenas, no Campus de Poços de Caldas.

4.3.3 Microscopia de varredura eletrônica e energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

Os precursores dos compósitos (fibras vegetais e matrizes poliméricas) e membranas microporosas de PVC, PEG e fibras foram analisadas por microscopia de varredura eletrônica e energia dispersiva de raios X (MEV/EDS). Para o recobrimento metálico foi utilizado equipamento SputterCoater (marca Emitech, modelo K450), com espessura da camada de ouro estimada em 200Å. Para obtenção das micrografias e/ou microanálise elementar, foi utilizado equipamento, microscópio eletrônico de varredura (modelo Leo 440i) com detector de energia dispersiva de raios X (modelo 6070) da marca MEV/EDS: LEO ElectronMicroscopy.

As condições para as micrografias foram: tensão de aceleração de 15 kV e corrente do feixe igual a 50 pA e nos espectros de raio X utilizou-se tensão de aceleração igual a 20 kV e corrente do feixe igual a 600 pA. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

4.3.4 Difração de Raio X (DRX)

Nas análises de DRX foram utilizados o pó das fibras tratadas e *in natura* em um difratômetro para pós da marca Rigaku, modelo ULTIMA IV, geometria $\theta - 2\theta$, pertencente ao laboratório da UNIFAL-MG e os respectivos acessórios de preparação de amostras para análise. As amostras foram obtidas utilizando radiação de raios X linha $k\alpha$ do cobre ($\lambda=1,5406$ Angstroms), corrente de 30 mA e tensão de 40 Kv. Empregou-se uma variação angular de 5 a 75 θ , passo de 0,02 θ e tempo de varredura de 1 θ .min⁻¹.

Para o cálculo do índice de cristalinidade utilizou-se o método de altura de pico, desenvolvido por Segal e colaboradores (1959). Trata-se de um estudo empírico e o método mais comum de determinar o grau decristalinidade. Segundo Terinte et al. (2011), esse método foi amplamente utilizado para o estudo da cristalinidade de celulose. Nesta abordagem, o índice de cristalinidade (%) é calculado a partir da intensidade do pico cristalino e a intensidade total após a subtração do sinal de fundo (não cristalino) conforme a equação (4):

$$I_c (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (4)$$

: em que, I_c representa o índice de cristalinidade; I_{002} corresponde a intensidade máxima do pico correspondente ao plano em 2θ entre 22-24 graus; I_{am} representa a intensidade de difração do material não cristalino, que é tomada no vale entre os picos, por volta de 18 graus em 2θ .

4.3.5 Dureza

Os ensaios mecânicos de dureza Shore das membranas microporosas de PVC, PEG e fibras foram realizados na Faculdade Pitágoras (Poços de Caldas/MG) utilizando equipamento Shore D type GS 702 (Teclock Durometer) em uma faixa de ensaio compreendida entre 0-100 Shore com tolerância de $\pm 1\%$. As medidas foram feitas em triplicatas e tiradas de diferentes pontos das membranas poliméricas, estando o equipamento de acordo com as normas DIN 53505 e ASTM D2240/75.

4.4 ESTUDOS DE PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS MICROPOROSAS COM COMPÓSITOS DE PVC, PEG E FIBRAS VEGETAIS

4.4.1 Ensaio de Intumescimento

Amostras representativas das membranas microporosas com compósitos de PVC, PEG e fibras vegetais foram pesadas (M_i) em uma balança de precisão ($\pm 0,1$ mg) e imersas em água destilada, em temperatura ambiente. Em intervalos de tempo pré-determinados, as amostras foram retiradas do líquido, e novamente pesadas (M_f) em uma balança analítica. Este procedimento foi realizado durante 32 h. Ao final do ensaio foi obtido o perfil com os valores de sorção (%) em função do tempo (h), utilizando-se a equação (5):

$$\text{Sorção (\%)} = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad (5)$$

: em que m_f e m_i correspondem às massas finais e iniciais, respectivamente.

4.4.2 Adsorção do corante rodamina B

As amostras das membranas microporosas com compósitos de PVC, PEG e fibras vegetais foram coletadas, pesadas e adicionadas em tubos falcon, de 15 ml, em seguida transferiu-se 6 ml da solução de rodamina B com concentrações entre 10 mg/L – 50mg/L para os respectivos tubos. As soluções foram submetidas à varredura espectral na região de 200nm a 800nm no espectrofotômetro UV-Vis de marca Agilent Technologies e modelo Cary 60, monitorando especificamente o comprimento de onda de 554nm, sendo este o comprimento de

absorção máxima da rodamina B. A quantidade de corante removida da solução foi determinada se utilizado a equação (6).

$$\text{Remoção(\%)} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (6)$$

: em que, C_i e C_f correspondem às concentrações de corante inicial e final, respectivamente.

4.4.3 Microfiltração para remoção do corante rodamina B

O módulo de filtração (FIGURA 11) é composto de uma seringa de 20 mL, um compartimento cilíndrico de aço inoxidável no qual a membrana é inserida e possui uma área útil filtrante de $1,30 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ e o recipiente coletor do filtrado. A alimentação é realizada em fluxo contínuo e é acionada pela pressão manual do êmbolo da seringa. O líquido que atravessa a membrana é chamado de permeado ou filtrado.



Figura 11- Módulo de filtração.
Fonte: Do Autor.

Foram realizados 5 ciclos de filtração, sendo cada ciclo composto por 20 filtrações da solução de corante com concentração de 10 mg/L de rodamina B. Após cada ciclo, o permeado foi submetido à varredura espectral na região de 200nm a 800nmno espectrofotômetro UV-Vis de marca Agilent Technologies e modelo Cary 60, foi monitorado especificamente o comprimento de onda de 554nm, sendo este o comprimento de absorção máxima da rodamina B para avaliar a quantidade de corante removido através dos processos de microfiltração determinada utilizando-se a equação (7).

$$Remoção(\%) = \left(\frac{C_i - C_p}{C_i} \right) \times 100 \quad (7)$$

: em que, C_i e C_p correspondem às concentrações de corante no seio da alimentação e no permeado, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DAS MEMBRANAS MICROPOROSAS COM COMPÓSITOS DE PVC, PEG E FIBRAS VEGETAIS

As membranas microporosas foram preparadas utilizando a matriz polimérica de PVC e PVC-PEG reforçada com fibras naturais de cana-de-açúcar, bucha vegetal, pequi e coco, na presença e ausência de tratamentos químicos de alcalinização ou mercerização, acetilação ou via permanganato de potássio. Foram feitas membranas com três diferentes teores de fibras (15, 30 e 45%) (m/m) em relação ao polímero de PVC, sendo que a proporção de 45% (m/m) de fibras apresentou maior homogeneidade (FIGURA 12), dispersão e coesão na membrana polimérica e por este motivo foi escolhida para os ensaios de caracterização e permeabilidade.

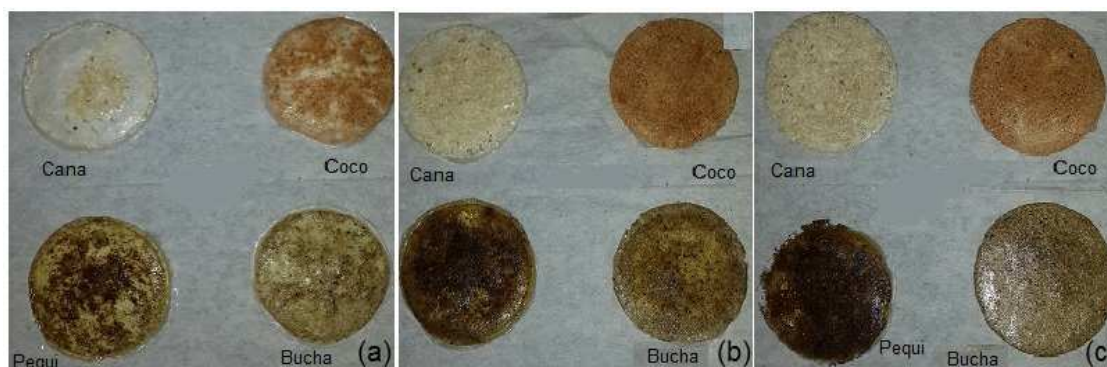


Figura 12 - Membranas poliméricas reforçadas com diferentes teores de fibras; 15% (a) 30% (b) 45% (c).
Fonte: Do autor.

Os tratamentos químicos foram realizados visando a melhoria das propriedades de interface matriz polimérica e fibras: (i) A mercerização ou alcalinização promove a solubilização de hemicelulose e de lignina, além de alterar a cristalinidade da celulose. Esse tratamento visa aumentar a rugosidade da superfície da fibra e melhorar a aderência mecânica; (ii) A acetilação baseia-se na modificação química das fibras, por meio do emprego de anidrido acético, cuja função é compor a reação de substituição das hidroxilas, localizadas nas paredes celulares das fibras, pelo grupamento acetila. Tal grupo possui caráter apolar e altera a atração da fibra pela água, tornando-a hidrofóbica; (iii) O permanganato de potássio também reage com

os grupos hidroxilas da celulose formando grupos celulose–manganato. Esse tratamento melhora a adesão com a matriz, reduzindo a natureza hidrofílica da fibra. A Figura 13 apresenta as equações dos tratamentos:

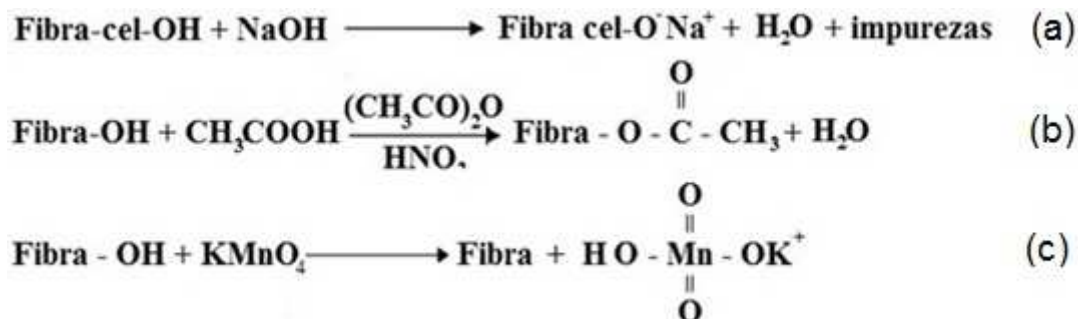


Figura 13 - Equações dos tratamentos utilizados nas fibras vegetais. (a) Alcalinização ou mercerização; (b) Acetilação; (c) Tratamento por permanganato.

Fonte: Do autor.

As fibras e membranas microporosas de PVC e PVC-PEG foram caracterizadas através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), métodos térmicos de análises (TG/DTG/DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raio X (DRX) (apenas nas fibras) e dureza (apenas para os compósitos). Alguns ensaios de caracterização foram realizados apenas nas fibras de coco e nas membranas microporosas reforçados com coco, devido a semelhança dos resultados obtidos e do alto custo em algumas técnicas de caracterização. Esse material foi escolhido em função dos melhores resultados obtidos nos estudos de permeabilidade.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS VEGETAIS

Na caracterização das fibras foram utilizadas técnicas que possibilitaram verificar a alteração da superfície e estrutura química.

5.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Os espectros de absorção na região do infravermelho das fibras *in natura* (virgem) e submetidas a tratamentos químicos são encontrados na Figura 14, e a atribuição das principais bandas de absorção são mostradas na Tabela 2. Observa-se que devido aos diversos componentes com estruturas complexas presentes na constituição das fibras, os espectros aparecem sobrepostos, tornando-os de difícil interpretação.

A banda mais relevante em todas as fibras vegetais *in natura* ocorre na região de 3430cm^{-1} , e é referente à vibração axial das hidroxilas e um indicativo da ocorrência de interações intermoleculares de ligação de hidrogênio presente na estrutura da celulose (KHAN et al, 1996). Comparando-se as fibras que foram submetidas a tratamentos químicos, observou-se uma diminuição na intensidade desta banda, comprovando que houve alteração da estrutura da celulose, e as cadeias foram rearranjadas devido à ruptura parcial das interações intermoleculares presentes nas estruturas das fibras vegetais nos processos de alcalinização e tratamento com permanganato de potássio. No caso da reação de acetilação observou-se a reação de substituição das hidroxilas pelo grupamento acetila. Entre os tratamentos químicos analisados, verificou-se que a acetilação foi o mais eficiente para todas as fibras vegetais e o tratamento de alcalinização apresentou melhores resultados nas fibras de coco e pequi. Já o tratamento com permanganato mostrou-se ineficiente apenas com a fibra de pequi.

Observa-se, também, bandas na região de 2920 cm^{-1} e 2858 cm^{-1} que podem ser atribuídas às oscilações referentes às absorções causadas pelas deformações axiais nas ligações C-H alifáticas e aos grupos $-\text{CH}_2$ que são associados à celulose e hemicelulose (PASTORE et al, 2008). Há uma diminuição na intensidade dessas bandas nas fibras tratadas, sendo mais evidente no processo de acetilação.

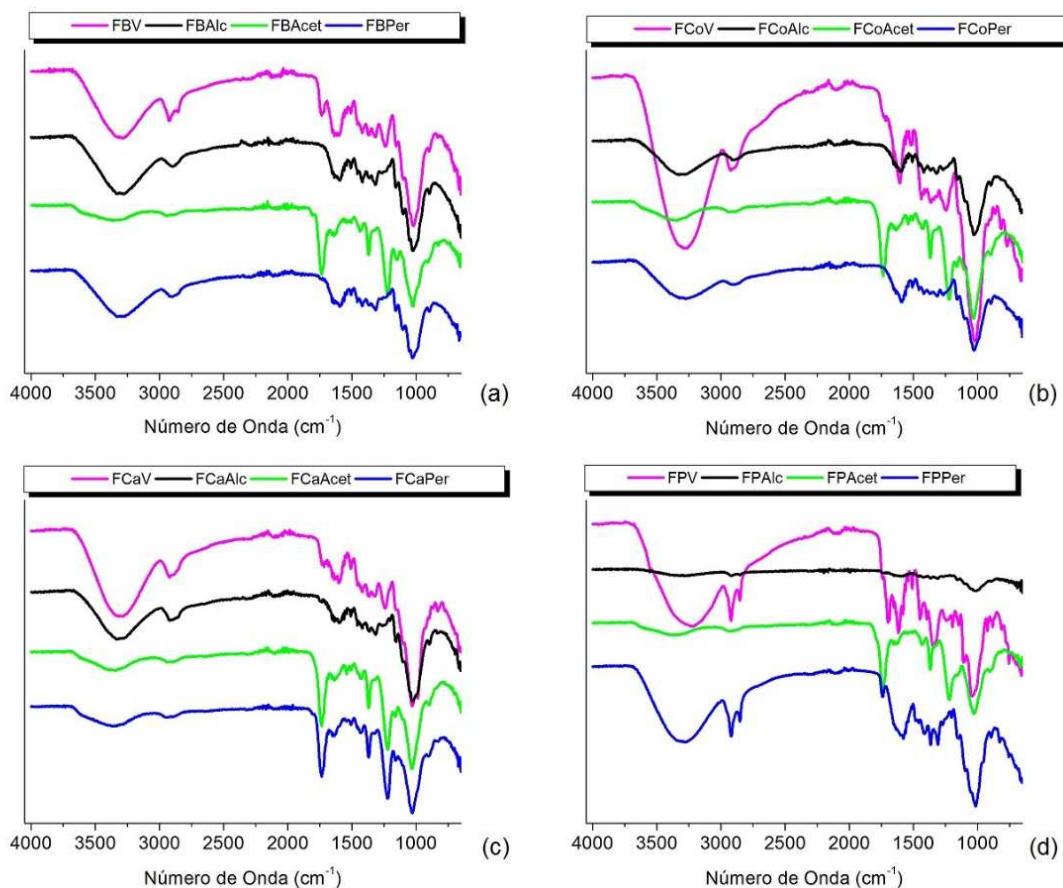


Figura 14 - Espectros de FTIR das fibras vegetais; (a) FB: fibra de bucha vegetal; (b) FCo: fibra de coco; (c) FCa: fibra de bagaço de cana; (d) FP: fibra de pequi. Os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V-*virgem*, Acet-*acetilada*, Alc-*alcalinização* e Per-*tratamento com permanganato de potássio*.

Fonte: Do autor.

O estiramento em 1736 cm^{-1} é atribuído à carbonila na ligação éster ($\text{C}=\text{O}$) presente na hemicelulose, e a banda em 1254 cm^{-1} referente ao grupo ($\text{C}-\text{O}$), relacionada à lignina. No tratamento alcalino, essas duas bandas desaparecem devido a dissolução de parte do grupo xilano presente na hemicelulose e lixiviação parcial de lignina em baixas concentrações de álcalis, resultando na ausência da banda em 1254 cm^{-1} juntamente com a redução da banda em 1436 cm^{-1} , atribuída a vibrações ($\text{C}-\text{H}$) da lignina. O estiramento em 1512 cm^{-1} referente à vibração do anel benzênico da lignina também desaparece em todos os tratamentos químicos. Por outro lado, há um aumento na intensidade da banda em 1736 cm^{-1} nos espectros de absorção das fibras acetiladas, correspondente à carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de um éster, confirmando a ocorrência da reação de acetilação das fibras, com substituição das hidroxilas. Para todos os tratamentos observou-se diminuição da banda em 1028 cm^{-1} que é característico da celulose, lignina e hemicelulose (BORSOI, 2012; KURUVILLA, 1996; PAUL, 2010).

Tabela 2 - Principais bandas encontradas nas fibras vegetais

Número de Onda (cm^{-1})	Tipo de vibração	Grupo Característico	Atribuição
3200 - 3600	Estiramento ν	O-H Hidroxila	Cel.
2850-2950	Estiramento ν	CH ₂ e CH Alcanos	Cel, Hemicel, lig
1739	Estiramento ν	C=O	Hemicel.
1656	Estiramento ν ; Deformação δ	C=O; HOH	Lig; H ₂ O Absorvida
1602-1508	Estiramento ν	C=C anel aromático	Lig.
1430	Deformação δ	-CH ₂ -Alcanos	Lig; Carb.
1376	Deformação δ ; Estiramento ν	CH; C-O (carbono primário)	Cel.;Lig.
1317	Deformação δ	CH	Cel.
1000 - 1260	Estiramento ν	C-O Álcool	Hemicel; Lig.
1028	Estiramento ν	C-O-C Éter	Cel; Lig
966 - 849	Estiramento ν	C-C Alcano	Cel

Cel.: Celulose; Lig.: Lignina; Hemicel.: Hemicelulose; Carb.: Carboidratos.

Fonte: Do autor

5.2.2 Análises térmicas (TG, DTG, DSC)

A verificação da estabilidade térmica de materiais oriundos da natureza e suas condições de processamento são de suma importância. Caso haja degradação acentuada durante o processamento, as propriedades do material ficarão comprometidas, tornando inviável a aplicação do produto (FUNG, 2003).

A Figura 15 apresenta as curvas termogravimétricas (TG) das fibras vegetais (bucha vegetal, coco, cana e pequi) *in natura* e na Figura 15 b são apresentadas as curvas termogravimétricas das fibras de coco que foram submetidas a tratamentos químicos comparando-se com a fibra de coco *in natura*. Observa-se que as fibras de coco tratadas

quimicamente apresentam menor perda de massa ao longo do primeiro evento, sendo a que perde menor massa a fibra acetilada, perdendo apenas 2% de massa no primeiro evento, enquanto a FCoV perde 9% de sua massa nesta primeira faixa de degradação. Resultados similares são observados com as outras fibras virgens (FIGURA 15 a).

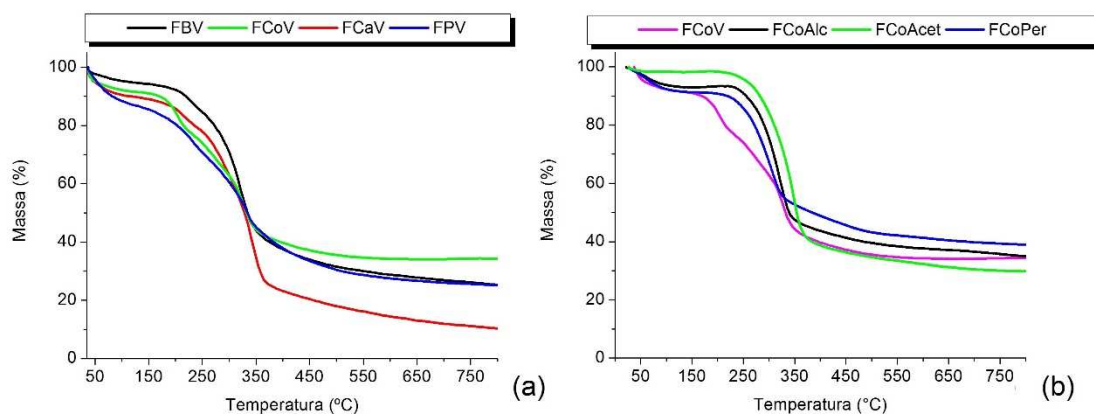


Figura 15 - Curvas de TG das fibras vegetais *in natura* (virgem) e fibras de coco tratadas. (a) FB: fibra de bucha; FCo: fibra de coco; FCa: fibra de bagaço de cana; FP: fibra de pequi. (b) FCoV: fibra de coco virgem; FCoAlc: fibra de coco alcalinizada; FCoAcet: fibra de coco acetilada; FCoPer: fibra de coco tratada por permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

As Figuras 16 e 17 apresentam as curvas termogravimétricas derivadas (DTG) e calorimétricas (DSC) realizadas com as fibras *in natura* e tratadas quimicamente, respectivamente. Na primeira faixa de degradação (40-130 °C) (FIGURA 16), observa-se um pico endotérmico referente à perda de água presente na superfície das fibras devido ao seu caráter hidrofílico (SILVA, 2016). Entretanto, para a fibra acetilada (FCoAcet) (FIGURA 17 c), não foi observado perda de água significativa nas curvas de DTG e DSC, evidenciando que o tratamento foi eficaz na substituição do grupo hidroxila pelo grupo acetila, removendo os sítios polares responsáveis pela alta umidade da fibra.

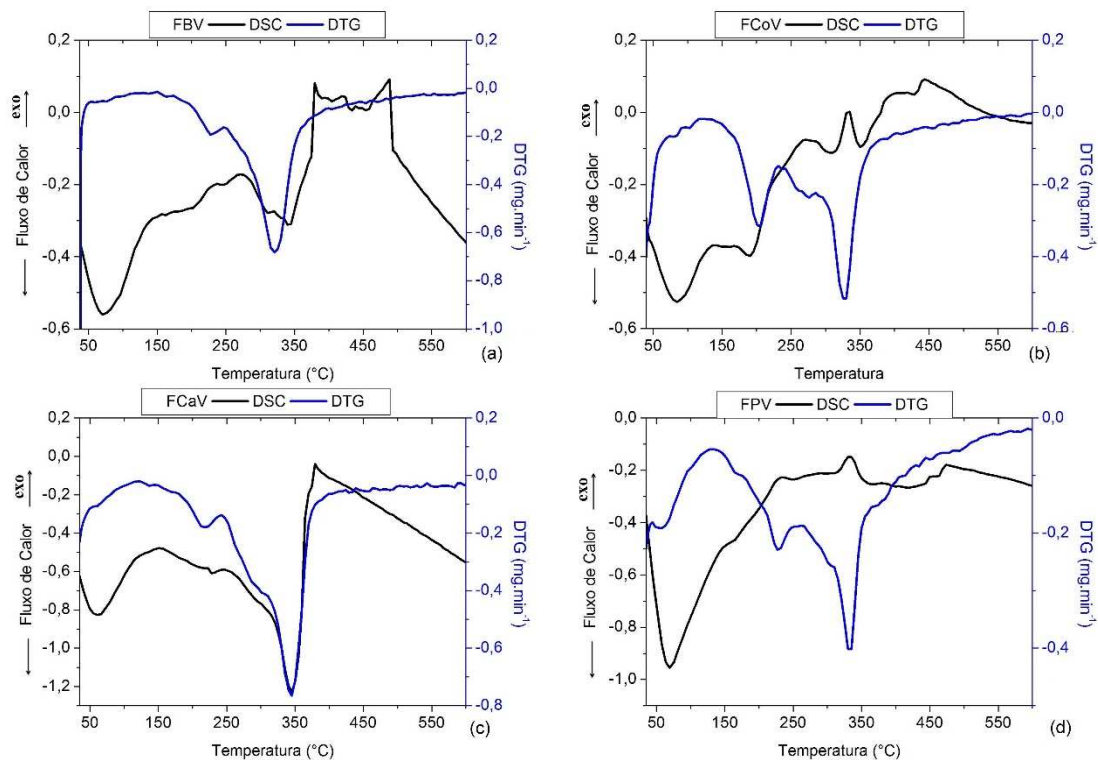


Figura 16 - Curvas de DTG e DSC das fibras vegetais *in natura* (virgem); (a) FBV: fibra de bucha virgem; (b) FCoV: fibra de coco virgem; (c) FCaV: fibra de bagaço de cana virgem; (d) FPV: fibra de pequi virgem.

Fonte: Do autor.

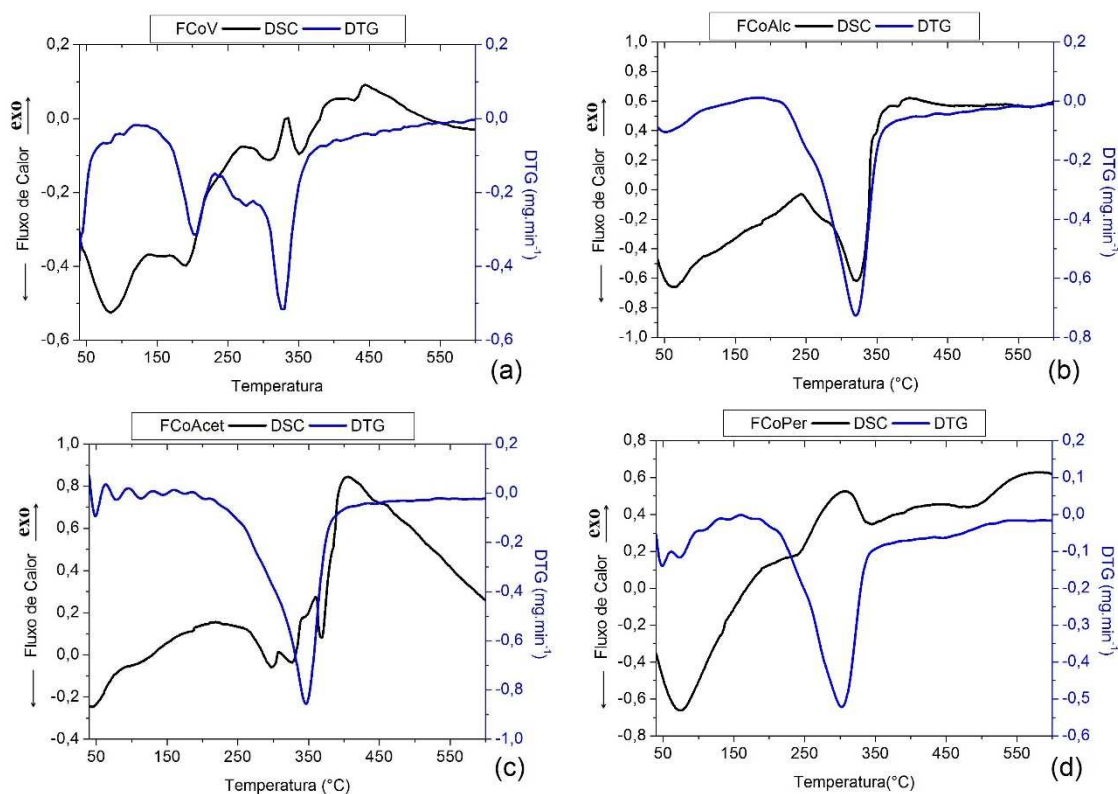


Figura 17 - Curvas de DTG e DSC da fibra de coco *in natura* e tratadas quimicamente; (a) FCoV: fibra de coco virgem; (b) FCoAlc: fibra de coco alcalinizada; (c) FCoAcet: fibra de coco acetilada; (d) FCoPer: fibra de coco tratada por permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

No segundo evento térmico (200-390°C) (FIGURA 16) tem-se uma perda de massa atribuída à degradação da hemicelulose e celulose. Essas degradações ocorrem em sequência, sendo a celulose o constituinte predominante nas fibras vegetais, justificando assim a grande perda de massa. As perdas nesta faixa de temperatura foram de 48-63% para as fibras vegetais *in natura*. Para as fibras de coco que passaram por tratamentos (FIGURA 17), observou-se redução na perda de massa (44-56% nas fibras tratadas *versus* 63% na fibra de coco virgem), indicando que os tratamentos removeram parcialmente o constituinte hemicelulose.

Nas curvas de DTG/DSC das fibras vegetais *in natura* (FIGURA 16) é possível observar um ombro na faixa de 200-260 °C devido à decomposição da hemicelulose. Esse evento é caracterizado por um fluxo de calor exotérmico, observado em todas as fibras vegetais *in natura* (FIGURA 16). Em relação às fibras submetidas à tratamentos químicos, esse ombro nas curvas de DTG não é tão pronunciado nas fibras tratadas (FIGURA 17), devido à remoção parcial da hemicelulose (PAULA, 2011). Nas curvas de DSC, observa-se que a fibra alcalinizada (FIGURA 17b) apresenta uma exoterma entre 196°C e 264°C, e na fibra acetilada (FIGURA

17c) verifica-se um pico endotérmico antes do pico exotérmico da hemicelulose; o pico endotérmico pode estar relacionado à fusão do acetato de glicose (CARVALHO et al., 2013; CRUZ et. al., 2011).

No intervalo de temperatura 235-382°C, observa-se nas curvas de DSC um pico endotérmico referente à degradação da celulose para todas as fibras vegetais tratadas e não tratadas quimicamente. Martin (2009) observou uma endoterma nessa mesma faixa e atribuiu como consequência da desidratação e da despolimerização da celulose da fibra, levando à formação de produtos voláteis.

Outra constituinte de fibras lignocelulósicas é a lignina que apresenta faixa de degradação muito ampla, tendo início em aproximadamente 358°C (ALVAREZ; VÁZQUEZ, 2006), caracterizando o terceiro evento térmico. Essa degradação é um processo complexo, principalmente por envolver muitos componentes com diferentes vias de decomposição, o que também pode incluir consecutivas reações. Um dos motivos da lignina ter uma faixa tão ampla de degradação deve-se a diferentes estabilidades térmicas dos vários grupos funcionais de oxigênio presentes em sua estrutura, fazendo com que suas cisões ocorram em diferentes temperaturas (LIU, 2016; BHAT, 2011). As perdas nesse evento foram de 6-14% para todas as fibras vegetais, *in natura* e tratadas quimicamente.

Na Tabela 3 se encontra sumarizado os intervalos de temperatura, as temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG (dm), bem como a porcentagem de perda de massa e massa do resíduo final após análises térmicas. Os valores de intervalos de temperatura e as temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva de DTG (dm), podem não ter valores em alguns casos mesmo havendo perda de massa, isso se dá pelo fato da variação da massa ser muito pequena em uma longa faixa de temperatura ou tempo, sendo assim os valores da curva da DTG tendem a ser zero.

Tabela 3 - Resultados das curvas TG/DTG das fibras vegetais *in natura* e tratadas quimicamente

Material	ΔT (°C)	dm (°C)	Massa (%)	Resíduo (%)
FBV	-	-	6	28
	176-240	229	52	
	247-374	319	14	
FCaV	-	-	11	14
	178-241	218	63	
	241-382	342	12	
FPV	-	-	13	27
	137-228	228	48	
	235-377	326	12	
FCoV	-	-	9	34
	132-228	202	49	
	235-377	326	6	
FCoAlc	23-101	55	7	37
	225-355	298	44	
	-	-	12	
FCoAcet	-	-	2	32
	223-403	342	56	
	-	-	10	
FCoPer	41-87	49/73	9	38
	188-343	302	38	
	-	-	15	

ΔT : intervalo de temperatura, dm (C): temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG (dm); FBV: fibra de bucha virgem; FCoV: fibra de coco virgem; FCaV: fibra de bagaço de cana virgem; FPV: fibra de pequi virgem; FCoAlc: fibra de coco alcalinizada; FCoAcet: fibra de coco acetilada; FCoPer: fibra de coco tratada por permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem por objetivo caracterizar as fibras *in natura* e tratadas quimicamente, quanto à morfologia e ao aspecto superficial, avaliando também o efeito dos tratamentos químicos sobre a superfície das mesmas. As micrografias da superfície das fibras *in natura* e tratadas quimicamente podem ser observadas na Figura 18.

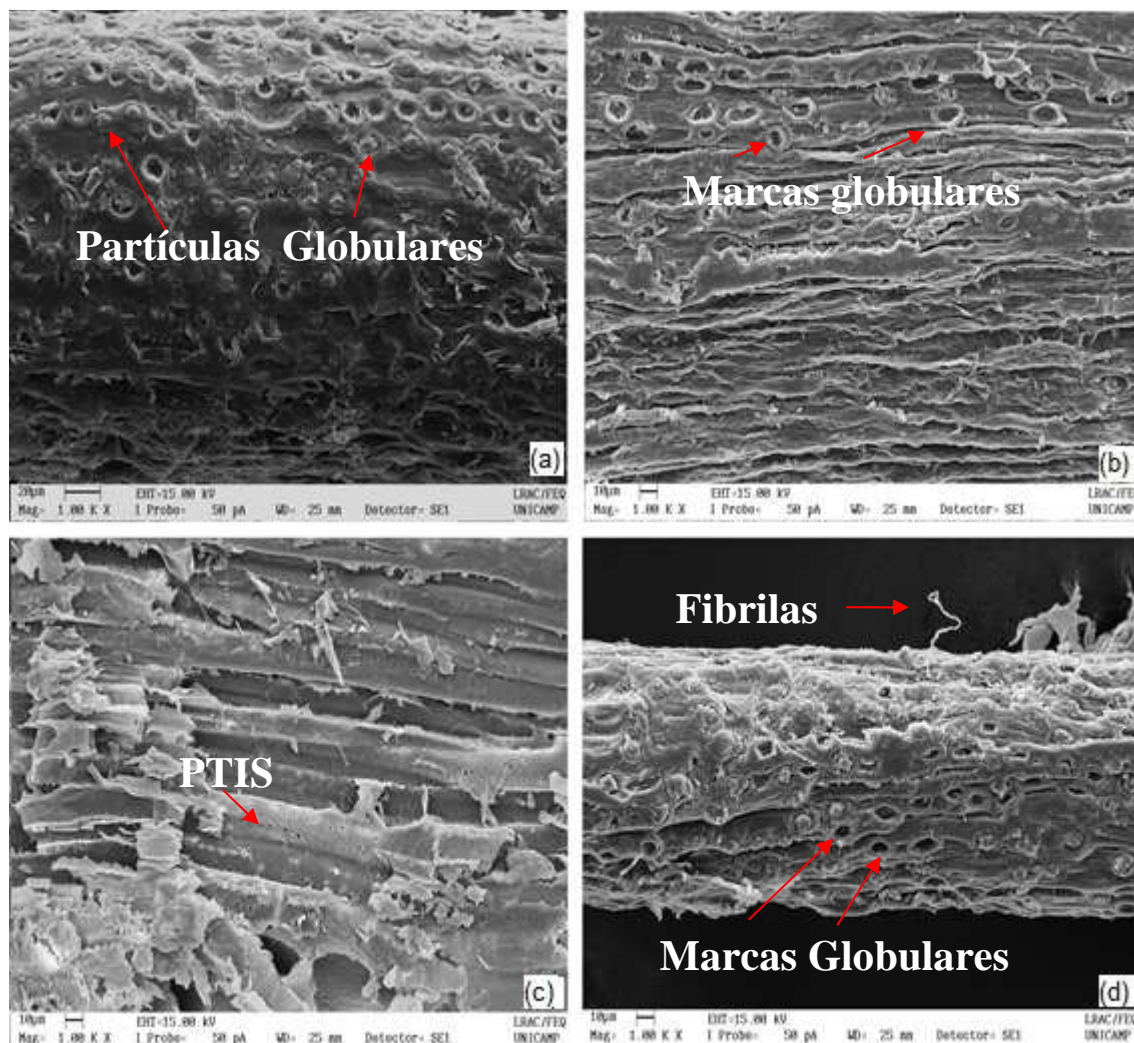


Figura 18 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície das fibras de coco. (a) fibra virgem; (b) fibra alcalinizada; (c) fibra acetilada; (d) fibra tratada por permanganato de potássio. Imagens obtidas a partir de ampliação de 1000x.

Fonte: Do autor.

A fibra de coco *in natura* apresenta uma superfície com pequenas irregularidades cujas camadas de cutículas apresentam partículas globulares que são saliências ou protrusões que fazem parte da estrutura da fibra e são formadas basicamente por sílica (FIGURA 18 a). O tratamento químico das fibras de coco resultou no processo de fibrilação e ruptura da microfibrilas devido aos espaços vazios deixados pela remoção da lignina, ou seja, as camadas superficiais de fibrilas foram removidas parcialmente e as microfibrilas começaram a se separar individualmente, deixando-as mais rugosas, (FIGURA 19). Outros estudos apresentaram micrografias semelhantes de fibras vegetais tratadas quimicamente, como o de Silva et al. (2015) que avaliaram o comportamento da fibra de coco em soluções aquosas alcalinas em

função do tempo, e Miranda et al. (2014) que caracterizaram o bagaço da fibra de piaçava com tratamentos alcalino, ácido, térmico e agente de acoplamento.

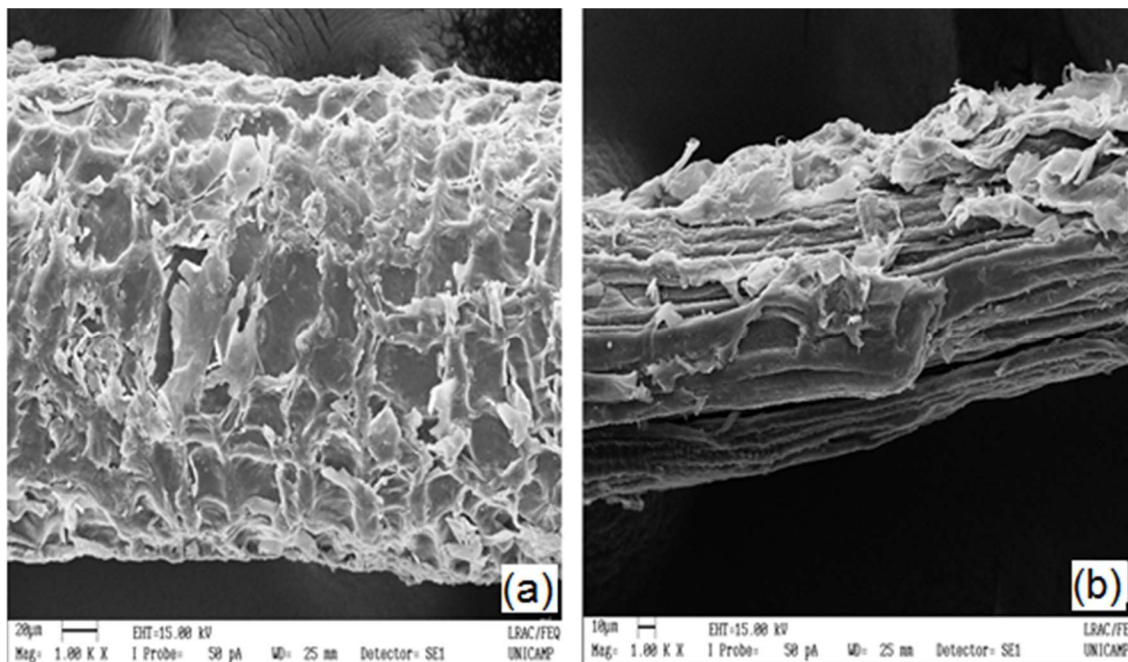


Figura 19 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície das fibras de coco. (a) virgem; (b) alcalinizada. Imagens obtidas a partir de ampliação de 1000x.

Fonte: Do autor.

Ao se comparar as superfícies das fibras após os diferentes tratamentos químicos, observa-se um maior grau de fibrilação na superfície das fibras alcalinas. Isso porque a extração de hemiceluloses e lignina por soluções alcalinas provocam modificações na composição química das fibras e, como consequência, a fibra aparenta ter várias camadas com maior número de reentrâncias e maior rugosidade. Considerando que a lignina atua como um ligante entre as fibrilas, ao ser retirada, provocou o processo de fibrilação.

A eficiência nos tratamentos químicos pode ser confirmada por meio da remoção de grande parte das partículas globulares. Com essa remoção, verifica-se a presença de marcas globulares que são cavidades na superfície das fibras, (FIGURA 18 b). Segundo Benini (2011), essas marcas também aumentam a rugosidade das fibras promovendo uma melhor adesão entre matriz/reforço.

Pode-se observar pequenos furos ao longo da parede celular da fibra denominados “*ptis*”, que são responsáveis pelo transporte de água e nutrientes da raiz até as folhas, para manutenção das células e crescimento do vegetal. Os “*ptis*” são facilmente observados na

micrografia da fibra acetilada, (FIGURA 18 c), e ajudam na ancoragem mecânica da fibra com a matriz. Geralmente permanecem cobertos pela camada superficial das fibras, que são retiradas através de tratamentos (MULINARI, 2010).

Brandão (2015) e Paula (2011) também encontraram a presença de “*ptis*” em fibras de bagaço de cana tratada quimicamente para utilização como reforço em compósitos poliméricos. Leão (2012) quando estudou o tratamento superficial da fibra de coco para aplicação em compósitos de polipropileno, observou a presença de poros ou orifícios em toda superfície da fibra de coco.

Pode-se concluir que, os tratamentos químicos promoveram uma desagregação das fibras em microfibrilas, deixando as fibrilas mais expostas. As fibras tratadas também apresentaram a superfície de fibras mais internas, com a presença de “*ptis*” e vasos de xilemas, que tornam a fibra mais rugosa. Além disso, as micrografias mostram a presença de orifícios (FIGURA 18 b e 18 d) antes ocupados com partículas globulares, indicando um aumento da área superficial efetiva para o contato com a matriz polimérica, evidenciando que os tratamentos realizados na superfície das mesmas foram eficazes na modificação morfológica.

5.2.4 Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS)

Os resultados obtidos nas análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) podem ser observados na Figura 20 para as amostras de fibras de coco *in natura* e tratadas quimicamente. Na ausência de tratamento, é possível observar a presença de carbono, oxigênio, cloro, magnésio, potássio, cálcio e sílica (FIGURA 20 a), sendo o carbono e o oxigênio presentes pelos componentes estruturais, como celulose, hemicelulose e lignina, e os demais elementos representam os componentes não-estruturais, herança da água presente no interior do fruto, que é rica em nutrientes e sais minerais (VIGLIAR et al., 2006). Os picos de ouro resultam do recobrimento realizado na superfície da fibra e no processo de preparo da amostra para o ensaio de MEV/EDS.

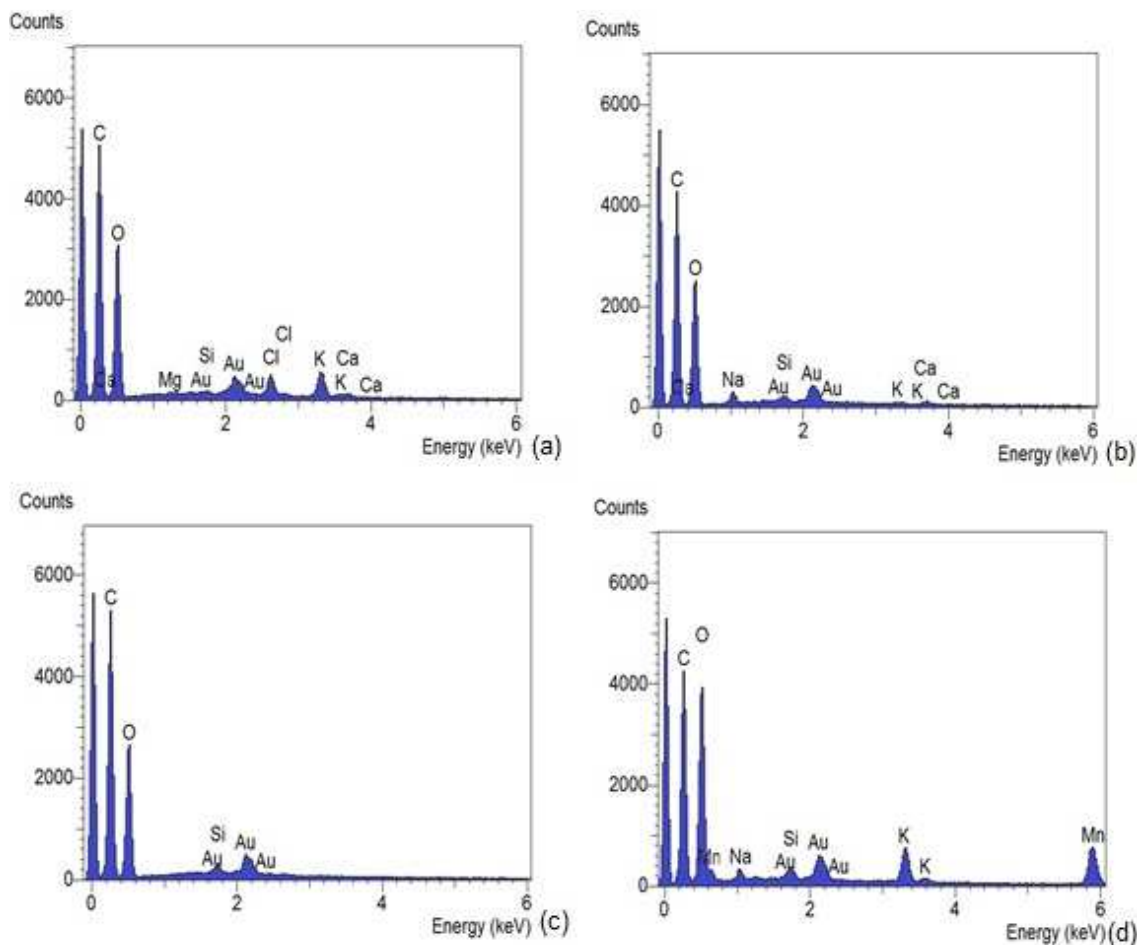


Figura 20 - Espectros de EDS da superfície das fibras de coco; (a) virgem (*in natura*); (b) alcalinizada; (c) acetilada; (d) tratada por permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

A Figura 20 c apresenta o espectro de EDS da fibra acetilada, nela observa-se a presença de apenas três elementos: carbono, oxigênio e sílica, indicando que o tratamento de acetilação das fibras é eficiente em eliminar impurezas das fibras. A presença de sílica é devido às partículas globulares que são saliências ou protusões que fazem parte da estrutura da fibra e não são removidas nesse tratamento. As porcentagens de carbono e oxigênio não variaram muito em relação a fibra *in natura*.

Nos tratamentos alcalinos e com permanganato de potássio, observou-se a presença dos elementos provenientes dos tratamentos (Figura 20b e 20d). No EDS da fibra alcalinizada (Figura 20b), observa-se a presença de sódio confirmando a interação entre os íons sódio e as moléculas de celulose. Na fibra tratada por permanganato de potássio, é possível notar no EDS a presença de sódio, devido ao pré-tratamento alcalino, e do manganês que reage com os grupos hidroxilas da celulose formando grupos celulose–manganato (Figura 20d). Observou-se que

ambos os tratamentos reduziram o teor de carbono em relação à fibra *in natura*, indicando que a alcalinização remove parcialmente componentes estruturais de hemicelulose e lignina.

5.2.5 Difração de Raios X (DRX)

Os perfis de difração de raios X das fibras *in natura* e modificadas quimicamente são apresentados na Figura 21. A análise de DRX foi realizada com a finalidade de avaliar se os tratamentos químicos realizados nas fibras alteraram a cristalinidade das mesmas, visando uma melhor compatibilidade das membranas microporosas matriz polimérica e fibra vegetal.

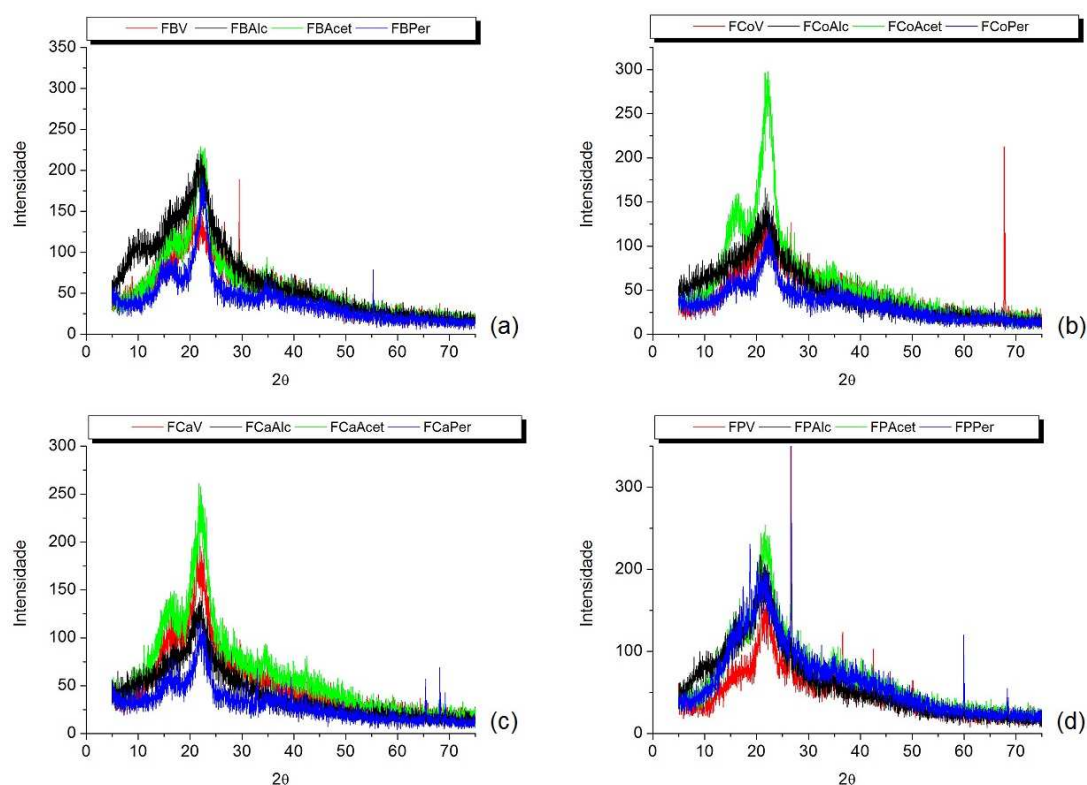


Figura 21 - Difratoograma de raios X das fibras vegetais; (a) FB: fibra de bucha vegetal; (b) FCo: fibra de coco; (c) FCa: fibra de bagaço de cana; (d) FP: fibra de pequi. Os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilação, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

Na Figura 21, observa-se a presença de picos de difração semelhantes em 22° (plano 002) e em 16° (plano 101) para todas as fibras vegetais, esses picos demonstram os planos cristalinos característicos dos materiais lignocelulósicos e referem-se à parte cristalina presente na celulose, (plano 002), e à parte amorfa presente na hemicelulose e lignina, (plano 101). O índice de cristalinidade das fibras foi calculado conforme o método de Segal et al. (1959). A Tabela 4 demonstra os valores encontrados para o índice de cristalinidade das fibras vegetais.

Tabela 4 - Índice de cristalinidade das fibras vegetais

Índice de Cristalinidade (Ic) %

Fibras Vegetais	Tratamento Químico			
	<i>In natura</i>	Alcalinização	Acetilação	Permanganato de potássio
Bucha Vegetal	38,88%	51,81%	61,13%	72,10%
Bagaço de Cana	56,12%	61,23%	63,11%	70,43%
Coco	54,88 %	57,83 %	68,58%	69,69%
Pequi	58,64 %	49,08%	57,64%	43,33%

Fonte: Do autor

Houve um aumento no índice de cristalinidade em grande parte das fibras tratadas em relação às fibras *in natura* de até 33%, sendo que os melhores tratamentos foram de acetilação e com permanganato de potássio. As fibras de pequi apresentaram diminuição do índice de cristalinidade para todos os tratamentos e a alcalinização se mostrou pouco eficiente para todas as fibras, exceto fibra de coco. Siqueira (2008) observou decréscimos no índice de cristalinidade em fibras de coco tratadas e justificou afirmando que os tratamentos modificaram apenas os grupos hidroxila da superfície, preservando assim a estrutura interna das fibras.

De modo geral, os tratamentos de acetilação e com permanganato de potássio foram eficientes em remover a fase amorfa, (hemicelulose e lignina), presentes nas fibras e aumentando os domínios cristalinos, o que pode favorecer uma melhor compatibilidade entre as fibras e a matriz polimérica. Isso ocorre devido ao aumento no grau de empacotamento das cadeias de celulose pelo inchaço das fibras, proporcionado pelo tratamento (BRANDÃO, 2015; BEDIN, 2014 e MIRANDA, 2014).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS MICROPOROSAS DE PVC, PEG E FIBRAS VEGETAIS

Na caracterização das membranas foram utilizadas técnicas que possibilitaram verificar a alteração da sua superfície e estrutura química.

5.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho das membranas microporosas com matrizes poliméricas de PVC e fibras vegetais *in natura* e tratadas quimicamente são encontrados na Figura 22 e a atribuição das principais bandas de absorção são mostradas na Tabela 5. Na Figura 22, observa-se a comparação entre a membrana de PVC (MPVC) e as demais membranas microporosas constituídas de PVC e fibras vegetais. As membranas apresentam vibrações características da matriz polimérica de PVC e dos principais constituintes das fibras (celulose, hemicelulose e lignina). Assim como as fibras vegetais, as membranas microporosas preparadas com fibras *in natura* apresentam uma banda na região de 3430 cm^{-1} atribuída à vibração axial das ligações (O-H) presentes na estrutura da celulose. Entretanto, nas membranas com reforço de fibras tratadas quimicamente ocorrem a diminuição dessa banda e também de outras bandas relacionadas à lignina e hemicelulose, confirmando assim que membranas sintetizadas com fibras vegetais tratadas tornam os materiais menos higroscópicos e aumentam a interação entre a fibra e o polímero, resultando em melhores propriedades mecânicas.

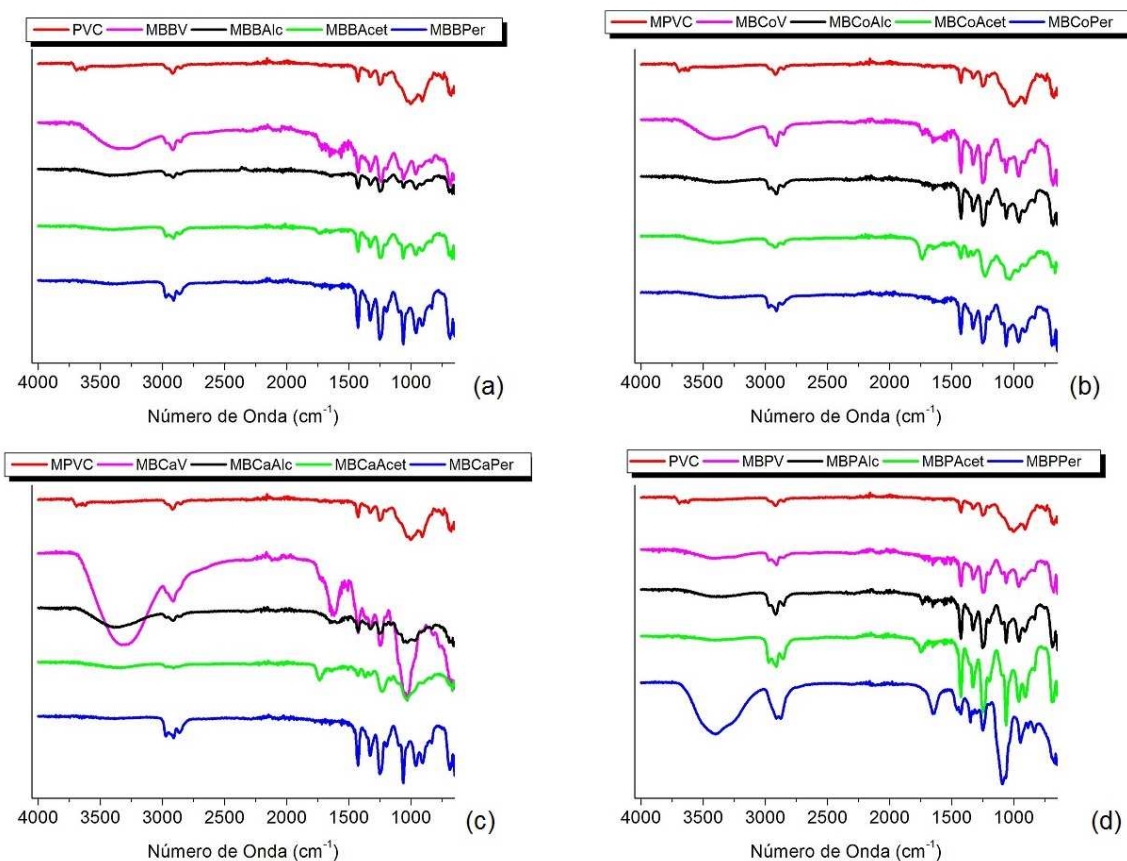


Figura 22 - Espectros de FTIR das membranas de PVC com reforço de fibras vegetais: (a) MBB: membrana de bucha vegetal; (b) MBCo: membrana de coco; (c) MBCa: membrana de cana; (d) MBP: membrana de pequi. Os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilação, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

As bandas entre 2920 e 2853 cm^{-1} são referentes à banda do CH alifático proveniente dos grupos metila (CH₃) e metileno (CH₂), presentes nas estruturas do PVC, celulose e hemicelulose (TURHAN et al., 2010).

As bandas em 1327 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} correspondem às ligações CH em CH-Cl (TURHAN et al., 2010). É importante ressaltar que existe uma banda em 1246 cm^{-1} sobreposta que pode ser interpretada como ligações C-O pertencente à lignina. (CARVALHO, 2011). Na região entre $650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ observa-se vibrações de estiramento das ligações C-Cl característico do polímero PVC.

A Figura 23 apresenta os espectros de infravermelho das membranas microporosas com matriz de PVC-PEG, reforçadas com as fibras tratadas e não tratadas quimicamente. Nos espectros de FTIR desses compósitos, observa-se uma banda próxima a 3400 cm^{-1} , referente a

hidroxilas (O-H), caracterizada tanto pela presença dessas ligações na estrutura do PEG (SHAMELI et al., 2012), como também nas estruturas da celulose presente nas fibras.

Pode-se observar ainda, bandas características de ambos os polímeros PVC e PEG atribuídas ao estiramento (2893 cm^{-1}) e deformação (1474 cm^{-1}) do CH alifático. E bandas típicas de PEG dos grupos funcionais álcool (C-O, 1287 cm^{-1}) e alceno (C=C, 966 cm^{-1} e 849 cm^{-1}) e do PVC em 690 cm^{-1} referente ao cloroalceno (C-Cl), sumarizadas na Tabela 5.

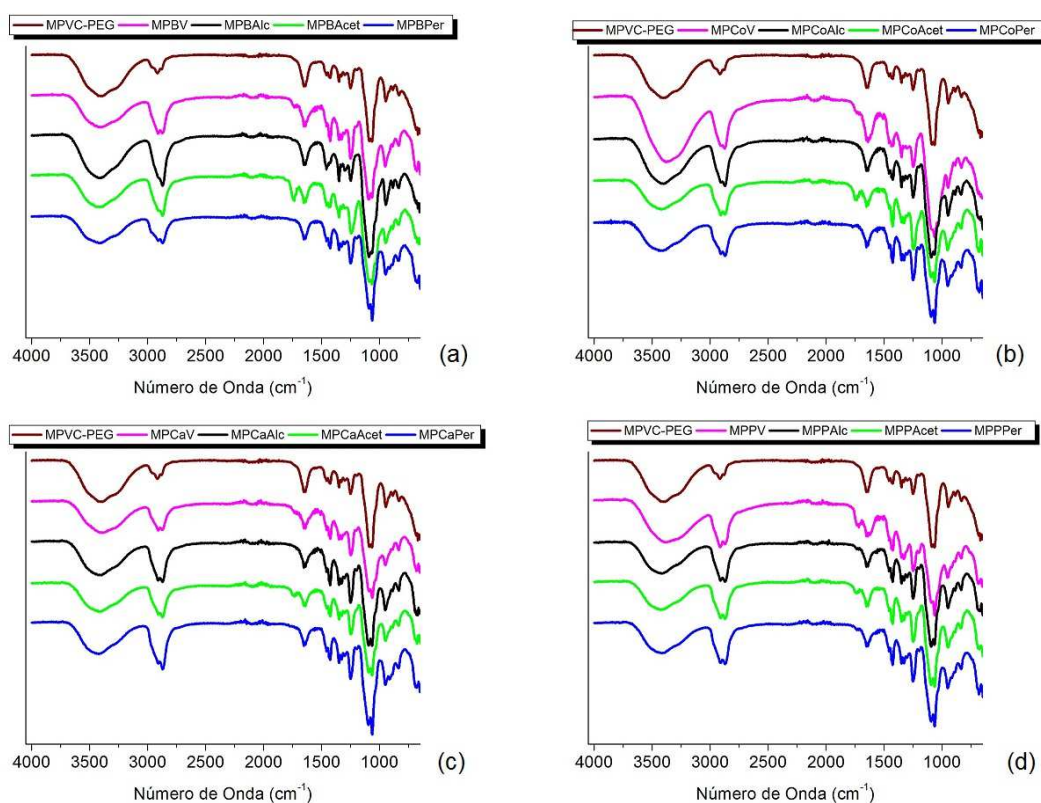


Figura 23 - Espectros de FTIR das membranas de PVC e PEG; (a) PVC-PEG reforçado com fibras de bucha (MPB); (b) PVC-PEG reforçado com fibras de coco (MPCo); (c) PVC-PEG reforçado com fibras de cana (MPCa); (d) PVC-PEG reforçado com fibras de pequi (MPP). Os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem Acet- acetilação, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

A verificação da eficácia dos tratamentos pode ser observada analisando a banda de 1745 cm^{-1} , referente ao grupo C=O da carbonila do éster presente na hemicelulose nas fibras *in natura*. O aumento de sua intensidade é um indicativo da eficácia do tratamento de acetilação das fibras e a sua ausência nas membranas contendo fibras submetidas aos processos de alcalinização e permanganato de potássio se refere à dissolução da hemicelulose durante o tratamento químico.

Tabela 5 - Principais bandas encontradas nas membranas microporosas com matriz de PVC e PVC-PEG com fibras vegetais

Número de Onda (cm⁻¹)	Tipo de vibração	Grupo Característico	Atribuição
3200 - 3600	Estiramento ν	O-H Hidroxila	PEG; Cel.
2850-2950	Estiramento ν	CH ₂ e CH Alcanos	PVC, PEG, Fibras
1739	Estiramento ν	C=O	Hemicel.
1656	Estiramento ν ; Deformação δ	C=O; HOH	Lig; H ₂ O Absorvida
1602-1508	Estiramento ν	C=C anel aromático	Lig.
1430	Deformação δ	-CH ₂ - Alcanos	PVC; Lig; Carb
1300 -1450	Deformação δ	CH Alcanos	PEG
1376	Deformação δ ; Estiramento ν	CH; C-O (carbono primário)	Cel.;Lig.
1330 - 1250	Deformação δ	-CH em - CHCl-	PVC
1317	Deformação δ	CH	Cel.
1000 - 1260	Estiramento ν	C-O Álcool	PEG; Hemicel; Lig.
1000 - 1200	Estiramento ν	-C-C-	PVC
1028	Estiramento ν	C-O-C Éter	Cel; Lig
966 - 849	Estiramento ν	C-C Alcano	PEG; Cel
690	Deformação axial	C-Cl Cloroalcano	PVC

PVC: policloreto de vinila; PEG: polietileno glicol; Cel: celulose; Lig: lignina; Hemicel: hemicelulose; Carb; carboidratos.

Fonte: Do autor.

5.3.2 Análises Térmicas das membranas microporosas com matriz de policloreto de vinila (PVC)

A Figura 24a apresenta as curvas termogravimétricas (TG) das membranas microporosas constituídas de PVC com 45% de fibras vegetais (bucha, cana, coco e pequi) sem qualquer tipo de tratamento e a Figura 24b apresenta as curvas termogravimétricas (TG) das membranas microporosas contendo PVC e fibras de coco, na mesma proporção, *in natura* e submetidas a tratamentos químicos. Para efeitos de comparação, o comportamento térmico de membrana de PVC puro, na ausência de fibras, foi apresentado nas Figuras 24a e 24b.

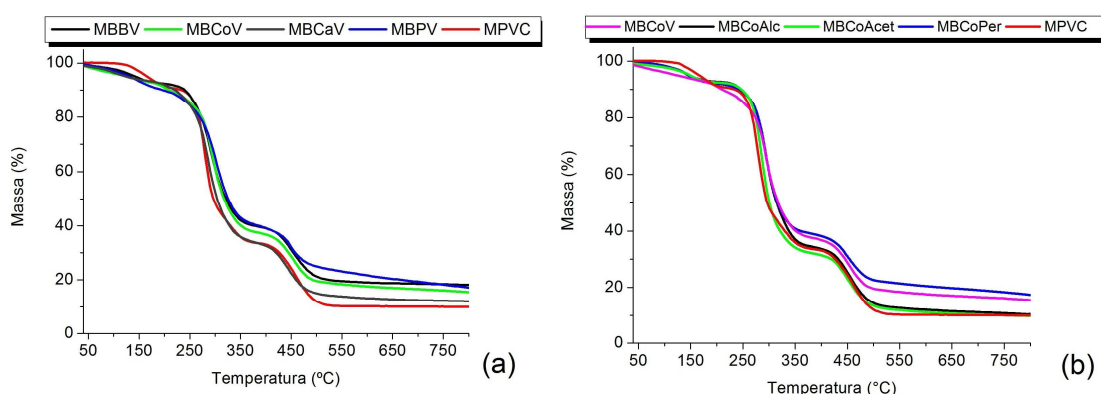


Figura 24 - Curvas de TG das membranas de PVC com reforço de fibras vegetais (a) fibras não tratadas (b) fibras tratadas; MBB: membrana de bucha vegetal; MBCo: membrana de coco; MBCa: membrana de cana; MBP: membrana de pequi. Os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilação, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

Observou-se que os compósitos (FIGURA 24) apresentaram comportamentos térmicos muito semelhantes à membrana de PVC puro, entretanto, a membrana de PVC apresenta maior estabilidade térmica quando comparado às membranas microporosas, devido à perda de água desses materiais. Esta umidade é resultante da estrutura das fibras, em função das moléculas de água adsorvidas na superfície das fibras. Similar comportamento foi observado em outros trabalhos sobre compósitos de PVC/fibras vegetais (MARTINS et al., 2004).

Na Figura 25 estão representadas as curvas de DSC e DTG das membranas microporosas constituídas de PVC e fibras vegetais *in natura* e também de fibras de coco submetidas a tratamentos químicos e os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela 6. Observa-se nas curvas de DSC a endoterma referente a essa primeira perda de massa, que ocorre na faixa de temperatura que vai da temperatura ambiente até 100°C para perda de água livre e

de 100-150°C para perda de água ligada, além da decomposição das moléculas de THF residual retidas nas membranas de PVC, utilizado na preparação das membranas microporosas que ocorre até 200°C, resultando em perdas de massa em torno de 10% (BENEVIDES, 2015; PITA et al., 1996).

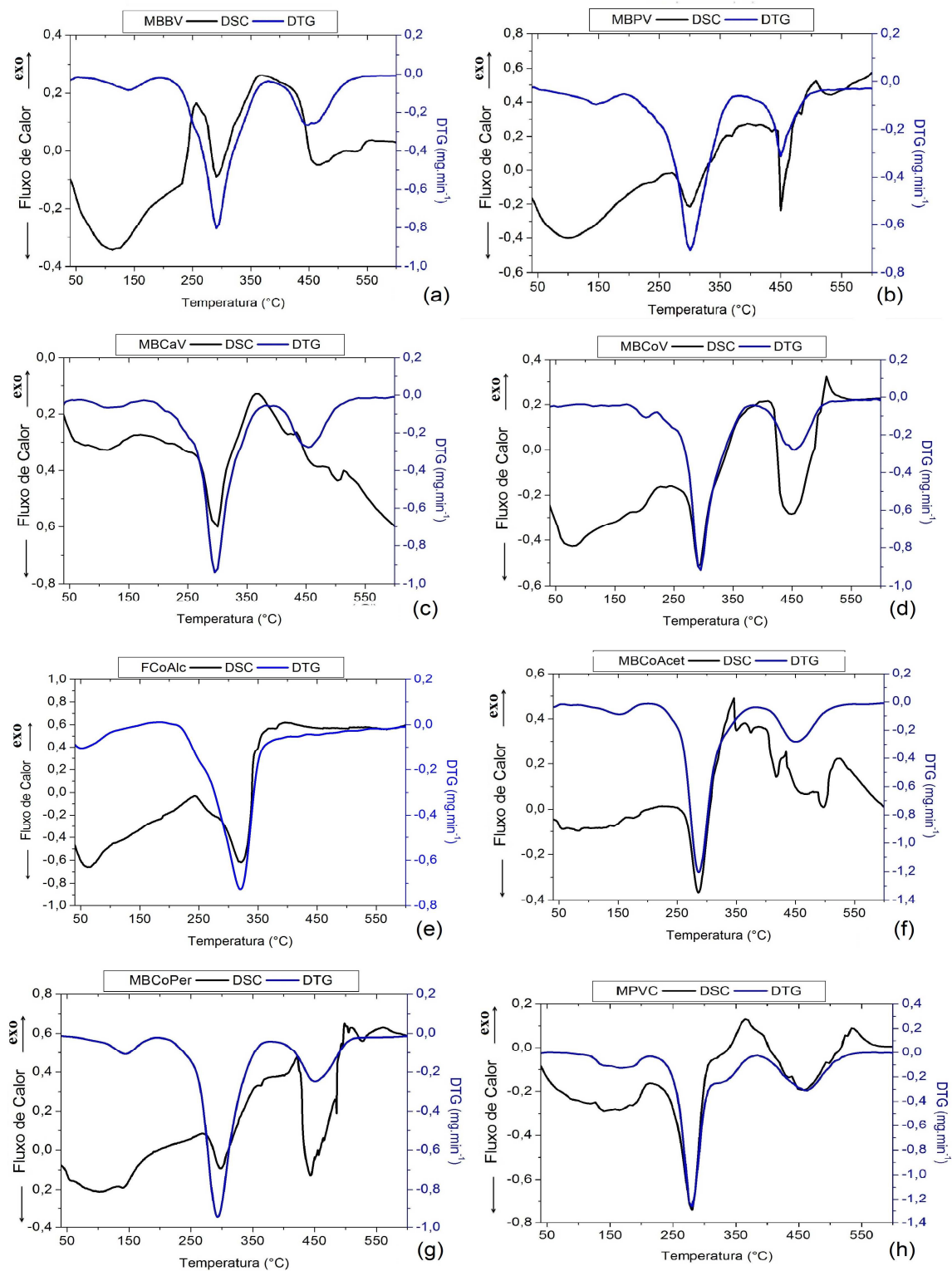


Figura 25 - Curvas de DTG e DSC das membranas de PVC com reforço de fibras vegetais. (a) MBB: membrana de bucha vegetal; (b) MBP: membrana de pequi; (c) MBCa: membrana de cana; (d, e, f, g) membranas de coco *in natura* ou tratadas quimicamente; (h) MPVC: membrana de PVC puro. Os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilação, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

Na segunda faixa de degradação, de 200°C a 370°C, ocorre sobreposição das decomposições dos componentes das fibras naturais (hemicelulose e celulose), com a degradação do PVC, que corresponde a desidrocloração (liberação de HCl) com subsequente formação de conjugados polienos (OGAH et al., 2014). Esse processo de desidrocloração é um processo endotérmico como pode ser observado nas curvas de DSC de todas as membranas microporosas e na membrana de PVC puro (SHNAWA et al., 2015). Essas ocorrências correspondem à maior porcentagem de decomposição das membranas de PVC sintetizadas com fibras, gerando perdas de massas de 47-59% para todos os compósitos.

O terceiro estágio (400-525°C) é caracterizado por uma transição endotérmica que envolve a pirólise de conjugados polienos formados durante a etapa de desidrocloração. É nesse estágio que ocorre a degradação da principal cadeia polimérica do polímero. Nesse evento térmico também ocorre a decomposição da lignina. As porcentagens de perdas de massa para todos os compósitos foram semelhantes variando de 20-27% nesse intervalo de temperatura. (PITA et al. 1996, MARTINS et al., 2004). A carbonização do polímero de PVC e dos compósitos resulta num resíduo correspondente a 9% e 10-19%, respectivamente.

Os resultados mostraram que as fibras não introduzem um processo adicional de degradação, devido à sobreposição dos estágios de degradação típicos das fibras naturais e do polímero de PVC. Além disso, comparando-se os valores de perda de massa dos compósitos reforçados com as fibras de coco tratadas e *in natura* com a membrana de PVC puro, verificou-se que não houve alterações significativas (TABELA 6). Becker (2014) estudou o efeito do tratamento de fibras de bananeira na síntese de compósitos com matriz de PVC e também não observou mudanças apreciáveis na estabilidade térmica dos compósitos e do PVC puro.

Tabela 6 - Resultados das curvas TG/DTG das membranas microporosas e membrana de PVC

Material	ΔT ($^{\circ}C$)	dm ($^{\circ}C$)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
MBBV	72-186	138	9	19
	199-361	290	50	
	394-524	446	22	
MBCaV	77-151	120	8	13
	196-366	295	56	
	405-508	452	23	
MBPV	98-186	146	11	15
	212-355	301	47	
	410-488	449	27	
MBCoV	169-218	200	9	17
	225-361	293	53	
	404-495	451	21	
MBCoAlc	113-181	144	8	10
	218-362	293	58	
	397-502	455	24	
MBCoAcet	113-181	155	7	10
	218-362	285	59	
	399-513	451	24	
MBCoPer	88-186	144	9	17
	215-362	292	51	
	403-501	449	20	
MPVC	108-202	165	10	9
	202-368	282	56	
	371-524	460	25	

ΔT : intervalo de temperatura, dm: temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG; MBB: membrana de bucha vegetal; MBP: membrana de pequi; MBCa: membrana de cana; MBCo: membrana de coco; MPVC: membrana de PVC. Os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilação, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

5.3.3 Análise térmica das membranas microporosas com matriz de PVC-PEG

Para as análises das membranas microporosas com matriz de PVC-PEG foram utilizadas as membranas sintetizadas com fibras de coco *in natura* e tratadas quimicamente, suas curvas termogravimétricas são apresentadas na Figura 26:

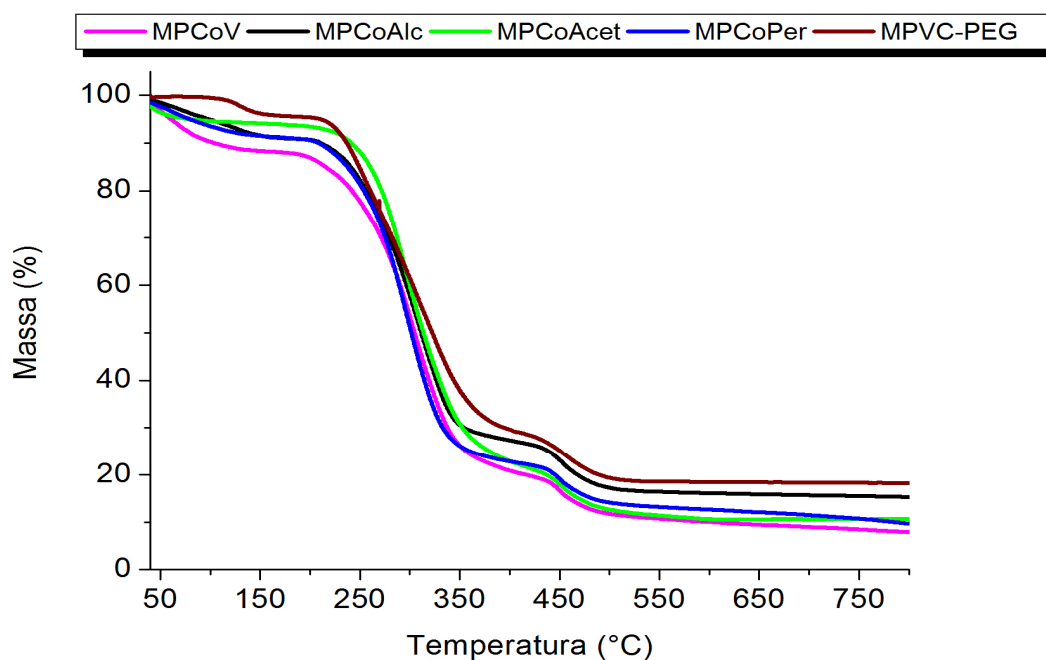


Figura 26 - Curvas de TG da membrana PVC-PEG e membranas com matriz PVC-PEG, reforçadas com fibras de coco *in natura* e tratadas; MPCo membrana de coco com matriz de PVC-PEG; MPVC: membrana PVC puro. Os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilação, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

Analisando as curvas de termogravimétricas da Figura 26, entende-se que para os compósitos sintetizados com as fibras de coco virgem e fibras tratadas por meio da alcalinização e por permanganato de potássio, acontece um decréscimo na estabilidade térmica em relação à membrana de PVC-PEG (MPVC-PEG), enquanto que o reforço de fibras de coco acetiladas conferiu à membrana de PVC-PEG uma maior estabilidade em relação às demais fibras tratadas, apesar de se observar um decréscimo até 100 °C, que é justificável podendo ser apenas umidade superficial e evaporação da acetona residual utilizada na solubilização do PEG.

Através da Figura 27, observa-se as curvas de DTG/DSC das membranas microporosas de PVC-PEG reforçadas com fibras naturais e da membrana de PVC-PEG na ausência de fibras.

Nas curvas de DTG/DSC na faixa entre 40-150 °C ocorre a perda de água com transição endotérmica no DSC.

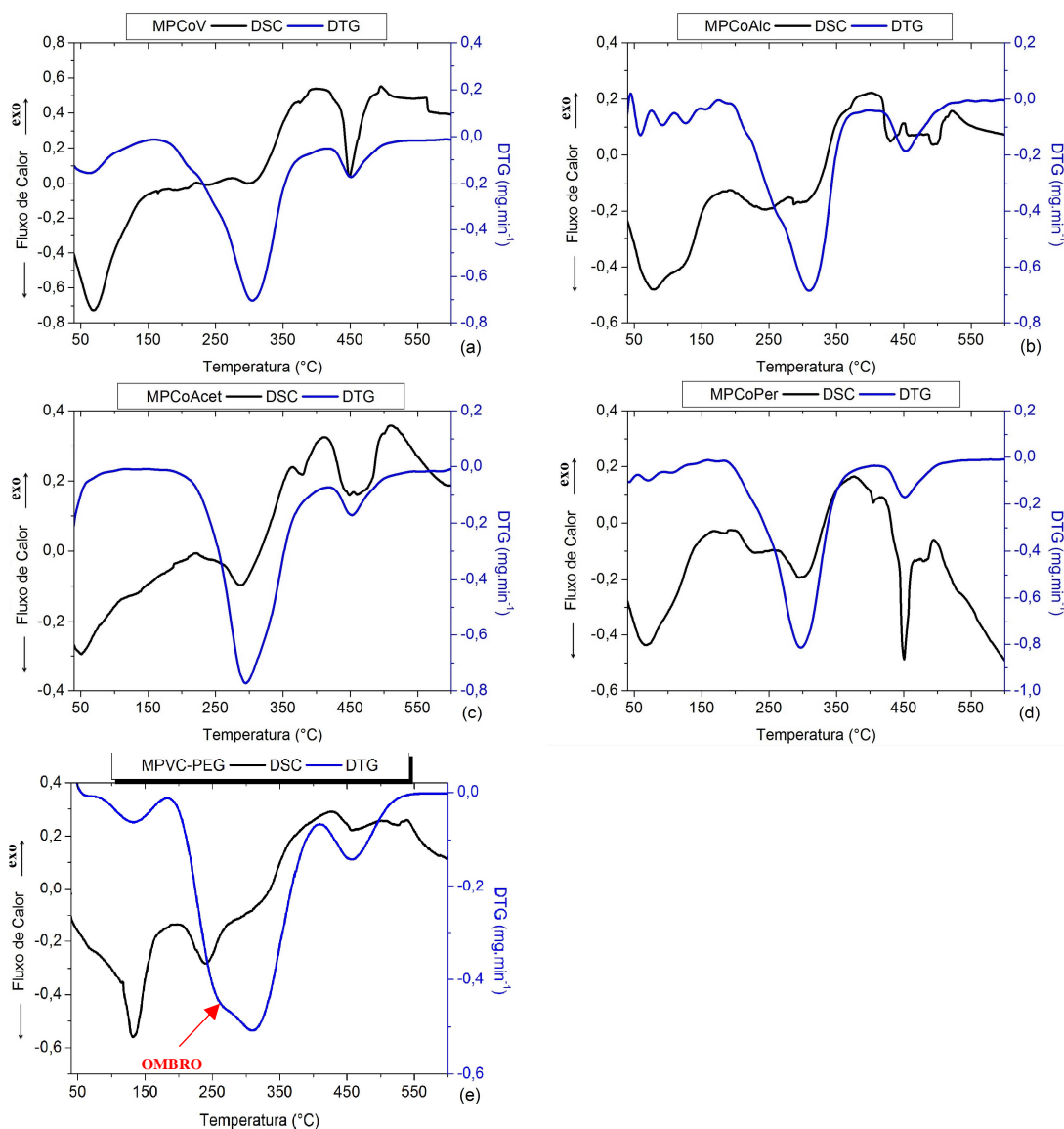


Figura 27- Curvas de DTG/DSC das membranas com matriz PVC-PEG, reforçadas com fibras de coco *in natura* e tratadas (a, b, c, d) e da membrana de PVC-PEG (e); MPCo membrana de coco com matriz de PVC-PEG; MPVC-PEG: membrana PVC-PEG. Os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilação, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

Na faixa entre 180 - 400 °C temos a maior perda de massa, a adição do polímero PEG à matriz PVC, foi responsável por antecipar essa faixa de degradação em cerca de 10 °C e também por aumentar a perda de massa, sendo 56% na MPVC e 65% na MPVC-PEG,

aumentando também a perda de massa em relação a todos os compósitos analisados. A partir das curvas de DTG/DSC observa-se que no DTG do MPVC-PEG (Figura 27 e) há um ombro, justificável por ser o início da degradação do PEG, caracterizado por uma transição endotérmica (Drumond et al., 2004). Nos compósitos não é possível observar o ombro, provavelmente mascarado pelas sobreposições dos vários constituintes das fibras vegetais degradados na mesma faixa.

Na última faixa de degradação que se encontra entre 400 - 540°C degrada-se basicamente os constituintes do PVC e das fibras vegetais, Drumond et al. (2004) observaram que apenas 2% de massa do PEG-4000 sobrou de resíduo após os estudos térmicos e o PEG-600 foi totalmente degradado antes mesmo de a temperatura atingir 400°C.

Tabela 4 - Valores encontrados nas análises térmicas dos compósitos de PVC-PEG reforçado com fibras de coco *in natura* e tratadas quimicamente.

Material	ΔT (°C)	dm (°C)	Massa (%)	Resíduo (%)
MPCoV	40-108	59	12	8
	180-374	305	66	
	422-509	451	14	
MPCoAlc	50-168	126	9	15
	180-374	307	61	
	417-512	452	15	
MPCoAcet			5	10
	197-384	293	72	
	422-495	451	13	
MPCoPer	40-145	71	9	9
	187-377	296	68	
	417-510	451	14	
MPVC-PEG	62-170	134	5	18
	189-404	310	65	
	404-534	454	12	

ΔT : intervalo de temperatura, dm (C): temperaturas correspondentes a velocidade máxima de perda de massa na curva DTG (dm); MPCo membrana de coco com matriz de PVC-PEG; MPVC-PEG: membrana PVC-PEG. Os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilação, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Fonte: Do autor

5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada nas membranas com intuito de verificar a interação e coesão entre a matriz polimérica e as fibras *in natura* e quimicamente tratadas. As Figuras 28 e 29 mostram as micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos com matrizes de PVC e PVC-PEG reforçados com fibras de coco *in natura* e acetiladas.

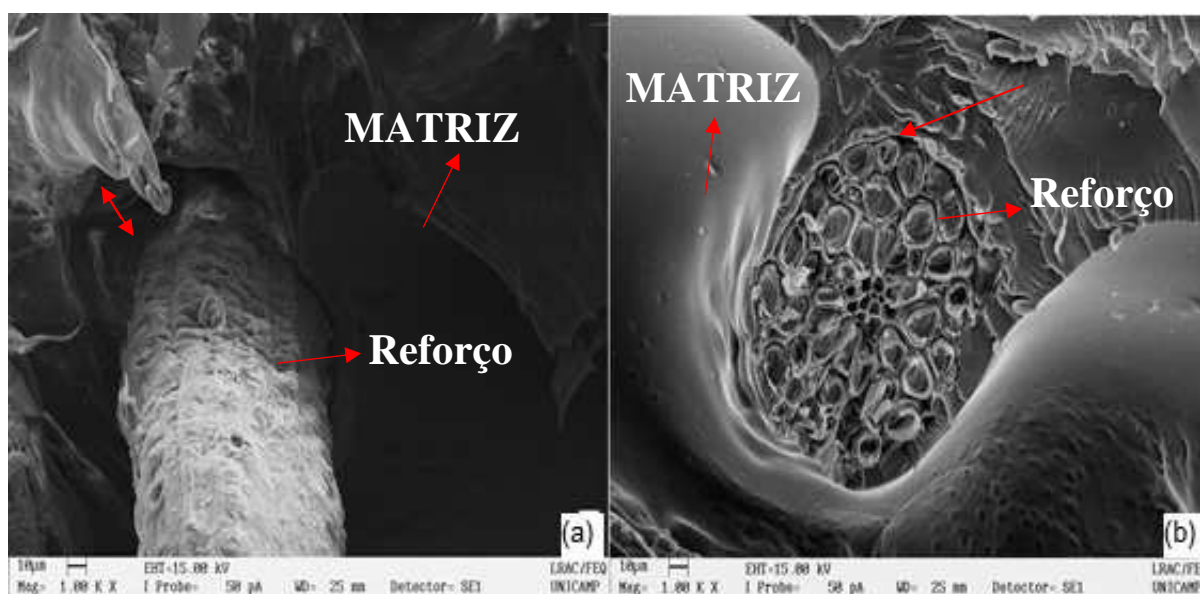


Figura 28- Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos com matriz de PVC reforçados com fibras de coco. (a) virgem; (b) acetilada. Imagens obtidas em ampliação de 1000x.

Fonte: Do autor.

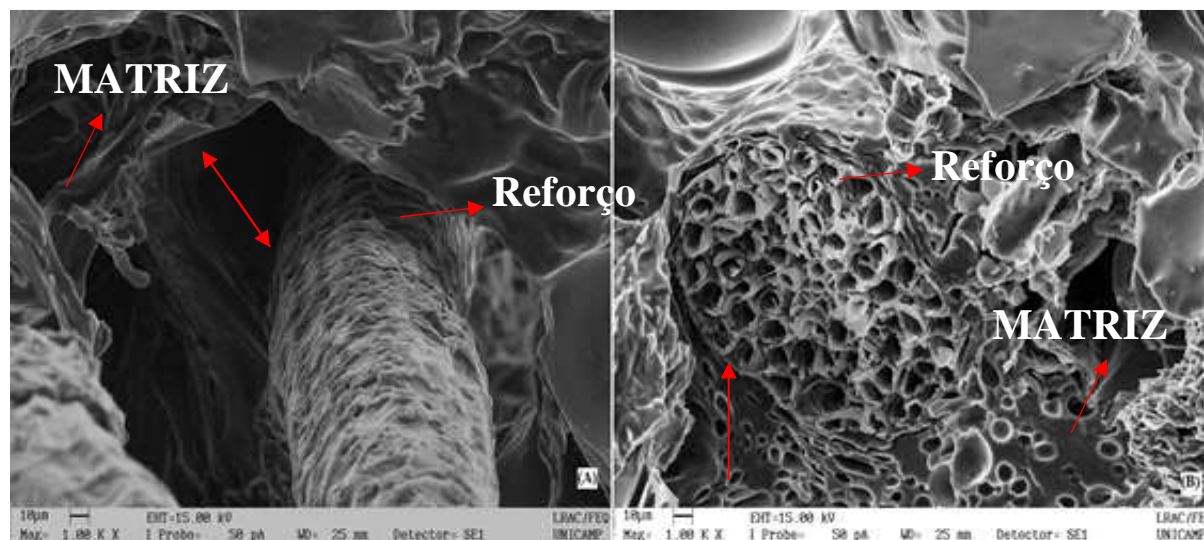


Figura 29 - Micrografias eletrônicas de varredura das membranas com matriz de PVC-PEG reforçados com fibras de coco. (a) virgem; (b) acetilada. Imagens obtidas em ampliação de 1000x.

Fonte: Do Autor.

A baixa interação apresentada pelas fibras não tratadas e as matrizes poliméricas, são evidenciadas pelo espaçamento aparente entre o reforço e a matriz nos compósitos, caracterizado por domínios micro-vazios, conforme pode ser verificado nas Figuras 28 a e 29a. Após o tratamento de acetilação é possível observar uma redução na exposição dessas fibras e uma distribuição mais efetiva na matriz, reflexo da melhor adesão proporcionada pelo tratamento (FIGURA 28 b e 29 b), que teve por intuito substituir os grupos OH por grupos acetila, conferindo assim uma característica apolar as fibras, aumentando a interação entre matriz e fibra.

Constatou-se que a modificação realizada nas fibras vegetais através dos tratamentos químicos influencia diretamente na adesão fibra/matriz reduzindo a quantidade de micro-vazios, indicando que as fibras não estão “soltas” e produzem um eficiente entrelaçamento entre a matriz e a superfície rugosa das fibras, como demonstrado nas micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos reforçados com fibras acetiladas. Porém, nem sempre uma melhoria na adesão fibra/polímero promove aumento de resistência mecânica (PAIVA et al., 1999).

Observou-se ainda que entre as matrizes poliméricas de PVC e PVC-PEG, a inserção do PEG aumenta o espaçamento entre a fibra e o polímero, gerando um aumento de domínios de micro-vazios que podem acarretar na diminuição da resistência mecânica e maior formação de poros e orifícios que contribuem para aumentar as propriedades adsorptivas do compósito (FIGURA 29b e 30).

A micrografia da membrana mostra a presença de microporos, na parte superior, de tamanho de poro de aproximadamente $10\mu\text{m}$, não-uniformemente distribuído (FIGURA 30). Na seção transversal da membrana, ao longo de sua espessura, foi possível verificar a variação no tamanho de poros, que se apresentam interconectados e distribuídos de forma esférica (FIGURAS 29 a 30). Observou-se ainda, a formação de micro e macro-vazios e presença de camadas densas, que conferem diferenças de seletividade da membrana, cujos foram discutidos nos estudos de permeabilidade.

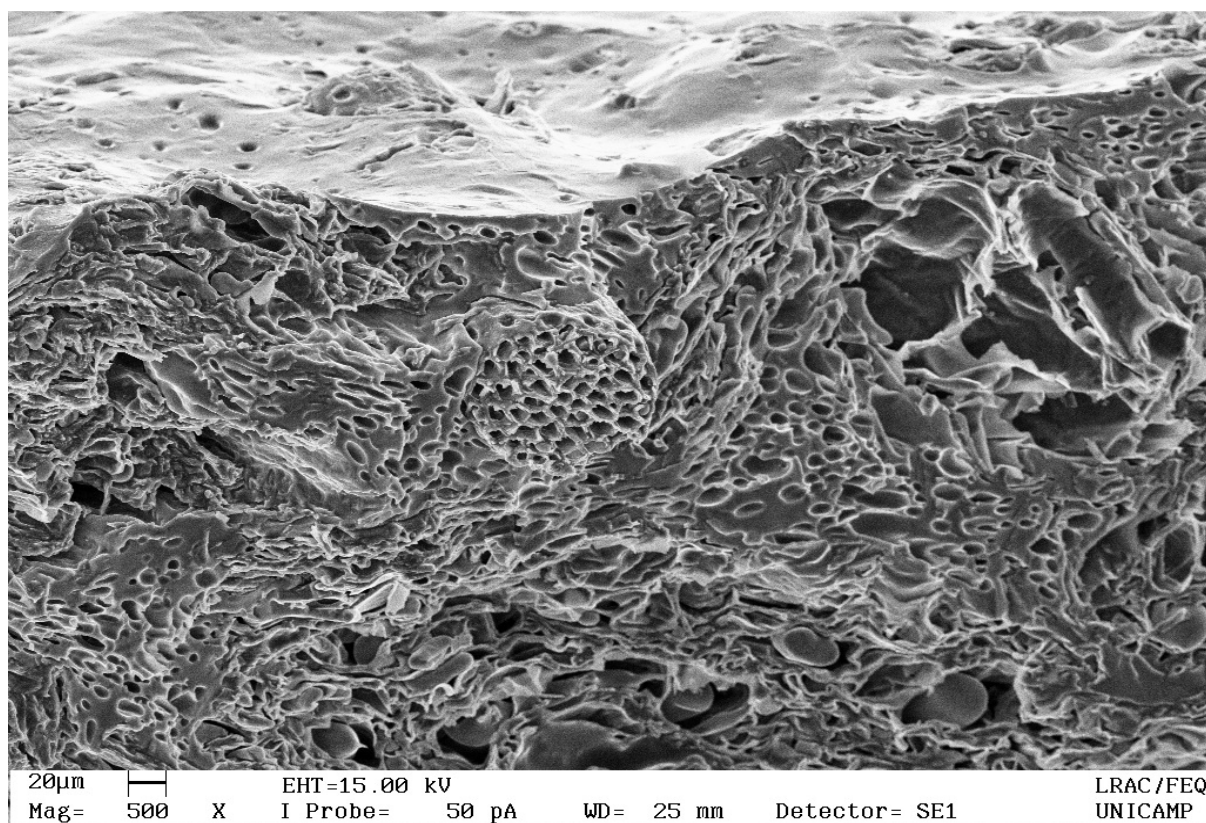


Figura 30- Micrografia eletrônica de varredura das membranas com matriz de PVC-PEG reforçados com fibras de coco acetiladas. Imagem obtida em ampliação de 500x.

Fonte: Do autor.

5.3.5 Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS)

Nos espectros de EDS dos compósitos (FIGURA 31), verifica-se a alta concentração do elemento cloro na composição dos materiais, justificado pela matriz polimérica utilizada, o

PVC. Também é possível observar a presença de carbono, oxigênio, potássio, cálcio e sílica (Figura 31a), sendo o carbono e o oxigênio presentes pelos componentes estruturais, como celulose, hemicelulose e lignina. Potássio e cálcio provêm da água presente na fibra que é rica em nutrientes e sais minerais e a presença de sílica é devido às partículas globulares (VIGLIAR et al., 2006).

Devido ao tratamento de acetilação da fibra, notou-se que alguns elementos presentes nos compósitos com fibras virgens (potássio e cálcio) não aparecem na composição das membranas com fibras tratadas.

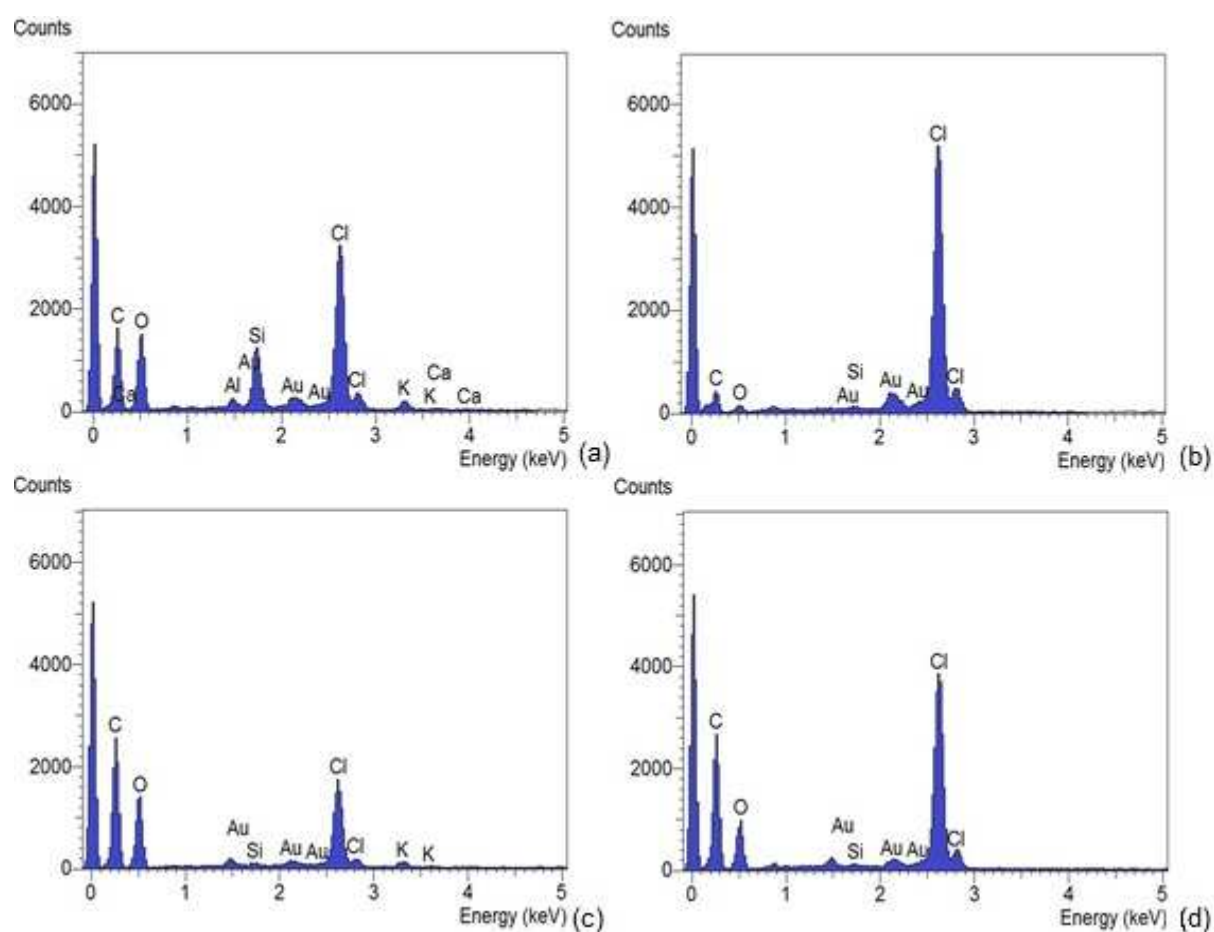


Figura 31- Espectros de EDS das membranas reforçadas com fibra de coco; (a) matriz de PVC com fibra virgem; (b) matriz PVC com fibra acetilada (c) matriz de PVC-PEG com fibra virgem; (d) matriz de PVC-PEG com fibra acetilada.

Fonte: Do autor.

5.3.6 Dureza Shore D

Existe um amplo leque de definições envolvendo o termo dureza, como resistência ao desgaste, comportamento durante deformação, resistência à tração e módulo de elasticidade. O durômetro Shore foi utilizado na medição da dureza, cujo método consiste na aplicação de uma carga na superfície do material empregando um penetrador padronizado, produzindo uma marca superficial ou impressão. Essa técnica fornece dados quantitativos quanto a resistência à deformação superficial e é dependente de outros fatores além da dureza, como as propriedades viscoelásticas e da duração do ensaio.

Existem diversas escalas para medição de dureza, sendo que cada material tem uma escala que melhor se adapta, variando de acordo com suas propriedades. As mais comuns para polímeros, elastômeros e borrachas são a Shore A e D, sendo a A utilizada em polímeros macios e a D em polímeros rígidos. No entanto, a ASTM D 2240 contém 12 escalas, dependentes da intenção de uso, sendo elas: A, B, C, D, DO, E, M, O, OO, OOO, OOO-S e R. Cada escala resulta em um valor entre 0 e 100, sendo que valores maiores indicam um material mais duro.

A adição das fibras vegetais como carga de reforço modifica a dureza das membranas poliméricas (FIGURA 32). Constatou-se que a resistência mecânica dos compósitos é menor comparado as matrizes poliméricas na ausência de fibras vegetais (MPVC e MPVC-PEG).

Em relação à matriz polimérica das membranas reforçadas, observa-se que as membranas com matrizes de PVC geralmente apresentam dureza superior aos correspondentes compósitos constituídos de PVC-PEG. Os tratamentos químicos alteraram a dureza Shore D dos compósitos de forma significativa nos compósitos poliméricos de PVC-PEG, enquanto os compósitos de PVC apresentaram uma tendência de resistência mecânica semelhante, independente do tratamento químico realizado nas fibras. Em geral, os tratamentos diminuíram a resistência mecânica dos compósitos, entretanto, tratamentos como o de permanganato de potássio nas fibras que reforçaram compósitos com matriz de PVC apresentaram uma boa resistência mecânica em todos os casos.

Os ensaios de dureza mostraram que as resistências a perfuração dos compósitos dependem do tipo da fibra vegetal (cana, coco, bucha e pequi) e do tratamento químico que a fibra foi submetida. Nas Figuras 32a e 32b são apresentadas a dureza Shore D dos compósitos poliméricos com fibras de bucha vegetal e coco, respectivamente. Nesses materiais, observa-se

que os compósitos reforçados com as fibras *in natura* têm maior resistência mecânica que os demais compósitos com fibras tratadas, sendo que o processo de alcalinização e tratamento com permanganato de potássio apresenta uma grande diminuição da dureza nas membranas constituídas de PVC-PEG nas fibras de bucha e coco.

Os compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar se caracterizam por serem os materiais menos resistentes a penetração e os compósitos preparados com fibras de pequi apresentaram maior resistência mecânica dentre todas as membranas sintetizadas (FIGURAS 32c e 32d). Entre os tratamentos químicos investigados nos compósitos de cana e pequi, verifica-se que a alcalinização acarreta uma maior dureza e a acetilação a menor resistência a perfuração.

Paiva (1999) também observou decréscimos nos valores de dureza dos compósitos sintetizados a partir de matrizes termofixas reforçadas com fibras curtas de bagaço de cana-de-açúcar e explicou esse decréscimo nos resultados devido à higroscopicidade das fibras. A umidade presente nas fibras teria um efeito plastificante na superfície, ou seja, incrustando-se entre as cadeias de polímeros e as fibras espaçando-as (incrementando o "volume livre"), resultando num aumento da flexibilidade do compósito. Nesse sentido, a dureza é dada por meio da superfície e não do interior do material, portanto os resultados obtidos não necessariamente estão indicando que a presença das fibras diminui a resistência mecânica à penetração de um corpo, mas podem estar relacionados à maior higroscopicidade do compósito.

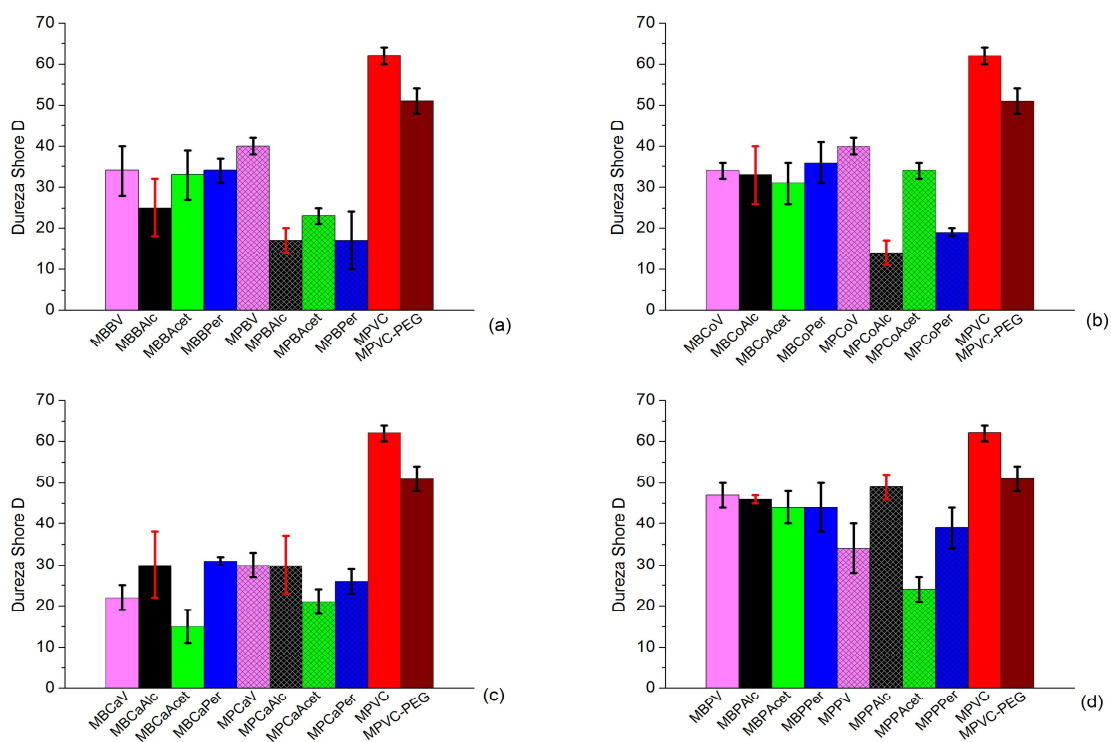


Figura 32 - Variação da dureza Shore D das membranas reforçadas com fibras vegetais; a) membranas com fibras de bucha (matriz de PVC: MBB; matriz de PVC-PEG: MPB); b) membranas com fibras de coco (matriz de PVC: MBCo; matriz de PVC-PEG: MPCo); c) membranas com fibras de cana (matriz de PVC: MBCa; matriz de PVC-PEG: MPCa); d) membranas com fibras de pequi (matriz de PVC: MBP; matriz de PVC-PEG: MPP). Os sufixos demonstram os tratamentos utilizados, V: virgem (sem tratamento); Alc: alcalinização; Acet: acetilação; Per: tratamento por permanganato.

Fonte: Do Autor.

5.1 ESTUDOS DE PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS MICROPOROSAS COM COMPÓSITOS DE PVC, PEG E FIBRAS VEGETAIS

Os estudos de permeabilidade possibilitaram entender como as membranas microporosas conseguiram adsorver água e o corante rodamina D.

5.1.1 Ensaio de intumescimento

O intumescimento corresponde à quantidade de substância que a membrana é capaz de sorver num determinado tempo e é denominado valor de sorção. A Figura 33 e 34 apresentam as taxas de sorção de água das membranas microporosas reforçadas com fibras vegetais submetidas a diferentes tratamentos químicos e das membranas na ausência de fibras constituída de PVC (MPVC) e com matriz de PVC e PEG (MPVC-PEG), monitoradas em função do tempo.

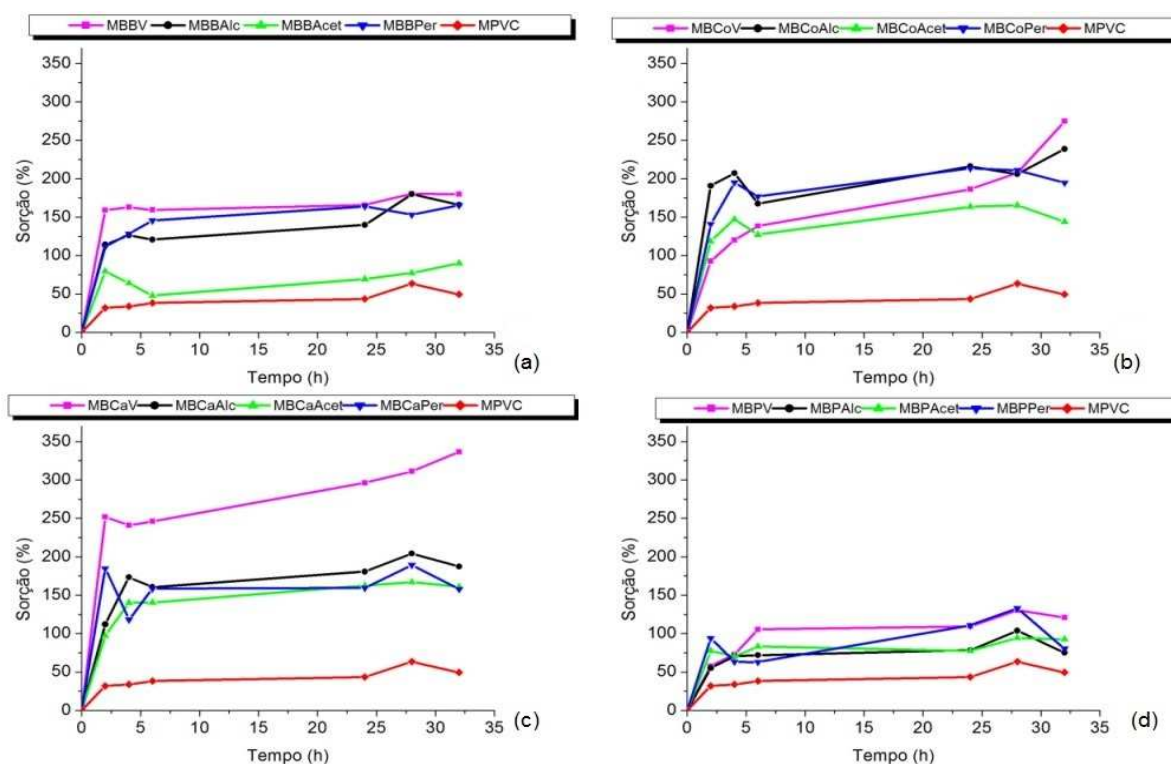


Figura 33 - Sorção da membrana de PVC (MPVC) e das membranas reforçadas (MPVC-fibras) em função do tempo; a) MBB: membrana de bucha vegetal; b) MBCo: membrana de coco; c) MBCa: membrana de cana; d) MBP: membrana de pequi. Os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilação, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

Na Figura 33 observa-se que as membranas reforçadas com fibras vegetais independente do tratamento, demonstram maior sorção de água quando comparadas à membrana de PVC, devido à grande quantidade de grupos hidroxilas dos constituintes das fibras naturais, propiciando uma característica hidrofílica à matriz hidrofóbica do PVC. Dentre as membranas

analisadas, os compósitos com cana apresentaram maior taxa de sorção e as membranas reforçadas com pequi são os materiais com menor permeabilidade à água.

Comparando-se a sorção das membranas sintetizadas com fibras que passaram por diferentes tratamentos químicos, observa-se que, em geral, as membranas que foram reforçadas com fibras tratadas com permanganato de potássio e alcalinização apresentam maior taxa de sorção que as fibras submetidas ao processo de acetilação. De acordo com Li e colaboradores (2007), a acetilação pode reduzir a natureza higroscópica das fibras naturais, devido à mesma substituir os grupos hidroxilas presentes na superfície da fibra por grupos acetyl, modificando as propriedades destas fibras e tornando-as mais hidrofóbicas.

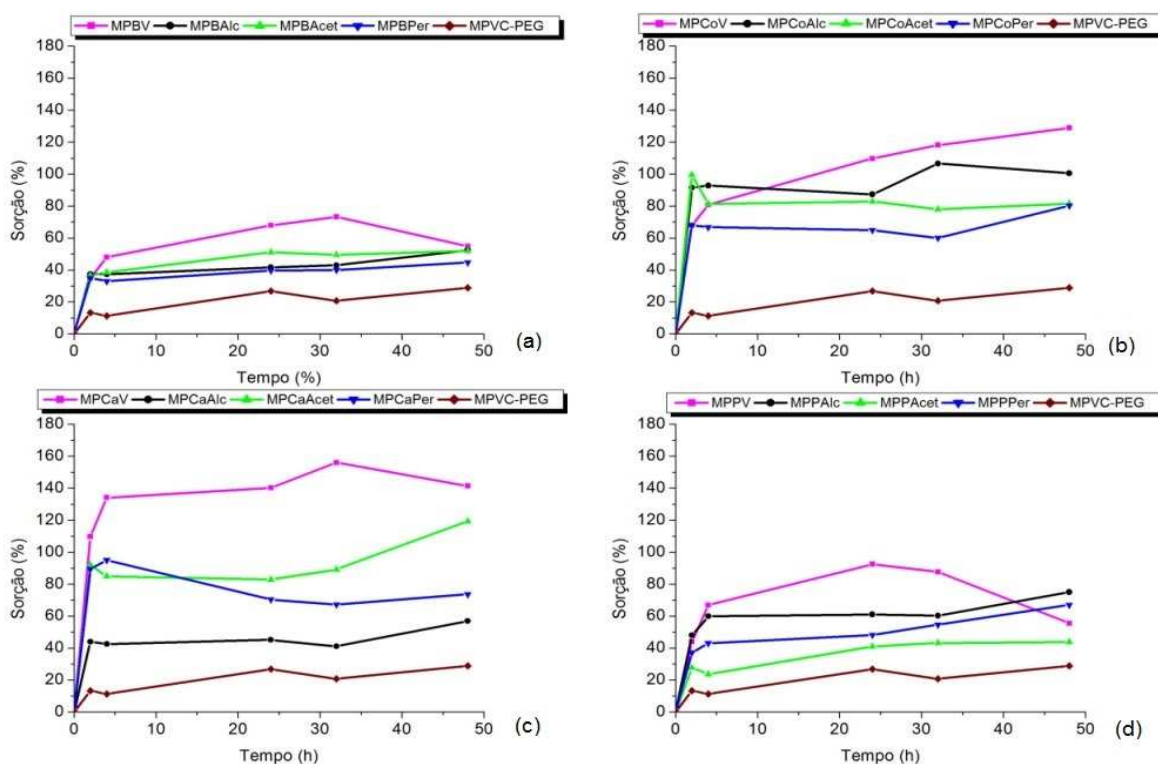


Figura 34 - Sorção da membrana de PVC-PEG (MPVC-PEG) e das membranas reforçadas (MPVC-PEG-fibras) em função do tempo; a) MPB: membrana de bucha vegetal; b) MPCo: membrana de coco; c) MPCa: membrana de cana; d) MPP: membrana de pequi; os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilação, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

A inserção do polímero PEG às membranas resultou numa diminuição na taxa de sorção de água para todas as membranas avaliadas, sendo que os compósitos apresentam maior permeabilidade em água que a membrana na ausência de fibras vegetais constituída pelos polímeros PEG e PVC (FIGURA 34). Em relação ao tipo de fibra natural, os compósitos de

cana e coco apresentam maior taxa de sorção quando comparados aos sintetizados com bucha vegetal e pequi.

Todas as membranas microporosas de PVC-PEG reforçadas com fibras *in natura* apresentaram maior intumescimento em água, o que confirma que todos os tratamentos químicos realizados conseguem diminuir a polaridade e a permeabilidade das membranas (FIGURA 34).

5.1.2 Adsorção do corante rodamina B

As Figuras 35 e 36 apresentam a avaliação da capacidade de remoção do corante rodamina B pelas membranas reforçadas com fibras vegetais submetidas a diferentes tratamentos químicos e das membranas na ausência de fibras constituída de PVC (MPVC) e com matriz de PVC e PEG (MPVC-PEG), em função do tempo. Os compósitos reforçados com fibras *in natura* e com tratamentos químicos foram capazes de promover a remoção do corante rodamina B com eficiência, enquanto as membranas contendo apenas as matrizes poliméricas (MPVC e MPVC-PEG) não apresentaram propriedades adsortivas significativas. A membrana de PVC puro se mostrou impermeável ao corante, já a membrana constituída de PVC-PEG apresentou remoção de corante de 23%. Esses resultados comprovam que a presença das fibras vegetais e a composição da matriz polimérica alteram o comportamento de permeabilidade dos compósitos.

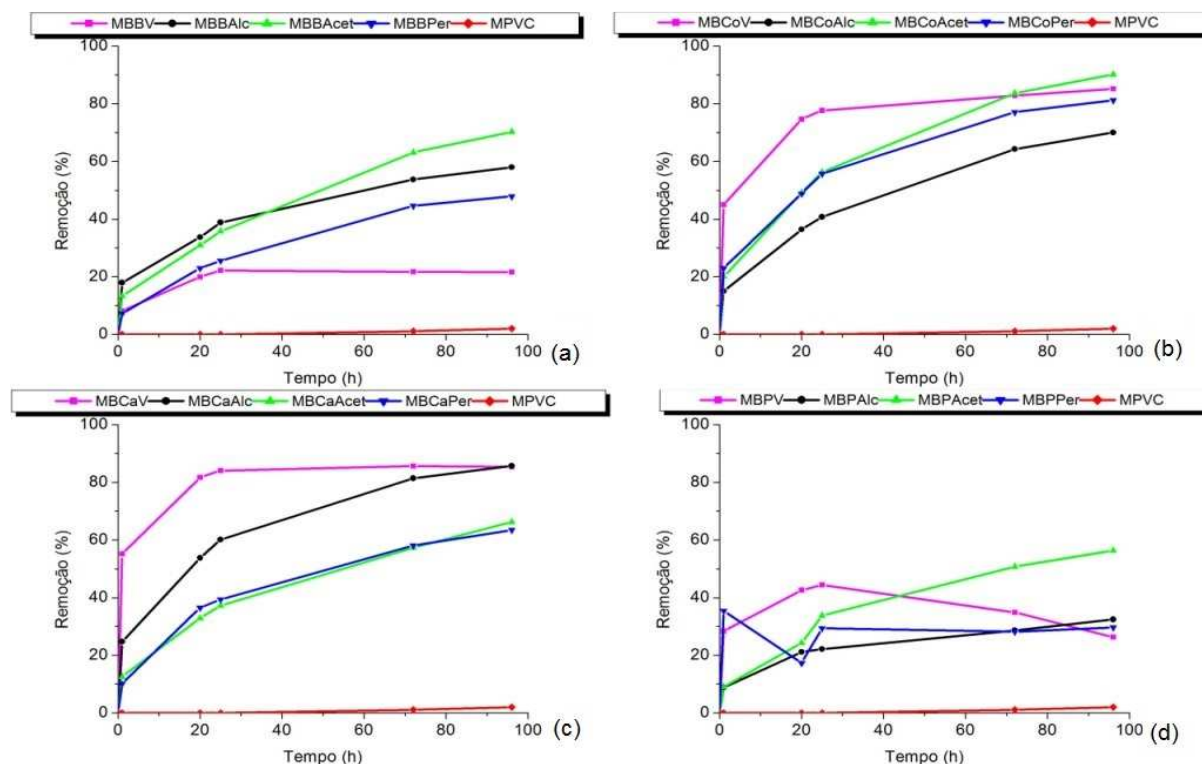


Figura 35 - Percentagem de remoção da rodamina B pelas membranas constituídas de PVC e fibras vegetais e membrana de PVC (MPVC); a) MBB: membrana de bucha vegetal; b) MBCo: membrana de coco; c) MBCa: membrana de cana; d) MBP: membrana de pequi; os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilação, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

É possível observar na Figura 35 que os compósitos *in natura* de cana, coco e bucha vegetal apresentam uma cinética de remoção de corante mais rápida, atingindo o equilíbrio nas primeiras 20 horas de ensaio.

A remoção da rodamina B depende do tipo de fibra e do tratamento químico no qual as fibras foram submetidas, sendo que os compósitos com coco e cana apresentaram melhores propriedades adsorptivas, alcançando remoção de corante superior a 90%. Em relação aos tratamentos químicos, conclui-se que os compósitos reforçados com fibras acetiladas foram mais eficientes, resultando em uma capacidade de remoção entre 60 a 90% para todas as fibras utilizadas, exceto para compósitos com cana *in natura* e alcalinizada que se mostram mais eficientes que a cana acetilada (FIGURA 35).

A inserção do polímero PEG às membranas microporosas resultou em um aumento na capacidade de remoção do corante para todos os compósitos sintetizados com fibras acetiladas, com percentagem de adsorção de rodamina B entre 83 a 98 % (FIGURA 36). Observa-se a importância do tratamento químico de acetilação especialmente nas membranas com fibras de

bucha e pequi que apresentam baixo teor de remoção de corante na ausência de tratamento químico para os compósitos com as matrizes poliméricas de PVC e PVC-PEG (Figuras 35a, 35d, 36a e 36d).

Os compósitos PVC-PEG com fibras vegetais que foram submetidas a tratamentos químicos de alcalinização e com permanganato de potássio apresentaram perfil de remoção semelhante para todas as fibras utilizadas (Figura 36), com discreto aumento de percentagem de remoção para as membranas com fibras alcalinizadas, demonstrando que esses tratamentos produzem compósitos com permeabilidade equivalente.

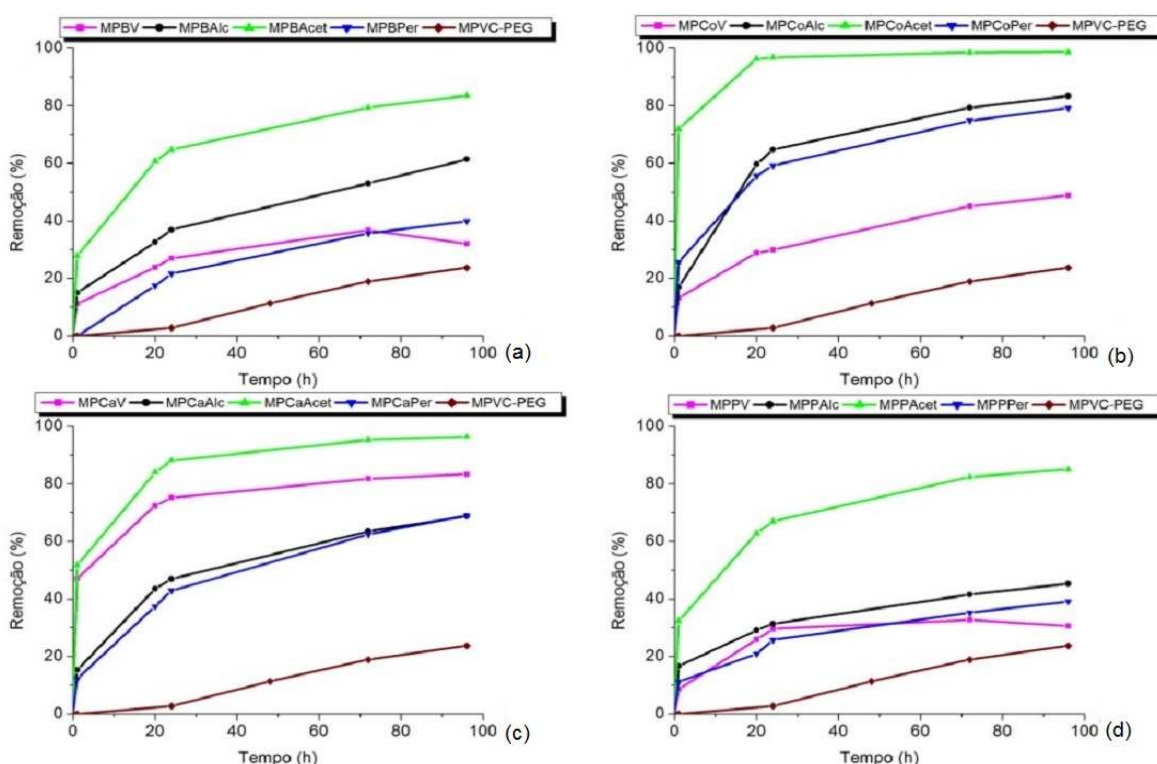


Figura 36 - Percentagem de remoção da rodamina B pelas membranas constituídas da matriz polimérica de PVC-PEG reforçada com fibras vegetais e na ausência de fibras vegetais (MPVC-PEG) (a) MPB: membrana de PVC-PEG com fibras de bucha; (b) MPCo: membrana de PVC-PEG com fibras de coco; (c) MPCa: membrana de PVC-PEG com fibras de cana; (d) MPP: membrana de PVC-PEG com fibras de pequi. Os sufixos demonstram os tratamentos utilizados, V: virgem (sem tratamento); Alc: alcalinização; Acet: acetilação; Per: tratamento por permanganato.

Fonte: Do autor.

Através dos resultados obtidos nos ensaios de remoção de rodamina B com a concentração do corante de 10 mg.L^{-1} , verificou-se que a membrana microporosa de fibras de coco acetiladas apresenta grande potencial para remoção de corante e dessa forma, foi avaliado

a capacidade desse compósito para adsorção de soluções mais concentradas do corante. Os resultados são mostrados na Figura 37.

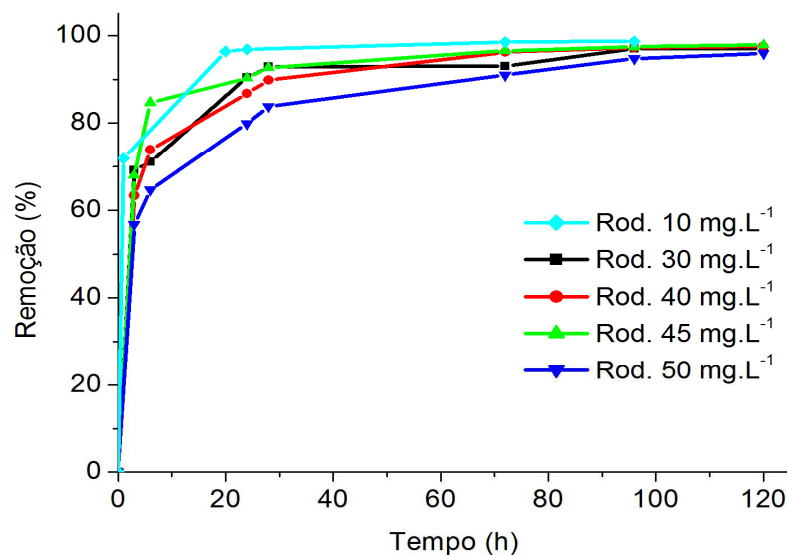


Figura 37 - Percentagem de remoção da rodamina B em diferentes concentrações, pela membrana constituída da matriz polimérica de PVC-PEG reforçada com fibras de coco acetiladas. Rod: rodamina B.
Fonte: Do autor.

O compósito reforçado com fibras de coco acetiladas foi eficiente na remoção do corante em ampla faixa de concentração (10-50 mg. L⁻¹), alcançando remoção de até 98% (FIGURA 37). Entretanto, observou-se que com o aumento da concentração do corante, aumentou o tempo de equilíbrio da remoção.

5.1.3 Microfiltração rodamina B

As membranas microporosas de PVC e fibras vegetais foram avaliadas em procedimento de microfiltração com alimentação realizada em fluxo contínuo em 5 ciclos e sendo cada um deles composto por 20 filtrações, totalizando assim 100 filtrações realizadas com cada membrana de modo a promover a retenção de corantes, visando o tratamento de águas. A Figura 38 mostra o perfil de remoção da rodamina B através da microfiltração por

adsorção nas membranas microporosas, após a análise do permeado em cada ciclo de filtração. Observou-se que as membranas microporosas reforçadas com fibras de cana virgem e de coco acetiladas apresentaram as melhores taxas de remoção de rodamina ($> 50\%$) ao final dos cinco ciclos. É importante destacar que as membranas microporosas mais eficientes apresentaram aumento na remoção após cada ciclo, indicando que as membranas não apresentaram incrustações, que poderia reduzir o fluxo de permeado e atingir o equilíbrio de adsorção, indicando a necessidade de troca do elemento filtrante.

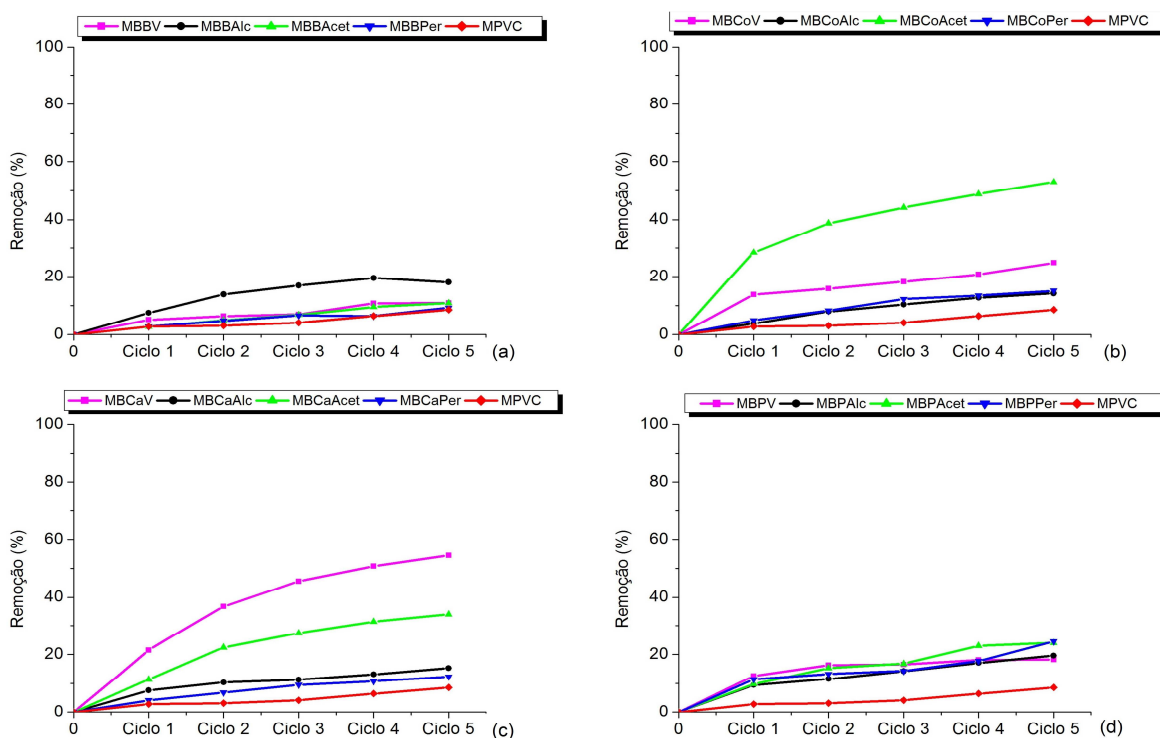


Figura 38 - Percentagem de remoção da rodamina B pelas membranas constituídas de PVC e fibras vegetais e membrana de PVC (MPVC); a) MBB: membrana de bucha vegetal; b) MBCo: membrana de coco; c) MBCa: membrana de cana; d) MBP: membrana de pequi; os sufixos indicam o tipo de tratamento das fibras vegetais: V- virgem, Acet- acetilação, Alc- alcalinização e Per- tratamento com permanganato de potássio.

Fonte: Do autor.

A maioria das membranas microporosas de PVC com fibras vegetais apresentaram remoção de corante abaixo de 35%, sendo que as membranas reforçadas com fibras de bucha vegetal e pequi foram as que apresentaram os piores resultados independente do tratamento aplicado. Em relação aos tipos de tratamentos químicos, observou-se que as membranas com fibras alcalinas e tratadas com permanganato de potássio foram pouco efetivas na remoção do corante. Apesar da moderada eficiência das membranas microporosas de PVC com fibras

vegetais em estudos de microfiltração, constatou-se que todas as membranas microporosas apresentaram potencial para o tratamento de efluentes com corante, tendo em vista os resultados superiores na remoção do corante em relação à membrana de PVC, que possui uma cadeia polimérica com baixa afinidade para retenção do corante por adsorção.

As membranas microporosas com matriz PVC-PEG foram capazes de reter o corante rodamina B com maior eficiência comparadas às respectivas membranas na ausência do polímero PEG (FIGURA39 *versus* FIGURA38), além de apresentar aumento da remoção após 5 ciclos de 20 filtrações, indicando que as membranas não apresentaram incrustações e perda de eficiência. A membrana de PVC-PEG sem fibras vegetais apresentou remoção de corante do permeado quatro vezes superior em relação à membrana de PVC puro, demonstrando a importância da incorporação do polímero PEG na matriz polimérica.

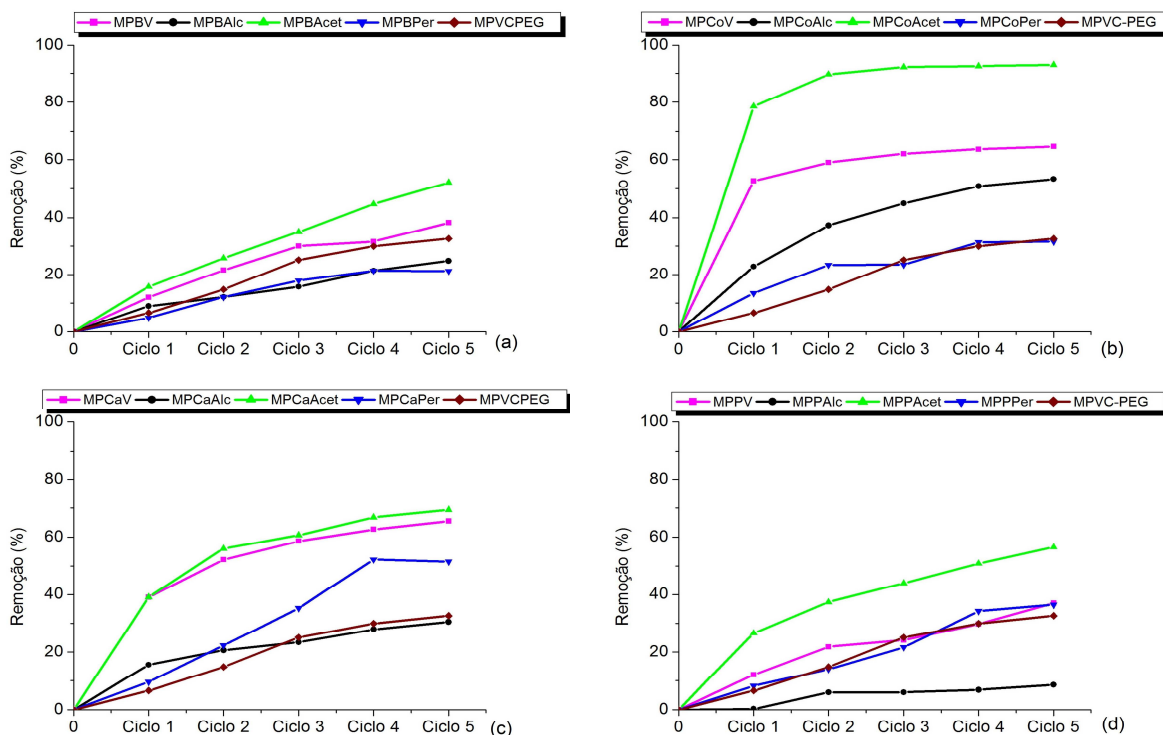


Figura 39 - Percentagem de remoção da rodamina B pelas membranas constituídas da matriz polimérica de PVC-PEG reforçada com fibras vegetais e na ausência de fibras vegetais (MPVC-PEG) (a) MPB: membrana de PVC-PEG com fibras de buchu; (b) MPCo: membrana de PVC-PEG com fibras de coco; (c) MPCa: membrana de PVC-PEG com fibras de cana; (d) MPP: membrana de PVC-PEG com fibras de pequi. Os sufixos demonstram os tratamentos utilizados, V: virgem (sem tratamento); Alc: alcalinização; Acet: acetilação; Per: tratamento por permanganato.

Fonte: Do autor.

As membranas reforçadas com coco e cana *in natura* e acetiladas, foram as mais eficientes, alcançando remoção de corante do permeado de até 92 %. Semelhante aos casos

observados nas membranas de PVC, as fibras que passaram pelos tratamentos de alcalinização e permanganato de potássio apresentaram baixa remoção e em alguns casos, resultados inferiores a membrana constituída de PVC-PEG, indicando que esses tratamentos superficiais nas fibras não favorecem os ensaios de microfiltração, diminuindo a adsorção do corante rodamina B nas membranas microporosas.

6 CONCLUSÃO

Os tratamentos químicos pelo qual as fibras foram submetidas se mostraram muito eficazes. O FTIR das fibras comprovou que houve diminuição na banda que indica a presença de hidroxilas em todos os tratamentos superficiais, além de evidências de remoção parcial de hemicelulose e lignina. Os tratamentos também foram responsáveis pelo aumento da estabilidade térmica das fibras tratadas em relação às fibras não tratadas, por meio da diminuição na higroscopicidade das fibras, especialmente nas fibras acetiladas. Os tratamentos também alteraram a superfície das fibras, fazendo com que estas fiquem mais propícias a serem usadas como reforços em compósitos de matrizes poliméricas.

A inserção de fibras vegetais nas membranas provocou uma diminuição da estabilidade térmica e decréscimo nos ensaios de dureza Shore D, principalmente nas membranas microporosas com matriz de PVC- PEG. A morfologia das membranas compósitas comprovou que o tratamento de acetilação conseguiu conferir a fibra rugosidade e característica apolar suficiente para proporcionar uma maior interação entre as superfícies da fibra e o polímero comparado a coesão na interface polímero-fibra não tratada (*in natura*).

A utilização das fibras retiradas de descarte, provaram que podem ser usadas como um subproduto, reforçando as membranas poliméricas na adsorção do corante. As fibras tanto as tratadas quanto as *in natura* aumentou consideravelmente a permeabilidade das membranas, comprovados através de ensaios de intumescimento, adsorção do corante rodamina B e estudos de microfiltração. A porcentagem de remoção de corante depende do tipo de fibra, do tratamento químico e da matriz polimérica, sendo que as membranas preparadas com as fibras de cana e coco foram as mais eficientes na adsorção de corante. Há de considerar também o fato das membranas não necessitarem de centrifugação ou filtração, e não possuem seletividade, diferentemente de outros materiais utilizados na adsorção

A membrana com matriz de PVC-PEG, não apresentou grande alteração térmica em relação à membrana de PVC, porém o uso do PEG como precursor de poros para a membrana de PVC mostrou-se uma opção válida. Os estudos de adsorção indicaram que a membrana de PVC puro é impermeável ao corante, já a membrana constituída de PVC-PEG apresentou remoção de corante de 23%, concluindo que o polímero PEG confere um aumento na

capacidade adsortiva. Além disso, as micrografias obtidas no MEV, os ensaios de intumescimento e microfiltrações corroboram que houve alteração na permeabilidade das membranas poliméricas apenas com a adição do PEG.

Observou-se ainda que a eficiência para a remoção de corante com as membranas compósitas pode ser atribuída à presença de poros e “microvazios”, uma vez que membranas PVC-PEG reforçadas com fibras acetiladas (menos higroscópicas) apresentaram os melhores resultados (até 98%) em relação a membranas com fibras *in natura* (83%).

REFERÊNCIAS

ABIPLAST, 2016. **Perfil Plástico-Indústria brasileira de transformação de material plástico**, 2015. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>> Acesso em: 22 out. 2016.

ADEKUNLE, K.F. Surface Treatments of Natural Fibres - A Review: Part 1. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 5, p. 41-46, 2015.

ALBINANTE, S.R., PACHECO, E.B.A.V., VISCONTE, L.L.Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013

ALVAREZ A.V., VASQUEZ, A., Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBiY/sisal fiber composites. **Composites: Part A.**, vol. 37, pp.1672-1680, 2006.

ANGÉLICO, R.A., **Avaliação de modelos de falhas progressivas para estruturas em material compósito**. 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2009.

ARAÚJO, R.G. **Compósitos pvc / nanotubos de carbono: preparação e caracterização de propriedades elétricas, térmicas e mecânicas**. 2010, 103 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

BAGHERIPOUR, E., MOGHADASSI, A., HOSSEINI, S.M., Preparation of polyvinylchloride nanofiltration membrane investigation of the effect of thickness, prior evaporation and addition of polyelthylen glycol as additive on membrane performace and properties. **IJE Transactions C: Aspect**, v. 29, n. 3, p. 280-287, 2016.

BANEGAS, R.S. **Estudos em filmes formados por pvc e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas**. 2011, 85f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BECKER. D., KLEINSCHMIDT, A.C., BALZER, P.S., Compósitos de PVC rígido e fibras de bananeira: Efeito do tratamento da fibra. **In: Revista Matéria**, v. 19, n.13, p.257-265, 2014.

BEDIN, M. G. **Compósito com polietileno de baixa densidade e fibra de coco *in natura* e modificada.** 2014, 85 f., Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ.

BENEVIDES, L.C. **Pirólise do bagaço de laranja: análise cinética dos estágios de secagem e devolatilização.** 2015, 79 f., Dissertação (Mestrado em Energia), Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, ES.

BENINI, K.C.C.C., **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar.** 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá.

BEVILAQUA, D.B., **Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz.** 2010, 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul.

BHAT, I., MUSTAFA, M. M. T. B., MOHMOD, A. L., KHALIL, H. P. S. A., Spectroscopic, thermal, and anatomical characterization of cultivated bamboo (*Gigantochloa* SPP.). **BioResources**, v. 6, n. 2, p. 1752-1763, 2011.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. **Prog. Polym. Sci.**, v. 24, p. 221-279, 1999.

BORSOI, C., **Compósitos de poliestireno e poliestireno expandido reciclado reforçado com fibras de curauá: propriedades e degradação.** Dissertação (Mestrado - Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2012.

BRANDÃO, A.T. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de polipropileno reforçados com fibras do bagaço de cana-de-açúcar.** Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) - Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, RJ, 2015.

CARVALHO, L.F.M., **Tratamentos de fibras de carnaúba [*Copernicia prunifera* (miller) h. e. moore] para o desenvolvimento de compósito biodegradável com matriz de polihidroxibutirato.** 2011, Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal – RN.

CORRALES , F., VILASECA, F., LLOP, M., GIRONÈS, J., MÉNDEZ, J.A, MUTJÈ, P., Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites. **Journal of Hazardous Materials**. v.144, p. 730–735, 2007.

CREDOU, J.; BERTHELOT, T., Cellulose: from biocompatible to bioactive material. **J. Mater. Chem. B**, V. 2, p. 4767–4788, 2014.

CRUZ, A.C., et al., Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. **Quim. Nova**, v. 34, n. 3, p. 385-389, 2011.

CUNHA, J.A.P., COSTA, M.L., REZENDE, M.C. Resistência à tração de compósitos de fibra de carbono/epóxi modificada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 193-201, 2006.

D'ALMEIDA, A.L.F.S., et al. Acetilação da Fibra de Bucha (*Luffa cylindrica*). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 59-62, 2005.

DIACENCO, A.A. **Modelagem por elementos finitos de materiais compósitos estruturais incorporando material viscoelástico para o controle passivo de vibração e ruído em materiais para engenharia**. 2010, 69 f. Dissertação (Mestrado em Materiais), Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais.

DIAS, H. **Membrana semipermeável pode filtrar água do mar**, 2014 disponível em < <https://www.usp.br/agen/?p=179330> > Acessado em 09 nov. 2016.

DRUMOND, W. S., WANG, S. H., MOTHE, C. G. Síntese e caracterização do copolímero poli (ácido láctico-b-glicol etilênico). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 74-79, 2004

FARAHANI, M.H.D.A., et al. Fouling reduction of emulsion polyvinylchloride ultrafiltration membranes blended by PEG: the effect of additive concentration and coagulation bath temperature. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, 2016.

FERREIRA, V. **Produção de β -glucosidase em *Saccharomyces cerevisiae* recombinante e avaliação de seu emprego no processo de hidrólise enzimática simultânea à fermentação para a produção de etanol de segunda geração**. 2010. 132 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

FUNG, K.L., et al., An investigation on the processing of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 9, July, p. 1255–1258, 2003.

GWON, J.G., et al. Effect of chemical treatments of wood fibers on the physical strength of polypropylene based composites. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 27, n. 2, p. 651-657, 2010.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de separação com membranas. Rio de Janeiro: e-papers, 2006.

HECHAVARRIA, L., MENDONZA, N., ALTUZAR, P., HU, H., In situ formation of polyethylene glycol-titanium complexes as solvent-free electrolytes for electrochromic device application. **Journal of Solid State Electrochem**, n. 14, p. 323-330, 2010.

HENDRIKS, A.T.W.M., ZEEMAN, G., Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 10–18, 2009.

HOSSEINI, S.M., et al. Fabrication and electrochemical characterization of PVC based electro dialysis heterogeneous ion exchange membranes filled with Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2510-2520, 2014.

INYINBOR, A.A., ADEKOLA, F.A., OLATUNJI, G.A., Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookeri* fruit epicarp. **Water Resources and Industry**, v. 15, p. 14-27, 2016.

ISAÍÁ, G. CECHELLA (ed.). **Concreto – ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: Editoração SmartSystem Consulting Ltda, 2007. v. 2.

IVARS, J.G., et al., Enhancement in hydrophilicity of different polymer phase-inversion ultrafiltration membranes by introducing PEG/Al₂O₃ nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, v. 128, p. 45–57, 2014.

JANA , S., HINDERLITER, B.R., ZHONG, W.H. Analytical study of tensile behaviors of UHMWPE/nano-epoxy bundle composites, **J. Mater Sci.**, v. 43, p. 4236-4246, 2008.

KABIR, M.M., et al., Chemical Treatments on Plant-Based Natural Fibre Reinforced Polymers Composites: An Overview, **Composites: Part B**, v.43, p. 2883 – 2892, 2012.

KHAN, F.; AHMAD, S. R. Chemical modification and spectroscopic analysis of jute fibre. **Polymer degradation and stability**, v. 52, n. 3, p. 335-340, 1996.

KONDO, Y., et al. Surface treatment of PET fiber by EB-irradiation-induced graft polymerization and its effect on adhesion in natural rubber matrix, Eur. **Polym. J.**, v. 44, p.1567-1576, 2008.

KURUVILLA, J., SABU, T. C. P., Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer*, v. 37 n. 23, p. 5139-5149, 1996.

LAMLONG, C., TAWEEPRED, W., Coating of porous PVC-PEG membrane with crosslinkable XSBR for O₂/N₂ and CO₂/N₂ separation. **Polymer**, v. 96, p. 205-212, 2016.

LEÃO, M. A., **Fibras de Licuri: Um reforço alternativo de compósitos poliméricos**. 2008. 109p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

LEÃO, R. M., **Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno**. 2012, 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) Faculdade de Tecnologia Universidade de Brasília, Brasília, DF.

LI, G.Y., et al. Chemical compositions, infrared spectroscopy, and X-ray diffractometry study on brown-rotted Woods. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 560–564, 2011.

LI, M.S., et al.. Construction of antibacterial layer on polyvinylchloride three-channel hollow fiber membranes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 39, p. 181–187, 2016.

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 the Environment**, v.15, p 25–33, 2007.

LIU, J., et al., Molecular chain model construction, thermo-stability, and thermo-oxidative degradation mechanism of poly(vinyl chloride). **RSC Advances**, v. 38, p. 31580-32429, 2016.

LOPES, F.F.M., et al., Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** v.14, n.7, p.783–788, 2010

MARENGO, V. A., VERCELHEZE, A. E. S., MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 680-685, 2013.

MARTIN, A. R., MARTINS, M. A., MATTOSO, L. H. C., SILVA, O. R. R. F. Caracterização Química e Estrutural de Fibra de Sisal da Variedade Agave Sisalana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 40-46, 2009.

MARTINS, G. S., et al. Caracterização mecânica e térmica de compósitos de poli (cloreto de vinila) reforçados com fibras de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 326-333, 2004.

MIRANDA, C.S., FIUZA, R.P., CARVALHO, R.F., JOSÉ, N.M., Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava. **Quim. Nova**, V. xy, n.. 00, p. 1-5, 2014.

MOHANTY, A.K., KHAN, M.A., HINRICHSEN, G. Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 1115-1124, 2000.

MONTEIRO, M.B.O., **Lignificação comparativa de Eucalyptus urophylla S. T. Blake por ferramentas biotecnológicas e polimerização in vitro**. 2009, 134 f., Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro.

MORTARI, T.C., et al. Modificação das características hidrofóbicas da superfície de membrana de PVDF com enxerto de PEG via polimerização. **Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**, Porto Alegre, RS, 2010.

MULINARI, D.R., et al., Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/ HDPE composites. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 661-671, 2010.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science, New York**, v. 84, n. 12, p. 2222-2234, 2002.

OGAH, A.O., AFIUKWA, J.N., ENGLUND, K. Characterization and Comparison of Thermal Stability of Agro Waste Fibers in Bio-composites Application, **J. Chem. Eng. Chem. Res.**, v. 1, n. 2, 2014, p. 84-93.

PAIVA, J.M.F., FROLLINI, E., Matriz Termofixa Fenólica em Compósitos Reforçados com Fibras de Bagaço de Cana-de-Açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Abr/Jun, 1999.

PASTORE, T. C. M., OLIVEIRA, C. C. K., RUBIM, J. C., SANTOS, K. O., Efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT). **Quim. Nova**, v. 31, n. 8, p. 2071-2075, 2008.

PAUL, S.A., KURUVILLA, J., GEM M.G.D., LALY, A. P., SABU T., Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fiber and short banana fiber. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1380–1387, 2010.

PAULA, P.G. **Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Campos dos Goytacazes – RJ, outubro de 2011.

PITA, V.J.R.R., MONTEIRO, E.E.C. Estudos térmicos de misturas PVC/Plastificantes: caracterização por DSC e TG. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jan/Mar, 1996.

PRADO, G.G., **Projeto e caracterização de membrana cerâmicas utilizando microfibras como precursoras de porosidade**. 2014, 108 f., Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

RABELO, S.C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. 2010, 413 f., Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

RAVANCHI, M.T., KAGHAZCHI, T., KARGARI, A., Application of membrane separation process in petrochemical industry - a review. *Desalination*, v. 235, p. 199-244, 2009.

RAZERA, I.A.T., **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 2006, 189f. Tese (Doutorado em Ciências físico-química). Instituto de Química de São Carlos. São Paulo, 2006.

REIJERKERK, S.R., KNOEF, M.H., NIJMEIJER, K., WESSLING, M., Poly(ethylene glycol) and poly(dimethyl siloxane): combining their advantages into efficient CO₂ gas separation membranes. **J. Membr. Sci.**, v. 352, p. 126–135, 2010.

RICHARD W.B., Membrane technology and applications, John Wiley & Sons Ltd, second edition, California, 2004.

RODOLFO JR., A, Mei, L.H.I., Nanocompósitos de PVC com Argila Organicamente Modificada: Efeitos do Processamento e do Método de Incorporação da Argila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 1-9, 2009.

RUEDA, S.M.G., **Pré-tratamento e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar**. 2010, 130 f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo

SABA, N., JAWAID, M., ALOTHMANB, O.Y., PARIDAH. M,T., A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 106, p.149–159, 2016.

SADEGHI, M., et al., Gas Permeation Properties of Polyvinylchloride/ Polyethyleneglycol Blend Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 21, n.7, p. 449-456, 2013.

SADEGHI, M., POURAFSHARI, C.M., RAHIMIAN, M., MORADI, S., DEHAGHANI, S.A.H., Gas permeation properties of polyvinylchloride/ polyethyleneglycol blend membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 110, p. 1093–1098, 2008.

SAHA, B., ITEN, L., COTTA, M., WU, V., Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3693-3700, 2005.

SANTOS, A.M., **Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia**. 2006, 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

SANTOS, T. **Preparação e caracterização de membranas compósitas Polisulfona/Material celulósico como barreira seletiva**. 2011, 91 f. Dissertação (Mestrado em ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul.

SCOTT, K., Handbook of industrial membranes. Oxford: Elsevier advanced Technology, 1995

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SFORÇA, M.L., **Membranas poliméricas preparadas a partir de materiais híbridos orgânico-inorgânicos**. 1999, 105 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

SHAMELI, K., et al. Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method, **Int. J. Mol. Sci.** n. 13, p. 6639-6650, 2012.

SHNAWA, H.A., et al.. Efficient thermal stabilization of polyvinyl chloride with tannin-ca complex as bio-based thermal stabilizer. **Materials Sciences and Applications**, n. 6, p. 360-372, 2015.

SILVA, A. L., et al. Cardanol-based thermoset plastic reinforced by sponge gourd fibers (*Luffa cylindrica*). **Polímeros**, v. 26, p. 21-29, 2016.

SILVA, E.J., MARQUES, M.L., VELASCO, F.G., FORNARI, C.C.M.JR., LUZARDO, F.H.M. Degradação da fibra de coco imersa em soluções alcalinas de cimento e NaOH. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.19, n.10, p.981–988, 2015.

SILVA, L.J., **Estudo experimental e numérico das propriedades mecânicas de compósitos poliméricos laminados com fibras vegetais**. 2011, 178f., Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de São João del Rey, São João del Rey, Minas Gerais.

SIQUEIRA, E. J. **Compósitos de resina estervinílica reforçados com fibras da *Luffa cylindrica* modificadas superficialmente**, 2008, Dissertação (Mestrado - Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal Ouro Preto, Ouro Preto, MG.

SON, G. Y., et al. Adsorption of basic yellow 87 from aqueous solution onto two different mesoporous adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 91- 98, 2012.

SURESHKUMAR, M.V., NAMASIVAYAM, C., Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 317, p. 277–283, 2008.

TAIZ, L., ZEIGER, E., *Fisiologia Vegetal*. Artmed Editora, p.953, 2016.

TANOBE, V.O.A., SYDENSTRICKER, T.H.D., MUNARO, M., AMICA, S. C., A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*). *Polymer Testing*, v. 24, p. 474–482, 2005.

TEODÓSIO, T.M.B. Membranas semi-permeáveis à base de cucurbiturila e Poli(cloreto de vinila). 2009, 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, São Paulo.

TERINTE, N, IBBETT, N., SCHUSTER, K. C., Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose i structure studied by x-ray diffraction (waxd): comparison between measurement techniques. *Lenzinger Berichte*, v. 89, p. 118 131, 2011.

TOOMA, M.A., et al. Modification of polyvinyl chloride (PVC) membrane for vacuum membrane distillation (VMD) application. *Desalination* v. 373, p. 58-70, 2015.

TURHAN, Y., DOGAN, M., ALKAN, M. Poly (vinylchloride)/Kaolinite Nanocomposites: Characterization and Thermal and Optical Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, p. 1503–1513, 2010.

UBRICHT, M., Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, v. 47, p. 2217-2262, 2006.

UNAL, H., MIMAROGLU, A., ALKAN, M. Mechanical properties and morphology of nylon-6 hybrid composites. *Polymer International*. v. 53, p. 56–60, 2004.

VIGLIAR, R., SDEPANIAN, V.L., FAGUNDES-NETO, U. Perfil bioquímico da água de coco de coqueiros de região não litorânea. *J. Pediatr.* (Rio J.), v. 82, n. 4, Porto Alegre, July/Aug. 2006.

VRANDECIC, N. S., et al. Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight. *Thermochemica Acta*, n. 498, p. 71-80, 2010.

WANG, Y.R., et al. Distribution of lignin in Chinese Fir branches determined by ultraviolet microspectrometer. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v. 32, p.1685-1688, 2012.

ZHONG, P.S, et al. Positively charged nanofiltration (NF) membranes via UV grafting on sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) for effective removal of textile dyes from wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 417–418, p. 52–60, 2012.