

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE  
CAMPUS DE SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
“PLANEJAMENTO E USO DE RECURSOS RENOVÁVEIS”

LETÍCIA SANT’ANNA ALESI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA DE ACETATO DE  
CELULOSE OBTIDA A PARTIR DA POLPA ACETOSSOLVE DA MADEIRA DE  
*Schizolobium parahyba* (Vell.) Blake**

Sorocaba

2019



LETÍCIA SANT' ANNA ALESI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA DE ACETATO DE  
CELULOSE OBTIDA A PARTIR DA POLPA ACETOSSOLVE DA MADEIRA DE  
*Schizolobium parahyba* (Vell.) Blake**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis, para obtenção do título de mestre em Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Franciane Andrade de Pádua

Coorientador: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Sorocaba

2019

Sant' Anna Alesi, Letícia

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA DE ACETATO DE  
CELULOSE OBTIDA A PARTIR DA POLPA ACETOSSOLVE DA  
MADEIRA DE Schizolobium parahyba (Vell.) Blake / Letícia Sant' Anna  
Alesi. -- 2019.

88 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus  
Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Franciane Andrade de Pádua

Banca examinadora: Walbert Chrisostomo, Vagner Roberto Botaro

Bibliografia

1. polímeros. 2. Schizolobium parahyba . 3. membrana. I. Orientador. II.  
Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979

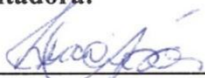


LETÍCIA SANT'ANNA ALESI

**SÍNTESE DE MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSE  
OBTIDA A PARTIR DA POLPA ACETOSSOLVE DA  
MADEIRA DE *Schizolobium parahyba* (Vell.) Blake**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação para obtenção do título de  
mestre em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.  
Universidade Federal de São Carlos.  
Sorocaba, 14 de março de 2019.

**Orientadora:**



---

**Profa. Dra. Franciane Andrade de Pádua**  
Presidente da banca examinadora  
UFSCar Sorocaba

**Examinadores:**



---

**Dr. Walbert Chrisostomo**  
Universidade de Sorocaba



---

**Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro**  
UFSCar Sorocaba

*Dedico este trabalho aos meus pais por todo  
amor, incentivo e suporte e ao meu futuro esposo  
pela união e paciência de sempre.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meu caminho em todas as horas;

A minha família pela confiança, suporte e amor;

Ao meu noivo, pela parceria e amor nesses nove anos de caminhada;

A minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Franciane Andrade de Pádua, por toda paciência, orientação, carinho e amizade;

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro, por toda ajuda, orientação e carinho;

Ao Professor Fabio Minoru Yamaji, por todos os conselhos, ensinamentos e por sua amizade;

Aos meus queridos amigos nessa caminhada de mestrado, Texugo, João, Gabizona, Luciano, Gabizinha, Ana Larissa, Elias, Erick, Tatuí, Isaí, Joelen, Jéssica, Roberta e Karina;

À Universidade Federal de São Carlos, *Campus Sorocaba*, pela oportunidade;

À CAPES, pela bolsa de mestrado concedida;

À FAPESP pelos materiais de consumo utilizados nesse estudo;

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.



*“Tenha paciência. Tudo aquilo que você deseja, se for verdadeiro, e o mais importante: se for para ser seu, acontecerá”.*

*William Shakespeare*

## RESUMO

ALESI, L.S. Síntese e caracterização de membrana de acetato de celulose obtida a partir da polpa acetossolve da madeira de *Schizolobium parahyba* (Vell.) Blake.2019. Dissertação (Mestrado em Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis) - Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2019.

Polímeros não biodegradáveis são produzidos em larga escala e geram diversos problemas ambientais, principalmente pelo fato de sua resistência à decomposição. O acetato de celulose é um polímero acessível e atóxico, destacando-se no contexto ambiental dependendo do seu grau substituição. O objetivo desse trabalho foi a síntese de acetato de celulose a partir da madeira de *Schizolobium parahyba* (guapuruvu) nas granulometrias de 20 e 60 mesh proveniente de plantio experimental para o preparo de membranas de polpa acetossolve. Os materiais foram caracterizados quimicamente e as amostras obtidas em cada etapa do processamento foram caracterizadas por FTIR e microscopia eletrônica de varredura, para avaliar as alterações químicas e morfológicas das amostras. Os materiais foram submetidos à polpação acetossolve, branqueamento e acetilação. Foram analisados os rendimentos para cada processo e o grau de polimerização e substituição dos acetatos. As membranas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) para verificar a transparência e por análise térmica dinâmico-mecânica e tensão por DMA para verificar a estabilidade mecânica, deformação e resistência. Foi possível a produção dos acetatos com a madeira em ambas granulometrias. Os espectros de FTIR evidenciaram mudanças nas bandas das amostras indicando que os processos foram eficientes e as imagens por MEV mostraram as alterações morfológicas que ocorreram nas etapas dos procedimentos. O acetato de celulose obtido a partir do material de 60 mesh apresentou grau de substituição superior ( $2,74 \pm 0,12$ ) ao acetato de 20 mesh ( $2,59 \pm 0,13$ ), indicando que a granulometria do material influenciou na eficiência de acetilação. Apesar dos ensaios por DMA demonstrarem uma resistência 20% superior a membrana de 20 mesh, a transmitância da membrana de 60 mesh em 550 nm foi aproximadamente 80%, mostrando-se superior à de 20 mesh, principalmente quando a finalidade da membrana exigir transparência.

**Palavras-chave:** polímeros, *Schizolobium parahyba*, membrana, DMTA.

## ABSTRACT

Non-biodegradable polymers are produced on a large scale and cause several environmental problems, mostly because of their resistance to decomposition. Cellulose acetate is a non-toxic and a cheap polymer, representing an environmental importance. The objective of this work was the synthesis of cellulose acetate from the wood of *Schizolobium parahyba* (guapuruvu) with 20 and 60 mesh granulometries from experimental planting, with 38 months of age, for the preparation of membranes. The materials were chemically characterized and the samples obtained at each stage of the processing were characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) Absorption Spectroscopy to evaluate the chemical and morphological changes of the samples and verify if the processes were successful. The materials were subjected to the pulping of acetose, bleaching and acetylation. The yields found for each process and the degree of polymerization and substitution of the acetates were analyzed. The membranes were also characterized by molecular absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible region (UV-Vis). It was possible to make the acetates with the wood of both granulometries. The FTIR spectra showed changes in the bands of the samples indicating that the processes were efficient and the SEM images showed the morphological changes that occurred in the steps of the procedures. The cellulose acetate obtained from the 60 mesh material had a higher degree of substitution ( $2.74 \pm 0.12$ ) when compared to the 20 mesh acetate ( $2.59 \pm 0.13$ ), indicating that the grain size of the material influenced the acetylation efficiency. Despite, the DMA analysis showed that the 20 mesh membrane had higher strength than the 60 mesh membrane, the transmittance of the 60 mesh membrane at 550 nm was approximately 80%, showing to be superior than the 20 mesh membrane, especially when the purpose of the membrane requires transparency.

**Keywords:** polymers, *Schizolobium parahyba*, membrane, DMTA.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Representação da parede celular de uma célula vegetal (LM: lamela média, P: parede primária, S1,S2 e S3: camadas da parede secundária).....  | 20 |
| Figura 2. Representação da estrutura polimérica da celulose ilustrando a unidade repetidora (celobiose) e as duas terminações (não redutora e redutora).....   | 21 |
| Figura 3. Estruturas precursoras da lignina, 1: álcool p-cumarílico (lignina H), 2: álcool coniferílico (lignina G), 3: álcool sinapílico (lignina S). ....  | 23 |
| Figura 4. Representação da macromolécula lignina em uma hardwood. ....   | 23 |
| Figura 5. Representação dos principais componentes em um material lignocelulósico. ....  | 24 |
| Figura 6. Acetilação de grupos hidroxilas de cadeias laterais (típica do processo acetossolve). ....   | 28 |
| Figura 7. Esquematização de obtenção da celulose e lignina a partir do processo acetossolve sem adição de catalisadores. ....  | 28 |
| Figura 8. Representação da estrutura parcial do acetato de celulose. ....  | 30 |
| Figura 9. Modelo exemplificando a formação de um triacetato de celulose.....   | 31 |
| Figura 10. Farinhas de guapuruvu utilizadas nas análises. Onde A: material retido na peneira de 20 mesh (0,841 mm) e B: material retido na peneira de 60 mesh (0,250 mm). ....   | 34 |
| Figura 11. Distribuição granulométrica da madeira de guapuruvu ( <i>Schizolobium parahyba</i> ). ....  | 46 |
| Figura 12. Material <i>in natura</i> , polpa marrom, polpa branca, acetato e filme produzidos nas granulometrias de 20 mesh (A, B, C, D e E) e 60 mesh (F, G, H, I, J), respectivamente. ...   | 51 |
| Figura 13. Membrana preparada a partir do acetato de granulometria de 60 mesh. ....  | 51 |
| Figura 14. Microscopia eletrônica de varredura do guapuruvu <i>in natura</i> na granulometria de 20 mesh (Figura 12.1 com aumento de 200 vezes e Figura 12.2 com aumento de 800 vezes) e suas respectivas polpas marrom (Figura 12.3 com aumento de 60 vezes) e branqueada (Figura 12.4 com aumento de 100 vezes). Onde: A = raios, B = fibras e C = vasos. .... | 55 |
| Figura 15. Imagem de MEV com aumento de 80 vezes (A) e método EDS (B) das cinzas do material.....  | 57 |
| Figura 16. Imagem de MEV com aumento de 300 vezes (A) e método EDS (B) das cinzas do material.....   | 58 |
| Figura 17. Imagem de MEV com aumento de 60 vezes (A) e método EDS (B) da membrana de acetato de celulose com granulometria de 60 mesh.....   | 59 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 18. FTIR do guapuruvu, polpa marrom, polpa branca e acetato de 20 mesh.....   | 60 |
| Figura 19. FTIR do guapuruvu, polpa marrom, polpa branca e acetato de 60 mesh.....   | 61 |
| Figura 20. FTIR das membranas de acetato de celulose obtidas com guapuruvu de 20 e 60 mesh.....  | 62 |
| Figura 21. TG e DTG dos materiais de 20 e 60 mesh <i>in natura</i> . ....  | 64 |
| Figura 22. TG e DTG das polpas marrom de 20 e 60 mesh. ....  | 66 |
| Figura 23. TG e DTG das polpas branqueadas de 20 e 60 mesh.....  | 67 |
| Figura 24. TG e DTG dos acetatos de 20 e 60 mesh. ....   | 68 |
| Figura 25. TG e DTG da membranas de 20 e 60 mesh. ....   | 69 |
| Figura 26. UV-Vis das membranas obtidas com guapuruvu de 20 e 60 mesh.....   | 70 |
| Figura 27. Curvas do ensaio de tensão x deformação das membranas de acetato de celulose obtidas a partir da farinha de guapuruvu de 20 e 60 mesh. ....         | 72 |
| Figura 28. Curvas do módulo de armazenamento x temperatura das membranas de acetato de celulose obtidas a partir da farinha de guapuruvu de 20 e 60 mesh. .... | 74 |
| Figura 29. Curvas do módulo de perda x temperatura das membranas de acetato de celulose obtidas a partir da farinha de guapuruvu de 20 e 60 mesh. ....         | 75 |
| Figura 30. Curvas Tan Delta x Temperatura das membranas de acetato de celulose obtidas a partir da farinha de guapuruvu de 20 e 60 mesh.....                   | 76 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1. Resumo das principais características, composição e forma de aproveitamento dos componentes de materiais lignocelulósicos.....                    | 25 |
| Tabela 2. Composição química da madeira de guapuruvu ( <i>Schizolobium parahyba</i> ). .....  | 47 |
| Tabela 3. Rendimentos obtidos dos processos de polpação, branqueamento e acetilação a partir das fibras de 20 e 60 mesh.....                                | 49 |
| Tabela 4. Viscosidades relativa e intrínseca, grau de polimerização e massa molar viscosimétrica dos acetatos produzidos com guapuruvu de 20 e 60 mesh..... | 53 |

## SUMÁRIO

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 1.     | INTRODUÇÃO.....  | 17 |
| 2.     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 20 |
| 3.1    | MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....  | 20 |
| 3.2    | PROCESSOS DE POLPAÇÃO DA CELULOSE.....   | 26 |
| 3.2    | ACETATO DE CELULOSE.....   | 29 |
| 3.     | MATERIAL E MÉTODOS.....  | 33 |
| 4.1    | MADEIRA DE GUAPURUVU.....  | 33 |
| 4.2    | SEPARAÇÃO DAS FIBRAS POR GRANULOMETRIA.....  | 33 |
| 4.3    | CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....  | 34 |
| 4.3.1. | Teor de cinzas.....  | 34 |
| 4.3.2. | Extrativos.....  | 35 |
| 4.3.3. | Lignina Klason Insolúvel.....  | 36 |
| 4.3.4. | Holocelulose.....  | 37 |
| 4.3.5. | $\alpha$ -celulose.....  | 38 |
| 4.4    | POLPAÇÃO QUÍMICA.....  | 38 |
| 4.5    | BRANQUEAMENTO DA POLPA PRODUZIDA.....  | 39 |
| 4.6    | SÍNTESE DO ACETATO DE CELULOSE.....  | 39 |
| 4.6.1  | DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE.....                             | 40 |
| 4.6.2  | VISCOSIDADE DO ACETATO DE CELULOSE.....  | 41 |
| 4.7    | PREPARO DA MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSE.....  | 43 |
| 4.8    | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....   | 43 |
| 4.9    | ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..... | 44 |
| 4.10   | ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....   | 44 |

|  |    |
|--|----|
| 4.11 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-Vis).....      | 44 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 46 |
| 5.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA .....  | 46 |
| 5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....   | 46 |
| 5.2 RENDIMENTOS DAS POLPAS MARROM, BRANQUEADAS E ACETATOS PRODUZIDOS.....                        | 48 |
| 5.3 GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DOS ACETATOS DE CELULOSE .....  | 52 |
| 5.4 VISCOSIDADE DO ACETATO DE CELULOSE.....  | 53 |
| 5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....  | 54 |
| 5.6 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..... | 60 |
| 5.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....  | 64 |
| 5.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-Vis).....       | 70 |
| 5.9 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA E TENSÃO POR DMA .   | 71 |
| 5. CONCLUSÃO .....   | 77 |
| REFERÊNCIAS .....  | 78 |



## 1. INTRODUÇÃO

Polímeros não biodegradáveis são produzidos em larga escala e ocasionam diversos problemas ambientais, principalmente pelo fato de serem bastante resistentes à decomposição. Assim, além das quantidades expressivas de resíduos produzidos, há também o descarte inadequado desses materiais, agravando e ampliando ainda mais o problema, sendo seu acúmulo cada vez mais crescente (MORGADO et al., 2011).

Estima-se que foram produzidos 8,3 bilhões de toneladas de plástico entre o período de 1950 até 2015 (GEYER et al., 2017). Segundo os mesmos autores, desse total, 79 % foram acumulados em aterros sanitários ou no meio ambiente. Nesse mesmo artigo, os autores conseguiram traçar projeções indicando que haverá cerca de 12 milhões de toneladas de plástico, de difícil decomposição, sem reciclagem até 2050. Se essas projeções se tornarem uma tendência, haverá cerca de 12 milhões de toneladas de plástico sem reciclagem até 2050, contribuindo para o lixo plástico sem destino apropriado que demoram centenas de anos para serem decompostos.

Materiais poliméricos oriundos de matérias-primas alternativas vêm sendo frequentemente estudados uma vez que possibilitam uma redução na pressão ambiental além de produzirem derivados de maior valor agregado (PINTO et al., 2013), como por exemplo, os bioplásticos produzidos a partir de celulose (BILO et al., 2018; BISWAS et al., 2012; CANDIDO et al., 2016; CAO et al., 2018; CERQUEIRA et al., 2010; CRUZ et al., 2011; FAN et al., 2013; LOO et al., 2012; PINTO et al., 2013; RODRIGUES FILHO et al., 2008; ZHANG et al., 2013), proteínas (ARAÚJO et al., 2018), quitina (RAMAKRISHNAN et al., 2018), dentre outros.

Com uma sociedade mais preocupada em utilizar matérias-primas oriundas de fontes renováveis, torna-se fundamental a substituição ou, ao menos, a minimização das quantidades produzidas de plásticos tradicionais (derivados do petróleo). Nesse contexto, os biopolímeros são polímeros oriundos de fontes renováveis, como os vegetais e apresentam um ciclo de vida curto, diminuindo assim os impactos de extração, refino, escassez e forte dependência às fontes fósseis (MEIER, 2014).

A celulose, além de ser um polímero natural, também é apontada como uma fonte renovável de carbono, se tornando uma opção sustentável frente às fontes fósseis para produção de materiais com maior valor agregado (CANDIDO & GONÇALVES, 2016). Além da celulose ser um dos polímeros naturais mais abundantes da natureza, também é biodegradável, biocompatível e não tóxica (SANTOS et al., 2016). Portanto, derivados da

celulose têm despertado grande interesse de estudo (FREITAS et al., 2017). Dentre estes, o acetato de celulose que pode ser produzido a partir das mais diversas fontes como bagaço de cana de açúcar (CERQUEIRA et al., 2010; SHAIKH et al., 2009), casca de arroz (BISWAS et al., 2006; FAN et al., 2013; PINTO et al., 2013, ZHANG et al., 2013), palha de cana de açúcar (CANDIDO et al., 2016), palha de feijão (BRUM et al., 2012), caroço de manga (CRUZ et al., 2011), dentre outros.

O acetato de celulose (AC) é um polímero atóxico, de baixo custo, pouco inflamável e biodegradável com capacidade de formação de filmes transparentes, considerado de elevada importância comercial (CERQUEIRA et al., 2010) e ambiental. Sua aplicação vai desde fios para indústria têxtil, filmes fotográficos transparentes, materiais plásticos até cápsulas farmacêuticas ou ainda como revestimentos, membranas e principalmente como filtros de cigarro (BRUM et al., 2012; SENNA et al., 2013)

Desse modo, a biomassa celulósica originada de fontes vegetais é uma possibilidade interessante a fim de se produzir polímeros bio-renováveis.

A espécie *Schizolobium parahyba* (Vell.) Blake (Leguminosae: Caesalpinioideae) conhecido como guapuruvu é nativa da Floresta Atlântica (Ombrófila Densa e Estacional Semidecídua), heliófita, pioneira, com crescimento acelerado e que apresenta madeira leve, macia e interior branco. Ocorre naturalmente nos estados de São Paulo, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro, Paraná, Minas Gerais, Espírito Santo e Bahia. É uma espécie que pode tolerar a baixa disponibilidade hídrica e nutricional e elevada radiação solar (CARVALHO, 2005; FERREIRA et al., 2007; LORENZI, 2002).

A madeira de guapuruvu possui baixa densidade, com valores variando de 0,24 a 0,27 g.cm<sup>-3</sup> aos 18 anos (TRIANOSKI, 2010) e de 0,27 a 0,36 g.cm<sup>-3</sup> aos 3 anos (RODRIGUES et al., 2018). Além disso, a espécie possui altas taxas de crescimento com incrementos anuais de 45m<sup>3</sup>.ha<sup>-1</sup>.ano<sup>-1</sup> (TRIANOSKI, 2010) próximos aos apresentados pelo eucalipto em talhão experimental (GOMIDE et al., 2010; GONÇALVES et al., 2014).

Mesmo sendo uma espécie nativa, existem poucos estudos sobre suas características químicas e sobre seu potencial como matéria-prima, prejudicando a conservação da espécie e dificultando seu destino para fins mais nobres.

O presente estudo visa à valorização dessa espécie a partir de um maior conhecimento de sua composição além de utilizá-lo para sintetizar um polímero que nunca fora estudado: acetato de celulose da polpa de guapuruvu. Como metodologia, empregou-se o processo acetossolve de polpação para separar as fibras celulósicas uma vez que esse

tratamento é mais brando do que os usuais, além de ser menos poluidor e mais barato (GARROTE et al., 2003).

O objetivo geral deste estudo foi a síntese de acetato de celulose a partir da polpa acetossolve da madeira de *Schizolobium parahyba* (guapuruvu) oriunda de monocultivo, nas granulometrias de 20 mesh e 60 mesh.

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar quimicamente a madeira de guapuruvu quanto aos teores de extrativos, cinzas, lignina klason insolúvel, holocelulose e  $\alpha$ -celulose;
- Proceder com os processos de polpação acetossolve, branqueamento com clorito de sódio e acetilação heterogênea;
- Caracterizar os produtos de cada etapa do processamento químico por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimetria (TG/DTG);
- Verificar a influencia da granulometria da farinha de madeira de guapuruvu na produção do acetato;
- Avaliar nas membranas a estabilidade, deformação e resistência mecânica por análise térmica dinâmica-mecânica (DMTA) e os espectros de transmitância por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).

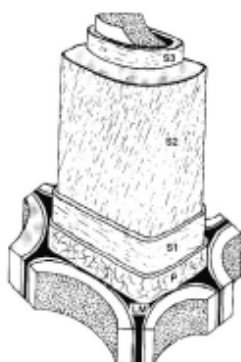
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

As fibras vegetais podem ocorrer diretamente da natureza, cultivadas na agricultura e na produção florestal ou serem resíduos dessas atividades como serragem, palha e cascas, por exemplo, (PENG e SHE, 2014; SILVA et al., 2009).

A parede celular das fibras vegetais é estruturada em uma sequência de camadas que podem ser visualizadas com o microscópio (Figura 1). O arranjo dessas camadas é causado por diferenças na composição química e na orientação de suas microfibrilas celulósicas. A camada intercelular, chamada de lamela média, possui pectina e lignina cuja função é unir as células adjacentes, não possuindo celulose em sua composição. Sobre a lamela média, há uma fina camada de microfibrilas depositadas aleatoriamente à medida que o tecido da planta cresce, essa camada apresenta baixo teor de celulose. Por último, sobre a parede primária, há três camadas de células (S1, S2 e S3) que se diferenciam por seu grau de inclinação do ângulo microfibrilar e formam a chamada parede secundária (FENGEL e WAGENER, 1989).

Figura 1. Representação da parede celular de uma célula vegetal (LM: lamela média, P: parede primária, S1,S2 e S3: camadas da parede secundária).



Fonte: CARVALHO et al. (2009).

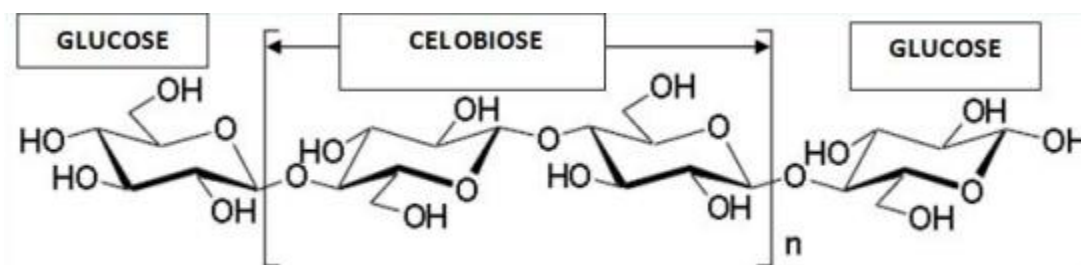
Essa composição da parede celular vegetal confere às fibras a designação de “materiais lignocelulósicos” justamente por serem constituídas de matrizes complexas de celulose e lignina. Também possuem em sua estrutura frações de hemiceluloses, extrativos e material inorgânico (PENG e SHE, 2014). A madeira é um material heterogêneo e complexo com uma elevada variabilidade química e estrutural. O entendimento de sua

composição química é fundamental quando se pensa na sua utilização para produtos secundários. A aplicação que será dada à madeira é influenciada pela proporção dos diferentes componentes químicos de sua estrutura (MELO et al., 2013).

A celulose é um dos biopolímeros mais abundantes da natureza. Aproximadamente 50% da massa seca dos materiais lignocelulósicos é formada por celulose, representando, portanto, o polissacarídeo mais presente desde os vegetais mais simples até os mais complexos (KIM et al., 2016).

A Figura 2 ilustra a estrutura linear da celulose, consistindo de uma junção de moléculas de  $\beta$ -D-glicopiranoose com ligações covalentes  $\beta$ -1,4-glicosídicas. Além disso, a celulose apresenta duas terminações diferentes: a terminação não redutora com o grupo C4-OH livre e a terminação redutora com o grupo C1-OH livre. Esse arranjo faz com que a celulose seja composta por regiões altamente organizadas, cristalinas, e por regiões menos ordenadas, amorfas (ALEXANDRIDIS et al., 2018; KLEMM et al., 2005;).

Figura 2. Representação da estrutura polimérica da celulose ilustrando a unidade repetidora (celobiose) e as duas terminações (não redutora e redutora).



Fonte: NG et al. (2015).

Devido à disponibilidade dos grupos hidroxilas livres, a macromolécula de celulose tende a formar fortes interações de hidrogênio inter e intramoleculares, tornando-a um polímero com estabilidade e insolúvel em água e em solventes orgânicos. Como as regiões amorfas possuem baixa organização espacial e por apresentarem um grande número de hidroxilas acessíveis, elas possuem alta reatividade química, sendo mais suscetíveis à absorção de água, reagentes e enzimas (KADLA e GILBERT, 2000).

A celulose tem proporcionado o estudo de novas aplicações devido sua origem natural e a possibilidade para produção de derivados e materiais regenerados (KLEMM et al., 2005).

O fato da celulose não ser absolutamente solúvel não é um problema, visto que a maior parte dos métodos utilizados para processar a celulose e transformá-la em algum outro produto envolvem reações químicas que priorizam a criação de derivados solúveis. Por isso, é importante a escolha correta do tipo de solvente que será utilizado, por meio de sua seletividade e toxicidade, a fim de otimizar sua capacidade de dissolução do material de interesse (DOGAN e HILMIOGLU, 2009; MEDRONHO et al., 2012). Devido a presença dos inúmeros grupos hidroxilas existentes na superfície da celulose, muitas características podem lhe ser atribuídas com sua modificação química, como hidrofilia e diversidade estrutural, ampliando as opções de utilidade desse polímero (LIEBERT, 2010).

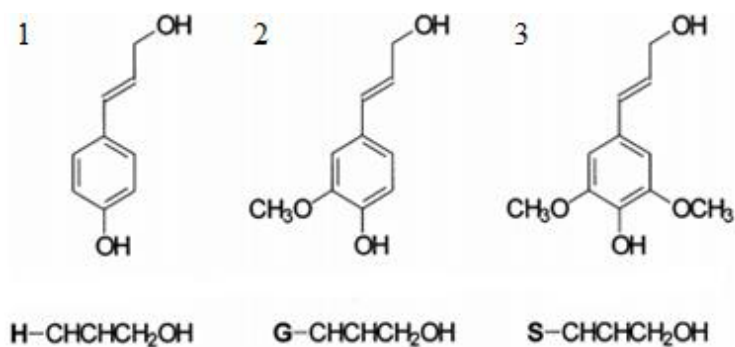
As hemiceluloses fazem parte de aproximadamente 25-35% dos materiais lignocelulósicos. As hemiceluloses são formadas por vários polissacarídeos de baixa massa molar, como as pentoses e hexoses, que se encontram ao redor e entre as microfibrilas de celulose, fornecendo rigidez ao tecido celular. As xilanas são as hemiceluloses mais abundantes das paredes secundárias de vegetais (GÍRIO et al., 2010; PENG e SHE, 2014;).

As hemiceluloses consistem em diferentes unidades de açúcar unidas que se diferem pelas proporções e por seus substituintes. As hemiceluloses se associam aos diversos componentes presentes na parede celular vegetal por ligações covalentes e de hidrogênio e por interações iônicas e hidrofóbicas (SUN et al., 2000).

A lignina atua primariamente como um componente estrutural, adicionando resistência mecânica às forças de compressão e rigidez às paredes celulares com sua função de agente ligante entre as células. Também age no transporte de nutrientes, água, metabólitos e dificulta a entrada de microorganismos fitopatógenos e enzimas destruidoras de parede celular (PHILIPP & D'ALMEIDA, 1988).

Sabe-se que essa macromolécula é composta por três monômeros primários, álcoois precursores, indicados na Figura 3 (DAI et al.; 2016). A quantidade de lignina e dos álcoois precursores dependem de cada espécie lignocelulósica, sendo diferentes em coníferas, folhas e gramíneas e variam também dentro da mesma espécie. Cada álcool precursor dá origem a um tipo de lignina: o álcool p-cumarílico origina a lignina p-hidroxifenila (H), o álcool coniferílico origina a lignina guaiacila (G) e o álcool sinapílico origina a lignina siringila (S). Madeiras de softwood consistem geralmente de lignina tipo G, madeiras de hardwood consistem de lignina tipo G e S e as gramíneas apresentam os três tipos (DORRESTIJN et al., 2000).

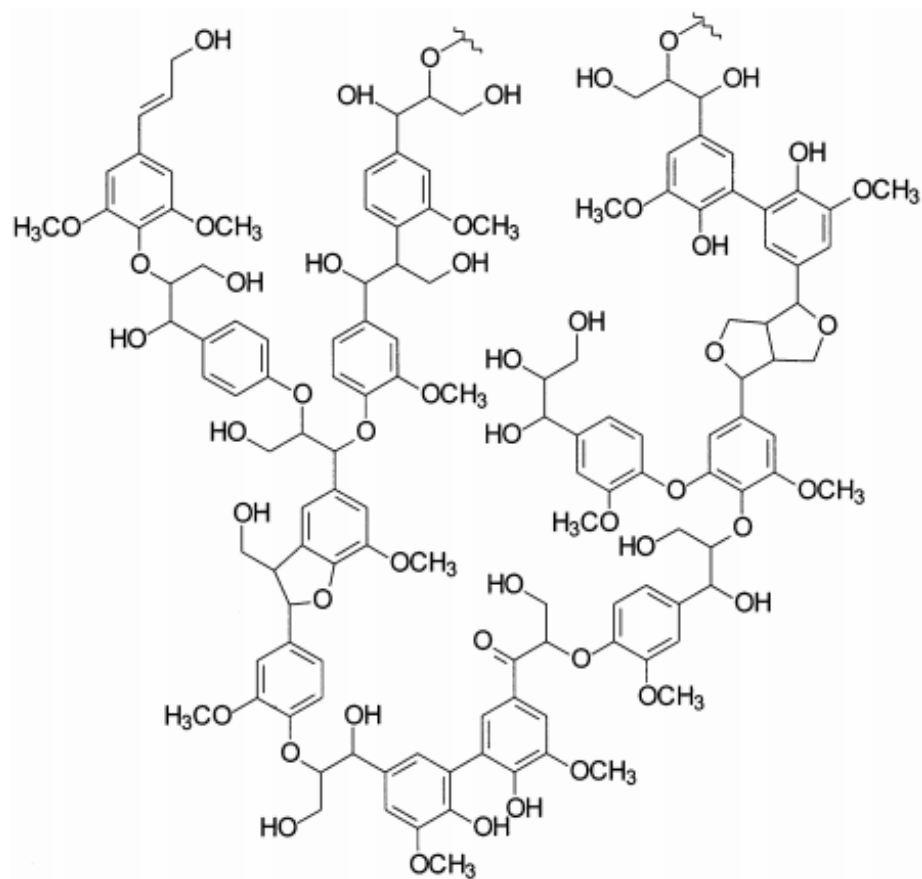
Figura 3. Estruturas precursoras da lignina, 1: álcool p-cumarílico (lignina H), 2: álcool coniferílico (lignina G), 3: álcool sinapílico (lignina S).



Fonte: Adaptado de Dorrestijn et al., (2000).

A lignina é um polímero tridimensional aromático de natureza fenólica com unidades de fenil-propano, sendo uma estrutura altamente complexa, amorfa e heterogênea (Figura 4) (PHILIPP & D'ALMEIDA, 1988).

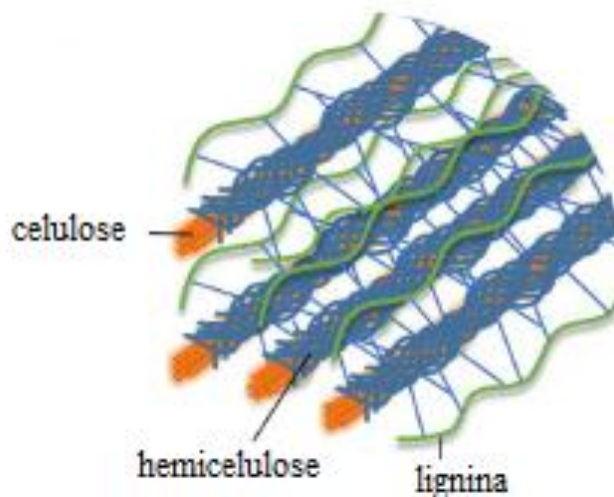
Figura 4. Representação da macromolécula lignina em uma hardwood.



Fonte: Dorrestijn et al. (2000).

A lignina faz parte de aproximadamente 15-30% da composição dos materiais lignocelulósicos, não ocorrendo isoladamente *in natura*. A Figura 5 ilustra como a lignina e as hemiceluloses estão intimamente associadas ao redor dos filamentos de celulose na parede primária e secundária. A união entre lignina e celulose é realizada por meio de ligações covalentes (FIGUEIREDO et al., 2018).

Figura 5. Representação dos principais componentes em um material lignocelulósico.



Fonte: Adaptado de Figueiredo et al. (2018).

A Tabela 1 ilustra um resumo dos principais componentes dos materiais lignocelulósicos e suas respectivas características.



Tabela 1. Resumo das principais características, composição e forma de aproveitamento dos componentes de materiais lignocelulósicos.

| Componentes  | Características  | Composição                       | Processamento   |
|--------------|--|----------------------------------|---|
| Celulose     | Polímeros de glicose com alta massa molar que são mantidos juntos como feixes de fibras a fim de fornecer força ao material. Possui regiões cristalinas e amorfas e é insolúvel em álcalis | Cerca de 50% em peso da biomassa | Podem ser quebrados em açúcares e fermentados   |
| Hemicelulose | Macromolécula de vários monossacarídeos, apresenta baixa massa molar   | De 25-35% em peso da biomassa    | Podem ser quebrados em açúcares e fermentados   |
| Lignina      | Polímero tridimensional de fenilpropano, complexo e irregular  | De 15-30% em peso da biomassa    | Pode ser quimicamente processada ou degradada para produzir combustíveis, fenóis e outros componentes |

Fonte: Adaptado de Santos, (2011).

A biomassa também apresenta em sua composição materiais inorgânicos, chamados cinzas. Os elementos que formam as cinzas podem ter duas origens: sais, que são ligados quimicamente à estrutura do carbono da matéria orgânica, ou oriundos de fontes externas como a adubação que a planta absorveu durante seu crescimento ou que apenas foram recolhidos do solo no processo da colheita e transporte. São materiais que restam depois da biomassa ser levada à combustão. Durante esse processo, há uma série de transformações físico-químicas que dependem da morfologia e composição do material, da temperatura e do tempo de combustão. Geralmente, a sílica derrete total ou parcialmente e interage com outros componentes, formando silicatos de metais, sendo, portanto, um dos componentes mais presentes nas cinzas. Há também frações de cálcio, potássio, sódio, ferro, magnésio e fósforo (NUNES et al., 2016).

Os extrativos são compostos químicos considerados secundários por não fazerem parte da estrutura da parede celular. Fazem parte desse grupo, óleos, resinas, taninos e pigmentos que são solúveis em água e em solventes orgânicos. Fornecem ao vegetal, características como cheiro, sabor, resistência a patógenos e à degradação natural. A composição de extrativos pode variar tanto em uma mesma espécie quanto entre espécies distintas, podendo ser influenciada em função da idade da árvore e da localidade do plantio. O cerne é composto por uma deposição de substâncias fenólicas e taninos e

representa um tecido que não possui atividade fisiológica, sendo muitas vezes tóxico a organismos patogênicos e possuindo maior durabilidade natural. Isso porque, há quantidades superiores de extrativos quando comparado ao alburno (MORAIS et al., 2005).

Como a madeira é um material complexo e desuniforme, suas características químicas variam diferentemente em relação às espécies, genética, fatores de ordem externa (ambientais) e idade. Há também diferenças num mesmo indivíduo como tronco, casca, cerne, alburno, madeira jovem e madura. Para o setor de celulose, é extremamente importante a escolha de uma matéria prima com características favoráveis para tal (GOUVÊA et al., 2009).

### **3.2 PROCESSOS DE POLPAÇÃO DA CELULOSE**

No processo de isolamento da celulose, seja para fabricação de papel, de acetato de celulose ou qualquer produto derivado dela, faz-se necessário a produção de uma pasta celulósica a partir da matéria-prima inicial, a madeira. A idéia principal desse processo é penetração de agentes químicos presentes no licor de cozimento (licor branco) a fim de promover a separação das fibras celulósicas dos demais componentes da parede celular do vegetal, principalmente a lignina, devido sua função de agente permanente de ligação entre células e por proporcionar rigidez e resistência mecânica à madeira. As ligações que conectam as unidades da lignina e as ligações que ocorrem entre ela e os polissacarídeos devem ser rompidas com o mínimo de degradação dos polissacarídeos (LONGUE JÚNIOR et al., 2009).

Existem alguns processos que realizam essa separação. O processo químico mundialmente difundido e utilizado é o kraft (forte, em alemão) que promove a dissolução da lignina e proporciona polpas com rendimento de 50-60%, além disso, esse processo possibilita a utilização de várias matérias-primas, produz uma polpa de elevada qualidade (baixo teor de lignina residual e baixa degradação dos carboidratos) e também é possível a reutilização dos reagentes. O principal gênero utilizado para produção de celulose é o *Eucalyptus*, por ser uma árvore de crescimento rápido com ciclos de 5-7 anos e alta produtividade (45m<sup>3</sup>/ha/ano). Atualmente, o melhoramento genético está tão avançado que esse gênero apresenta inúmeras características favoráveis à produção de celulose além de ter se adaptado facilmente às condições brasileiras de clima, pluviosidade e geografia (SILVA et al., 2016).

Torna-se interessante o estudo e a procura por matérias-primas oriundas de fontes alternativas para diminuir a restrição e a dependência pelas poucas espécies atualmente utilizadas (SILVA et al., 2016).

A maior desvantagem desse processo diz respeito ao custo e às pressões ambientais, além da forte demanda por água. Esses poluentes vão desde emissões aéreas de gases com um odor acentuado como também material particulado corrosivo. Alguns poluentes emitidos são gases de enxofre reduzidos (TRS): sulfeto de hidrogênio, metilmercaptana, dimetilssulfeto e dimetildissulfeto. Há também óxidos de enxofre e nitrogênio. Já os particulados referem-se ao sulfato e carbonato de sódio e cálcio. Além desses inconvenientes, a lignina retirada apresenta baixa massa molar, elevado teor de sólidos inorgânicos e presença de compostos de enxofre, por esses motivos, ela é considerada de baixo valor e é apenas queimada nas caldeiras (SANTOS et al., 2016).

Os processos de polpação organossolve são processos alternativos de deslignificação que utilizam solventes orgânicos, com a solubilização dos fragmentos da lignina e da reação de solvólise. É possível utilizar catalisadores ácidos ou básicos (BOTARO, 1996).

Dependendo da matéria-prima, os processos organossolve se tornam opções viáveis para o procedimento de polpação. Além de serem menos poluidores que o Kraft, pois não utilizam reagentes inorgânicos nos licores de cozimento proporcionando a diminuição do impacto ambiental, são também mais baratos por possuírem um custo baixo de investimento (GARROTE et al., 2003).

A deslignificação pelo processo organossolve aproveita da maior afinidade dos oligômeros da lignina para se dissolver em solventes orgânicos. O solvente reduz a viscosidade do meio e possibilita que os produtos entrem em contato com o material lignocelulósico. A temperatura também ajuda na destruição da parede celular, dissolvendo grande parte dos componentes celulares, tanto as hemiceluloses como a lignina. As reações do processo organossolve fazem com que haja quebra das ligações da lignina (ZHANG et al., 2015).

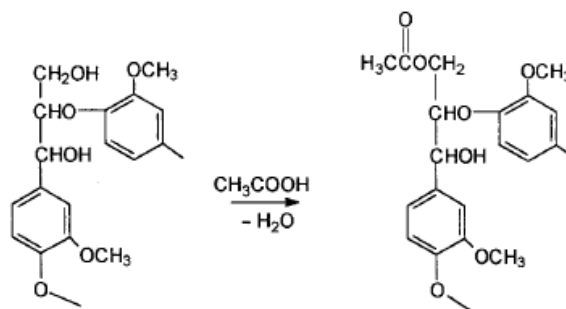
Pimenta (2005) explica que os parâmetros considerados no processo organossolve são: temperatura, tempo de reação, catalisador e o solvente utilizado, sendo esse último o mais importante. Controlando esses parâmetros, o método é viável para se tirar proveito dos principais componentes celulares, onde a celulose obtida pode ser utilizada para produção de papel, nanocompósitos, nanopartículas, dentre outros. Há diversos solventes que podem ser utilizados nos processos organossolve, dentre eles a acetona, metanol,

etanol e ácidos orgânicos. O processo acetossolve é uma das linhas dos processos organossolve em que o solvente utilizado é o ácido acético, ácido clorídrico, como catalisador, e água (BOTARO, 1996; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ et al., 2016).

Este processo é realizado sob temperaturas que variam de 150 a 200°C (acima disso, os açúcares começam a sofrer degradação, levando à perda de material), de 2 a 5 horas de cozimento com concentrações de ácido acético variando de 75% a 95%. A lignina é degradada a partir da quebra da ligação éter na posição de carbono das cadeias laterais ( $\alpha$  e  $\beta$ -O-4) e depois as ligações e as ligações glicosídicas são rompidas em oligossacarídeos e monossacarídeos (ZHANG et al., 2015).

A quebra das ligações tipo éter da lignina é promovida pelo nucleófilo do meio reacional. No caso do processo acetossolvee, esse nucleófilo é o próprio grupo acetato, que se desloca para a cadeia propânica da lignina, em específico, nos grupos alcoólicos, como esquematizado na Figura 6 (BENAR, 1996).

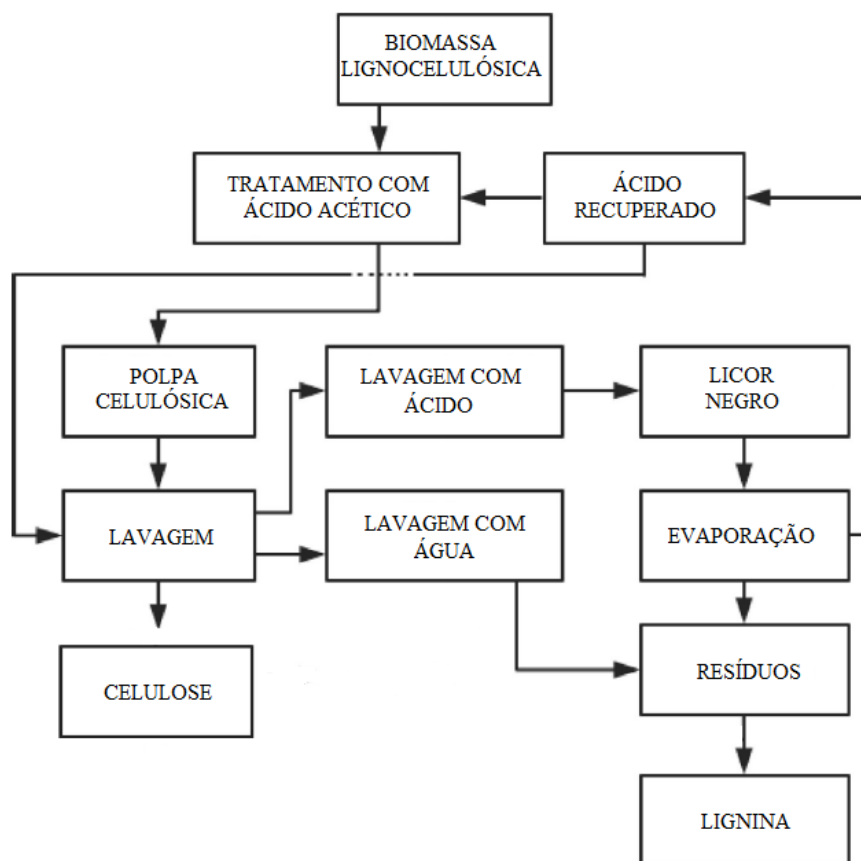
Figura 6. Acetilação de grupos hidroxilas de cadeias laterais (típica do processo acetossolve).



Fonte: Benar, (1996).

Além do tratamento orgânico promover a separação da celulose com pequena degradação, o licor negro extraído pelo processo acetossolvee apresenta maior grau de pureza quando comparado ao Kraft, além de ser livre de enxofre e ser menos tóxico. Desse modo, tanto a celulose como a lignina podem ser utilizadas para aplicações futuras devido à maior qualidade e valor agregado de suas composições (ZHANG et al., 2015). A Figura 7 ilustra o procedimento para se obter a celulose e a lignina a partir do processo acetossolvee.

Figura 7. Esquematização de obtenção da celulose e lignina a partir do processo acetossolvee sem adição de catalisadores.



Fonte: Adaptado de Zhang e tal. (2015).

### 3.2 ACETATO DE CELULOSE

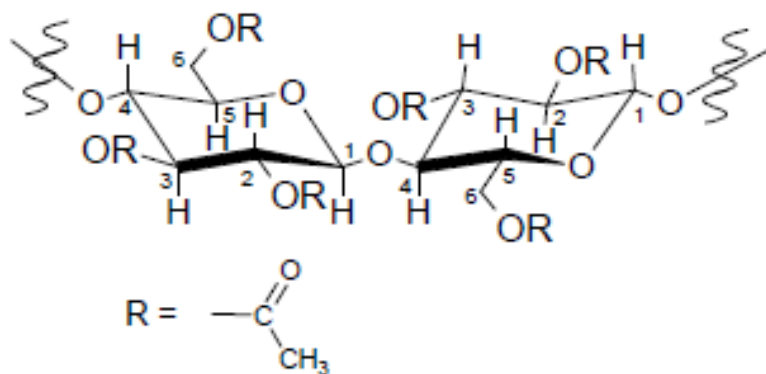
O Brasil é o segundo maior produtor de celulose do mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. Segundo, esse ranking leva em conta apenas a celulose oriunda de fibra curta (eucalipto) e fibra longa (pinus) (IBA, 2017). Segundo esse mesmo relatório, em 2016, a produção de celulose no país foi de 18,8 milhões de toneladas, desse total, 12,9 milhões de toneladas foi destinado à exportação. Já em 2017, houve um aumento de 3,8% na produção brasileira, atingindo o volume recorde de 19,5 milhões de toneladas com 13,2 milhões de toneladas para exportação. A China e a Europa continuam sendo as maiores consumidoras de celulose brasileira, desembolsando 2,6 bilhões de dólares e 1,98 bilhões de dólares, respectivamente. Esses resultados comprovam que o Brasil atingiu níveis expressivos no panorama mundial, consolidando a celulose como uma *commodity*, sendo um produto de elevada qualidade colocado no mercado internacional (IBA, 2017).

A celulose é classificada como um polímero natural por possuir macromoléculas que apresentam muitas unidades moleculares repetidas e unidas por ligações covalentes.

Com as interações intra e intermoleculares e com sua estrutura química, os polímeros possuem grande estabilidade físico-química. Os polímeros também podem ser de origem artificial, como o polipropileno, sendo a maioria derivada do petróleo (MANO e MENDES, 1999).

O acetato de celulose (Figura 8), além de ser um polímero, é um dos principais derivados da celulose, sua aplicação é extensa, desde membranas semipermeáveis (hemodiálise, nanofiltração, osmose inversa), filmes transparentes resistentes, fibras, filtros de cigarro, fraldas absorventes, plásticos e produtos farmacêuticos. Estima-se que a produção anual de acetato de celulose chega a 680 mil toneladas ao redor do mundo. Possui várias vantagens como baixo custo, baixa toxicidade, boa estabilidade e compatibilidade, alta tenacidade, brilho e transparência (CAO et al., 2018; CERQUEIRA et al., 2010; CRUZ et al., 2011; FREITAS et al., 2017; KONWARH et al., 2013). No Brasil, o acetato de celulose é produzido pela Rhodia Solvay a partir de pastas celulósicas de madeira.

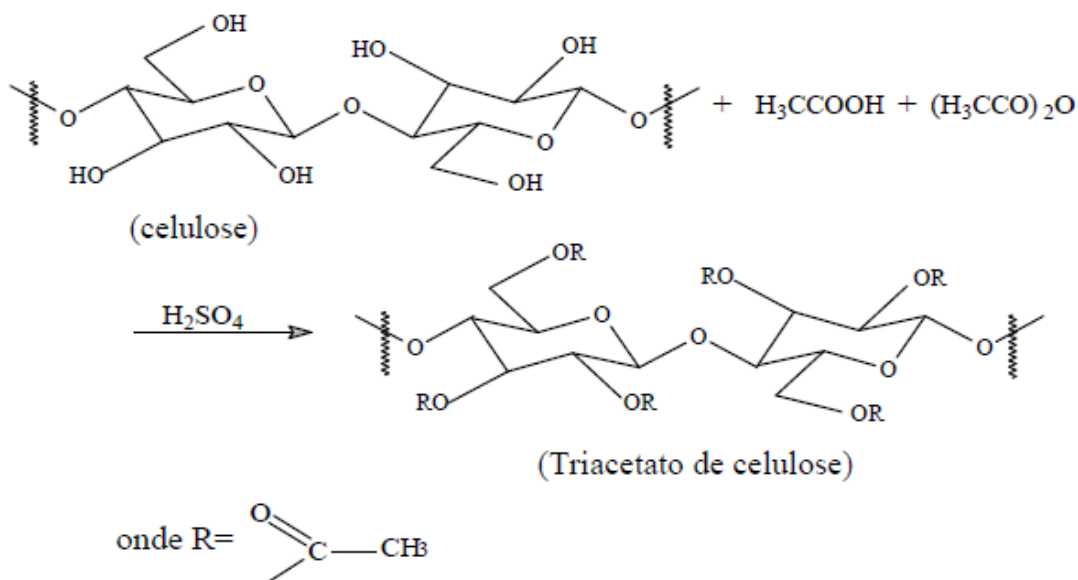
Figura 8. Representação da estrutura parcial do acetato de celulose.



Fonte: Meireles, 2007.

O acetato de celulose é obtido a partir da polpa de madeira por meio de reações de acetilação na presença da celulose, ácido acético e anidrido acético (Figura 9). A reação também pede um catalisador que pode ser o ácido sulfúrico ou perclórico. O acetato de celulose é de grande interesse, pois é um polímero facilmente produzido, biodegradável e de fácil processabilidade com solventes orgânicos (CRUZ et al., 2011; SUN et al., 2013).

Figura 9. Modelo exemplificando a formação de um triacetato de celulose.



Fonte: Meireles, 2007.

Em 1865, Paul Schützenberger foi pioneiro no campo da acetilação da celulose, seu estudo envolvia a substituição de grupos hidroxilas presentes na unidade repetidora da celulose por grupos acetila (WISNIAK, 2015). Uma vez substituídos, as forças inter e intramoleculares enfraquecem, diminuindo as ligações de hidrogênio e permitindo que a celulose seja dissolvida em solventes orgânicos com derivados menos cristalinos (FREITAS et al., 2017; SENNA et al., 2013).

O grau de substituição é um parâmetro do número médio de acetilas por unidades glicosídicas, ou seja, o quanto o material conseguiu substituir seus grupos hidroxilas. Esse número varia de 0 a 3, sendo 0 o número para celulose pura (sem nenhum grupo acetila) e 3 para um triacetato (todos os grupos hidroxilas substituídos). O diacetato é solúvel em acetona e tetraidrofurano (THF) e o triacetato é solúvel em diclorometano e clorofórmio. O grau de substituição influencia nas propriedades térmicas, mecânicas e físico-químicas, além de afetar a cristalinidade, biodegradabilidade e solubilidade. A acetilação pode ser heterogênea ou homogênea. A acetilação heterogênea utiliza um material que mantém a estrutura da celulose, como o tolueno, um agente não inchante. Já a acetilação homogênea, a mais utilizada comercialmente, a celulose é solubilizada na reação. Os dois métodos causam mudanças nas fibras de celulose. Para ocorrer e facilitar a acetilação, é necessária a retirada da lignina para que haja a purificação do material, o que torna a celulose mais

abundante e acessível (CERQUEIRA et al., 2010; FREITAS et al., 2017; MEIRELES, 2007; SENNA e BOTARO, 2017).

Os resíduos lignocelulósicos podem ser modificados diretamente ou também ter seus componentes extraídos e modificados (BRUM et al., 2012). Alguns trabalhos foram publicados sobre a síntese de acetato de celulose a partir de fontes alternativas, como feijão (BRUM et al., 2012), caroço de manga (CRUZ et al., 2011), casca de arroz (PINTO et al., 2013) e bagaço de cana-de-açúcar (CERQUEIRA et al., 2010).

A taxa e o grau da acetilação são muito influenciados pela macro e micro morfologia das fibras de celulose iniciais. Sassi e Shanzy (1995) explicam que a acetilação começa dentro das regiões amorfas da celulose, progredindo para a acetilação na região central cristalina.



### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **4.1 MADEIRA DE GUAPURUVU**

A madeira de guapuruvu utilizada foi proveniente de um plantio experimental da Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba-SP. As árvores foram plantadas em espaçamento 3,0m x 1,5m e apresentavam 38 meses de idade. A área está localizada a aproximadamente 23°35' de latitude sul e 47°31' de longitude oeste, a uma altitude média de 649 metros.

#### **4.2 SEPARAÇÃO DAS FIBRAS POR GRANULOMETRIA**

O material foi descascado manualmente e moído em moinho de facas tipo Willey, Marconi - MA 340, utilizando velocidade fixa de 1750 rpm para a obtenção da farinha de madeira. Para a separação das granulometrias, após moagem, utilizou-se o agitador orbital de peneiras com batidas intermitentes, Marconi - MA 750, empregando-se 100g da biomassa por cinco minutos. Na montagem do sistema granulométrico, foram utilizadas as peneiras de 9, 20, 35, 60 mesh e o coletor das partículas mais finas.

Para as análises, utilizou-se a farinha de madeira retida na peneira de 20 mesh (0,841 mm) e 60 mesh (0,250 mm), devido a maior quantidade de material retido nessas granulometrias. A Figura 10 ilustra a farinha de madeira nas duas granulometrias, obtida após peneiramento.

Figura 10. Farinhas de guapuruvu utilizadas nas análises. Em que: A: material retido na peneira de 20 mesh (0,841 mm) e B: material retido na peneira de 60 mesh (0,250 mm).



Fonte: Autoria própria.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Para a caracterização química da madeira de guapuruvu, foi utilizado o material retido na peneira de 60 mesh conforme prescrito em normas específicas de cada análise. Todas as análises foram realizadas em triplicata. Utilizou-se a balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUY220 com precisão de 0,0001 g.

#### 4.3.1. Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado baseado na norma ASTM D1102-13. Foi pesado aproximadamente 1,0 g de material seco em um cadinho de porcelana previamente calcinado. O conjunto foi colocado em um forno tipo mufla da marca JUNG modelo 0212 a uma temperatura de 600 °C por 6 horas. O cadinho foi resfriado até temperatura ambiente em um dessecador e, posteriormente, pesado.

O cálculo do teor de cinzas foi determinado pela Equação 1.

$$TC = \frac{mca - mc}{ma} \times 100 \text{ (Equação 1)}$$

Em que:

TC: Teor de cinzas (%);

Mca: Massa do cadinho + amostra final (g);

Mc: Massa do cadinho (g);

Ma: Massa inicial da amostra (g).

#### 4.3.2. Extrativos

Extrativos são solúveis em água e em solventes orgânicos. A sequência utilizada foi extração em ciclohexano:etanol (1:1), etanol e água, com um total de 24 ciclos num período de 4 a 5 horas.

O teor de extrativos foi determinado com base na norma ASTM E1721-09. Foi pesado aproximadamente 1,0 g de material seco, colocado em um saquinho de filtro e levado ao soxhlet. Os pacotes foram então removidos e levados à estufa a 80 °C até peso constante.

O cálculo do teor de extrativos em ciclohexano:etanol (v/v) foi determinado pela Equação 2.

$$Tce = \frac{Mci - Mcf}{Ma} \times 100 \text{ (Equação 2)}$$

Em que:

Tce: Teor de extrativos em ciclohexano:etanol (%);

Mci: Massa inicial do conjunto amostra + filtro + grampo (g);

Mcf: Massa final do conjunto após a extração em ciclohexano:etanol (g).

Ma: Massa inicial da amostra (g).

A extração com etanol seguiu os mesmos procedimentos com o mesmo material retirado da extração em ciclohexano: etanol.

O cálculo do teor de extrativos em etanol foi calculado pela Equação 3.

$$Te = \frac{M_{cce} - M_{ce}}{Ma} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

Te: Teor de extrativos em etanol (%);

M<sub>cce</sub>: Massa do conjunto após a extração em ciclohexano:etanol (g);

M<sub>ce</sub>: Massa do conjunto após a extração em etanol (g).

Ma: Massa da amostra inicial (g).

O teor de extrativos em água quente foi determinado baseado na norma ASTM D1110-13. Foram seguidos os mesmos procedimentos realizados com os solventes orgânicos, utilizando-se água destilada a 80 °C e o material retirado da extração de etanol durante 4 horas.

O cálculo do teor de extrativos em água quente foi calculado pela Equação 4.

$$Ta = \frac{M_{ce} - M_{ca}}{Ma} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

Ta: Teor de extrativos em água quente (%);

M<sub>ce</sub>: Massa do conjunto após a extração em etanol (g);

M<sub>ca</sub>: Massa do conjunto após a extração em água quente (g).

Ma: Massa da amostra inicial (g).

### 4.3.3. Lignina Klason Insolúvel

O teor de lignina Klason foi determinado com base na norma ASTM D1106-13.

Foi pesado aproximadamente 1,0 g de material, seco e sem extrativos, colocado em um béquer e adicionado 15 mL de ácido sulfúrico (concentração de 72 % mantido na temperatura entre 10 a 15 °C). Essa mistura foi mantida em banho de gelo a 2 °C e macerada para a dispersão do material. Após a dispersão, o conjunto foi coberto com um vidro de relógio e colocado em banho-maria a 20°C sob agitação por 2 horas.

Em um erlenmeyer de 500 mL, foram adicionados 300 mL de água e a solução preparada do béquer foi diluída para 3 % de ácido sulfúrico e fervida por 4 horas com volume constante. Para finalizar, a solução foi filtrada em um funil de buchner até atingir

pH próximo ao da água. O papel de filtro com o material retido foi levado para estufa a 80 °C e, depois de secos, foram pesados.

O cálculo do teor de lignina Klason foi obtido pela Equação 5.

$$Tl = \frac{Mls}{Ma} \times 100 \text{ (Equação 5)}$$

Em que:

Tl: Teor de lignina Klason (%);

Mls: Massa da lignina seca;

Ma: Massa da amostra inicial (g).

#### 4.3.4. Holocelulose

O termo holocelulose designa os carboidratos totais presentes em uma célula vegetal. O teor de holocelulose foi determinado baseado na norma ASTM D1104-56. Em um erlenmeyer de 500 mL, foram adicionados 3,0 g de material seco e sem extrativos juntamente com 120 mL de água destilada. Foram adicionados, então, 2,5 g de clorito de sódio e 1,0 mL de ácido acético glacial. Esse conjunto foi tampado e foi levado em banho-maria a 70 °C sob agitação constante. Depois de 1 hora, foram adicionados novamente 2,5 g de clorito de sódio e 1,0 mL de ácido acético glacial. Esse procedimento foi repetido mais uma vez após 1 hora. A reação ocorreu por mais 3 horas e os frascos foram colocados em banho de gelo por 30 minutos. O material foi lavado com água destilada e acetona e filtrado em um funil de buchner até atingir pH próximo ao da água. O papel de filtro com o material retido foi levado para estufa a 80 °C e, depois de secos, foram pesados. O cálculo do teor de holocelulose foi calculado pela Equação 6.

$$Ho = \frac{Mfh - Mf}{Ma} \times 100 \text{ (Equação 6)}$$

Em que:

Ho: Teor de holocelulose (%);

Mfh: Massa do papel com holocelulose após a retirada da estufa (g);

Mf: Massa do papel filtro seco (g);

Ma: Massa da amostra inicial (g).

#### 4.3.5. $\alpha$ -celulose

O teor de alfa-celulose do material *in natura* e da polpa branqueada foi determinado com base na norma ASTM D1103-60. A alfacelulose refere-se à celulose íntegra. Foi pesado aproximadamente 1,0 g da holocelulose previamente preparada. O material foi macerado até estar homogêneo e em seguida 10 mL de hidróxido de sódio (concentração 17,5 %) foram adicionados. O sistema foi deixado em repouso por 2 minutos. Em seguida, macerou-se essa amostra por mais 8 minutos. Foram adicionados, novamente, 10 mL de NaOH, deixando o sistema em repouso por mais 20 minutos. Em seguida, foram adicionados 40 mL de água destilada e a mistura foi filtrada em um funil de buchner até atingir pH próximo ao da água. O papel de filtro com o material retido foi levado para estufa a 80°C e, depois de secos, foram pesados.

O cálculo do teor de alfa celulose foi calculado pela Equação 7.

$$T\alpha = \frac{Mca-Mf}{Mh} \times 100 \text{ (Equação 7)}$$

Em que:

T $\alpha$ : Teor de  $\alpha$ -celulose (%);

Mca: Massa do papel com  $\alpha$ -celulose após secagem em estufa (g);

Mf: Massa do papel filtro seco (g);

Mh: Massa de holocelulose (g)

#### 4.4 POLPAÇÃO QUÍMICA

O processo acetossolvee de polpação da madeira de guapuruvu teve como base o método proposto por Botaro (1992). A polpação foi realizada com a farinha de madeira de guapuruvu nas granulometrias de 20 e 60 mesh. O procedimento utilizou 25 g (massa seca) e uma solução de 250 mL contendo 92,9% de ácido acético, 0,3% de ácido clorídrico e 6,8% de água destilada. O conjunto foi acondicionado em um balão reacional contendo uma saída com um condensador conectado e foi mantido sob agitação constante a 100 °C durante 3 horas. Para finalizar, a solução foi lavada com água destilada e filtrada em um funil de buchner, o material foi então levado para estufa a 60 °C. O rendimento da polpa marrom foi calculado de acordo com a Equação 8.

$$RPM = \frac{Mpm}{Mfi} \times 100 \text{ (Equação 8)}$$

Em que:

RPM: Rendimento de polpa marrom (%);

Mpm: massa de polpa marrom seca (g);

Mfi: massa inicial de fibras secas (g).

#### 4.5 BRANQUEAMENTO DA POLPA PRODUZIDA

O processo de branqueamento teve como base o método proposto por Botaro (1992). Em um erlenmeyer de 500 mL, foram adicionados 6 g de polpa celulósica, preparada previamente, 240 mL de água destilada, 2mL de ácido acético e 5 g de clorito sódio. Esse conjunto foi tampado e mantido em banho-maria a 70 °C sob agitação constante. Após 30 minutos, foram adicionados, novamente, 2 mL de ácido acético e 5 g de clorito de sódio. Essas mesmas adições ocorreram por mais 2 vezes a cada 30 minutos. Terminadas as adições, a solução ocorreu por mais 30 minutos e foi mantida em banho de gelo para sua precipitação. A polpa branqueada foi lavada com água destilada e filtrada em um funil de buchner, o material foi então levado para estufa a 60 °C. O rendimento da polpa branqueada foi calculado de acordo com a Equação 9.

$$RPB = \frac{Mpb}{Mpi} \times 100 \text{ (Equação 9)}$$

Em que:

RPB: Rendimento de polpa branqueada (%);

Mpb: massa de polpa branqueada seca (g);

Mpi: massa inicial de polpa marrom (g).

#### 4.6 SÍNTESE DO ACETATO DE CELULOSE

A acetilação da celulose seguiu os procedimentos de Cerqueira et al. (2007) utilizando a polpa branqueada obtida com as amostras de guapuruvu nas granulometrias de 20 e 60 mesh. Em um béquer, foram adicionados 1 g de polpa branqueada e 25 mL de

ácido acético glacial. O conjunto foi mantido sob agitação a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente, adicionou-se 0,08 mL de ácido sulfúrico e 9 mL de ácido acético glacial, deixando a reação ocorrer por mais 25 minutos. Por último, adicionou-se 32 mL de anidrido acético mantendo a reação por mais 30 minutos. O béquer foi então coberto com papel filme e mantido em repouso durante 24 horas. Percorrido esse tempo, foram adicionadas 100 mL de água destilada para a precipitação do material. O acetato foi lavado com água destilada, filtrado em um funil de buchner e levado para estufa a 60°C. O rendimento de acetato foi calculado de acordo com a Equação 10.

$$RA = \frac{Ma}{Mpb} \times 100 \text{ (Equação 10)}$$

Em que:

RA: Rendimento de acetato (%);

Ma: massa de acetato (g);

Mpb: massa inicial de polpa branqueada (g).

#### **4.6.1 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE**

O grau de substituição dos acetatos de celulose obtidos com o material de 20 e 60 mesh foi determinado com base na metodologia de Botaro et al. (2009). Em um erlenmeyer, foi adicionado 0,5 g de acetato de celulose seco e 20 mL de solução etanol: água (75:25). O frasco foi tampado com papel alumínio e aquecido a 60 °C em banho-maria por 30 minutos. Após esse período, foram adicionados 25 mL de solução NaOH 0,5M previamente padronizada, mantendo o conjunto por mais 15 minutos. Posteriormente, a reação foi deixada em repouso por 72 horas sob temperatura ambiente.

Decorrido esse período, foram adicionadas 7 gotas de fenolftaleína no erlenmeyer que continha a reação. A reação foi titulada com solução de ácido clorídrico 0,5M até a mudança de coloração de rosa para incolor. O cálculo do grau de substituição encontra-se nas equações 11 e 12.

$$\% \text{ acetil} = \frac{\{[(VNaOHxA)-(VHClxB)]-[V'NaOHxA]-(V'HClxB)]\} \times 4,3}{W} \text{ (Equação 11)}$$



$$GS = \frac{3,86 \times (\% \text{ acetil})}{102,4 - (\% \text{ acetil})} \text{(Equação 12)}$$

Em que:

% acetil: porcentagem de grupos acetil na amostra (%);

V NaOH: volume da solução de NaOH na amostra de acetato (L);

V HCl: volume da solução de HCl na amostra de acetato (L);

V'NaOH: volume da solução de NaOH na amostra de celulose branqueada (L);

V'HCl: volume da solução de HCl na amostra de celulose branqueada (L);

A: concentração de NaOH em mol/L;

B: concentração de HCl em mol/L;

W: massa da amostra (g);

GS: grau de substituição.

#### 4.6.2 VISCOSIDADE DO ACETATO DE CELULOSE

As viscosidades intrínsecas dos acetatos obtidos com a farinha de madeira de guapuruvu de granulometrias de 20 e 60 mesh foram determinadas segundo as normas SCAN C15/62 e ISO/DIS 5351/1. Pesou-se 1g (base seca) de cada acetato e transferiu o material para um erlenmeyer de 50 mL, onde foram dissolvidos em 50 mL de clorofórmio. O conjunto foi agitado durante 2 horas com um agitador magnético. Após esse período, transferiu-se 10 mL desta solução para o viscosímetro do tipo Ostwald número 100 em um banho termostático à 25°C. O tempo de escoamento foi medido com um cronômetro em triplicata. A partir dos tempos de escoamento, foi determinada a viscosidade relativa por meio da Equação 13.

$$n_{rel} = \frac{T_{sol}}{T_{solv}} \text{(Equação 13)}$$

Em que:

nrel: viscosidade relativa;

Tsol: tempo de escoamento da solução;

Tsolv: tempo de escoamento do solvente clorofórmio.

A partir dos valores das viscosidades relativas obtidas e possuindo o valor da concentração da solução utilizada, foram encontrados os valores correspondentes na tabela da norma NBR 14079:1998 para obter as viscosidades intrínsecas, conforme Equação 14.

$$[\eta] = \frac{n^{\circ} \text{ tabelado}}{c} \quad (\text{Equação 14})$$

Em que:

[ $\eta$ ]: viscosidade intrínseca do material ( $\text{cm}^3/\text{g}$ );

$n^{\circ}$  tabelado: tabela da norma NBR 14079:1998;

C: concentração da solução ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Com os valores das viscosidades intrínsecas, foi possível calcular o grau de polimerização médio (GP), por meio da Equação 15 que correlaciona o grau de polimerização e a viscosidade intrínseca das amostras.

$$GP^{0,905} = 0,75 \times [\eta] \quad (\text{Equação 15})$$

Em que:

GP: grau de polimerização do acetato de celulose;

[ $\eta$ ]: viscosidade intrínseca do material ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

A massa molar viscosimétrica foi obtida por meio da Equação 16.

$$Mv = GP \times Ma \quad (\text{Equação 16})$$

Em que:

Mv: massa molar viscosimétrica;

GP: grau de polimerização do acetato de celulose;

Ma: massa molar média do acetato de celulose.

As massas molares médias de cada acetato variaram conforme o grau de substituição de cada um. Para obtenção das massas molares dos acetatos foi considerada a fórmula molecular da celulose em cadeia ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub>, a partir da qual, os hidrogênios

presentes nos grupos hidroxila (OH) foram substituídos pelos elementos dos grupos acetila ( $C_2H_3O$ ) de acordo com cada grau de substituição.

#### **4.7 PREPARO DA MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSE**

A metodologia empregada para a síntese das membranas de acetato de celulose seguiu o prescrito no trabalho de Shaikh et al. (2009) utilizando os acetatos de celulose obtidos nas granulometrias de 20 e 60 mesh. Em um erlenmeyer, foram adicionados 0,75 g de acetato de celulose e 25 mL de clorofórmio. O conjunto foi mantido sob agitação por 4 horas até a total dissolução do material. Em seguida, o líquido resultante foi transferido para uma placa de Petri de 9 cm de diâmetro, livre de impurezas. A placa foi então coberta e mantida em repouso para que a evaporação do solvente (casting) ocorresse sem a presença de bolhas.

#### **4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

As análises de MEV foram feitas para conhecer a microestrutura das amostras após cada processo químico. O método EDS foi utilizado a fim de verificar a presença de elementos que pudessem influenciar na aplicação futura das membranas, como metais pesados. Não foi utilizado nenhum tipo de recobrimento e os aumentos utilizados foram de 60, 80, 100 e 200 vezes.

O material *in natura* na granulometria de 20 mesh, suas cinzas, a polpa marrom e branqueada e as membranas obtidas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (aparelho Hitachi modelo TM3000) acoplado a uma sonda EDS para varredura de elementos químicos presentes nas amostras das cinzas.

As amostras foram fixadas em suportes metálicos (“stub”) com o uso de fita adesiva dupla face de carbono. Foi utilizada tensão de aceleração de 15 kV e as imagens foram formadas por aquisição de elétrons retroespehados, obtendo-se assim imagens das amostras em estudo em diferentes campos e aumentos.

#### **4.9 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

A análise por FTIR é um método não destrutivo que torna possível a identificação e o estudo dos grupos funcionais presentes na estrutura do material estudado (PEREDO et al., 2015; PHINICHKA e KAENTHONG, 2017; POPESCU et al., 2012).

O material *in natura*, as polpas marrom e branqueadas, os acetatos de celulose e as membranas produzidas a partir da granulometria de 20 e 60 mesh foram submetidos à análise por Infravermelho por ATR com o aparelho Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR modelo Spectrum 400 FT-IR Mid-IR, utilizando frequências entre 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  a fim de identificar as cadeias presentes. A análise foi realizada no laboratório de biomateriais PUC-SP, campus Sorocaba.

#### **4.10 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)**

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em todas as fases do processo de obtenção do acetato para entender o perfil termoquímico desses materiais sob diferentes temperaturas.

A análise foi realizada no equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1 TGA. Os ensaios foram realizados em atmosfera de ar sintético, com massa de 15 a 20 mg, fluxo de 20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , em um intervalo de temperatura de 50 °C a 750 °C e razão de aquecimento de 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . As análises por termogravimetria foram realizadas em duplicata com o material *in natura*, polpas marrom e branqueada, acetato de celulose e membranas nas granulometrias de 20 e 60 mesh.

#### **4.11 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-Vis)**

Os espectros de transmitância das membranas preparadas a partir da farinha de guapuruvu com granulometria de 20 e 60 mesh foram obtidos a fim de analisar a transparência das mesmas. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro modelo UV-VIS-NIR Plus 3600 marca Shimadzu, na faixa de 200 a 700 nm.

#### **4.12 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA E TENSÃO POR DMA**

Para verificar a estabilidade mecânica, deformação e resistência das membranas, foi utilizado o equipamento DMA (modelo Q 800, TA Instruments), com a garra de tensão para filme. Os corpos de prova possuíam dimensões aproximadas de: 10 mm x 7 mm x 0,5 mm (comprimento/largura/espessura).

Para a análise de tensão, foi aplicada uma força pré-carga de 5,0 N e uma rampa de força de  $0,3\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$  até 18N a temperatura ambiente.

Para a análise térmica dinâmico-mecânica, foi aplicada uma frequência de 1Hz, força pré-carga de 0,15N, amplitude de 4000  $\mu\text{m}$  e uma razão de aquecimento de  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , de 25 a  $220^{\circ}\text{C}$ .

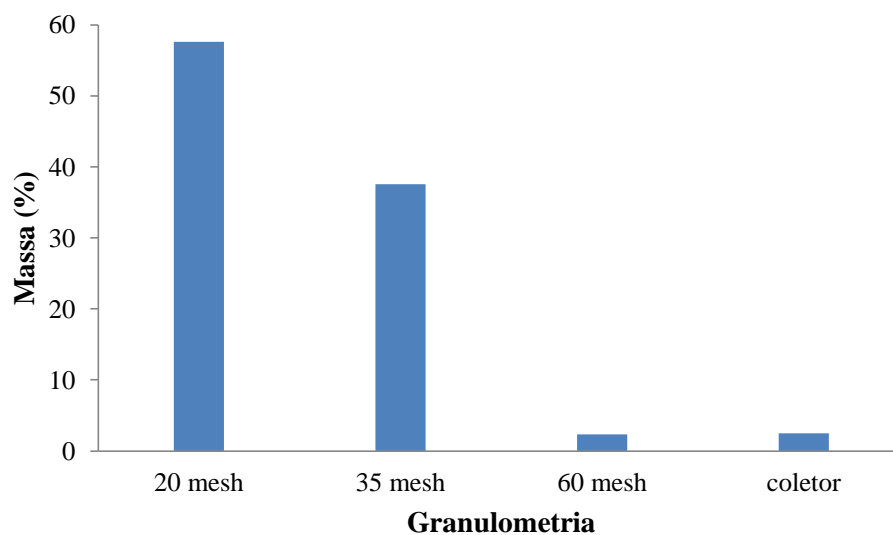
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A Figura 1 ilustra a distribuição granulométrica da madeira de guapuruvu. A partir da separação, verificou-se que a maior parte do material, aproximadamente 58 %, ficou retido na peneira de 20 mesh (0,841 mm); seguido pela peneira de 35 mesh (0,5 mm), onde aproximadamente 38 % do material ficou retido.

As peneiras de 9 mesh (2,0 mm) e 60 mesh (0,250 mm) apresentaram a menor massa retida, com aproximadamente 0,03 % e 2,3 %, respectivamente.

Figura 11. Distribuição granulométrica da madeira de guapuruvu (*Schizolobium parahyba*).



Fonte: Autoria própria.

### 5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os resultados da análise química para o guapuruvu *in natura* estão presentes na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química da madeira de guapuruvu (*Schizolobium parahyba*).

| Análises químicas  | Composição (%) |
|--------------------|----------------|
| Teor de Cinzas     | 1,09 ± 0,04    |
| Extrativos totais  | 10,65 ± 0,42   |
| Lignina Klason     | 24,33 ± 1,94   |
| Holocelulose       | 70,89 ± 2,17   |
| $\alpha$ -celulose | 40,65 ± 2,12   |

O teor de cinzas da madeira de guapuruvu (1,09% ± 0,04%) foi próximo ao verificado por Silva (2018), que encontrou uma média de 1,19% ± 0,06% estudando o mesmo material. E, foi considerado elevado quando comparado ao trabalho de Narita et al. (2018) que encontraram um valor de 0,68% para a mesma espécie e ao trabalho de Melo et al. (2013) que encontraram um valor de 0,6 % para a espécie de variedade *amazonicum* (paricá). O valor encontrado no presente trabalho também foi alto quando comparado com outras espécies utilizadas para produção de celulose, como *Eucalyptus urophylla* (0,25%) ou *Pinus* sp. (0,39%), podendo assim estar relacionado com o local e as condições em que fora plantada, possivelmente com uma maior disponibilidade de nutrientes minerais para as árvores (PROTÁSIO et al., 2011).

Para a purificação da celulose e a consequente síntese dos seus derivados, é desejável que o teor de cinzas seja baixo a fim de se obter uma polpa mais pura e limpa, contribuindo assim para um menor consumo de reagentes durante o processo (FERREIRA et al., 1997).

Silva (2018) obteve valor de extrativos totais de 10,37% ± 0,86% para a mesma espécie, próximo ao encontrado no presente estudo (10,65% ± 0,42%). Vidaurre et al. (2012), estudando madeira da mesma espécie de variedade *amazonicum* (paricá) para produção de carvão, obtiveram um teor de extrativos totais de 7,95 % (± 0,58), inferior ao presente estudo. Isso pode ser explicado pelo estudo de comparação ter utilizado apenas etanol/tolueno e água quente e não ter utilizado ciclohexano/etanol que foi o solvente que mais retirou extrativos do material.

Os extrativos diminuem a ação dos reagentes e rendimento da polpação afetando o produto final devido a maior dificuldade dos produtos químicos penetrar na biomassa (ALVES et al., 2011; GOUVÊA et al., 2009; TRUGILHO et al., 2005). Segundo Gomide et al. (2010) e Mokfienski et al. (2008), a maior parte dos extrativos é retirada durante o processo de polpação.

Os resultados de lignina obtidos por Silva (2018) para a mesma espécie foram  $21,13\% \pm 2,74\%$ ; valor próximo aos  $24,33\% \pm 1,94$  encontrados no presente trabalho. O valor da lignina também foi próximo quando comparado às espécies madeiras comerciais para produção de celulose (pinus e eucalipto). Vivian et al. (2015) encontraram valores de 26,18% para *Pinus taeda* e 25,15% para *Pinus sylvestris*. Severo et al. (2006) encontraram um valor de 23,31% para o *Corymbia citriodora*. O principal objetivo da extração de celulose é romper as cadeias de lignina para liberação das fibras da madeira. Madeiras com baixos teores de lignina e extrativos proporcionam uma polpa mais pura com maiores rendimentos (GOMIDE et al., 2010; GOUVÊA et al., 2009; MOKFIENSKI et al., 2008; TRUGILHO et al., 2005).

O teor de holocelulose obtido para o guapuruvu ( $70,89\% \pm 2,17$ ) foi próximo ao obtido por Silva (2018) estudando a mesma espécie ( $70,24\% \pm 2,42\%$ ). Também foi próximo ao trabalho de Trugilho et al. (2015) estudando 15 clones de híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* cujos valores variaram de 70,98% até 82,04% e ao estudo de Rigatto et al. (2014) que encontrou valores entre 67,21 e 70,34% para *Pinus taeda*. Como o teor de holocelulose diz respeito aos carboidratos totais presentes no material (hemiceluloses e celulose), é interessante que esse valor seja alto para proporcionar maiores rendimentos e ganhos de produção de polpa celulósica.

O teor de  $\alpha$ -celulose ( $40,65\% \pm 2,12$ ) foi próximo ao obtido por Silva (2018) de 38,54% para a mesma espécie e inferior ao obtido por Santos et al. (2016) para os híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* (51,95 %) e por Trugilho et al. (2015), 51,60% a 60,76%, para o mesmo híbrido. O teor de  $\alpha$ -celulose diz respeito à celulose que se encontra íntegra e não degradada, sendo extremamente importante para o processo de produção da polpa celulósica.

## **5.2 RENDIMENTOS DAS POLPAS MARROM, BRANQUEADAS E ACETATOS PRODUZIDOS**

A Tabela 3 apresenta as médias dos rendimentos obtidos nos ensaios de polpação, branqueamento e acetilação para os materiais de granulometria de 20 e 60 mesh.



Tabela 3. Rendimentos obtidos dos processos de polpação acetossolve, branqueamento e acetilação a partir das fibras de 20 e 60 mesh.

| Granulometria | RPM (%)      | RPB (%)      | RA (%)       |
|---------------|--------------|--------------|--------------|
| 20 mesh       | 61,08 ± 1,27 | 82,61 ± 5,04 | 43,07 ± 3,20 |
| 60 mesh       | 56,32 ± 2,03 | 78,20 ± 4,79 | 47,26 ± 6,57 |

RPM (%): rendimento em polpa marrom, RPB (%): rendimento em polpa branqueada, RA (%): rendimento em acetato.

Ruzene (2005) encontrou uma média de rendimento em polpa marrom organossolve de cana-de-açúcar de 54,5%. Os rendimentos em polpa marrom obtidos para o guapuruvu foram condizentes com o estudo citado anteriormente.

No estudo de Gomide et al. (2010), os autores utilizaram a polpação kraft em clones de *Eucalyptus* sp. em idade comercial e verificaram uma média de rendimento em polpa marrom de 49,5%, sendo o mínimo 44,6% e o máximo 53,1%.

Carvalho et al. (2014), Mokfienski et al. (2008) e Gouvêa et al. (2009) também estudando clones de *Eucalyptus* sp. com polpação kraft obtiveram uma média de rendimento em polpa marrom de 52,7 % para clones de 7 anos, 54,27% para clones sem idade definida e 51,6% para clones de 3 anos, respectivamente.

Os rendimentos do branqueamento foram inferiores aos do estudo de Mokfienski et al. (2008) utilizando oxigênio e peróxido (96,8%) com clones de *Eucalyptus* sp., sem idade definida.

Percebe-se pela Tabela 3 que a granulometria do material afetou os resultados de rendimento em polpa marrom, polpa branqueada e acetato.

Os valores médios do rendimento em polpa marrom (61,08 ± 1,27) e polpa branqueada (82,61 ± 5,04) para o material com granulometria de 20 mesh foram mais elevados do que para a polpa marrom obtida com 60 mesh (56,32 ± 2,03) e branqueada (78,20 ± 4,79). Isso ocorreu, pois, o material de granulometria 60 mesh possui uma maior superfície de contato, facilitando o ataque de solventes. Desta forma, houve não somente o ataque à lignina, mas também à celulose e polioses durante o processo de polpação acetossolve e branqueamento, reduzindo assim o rendimento dos processos. Tal resultado pode ser confirmado pelo teor de  $\alpha$ -celulose obtido (Tabela 3). A polpa branqueada de 20 mesh resultou em um teor 9,37 % superior à polpa branqueada de 60 mesh, confirmando a hipótese da fibra de 60 mesh ter sofrido maior degradação de seus carboidratos.

Em contrapartida, os acetatos produzidos a partir da polpa branqueada de 60 mesh apresentaram maior ganho em massa (47,26 ± 6,57) quando comparado à polpa

branqueada de 20 mesh ( $43,07 \pm 3,20$ ). Segundo Brum et al. (2012) e Peredo et al. (2015), o maior grau de substituição dos grupos hidroxilas pelos grupos acetil aumentam não somente o rendimento como também a solubilidade do acetato no solvente utilizado (clorofórmio), favorecendo a maior transparência do filme obtido.

Segundo Brum et al. (2012), é esperado que o material proveniente da reação de acetilação tenha maior massa que o material inicial. Quanto maior o ganho de massa, maior a taxa de acetilação. Esse resultado foi confirmado uma vez que o material de 60 mesh apresentou maior rendimento em acetato e por consequência o maior grau de substituição, como será apresentado e discutido posteriormente no presente trabalho, especificamente no item 5.3. Este importante resultado sugere que, para a produção de acetato de celulose e filmes de acetato de celulose, a polpa deve ser avaliada.

A polpa branqueada de ambas granulometrias foi analisada segundo seus teores de  $\alpha$ -celulose para verificar a porcentagem de celulose não degradada presente nas mesmas.

A granulometria do material utilizado teve influência na quantidade final de celulose obtida. Partículas menores (60 mesh) foram mais degradadas, influenciando na celulose da polpa branqueada que apresentou valor de  $\alpha$ -celulose de  $63,78\% \pm 1,43\%$ . Já a polpa branqueada do material de 20 mesh apresentou um valor  $\alpha$ -celulose de  $69,76\% \pm 1,32\%$ . Assim, o material que ficou retido na peneira de 60 mesh apresenta partículas de tamanho inferior quando comparado ao material de 20 mesh, possuindo, então, maior superfície de contato para reagir com os solventes utilizados no estudo, tanto na polpação como no branqueamento. Com isso, não somente a lignina e hemiceluloses são facilmente extraídas como também os outros componentes do material lignocelulósico, dentre eles a celulose. Isso explica o motivo da polpa de 60 mesh possuir menor teor de celulose em sua composição.

O valor de  $\alpha$ -celulose encontrado nas polpas do estudo de Santos et al. (2016) (98,49%) também foi superior ao do presente estudo utilizando o processo kraft em *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*.

A Figura 12 ilustra as alterações no aspecto dos materiais de granulometria 20 e 60 mesh durante a sequência de tratamentos desde a moagem até o produto final. A Figura 13 mostra a transparência da membrana de 60 mesh produzida.

Figura 12. Material *in natura*, polpa marrom, polpa branca, acetato e filme produzidos nas granulometrias de 20 mesh (A, B, C, D e E) e 60 mesh (F, G, H, I, J), respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

Figura 13. Membrana preparada a partir do acetato de granulometria de 60 mesh.



Fonte: Autoria própria.

Nota-se a modificação na superfície e na coloração a partir das fibras não tratadas. As polpas oriundas do processo de polpação acetossolve (B e G) apresentam coloração marrom devido à presença de lignina residual. Já as polpas C e H assumem coloração integralmente branca, sugerindo a retirada do excesso de lignina que havia antes do processo de branqueamento. Como os acetatos produzidos (D e I) também possuem coloração branca e apresentaram boa dissolução no solvente, os filmes produzidos (E e J) possuíram elevada transparência como pode ser visualizado na Figura 12.

### 5.3 GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DOS ACETATOS DE CELULOSE

A reação de acetilação utilizada (ácido acético, anidrido acético e ácido sulfúrico) pode levar à formação do triacetato de celulose, em que os três grupos hidroxilas da celulose encontram-se substituídos por três grupos acetila. Assim, a análise do grau de substituição é importante para verificar a solubilidade do material produzido e poder destiná-lo a uma utilização (CERQUEIRA et al., 2010; EDGAR et al., 2001; PULEO & PAUL, 1989).

A reação de acetilação influencia na solubilidade do material uma vez que os grupos acetil são mais hidrofóbicos do que os grupos hidroxila presentes na celulose. Desse modo, a substituição dos grupos hidroxila pelos grupos acetil torna o material mais solúvel em solventes orgânicos apolares (PEREDO et al., 2015).

No presente estudo, ambos acetatos foram classificados como triacetatos. Desse modo, o solvente escolhido para a dissolução foi o clorofórmio, pois triacetatos são solúveis em solventes clorados (BISWAS et al., 2006; RODRIGUES FILHO et al., 2008). O acetato de celulose obtido a partir do material de 60 mesh apresentou grau de substituição superior ( $2,74 \pm 0,12$ ) quando comparado ao acetato de 20 mesh ( $2,59 \pm 0,13$ ), indicando que a granulometria do material influenciou na eficiência de acetilação obtida e, conseqüentemente, na hidrofobicidade do acetato.

Segundo Peredo et al. (2015), o acetato de celulose comercial apresenta grau de substituição de 2,54, valor esse inferior aos acetatos produzidos de granulometria 20 e 60 mesh com guapuruvu. Rodrigues Filho et al. (2008) estudando a influência do tempo na acetilação de jornal reciclado, obteve um grau de substituição de 1,98 para a reação de 48 horas e 2,79 para reação de 24 horas, valor esse próximo ao acetato de 60 mesh do presente estudo com 24 horas de reação. Os mesmos autores citam que a lignina residual presente na polpa influencia na eficiência de acetilação, quanto menor o teor de lignina maior o grau de substituição.

Shaikh et al. (2009) estudando a acetilação do bagaço-de-cana encontrou um grau de substituição variando de 2,8 a 2,9 depois de 6 horas de reação. Nesse estudo, os autores afirmam que a reação se estabiliza depois de completadas as 6 horas. Como se trata de outra matéria-prima, variações desse tipo podem ocorrer.

No trabalho de Sun et al. (1999), os autores verificaram o grau de substituição da acetilação das hemiceluloses de palha de trigo. Os resultados foram bastante baixos,

variando de 0,74 a 1,49, mostrando a importância do processo de polpação para a obtenção de uma polpa com alto teor de celulose.

Um grau de substituição ainda mais baixo (0,14) foi encontrado no trabalho de Wang e Li (2018), estudando a acetilação da polpa branqueada de eucalipto. Os autores explicam que esse valor provavelmente seja devido à falta de um catalisador no processo de acetilação, onde somente utilizaram ácido acético e anidrido acético.

#### 5.4 VISCOSIDADE DO ACETATO DE CELULOSE

A Tabela 4 apresenta as características dos acetatos produzidos com guapuruvu de 20 e 60 mesh, dentre elas: viscosidade relativa, viscosidade intrínseca, grau de polimerização e massa molar viscosimétrica.

Tabela 4. Viscosidades relativa e intrínseca, grau de polimerização e massa molar viscosimétrica dos acetatos produzidos com guapuruvu de 20 e 60 mesh.

| Granulometria | $\eta_{rel}$ | [ $\eta$ ] (cm <sup>3</sup> /g) | GP     | Mv (g/mol) |
|---------------|--------------|---------------------------------|--------|------------|
| 20 mesh       | 4,97         | 157,53                          | 194,97 | 52.875,86  |
| 60 mesh       | 3,07         | 99,49                           | 117,33 | 32.805,46  |

$\eta_{rel}$ : viscosidade relativa, [ $\eta$ ]: viscosidade intrínseca, GP: grau de polimerização, Mv: massa molar viscosimétrica.

Partículas menores deram origem a acetatos de menores viscosidades, grau de polimerização e massa molar viscosimétrica quando comparados com os acetatos provenientes de partículas maiores (20 mesh). Desse modo, a degradação das cadeias de celulose foi maior no acetato de 60 mesh.

Ferreira Junior et al. (2010) encontraram um valor de massa molar de 46.000 g/mol para o acetato comercial, valor esse superior ao obtido com o acetato de guapuruvu de 60 mesh. Os autores ainda citam que a viscosidade intrínseca e a morfologia das membranas estão diretamente relacionadas com a massa molar do acetato de celulose, de modo que quanto maior a viscosidade maior será a massa molar, formando membranas mais resistentes.

No estudo de Ferreira Junior et al. (2010), a massa molar da celulose, proveniente do bagaço de cana, foi de 107.000 g/mol, e da celulose da semente de manga foi de 91.000 g/mol, ambos superiores aos acetatos do presente estudo. Provavelmente, esse resultado

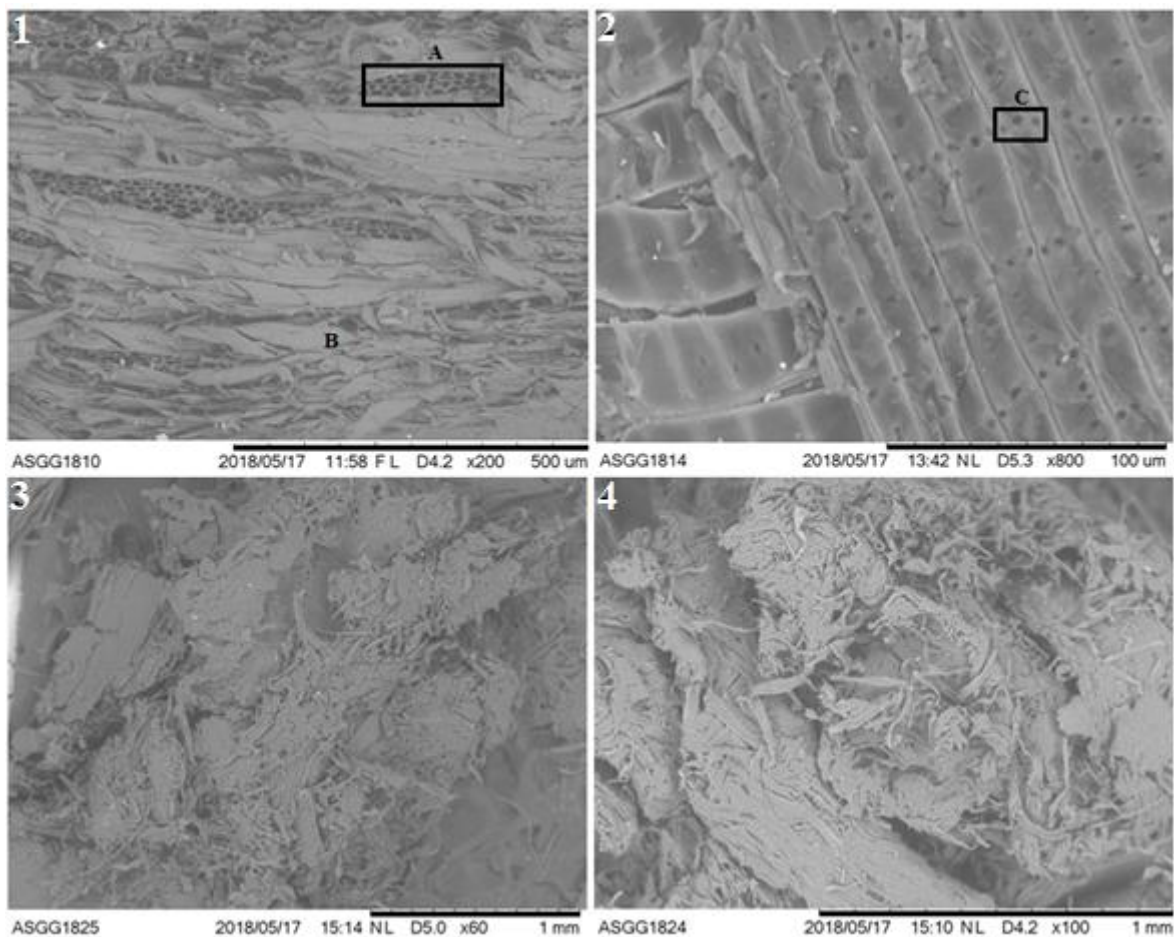
tem relação com o processo de acetilação, um processo agressivo que contribuiu para a maior degradação das cadeias de celulose.

### **5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

A Figura 14 ilustra as fibras, raios e vasos do material *in natura* na granulometria de 20 mesh além da polpa marrom e branca obtidas. Nota-se uma organização de fibras libriformes de paredes delgadas característica de uma árvore de crescimento acelerado que apresenta em sua maioria madeira juvenil. Os vasos possuem seção arredondada, solitários com placa de perfuração simples. Essas estruturas são importantes para a fisiologia e crescimento das árvores, e, por consequência, são diretamente relacionados na conversão da madeira em celulose, favorecendo a penetração dos licores de polpação nas fibras da madeira (ALVES et al., 2011; NISGOSKI et al., 2012).

As imagens das polpas foram obtidas a fim de avaliar a forma e o aspecto das fibras depois do processo de polpação e branqueamento. Nota-se que os processos conseguiram penetrar e modificar as fibras. Assim, a retirada da lignina alterou a estrutura morfológica do material, tornando as fibras mais “desorganizadas”, ramificadas, com menores dimensões e enoveladas, dando uma aparência mais rugosa.

Figura 14. Microscopia eletrônica de varredura do guapuruvu *in natura* na granulometria de 20 mesh (Figura 12.1 com aumento de 200 vezes e Figura 12.2 com aumento de 800 vezes) e suas respectivas polpas marrom (Figura 12.3 com aumento de 60 vezes) e branqueada (Figura 12.4 com aumento de 100 vezes). Onde: A = raios, B = fibras e C = pontoações nas paredes das fibras.



Fonte: Autoria própria.

A imagem de MEV das cinzas (Figura 15 e 16) juntamente com o método EDS evidenciou elementos como enxofre, cálcio, magnésio, fósforo e potássio. Na Figura 14, nota-se também a presença do elemento cobre.

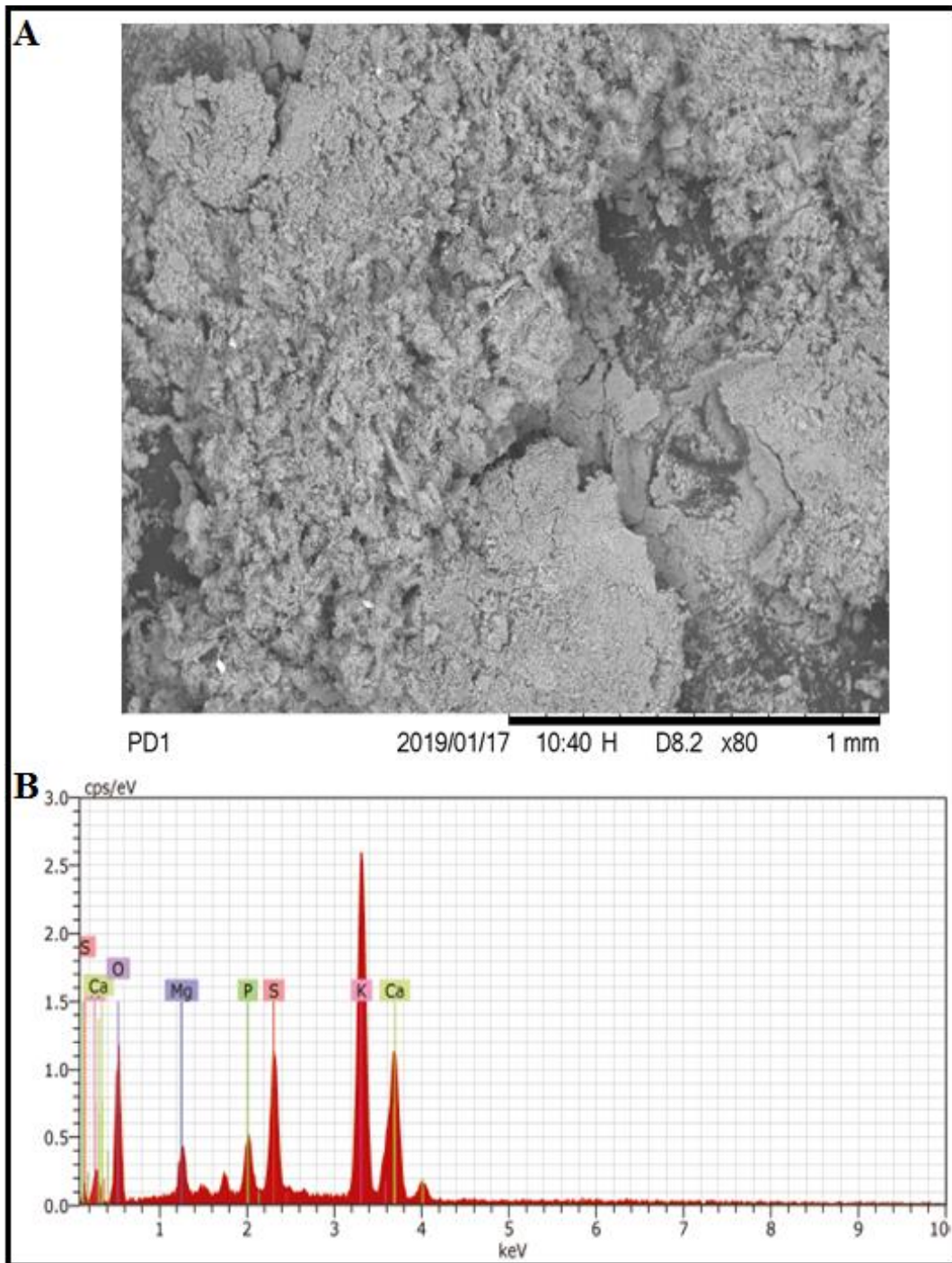
Segundo Cacuro e Waldman (2015), o processo de incineração da biomassa contribui para formação de diversos tipos de óxidos de metais que se unem formando partículas conhecidas como cenosferas. As cenosferas podem ser de diversos tamanhos, composição e morfologia. Os autores ainda citam que cerca de 32% das cinzas de biomassas são compostas de óxidos de potássio, magnésio e cálcio. Isso explica a existência do elemento oxigênio que também fora apontado no EDS.

De acordo com Missio et al. (2004), há baixa disponibilidade de fósforo e enxofre nos solos da América Latina como um todo. Assim, essa deficiência nutricional é repostada com fertilizantes em diversas culturas para o desenvolvimento do vegetal o que explica a existência de tais elementos no gráfico do EDS.

O cobre é um metal pesado que está naturalmente presente no solo e se classifica como um micronutriente essencial para a planta, tanto sua deficiência como seu excesso afetam o crescimento do vegetal (NAPOLI et al., 2019). Não é desejável que o cobre esteja presente na membrana, pois pode influenciar negativamente sua permeabilidade e capacidade de absorção (LIU e BAI, 2006).

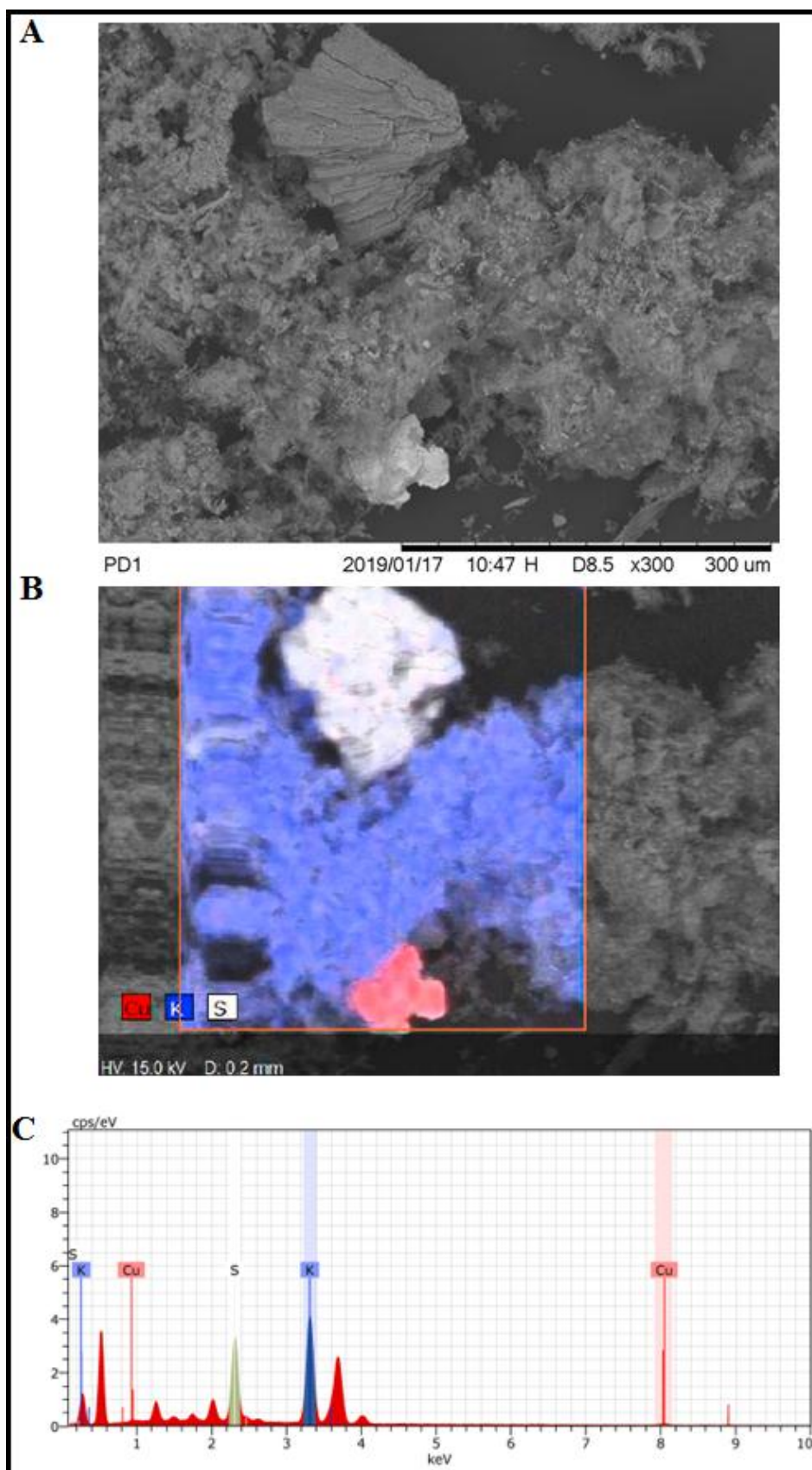


Figura 15. Imagem de MEV com aumento de 80 vezes (A) e método EDS (B) das cinzas do material.



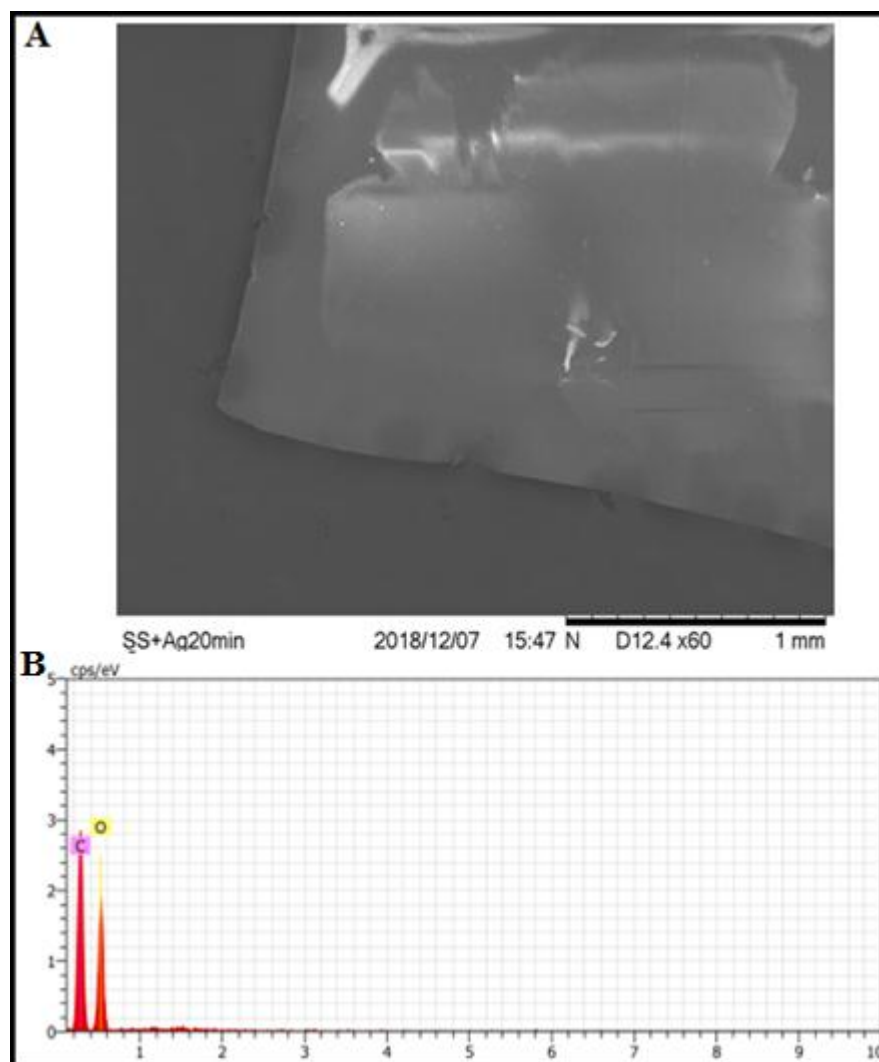
Fonte: Autoria Própria.

Figura 16. Imagem de MEV com aumento de 300 vezes (A) e método EDS (B) das cinzas do material.



Fonte: Autoria própria.

Figura 17. Imagem de MEV com aumento de 60 vezes (A) e método EDS (B) da membrana de acetato de celulose com granulometria de 60 mesh.



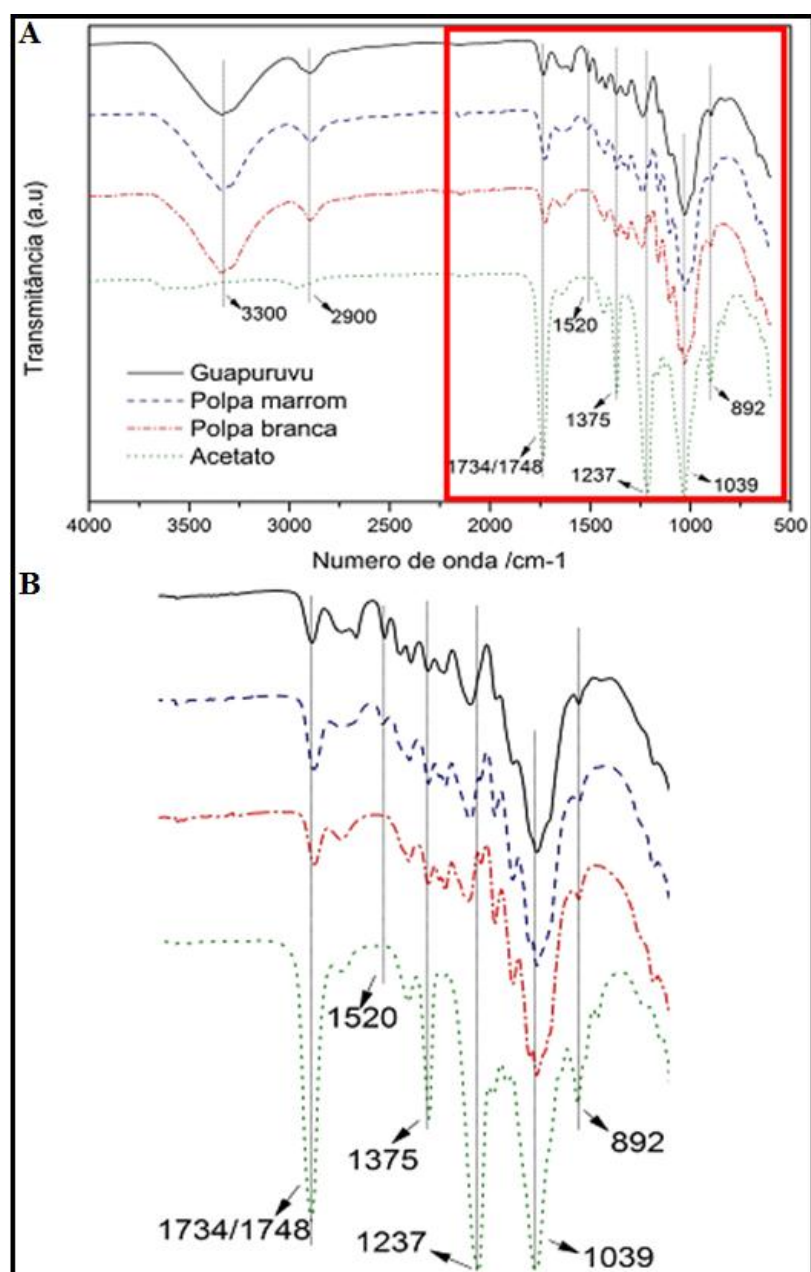
Fonte:Autoria Própria.

A Figura 17 evidencia a presença de apenas carbono e oxigênio nas membranas de acetato de celulose, esse resultado confirma que os processos de polpação, branqueamento e acetilação foram eficientes e provavelmente sem contaminantes.

## 5.6 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

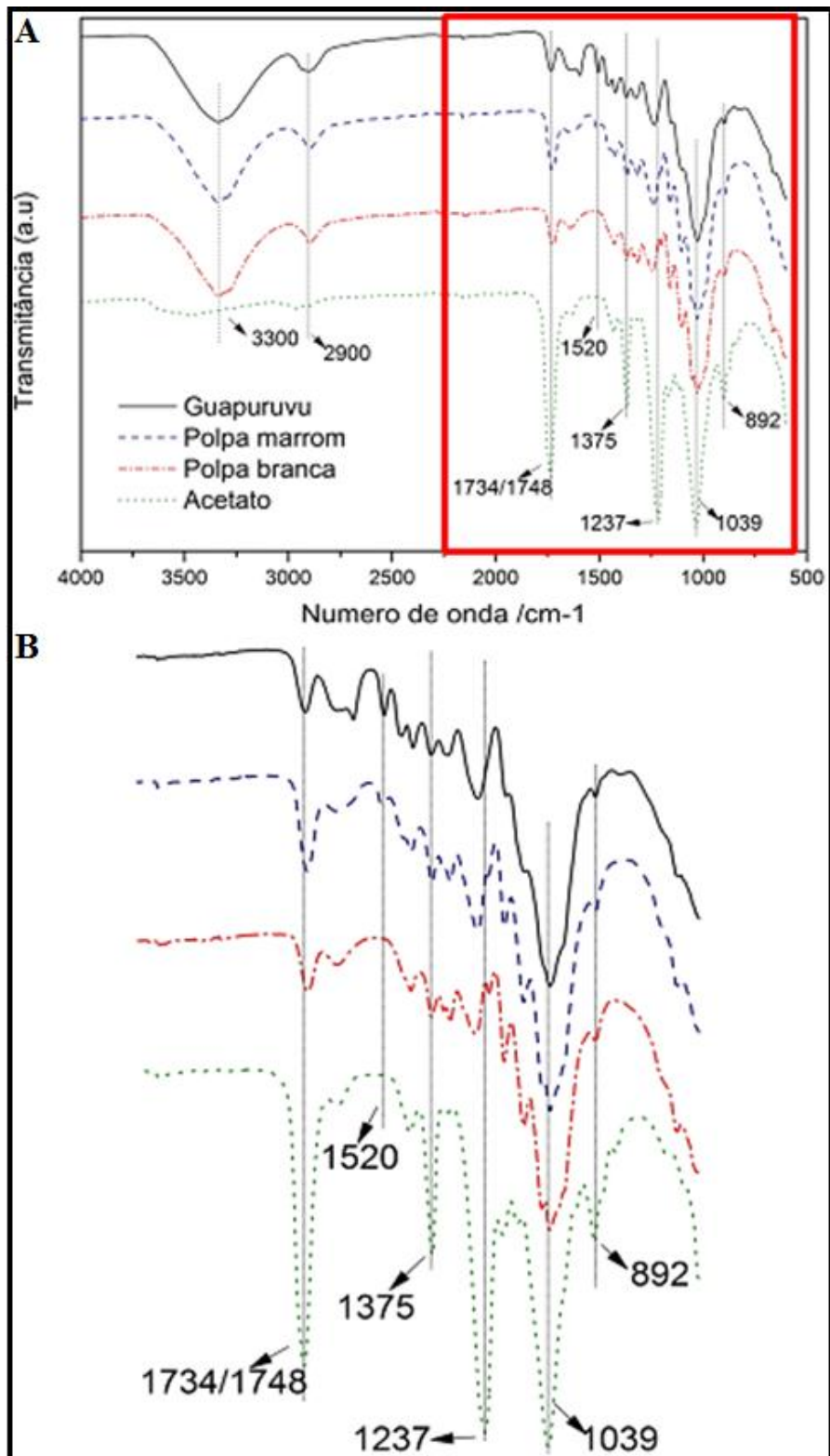
As Figuras 18, 19 e 20 mostram os espectros obtidos para o guapuruvu, polpa marrom, branqueada, acetatos e para as membranas obtidas nas granulometrias 20 e 60 mesh, respectivamente.

Figura 18. FTIR do guapuruvu, polpa marrom, polpa branca e acetato de 20 mesh.



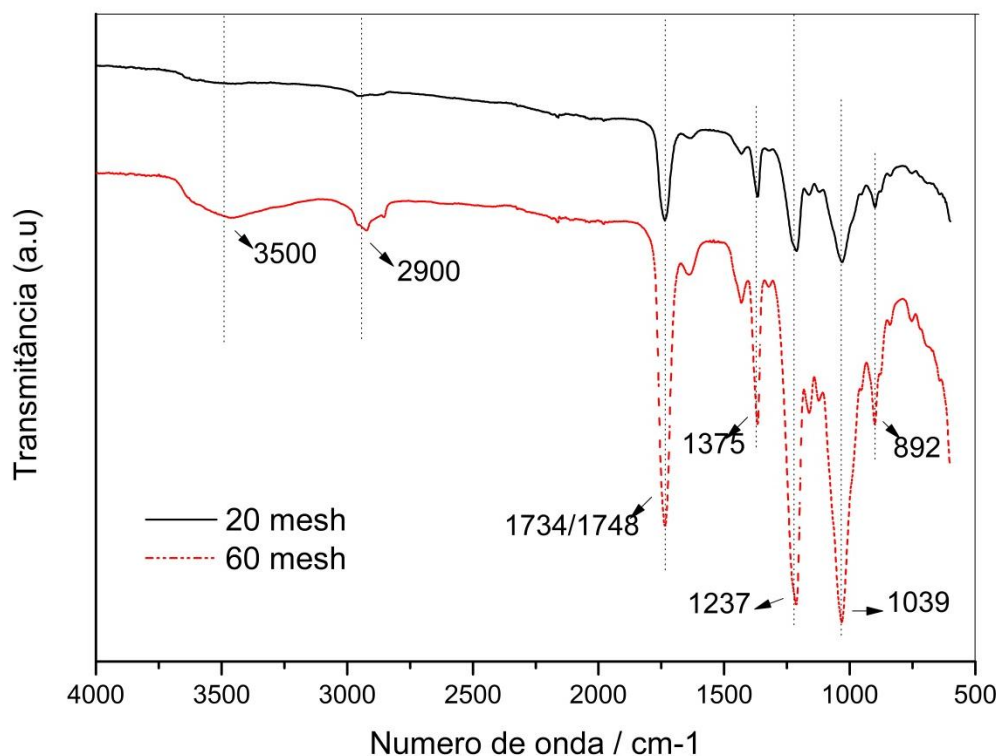
Fonte: Autoria própria.

Figura 19. FTIR do guapuruvu, polpa marrom, polpa branca e acetato de 60 mesh.



Fonte: Autoria própria.

Figura 20. FTIR das membranas de acetato de celulose obtidas com guapuruvu de 20 e 60 mesh.



Fonte: Aatoria própria.

Nota-se que o perfil dos espectros dos materiais de todos os processos são muito semelhantes para as duas granulometrias estudadas. Assim, o material *in natura*, polpa marrom, branqueadas, acetatos e as membranas possuem bandas em comum para 20 e 60 mesh quando comparados caso a caso.

A banda  $1039\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento de polissacarídeos: ligações de C-O, estiramento de C-O-C e flexão da ligação C-OH. Nota-se que essa banda persiste desde os materiais *in natura* até as membranas produzidas. Tal banda está relacionada à celulose e já era esperada uma vez que é o principal polissacarídeo encontrado em todos os processos (REN et al., 2007; SUN et al., 1999).

Diversos autores citam que a banda  $892\text{ cm}^{-1}$  é característica de ligações  $\beta$ -glicosídicas entre as unidades de açúcar. Provavelmente, essa banda se refere às ligações existentes na unidade repetitiva da celulose, a celobiose. Percebe-se um pequeno acréscimo dessa banda nos espectros do acetato. O mesmo comportamento foi verificado em outros trabalhos que estudaram o comportamento da acetilação em palha de trigo (REN et al., 2007; SUN et al., 1992) e palha de arroz (FAN et al., 2013).

Na literatura, alguns autores estudaram a acetilação de polpas provenientes de diversas biomassas e reportaram o que acontece com algumas bandas depois da polpa branqueada passar pelo processo de acetilação. A principal variação diz respeito ao decréscimo da banda dos grupos hidroxílicos ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ) devido sua substituição pelo grupo acetil (ADEBAJO e FROST, 2004; FAN et al., 2013; LOO et al., 2012; PEREDO et al., 2015; RODRIGUES FILHO et al., 2008; ZHANG et al., 2013). O completo desaparecimento dessa banda não é observado nem mesmo com um acetato de grau de substituição 3 (SHAIKH et al., 2009).

Há também uma diminuição da banda referente ao estiramento simétrico de  $\text{CH}_2$  ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ) e o aparecimento de mais duas bandas:  $1237\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C-O) e  $1375\text{ cm}^{-1}$  (ligação C-H nos grupos  $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ ). O mesmo comportamento foi observado em trabalhos que estudaram a acetilação em algodão (ADEBAJO & FROST, 2004; PEREDO et al., 2015), palha de feijão (BRUM et al., 2012), palha de arroz (FAN et al., 2013; ZHANG et al., 2013), *Eucalyptus globulus* (PEREDO et al., 2015) e pinus (POPESCU et al., 2012). De acordo com a literatura, as referidas mudanças nas bandas são características de que a acetilação ocorreu satisfatoriamente. Todas as bandas acima citadas estão ilustradas nas Figuras 18, 19 e 20, mostrando que as alterações efetivamente aconteceram em ambos materiais estudados (CERQUEIRA et al., 2007; PEREDO et al., 2015; REN et al., 2007; SHAIKH et al., 2009; SUN et al., 1999).

A ausência das bandas  $1760\text{-}1840\text{ cm}^{-1}$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$  indicam que o anidrido acético e o ácido acético não estão presentes nos acetatos. Desse modo, pode-se inferir que a reação de acetilação ocorreu com sucesso e que os reagentes foram eliminados durante a lavagem dos acetatos (ADEBAJO & FROST, 2004; POPESCU et al., 2012; SHAIKH et al., 2009).

Segundo Fan et al. (2013), o pico de transmitância  $1734\text{ cm}^{-1}$  é característico dos grupos éster alifáticos presentes na lignina. Esse resultado é condizente com os resultados das análises termogravimétricas, que serão discutidos posteriormente no item 5.6, uma vez que a lignina persistiu do material *in natura* até a polpa branqueada. No entanto, no espectro dos acetatos, esse pico aumenta consideravelmente. Alguns autores citam que depois da acetilação, há realmente um aumento da banda associada aos grupos carboxílicos  $\text{C}=\text{O}$  ( $1748\text{ cm}^{-1}$ ) (ADEBAJO & FROST, 2004; BRUM et al., 2012; LOO et al., 2012; PEREDO et al., 2015; POPESCU et al., 2012; RODRIGUES FILHO et al., 2008). Assim, pode ter ocorrido uma sobreposição com as bandas  $1734\text{ cm}^{-1}$  e  $1748\text{ cm}^{-1}$ , elevando ainda mais sua intensidade.

A banda  $1520\text{ cm}^{-1}$  aparece nos espectros do material *in natura* e polpa marrom, desaparecendo na polpa branqueada, acetato e membranas. Segundo Fan et al. (2013), essa banda se refere às vibrações C=C do esqueleto aromático da lignina, mostrando que o processo de polpação provavelmente conseguiu reduzir grande parte dessa estrutura.

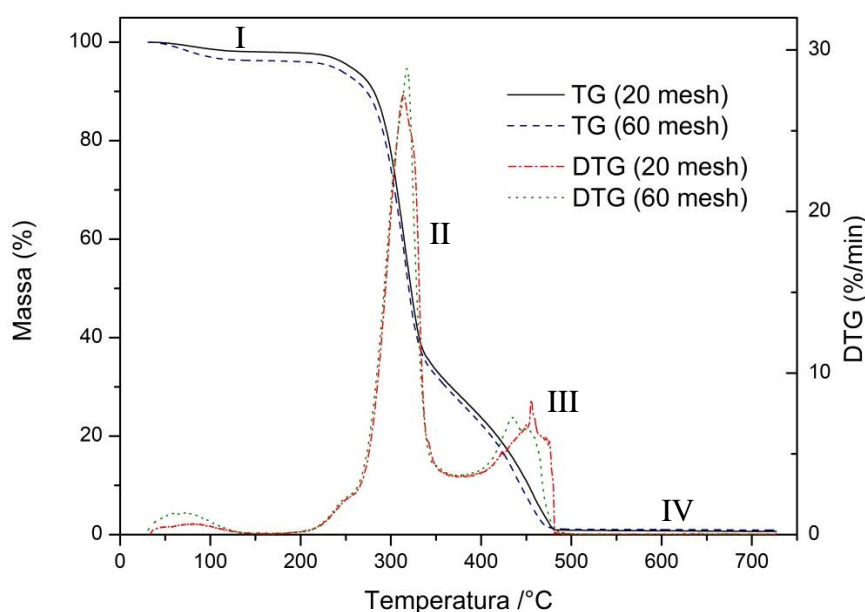
Na Figura 20 nota-se que as bandas que foram explicadas anteriormente são mais intensas nas membranas de 60 mesh do que nas membranas de 20 mesh.

Na Figura 20, a banda larga localizada entre  $3000 - 3700\text{ cm}^{-1}$  é devida ao grupo OH intenso da água adsorvida. Essa banda se sobrepõe ao pico correspondente ao OH dos grupos não acetilados do acetato de celulose que está presente na banda de  $3500\text{ cm}^{-1}$  (MENDES et al., 2018).

## 5.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A partir da curva termogravimétrica (TG) é possível verificar a perda de massa em função da temperatura. Já sua derivada (DTG) é representada por picos cujas áreas são proporcionais à perda de massa, ou seja, a visualização se torna mais fácil (ARAÚJO et al., 2006). A Figura 21 apresenta as TGs e suas DTGs obtidas na atmosfera de oxigênio para o material *in natura* com 20 e 60 mesh.

Figura 21. TG e DTG dos materiais de 20 e 60 mesh *in natura*.



Fonte: A autoria própria.



Para ambas granulometrias, verifica-se a existência de quatro eventos distintos de decomposição. Houve variação na temperatura inicial de degradação (Tonset) e na temperatura final de degradação (Tendset) para ambos os materiais. No entanto, nota-se que a degradação do material de 60 mesh estudado ocorreu de maneira mais rápida (Tonset: 283 °C e Tendset: 469 °C) do que o material de 20 mesh (Tonset: 286 °C e Tendset: 479 °C). Esse comportamento já era esperado visto que o calor numa partícula maior leva mais tempo para difundir e chegar ao seu núcleo (SHARMA & SHETH, 2018).

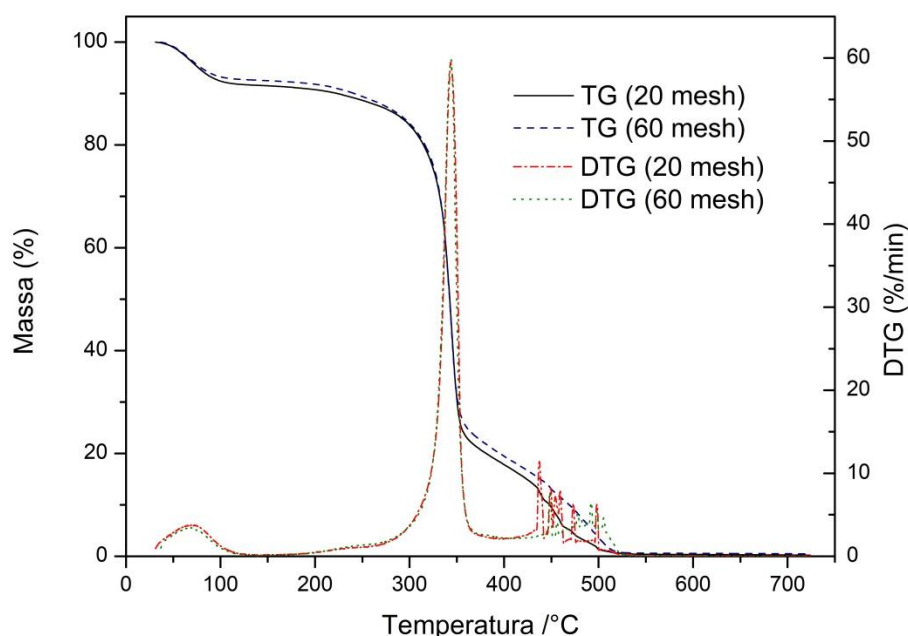
O evento I ocorreu abaixo de 200 °C referente à pirólise lenta onde há a perda de umidade superficial ou dessorção (PHINICHKA & KAENTHONG, 2017).

O evento II variou de 200 °C a 330 °C e representa a pirólise rápida onde há a perda de massa associada à decomposição térmica dos carboidratos orgânicos (desidratação e despolimerização), como hemicelulose e celulose, sendo a degradação da hemicelulose a primeira a ocorrer por possuir cadeias menores e mais instáveis (YANG et al., 2007). A máxima degradação está compreendida nesse intervalo, na temperatura de aproximadamente 320 °C.

O evento III variou de 330 °C a 490 °C, representando a degradação do restante da celulose e da lignina. A lignina é o último componente a degradar devido à estabilidade dos seus anéis aromáticos. Biomassas lenhosas necessitam de uma maior energia de ativação para decompor por apresentarem maior teor de lignina em sua composição (BURHENNE et al., 2013; RODRIGUES FILHO et al., 2008; YANG et al., 2007). Acima de 490 °C (evento IV), encontramos os sais minerais e impurezas que sobraram nas amostras (ZHANG et al., 2018).

A Figura 22 ilustra as TGs e DTGs para as polpas marrom obtidas com o material de 20 e 60 mesh.

Figura 22. TG e DTG das polpas marrom de 20 e 60 mesh.

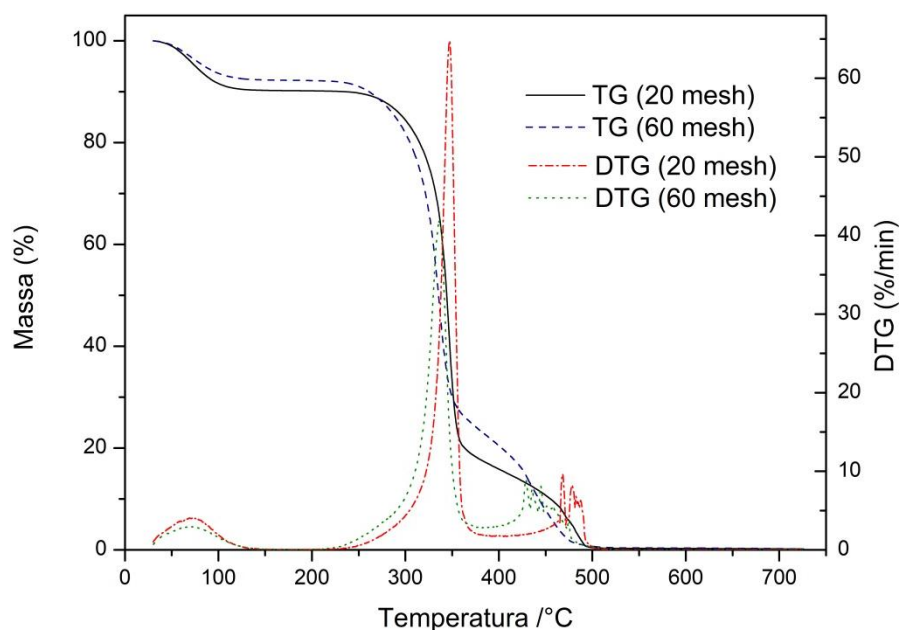


Fonte: Autoria própria.

O perfil termogravimétrico das polpas de ambas granulometrias ocorreu de maneira similar. Verifica-se que a maior degradação acontece por volta de 345 °C para ambos os materiais e as DTGs se mostram mais afinadas do que no material *in natura*, com uma taxa de degradação quase duas vezes maior, sugerindo que a retirada da lignina pelo processo de polpação proporcionou uma maior instabilidade do material produzido. Os picos existentes entre 450 e 500 °C indicam que ainda há a presença da lignina na polpa marrom, sugerindo a quebra da macromolécula em moléculas menores, ou seja, a perda de massa continuou gradualmente, porém menos bruscamente se comparada à etapa anterior. Esse mesmo comportamento foi verificado pelos estudos de Moustaqim et al. (2018) e Zhang et al. (2012) estudando o comportamento termogravimétrico da lignina Kraft.

A Figura 23 ilustra as curvas de TG e DTG para as polpas branqueadas de 20 e 60 mesh.

Figura 23. TG e DTG das polpas branqueadas de 20 e 60 mesh.



Fonte: Autoria própria.

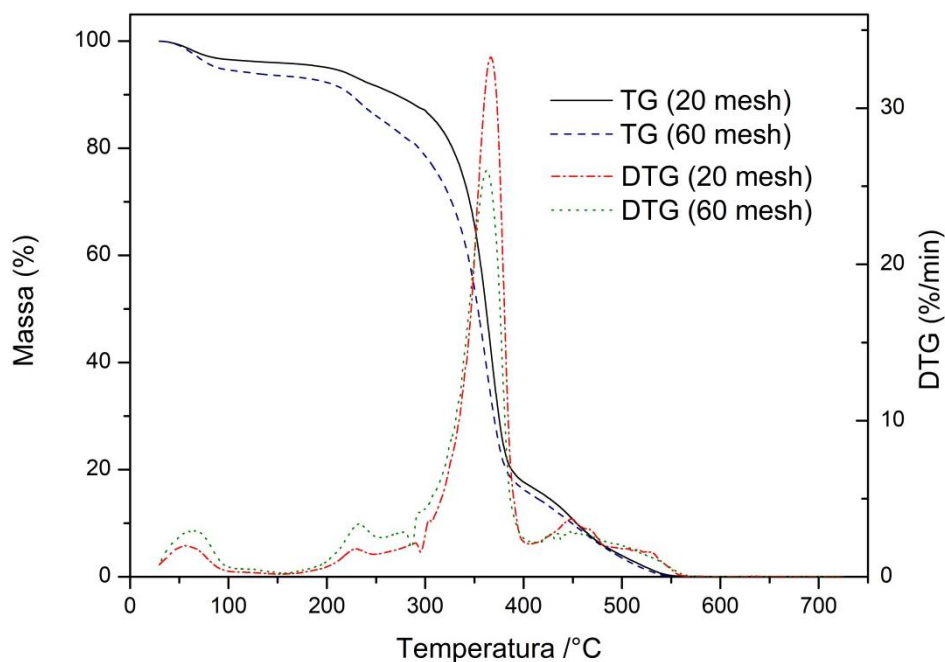
Nota-se que houve um aumento da temperatura de início de degradação da polpa branqueada quando comparada ao material *in natura* e à polpa marrom em ambas granulometrias. Esse comportamento foi estudado por Phinichka e Kaenthong (2017) analisando a estabilidade térmica do bagaço de cana-de-açúcar e de sua polpa branqueada. Os autores explicam que o aumento da estabilidade térmica da polpa branqueada é devido à remoção de resíduos de hemicelulose e lignina que ficaram após o processo de polpação.

As DTGs seguiram perfis semelhantes, no entanto, a polpa branqueada de 20 mesh apresentou picos de decomposição em maiores temperaturas do que a polpa de 60 mesh, principalmente entre 450 e 500 °C. Segundo Oliveira et al. (2017) e Zhang et al. (2012) a degradação que acontece sob essas temperaturas dizem respeito à fragmentação de ligações entre as unidades principais da lignina como por exemplo, ligações éter entre unidades aromáticas, formando assim monômeros aromáticos de lignina com alta resistência térmica.

As unidade de fenil-propano da lignina são ligadas por ligações fracas (ligação éter) e por ligações mais fortes (carbono-carbono). Aproximadamente, 2/3 das ligações da lignina são ligações éter (SJOSTROM, 1998). Desse modo, mesmo as biomassas terem passado por dois processos de retirada de lignina (polpação e branqueamento), o comportamento das TG retrata que ainda há lignina residual mantendo sua identidade estrutural na polpa branqueada.

A Figura 24 ilustra as TGs e DTGs dos acetatos produzidos.

Figura 24. TG e DTG dos acetatos de 20 e 60 mesh.



Fonte: Autoria própria.

Verifica-se que as temperaturas de início de degradação diminuíram para ambas granulometrias se comparadas aos processos anteriores, com Tonset de aproximadamente 211 °C.

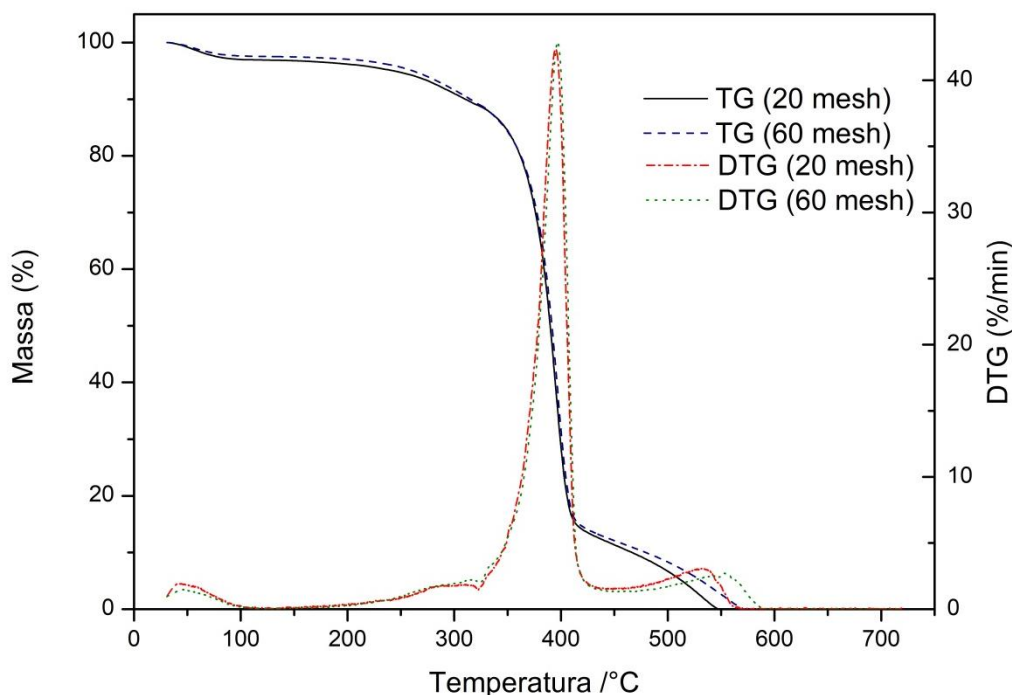
Assim, a inserção de grupos acetil na estrutura da polpa diminuiu sua estabilidade térmica inicial. O acetato de 60 mesh que apresentou o maior grau de substituição teve maior perda de massa (12%) no intervalo de 140 a 285 °C comparado ao acetato de 20 mesh (7%), variação observada no segundo pico da DTG.

Esse resultado foi oposto ao de Oliveira et al. (2017) que estudou o comportamento das TGs para lignina *in natura* e lignina acetilada. A lignina acetilada obteve maiores temperaturas de onset, contribuindo para sua maior estabilidade térmica. Subentende-se que essa diferença de resultado está no fato da polpa branqueada possuir maior quantidade de polissacarídeos e uma quantidade muito baixa de lignina.

A degradação que ocorre entre as faixas de 330 °C e 500 °C se refere à decomposição das cadeias do acetato de celulose, com a quebra do anel glicosídico e volatilização do grupo acetato, formando ácido acético (ARTHANAREESWARAN et al., 2004; HANNA et al., 1999; RODRIGUES FILHO et al., 2008).

A Figura 25 ilustra as TGs e DTGs das membranas produzidas.

Figura 25. TG e DTG da membranas de 20 e 60 mesh.



Fonte: Autoria própria.

A degradação térmica do acetato de celulose ocorre em três estágios: da temperatura ambiente até a temperatura de 100 °C ocorre a evaporação de água absorvida no material. A segunda etapa corresponde ao maior evento de perda de massa, entre 330 e 500 °C, onde ocorre a degradação das cadeias do acetato de celulose. E, próximo a 500 °C e temperaturas superiores, ocorre a carbonização dos produtos degradados à cinzas (HANNA et al., 1999; ARTHANAREESWARAN et al., 2004; MONTEIRO, 2007).

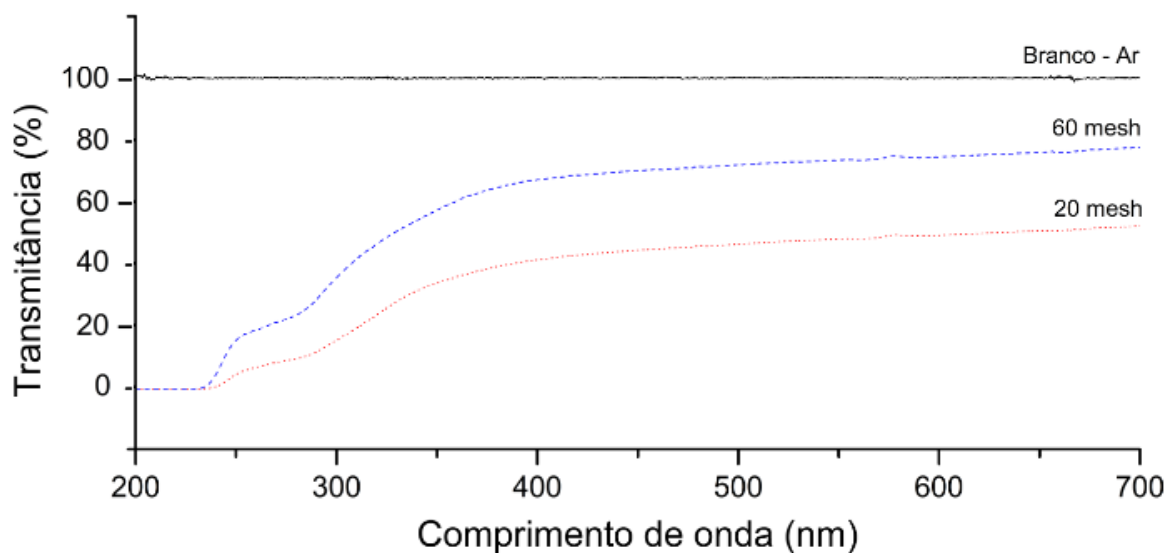
Nota-se que as membranas produzidas nas granulometrias de 20 e 60 mesh apresentam estabilidades térmicas muito próximas. Observa-se uma perda de massa inicial para os materiais, devido à dessorção de água, e uma maior perda de massa entre 300 °C e 400 °C, que é atribuída à degradação do acetato de celulose como já fora citado.

## 5.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-Vis)

A partir dos resultados da espectrofotometria na região do UV-Vis, é possível obter informações sobre as propriedades ópticas das membranas, tais como a transparência (CARDOSO et al.,2015; PANIZ et al., 2018).

A Figura 26 apresenta o comparativo entre a membrana de 20 mesh e a membrana de 60 mesh, onde a segunda apresentou maior transmitância, indicando ser mais translúcida. Esse resultado comprova as discussões sobre o grau de substituição maior do acetato de 60 mesh e suas bandas mais intensas encontradas na análise de espectroscopia na região do infravermelho. Todos esses resultados podem também ser confirmados na Figura 5, onde é possível notar a diferença de transparência entre as membranas.

Figura 26. UV-Vis das membranas obtidas com guapuruvu de 20 e 60 mesh.



Fonte: Autoria própria.

A transmitância em 550 nm das membranas corresponde ao comprimento de onda correspondente à região do visível com maior sensibilidade para o olho humano (PANIZ et al., 2018). O mesmo autor cita que as propriedades físicas das membranas dependem das condições de preparo das mesmas além da matéria-prima que as originou. Nota-se que a transmitância da membrana de 60 mesh em 550 nm (luz visível) é de aproximadamente 80% e a da membrana de 20 mesh se encontra em aproximadamente 60% nessa mesma região.

Observa-se que as membranas não apresentam flutuações nas curvas de transmitância. Santos et al. (2012) explicam que as flutuações são chamadas de franjas de interferência. Tal característica sugere que as membranas obtidas possuem camadas homogêneas, sem muitas falhas que interfiram na passagem de luz.

Segundo Whitaker et al. (2018), valores de transmitância na faixa de 65% a 85%, na região do visível, são considerados elevados, denotando elevada transparência para o material estudado.

O espectro eletromagnético da radiação solar compreende desde os curtos raios cósmicos até as longas ondas de rádio. A radiação ultravioleta é a principal responsável pelos fotodanos cutâneos. As radiações UVB (280-320 nm) possuem poder de penetração inferior às radiações UVA (180-280 nm), porém são intensamente absorvidas pela pele e são mais energéticas. As radiações UVB são responsáveis pelos danos agudos e crônicos à pele (manchas, queimaduras, descamação e câncer de pele). As radiações UVA penetram mais profundamente na pele, causando envelhecimento cutâneo precoce, sensibilidade e também contribuem para o desenvolvimento do câncer (CHENG-CHE et al., 2019; YUQING et al., 2019). Com a Figura 26, nota-se que ambas as membranas não transmitem as radiações UVA e UVB. Esse resultado comprova que as membranas podem ser utilizadas para impedir ou minimizar a penetração das radiações ultravioletas, por exemplo, em acessórios como chapéus e óculos.

## **5.9 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA E TENSÃO POR DMA**

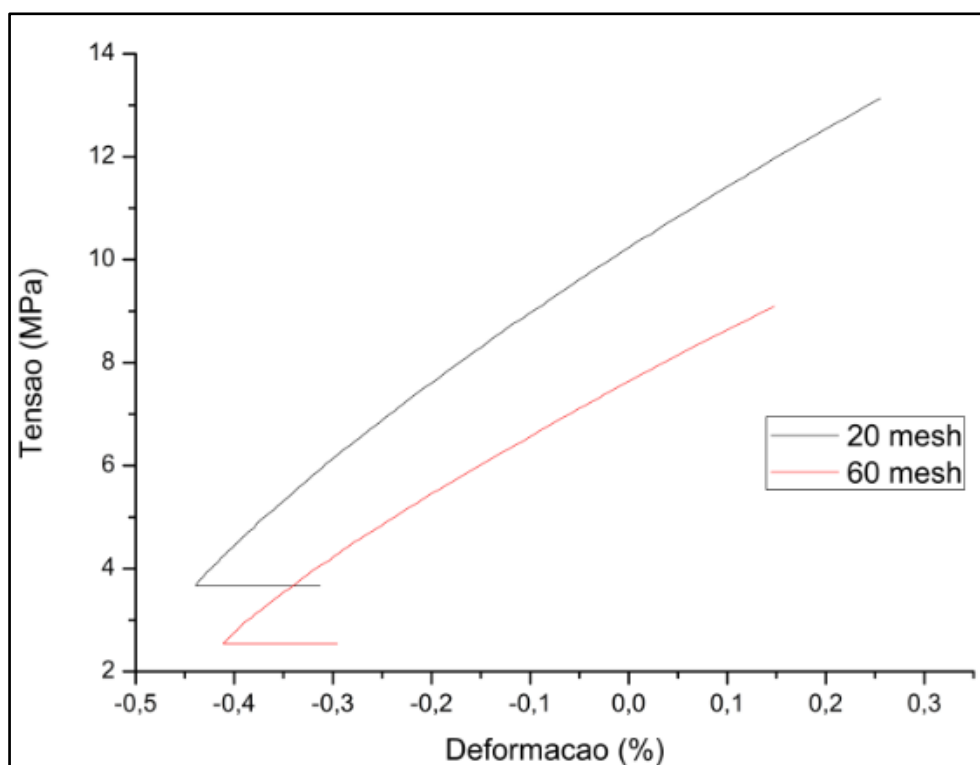
A Figura 27 apresenta o comportamento mecânico das membranas de acetato de celulose submetidas à tensão/deformação até a força máxima do equipamento (18 N). Nota-se que a tensão de ruptura da membrana de acetato de celulose proveniente da farinha de guapuruvu de 20 mesh foi de aproximadamente 13,13MPa com 0,25% de deformação. Em contrapartida, a membrana de acetato de celulose oriunda da farinha de guapuruvu de 60 mesh apresentou tensão de ruptura de aproximadamente 9,04MPa com 0,15% de deformação.

O módulo de elasticidade é a razão entre a tensão máxima que o material suporta sem sofrer deformação permanente e a deformação total. Os polímeros com maiores módulos de elasticidade são mais rígidos (Callister, 2008). O módulo de elasticidade da membrana de 20 mesh foi de aproximadamente 1394 MPa e o da membrana de 60 mesh

foi de aproximadamente 1205 MPa. Esses resultados indicam uma maior qualidade da membrana de 20 mesh, 16 % mais rígida quando comparada à membrana de 60 mesh.

Como já foi discutido, o material de 60 mesh possui partículas menores, apresentando maior superfície de contato para reagir com os solventes. Desse modo, a acetilação ocorreu de maneira mais eficiente, produzindo um acetato com maior grau de substituição. Como a reação ocorreu de maneira superior, a quebra das cadeias poliméricas foi maior, refletindo na sua menor massa molar viscosimétrica. Por consequência, as propriedades mecânicas da membrana de 60 mesh também foram afetadas, se tornando um polímero mais quebradiço que a membrana de 20 mesh (OLIVEIRA et al., 2012).

Figura 27. Curvas do ensaio de tensão x deformação das membranas de acetato de celulose obtidas a partir da farinha de guapuruvu de 20 e 60 mesh.



Fonte: Autoria própria.

Segundo Callister (2008), a variação da temperatura em relação à quantidade de energia armazenada é chamada de módulo de armazenamento. E, a variação de temperatura em relação à quantidade de energia dissipada pelo material é chamada de módulo de perda. A tangente de delta ( $\tan \delta$ ) é a razão entre o módulo de armazenamento e o módulo de perda que permite avaliar as movimentações moleculares do material



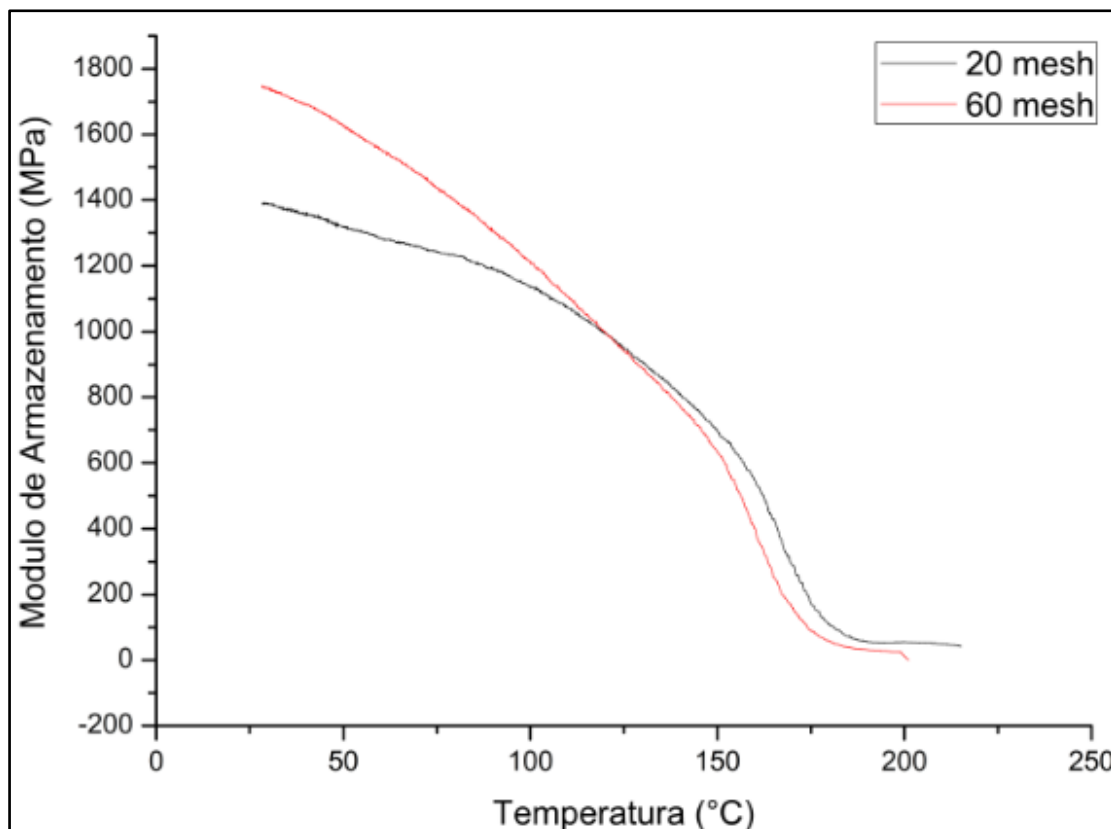
conforme a variação da temperatura. Todos esses parâmetros são obtidos por meio do DMTA.

A Figura 28 ilustra as curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) conforme a variação da temperatura das membranas de acetato de celulose. O módulo de armazenamento aumenta com o grau de cristalinidade dos polímeros (FREITAS et al., 2017). Essa característica é observada apenas nas temperaturas iniciais de análise, onde a membrana de 60 mesh, originada do acetato de maior grau de substituição, apresenta aproximadamente  $E'$  de 1738 MPa e a membrana de 20 mesh apresenta  $E'$  de 1392 MPa, na temperatura de 28 °C.

A partir de aproximadamente 120 °C, tal comportamento se modifica um pouco, onde o módulo de armazenamento da amostra de 20 mesh se mostra superior ao da amostra de 60 mesh. Esse resultado mostra que, dependendo da temperatura, os materiais podem se comportar e apresentar propriedades distintas.

Enquanto a amostra de 60 mesh não apresenta qualquer resistência na temperatura de 200 °C, com módulo de armazenamento igual a 0 MPa; a amostra de 20 mesh apresenta módulo de armazenamento de aproximadamente 54 MPa para a mesma temperatura.

Figura 28. Curvas do módulo de armazenamento x temperatura das membranas de acetato de celulose obtidas a partir da farinha de guapuruvu de 20 e 60 mesh.

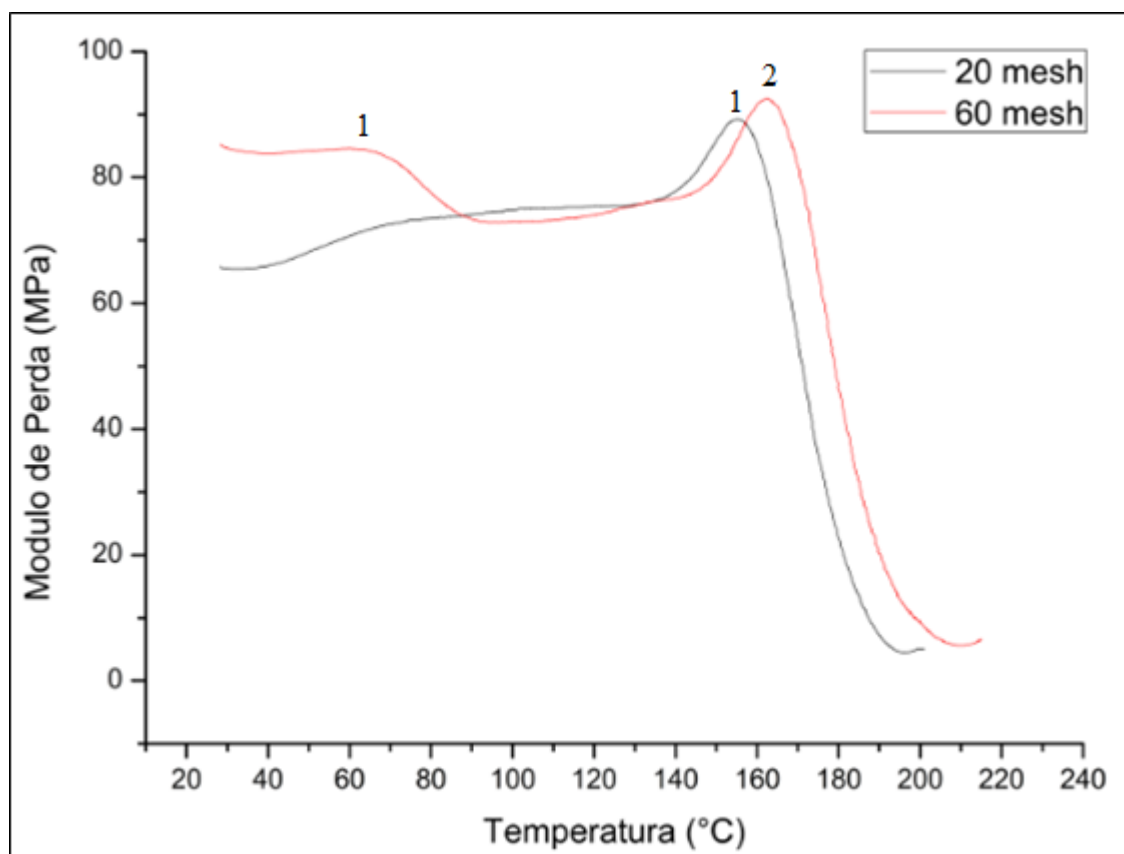


Fonte: Autoria própria.

A Figura 29 apresenta os resultados do módulo de perda ( $E''$ ) conforme a variação da temperatura das membranas de acetato de celulose. Na membrana de 20 mesh, verificam-se menos relaxações secundárias (uma) do que na membrana de 60 mesh (duas). Isso pode ser explicado devido ao maior número de grupos laterais (acetila) do material de 60 mesh (maior grau de substituição) do que o material de 20 mesh (menor grau de substituição).

Quanto maior o módulo de perda do material, maior a sua capacidade de dissipar energia armazenada e mais flexível ele será. Nas temperaturas até 80 °C e superior a 150 °C, o material de 60 mesh, apresenta maior módulo de perda, ou seja, é mais frágil do que o material de 20 mesh, confirmando os resultados apresentados de tensão.

Figura 29. Curvas do módulo de perda x temperatura das membranas de acetato de celulose obtidas a partir da farinha de guapuruvu de 20 e 60 mesh.



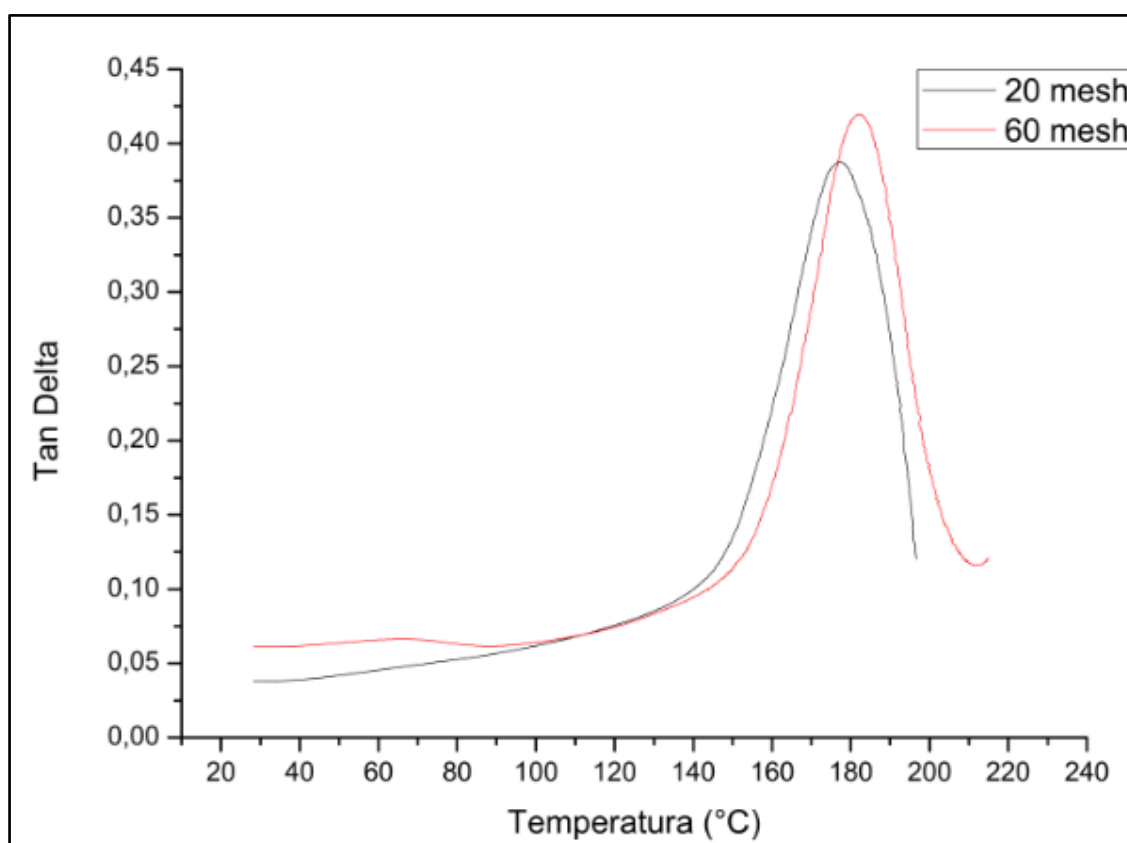
Fonte: Autoria própria.

A Figura 30 apresenta os resultados de  $\text{Tan } \delta$  conforme a variação da temperatura das membranas de acetato de celulose.

A temperatura do pico máximo do gráfico de  $\text{Tan } \delta$  é definida como a temperatura de transição vítrea para os ensaios de DMA, ou  $T_g$ . A  $T_g$  é a propriedade do material onde podemos obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural. A parte amorfa do material é a responsável pela caracterização da temperatura de transição vítrea. Abaixo da  $T_g$ , o material não tem energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais. Assim, quanto mais cristalino for o material, menor será a representatividade da transição vítrea (CALLISTER, 2008).

A Tg da amostra de 20 mesh (177 °C) foi ligeiramente inferior à Tg da amostra de 60 mesh (182 °C). O valor do Tan  $\delta$  é proporcional à quantidade de relaxações do material, confirmando os resultados obtidos no módulo de perda, onde o material de 60 mesh apresentou maior Tg e, por consequência, cadeias menos degradadas (FREITAS et al., 2017). A membrana de 60 mesh apresentou maior grau de substituição (2,74), portanto, mais cadeias laterais, contribuindo para sua Tg maior, ou seja, necessita-se de uma temperatura superior para passagem do estado vítreo para o estado borrachoso.

Figura 30. Curvas Tan Delta x Temperatura das membranas de acetato de celulose obtidas a partir da farinha de guapuruvu de 20 e 60 mesh.



Fonte: Autoria própria.

## 5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados foi possível concluir:

- As farinhas de guapuruvu nas granulometrias de 20 e 60 mesh permitiram a síntese de acetato de celulose e a elaboração de membranas;
- Os espectros de FTIR evidenciaram mudanças nas bandas das amostras, como decréscimo da banda dos grupos hidroxílicos ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ), diminuição da banda referente ao estiramento simétrico de  $\text{CH}_2$  ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ) e o aparecimento de banda  $1237\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de C-O) e  $1375\text{ cm}^{-1}$  (ligação C-H nos grupos  $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ ), indicando que o processo de acetilação ocorreu de maneira eficiente;
- A transparência da membrana de 60 mesh em 550 nm foi de aproximadamente 80%, mostrando ser superior que a membrana de 20 mesh, com aproximadamente 60 % de transmitância;
- Apesar do acetato proveniente da madeira de guapuruvu de 60 mesh ter apresentado menor viscosidade e por consequência menor massa molar viscosimétrica; seu rendimento, transparência e grau de substituição foram maiores;
- Os ensaios de DMA demonstraram que a membrana de 20 mesh apresentou maior resistência e menor fragilidade comparada à membrana de 60 mesh;
- Visando o objetivo de utilizar as membranas para confecção de acessórios que dificultem a passagem de radiação ultravioleta, a membrana de 60 mesh foi a que apresentou as características mais favoráveis.

## REFERÊNCIAS

ADEBAJO, M. O.; FROST, R. L. Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an FTIR and  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectroscopic investigation, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 10, p. 2315-2321, 2004.

ALEXANDRIDIS, P.; GHASEMI, M.; FURLANI, E. P.; TSIANOU, M. Solvent processing of cellulose for effective bioresource utilization, **Green and Sustainable Chemistry**, v. 14, p. 40-52, 2018.

ALVES, I. C. N.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; SILVA, H. D. Caracterização tecnológica da madeira de eucalyptus benthamii para produção de celulose kraft, **Ciência Florestal**, v. 21, n. 1, p. 167-174, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.

\_\_\_\_\_. **D1102-13**: Standard Test Method for Ash in Wood. 2016. 2 p.

\_\_\_\_\_. **E1721-09**: Standard Test Method for Determination of Acid-Insoluble Residue in Biomass. 2012. 3p.

\_\_\_\_\_. **D1110-13**: Standard Test Methods for Water Solubility of Wood. 2016.

\_\_\_\_\_. **D1106-13**: Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood. 2016. 2p.

\_\_\_\_\_. **D1104-56**: Method of Test for Holocellulose in Wood. 1978.

\_\_\_\_\_. **D1103-60**: Method of Test for Alpha-Cellulose in Wood. 1997.

ARAÚJO, A. A. S. A.; MERCURI, L. P.; SEIXAS, S. R. S.; STORPIRTIS, S.; MATOS, J. R. Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica, **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, 2006.

ARAÚJO, C. S.; RODRIGUES, A. M. C.; PEIXOTO JOELE, M. R. S.; ARAÚJO, E. A. F.; LOURENÇO, L. F. H. Optimizing process parameters to obtain a bioplastic using proteins from fish byproducts through the response surface methodology, **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 23-30, 2018.

ARTHANAREESWARAN, G.; THANIKAIVELAN, P.; SRINIVASN, K.; MOHAN, D.; RAJENDRAN, M. Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive, **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2153-2159, 2004.

BENAR, P. Ligninas acetosolv e formacell de eucalipto e de bagaço de cana: isolamento, fracionamento, caracterização e uso como componente de resinas fenólicas do tipo resol, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 1996.

BILO, F.; PANDINI, S.; SARTORE, L.; DEPERO, L. E.; GARGIULO, G.; BONASSI, A.; FEDERICI, S.; BONTEMPI, E. A sustainable bioplastic obtained from rice straw, **Journal of Cleaner Production**, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.252.

BISWAS, A.; SAHA, B. C.; LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; WILLETT, J. L. Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products, **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 134-137, 2006.

BOTARO, V. R. Análise e caracterização por métodos físico-químicos da lignina de bagaço de cana-de-açúcar obtida pelo processo acetossolve. **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

BOTARO, V. R. Deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar: fracionamento e benzilação das ligninas obtidas. **Tese de Doutorado**, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 1996.

BOTARO, V. R.; SANTOS, C. G.; OLIVEIRA, V. A. Hidrogéis superabsorventes a base de acetato de celulose modificado por dianidrido 3, 3', 4, 4' benzofenonatetracarboxílico (btta): síntese, caracterização e estudos físico-químicos de absorção, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 278-284, 2009.

BRUM, S. S.; OLIVEIRA, L. C. A.; BIANCHI, M. L.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. K.; CARVALHO, K. T. G. Síntese de acetato de celulose a partir da palha de feijão utilizando n-bromossuccinimida (nbs) como catalisador, **Polímeros**, v. 22, n. 5, 2012.

BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M. P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 177-184, 2013.

CACURO, T. A.; WALDMAN, W. R. Cinzas da queima de biomassa: aplicações e potencialidades, **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 2154-2165, 2015.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008, 707 p. ISBN 978-85-216-1595-8.

CANDIDO, R. G.; GODOY, G. G.; GONÇALVES, A. R. Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 280-289, 2017.

CANDIDO, R. G.; GONÇALVES, A. R. Synthesis of cellulose acetate and carboxymethylcellulose from sugarcane straw, **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 679-686, 2016.

CAO, L.; LUO, G.; TSANG, D. C. W.; CHEN, H.; ZHANG, S.; CHEN, J. A novel process for obtaining high quality cellulose acetate from green landscaping waste, **Journal of Cleaner Production**, v. 176, p. 338-347, 2018.

CARDOSO, W. S.; LONGO, C.; de PAOLI, M-A. Preparação de eletrodos opticamente transparentes, **Química Nova**, v. 28, p. 345-349, 2005.

CARVALHO, C.J.R. Respostas de plantas de *Schizolobium amazonicum* [*S. parahybavar.amazonicum*] e *Schizolobium parahyba* [*Schizolobium parahybum*] à deficiência hídrica, **Revista Árvore**, v.29, n.6, p.907-914, 2005.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira, **Química Nova**, v. 32, p. 2191-2195, 2009.

CARVALHO, D. M.; SILVA, M. R.; COLODETTE, J. L. Efeito da qualidade da madeira no desempenho da polpação kraft, **Ciência Florestal**, v. 24, p. 677-684, 2014.

CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; MEIRELES, C. S. Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation, **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 579-582, 2007.

CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; CARVALHO, R. A.; VALENTE, A. J. M. Caracterização de Acetato de Celulose Obtido a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar por 1H-RMN, **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 85-91, 2010.

CHENG-CHE, E.L.; YU-TING, H.; AI-HUI, F.; CHING-SHUANG, W. Effects of irradiance on UVA-induced skin aging, **Journal of Dermatological Science**, In Press, 2019.

YUQING, Y.; RENYI, W.; DAVIT, S.; RAN, Y.; HSIAO-CHEN, K.; IRENE, Y.; LUJING, W.; DAVID, C.; CHAO, W.; SHANYI, L.; RASIKA, H.; UDLIKAR, Y.; AOPING, L.; AH-NG, K. UVB drives different stages of epigenome alterations during progression of skin Cancer, **Cancer Letters**, v. 449, p. 20-30, 2019.

CRUZ, A. C.; MEIRELES, C. S.; RIBEIRO, S. D.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; CERQUEIRA, D. A.; ZENI, M.; POLETTO, P. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados, **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 385-389, 2011.

DOGAN, H.; HILMIOGLU, N. D. Dissolution of cellulose with NMMO by microwave heating, **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 90-94, 2009.

DORRESTIJN, E.; LAARHOVEN, L. J. J.; ARENDS, I. W. C. E.; MULDER, P. The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 54, p. 153-192, 2000.

EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. A.; SEILER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application, **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1605-1688, 2001.

FAN, G.; WANG, M.; LIAO, C.; FANG, T.; LI, J.; ZHOU, R. Isolation of cellulose from rice straw and its conversion into cellulose acetate catalyzed by phosphotungstic acid, **Carbohydrate Polymers**, v. 94, p. 71-76, 2013.



FAN, G.; LIAO, C.; FANG, T.; LUO, S.; SONG, G. Amberlyst 15 as a new and reusable catalyst for the conversion of cellulose into cellulose acetate, **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 203-209, 2014.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, ultra structure and reactions**. 1ª edição, New York: Walter de Gruyter, 613 p., 1989.

FERREIRA, G. W.; GONZAGA, J. V.; FOELKEL, C. E. B.; ASSIS, T. F.; RATNIEKS, E.; SILVA, M. C. M. Qualidade da celulose kraft-antraquinona de *Eucalyptus dunni* plantado em cinco espaçamentos em relação ao *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*, **Ciência Florestal**, v. 7, n. 1, 1997.

FERREIRA, R. A.; OLIVIERA, L. M.; TONETTI, O. A.; DEVIDE, A. C. Comparação da viabilidade de sementes de *Schizolobium parahyba* (Vell.) Blake – Leguminosae caesalpinioideae, pelos testes de germinação e tetrazólio, **Revista Brasileira de Sementes**, v. 29, n.3, p.73-79, 2007.

FERREIRA JUNIOR, M. F.; MUNDIM, E. A. R.; FILHO, G. R.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MARCOLIN, M.; ZENI, M. SEM study of the morphology of asymmetric cellulose acetate membranes produced from recycled agroindustrial residues: sugarcane bagasse and mango seeds, **Polymer Bulletin**, v. 66, p. 377-389, 2011.

FREITAS, R. R. M.; SENNA, A. M.; BOTARO, V. R. Influence of degree of substitution on thermal dynamic mechanical and physicochemical properties of cellulose acetate, **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 452-458, 2017.

FIGUEIREDO, P.; LINTINEN, K.; HIRVONEN, J. T.; KOSTIAINEN, M. A.; SANTOS, H. A. Properties and chemical modifications of lignin: towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications, **Progress in Material Science**, v. 93, p. 233-269, 2018.

GARROTE, G.; EUGENIO, M. E.; DIAZ, M. J.; ARIZA, J.; LOPEZ, F. Hydrothermal and pulp processing of Eucalyptus, **Bioresource Technology**, v. 88, n. 1, p. 61-68, 2003.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advance**, v. 3, n.7, p.1-5, 2017.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review, **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4775-4800, 2010.

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, H.; REGAZZI, A. J. Análise de critérios de qualidade de madeira de eucalipto para produção de celulose kraft, **Revista Árvore**, v. 34, n. 2, p. 339-344, 2010.

GONÇALVES, J. L. M.; ALVARES, C. A.; BEHLING, M.; ALVES, J. M.; PIZZI, G. T.; ANGELI, A. Produtividade de plantações de eucalipto manejadas nos sistemas de

alto fuste e talhadia, em função de fatores edafoclimáticos, **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 103, p. 411-419, 2014.

GOUVÊA, A. F. G.; TRUGILJO, P. F.; COLODETTE, J. L.; LIMA, J. T.; SILVA, J. R. M.; GOMIDE, J. L. Avaliação da madeira e da polpação kraft em clones de eucaliptos, **Revista Árvore**, v. 33, n. 6, p. 1175-1185, 2009.

HANNA, A. A.; BASTA, A. H.; EL-SAIED, H.; ABADIR, I. F. Thermal properties of cellulose acetate and its complexes with some transition metals, **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, p. 293- 296, 1999.

HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, H. M.; CHANONA-PÉREZ, J. J.; VEGA, A.; LIGERO, P.; MENDOZA-PÉREZ, J. A.; CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, G.; TERRÉS, E.; FARRERA-REBOLLO, R. R. Acetossolve treatment of fibers from waste agave leaves: Influence of process variables and microstructural study, **Industrial Crops and Products**, v. 86, p. 163-172, 2016.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBA). **Relatório de 2017**. Disponível em: [http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA\\_RelatorioAnual2017.pdf](http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf). Acesso: 31 de Maio de 2018.

ISO 5351/1. Cellulose in Dilute Solutions – Determination of Limiting Viscosity Number – Part 1: Method in Cupri-ethylene-diamine (CED) Solution, 1981.

KADLA, J. F.; GILBERT, R. D. Cellulose structure: a review. **Cellulose Chemical Technology**, v. 34, p. 197, 2000.

KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 42-48, 2016.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P. Polymer science cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KONWARH, R.; KARAK, N.; MISRA, M. Electrospun cellulose acetate nanofibers: The present status and gamut of biotechnological applications, **Biotechnology Advances**, v. 31, p. 421-437, 2013.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B.; ANDRADE, M. F. Efeito dos sólidos dissolvidos da madeira no desempenho do processo kraft, **Scientia Forestalis**, v. 37, n. 84, p. 405-413, 2009.

LOO, M. M. L.; HASHIM, R.; LEH, C. P. Recycling of valueless paper dust to a low grade cellulose acetate: Effect of pretreatments on acetylation, **Bioresources**, v. 7, n. 1, p. 1068-1083, 2012.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil**. 2ª edição. Nova Odessa-SP: Plantarum, 2002.

LIEBERT, T. **Cellulose solvents: for analysis, shaping and chemical modification**. Washington-DC: ACS Symposium Series, v. 1033, p. 3-54, 2010.

LIU, C.; BAI, R. Adsorptive removal of copper ions with highly porous chitosan/cellulose acetate blend hollow fiber membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 284, p. 313-322, 2006.

MANO, E. N.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª edição. São Paulo-SP: Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.

MEDRONHO, B.; ROMANO, A.; MIGUEL, M. G.; STIGSSON, L.; LINGMAN, B. Rationalizing cellulose (in)solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions, **Cellulose**, v.19, p. 581-587, 2012.

MEIER, M. Sustainable polymers: reduced environmental impact, renewable raw materials and catalysis, **Green Chemistry**, v.4, p. 1651-2300, 2014.

MEIRELES, C. S. Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno decopos plásticos descartados, **Tese de Mestrado**, Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia, 2007.

MELO, R. R.; MENEZZI, C. H. S. D.; SOUZA, M. R.; STANGERLIN, D. M. Avaliação das Propriedades Físicas, Químicas, Mecânicas e de Superfície de Lâminas de Paricá, **Floram**, v. 20, n. 2, 2013.

MENDES, G.; FARIA, M.; CARVALHO, A.; GONÇALVES, M. C.; PINHO, M. N. Structure of water in hybrid cellulose acetate-silica ultrafiltration membranes and permeation properties, **Carbohydrate Polymers**, v. 189, p. 342-351, 2018.

MISSIO, E. L.; NICOLOSO, F. T.; JUCOSKI, G. O.; SARTORI, L. Exigências nutricionais da grábia ao fósforo e enxofre em Argissolo Vermelho distrófico arênico: Efeito da adubação no crescimento, **Ciência Rural**, v. 34, p. 1051-1057, 2004.

MOKFIENSKI, A.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento de polpa e na qualidade do produto, **Ciência Florestal**, v. 18, n. 3, p. 401-413, 2008.

MONTEIRO, D. S. Reciclagem Química do Jornal para Produção de Membranas de Acetato de Celulose pelo Processo de Acetilação Homogêneo, **Tese de Mestrado**, Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia, 2007.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis, **Revista Árvore**, v. 29, p. 461-470, 2005.

MORGADO, D. L.; MARTINS, V. C. A.; PLEPIS, A. M. G.; FROLLINI, E. Agregação de Cadeias de Acetatos de Celulose em LiCl/DMAc: Avaliação via Viscosimetria, **Polímeros**, v. 21, p. 143-145, 2011.

MOUSTAQIM, M. E.; HAIHAL, A. E.; MAROUANI, M. E.; YAKHAF, S. M. L.; TAIBI, M.; SEBBAHI, S.; HAJJAJI, S. E.; SAHBAN, F. K. Thermal and thermomechanical analyses of lignin, **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 9, p. 63-68, 2018.

NAPOLI, M.; CECCHI, S.; GRASSI, C.; BALDI, A.; ZANCHI, C. A.; ORLANDINI, S. Phytoextraction of copper from a contaminated soil using arable and vegetable crops, **Chemosphere**, v. 219, p. 122-129, 2019.

NBR 14079. Pasta celulósica – Determinação da Viscosidade Intrínseca em Solução de Cupraetilenodiamina (CUEN) com viscosímetro do tipo capilar, 1998.

NG, H. M.; SIN, L. T.; TEE, T. T.; BEE, S. T.; HUI, D.; LOW, C. Y.; RAHMAT, A. R. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent polymers, **Composites Part B: Engineering**, v. 75, p. 176-200, 2015.

NIGOSKI, S.; MUÑIZ, G. I. B.; TRIANOSKI, R.; MATOS, J. L. M.; VENSON, I. Características anatômicas da madeira e índices de resistência do papel de *Schizolobium parahyba* (Vell.) Blake proveniente de plantio experimental, **Scientia Forestalis**, v. 40, n. 94, p. 203-211, 2012.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 235-242, 2016.

OLIVEIRA, R. V. B.; FERREIRA, C. I.; PEIXOTO, L. J. F.; BIANCHI, O.; SILVA, P. A.; DEMORI, R.; SILVA, R. P.; VERONESE, V. B. Mistura Polipropileno/Poliestireno: Um Exemplo da Relação Processamento-Estrutura-Propriedade no Ensino de Polímeros, **Polímeros**, v. 23, p. 91-96, 2012.

OLIVEIRA, D. R.; NOGUEIRA, I. M.; MAIA, F. J. N.; ROSA, M. F.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Ecofriendly modification of acetosolve lignin from oil palm biomass for improvement of PMMA thermo-oxidative properties, **Journal of Applied Polymer Science**, p. 45498-1097, 2017.

PANIZ, O. G.; SCHEIK, L. K.; SILVA, G. E. H.; GONÇALVES, M. R. F. G.; OLIVEIRA, A. D.; ARAUJO, E. M.; CARREÑO, N. L. V. Obtenção de compósito com matriz de acetato de celulose e partículas de prata paraaplicações antimicrobianas, **Revista Matéria**, v. 23, 2014.

PENG, P.; SHE, D. Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: a review, **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 701-720, 2014.

PEREDO, K.; REYES, H.; ESCOBAR, D.; VEJA-LARA, J.; BERG, A.; PEREIRA, M. Acetylation of bleached Kraft pulp: Effect of xylan content on properties of acetylated compounds, **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 1014-1020, 2015.

PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**, volume 1, 2ª edição. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 1988.

PHINICHKA, N.; KAENTHONG, S. Regenerated cellulose from high alpha cellulose pulp of steam-exploded sugarcane bagasse, **Journal of Materials Research and Technology**, v.7, p. 55-65, 2018.

PIMENTA, M. T. B. Utilização de fluidos no estado sub/supercrítico na polpação de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda*, **Tese de Doutorado**, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

PINTO, B.; CALLONI, G.; da SILVA, S. A. Obtenção de acetato de celulose a partir de casca de arroz, **Revista Liberato**, v. 14, p. 01-112, 2013.

POPESCU, C. M.; LARSSON, P. T.; OLARU, N.; VASILE, C. Spectroscopic study of acetylated kraft pulp fibers, **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 530-536, 2012.

PROTÁSSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal, **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 31, n. 66, p. 113-122, 2011.

PULEO, A. C.; PAUL, D. R. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate, **Journal of Membrane Science**, v. 47, p. 301-332, 1989.

RAMAKRISHNAN, N.; SHARMA, S.; GUPTA, A.; ALASHWAL, B. Y. Keratin based bioplastic film from chicken feathers and its characterization, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 111, p. 352-358, 2018.

REN, J. L.; SUN, R. C.; LIU, C. F.; CAO, Z. N.; LUO, W. Acetylation of wheat straw hemicelluloses in ionic liquid using iodine as a catalyst, **Carbohydrate Polymers**, v. 70, p. 406-414, 2007.

RIGATTO, P. A.; DEDECEK, R. A.; MATOS, J. L. M. Influência dos atributos do solo sobre a qualidade da madeira de *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft, **Revista Árvore**, v. 28, n. 2, 2004.

RODRIGUES FILHO, G.; MONTEIRO, D. S.; MEIRELES, C. S.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; CERQUEIRA, D. A.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADEQ, Y. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper, **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 74-82, 2008.

RODRIGUES, P. M. M. R.; CONEGLIAN, A.; SILVA, M. F.; MORAES, M. D. A. M.; SETTE Jr., C. R. Characterization of *Schizolobium parahyba* (Vell.) S.F. Blake and *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake juvenile wood in Brazilian Savanna soil, v. 41, p. 539-547, 2018.

RUZENE, D. S. Obtenção de polpas de dissolução por processos organossolv a partir de palha ou bagaço de cana-de-açúcar, **Tese de Doutorado**, Universidade de São Paulo, 2005.

SANTOS, M. F. R. F. Elaboração do technology roadmap para biorrefinaria de produtos da lignina no brasil, **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

SANTOS, F. A.; IULIANELLI, G. C. V.; TAVARES, M. I. B. The use of cellulose nanofillers in obtaining polymer nanocomposites: properties, processing, and applications, **Materials Sciences and Applications**, v. 7, p. 257-294, 2016.

SANTOS, M. A.; SOUZA, E. C. F.; ANDRADE, A. V. C.; BORGES, C. P. F.; ANTUNES, R. M.; ANTUNES, A. C. Tin dioxide nanostructured thin films obtained through polymeric precursor method, *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 33, p. 243-254, 2012.

SANTOS, R.; MELLO JÚNIOR, J. A.; CARASCHI, J. C.; VENTORIM, G.; PEREIRA, F. A. Polpação kraft e kraft/aq da madeira pré-hidrolisada de híbrido de *Eucalyptus urophylla x grandis*, **Ciência Florestal**, v. 26, n. 4, p. 1281-1290, 2016.

SASSY, J. F.; CHANZY, H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose, **Cellulose**, v. 2, p. 111-127, 1995.

SCAN C15/62. Scandinavian Pulp, Paper and Board – Viscosity of Cellulose in Cupric-ethylenediamine Solution (CED), 1962.

SENNA, A. M.; MENEZES, J.; BOTARO, V. R. Estudo da densidade de ligações cruzadas em géis superabsorventes obtidos do acetato de celulose, **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 59-64, 2013.

SENNA, A. M.; BOTARO, V. R. Biodegradable hydrogel derived from cellulose acetate and EDTA as a reduction substrate of leaching NPK compound fertilizer and water retention in soil, **Journal of Controlled Release**, v. 260, p. 194-201, 2017.

SEVERO, E. T. D.; CALONEGO, F. W.; SANSÍGOLO, C. A. Composição química da madeira de *Eucalyptus citriodora* em função das direcções estruturais, **Silva Lusitana**, v. 14, n. 1, p. 113-126, 2006.

SHAIKH, H. M.; PANDARE, K. V.; NAIR, G.; VARMA, A. J. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer, **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 23-29, 2009.

SHARMA, R.; SHETH, P. N. Multi reaction apparent kinetic scheme for the pyrolysis of large size biomass particles using macro-TGA, **Energy**, v. 151, p. 1007-1017, 2018.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos, **Química nova**, v. 32, n. 3, 2009.

SILVA, J. P. Potencial de uso de fibras de *Schizolobium parahyba* (vell.) blake na preparação de compósitos de polipropileno, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2018.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking**. Berlin: Springer-Verlag, 1998.

SUN, R.; FANG, J. M.; TOMKINSON, J.; JONES, G. L. Acetylation of wheat straw hemicelluloses in N,N-dimethylacetamide:LiCl solvent system, **Industrial Crops and Products**, v. 10, p. 209-218, 1999.

SUN, R. C.; TOMKINSON, J.; WANG, Y. X.; XIAO, B. Physico-chemical and structural characterization of hemicelluloses from wheat straw by alkaline peroxide extraction, **Polymer**, v. 41, p. 2647-2656, 2000.

SUN, X.; LU, C.; ZHANG, W.; TIAN, D.; ZHANG, X. Acetone-soluble cellulose acetate extracted from waste blended fabrics via ionic liquid catalyzed acetylation, **Carbohydrate Polymers**, v. 98, p. 405-411, 2013.

TRIANOSKI, R. Avaliação do potencial de espécies florestais alternativas de rápido crescimento, para produção de painéis de madeira aglomerada, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

TRUGILHO, P. F.; BIANCHI, M. L.; GOMIDE, J. L.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M.; MORI, F. A.; GOMES, D. F. F. Clones de *Eucalyptus* versus a produção de polpa celulósica, **Ciência Florestal**, v. 15, n. 2, p. 145-155, 2005.

TRUGILHO, P. F.; GOULART, S. L.; ASSIS, C. O.; COUTO, F. B. S.; ALVES, I. C. N.; PROTÁSIO, T. P.; NAPOLI, A. Características de crescimento, composição química, física e estimativa de massa seca de madeira em clones e espécies de *Eucalyptus* jovens, **Ciência Rural**, v. 45, n. 4, p. 661-666, 2015.

VIDAURRE, G. B.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; SANTOS, R. C.; VALLE, M. L. A. Propriedades energéticas da madeira e do carvão de paricá (*Schizolobium amazonicum*), **Revista Árvore**, v. 36, n. 2, p. 365-371, 2012.

VIVIAN, M. A.; SEGURA, T. E. S.; BONFATTI JÚNIOR, E. A.; SARTO, C.; SCHMIDT, F.; SILVA JÚNIOR, F. G.; GABOV, K.; FARDIM, P. Qualidade das madeiras de *Pinus taeda* e *Pinus sylvestris* para a produção de polpa celulósica kraft, **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 105, p.183-191, 2015.

WANG, B.; LI, R. Inhibition of Hornification of Eucalyptus Kraft Pulp by Acetylation, **IOP Conference Series: Earth and Environment Science**, v. 170, 2018.

WHITAKER, D. A.; BUCHANAN, F.; BILLHAM, M.; MCAFEE, M. A UV-Vis spectroscopic method for monitoring of additive particle properties during polymer compounding, **Polymer Testing**, v. 67, p. 392-398, 2018.

WISNIAK, J. Paul Schützenberger, **Educación Química**, v. 26, n. 1, p. 57-65, 2015.

WU, D.; MARTIN, J.; DU, J. R.; ZHANG, Y.; LAWLESS, D.; FENG, X. Effects of chlorine exposure on nanofiltration performance of polyamide membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 487, p. 256-270, 2015.

YANG, H.; YAN, R.; HANPING, C.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, **Fuel**, v. 86. p. 1781-1788, 2007.

ZHANG, M.; RESENDE, F. L. P.; MOUTSOGLU, A.; RAYNIE, D. E. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 65-71, 2012.

ZHANG, G.; HUANG, K.; JIANG, X.; HUANG, D.; YANG, Y. Acetylation of rice straw for thermoplastic applications, **Carbohydrate Polymers**, v. 96, p. 218-226, 2013.

ZHANG, K.; PEI, K.; WANG, D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: a review, **Bioresource Technology**, v. 199, p. 21-33, 2016.

ZHANG, Z.; ZHU, M.; ZHANG, D.A Thermogravimetric study of the characteristics of pyrolysis of cellulose isolated from selected biomass, **Applied Energy**, v. 220, p. 87-93, 2018.