

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar para
obtenção do acetato de celulose

Valdic Luiz da Silva

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, agosto de 2014

VALDIC LUIZ DA SILVA

APROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DO BAGAÇO DE CANA DE
AÇÚCAR PARA OBTENÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Luciene da Silva Santos
Coorientador: Prof. Dr. Ademir Oliveira da Silva

Natal / RN

2014

Ficha Catalográfica

S586a Silva, Valdic Luiz da.

Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar para obtenção do acetato de celulose / Valdic Luiz da Silva. – Natal, RN: UFRN, 2014.

117f il

Orientadora: Dr^a. Luciene da Silva Santos

Coorientador: Dr. Ademir Oliveira da Silva

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande Do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

1. Bagaço de cana-de-açúcar. 2. Celulose. 3. Acetato de celulose - Dissertação I. Santos, Luciene da Silva. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título

CDU: 633.61

Bibliotecário Responsável: Maxwell Lopes da Silva CRB15/421

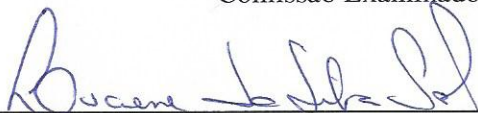
Valdic Luiz da Silva

APROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DO BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR NA
OBTENÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE

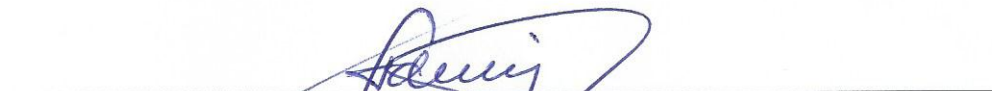
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 15 de agosto de 2014.

Comissão Examinadora:



Dra. Luciene da Silva Santos – UFRN (orientadora)



Dr. Ademir Oliveira da Silva – UFRN



Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes – UFBA/UNIFACS

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que com sua imensa graça tem me dado forças e discernimento para enfrentar todos os obstáculos da vida, permitindo o cumprimento de mais uma etapa desta conquista.

À minha família, aos meus pais Dalva e Antônio, a minha esposa Aparecida Oliveira, a nossa filha Karinne Grazielle pelo incentivo, apoio e compreensão da minha ausência em virtude das atividades acadêmicas.

A minha tia Nativa (*in memoriam*) pelo incentivo e apoio durante e meu ensino médio. A Fernando Costa e tia Carmem pelo acolhimento durante o meu ensino médio.

A minha orientadora Prof^a. Luciene Santos, pela orientação pautada por um elevado e rigoroso nível científico, contribuindo para enriquecer o processo de investigação desse trabalho. Ao coorientador Prof^o. Ademir Silva, pela disponibilização do seu laboratório no início da pesquisa e pelo incentivo dado durante este trabalho.

Ao meu amigo, Alberto, pela presença em todos os momentos, que desde 2005 caminhamos na busca do conhecimento, contribuindo efetivamente para formulação de minha dissertação.

Aos companheiros e amigos do Laboratório de Caracterização de Petróleo e Derivados da UFRN, principalmente a Carlos que abraçou o projeto com empenho e dedicação, a Etemístocles, pelo apoio e ajuda e a Breno pela amizade e apoio.

Aos Laboratórios NUPPRAR e Central Analítica da UFRN, pela disponibilidade na realização de análises termogravimétricas, FTIR, DRX e MEV.

A UFRN, ao Instituto de Química, ao Programa de Pós-graduação em Química e a

SEDIS – Secretaria de Educação a Distância.

A Capes pela bolsa de estudo concedida.

“O cientista não é o homem que fornece as verdadeiras respostas; é quem faz as verdadeiras perguntas”.

(Claude Lévi-Strauss)

RESUMO

O aproveitamento sustentável de resíduos decorrente da agroindústria é atualmente foco de pesquisas, com destaque para o bagaço de cana de açúcar (BCA), por ser o resíduo lignocelulósico produzido em maior volume na agroindústria brasileira, onde a biomassa residual tem sido aplicada na produção de energia elétrica e bioprodutos. Neste trabalho, foi produzida celulose com elevada pureza, a partir do (BCA), por polpação soda/antraquinona e, posterior conversão em acetato de celulose. A celulose comercial Avicel foi utilizada para comparação. A obtenção do acetato de celulose ocorreu por reação de acetilação homogênea, modificando-se as variáveis, tempo reacional, em horas, (8, 12, 16, 20 e 24) e temperatura, em °C, (25 e 50). Os espectros de FTIR indicaram bandas características idênticas para os materiais celulósicos, o que demonstra a eficiência da separação por polpação. A caracterização da celulose e do acetato obtidos ocorreu por espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), análises termogravimétricas (TG/DTG/DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação do grau de substituição (GS) para o acetato de celulose, para confirmação da acetilação. Os tempos reacionais ótimos para a obtenção de diacetatos e triacetatos, em ambas as temperaturas foram 20 h e 24 h. O acetato de celulose, produzido do BCA, apresentou GS entre 2,57 e 2,7 na temperatura de 25°C e, a 50 °C, os GS obtidos foram 2,66 e 2,84, indicando real conversão da celulose do BCA em di e triacetatos. De modo comparativo, a celulose comercial Avicel apresentou GS de 2,78 e 2,76 a 25 °C e 2,77 e 2,75 a 50 °C. Os dados foram obtidos no tempo de 20 h e 24 h, respectivamente. O melhor resultado ocorreu para a síntese do acetato de celulose obtida do BCA, com GS de 2,84 a 50°C e 24 h, sendo classificado como triacetato de celulose, que apresentou resultado superior ao acetato produzido com a celulose comercial Avicel, demonstrando a potencialidade de conversão da celulose obtida a partir de um resíduo lignocelulósicos (BCA), de baixo custo, com perspectivas de utilização comercial do acetato de celulose.

Palavras-chave: Bagaço de cana-de-açúcar (BCA). Pré-tratamento. Polpação. Celulose. Acetato de celulose.

ABSTRACT

The sustainable use of waste resulting from the agribusiness is currently the focus of research, especially the sugar cane bagasse (BCA), being the lignocellulosic waste produced in greater volume in the Brazilian agribusiness, where the residual biomass has been applied in production energy and bioproducts. In this paper, pulp was produced in high purity from the (BCA) by pulping soda / anthraquinone and subsequent conversion to cellulose acetate. Commercial cellulose Avicel was used for comparison. The obtained cellulose acetate was homogeneous acetylation reaction by modifying the variables, the reaction time in hours (8, 12, 16, 20 and 24) and temperature in ° C (25 and 50). FTIR spectra showed characteristic bands identical to cellulosic materials, demonstrating the efficiency of separation by pulping. The characterization of cellulose acetate was obtained and by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG / DTG / DSC), scanning electron microscopy (SEM) and determining the degree of substitution (DS) for the cellulose acetate to confirm the acetylation. The optimal reaction time for obtaining diacetates and triacetates, at both temperatures were 20 and 24 h. Cellulose acetate produced BCA presented GS between 2.57 and 2.7 at 25 ° C and 50 ° C GS obtained were 2.66 and 2.84, indicating the actual conversion of cellulose BCA of di- and triacetates. Comparative mode, commercial cellulose Avicel GS showed 2.78 and 2.76 at 25 ° C and 2.77 to 2.75 at 50 ° C. Data were collected in time of 20 h and 24 h, respectively. The best result was for the synthesis of cellulose acetate obtained from the BCA GS 2.84 to 50 ° C and 24 hours, being classified as cellulose triacetate, which showed superior result to that produced with the commercial ethyl cellulose Avicel, demonstrating converting potential of cellulose derived from a lignocellulosic residue (BCA), low cost, prospects of commercial use of cellulose acetate.

Keywords: Sugar cane bagasse (BCA). Pre-treatment. Pulping. Cellulose. Cellulose acetate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Composição estrutural da biomassa	19
Figura 2 - Representação das ligações inter-e intramoleculares nas cadeias de celulose.	21
Figura 3 - Açúcares componentes das hemiceluloses	23
Figura 4 - Álcoois precursores primários da lignina.....	24
Figura 5 - Aplicação dos resíduos e subprodutos da cana de açúcar.	27
Figura 6 - Separação dos componentes lignocelulósicos	30
Figura 7 - Formula estrutural da antraquinona	33
Figura 8 - Estrutura polimérica da celulose com a respectiva numeração no anel glucopiranosídico.	35
Figura 9 - Éteres de celulose comerciais.	36
Figura 10 - Éteres de celulose comerciais.....	36
Figura 11 - Estrutura do acetato de celulose.....	39
Figura 12 - Obtenção do acetato de celulose, por acetilação da celulose.	39
Figura 13 - Grupos hidroxilas acessíveis em reações em condições heterogêneas.	40
Figura 14 - Grupos hidroxilas acessíveis em reações em condições homogêneas ..	41
Figura 15 - Espectros na região do infravermelho da Celulose e dos produtos das reações acetilações – Acetato de Celulose.....	45
Figura 16 - Curvas DTG para a amostra de bagaço recém-moído (novo), intermediário e velho das safras anteriores, obtidas em atmosfera de ar com razão de aquecimento de 10 °C/min	47
Figura 17a - Difratoograma da celulose de polpa kraft de <i>Eucalyptus</i> spp.....	50
Figura 17b - Difratoograma de raio X do acetato de celulose da palha de milho	51
Quadro 1 - Reagentes utilizados neste trabalho	52
Quadro 2 - Equipamentos utilizados para realização da parte experimental	52
Figura 18 - Fluxograma da preparação do BCA.....	54
Figura 19 - (a) Aspecto do BCA “ <i>in natura</i> ” e (b) BCA pré-tratado triturado 49 mesh(b).	54
Figura 20 - Fluxograma da polpação soda/antraquinona.	61
Figura 21 - Fluxograma da síntese do acetato de celulose.	64
Figura 22 - Representação do mecanismo da reação de saponificação do acetato de celulose.	78

Figura 23 - espectro de FTIR para o BCA pré-tratado	82
Figura 24 - (a) espectros FTIR da celulose do BCA e (b) espectros de FTIR da celulose comercial avicel.....	83
Figura 25 - (a) espectro FTIR do ABC à 24h a temperatura de 25°C e (b) espectro FTIR do ABC a 24h a temperatura de 50°C.....	84
Figura 26 - (a) TG da celulose avicel e (b) DTG da celulose avicel	85
Figura 27 - Curva DSC da celulose avicel	86
Figura 28 - (a) curvas DTG do acetato da celulose ABC e (b) curvas DTG do acetato de celulose comercial avicel.....	87
Figura 29 - (a) curvas DTG do acetato da celulose ABC e (b) curvas DTG do acetato de celulose comercial avicel.....	88
Figura 30 - DSC dos acetatos ABC.....	89
Figura 31 - DSC dos acetatos ACC.....	90
Figura 32 - Difractograma de raios X do BCA pré-tratado, celulose do BCA e do acetato de celulose	91
Figura 33 - (a) Micrografia 5.000X e (b) Micrografia 10.000X - BCA pré-tratado	93
Figura 34 - (a) micrografia 2000X e (b) micrografia 10.000X – celulose isolada do BCA após a polpação.....	94
Figura 35 - (a) Micrografia 500X, (b) micrografia 2.000X, (c) micrografia 5.000X e (d) micrografia 10.000X - celulose isolada do BCA após branqueamento.....	95
Figura 36 - (a) Micrografia 3.500X, (b) micrografia 7.000X - acetato de celulose obtido da celulose isolada do BCA.....	96
Figura i - (a) espectro FTIR do AC ABC 20h a 25°C e (b) espectro FTIR do AC ABC 20h a temperatura de 50°C	114
Figura ii - (a) Espectro FTIR do AC da CCA 20h a 25°C e (b) espectro FTIR do AC da CCA 20h a temperatura de 50°C.....	114
Figura iii - (a) espectro FTIR do AC da CCA 24h a 25°C e (b) espectro FTIR do AC da CCA 24h a temperatura de 50°C.....	115
Figura iv - Representa as curvas TG, DTG e DSC do BCA pré-tratado.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processos de pré-tratamento da biomassa.....	29
Tabela 2 - Branqueamento à Base de Cloro e Derivados	34
Tabela 3 - Solubilidade do acetato de celulose.....	42
Tabela 4 - Condições de tempo e temperatura da reação de acetilação.	63
Tabela 5 - Teores de umidade da literatura e desse trabalho	69
Tabela 6 - Teores de cinzas da literatura e desse trabalho do BCA.	70
Tabela 7 - Dados de teores de extrativos obtidos para o BCA.....	71
Tabela 8 - Amostra ASA e ASE do BCA	72
Tabela 9 - Percentuais de FDN, FDA e hemicelulose do BCA.	73
Tabela 10 - percentuais de FDA, lignina e celulose	74
Tabela 11 - Resultados do rendimento da celulose branqueada	74
Tabela 12 - Percentual das frações constituintes do BCA da literatura.....	76
Tabela 13 - Valores obtidos experimentalmente na determinação do GS do acetato de celulose	78
Tabela i - Dados de ganho de massa do ABC: acetato de celulose isolada do BCA e ACC: acetato de celulose comercial avicel	111
Tabela ii - Resultado do teste de solubilidade do acetato de celulose	112
Tabela iii - Dados de hidrofobicidade da CBC celulose isolada do BCA, CCA celulose comercial avicel.....	112
Tabela iv - Principais bandas de absorção no BCA, celulose e acetato de celulose	113
Tabela v - Principais bandas de absorção dos materiais utilizados e obtidos neste trabalho: BCA, celulose e acetato de celulose	116
Tabela vi - Análise da TG e DTG para perda de massa da celulose avicel e do acetato de celulose	117

LISTA DE ABREVIATURAS

%	Porcentagem
% (m/v)	Porcentagem massa/volume
°C	Grau Celsius
AC	Acetato de celulose
ACC	Acetato de celulose comercial avicel
ABC	Acetato de celulose obtido da celulose do bagaço de cana
ASA	Amostra seca ao ar
ASE	Amostra seca em estufa
BCA	Bagaço de cana de açúcar
BNDS	Banco Nacional de Desenvolvimento Social
CCA	Celulose comercial Avicel
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
CBC	Celulose isolada do BCA
CMC	Carboximetilcelulose
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DRX	Difração de raios X
FDA	Fibra em detergente ácido
FDN	Fibra em detergente neutro
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier
g/mol	Massa molecular
GM	Ganho de massa
GS	Grau de substituição
HCl	Ácido clorídrico
HEC	Hidroxietilcelulose
MC	Metilcelulose
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
UNICA	União da indústria de cana de açúcar
C _n	Posição do carbono na estrutura
EC	Etilcelulose
HPMC	Hidroxipropilmetilcelulose
HEMC	Hidroxietilmetilcelulose
APC	Acetato propionato de celulose

ABTC	Acetato butirato de celulose
DMS	Dimetilsulfato
CAP	Propionato acetato de celulose
CAB	Butirato acetato de celulose
I _c	Índice de cristalinidade
GP	Grau de polimerização
TNT	Tecido não tecido
ν	Número de onda
λ	Comprimento de onda
μ	Unidade do comprimento de onda (mícron)
T	Transmitância
A	Absorbância
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria derivada
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
DTA	Análise térmica diferencial
H %	Porcentagem de hidrofobicidade
GA %	Porcentagem dos grupos acetila

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO GERAL	17
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	BIOMASSA.....	18
3.2	MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	19
3.2.1	Características da celulose	20
3.2.2	Características da hemicelulose	22
3.2.3	Características da lignina	23
3.2.4	Extrativos das plantas.....	24
3.3	BIOMASSA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR.....	25
3.4	BENEFICIAMENTO DO BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR	27
3.5	PRÉ-TRATAMENTO DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	28
3.6	MÉTODOS DE POLPAÇÃO.....	30
3.6.1	Método sulfito	31
3.6.2	Método kraft	31
3.6.3	Método organossolv.....	31
3.6.4	Método soda	32
3.6.5	Método soda/antraquinona.....	32
3.6.6	Branqueamento da polpa.....	33
3.7	DERIVADOS DA CELULOSE	34
3.7.1	Carboximetilcelulose (CMC).....	37
3.7.2	Hidroxietilcelulose (HEC).....	37
3.7.3	Metilcelulose (MC)	37
3.7.4	Ésteres de celulose	37
3.7.5	Conversão química da celulose - Reações heterogêneas e homogêneas	39
3.8	TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE- AÇÚCAR	43
3.8.1	Método fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA).....	43

3.8.2	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) com aplicação para biomassa	44
3.8.3	Análises termogravimétricas (TG/DTG/DSC) aplicadas a biomassa residual	45
3.8.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
3.5	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) - ESTRUTURA DA CELULOSE E DO ACETATO DE CELULOSE	49
4	PARTE EXPERIMENTAL	52
4.1	MATERIAIS	52
4.1.1	Reagentes	52
4.1.2	Equipamentos	52
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
4.2.1	Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar - BCA	53
4.2.2	Caracterização química do bagaço de cana-de-açúcar	54
4.2.2.1	Teor de umidade do BCA	54
4.2.2.2	Determinação do Teor de Cinzas	55
4.2.2.3	Determinação do teor de extrativos.....	56
4.2.2.4	Análise de fibras FDN e FDA determinação de celulose.....	56
4.2.2.4 (a)	Amostra seca ao ar (ASA).....	57
4.2.2.4 (b)	Amostra seca em estufa (ASE) ou matéria seca definitiva.....	57
4.2.2.4 (c)	Determinação da fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA).	58
4.2.2.4 (d)	Determinação do teor de lignina (Método Klason)	59
4.3	OBTENÇÃO DE CELULOSE – MÉTODO DA POLPAÇÃO SODA / ANTRAQUINONA	60
4.3.1	Branqueamento da polpa celulósica	62
4.3.2	Síntese do acetato de celulose	62
4.3.3	Ganho em massa (GM)	64
4.3.4	Teste de hidrofobicidade	64
4.3.5	Teste de solubilidade	65
4.3.6	Determinação do grau de substituição do acetato por via química	65
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SÓLIDO	66
4.4.1	Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	66
4.4.2	Análises termogravimétricas (TG, DTG e DSC)	67

4.4.3	Microscopia eletrônica de varredura – MEV	67
4.4.4	Difração de raios X (DRX)	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR - BCA	69
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR (BCA)	69
5.2.1	Teor de umidade	69
5.2.2	Determinação do teor de cinzas	70
5.2.3	Teor de extrativos	71
5.2.4	Análise de fibra por metodologia FDN e FDA e método de Klason - Determinação do teor de lignina, celulose e hemicelulose	71
5.2.4	(a). Teores de ASA e ASE	72
5.2.4	(b). Fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA)	72
5.2.4	(c) Determinação do teor de lignina (método Klason) e celulose.	73
5.3	OBTENÇÃO DE POLPAS CELULÓSICAS – POLPAÇÃO SODA/ANTRAQUINONA.....	74
5.3.1	Análises gravimétricas após polpação e branqueamento - Rendimento da celulose branqueada.....	74
5.4	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE	77
5.4.1	Avaliação do ganho de massa após a acetilação (GM).....	77
5.4.2	Determinação do grau de substituição por via química (GS).....	78
5.4.3	Teste de solubilidade	81
5.4.4	Teste de hidrofobicidade x hidrofiliicidade	81
5.5	CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE E ACETATO DE CELULOSE	82
5.5.1	Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)..	82
5.5.2	Curvas termogravimétricas - TG / DTG / DSC	85
5.5.3	Difração de raios X (DRX)	91
5.5.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	92
6	CONCLUSÃO.....	97
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICE A – Dados experimentais obtidos na etapa de síntese e caracterização do acetato de celulose	111
	APÊNDICE B - Caracterização da celulose branqueada e acetato de celulose	113

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem sido crescente o interesse na obtenção de produtos químicos a partir de recursos renováveis, devido à diminuição das reservas de fontes não renováveis. Diante deste cenário, intensificaram-se iniciativas por produtos que pudessem substituir, total ou parcialmente, estas fontes não renováveis, sejam na obtenção de energia, como na geração de uma grande variedade de insumos químicos.

Diante desse contexto, uma das vertentes atuais está na utilização de resíduos lignocelulósicos, com destaque para o bagaço da cana de açúcar, BCA, que se constitui na maior quantidade de biomassa residual da agroindústria brasileira. Esses resíduos são matérias-primas sustentáveis, abundantes, de baixo custo e, sua utilização possibilita a preservação ambiental, além de agregar valor ao material residual que em sua maioria, é queimado, para geração de energia elétrica nas usinas (CGEE, 2009).

A principal aplicação da biomassa residual do BCA, está no uso da celulose, que contribui em média com 45% (m/m), e tem sua obtenção baseada em uma série de processos químicos, com o objetivo de isolamento das fibras de celulose, através do desmembramento da associação hemicelulose-lignina-celulose, por método que utiliza técnicas de pré-tratamento com solução alcalina. Este método é denominado de polpação, e tem como alvo a remoção de lignina e de hemicelulose para obtenção de uma polpa com alto teor de celulose, sem a destruição das fibrilas celulósicas. Além disso, é obtida a redução da cristalinidade da celulose, com o aumento da porosidade e da superfície de contato para as enzimas (Zheng *et al*, 2009; Caraschi, 1997).

A celulose é considerada como o polímero orgânico mais comum, e uma fonte de matéria prima quase inesgotável, com aplicação eficiente na obtenção de produtos seguros e biocompatíveis. Ela apresenta elevada massa molecular, considerável grau de cristalinidade, insolubilidade em água e estrutura rígida, a qual pode ser modificada através da introdução de grupos funcionais na sua cadeia, por meio de reações de derivatização (Araújo *et al.*, 2008).

Muitos pesquisadores têm desenvolvido tecnologias, buscando aplicações industriais para a celulose da biomassa residual, como matéria prima na obtenção de produtos de elevado valor agregado, dentre eles o etanol, a CMC e o acetato de

celulose. A obtenção de etanol por esse processo, considerado de 2ª geração, tem sido um desafio, devido à necessidade de pesquisas por catalisadores eficientes para a conversão dos derivados lignocelulósicos.

Outro importante derivado celulósico é a carboximetilcelulose (CMC), um derivado do tipo éter, solúvel em água muito utilizada industrialmente em vários produtos como detergente, alimentos, emulsões, cerâmicas, cosméticos e farmacêuticos (Hader; Waldeck; Smith, 1954). É usualmente vendida na forma de sal de sódio, uma vez que sua forma ácida tem pequena solubilidade em água (Caraschi, 1997).

O acetato de celulose é um éster orgânico amplamente aplicado em diversas áreas da indústria, sendo utilizado em atividades, incluindo têxteis, como absorvente de óleo, na adsorção de metais, como membranas para processos de separação, tais como hemodiálise, nanofiltração e osmose reversa, matrizes para incorporação controlada de fármacos, proteção de filmes ópticos, separação de gases e em filtros de cigarro (Mohanty et al., 2000; Cerqueira et al., 2010; Puls et al., 2011).

A celulose precursora do acetato de celulose comercial é geralmente obtida da madeira de pinho e do algodão, sendo que no Brasil o único fabricante do polímero acetilado é a Rhodia S.A. (Santo André – SP), que utiliza como material de partida, pastas de celulose da madeira, que são importadas dos EUA, e emprega o processo de acetilação conhecido como homogêneo (Meireles, 2007).

Nesse trabalho buscou-se a obtenção da celulose com alto teor de pureza a partir do (BCA), resíduo lignocelulósicos de baixo custo, através do método de polpação soda/antraquinona e posterior aproveitamento da fração celulósica na obtenção do derivado acetato de celulose com qualidade comparável ao produzido a partir da celulose comercial obtida da celulose da madeira de alto custo.

2 OBJETIVO GERAL

Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar – BCA, para obtenção da celulose e posterior conversão química no derivado acetato de celulose com qualidade comparável ao produzido a partir da celulose comercial.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o bagaço da cana de açúcar – BCA, por técnicas de análises texturais e análises químicas.
- Separar a fração celulose do BCA pelo processo soda/antraquinona utilizando diferentes ensaios, variando o tempo reacional.
- Otimizar o processo obtenção da celulose utilizando diferentes ensaios, variando condições reacionais.
- Obter dados composicionais de frações celulósicas por metodologia FDN e FDA
- Converter a celulose isolada do BCA e a celulose comercial Avicel através de reação homogênea no derivado acetato.
- Otimizar o processo obtenção dos acetatos de celulose utilizando diferentes ensaios, variando o tempo reacional e a temperatura.
- Caracterizar utilizando técnicas analíticas (FTIR), análises termogravimétricas (TG/DTG/DSC), DRX e MEV.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 BIOMASSA

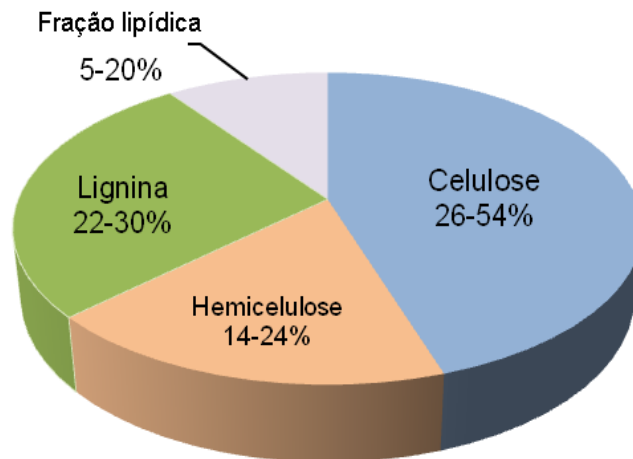
Em conceito mais amplo, a biomassa se refere a potenciais fontes renováveis, e engloba toda matéria orgânica incluindo a vegetal, quer seja cultivada em terra ou em água, produtos animais e esterco, subprodutos de processamento de alimentos e da silvicultura e resíduos (Pereira Jr., 2007). A partir da biomassa é possível obter várias formas de energia, seja por meio de plantações de cultivos energéticos, ou pelo aproveitamento de resíduos agrícolas, agroindustriais e agroflorestais. Assim, o uso da biomassa passou a ser incentivado como oportunidade para atenuar os problemas associados ao uso das frações do petróleo como principal insumo energético.

Dentre os tipos de cultivos na agricultura brasileira, são destacados, o de grãos (soja, milho, arroz e trigo) e o de cana-de-açúcar, que geram as principais biomassas residuais de origem vegetal disponíveis no Brasil. Os materiais lignocelulósicos constituem-se em matéria prima para produção de bioetanol, bem como de outros bioprodutos utilizados nas indústrias, devido ao seu caráter renovável, abundante e baixo custo (Yamashita *et al*, 2008).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) seguido pela Índia e Austrália. A previsão do total de cana-de-açúcar para ser moída na safra de 2013/14 é de 652,02 milhões de toneladas, com aumento de 10,70% em relação à safra 2012/13, que foi de 588,92 milhões de toneladas, significando que a quantidade que será moída deve ser 64,89 milhões de toneladas a mais que na safra anterior (CONAB, 2013).

O bagaço de cana de açúcar é um resíduo lignocelulósico constituído, principalmente, de três componentes: celulose, hemicelulose e lignina. (Badhan *et al*, 2007). Além destes componentes são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extrativos com solventes orgânicos: terpenos, alcalóides, polifenólicos, resinas, gorduras e ceras, dentre outros. (Jayaraman *et al*, 2003; Mohan, *et al*, 2006; John *et al*, 2008). A composição estrutural percentual das três principais frações constituintes da biomassa lignocelulósica é mostrada na Figura 01.

Figura 1 - Composição estrutural da biomassa



Fonte: Pandey, 2000; Sun, 2004 e Rabelo, 2007.

A quantidade de resíduos lignocelulósicos produzidos mundialmente é estimada em 1,55 bilhões de toneladas/ano incluindo sabugo de milho, palha de cevada, de trigo, de arroz e de sorgo e bagaço de cana (Epobio, 2006). No Brasil, a quantidade de resíduos lignocelulósicos gerada anualmente é de aproximadamente 350 milhões de toneladas. Com tal quantidade de resíduo tem-se a capacidade de produção de 147 milhões de toneladas de açúcares (sacarose e glicose). Essa produção corresponde a 2,6 vezes a produção do Brasil e dos Estados Unidos juntos (Pereira Jr., 2007).

Atualmente, os resíduos lignocelulósicos mais promissores para serem empregados em bioprocessos são o bagaço de cana, palha de arroz, de milho e de trigo, provenientes da América do Sul, Ásia, Estados Unidos e Europa, respectivamente (Cheng *et al.*, 2008). Segundo (Sarkar *et al.*, 2012), a Ásia gera cerca de 667,6 milhões de toneladas de palha de arroz e 145,2 milhões de toneladas de palha de trigo, enquanto que a América produz 140,86 milhões de toneladas de palha de milho.

3.2 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os materiais lignocelulósicos residuais na forma de biomassa de plantas, como o bagaço de cana-de-açúcar, são constituídas de 40-50% de celulose, 20%-30% de hemicelulose e 20%-28% de lignina (Rogalinski *et al.*, 2008) além de outras substâncias em menores teores como 1,5-5% de cinzas (Banerjee *et al.*, 2002) e 5-20% de extrativos (Rabelo, 2007). A celulose é um polímero de glicose, formada por

regiões amorfas e cristalinas, de difícil acesso por microrganismos e outros agentes de degradação. Enquanto que, a hemicelulose tem natureza amorfa, é um heteropolímero de pentoses e hexoses, com diversas ramificações, sendo a xilose o monômero presente em maior quantidade, após hidrólise da hemicelulose. A lignina é uma estrutura macromolecular e amorfa, hidrofóbica e muito complexa, formada por unidades de fenilpropano (Curvelo, 1992).

3.2.1 Características da celulose

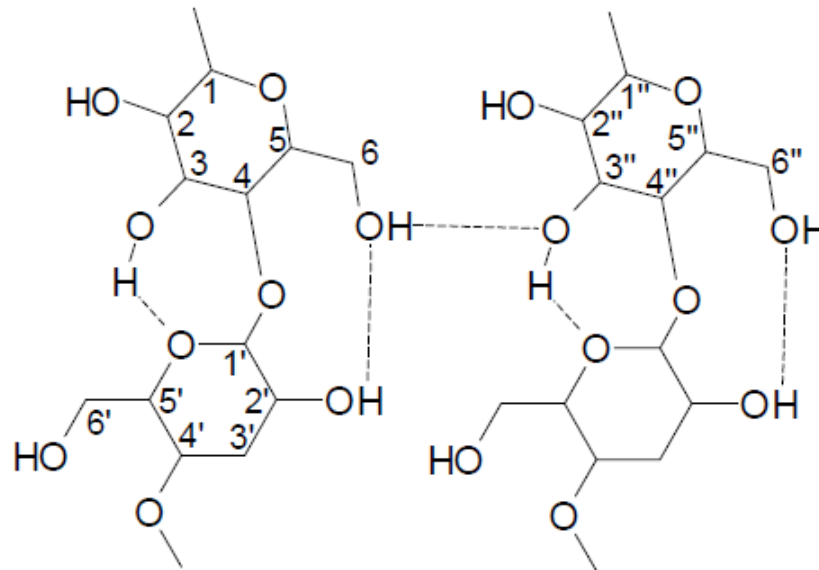
A celulose é um polímero semicristalino que apresenta regiões cristalinas, altamente organizadas e também regiões amorfas, onde as cadeias estão agrupadas de maneira mais irregular (French, 1985; Marchessault & Sudararajan, 1983). É o material orgânico mais abundante na terra, com uma produção anual de mais de 50 bilhões de toneladas (Araújo *et al*, 2008). A estrutura da celulose é de um polissacarídeo constituinte da parede celular das plantas, formada a partir de unidades repetitivas da celulose composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações β -1,4-glicosídicas resultando em um polímero de alto peso molecular com fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Christofolletti, 2010; Marabezi, 2009).

Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Devido a essas ligações, há uma forte tendência da celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água, e na maioria dos solventes orgânicos. O grau de cristalinidade da celulose varia de acordo com a sua origem e processamento. A celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto a celulose de árvores apresenta índice de cristalinidade ao redor de 40% (Araújo *et al*, 2008). Em decorrência do alto número de ligações de hidrogênio, existe uma forte interação entre os componentes das moléculas de celulose, proporcionando alto grau de ordenamento formando fibrilas, que se associam originando a estrutura cristalina da celulose (Braga, 2012).

As ligações de hidrogênio e as interações de van der Waals entre as cadeias poliméricas da celulose formam zonas cristalinas em sua maioria, bastante ordenadas. Porém, outras zonas amorfas ocorrem alternadamente e podem absorver água, tornando a celulose macia e flexível. Portanto, a organização

cristalina da celulose influencia a sua reatividade ao controlar o acesso de substâncias químicas ou enzimas aos grupos funcionais e às ligações químicas nas regiões cristalinas (Goldstein, 1981; Fengel; Wegener, 1989; Ferreira et al., 2009). Na Figura 02, está apresentada a estrutura da cadeia da celulose.

Figura 2 - Representação das ligações inter e intramoleculares nas cadeias de celulose



Fonte: Morgenstern & Kammer, 1996.

As moléculas de celulose formam dois tipos de pontes hidrogênio, onde as intramoleculares ocorrem com grupos OH de uma mesma cadeia e tornam a molécula de celulose mais rígida e as intermoleculares envolvem grupos OH de moléculas vizinhas, e assim permitem a formação de uma estrutura tridimensional. As moléculas de celulose podem produzir derivados solúveis em conversões químicas homogêneas e heterogêneas, como na formação de ésteres de celulose (nitrato de celulose e acetato de celulose) e éteres de celulose (metilceluloses, caboximetilceluloses). Por outro lado, reações com ácidos concentrados, promovem a degradação das fibras e estruturas fibrilares, resultando na formação de glicose e produtos derivados de glicose (Christofolletti, 2010; Fengel; Wegener, 1984; Marabezi, 2009).

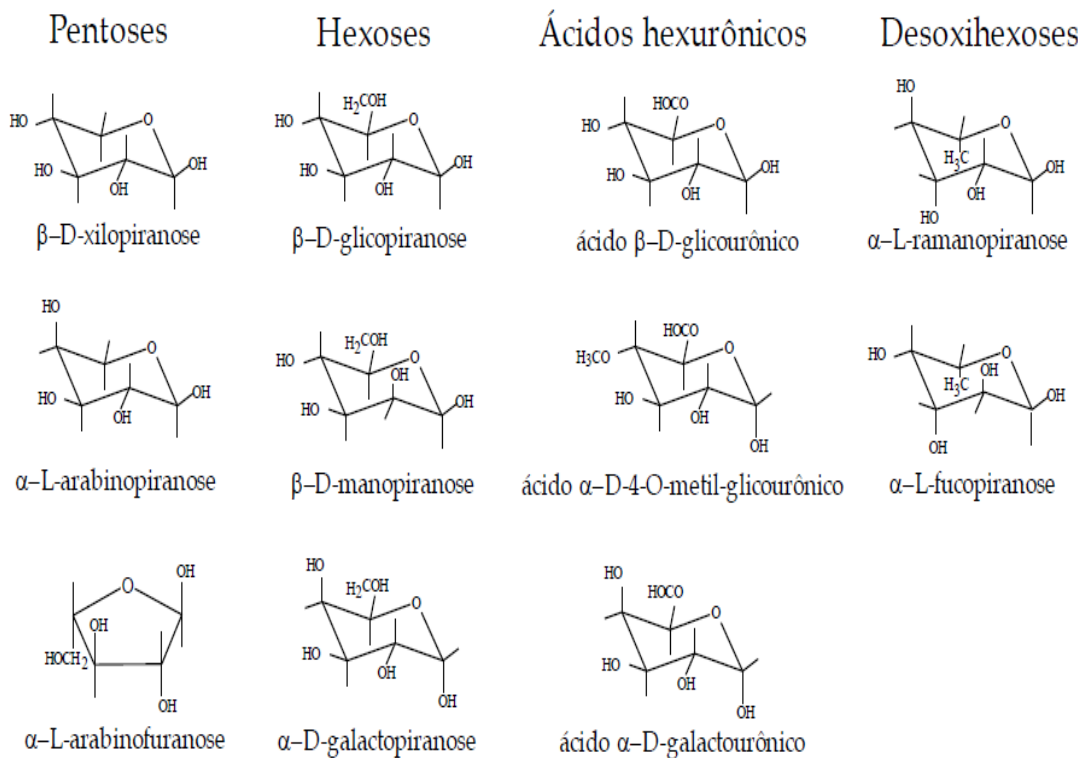
3.2.2 Características da Hemicelulose

As hemiceluloses são polissacarídeos complexos que ocorrem geralmente associados à celulose, em paredes celulares (Gabrieli *et al.*, 2002) A hemicelulose é constituída por vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico (Yang *et al.*, 2008). A xilose é a unidade mais abundante na hemicelulose, em vegetais lenhosos, que se une por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4.

A hemicelulose é bastante hidrofílica, apresenta maior susceptibilidade à hidrólise ácida, devido a ausência da propriedade cristalina e da estrutura microfibrilar orientada, proporcionando maior acessibilidade aos ácidos minerais comumente utilizados como catalisadores. Esta reatividade é usualmente atribuída ao caráter amorfo destes polissacarídeos, (Fengel & Wegener, 1989; Parajó *et al.*, 1998 Yang *et al.*, 2008) devido ao considerável grau de ramificação com vários grupos acetila e ácidos urônicos associados à cadeia principal ou às ramificações existentes (Gómez, 1985).

As hemiceluloses não formam um composto químico definido e sim uma classe de compostos poliméricos presentes nos vegetais fibrosos em que cada uma possui diferentes propriedades (Christofoletti, 2010; Marabezi, 2009). Na Figura 03 está representada a estrutura dos açúcares em variadas cadeias de hemiceluloses (Christofoletti, 2010; Fengel; Wegener, 1984).

Figura 3 - Açúcares componentes das hemiceluloses



Fonte: Fengel & Wegener, 1984.

A xilose é o principal constituinte das hemiceluloses presentes na cana-de-açúcar, as quais apresentam também elevada quantidade de grupos acetila. As hemiceluloses possuem cadeia mais curta e com diversas ramificações e diferem da celulose que possui cadeias longas e sem ramificações. As similaridades químicas e estruturais entre os diferentes polissacarídeos são os responsáveis pela associação entre a celulose e as hemiceluloses; o caráter amorfo das hemiceluloses e sua menor massa molar permitem uma melhor associação com as moléculas de lignina (Curvelo, 1992; Novo, 2012).

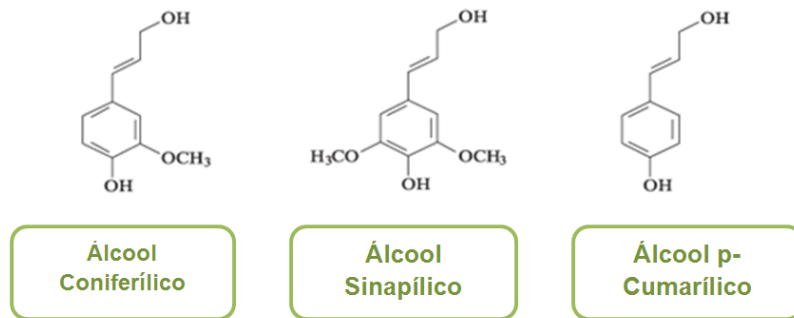
3.2.3 Características da lignina

A macromolécula orgânica mais abundante dentre os materiais lignocelulósicos depois da celulose é a lignina, e representa de 20% a 30% da massa total do material lignocelulósico. A lignina é uma estrutura amorfa incorporada na parede celular durante o crescimento celular, conferindo rigidez e ao mesmo tempo protegendo o vegetal dos ataques por microrganismos. A lignina promove sustentabilidade para as fibras e para os vasos (ou tecidos vegetais) que transportam água, nutrientes e metabólitos (Fengel; Wegener, 1984; EK *et al.*, 2009,

Novo, 2012). Esta forma um heteropolímero amorfo, de alta massa molecular, aromático, hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, o qual é constituído por um arranjo irregular de três diferentes unidades de fenilpropanos (Fengel; Wegener, 1989; John, 2008).

A lignina é uma substância polifenólica de estrutura tridimensional altamente ramificada constituída de uma variedade de unidades de fenil-propano substituídas com hidroxilas ou radicais metoxi. Essas unidades de fenil-propano monoméricas exibem a estrutura de alcoóis precursores coniferil (guaiacil), sinapílico (siringil) e cumaril (Braga, 2012), como apresentado na Figura 04.

Figura 4 - Álcoois precursores primários da lignina



Fonte: Adaptado de Ramires, 2010.

3.2.4 Extrativos das plantas

Os extrativos são substâncias orgânicas de baixa massa molar produzido pelo metabolismo da planta e incluem diferentes classes de compostos, dentre os principais podem ser citados compostos aromáticos (fenólicos), terpenos, ácidos graxos saturados e insaturados, proteínas e flavonoides (Balogh, 1989; Marabezi, 2009; Novo, 2012). Nas madeiras, o conteúdo de extrativos pode variar de 2 % e 8 %, podendo alcançar 15 % em algumas espécies. Embora os extrativos contribuam com uma pequena porcentagem na composição total da madeira, eles têm influências em suas propriedades, tais como: cor, odor, sabor, densidade e resistência à demanda biológica, sendo que a qualidade da madeira pode ser afetada pela quantidade e tipo de extrativos (Shebani *et al.*, 2008; Silva, 2012).

Os extrativos podem ser obtidos através de extrações com água quente ou solventes orgânicos, por exemplo, etanol, ciclo-hexano, benzeno, entre outros. Os materiais solúveis em água incluem sais, açúcares simples, polissacarídeos, e

algumas substâncias fenólicas. Os extrativos que são solúveis em solventes orgânicos incluem ácidos graxos, ésteres, gorduras, entre outros (Klock, 2005; Silva, 2012).

3.3 BIOMASSA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum*, é uma gramínea originária da Índia e introduzida no Brasil na época colonial, sendo hoje muito cultivada em regiões tropicais e subtropicais do país. Desde a sua origem até os dias atuais ela vem passando por modificações, o que resultou em várias espécies, as quais diferem entre si principalmente quanto ao conteúdo de fibras e açúcares. Hoje, a maior parte da cana-de-açúcar cultivada é um híbrido de planta original com outras espécies da mesma família (Rabelo, 2007).

No processamento da cana-de-açúcar, após a separação da garapa, da qual são produzidos o açúcar e o etanol, o resíduo mais abundante é o BCA, subproduto fibroso de natureza lignocelulósica (Pandey *et al.*, 2000). Além do resíduo do BCA gerado no processamento da cana-de-açúcar há ainda outros subprodutos e resíduos, podendo praticamente ser reaproveitados na própria indústria e diminuir os custos de produção e impactos ambientais. De acordo com (Alcarde, 2007), entre os resíduos e subprodutos que podem ser reaproveitados estão:

1- Bagaço: É um resíduo fibroso da extração do caldo pelas moendas. A quantidade produzida depende do teor de fibra da cana processada, apresentando, em média, 46% de fibra e 50% de umidade, resultando, aproximadamente, em 280 Kg de bagaço por tonelada de cana processada. Pela proporção em que é produzido e devido à sua composição, o bagaço constitui-se em um dos mais importantes subprodutos para a indústria sucroalcooleira. Suas principais aplicações são: combustível para caldeira, produção de celulose e derivados e na alimentação de gado confinado. No atual cenário econômico o resíduo do BCA é prioritariamente processado para co-geração de eletricidade dentro da própria usina, suprimindo assim suas necessidades energéticas. Havendo excedente em energia elétrica este poderá ser comercializado (Alcarde, 2007).

2- Palha: A partir da utilização de 75% do BCA e de 50% da palha disponível nas usinas e segundo estimativas da UNICA, o setor tem potencial para suprir

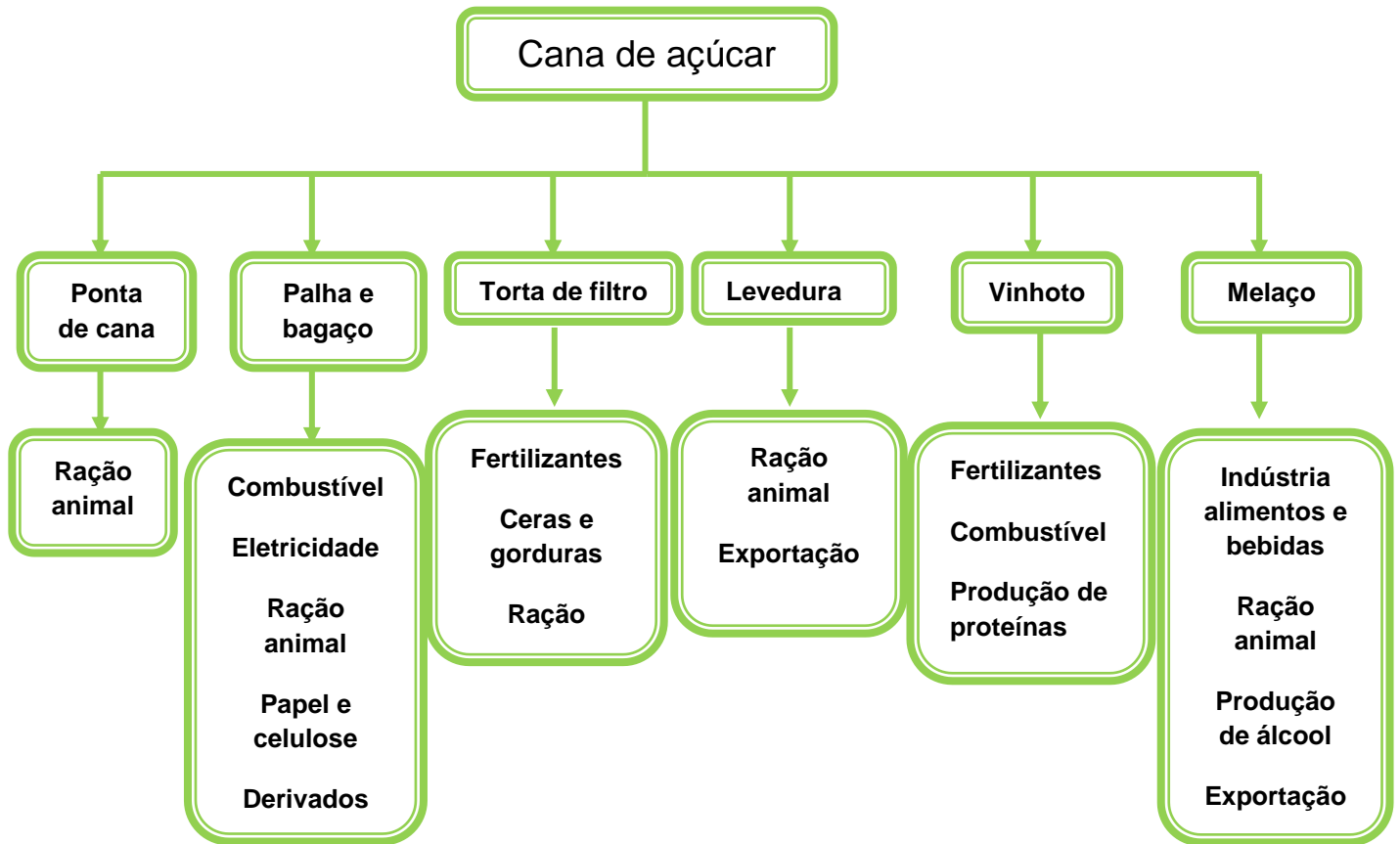
15% das necessidades brasileiras até 2015. Apesar da geração de energia pela combustão ser sua principal utilização, (Kitayama, 2008). Em um cenário otimista supõe-se que 75% do BCA gerado são destinados à co-geração de energia restando então 25% excedente para serem utilizados em outros processos, embora o BCA disponível atualmente se situe entre 7% a 10% do BCA total (CGEE, 2009). O BCA apresenta grande heterogeneidade morfológica, sendo constituído principalmente de fibras (função estrutural), vasos (elementos de condução) e parênquima (função de armazenamento) (Sanjuan *et al.*, 2001).

3- Torta de filtro: É o resíduo da filtração mecânica do lodo na fabricação do açúcar e também na do álcool direto, quando o caldo é submetido ao tratamento de clarificação. A torta de filtro é produzida na proporção de 20 a 40 quilos por tonelada de cana, apresentando, em média, 75% de umidade e é utilizada como fertilizante na lavoura por ser uma rica fonte de fósforo (Alcarde, 2007).

4- Melaço (ou mel final): constitui-se no principal subproduto da indústria do açúcar, sendo produzido na proporção de 40 a 60 quilos por tonelada de cana processada. No Brasil, devido ao elevado teor de açúcares totais e demais componentes, o melaço é utilizado, principalmente, na fabricação de álcool etílico, sendo aproveitado, também, em outros processos biotecnológicos como matéria-prima para a produção de proteína, ração, levedura prensada para panificação, antibióticos, entre outros (Alcarde, 2007).

5- Vinhoto: É o subproduto de maior quantidade e potencial poluente, na fabricação do álcool. Hoje, a quase totalidade das indústrias utiliza a vinhaça produzida, possibilitando um aproveitamento racional a esse efluente, através da técnica denominada fertirrigação (fertilização com irrigação). Outras possibilidades de aproveitamento a esse subproduto são apresentadas: (i) Tratamento químico com a adição de calcário, sais de alumínio e ferro; (ii) Tratamento físico como peneiramento, decantação, centrifugação, evaporação, combustão, incineração, oxidação a quente e destilação (Monteiro, 1975). Na Figura 05 está apresentada a aplicação dos resíduos e subprodutos da cana de açúcar.

Figura 5 - Aplicação dos resíduos e subprodutos da cana de açúcar



Fonte: Cortez *et al.*, 1992.

3.4 BENEFICIAMENTO DO BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR

Atualmente o interesse na produção de produtos químicos a partir de recursos renováveis tem aumentado nas últimas décadas, aliado à diminuição das reservas e o aumento dos preços de combustíveis fósseis. Conseqüentemente, busca-se o desenvolvimento de fontes alternativas de combustíveis e produtos químicos a partir do aproveitamento dos resíduos de biomassa. Dentre os resíduos da biomassa, o uso de resíduos lignocelulósicos agroindustriais constitui outra possibilidade de matéria prima para produção de produtos de valor agregado (Canilha, 2010).

No processo de produção de etanol de primeira geração, o resíduo BCA é atualmente utilizado para geração de energia elétrica através de sua queima em caldeiras. Contudo, há ainda um grande excedente dessa matéria prima que vem despertando interesse da indústria sucroalcooleira devido à possibilidade de agregar

tecnologias sustentáveis à sua cadeia produtiva através do conceito de biorrefinarias, podendo gerar bioetanol e outros insumos de alto valor agregado (Canilha, 2010).

Diferentes produtos podem ser obtidos a partir das frações do BCA e, as alternativas para sua utilização integral, são na sua maioria com base na modificação química destes componentes. O aproveitamento da fração hemicelulósica aponta sua utilização na produção de xilitol, xilooligosacarídeos e furfural. A celulose após hidrólise poderá ser direcionada preferencialmente para produção de etanol de segunda geração, além da produção de importantes derivados de celulose como acetato de celulose (ACC); a carboximetilcelulose (CMC) e nitro celulose. A lignina é direcionada para a produção de resinas fenólicas, antioxidantes, dispersantes e quelante (Nakanischi, 2010; Uragami *et al.*, 1982).

Para o aproveitamento dos componentes estruturais da fibra do bagaço de cana é necessário a separação de seus constituintes principais por processos de pré-tratamentos e polpação. A obtenção de celulose envolve uma série de processos que têm como principal objetivo o isolamento das fibras de celulose. Isto é realizado por meio, de método usualmente conhecido por polpação, onde a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por métodos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou por combinações destes, dependendo do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo (Brasileiro *et al.*, 2001; Baptista *et al.*, 2008).

3.5 PRÉ-TRATAMENTO DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

O bagaço da cana-de-açúcar, BCA, pode ser aproveitado para diversos fins, a partir da utilização de seus principais constituintes: celulose, hemicelulose e lignina. A separação das frações constituintes de materiais lignocelulósicos tem sido estudada como uma opção para produção simultânea de celulose, hemicelulose e lignina, com rendimento e pureza aceitáveis, possibilitando a utilização desses componentes estruturais isolados em aplicações específicas. Portanto, o pré-tratamento é essencial, visando à desorganização do complexo lignocelulósico e, como consequência, o aumento da acessibilidade dos reagentes químicos e enzimas às moléculas de celulose (Schlittler, 2006).

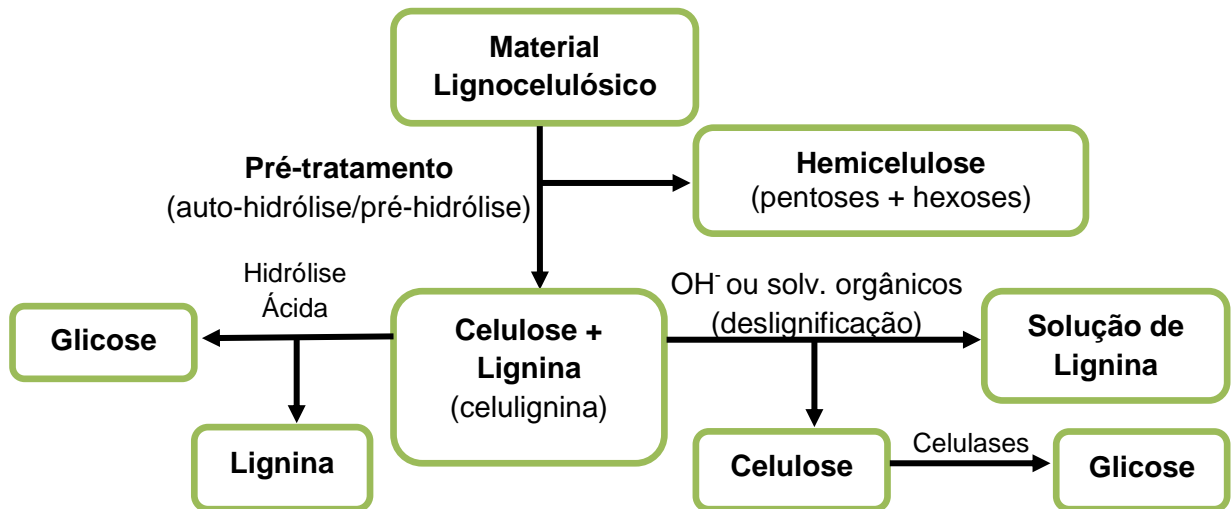
Os tipos de pré-tratamento dependem do material utilizado e da finalidade proposta de utilização das frações lignocelulósicas, podendo ser físicos (moagem da biomassa), biológicos (microrganismos decompositores da madeira) e químicos (pré-tratamento hidrotérmico, oxidação úmida – *wet oxidation*, pré-tratamento em meio ácido ou básico), ou ainda, uma combinação de alguns desses processos (Hendriks & Zeeman, 2009). Na Tabela 01 estão apresentados os principais processos de pré-tratamentos da biomassa (BNDS & CGEE, 2008). Na Figura 06 está mostrado um esquema simplificado para a separação dos principais componentes dos materiais lignocelulósicos (Pereira, Jr. *et al.*, 2008).

Tabela 1 - Processos de pré-tratamento da biomassa

Processos	Descrição
Físicos	
Explosão de vapor	A biomassa triturada é tratada com vapor (saturado, 160° - 260°C) seguindo de uma rápida descompressão.
Termoidrólise	Utiliza água quente a alta pressão (pressões acima do ponto de saturação) para hidrolisar a hemicelulose.
Químicos	
Hidrólise ácida	Por meio do uso dos ácidos sulfúrico, clorídrico ou nítrico, concentrados ou diluídos.
Hidrólise alcalina	Pelo uso de bases, como hidróxidos de sódio ou cálcio.
Organosolv	Uma mistura de um solvente orgânico (metanol, bioetanol e acetona, por exemplo) com um catalisador ácido (H ₂ SO ₄ , HCl) é usado para quebrar as ligações internas da lignina e da hemicelulose.
Biológicos	Utilização de fungos para solubilizar a lignina. Geralmente é utilizado em combinação com outros processos.
Combinados	
Explosão de vapor catalisada	Adição de H ₂ SO ₄ ou CO ₂ na explosão de vapor pode aumentar a eficiência de hidrólise enzimática, diminuir a produção de compostos inibidores e promover uma remoção mais completa da hemicelulose.
<i>Afex (ammonia fiber explosion)</i>	Exposição à amônia líquida a alta temperatura e pressão por certo período de tempo, seguida de uma rápida descompressão.
Explosão de CO ₂	Similar à explosão de vapor.

Fonte: BNDS E CGEE, 2008.

Figura 6 - Separação dos componentes lignocelulósicos



Fonte: Adaptado de Pereira Jr. *et al.*, 2008.

3.6 MÉTODOS DE POLPAÇÃO

Quando a finalidade é o uso da fração celulose, o processo de polpação é um dos mais eficientes, para a separação dos constituintes dos resíduos lignocelulósicos. Este processo ocorre através da ruptura das ligações presentes na estrutura dos materiais lignocelulósicos, possibilitando a individualização das fibras. Neste processo, a lignina, as hemiceluloses e os componentes minerais, presentes naturalmente, são separados da celulose mediante reações químicas, processos mecânicos e aquecimento, gerando uma polpa com alto teor de fibras (Fidale, 2010).

Existem vários métodos de polpação utilizados para a remoção de lignina das biomassas vegetais, tais como, polpação sulfito, polpação Kraft, polpação organosolv, polpação soda e polpação soda/antraquinona (Sánchez & Cardona, 2008). Essas técnicas são geralmente empregadas em materiais que apresentam estrutura morfológica bem rígida e recalcitrante. Entretanto, se o material lignocelulósico já foi submetido a um pré-tratamento, que torna a lignina mais exposta e fragilizada, a técnica utilizada para remoção da lignina é a extração alcalina, (Silva, 2009). Alguns desses métodos estão descritos neste capítulo.

3.6.1 Método sulfito

O processo sulfito se baseia no emprego de soluções aquosas ácidas de íons sulfito (SO_3^{2-}) ou bissulfito (HSO_3^-), com posterior adição de soluções alcalinas, tais como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , NH_4OH e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, porém a mais aplicada é a solução de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tendo em vista a facilidade de recuperação no sistema. O principal aspecto positivo deste processo está na produção de uma polpa clara, de branqueamento facilitado, que pode ser mais rapidamente refinada e com menor gasto de energia mecânica. A grande desvantagem está na limitação da aplicação a alguns tipos de espécies vegetais, devido a necessidade de maior período de tempo de cozimento e a geração de uma pasta menos resistente, com maior degradação da celulose (Sixta, 2006; Epa, 2010).

3.6.2 Método Kraft

No processo Kraft, conhecido como polpação sulfato, utiliza-se como licor de cozimento, hidróxido de sódio e sulfeto de sódio a elevadas temperaturas (170°C - 190°C). A polpa é aquecida em reatores com sistemas de vaso pressão ocorrendo à dissolução da lignina e parte das hemiceluloses, preservando a resistência e o grau de cristalinidade das fibras de celulose (Navarro, 2007). Uma das principais características do processo Kraft é a alta qualidade da celulose obtida. Porém, a desvantagem está no uso do sulfeto no licor Kraft com a liberação de compostos orgânicos malcheirosos e tóxicos, tais como de metilmercaptanas (CH_3SH), dimetilssulfeto (CH_3SCH_3), dimetildissulfeto ($\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$) e outros compostos reduzidos de enxofre (D'Almeida, 1988 & Sixta, 2006).

3.6.3 Método organosolv

Os processos organosolv são bastante utilizados na indústria de celulose e papel, por serem versáteis e pouco poluentes. Nestes processos, são utilizados solventes orgânicos em associação com quantidades variáveis de água (10% - 50%). Dentre os solventes incluem-se os álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, éteres, ácidos carboxílicos, tiocompostos e aminas, (Arantes, 2009). Estes processos têm

sido aplicados como alternativa aos processos químicos convencionais de obtenção de polpa celulósica.

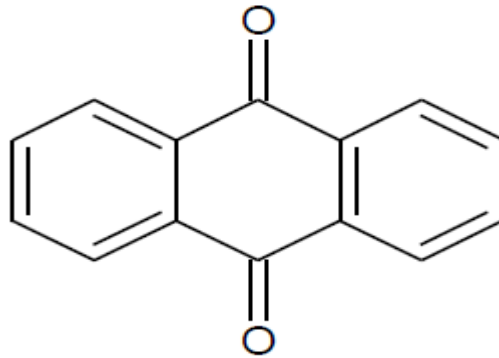
3.6.4 Método soda

No processo soda, geralmente utiliza-se somente a solução do hidróxido, que pode estar concentrada ou diluída, acompanhada de um tratamento térmico, em temperaturas entre 160°C e 190°C. A lignina e as polioses (hemicelulose) são degradadas em grande extensão (Arantes, 2009). O álcali mais utilizado é o hidróxido de sódio, porém neste processo, a deslignificação não é tão eficiente na separação da lignina e hemicelulose da celulose, proporcionando baixos rendimentos e qualidade inferior da polpa celulósica em relação ao processo Kraft, além do cozimento exigir mais tempo para que as hidrólises aconteçam e as polpas obtidas apresentam lignina residual (Epa, 2010). Essas desvantagens podem ser atribuídas ao tempo de deslignificação excessivamente longo, às altas temperaturas e às altas concentrações de soda necessárias para a produção de polpas que possam ser branqueadas.

3.6.5 Método soda/antraquinona

No processo soda/antraquinona a matéria-prima fibrosa (BCA) é tratada com solução aquosa concentrada de hidróxido de sódio, juntamente com antraquinona, em temperatura elevada. Nesta condição, o álcali promove a degradação da lignina e da hemicelulose, resultando em moléculas menores e solúveis no licor de cozimento. A antraquinona, de fórmula molecular, $C_{14}H_8O_2$, cuja fórmula estrutural está representada na Figura 07, atua como um catalisador acelerando a velocidade de deslignificação, melhorando as propriedades físicas da polpa e como agente protetor das cadeias de celulose (Sadawarte, 1982; Caraschi, 1997). Esta se caracteriza por ser uma substância orgânica de peso molecular 208,23g/mol que apresenta coloração amarela cristalina, temperatura de fusão 286°C e temperatura ebulição de 379,8°C, (Gomide *et al.*, 1979).

Figura 7 - Formula estrutural da antraquinona



Fonte: Gomide & Oliveira 1979

Atualmente considera-se que além do efeito catalítico, a antraquinona também aumenta o rendimento da polpa, através da estabilização de grupos terminais dos carboidratos. Tem-se então, que o uso de aditivos leva a um melhor rendimento, maior facilidade de branqueamento, melhores propriedades físicas da polpa resultante e estabilização das cadeias de celulose. Estudos revelam que o efeito da antraquinona é mais pronunciado na polpação soda, quando comparado com a polpação Kraft, ou seja, seu efeito é mais pronunciado em deslignificações com menor teor de enxofre (Silva Júnior *et al.*, 2002).

Neste trabalho, foi utilizado o processo soda/antraquinona para a obtenção da polpa celulósica, pelas vantagens ambientais apresentadas com relação à composição do licor negro gerado, como também pelo reduzido volume de resíduos obtido e facilidade na sua neutralização, considerando-se que é uma grande vantagem, por não haver a necessidade de processos mais apurados para a obtenção da celulose.

3.6.6 Branqueamento da polpa

O branqueamento consiste em tratamento físico-químico da polpa celulósica, que tem por finalidade promover a remoção da lignina residual, ainda presente após a polpação. Esta etapa é realizada com clorito de sódio seguido de extração com hidróxido de sódio, onde ocorre liberação de cloro, que reage com a lignina, oxidando-a e degradando-a, produzindo substâncias facilmente solúveis em meio alcalino. Os processos de polpação e branqueamento favorecem o isolamento das fibras (ricas em celulose) da biomassa vegetal. A eficiência desses dois processos é

importante para obtenção de polpas celulósicas com alto teor de pureza, uma vez que se deseja utilizá-las para conversão química (Machado, 2000). Métodos de branqueamento a base de cloro e seus derivados são bastante utilizados industrialmente, e estão indicados na Tabela 02.

Tabela 2 - Branqueamento à Base de Cloro e Derivados

Etapa	Reagente	pH	Temp. °C	Duração
Degradação da lignina	Cl ₂ 6%	2	20	15 min
Dissolução da lignina e hemicelulose	NaOH 10%	12	135	60 min
Diminuição do GP da celulose	NaOH + Cl ₂ 1%	10	40	90 min
Branqueamento	ClO ₂ ⁻ 0,5%	4,5	75	180 min

Fonte: Wilson & Hamilton, 1986.

Atualmente, tem sido empregado processos a base de O₂, H₂O₂ e ClO₂⁻, pois estes geram menos impacto ambiental em relação aos processos citados anteriormente. Ao término do processo de branqueamento, a celulose é obtida praticamente pura, isto é, livre dos demais componentes da parede celular e pode ser empregada industrialmente.

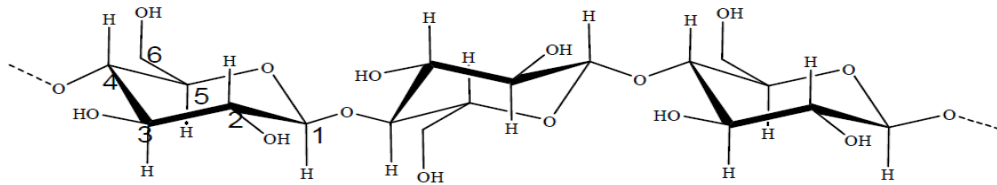
3.7 DERIVADOS DA CELULOSE

A celulose é um dos mais populares e abundantes dos polímeros naturais, que possui grupos hidroxilas (um grupo primário e dois grupos secundários por unidade monomérica de glucose), é renovável e biodegradável, o que faz com que tenha as mais diversas utilizações. Devido a sua elevada cristalinidade, a celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos tradicionais, o que reduz significativamente suas aplicações em sua forma original. Uma das soluções encontradas para ultrapassar esta dificuldade reside na modificação da sua estrutura polimérica, derivatizando, parcial ou totalmente, os grupos hidroxila presentes na estrutura (Klemm, *et al.*, 2005; Samir, *et al.*, 2006).

A modificação da celulose pode ocorrer nos grupos OH, havendo três possibilidades, correspondentes aos três grupos hidroxila existentes por cada

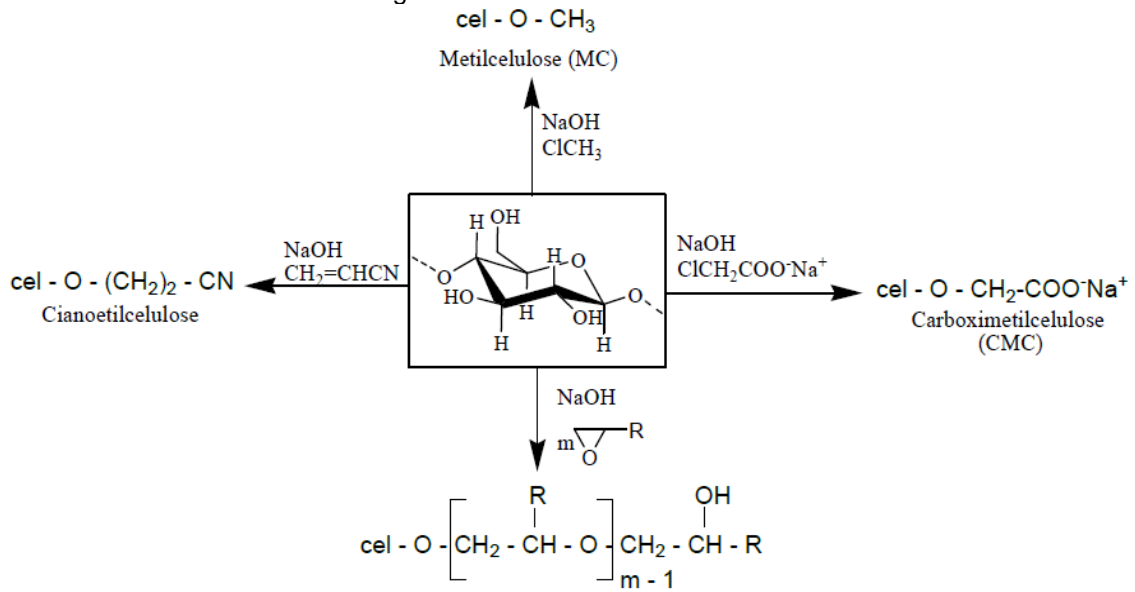
molécula de D - Glucose da cadeia (C2, C3 e C6), podendo sofrer diversas reações, entre elas: adição, substituição, nitração, acetilação, esterificação e oxidação. A função álcool primário (C6) é substituída de forma preferencial, enquanto que a função álcool secundário (C2 e C3) é substituído de forma aleatória (Hatakeyama, *et al.*, 2004). Na Figura 08, está mostrada a estrutura da celulose. A distribuição e a quantidade dos grupos substituintes concede aos derivados da celulose modificações nas propriedades como, solubilidade, atividade de superfície, estabilidade térmica, estabilização coloidal, característica de filme e biodegradabilidade dentre outros, (Shalaby & Shah, 1991).

Figura 8 - Estrutura polimérica da celulose - numeração no anel glucopiranosídico



Um caminho alternativo para aumentar a aplicabilidade da celulose é a produção de derivados celulósicos, como por exemplo, os éteres carboximetilcelulose (CMC), etilcelulose (EC), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), hidroxietilmetilcelulose (HEMC), hidroxietilcelulose (HEC) e metilcelulose, sulfato de acetato de celulose, os ésteres nitrato de celulose, butirato acetato de celulose, propionato acetato de celulose e acetato de celulose, (Shalaby & Shah, 1991). Nas Figuras 09 e 10 podem-se observar algumas reações de modificação da celulose, para a obtenção de éteres e ésteres de celulose (Klemm, *et al.*, 2005; Heinze, *et al.*, 2006).

Figura 9 - Éteres de celulose comerciais



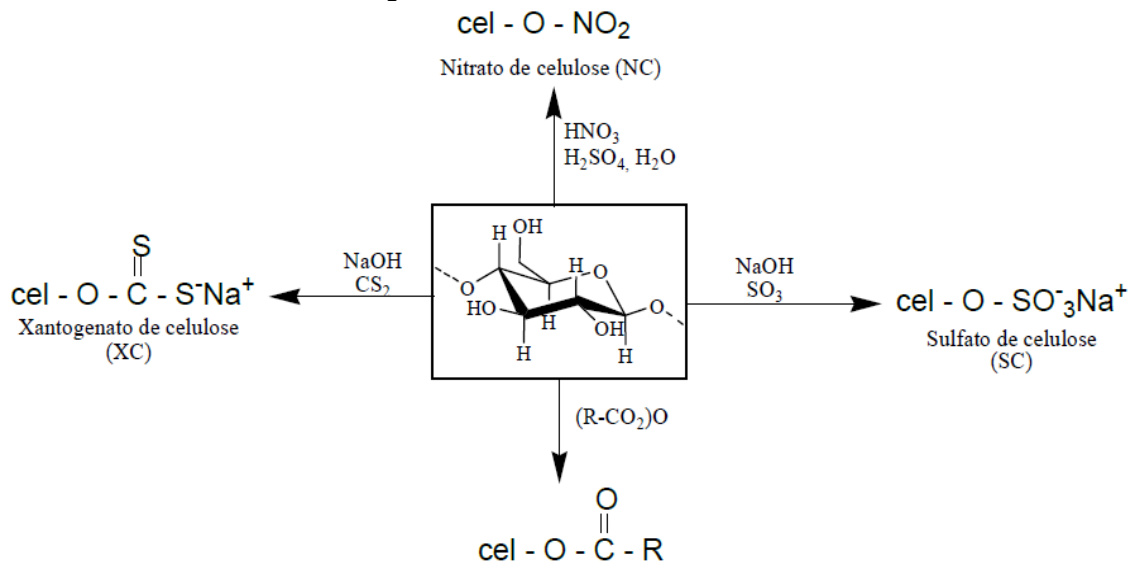
Fonte: Klemm *et al.*, 2005.

Onde: $m=1, 2, 3, \dots$

$\text{R} = -\text{H}$ Hidroxietilcelulose (HEC)

$\text{R} = -\text{CH}_3$ Hidroxipropilcelulose (HPC)

Figura 10 - Ésteres de celulose comerciais



Fonte: Klemm *et al.*, 2005.

Onde: $\text{R} = -\text{CH}_3$ acetato de celulose (AC)

$\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_3$ acetato propionato de celulose (APC)

$\text{R} = -(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ acetato butirato de celulose (ABTC)

3.7.1 Carboximetilcelulose (CMC)

A carboximetilcelulose (CMC) é um polímero aniônico derivado da celulose, que normalmente é comercializada na forma sódica (sal de sódio), ou seja, como carboximetilcelulose de sódio. Em soluções, a CMC contribui para a formação de gel e para a retenção de água, além de apresentar propriedades de polieletrólito. Sua gama de aplicações se deve, principalmente, por apresentar solubilidade em água em um grande intervalo de grau de substituição (GS). A presença de substituintes com grupos $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ na cadeia de celulose produz um afastamento das cadeias poliméricas e permite uma maior penetração de água, conferindo à CMC solubilidade em água a frio. Geralmente, a CMC apresenta solubilidade com GS a partir de 0,6, porém depende da granulometria, ou seja, o produto moído dissolve mais facilmente. A solubilidade é inversamente proporcional ao peso molecular e proporcional ao GS (Majewicz, 2004). A CMC pode ser obtida por meio da reação da celulose mercerizada (tratada com NaOH) com o monocloroacetato de sódio.

3.7.2 Hidroxietilcelulose (HEC)

A hidroxietilcelulose (HEC) é um polímero não iônico, produzido com vários intervalos de graus de substituição GS. Para valores de GS de 0,05 a 0,5, apresenta solubilidade apenas em álcalis aquosos, porém a solubilidade em água aumenta com o GS. Com GS acima de 1,5, o polímero é solúvel em água quente e fria e insolúvel em hidrocarbonetos. A HEC geralmente é comercializada com GS que varia de 1,5 a 2,5 e é produzida pela reação da celulose mercerizada com o óxido de etileno, sob altas pressões (Majewicz, 2004).

3.7.3 Metilcelulose (MC)

A metilcelulose é um metil éter que pode ser produzido por meio da reação entre celulose em meio alcalino e um agente metilante, como iodeto de metila, cloreto de metila ou dimetilsulfato (DMS). A metilcelulose pode ser produzida com diferentes GS, alterando-se as condições de síntese, como o tempo de reação ou o agente metilante. A aplicação da metilcelulose está diretamente relacionada com o grau de substituição (GS), peso molecular, distribuição dos substituintes ao longo da

cadeia e grau de polimerização. Esses fatores influenciam em suas propriedades físicas, como a solubilidade em água. A metilcelulose (MC) possui extensa aplicação na indústria farmacêutica, alimentícia, petroquímica, construção civil dentre outras (Vieira *et al.*, 2009).

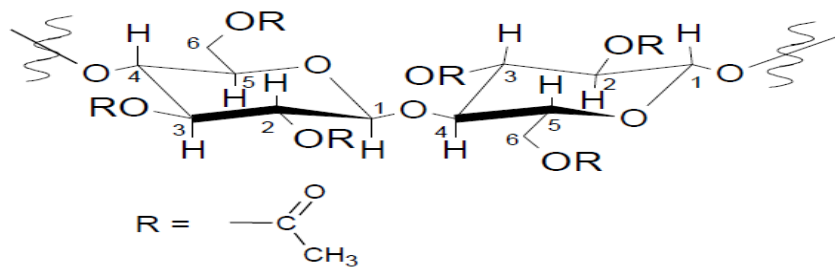
3.7.4 Ésteres de celulose

Os ésteres de celulose mais importantes, produzidos industrialmente, são acetato de celulose (ACC) e os ésteres mistos, acetato propionato de celulose (APC) e acetato butirato de celulose (ABTC). Esses ésteres de celulose ganharam importância comercial em razão das suas propriedades e seu fácil manuseio, mesmo sendo, normalmente, mais caros que termoplásticos originados de petróleo, são produzidos em grande escala por causa de suas excelentes propriedades. O ABTC ajuda na orientação paralela das partículas metálicas quando utilizados na formulação de revestimentos metálicos para a indústria automotiva. E no segmento de tintas decorativas tem sido usado como compatibilizante e agente promotor de retenção de cor, flexibilidade e resistência à umidade (Freire *et al.*, 2005).

O derivado da celulose acetato propionato de celulose (APC), tem sido produzido nos últimos anos, para numerosas aplicações como: aditivo para verniz e adesivos. As propriedades funcionais deste polímero diferem da celulose devido ao grau de substituição dos grupos hidroxila por grupos acetato e propionato na unidade repetitiva da celulose. Em função da substituição dos grupos hidroxilas o APC apresenta uma resistência térmica comparada à celulose. O acetato butirato de celulose é utilizado como impermeabilizante para assentos automotivos e roupas, devido ao seu maior caráter hidrofóbico comparado a celulose, no segmento de tintas decorativas e automotivas e em partículas para liberação controlada, filmes e membranas (Yu, 1998; Edgar *et al.*, 2001).

O acetato de celulose, Figura 11, é o derivado da celulose produzido neste trabalho, utilizando o bagaço da cana de açúcar, BCA. É um polímero pertencente à família dos ésteres de celulose, de grande importância econômica e industrial, tem diversas aplicações comerciais ().

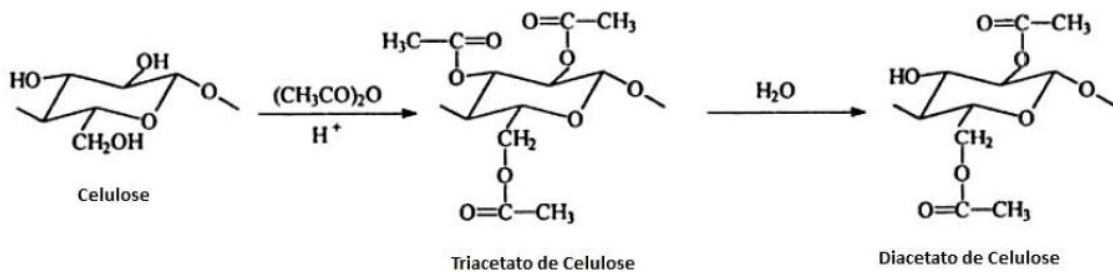
Figura 11 - Estrutura do acetato de celulose



Fonte: Edgar *et al.*, 2001.

Este polímero termoplástico, semissintético, é normalmente produzido a partir de polpa celulósica de madeira por reação de acetilação, representada na Figura 12, utilizando o ácido acético como solvente, o anidrido acético como agente acetilante, e ácido sulfúrico como catalisador. Esta reação leva a substituição dos três grupos hidroxila da celulose, por três grupos acetila, formando o triacetato de celulose, que é solúvel em solventes clorados (Bikales & Segal, 1971; Gedon & Fengl, 1993; Edgar *et al.*, 2001).

Figura 12 - Obtenção do acetato de celulose por acetilação da celulose



Fonte: Shashoua, 2008.

3.7.5 Conversão química da celulose - Reações heterogêneas e homogêneas

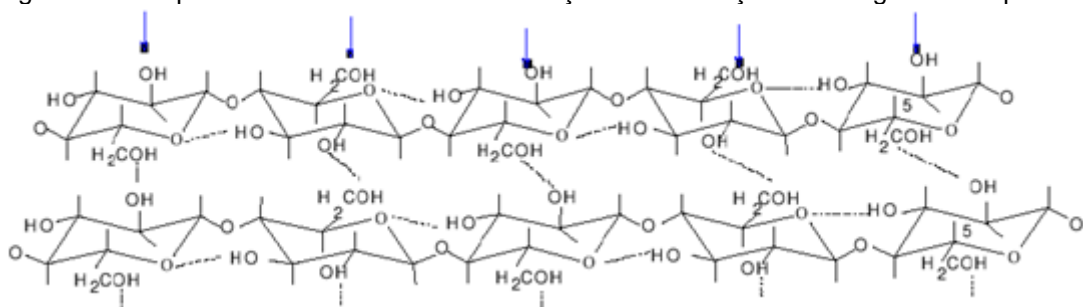
A conversão química da celulose é utilizada para alterar algumas de suas propriedades, tais como, o caráter hidrofóbico e hidrofílico, a elasticidade, a capacidade de adsorção ou troca de íons, a resistência a ataque microbiológico e térmico. Os derivados acetilados da celulose podem ser produzidos por dois tipos diferentes de reações de acetilação: homogênea e heterogênea. Ambas as reações ocorrem, geralmente, através do uso de ácido acético como solvente, anidrido acético como agente acetilante, e ácido sulfúrico e perclórico como catalisadores. A principal diferença entre os dois métodos é que na acetilação heterogênea, não

ocorre a dissolução da celulose, utiliza-se um agente não-inchante, como o tolueno, que mantém a estrutura fibrosa da celulose (Sassi, 1995). Na acetilação homogênea não se utiliza este agente, logo a celulose é solubilizada no meio reacional, o que causa mudanças na morfologia das suas fibras (Liu & Sun, 2007).

A conversão da celulose em derivados como os ésteres ocorre em escala industrial, em meio heterogêneo, não havendo, portanto, a dissolução da fibra. A acetilação da celulose em meio heterogêneo, é direcionada, principalmente, por fatores estruturais que controlam a acessibilidade da celulose, como índice de cristalinidade, grau de polimerização, área superficial e porosidade, ou seja, a derivatização é controlada pela acessibilidade dos grupos hidroxilas, com as reações ocorrendo, principalmente, na superfície das fibrilas de celulose, devido à dificuldade de acesso causado pelo empacotamento existente na matriz polimérica. Portanto, a acessibilidade às hidroxilas reativas seria dependente do grau de cristalinidade da celulose (Tasker & Badyal, 1994).

Além da cristalinidade, a celulose possui “microporos” que podem ser identificados como “espaços vazios” (*void spaces*) existentes no interior de microfibrilas e de lamelas. Estes microporos provavelmente controlam a entrada de reagentes (quando a reação ocorre em meio heterogêneo) ou de solventes (quando ocorre solubilização da celulose na reação em meio homogêneo). Estes poros foram observados durante acetilação de celulose de algodão em meio heterogêneo e durante o processo de solubilização de celulose do bagaço de cana de açúcar (Tasker & Badyal, 1994). Devido à estrutura semicristalina da celulose, a reação em condições heterogêneas é iniciada nas regiões amorfas, mais acessíveis, prosseguindo, gradativamente, nas regiões cristalinas, mais ordenadas e menos reativas. A Figura 13 ilustra as regiões acessíveis e mais reativas nas cadeias da celulose, submetidas à reação em condições heterogêneas.

Figura 13 - Grupos hidroxilas acessíveis em reações em condições heterogêneas: superfície

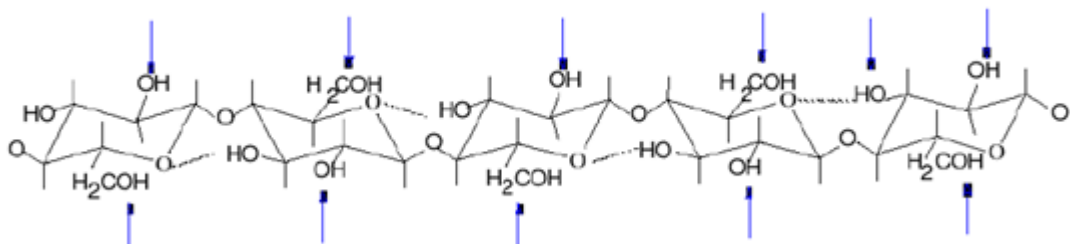


Fonte: Dawsey, 1994.

O processo heterogêneo apresenta alguns problemas em função da baixa reatividade das regiões cristalinas como: dificuldade do controle de reação, que dificulta a obtenção direta de produtos com GS baixo (Bogan & Brewer, 1985), substituição irregular ao longo da cadeia, com regiões amorfas mais substituídas do que as regiões cristalinas, devido à acessibilidade das primeiras e ao caráter heterogêneo da reação, resultando em produtos de baixa solubilidade e propriedades mecânicas irregulares (Edgar *et al.*, 1998).

A obtenção de derivados de celulose em meio homogêneo constitui-se numa alternativa, à medida que a celulose é inicialmente solubilizada para posterior derivatização. No meio homogêneo, em condições adequadas, os grupos hidroxilas encontram-se igualmente acessíveis, ocorrendo à substituição uniforme ao longo da macromolécula conforme ilustrado na Figura 14, pois a solubilização inicial provoca a quebra das ligações intermoleculares permitindo o acesso das espécies reativas a todos os grupos funcionais presentes nas cadeias.

Figura 14 - Grupos hidroxilas acessíveis em reações em condições homogêneas



Fonte: Dawsey, 1994

A derivatização da celulose em condições homogêneas de reação oferece algumas vantagens importantes como: baixa degradação da cadeia polimérica; baixo consumo de reagentes, pois as reações são, em muitos casos estequiométricos, controle do grau de substituição ajustando as condições de reação como tempo e temperatura a as proporções molares, podendo sintetizar diretamente acetatos de qualquer GS, uniformidade da distribuição dos substituintes ao longo da cadeia e as propriedades físico-químicas dos produtos são melhores controladas do que em condições heterogêneas (Dawsey, 1994; Diamantoglou & Kundinger, 1995; Philipp, 1993; El Seoud & Heinze, 2005).

O acetato de celulose é produzido pela substituição dos grupos hidroxila nas unidades de anidroglicose por grupos acetila podendo ser caracterizado em função do grau de substituição (GS) que se refere ao número de grupos hidroxila

substituído das unidades de anidroglicose por grupos acetila. O grau de substituição é um parâmetro importante à medida que afeta a cristalinidade do polímero influenciando a biodegradabilidade e a solubilidade em diferentes solventes conforme apresentado na Tabela 03 (Cerqueira, 2010).

Tabela 3 - Solubilidade do acetato de celulose

Solubilidade	
Grau de Substituição (GS)	Solvente(s)
GS = 2,7 - 3	Acetona/água (4/1), clorofórmio/álcool (1/1), clorofórmio, dioxano, acetato de etilo, etileno glicol, éteres de acetato, carbonato de etileno, acetato de metilo, cloreto de metileno, THF, tricloroetano, diclorometano.
GS = 2 - 2,3	Ácido acético (glacial), acetona, anilina, álcool benzílico, clorofórmio/metanol (1/1), ciclohexanona, dietanolamina, dioxano, acetato de etilo/nitrobenzeno (1/1), etileno glicol, éteres, ácido fórmico, glicol monoetil éter acetato de metilo, cloreto de metileno (4/1), nitrometano, fenóis, piridina.
GS = 1,3 - 1,7	2-metoxietanol.
GS = 0,6 - 0,8	Água.

Fonte: Selih *et al.*, 2007.

De acordo com (Puleo *et al.*, 1989), um triacetato é caracterizado por possuir um grau de substituição maior que 2,50, enquanto que, para (Liu & Sun, 2007), acetatos de celulose são denominados de diacetatos quando apresentam um GS na faixa de 2,2 - 2,7 e são denominados de triacetato, quando apresentam GS igual ou maior que 2,8. Os acetatos de celulose freqüentemente usados incluem diacetatos, tendo um GS na faixa entre 2,2 a 2,7 e tendo em média triacetatos com GS acima de 2,8 (Heinze & Liebert, 2001). A celulose (GS = 0) é insolúvel na maioria dos solventes (S), porém para o acetato de celulose quando se aumenta o GS a solubilidade é alterada (GS \approx 1, S: água; GS \approx 2, S: tetraidrofurano ou acetona; GS \approx 3, S: diclorometano ou clorofórmio). Desta forma, a determinação do GS possibilita a escolha do melhor solvente a ser utilizado (Cerqueira *et al.*, 2010).

As propriedades do acetato de celulose de polímero neutro e baixo custo permitem sua aplicação em diversas áreas da indústria sendo utilizado em atividades incluindo têxteis; absorvente de óleo; adsorção de metais; membranas para processos de separação, tais como hemodiálise, nanofiltração e osmose reversa; matrizes para incorporação controlada de fármacos; proteção de filmes ópticos; separação de gases; em filtros de cigarro; em matrizes para incorporação de polímeros condutores e macrociclos; blendas, como as de ACC e polianilina usada para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e eletrocromáticos (Mohanty *et al.*, 2000; Cerqueira *et al.*, 2010; Sousa *et al.*, 2010; Puls *et al.*, 2011).

3.8 TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

3.8.1 Método fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA)

Os métodos de análises por FDN e FDA baseiam-se no sistema extrator Ankom, que é um analisador de fibras, onde ocorre a digestão e filtragem das amostras da biomassa contidas em saquinhos de TNT, em ambiente fechado. Esta técnica garante condição homogênea de digestão e filtragem para todas as amostras, (Berchielli, 2001), ocorrendo à separação das diversas frações constituintes da biomassa, por meio de reagentes específicos denominados detergentes. Estes métodos, FDN e FDA, fornecem informações importantes sobre os componentes do material lignocelulósico. Através do detergente neutro, é possível separar a fração solúvel do conteúdo celular, que é constituída de proteínas, gorduras e carboidratos solúveis em água.

A parte insolúvel em água é chamada fibra em detergente neutro (FDN), constituída basicamente de celulose, hemicelulose, lignina e proteína lignificada, que é o resíduo obtido após extração do conteúdo celular com solução de sulfito láurico de sódio e EDTA em pH 7, a 100 °C. A fim de solubilizar o conteúdo celular e a hemicelulose, além da maior parte da proteína insolúvel, Van Soest propôs um detergente ácido específico. Após a digestão por este detergente, o produto resultante será formado, na maioria por lignina e celulose (lignocelulose), sendo este produto conhecido como Fibra em Detergente Ácido (FDA). Conhecendo-se a

porcentagem dos constituintes das fibras FDN e FDA do material analisado, é possível calcular a fração de hemicelulose, apenas pela diferença entre aquelas frações (Van Soest *et al.*, 1966; Van Soest *et al.*, 1968).

3.8.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) com aplicação para biomassa

A espectroscopia na região do infravermelho ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) é uma ferramenta atual usada para a elucidação estrutural na análise orgânica qualitativa utilizada na área da química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. O infravermelho é um método espectroscópico de análise que fornece informações quanto aos grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura das substâncias. Constitui-se num recurso para determinação da pureza e de substâncias orgânicas assim como no controle e acompanhamento de reações e processos de separação. É muito utilizada na caracterização dos constituintes de uma cadeia polimérica, pois, permite determinar os tipos de ligações e grupos funcionais (Marabezi, 2009).

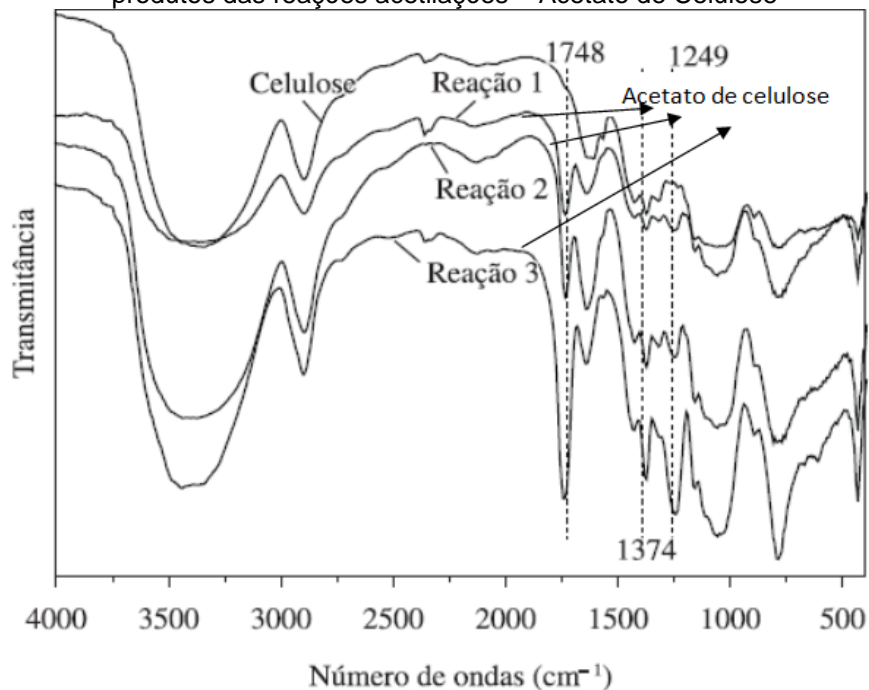
Como os grupos de moléculas orgânicas incluem átomos unidos por arranjos específicos à absorção de energia infravermelha por uma molécula orgânica ocorrerá de modo característico dos tipos de ligações e de átomos presentes nos grupos funcionais específicos de cada molécula (Solomons & Fryhle, 2001).

A espectroscopia FTIR é uma técnica bastante utilizada para elucidar estruturas de compostos constituintes da biomassa e seus derivados. Na literatura especializada, estão reportados dados de bandas características da celulose e do acetato de celulose, obtidos de diferentes resíduos lignocelulósicos. O acetato de celulose foi produzido por Cruz, 2011, a partir do caroço de manga, obtendo grau de substituição igual a 2,87, indicativo de triacetato. As bandas de absorção em 1750 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação $\text{C} = \text{O}$ e bandas de baixa intensidade em 3700 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} atribuído aos grupos hidroxilas.

Enquanto Brum, 2012, utilizando palha de feijão obteve espectro para o acetato com banda em torno de 1750 cm^{-1} relativa aos grupos carbonila além das bandas em 1374 cm^{-1} e 1249 cm^{-1} referentes às ligações C-H do grupo acetil e ligação do grupo $\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ respectivamente. Outros trabalhos como os de Filho, 2007; Fan, (2013) obtiveram graus de substituição de 2,79 e 2,83 respectivamente,

reportando para o espectro de FTIR do acetato de celulose, obtido da palha de arroz, bandas de absorção em 1746 cm^{-1} , atribuídas ao grupo carbonila, 1374 cm^{-1} atribuído aos grupos C-H e 1238 cm^{-1} aos grupos O-(C=O)-CH₃. Na Figura 15, estão apresentados os espectros na região do infravermelho da celulose e dos produtos das reações de acetilações, com obtenção do acetato de celulose.

Figura 15 - Espectros na região do infravermelho da Celulose e dos produtos das reações acetilações – Acetato de Celulose



Fonte: Brum *et al.*, 2012

3.8.3 Análises termogravimétricas (TG/DTG/DSC) aplicadas a biomassa residual

A análise termogravimétrica (TG) é uma das técnicas termoanalíticas que permite medir a variação da massa de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo. As medidas são realizadas numa determinada atmosfera, geralmente gás nitrogênio (para condição de atmosfera inerte), ou em ar (para uma atmosfera oxidante), onde a massa da amostra é monitorada por uma termobalança eletrônica altamente sensível. É utilizada para caracterizar o conteúdo dos componentes voláteis, decomposição, conteúdo de cinzas e estabilidade térmica dos materiais, bem como para examinar as cinéticas dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra, (Cavalheiro, 1995).

As curvas (TG) se aplicam, essencialmente, quando se deseja acompanhar variações de massa envolvidas em um experimento, sendo seus resultados de ordem quantitativa. Tais resultados podem ser afetados por fatores experimentais tais como, taxa de aquecimento, massa da amostra, fluxo do gás de arraste, adensamento da amostra e atmosfera do forno, motivos pelos quais devem ser tomados alguns cuidados quando da realização dos experimentos (Cavalheiro 1995). As curvas são normalmente expressas em massa na ordenada e temperatura(T) ou tempo(t) na abscissa. Os resultados podem ser usados de forma quantitativa para relacionar com a formação de produtos voláteis quando se tem perda de massa ou com a incorporação de átomos ou moléculas (provenientes do gás de arraste), quando ocorre aumento de massa.

A curva (DTG) fornece a primeira derivada da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura. A curva é chamada de “curva termogravimétrica derivada” ou DTG e através desta, podemos obter os pontos de máxima velocidade de perda de massa. Como em qualquer técnica instrumental, na análise termogravimétrica são inúmeros fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais.

A calorimetria diferencial exploratória, DSC, é uma análise onde a diferença entre o fluxo de calor de uma amostra e de uma referência é monitorada com a variação do tempo ou temperatura enquanto as temperaturas da amostra e referência são submetidas a uma variação pré-definida. As medidas de DSC fornecem informações de efeitos térmicos como fusão, transições sólido-sólido, capacidade calorífica e reação química. A partir de uma análise de DSC é possível identificar ainda interações de misturas, onde um gráfico de DSC desse material apresentará picos de variação de entalpia diferentes das apresentadas pelas substâncias puras envolvidas (Fernandes, 2005).

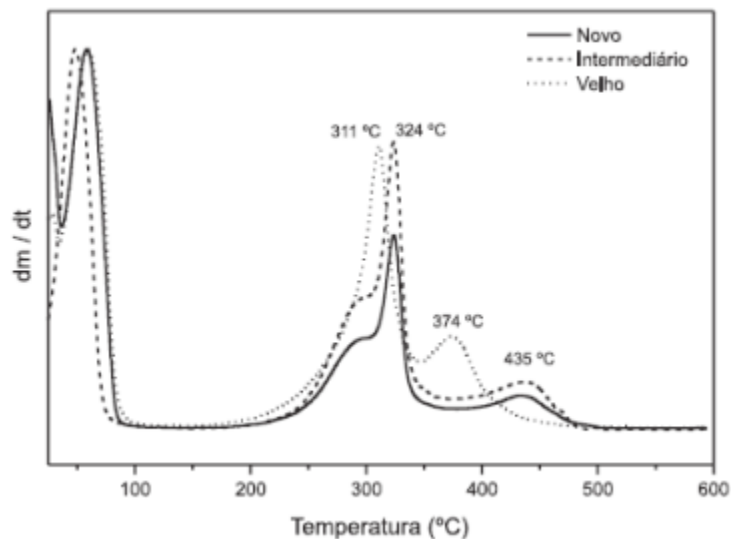
Orfão & Figueiredo, 2001, evidenciaram que em temperatura abaixo de 230°C predomina a decomposição da hemicelulose; entre 230° e 260°C, a hemicelulose e a celulose sofrem decomposição. Entre 260° e 290°C, considera-se o final da decomposição da hemicelulose, predominando a seguir a decomposição de celulose.

O estudo de Heikkinen *et al*, 2004, cita que o evento principal da degradação de toda a espécie de madeira, apresentado na curva DTG (Figura 16), corresponde a perdas de componentes voláteis da celulose. O evento da curva à esquerda deste

pico corresponde à decomposição da hemicelulose. Observou ainda, que em torno de 400°C, ocorre a decomposição lenta da lignina.

De acordo com Yang, 2008, a decomposição da celulose ocorre numa faixa que vai de 315 – 400°C, da hemicelulose entre 220 – 315°C e da lignina numa extensão maior, entre 150 – 900°C (Carvalho, 2009). A Figura 16 mostra as curvas DTG para a amostra de bagaço recém-moído (novo), intermediário e velho das safras anteriores.

Figura 16 - Curvas DTG para a amostra de bagaço recém-moído (novo), intermediário e velho das safras anteriores, obtidas em atmosfera de ar com razão de aquecimento de 10 ° C/min



Fonte: Santos *et al.*, 2011.

As curvas DTG para a amostra de bagaço recém-moído da Figura 16, evidenciam a ocorrência de quatro estágios de perda de massa, relativos à umidade, hemicelulose, celulose e lignina. O primeiro estágio, endotérmico, representa uma perda de massa de 55,5%, atribuída à umidade da amostra, com temperatura máxima de 59° C. O segundo e o terceiro estágios, exotérmicos com temperaturas máximas em 298° e 323 ° C, com perda de 30% da massa, relacionam-se com a decomposição da hemicelulose e celulose, respectivamente; e o quarto, também exotérmico, com temperatura máxima de 433 ° C e perda de 13,5% em massa, são relacionados com a degradação da lignina (Santos, 2011).

3.8.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica permite obter, de forma rápida, informações sobre a morfologia e análise de características micro estruturais de amostras sólidas. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas. Outra característica da MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo, o que permite o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica.

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento que permite observar a área da superfície de um substrato dentro de uma escala de 1cm^2 a $1\ \mu\text{m}^2$. Isto corresponde a uma ampliação de 10 a 100.000 vezes. Com o auxílio do microscópio eletrônico, por exemplo, é possível observar uma superfície rugosa através do contraste de relevo, as diferentes fases na região estudada e estimar o tamanho das mesmas.

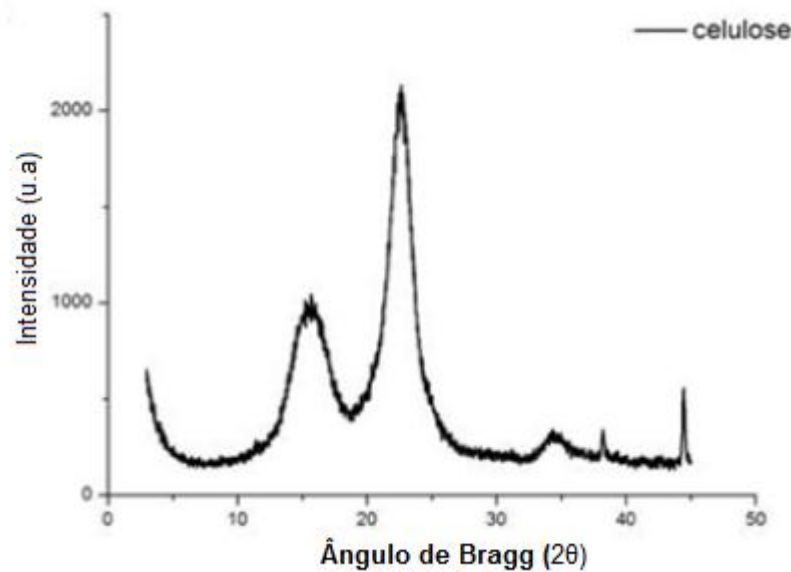
O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico consiste no bombardeamento de elétrons sobre a amostra, por meio de um filamento capilar de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo. O feixe de varredura interage com a região da amostra até certa profundidade, que pode variar dependendo da natureza da amostra, gerando os sinais que são detectados por elétrons retroespalhados ou por elétrons secundários, e utilizados para a formação da imagem no plano xy. Os elétrons secundários fornecem imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (Tomiya *et al.*, 2003).

3.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) - ESTRUTURA DA CELULOSE E DO ACETATO DE CELULOSE

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento. Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X.

Os difratogramas padrões das amostras de celulose apresentam geralmente um pico em torno de $22,4^\circ$ que é atribuída à fase cristalina, decorrente do arranjo molecular espacial típico da celulose, (Li & Renneckar; 2011; Nishino, 2011; Siqueira *et al.*; 2010). Apresenta ainda dois picos em 2θ igual a $\pm 16^\circ$ e $\pm 34^\circ$ referentes aos planos (101) e (400) que indicam as características difusas de uma fase amorfa. Uma maior nitidez do pico em $22,4^\circ$ pode indicar a remoção de lignina e hemicelulose o que resulta em um aumento no grau de cristalinidade (Montane *et al.*, 1998). Segundo Almeida, 2009, a celulose tipo II apresenta difrações correspondentes em $2\theta = 20^\circ$ (plano 101), $2\theta = 22^\circ$ e em $2\theta = 13^\circ$ (plano 10), Figura 17a.

Figura 17a - Difratoograma da celulose de polpa kraft de *Eucalyptus* spp

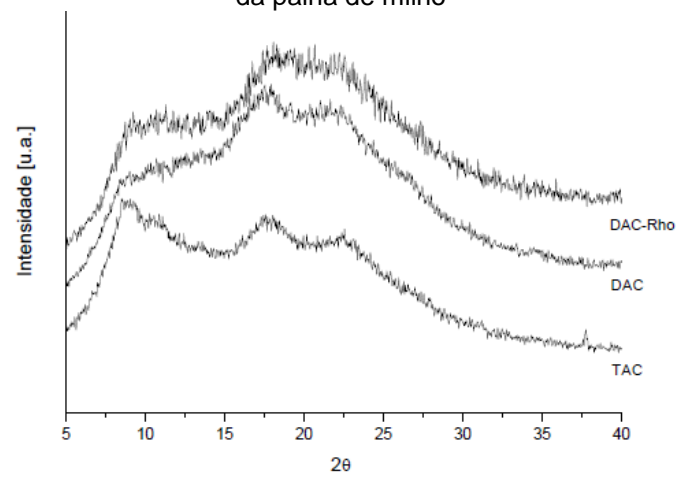


Fonte: Lengowski, 2013.

Segundo Ribeiro, 2013, que produziu acetato de celulose a partir da palha do milho, apresentou difratograma para ACC na forma de pó, comparando os padrões de raio X dos acetatos com aqueles obtidos por Kono *et al.* (2011), observou padrão de difração semelhante para o triacetato de celulose II, provavelmente devido ao tratamento com NaOH (mercerização). Os difratogramas típicos da celulose II apresentam difrações em 2θ : 20° (plano 101), 2θ : 22° (plano 002) e em 2θ : 13° (plano 101).

O difratograma do acetato de celulose da Figura 17b apresentam picos centrados em $2\theta = 8,5^\circ$, que é atribuído à geração de desordem quando a celulose é acetilada. O pico em entre $2\theta = 18^\circ$ e $22,5^\circ$ é conhecido como halo de Van der Waals, e está presente em todos os polímeros e corresponde ao empacotamento dos átomos de carbono devido às forças de Van der Waals (Rodrigues Filho *et al.*, 2000). Este padrão de difração para os ACC corresponde à estrutura de materiais acetilados (Shaikh *et al.*, 2009).

Figura 17b - Difratoograma de raio X do acetato de celulose da palha de milho



Fonte: Ribeiro, 2013.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

Para a realização dos experimentos foi utilizada água destilada. Os demais reagentes são apresentados no Quadro 01.

Quadro 1 - Reagentes utilizados neste trabalho

Reagentes	Fórmula	Fabricante	Pureza
Ácido acético	CH ₃ COOH	Proquímios	99,8%
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Vetec	95-98%
Anidrido acético	C ₄ H ₆ O ₃	Proquímios	99%
Clorito de sódio	NaClO ₂	Sigma-Aldrich	Reagente analítico
Antraquinona	C ₁₄ H ₈ O ₂	Vetec	99%
Metanol	CH ₄ O	Queel	95%
Etanol	C ₂ H ₆ O		
Hidróxido de sódio	NaOH	Êxodo	Reagente Analítico
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Sigma-Aldrich	99,9
N – hexano	C ₆ H ₁₄	Vetec	99%
Ácido clorídrico	HCl	Proquímios	37%
Fenolftaleína	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Synth	PA
Biftalato de potássio	C ₈ H ₅ KO ₄	Isofar	PA
Acetona	C ₃ H ₆ O	Vetec	99,5%
Celulose comercial Avicel		Sigma-Aldrich	

4.1.2 Equipamentos

Quadro 2 - Os equipamentos utilizados para a realização da parte experimental

Equipamento	Modelo	Marca
Peneiras Série Taylor	752A	Fisaton
Balança analítica	TE214S	Bertel
Balança analítica	AY 220	Shimadzu
Multiprocessador	-	Arno
Estufa	Q-317B252	Quimis
Estufa	ORION 515	Fanem
Bomba de vácuo	131B	Primatec
Evaporador rotativo	802D	Fisatom

Banho termostizado	MA-184	Marconi
Autoclave	-	Phoenix
Analizador de fibras	A-200 / A-220	Ankom

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

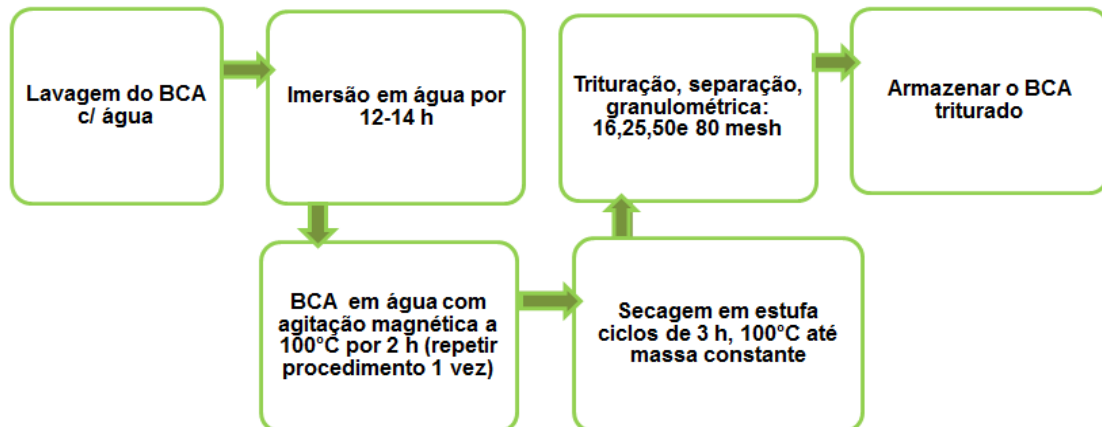
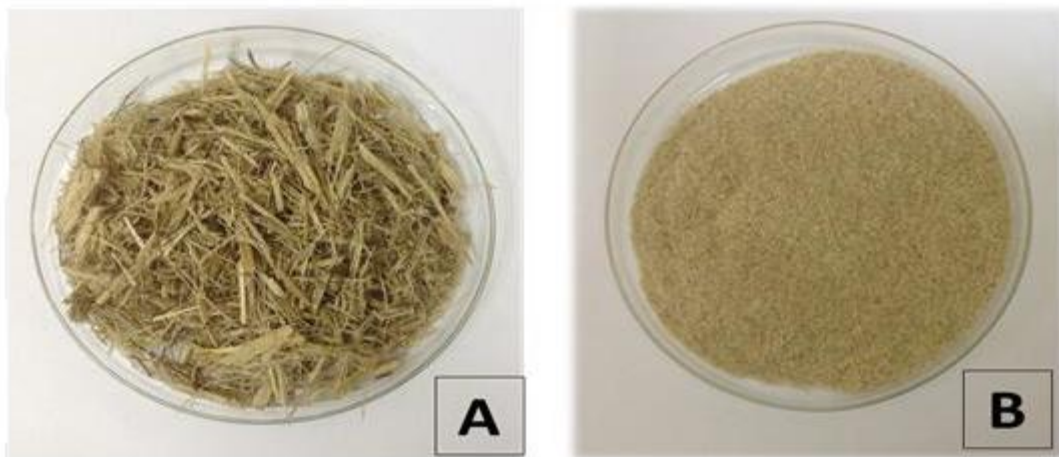
Neste capítulo será apresentado o desenvolvimento da metodologia experimental utilizada para o pré-tratamento, caracterização, polpação e síntese do acetato de celulose a partir do BCA.

4.2.1 Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar - BCA

O bagaço de cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum*, utilizado neste trabalho, foi gentilmente cedido pela LCD Bioenergia S.A., filial Usina Estivas Arêz - RN. Inicialmente, lavou-se o BCA exaustivamente com água corrente para retirar restos de sacarose, areia, inorgânicos e cinzas da biomassa até água límpida, deixando o material imerso em água por 12 h – 14 h, entre os ciclos de lavagem. Depois o BCA foi submetido a dois ciclos de agitação magnética e aquecimento a 100°C por 2 horas, para eliminação dos extrativos solúveis em água quente. Após cada ciclo o material foi lavado abundantemente com água fria. Posteriormente, foi feita a secagem do BCA, em estufa Quimis (Q-317B252), com temperatura de 100°C até massa constante. Resfriou-se em dessecador e pesou-se em balança analítica Sartorius (TE214S).

O BCA seco foi triturado em um multiprocessador Arno, e em seguida separado em um sistema com séries de quatro peneiras de Taylor (marca Bertel), com as seguintes granulometrias (em mesh): 16, 25, 50 e 80. Após a separação, as frações granulométricas do bagaço foram armazenadas em embalagens plásticas, hermeticamente fechadas, segundo metodologia descrita em Machado, 2000. Na Figura 18, está indicado o fluxograma do pré-tratamento do BCA e, na Figura 19, estão mostrados, (19a) o aspecto do BCA “*in natura*” e (19b) o BCA triturado, após pré – tratamento.

Figura 18 - Fluxograma da preparação do BCA

Figura 19 - (a) Aspecto do BCA “*in natura*” e (b) BCA pré-tratado triturado 50 mesh

4.2.2 Caracterização química do bagaço de cana-de-açúcar

Neste capítulo, serão descritas as análises realizadas para obtenção da composição química do BCA, tais como, teor de umidade, cinzas, extrativos, teor de lignina, hemicelulose, celulose solúvel e insolúvel.

4.2.2.1 Teor de umidade do BCA

A determinação do teor de umidade das amostras foi baseada na norma do NREL (National Renewable Energy Laboratory) “*Determination of Total Solids in Biomass*” (Sluiter *et al.*, 2005). Foram pesados béqueres de 50 mL (M_1) previamente secos em uma estufa a 105 °C, durante quatro horas e, inseridos em um

dessecador, até temperatura ambiente. Amostras de 2 g de bagaço foram pesadas nos béqueres (M_2), e levadas à estufa a 105 °C, para secagem até peso constante, com variação em $\pm 0,001$ g na umidade atual após 1 h de aquecimento da amostra. Após este período, as amostras foram retiradas da estufa, colocadas num dessecador e pesadas novamente, com procedimento repetido, até peso constante (M_3). Para o cálculo de teor de umidade, foi utilizada a Equação 01:

Equação 1

$$\% \text{ Teor de umidade} = \left(\frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \right) \times 100$$

Onde:

M_1 = massa do béquer vazio (g)

M_2 = massa da amostra úmida + M_1 (g)

M_3 = amostra seca + M_1 (g)

4.2.2.2 Determinação do teor de cinzas

Para a determinação do teor de cinzas do BCA, foi utilizado procedimento descrito por (Ayala, 2012): Cadinhos de porcelana de 50 mL foram calcinados e tarados, numerados e pesados em uma balança analítica com precisão de 0,01g, tendo suas massas anotadas (M_a). Foram pesados 2 g de BCA (base seca), com teor de umidade conhecido, em cada cadinho (M_b), tendo sido estes cadinhos pré-calcinados à temperatura de 400°C, por aproximadamente 1 h. O material foi, então, calcinado por 2h à 800°C. Após este período, a mufla foi desligada e esperou-se até que o material resfriasse. Posteriormente, os cadinhos foram transferidos para um dessecador e o material foi pesado. A calcinação foi repetida por mais 15 min, para verificar a constância do peso (M_c). As análises foram realizadas em triplicata.

Equação 2

$$\% \text{ Teor de Cinzas} = \left(\frac{M_c - M_a}{M_b - M_a} \right) \times 100$$

Onde:

M_a : massa do cadinho calcinado vazio, em g.

M_b : massa do cadinho + massa da palha seca, em g.

M_c : massa do cadinho com cinzas, em g.

4.2.2.3 Determinação do teor de extrativos

A determinação do teor de extrativos foi baseada na metodologia descrita por (Fuentes, 2009): Foram tomados cartuchos de extração, feitos de papel, contendo cerca de 4,0 g de BCA, previamente moído e seco (50 mesh), foram pesados, e colocado em um aparelho Soxhlet, onde foram adicionados 190 mL de álcool etílico (99% de pureza), e uma quantidade de pérolas de vidro para controlar a ebulição. A extração foi considerada concluída quando o solvente que se encontrava em volta do cartucho de extração tornou-se incolor. Em seguida, foi realizada a extração com água para retirar o restante de extrativos solúveis do BCA, em água quente. Após esta etapa, os cartuchos foram retirados e secos em estufa a 105°C até massa constante. As análises foram realizadas em triplicata. Na Equação 03 está descrito o cálculo do teor de extrativos.

Equação 3

$$\% \text{ Teor de Extrativos} = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times 100$$

Onde:

M_i = massa inicial de palha seca (g)

M_f = massa final da palha livre de extrativos (g)

4.2.2.4 Análise de fibras FDN e FDA determinação de celulose

Nesta etapa serão descritos os procedimentos utilizados para a obtenção da composição final do BCA, utilizando a metodologia FDA e FDN e o método de Klason do manual de procedimentos de análises do LNA- Laboratório de Nutrição Animal da UFRN. Para tanto, foram utilizadas as etapas subsidiárias, tais como: Determinação da amostra seca ao ar (ASA) e amostra seca em estufa (ASE) ou

matéria seca definitiva, para obtenção da matéria seca total. Determinação da Fibra em Detergente Neutro (FDN) e Fibra em Detergente Ácido (FDA) com obtenção do teor de hemicelulose. Determinação do Teor de Lignina (Método Klason) e Obtenção final do teor de celulose (calculado). As análises de FDN e FDA foram feitas na Unidade Acadêmica Especializada em Ciências Agrárias, Laboratório de Nutrição Animal (LNA) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.2.2.4 (a) - Amostra seca ao ar (ASA)

Em três placas de petri secas e pesadas (P_1), adicionou-se 5 g de BCA em cada placa, anotando-se cada massa (P_2). O conjunto foi seco em estufa de circulação de ar forçada a 55°C por três dias. As placas de Petri foram retiradas da estufa e colocadas para resfriar até temperatura ambiente, por 40 min em dessecador. Finalmente, as placas de petri foram pesadas em balança analítica e anotadas as massas obtidas (P_3). Por fim, pesaram-se as placas de petri em balança analítica e as massas obtidas foram anotadas (P_3). A amostra após essa secagem é denominada ASA. O cálculo ASA % foi realizado através da Equação 04.

Equação 4

$$\text{Amostra seca ao ar (ASA \%)} = \frac{P_3 - P_1}{P_2} \times 100$$

Onde:

P_1 = massa placa de petri

P_2 = massa do BCA

P_3 = massa placa de petri + massa BCA após secagem

4.2.2.4 (b). Amostra seca em estufa (ASE) ou Matéria seca definitiva

A secagem definitiva ou matéria seca total é usada para amostras de BCA, que foram submetidas à pré-secagem (aproximadamente 90% de matéria seca). Foram secos três cadinhos a temperatura de 105°C por 2 horas, retirados e colocados em dessecador, depois de pesados, anotou-se a massa (P_1). Posteriormente, adicionou-se 3 g de BCA, em cada cadinho, e anotou-se a massa

(P₂). Os cadinhos foram colocados em estufa a 105°C por 16 horas. Finalmente, foram colocados em dessecador e, posteriormente pesados, (cadinho + BCA), anotando-se a massa (P₃). O cálculo ASE % foi realizado através da Equação 05.

Equação 5

$$\text{Amostra seca em estufa (ASE \%)} = \frac{P_3 - P_1}{P_2} \times 100$$

Onde:

P₁= massa do cadinho

P₂= massa do BCA

P₃= massa do cadinho + massa BCA após secagem

O cálculo da matéria seca total (MST) foi realizado a partir da Equação 06:

Equação 6

$$\text{Matéria seca total (MST\%)} = \frac{\text{ASE \%} \times \text{ASA\%}}{100}$$

Onde:

ASE%= amostra seca em estufa (percentual)

ASA%= amostra seca ao ar (percentual)

4.2.2.4 (c). determinação da fibra em detergente neutro (fdn) e fibra em detergente ácido (fda)

No extrator da marca ANKOM, foram introduzidos 03 saquinhos com cerca de 0,550 g de BCA e 01 saco vazio, servindo de branco, necessário para se efetuar a correção nos cálculos finais. Adicionou-se 2 L de solução de FDN (solução de sulfito láurico de sódio e EDTA em pH 7,0) ou FDA (solução de ácido sulfúrico (1 N) e brometo cetiltrimetilamônio, em meio fechado, sob agitação, por 60 minutos após o sistema atingir 100°C. Depois de retirada a solução, os saquinhos foram submetidos a lavagem com 2 L de água destilada a 90 ° C por 5 min, até pH neutro. Em seguida, foram retirados, escorridos e deixados imersos em acetona por 5 min, A secagem dos saquinhos foi feita em estufa a 105°C por 12 horas e, após atingirem a

temperatura ambiente, foram novamente pesados (amostra + saquinho). Com esses dados foi possível calcular a concentração de FDN utilizando a Equação 07.

A determinação da concentração de FDA, utilizando o equipamento ANKOM, foi efetuada pelo método sequencial, em triplicata. Foram tomados os mesmos saquinhos resultantes da digestão em solução de FDN, já secos e pesados, e submetidos à nova digestão, em solução de FDA. A metodologia é similar à utilizada na determinação do FDN, alterando apenas a solução de FDN por FDA.

Equação 7

$$(FDN) \% \text{ ou } (FDA) \% = \frac{P_3 - (P_1 \times C_1)}{P_2} \times 100$$

Onde:

P_1 = massa do saco;

P_2 = massa da amostra;

P_3 = massa do saco após extração;

C_1 = correção do saco branco (massa do saco branco final / massa do saco branco inicial).

- Cálculo do teor de Hemicelulose

O teor de hemicelulose é obtido utilizando a Equação 08.

Equação 8

$$\% \text{ de Hemicelulose} = \% \text{ FDN} - \% \text{ FDA}$$

4.2.2.4 (d). Determinação do teor de lignina (Método Klason)

A determinação da lignina foi realizada a partir da fibra em detergente ácido (FDA) em triplicata: os saquinhos com o resíduo do BCA (FDA) secos, pesados e anotada a massa (P_2), foram colocados em béquer de 250 mL e imersos em uma solução de ácido sulfúrico a 72 % (v/v) a temperatura ambiente por 3 h, sendo agitada a cada 1 h. Em seguida, os saquinhos foram lavados com água destilada até pH neutro e, imersos em béquer de 250 mL, com acetona, por três minutos. Estes foram retirados e deixados ao ambiente para volatilização da acetona, e em seguida seco em estufa por 12 h a temperatura de 105 °C e pesados (P_3). O teor percentual de lignina foi determinado de acordo com a Equação 09.

Equação 9

$$Lignina \% = \left(\frac{P_2 - P_1}{MST} \right) \times 100$$

Onde:

P_2 = massa saco FDA;

P_1 = massa saco FDA após extração com H_2SO_4 72%;

MST = massa seca total

- Cálculo do teor de celulose

O teor de celulose será obtido utilizando a diferença entre resultados de % de FDA e lignina, Equação 10.

Equação 10

$$\% \text{ Celulose} = \% \text{ FDA} - \% \text{ Lignina}$$

4.3 OBTENÇÃO DE CELULOSE – MÉTODO DA POLPAÇÃO SODA / ANTRAQUINONA

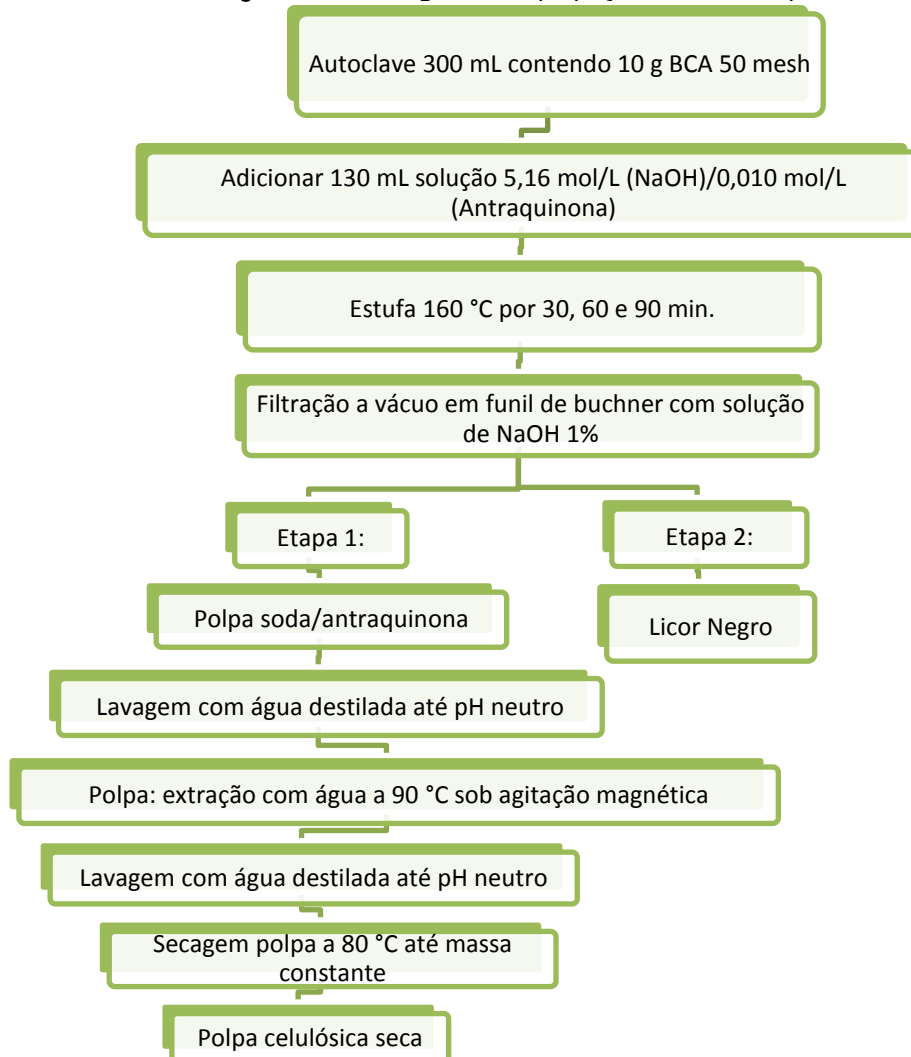
Foram realizados 12 diferentes ensaios de polpação soda/antraquinona para a otimização da metodologia, variando o tempo reacional. Neste trabalho, estão apresentados seis ensaios em duplicata, que ocorreram em autoclave de 300 mL de capacidade, contendo o BCA e o licor, no tempo de 30, 60 e 90 minutos, sob pressão, obtendo-se a polpa celulósica e o licor negro. Em autoclave, colocou-se 10 g de BCA triturado e seco, de granulometria 50 mesh e, em seguida, adicionou-se uma solução aquosa de 5,16 mol/L de NaOH e 0,15 % de $C_{14}H_8O_2$, antraquinona, na razão licor: fibras de 13:1(v/m).

Após resfriamento da autoclave, transferiu-se a polpa bruta, soda/antraquinona, para um funil de Büchner contendo papel qualitativo previamente tarado. Utilizando-se solução de NaOH 1% foi efetuada a lavagem da polpa, sob pressão reduzida. A água de lavagem (licor negro) foi acondicionado em frasco âmbar e armazenado para posterior recuperação da lignina, seguindo a etapa 2 (dois) do fluxograma da Figura 20.

Após a filtração, a polpa foi lavada abundantemente com água destilada, e extraída com água quente a 90°C, sob agitação magnética, por 90 minutos. Repete-se o processo de filtração, com funil de Buchner, utilizando lavagens com água

destilada, até neutralidade e em seguida, é seca em estufa, numa temperatura de aproximadamente 80°C (Caraschi, 1997). Essa polpa foi denominada “polpa soda/antraquinona” que representa a fração celulose do BCA. Na Figura 20, está representado o Fluxograma da metodologia de obtenção da celulose por polpação soda/antraquinona.

Figura 20 - Fluxograma da polpação soda/antraquinona



4.3.1 Branqueamento da polpa celulósica

O branqueamento da polpa celulósica, adaptado de (Caraschi, 1997), foi realizado nas polpas soda/antraquinona obtidas neste trabalho, através do processo clorito de sódio. Em um béquer de 1L foi adicionado 10 g de polpa e 400 mL de água destilada, mantendo sob agitação até a desintegração dos aglomerados, sob aquecimento num banho a 70°C e, depois de atingido o equilíbrio térmico, foram adicionados 3 mL de ácido acético glacial e 3 g de clorito de sódio.

A mistura reacional foi mantida sob agitação constante por 1 h e, resfriada, em banho de gelo. Em seguida, foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada até filtrado incolor e pH neutro. Com o material sólido foi preparada uma suspensão, em uma solução de NaOH 0,1 mol/L, sob agitação à temperatura ambiente por 90 minutos. Após a extração alcalina, a polpa foi filtrada em funil de Buchner e lavada com água destilada até filtrado com pH neutro. A lavagem foi finalizada com metanol. A polpa branqueada foi seca em estufa à 40°C até massa constante. Essa polpa foi denominada de "polpa branqueada". O rendimento da polpação (Caraschi, 1997) foi determinado pela expressão da Equação 11.

Equação 11

$$\% R_{\frac{\text{Soda}}{\text{AQ}}} = \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \times 100$$

Onde:

%R soda/AQ = rendimento percentual da polpação soda/antraquinona

M_1 = massa (g) de polpa bruta seca soda/ antraquinona

M_2 = massa (g) de matéria-prima seca

4.3.2 Síntese do acetato de celulose

A conversão química da celulose pode alterar propriedades tais como seu caráter hidrofóbico e hidrofílico, elasticidade, capacidade de adsorção ou troca de íons o que possibilita sua aplicação em diversas áreas. Essa conversão é possível a partir da reatividade dos três grupos hidroxila presente nos carbonos 2, 3 e 6 das unidades de β - D - glicopiranosose que à medida que são substituídos podem levar à

formação de uma variedade de importantes derivados, cujas propriedades são dependentes do tipo, distribuição e uniformidade dos grupos substituintes. Uma das formas de obtenção do acetato de celulose é através da reação homogênea, com a solubilização da celulose em ácido acético, ácido sulfúrico e anidrido acético.

Neste trabalho, foi realizada a conversão química da celulose isolada do BCA, pelo método soda/antraquinona, variando-se o tempo e a temperatura reacional. A conversão química da celulose comercial avicel também ocorreu nas mesmas condições, variando-se o tempo e a temperatura reacional. As condições de tempo e temperatura da reação de acetilação da celulose isolada do BCA e celulose comercial Avicel estão apresentadas na Tabela 04.

Tabela 4 - Condições de tempo e temperatura da reação de acetilação

Amostras		Tempo (h)	Temperatura (°C)	
CBC	CCA	8h	25	50
CBC	CCA	12h	25	50
CBC	CCA	16h	25	50
CBC	CCA	20h	25	50
CBC	CCA	24h	25	50

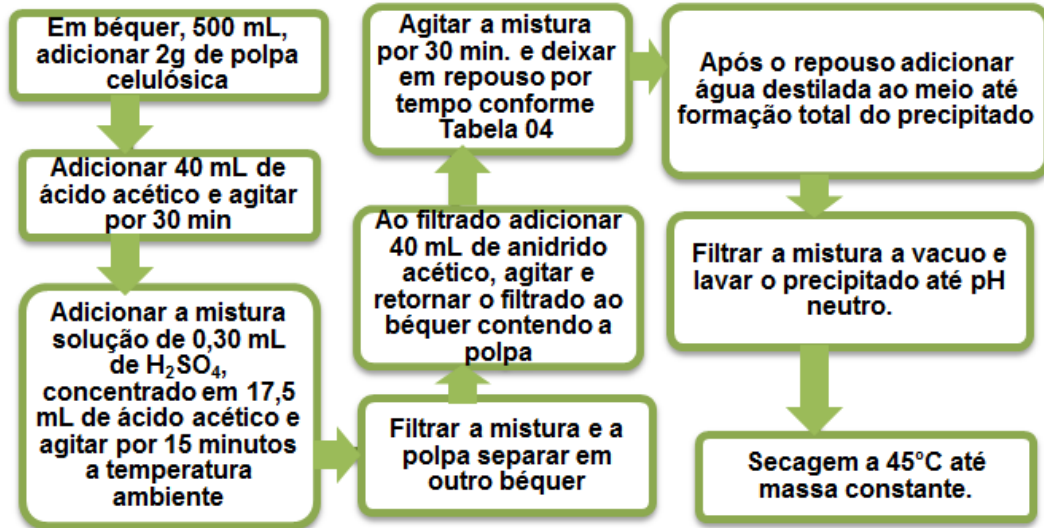
CBC=celulose isolada do BCA e CCA=celulose comercial Avicel

A acetilação da celulose isolada do BCA e celulose comercial Avicel foram realizadas segundo Meirelles, 2007 de acordo com o descrito a seguir: Em um béquer de 500 mL foi adicionado 2 g de celulose e adicionou-se 40 mL de ácido acético e agitou-se por 30 minutos à temperatura ambiente, em seguida adicionou-se 0,3 mL de solução de H₂SO₄ concentrado e 17,5 mL de ácido acético. A mistura foi mantida sob agitação por 15 minutos, à temperatura ambiente, e em seguida foi filtrada sob vácuo, com posterior acondicionamento da polpa.

Ao filtrado foi adicionado 40 mL de anidrido acético sob agitação para homogeneização e posterior adição à polpa obtida anteriormente. A mistura foi agitada por mais 30 minutos e deixada em repouso, em condições específicas de tempo e temperatura, conforme Tabela 04. Em seguida, adicionou-se água destilada ao meio, para precipitação total do acetato. A mistura foi filtrada sob vácuo, com água destilada, até a neutralização. O material foi seco em estufa a temperatura de

45 ° C até massa constante. Na Figura 21, observa-se o fluxograma para a síntese do acetato.

Figura 21 - Fluxograma da síntese do acetato de celulose



4.3.3 Ganho de massa (GM)

A celulose isolada do BCA e a celulose comercial Avicel foram pesadas antes e após a reação de conversão química e ganho de massa, (GM), calculado de acordo com a Equação 12, (Bessadok, 2008).

$$\text{Equação 12}$$

$$\text{GM (\%)} = \left(\frac{m_{\text{material tratado}} - m_{\text{material não tratado}}}{m_{\text{material não tratado}}} \right) \times 100$$

4.3.4 Teste de hidrofobicidade

As porcentagens de hidrofobicidade das celulosas comercial Avicel e isolada do BCA e do acetato de celulose, obtidas nos ensaios foram determinadas de acordo com Ribeiro *et al*, 2003. Neste ensaio, 0,5 g de amostra foi colocada em um funil de separação com 10 mL de água, em seguida, 10 mL de hexano foram adicionados e o funil agitado por 3 minutos. Após a agitação, a mistura foi deixada em repouso por 5 minutos para separação das fases. A fase aquosa foi retirada e o material transferido para fase orgânica foi determinado por filtração, secagem e pesagem, respectivamente. As estimativas do grau de hidrofobicidade foram

calculadas a partir da proporção de material transferido à fase orgânica de acordo com a Equação 13 (Meireles, 2010).

$$\text{Equação 13}$$

$$H (\%) = \left(\frac{\text{massa}_{\text{final}}}{\text{massa}_{\text{inicial}}} \right) \times 100$$

4.3.5 Teste de solubilidade

O teste de solubilidade do acetato de celulose foi realizado com os solventes orgânicos, acetona e diclorometano. O teste constituiu na imersão de 0,1g de acetato de celulose e agitação com bastão de vidro por 15 minutos em béqueres contendo 10 mL dos respectivos solventes.

4.3.6 Determinação do grau de substituição do acetato por via química

A determinação do grau de substituição foi realizada em todas as amostras acetiladas. O grau de substituição (GS) é o valor médio de grupos acetil (-COCH₃) que substituem as hidroxilas em cada unidade de β-D-glicopirranose. O DS das amostras acetiladas foi determinado através de uma reação de saponificação (ASTM D 871-96). A percentagem de grupos acetila que foram substituídos na cadeia celulósica foi calculado segundo (Meirelles, 2007), a partir da Equação 14.

$$\text{Equação 14}$$

$$GA (\%) = \frac{[(V_{bi} + V_{bt})\mu_b - (V_a \cdot \mu_a)]M}{m_{ac}} \times 100$$

Onde:

GA = percentagem de grupos acetila (%)

V_{bi} = volume de hidróxido de sódio adicionado (L)

V_{bt} = Volume de hidróxido de sódio obtido na titulação (L)

μ_b = molaridade do hidróxido de sódio (mol.L⁻¹)

V_a = volume de ácido clorídrico adicionado (L)

μ_a = molaridade do ácido clorídrico (mol.L⁻¹)

M = massa molar dos grupos acetila (43 g.mol.L⁻¹)

m_{ac} = massa de acetato utilizada (g)

A determinação do grau de substituição (GS) por via química baseia-se na determinação da porcentagem (% m/m) de grupos acetila (GA) que foram substituídos na cadeia celulósica. Portanto, o GS é determinado a partir do valor de GA pela Equação 15 (Appaw, 2007).

$$\text{Equação 15}$$
$$\text{GS} = \frac{3.86 \times \text{GA} (\%)}{102.40 - \text{GA} (\%)}$$

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SÓLIDO

4.4.1 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A caracterização do material sólido ocorreu por espectroscopia na região do infravermelho, FTIR, antes e após a polpação soda/antraquinona, para o monitoramento das alterações estruturais. O equipamento utilizado foi um Spectrum 65 FT-IR Spectrometer Perkin Elmer com um Universal ATR sampling Acessory da Perkin Elmer acoplado. Foram realizadas 12 varreduras para cada amostra na faixa de análise de 650 a 4000 cm^{-1} . As análises foram realizadas na UFRN, no Laboratório de Espectroscopia Eletrônica, Compostos de Coordenação e de Materiais Inorgânicos.

Posteriormente, foram realizadas análises nas amostras dos acetatos de celulose obtidos da conversão química da celulose isolada e da celulose comercial Avicel.

Os espectros de absorção das amostras foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras de ABC e ACC foram diluídas em KBr numa concentração de aproximadamente 2 % em peso. O material obtido foi homogeneizado e prensado hidráulicamente com seis toneladas e as pastilhas obtidas encaminhadas a espectrômetro Perkin Elmer, onde foram obtidos os espectros. As análises foram realizadas no equipamento do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos – NUPPRAR – UFRN.

4.4.2 Análises Termogravimétricas (TG, DTG e DSC)

A termogravimetria (TG), a termogravimetria derivada (DTG) e a calorimetria diferencial exploratória (DSC) das amostras do material sólido pré-tratado e após a polpação soda/antraquinona foram obtidas em um equipamento SDTQ 600 da TA Instruments com análises simultâneas (TG/DTA/DSC) em cadinho de alumina de 90 μL e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de ar com fluxo de 100 mL/min com aquecimento de 25 a 600°C . A massa das alíquotas analisadas foi de aproximadamente 5 mg. As análises foram realizadas no Laboratório Central Analítica do Instituto de Química da UFRN.

Posteriormente, foram realizadas análises nas amostras de acetato de celulose obtidos da conversão química da celulose isolada do BCA e da celulose comercial avicel em um equipamento Shimadzu TGA – 60H, em cadinho de alumina e taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$. em atmosfera de nitrogênio (N_2), com vazão de 60 mL/min. com aquecimento de 25 a 600°C . As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCAT) do Centro de Tecnologia (CTEC) da UFAL - AL.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As análises foram realizadas nas amostras das fibras do BCA após pré-tratamento, na polpa celulósica, na celulose branqueada e no acetato de celulose obtido da conversão química da celulose do bagaço de cana. Para observar a morfologia dos materiais, as amostras foram fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante duplas face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro e analisados utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550. Equipamento do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos – NUPPRAR – UFRN.

4.4.4 Difração de raios X (DRX)

Com o propósito de avaliar a mudança de cristalinidade dos materiais lignocelulósicos após as etapas de pré-tratamento, polpação e conversão química, amostras do BCA pré-tratada, da celulose isolada do BCA e do acetato de celulose

obtido da conversão química da celulose do bagaço de cana foram preparadas para a análise de difratometria de raios - X. Os ensaios de difração de raios X foram realizados em um equipamento da Shimadzu XRD-6000, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) obtida por 30 kV em corrente de filamento de 30 Ma e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 1 a 60° com velocidade de 2° min^{-1} com passo de $0,02^\circ$. Equipamento do Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos – NUPPRAR – UFRN.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DA CANA DE AÇÚCAR - BCA

A realização de sucessivas lavagens e extração em água quente do BCA promove a remoção de impurezas como terra, fuligem e do excesso de sacarose, proveniente do caldo de cana, que ocasionalmente interfere no tratamento e polpação do BCA e, conseqüentemente, nas determinações e pureza dos produtos obtidos. A etapa de trituração foi fundamental uma vez que reduz o grau de polimerização da fibra celulósica e, conseqüentemente, aumenta a superfície de contato para a ação dos reagentes e conversão no processo de polpação para a obtenção da celulose do acetato de celulose. Nesse trabalho, a granulometria escolhida para utilização foi de 50 mesh por proporcionar superfície de contato condizente para manuseio enquanto a granulometria de 80 mesh por ser muito fina dificultava o seu manuseio.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR (BCA)

Nesta etapa estão discutidos os resultados dos testes obtidos para a avaliação Composicional do bagaço da cana, tais como, teor de umidade, teor de cinzas, teor de extrativos, teor de celulose, lignina e hemicelulose, pela análise de FDN e FDA.

5.2.1 Teor de umidade

Para a caracterização do BCA, determinou-se o conteúdo de umidade conforme o item 4.2.2.1 Os valores de umidade obtidos para o BCA neste trabalho e os da literatura, são mostrados na Tabela 05.

Tabela 5 - Teores de umidade das amostras de BCA e desse trabalho

Teor de umidade (%) – BCA	Referências
9,96% ± 0,13	Neste trabalho
5,58% ± 0,20	Garcia, 2009
7,87% ± 0,25	Ayala, 2012

É possível verificar que o teor de umidade da amostra de BCA utilizada nesse trabalho apresentou valor acima do encontrado na literatura para a mesma matriz. Esse parâmetro é, normalmente, inerente ao material, e pode ser relacionado com fatores climáticos, coleta e composição geral do material, podendo afetar o rendimento final das frações obtidas após tratamento do BCA.

5.2.2 Determinação do teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado a partir dos resíduos resultantes da queima completa do BCA, conforme metodologia descrita no item 4.2.2.2, (Ayala, 2012). O teor de cinzas fornece informações da quantidade de substâncias inorgânicas presentes no BCA e são constituídas basicamente por sulfatos, carbonatos, silicatos, cálcio, potássio, magnésio e manganês. Os valores de teor de cinzas obtidos e os encontrados na literatura são mostrados na Tabela 06.

Tabela 6 - Teores de cinzas da literatura e desse trabalho do BCA

Teor de Cinzas (%) – Bagaço de cana de açúcar	Referências
0,93	Marabezi, 2009
2,60	ICIDCA, 1990
3,40	Nassar <i>et al</i> , 1996
1,90	Lin <i>et al</i> , 2002
2,70	Suarez <i>et al</i> , 2000
2,60	Baudel <i>et al</i> , 2005
0,90	Neste trabalho

Os valores encontrados neste trabalho de pesquisa, apresentam variações, quando comparados com dados da literatura, conforme mostrado na Tabela 06, porém esta é apenas ilustrativa, uma vez que esse parâmetro varia de acordo com as características da cana utilizada, tipo de solo e da localização geográfica dos locais de cultivo. Porém, o fato do BCA neste trabalho apresentar um baixo teor de cinzas, é uma vantagem à medida que influencia pouco na composição do bagaço, em termos de frações lignocelulósicos que poderão ser aproveitadas, (Pandey *et al.*, 2000).

5.2.3 Teor de extrativos

A extração com o solvente orgânico etanol tem por finalidade a remoção de substâncias de baixa polaridade. Foi possível a remoção de compostos orgânicos, comumente chamados de extrativos, dentre os quais se incluem terpenos, flavonoides, ceras, ácidos graxos e outros aromáticos presentes na amostra. Enquanto que, a extração com água permitiu a remoção de compostos inorgânicos solúveis em água, como a fração de sacarose residual e polissacarídeos de baixa massa molar, não removido no processo de moagem e extração da cana-de-açúcar. Na Tabela 07 estão apresentados os resultados de teor de extrativos do BCA deste trabalho e da literatura especializada.

Tabela 7 - Dados de teores de extrativos obtidos para o BCA

Extrativos (%)	Referências
6,95	Neste trabalho
4,60	Arruda, 2011
6,10	Esteves, 2011
3,47	Fonseca, 2011
3,25	Fuentes, 2009
7,67	Ayala, 2012 ⁽¹⁾
6,20	Oliveira, 2010 ⁽¹⁾

(1) Composição da palha de cana de açúcar.

Os dados obtidos experimentalmente, neste trabalho, para o BCA de, (6,95 ± 0,70,) %, encontram-se dentro da faixa de valores descritos na literatura, de 3,0 % a 8,0 % como apresentado na Tabela 07, apresentada. O valor encontrado é satisfatório, uma vez que indica a eficiência da lavagem e tratamento inicial do bagaço.

5.2.4 Análise de fibra por metodologia FDN e FDA e Método de Klason - Determinação do teor de lignina, celulose e hemicelulose

A análise através da extração FDN e FDA, juntamente com o método de Klason, tem papel fundamental na avaliação composicional das frações

lignocelulósicos para a determinação dos teores de lignina, hemicelulose e celulose do BCA. A determinação da amostra seca ao ar (ASA) e da amostra seca em estufa (ASE), foram obtidos para subsidiar os métodos indicados. Com os resultados obtidos através da diferença da extração FDN e FDA e seus respectivos percentuais, será dado o percentual de hemicelulose. O teor de celulose será dado a partir da diferença obtida através do percentual FDA e o percentual de lignina obtido pelo método de Klason. Os resultados percentuais das frações lignocelulósicos estão apresentados nas Tabelas 08 - 11, individualmente, e em conjunto, na Tabela 12, onde foram comparados com dados da literatura.

5.2.4 (a) Teores de ASA e ASE

Os resultados da amostra seca ao ar (ASA) e da amostra seca em estufa (ASE) do BCA estão mostrados na Tabela 08.

Tabela 8 - Teor de ASA, ASE e MST do BCA

Amostra	ASA %	ASE %	MST %
BCA 1	92,28	95,06	87,72
BCA 2	92,74	94,15	87,31
BCA 3	92,44	94,07	86,95
Média	92,48 ± 0,23*	94,43 ± 0,54*	87,32 ± 0,38*

* Desvio padrão

O resultado da massa seca total (MST) foi de 87,32 ± 0,38% que corresponde a 0,8732 g. Os teores de ASA e ASE são de suma importância para a quantificação da MST (matéria seca total) utilizada no cálculo do teor de lignina de Klason (Equação 09), uma vez este parâmetro nos permite quantificar o teor de lignina real, abatendo-se a contribuição de umidade presente na amostra de BCA, utilizada neste trabalho.

5.2.4 (b). Fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA)

Os resultados de FDN e, FDA obtidos no analisador de fibras estão apresentados na Tabela 09, assim como os teores de hemicelulose do BCA, que são calculados pela diferença entre esses dois parâmetros, Equação 08.

Equação 16

$$\% \text{ Hemicelulose} = \% \text{ FDN} - \% \text{ FDA}$$

Tabela 9 - Percentuais de FDN, FDA e hemicelulose

Amostra	FDN %	FDA %	Hemicelulose %
BCA 1	89,92	70,81	19,11
BCA 2	91,96	73,79	18,17
BCA 3	94,58	67,70	26,88
Média	92,15 ± 3,04*	70,77 ± 2,33*	21,38 ± 4,78*

* Desvio padrão

Com os valores dos parâmetros FDN e FDA do BCA utilizado, foi possível calcular o teor de hemicelulose, partindo-se da diferença entre eles, de acordo com a Equação 8. A determinação é obtida a partir da diferença de solubilidade existente entre os componentes do BCA, frente a utilização de dois solventes (neutro e ácido). O detergente neutro fornecerá a fibra em detergente neutro (FDN) constituída de celulose, hemicelulose e lignina, e o conteúdo hemicelulose é solubilizado pelo detergente ácido (FDA).

5.2.4 (c) Determinação do teor de lignina (método Klason) e Celulose

O resultado obtido para o teor de lignina do BCA, pelo método de Klason, está mostrado na Tabela 10, assim como o teor de celulose que é dado pela diferença entre os teores de FDA e lignina, Equação 10.

Equação 17

$$\% \text{ Celulose} = \% \text{ FDA} - \% \text{ Lignina}$$

Tabela 10 - Percentuais de FDA, lignina e celulose

Amostra	FDA %	Lignina %	Celulose %
BCA 1	70,81	28,06	42,75
BCA 2	73,79	29,45	44,34
BCA 3	67,70	26,26	41,44
Média	70,77 ± 2,33*	27,92 ± 1,59*	42,85 ± 1,44*

* Desvio padrão

O tratamento com solução de FDA conferiu a amostra de BCA a composição de celulose acrescida de lignina (removendo-se a hemicelulose), e para posterior separação destas, utiliza-se tratamento ácido severo que remove (solubiliza) a lignina e fornece como produto final celulose, como demonstra a Equação 10.

5.3 OBTENÇÃO DE POLPAS CELULÓSICAS – POLPAÇÃO SODA/ANTRAQUINONA

5.3.1 Análises gravimétricas após polpação e branqueamento - Rendimento da celulose branqueada

Os ensaios foram realizados em duplicata e os resultados apresentados referem-se à média de dois valores obtidos na polpação soda/antraquinona da fração BCA 50 mesh realizados após a etapa de branqueamento e expressos na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados do rendimento da celulose branqueada

Rendimento da polpa branqueada (%) – Bagaço de cana de açúcar (BCA)			
Ensaio	Rendimento polpa branqueada (%)	Tempo residência (min.)	Temperatura ° C
1	49,83	30	160
2	45,55	30	160
Média	47,69 ± 3,02*		
3	40,70	60	160
4	41,51	60	160
Média	41,10 ± 0,57*		
5	41,02	90	160
6	41,37	90	160
Média	41,19 ± 0,24*		

* Desvio padrão

Observa-se que o valor médio de rendimento do processo para a polpa branqueada nos ensaios 1 e 2, com tempo de residência 30 minutos, é o mais elevado 47,69%, o que indica que provavelmente o tempo de reação, proporcionou baixa eficiência do processo de extração da lignina, fato também observado na cor marrom típica do BCA, resultando uma polpa celulósica em que a etapa de branqueamento não foi suficiente para remover a lignina residual.

Os experimentos 3 e 4 com tempo de residência 60 minutos e um rendimento médio de 41,10% é o mais baixo indicando eficiência do processo de extração da lignina, em que a etapa do branqueamento removeu a lignina residual resultando uma polpa com alto teor de celulose. enquanto que, os ensaios 5 e 6 com tempo de residência de 90 minutos e rendimento médio de 41,19% apresentou resultado próximo aos ensaios 3 e 4, 41,10%.

Os experimentos 5 e 6 com tempo de residência de 90 minutos e rendimento médio de 41,19% apresentou o melhor resultado, porém muito próximo aos ensaios 3 e 4, 41,10%.

Portanto, os resultados apontam que as condições otimizadas da polpação é a dos ensaios 3 e 4 com rendimento médio de 41,10 em virtude do menor tempo de residência de 60 minutos e temperatura de 160°C demandar menor quantidade de energia gasta e conseqüentemente menor custo do processo em relação aos experimentos 5 e 6 que apesar de apontar resultado um pouco superior de 41,19% com tempo de residência de 90 minutos e mesma temperatura demandará maior gasto de energia e maior custo do processo.

A partir da análise dos resultados na determinação do FDN e FDA e posterior determinação dos teores das frações hemicelulose, lignina e celulose, observou-se que os valores percentuais encontrados estão de acordo com os dados da literatura apresentados na Tabela 12. A celulose com percentual de 42,85% indicou resultado próximo ao da celulose obtida da polpação soda/antraquinona com percentual de 41,10% apresentado no item 5.3, Tabela 11.

Tabela 12 - Percentual das frações constituintes do BCA da literatura

Cinzas (%)	Extrativos (%)	Lignina (%)	Hemi-celulose (%)	Celulose (%)	Outros (%)	Fonte
0,90	6,95	27,92	21,38	42,85	-	Nesta pesquisa
2,90	4,60	20,80	28,60	43,10	-	Arruda, 2011
4,90	6,10	21,00	25,90	37,70	4,40	Esteves, 2011
5,10	-	21,70	29,40	38,80	5,00	Carvalho, 2011
2,82	3,47	20,76	32,70	39,40	0,85	Fonseca, 2011
1,55	3,25	25,09	23,65	37,35	9,11	Fuentes, 2009
-	-	10,44	26,75	54,55	8,26	Pietrobron, 2008
9,60	7,67	24,09	23,61	34,43	0,60	Ayala, 2012 ⁽¹⁾
2,40	6,20	22,50	28,60%	39,80	0,50	Oliveira, 2010 ⁽¹⁾

(1) Composição da palha de cana de açúcar.

O teor de umidade apresentou valor acima do encontrado na literatura, porém considerado normal devido à variedade e composição do BCA, enquanto, o teor de cinzas apresentou percentual baixo o que contribui para um melhor aproveitamento das frações lignocelulósicos. O teor de extrativos está de acordo com os dados da literatura, onde os valores determinados reforça a eficiência no pré-tratamento do BCA inicial.

A análise de fibra FDN e FDA a partir da diferença percentual, resultou na determinação do teor de hemicelulose que comparativamente está na faixa de valores composicional da literatura. A determinação do teor de lignina (método de klason) a partir da fibra FDA apresentou resultado compatível com os valores encontrados na literatura e proporcionou a determinação do teor de celulose obtido pela diferença entre a fibra FDA e o teor de lignina que também apresentou percentual composicional compatível com os dados da literatura.

A partir da análise dos resultados apresentados através da análise de fibra FDN e FDA e método de Klason com teor de celulose de 42,85% (item 5.2.4(c) Tabela 10), comparou-se com o método de polpação soda antraquinona obtendo teor de celulose de 41,10% (item 5.3 Tabela 11) que correspondem a teores percentuais muito próximos o que demonstra a eficiência do método de polpação na remoção de lignina e obtenção de celulose com pureza adequada para utilização em processos industriais.

5.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE

Os dados obtidos nas etapas de síntese dos acetatos de celulose estão organizados, em sua maioria, em tabelas no Apêndice A. Os resultados são apresentados em tabelas de ganho de massa do acetato de celulose do bagaço da cana - ABC e do acetato de celulose comercial Avicel, associado à influência das variáveis tempo e temperatura no processo reacional. Os principais parâmetros utilizados para confirmação do tipo de acetato formado, tais como, hidrofobicidade, solubilidade e grau de substituição por via química foram discutidos.

5.4.1 Avaliação do ganho de massa após a acetilação (GM)

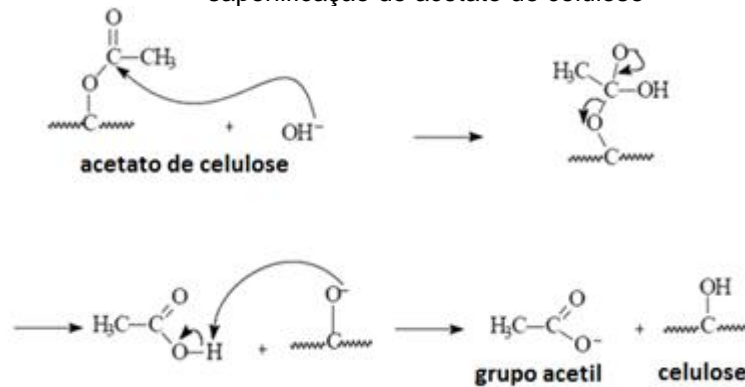
De acordo com a Tabela i, Apêndice A, os dados obtidos para o GM dos acetatos de celulose do bagaço da cana – ABC e do acetato de celulose comercial Avicel - ACC, apresentaram ganho de massa mais satisfatórios quando comparados nas condições de trabalho: temperatura de reação, 25 °C e 50 °C, e tempo reacional de 20 h e 24 h.

Os rendimentos apresentados ou %GM – Ganhos de massa do acetato, em relação às celuloses utilizadas CBC e CCA, foram bastante semelhantes nestas condições, Tabela i. Foi obtida uma média de 60% no ganho de massa em relação ao acetato de celulose obtido para ambas as celuloses. O que permite propor uma redução de custo no processo, uma vez que a celulose CBC é proveniente do BCA, um resíduo agroindustrial, enquanto a CCA é obtida a partir da madeira e é importada a um custo mais elevado.

5.4.2 Determinação do grau de substituição por via química (GS)

O grau de substituição (GS) é um importante parâmetro para indicar o valor médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas nas unidades glicosídicas que foi determinada por via química através de uma reação de saponificação. O mecanismo da reação está representado na Figura 23.

Figura 22 - Representação do mecanismo da reação de saponificação do acetato de celulose



Fonte: Carvalho, 2009.

De acordo com o valor de GS, pode-se indicar o tipo de acetilação indicado na literatura: segundo (Puleo *et al.*, 1989), GS acima de 2,5 são triacetatos, enquanto, (Heinze & Liebert, 2001) incluem diacetatos como tendo GS médio na faixa de 2,2 a 2,70 e triacetatos a partir do GS de 2,8.

Na Tabela 13, estão apresentados os resultados para a determinação do GS do acetato de celulose, oriundo do bagaço da cana, ABC, e do acetato de celulose oriundo da celulose comercial, ACC. As análises de determinação do GS foram realizadas em triplicata.

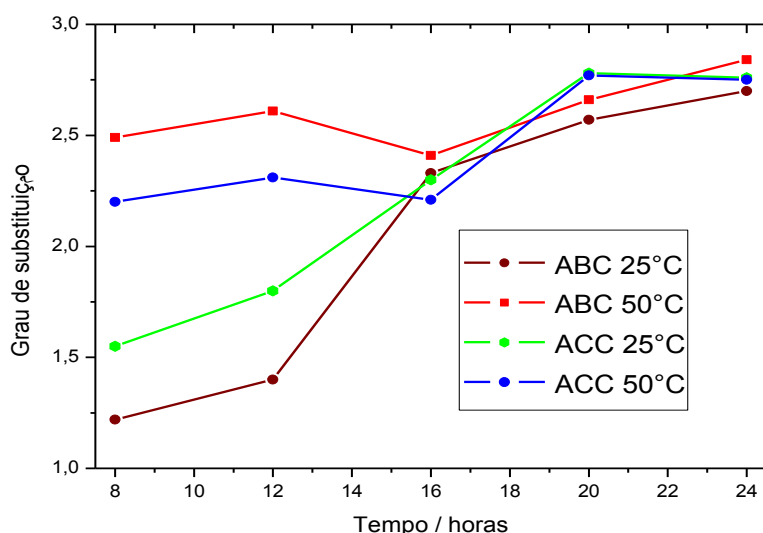
Tabela 13 – Valores médios obtidos experimentalmente na determinação do GS do acetato de celulose

*Amostras	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Grupos Acetila (%)	GS (%)
ABC	8	25	24,64	1,22 ± 0,03
ABC	12	25	27,71	1,40 ± 0,04
ABC	16	25	38,64	2,33 ± 0,03
ABC	20	25	40,92	2,57 ± 0,04
ABC	24	25	42,15	2,70 ± 0,03
ABC	8	50	40,21	2,49 ± 0,04

ABC	12	50	41,38	2,61 ± 0,03
ABC	16	50	39,47	2,41 ± 0,04
ABC	20	50	41,82	2,66 ± 0,04
ABC	24	50	42,99	2,84 ± 0,04
ACC	8	25	29,38	1,55 ± 0,03
ACC	12	25	32,60	1,80 ± 0,03
ACC	16	25	38,27	2,30 ± 0,03
ACC	20	25	42,89	2,78 ± 0,04
ACC	24	25	42,79	2,76 ± 0,04
ACC	8	50	37,18	2,20 ± 0,03
ACC	12	50	37,88	2,31 ± 0,03
ACC	16	50	37,34	2,21 ± 0,02
ACC	20	50	42,88	2,77 ± 0,03
ACC	24	50	42,68	2,75 ± 0,03

ABC = Acetato de celulose obtida da celulose do bagaço da cana; ACC = Acetato de celulose obtida da celulose comercial avicel; N = 3. *Amostras sintetizadas neste trabalho.

A figura 24 apresenta o gráfico com os resultados da determinação do GS do acetato de celulose, oriundo da celulose obtida do bagaço de cana (ABC) e do acetato de celulose oriundo da celulose comercial (ACC) de acordo com o tempo reacional.



O ABC obtido a temperatura de 25 °C apresentou um aumento do GS, de acordo com o tempo reacional, Tabela 13, com os valores de GS de 2,57 em 20h e 2,70 em 24h caracterizando-os como um diacetato de celulose. Amostras de ABC obtidas à temperatura de 50°C, nos tempos reacionais, 20h e 24 h, apresentaram

um significativo aumento do GS. Os melhores resultados apresentaram GS de 2,66 à 20h e 2,84 à 24h, caracterizando-os como prováveis diacetatos e triacetatos de celulose, respectivamente (Heinze & Liebert, 2001).

Os resultados obtidos para as amostras de ACC, foram usados neste trabalho para comparação. Nas mesmas condições de obtenção do ABC, os ACC também apresentaram um aumento do GS de acordo com o aumento do tempo reacional, com os melhores valores apresentando GS de 2,78 à 20h e 2,76 à 24h, caracterizando-os como provável triacetato de celulose, enquanto que, nas amostras de ACC a temperatura de 50°C os melhores valores apresentados do GS foi de 2,77 à 20h e 2,75 à 24h, também triacetatos de celulose, resultados bem próximos dos apresentados nas amostras acetiladas à temperatura de 25° C, o que demonstra que o aumento da temperatura não se mostrou eficiente quanto ao aumento do GS neste ensaio.

Na literatura especializada, verifica-se que Rodrigues Filho et al., 2008, produziu o acetato de celulose através da reciclagem química de jornal e obteve acetatos em 48 h, um diacetato, e com 24 h um triacetato, à temperatura ambiente, com GS $1,98 \pm 0,02$ e $2,79 \pm 0,02$ respectivamente, enquanto, (Carvalho, 2009) produziu acetato de celulose do BCA em 24 h, a temperatura ambiente, obtendo GS de 2,69 (calculado utilizando a Equação 14, do trabalho atual, e (Candido, 2011) produziu acetato de celulose do BCA e da palha de cana obtendo GS entre $2,54 \pm 0,10$ e $2,72 \pm 0,19$.

O GS é um parâmetro importante que determina a solubilidade em diferentes solventes, possibilitando a escolha do melhor solvente a ser utilizado. Diacetato e triacetato de celulose tornam-se mais hidrofóbico, característica que faz com que seja muito utilizado nas indústrias têxteis como impermeabilizante, para produção de absorventes de óleo, para fabricação de compósitos (Brum *et al.*, 2012), processos de separação por membranas, matrizes para liberação controlada de fármacos e adsorção de metais (Cerqueira et al., 2010; Puls et al., 2011; Mohanty et al., 2000).

Portanto, o ABC 24 h à temperatura de 50°C e GS de 2,84 (triacetato de celulose) apresentou o melhor resultado entre todas as amostras submetidas à acetilação, indicando que o aumento da temperatura proporcionou maior eficiência da reação de acetilação.

5.4.3 Teste de solubilidade

A determinação da solubilidade do acetato de celulose foi realizada conforme o item 4.3.5, a temperatura ambiente, e os resultados estão mostrados na Tabela ii do Apêndice A. Verifica-se que todas as amostras de acetato de celulose obtidas da celulose do BCA, e da celulose comercial avicel, nas condições reacionais de tempo de 20 h e 24h e temperatura de 25 ° C e 50 °C apresentaram 100% de solubilidade no solvente orgânico diclorometano, que é pouco polar, indicando a baixa polaridade dos acetatos obtidos nestas condições. As amostras utilizadas no tempo de 12h e 16h apresentaram elevada solubilidade em acetona, contudo foram observados fragmentos que não foram solubilizados no meio, nas condições do ensaio.

Pode-se propor que as amostras solúveis em diclorometano são aquelas que apresentam elevado grau de acetilação, podendo considerá-las como acetatos de celulose, triacetiladas, pois são as de menor polaridade, obtidas a partir da substituição dos grupos OH da celulose por grupos acetila. Enquanto que, as mais solúveis em acetona, que é bastante polar, não devem apresentar grau de substituição máxima, podendo ser diacetiladas.

Os resultados estão de acordo com a literatura onde os acetatos com GS entre 2,60 e 2,84 denominados de triacetato de celulose são solúveis em diclorometano, enquanto que, os acetatos com GS entre 2,2 e 2,50 denominados de diacetato de celulose são solúveis em acetona (Heinze & Liebert, 2001).

5.4.4 Teste de Hidrofobicidade x Hidrofilicidade

A hidrofilicidade dos materiais lignocelulósicos está relacionada à presença dos grupos hidroxilas da celulose, lignina e hemicelulose. Esses grupos conferem aos materiais características hidrofílicas. A reação de acetilação da celulose através da esterificação promove a substituição dos grupos hidroxilas por grupos acetila possibilitando a formação de grupos menos polares com características hidrofóbicas. É essa característica que torna o acetato de celulose muito utilizado nas indústrias têxteis, absorção de óleos, fabricação de compósitos etc. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela iii do Apêndice A.

A celulose isolada do CBC e a celulose comercial Avicel (CCA) apresentaram 0% de hidrofobicidade, onde após o término do teste 100% da massa utilizada

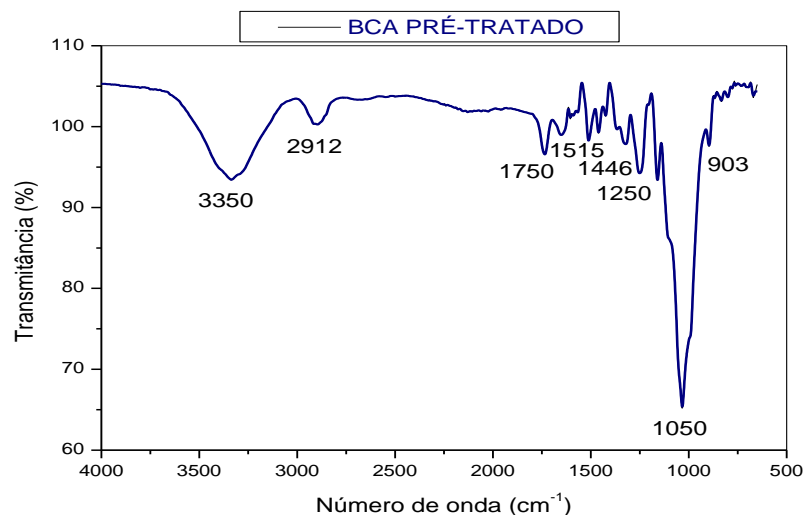
encontrava-se na fase aquosa. Pode-se observar que todos os materiais acetilados aumentaram o percentual de hidrofobicidade à medida que aumenta o grau de substituição com maior percentual de 97,35% para o ABC 24h a temperatura de 50°C e o menor percentual de 73,12% para o ACC 16h a temperatura de 50°C. Esses resultados confirmam que a inserção dos grupos acetila tornou os materiais mais hidrofóbicos.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE E ACETATO DE CELULOSE

5.5.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

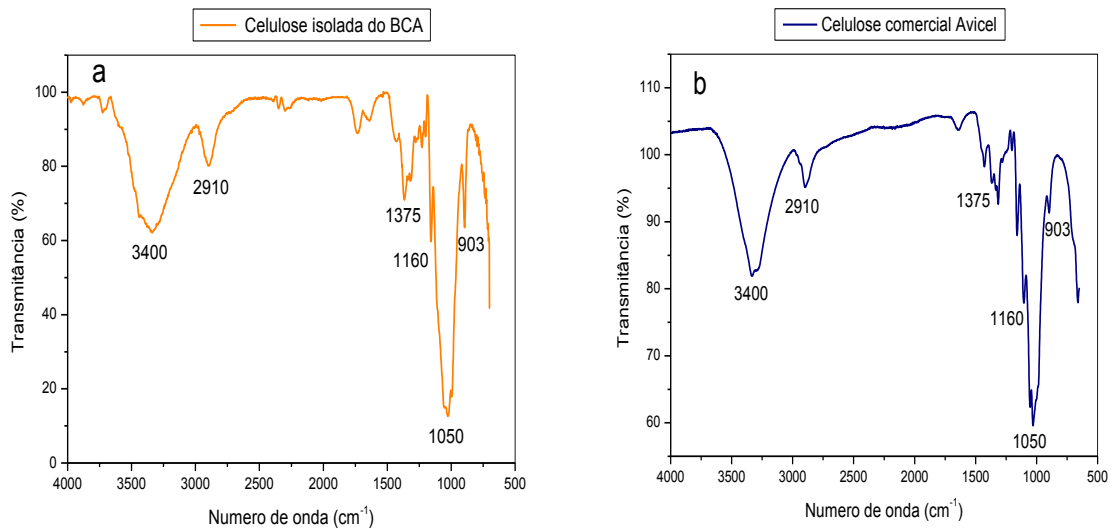
Os resultados mostrados anteriormente (ganho de massa após a acetilação) é um indicativo da ocorrência de conversão química, contudo, é por meio da FTIR que é possível verificar a ocorrência da substituição dos grupos hidroxílicos pelos grupos acetila na cadeia da celulose (Kennedy *et al*,1993). Com o intuito de verificar a conversão da celulose isolada do BCA e celulose comercial avicel em acetato de celulose foi realizada uma análise qualitativa por FTIR dos materiais acetilados com variação do tempo e temperatura reacional. A Tabela iv, apêndice B mostra as principais bandas de absorção na região do infravermelho no material analisado. A Figura 23 apresenta o espectro do BCA pré-tratado com as principais bandas de absorção.

Figura 23 - Espectro de FTIR para o BCA pré-tratado



O espectro de absorção do FTIR da Figura 24 mostra as principais bandas características atribuídas à presença de lignina, hemicelulose e celulose típico do BCA o que pode ser observado no Apêndice B, Tabela iv.

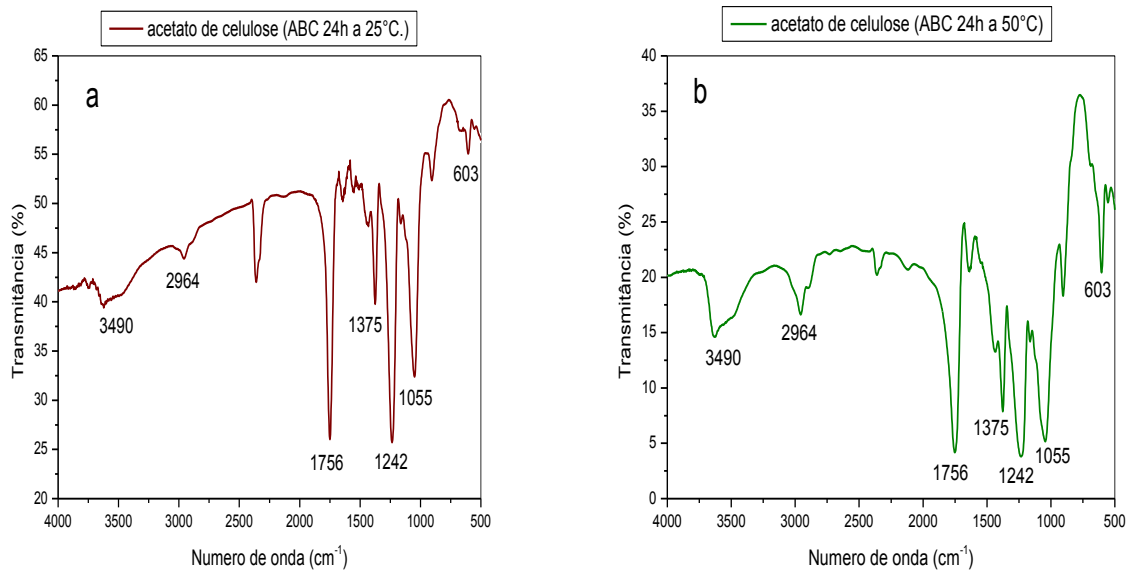
Figura 24 - (a) espectros FTIR da celulose do BCA e (b) espectros de FTIR da celulose comercial Avicel



Observa-se através da análise comparativa do espectro da Figura 24 (a) e (b) a existência de bandas de grupos hidroxílicos (estiramento O-H celulósico) em 3400 cm^{-1} , estiramento C-H em 2910 cm^{-1} , deformação C-H em 1375 cm^{-1} , C-O de álcoois primários em 1160 cm^{-1} , C-O-C, que representa a vibração do anel de piranose em 1050 cm^{-1} e ligações β -glicosídicas entre unidades de glicana em 903 cm^{-1} , características de celulose. Pode-se observar ainda uma semelhança visível entre os espectros da celulose isolada do BCA e celulose comercial avicel evidenciando qualitativamente que a polpação soda/antraquinona foi eficiente na extração da hemicelulose e lignina.

Na Figura 25 (a) está apresentado o espectro do acetato de celulose ABC com tempo de reação 24h e temperatura de 25°C e na Figura 25 (b) espectro FTIR do ABC com tempo de reação de 24h a temperatura de 50°C . O acetato ABC da Figura 25 (b) apresentou o melhor resultado quanto ao grau de substituição que é o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica.

Figura 25 - (a) espectro FTIR do ABC à 24h a temperatura de 25°C e (b) espectro FTIR do ABC à 24h a temperatura de 50°C



ABC: acetato de celulose obtido da celulose do bagaço de cana.

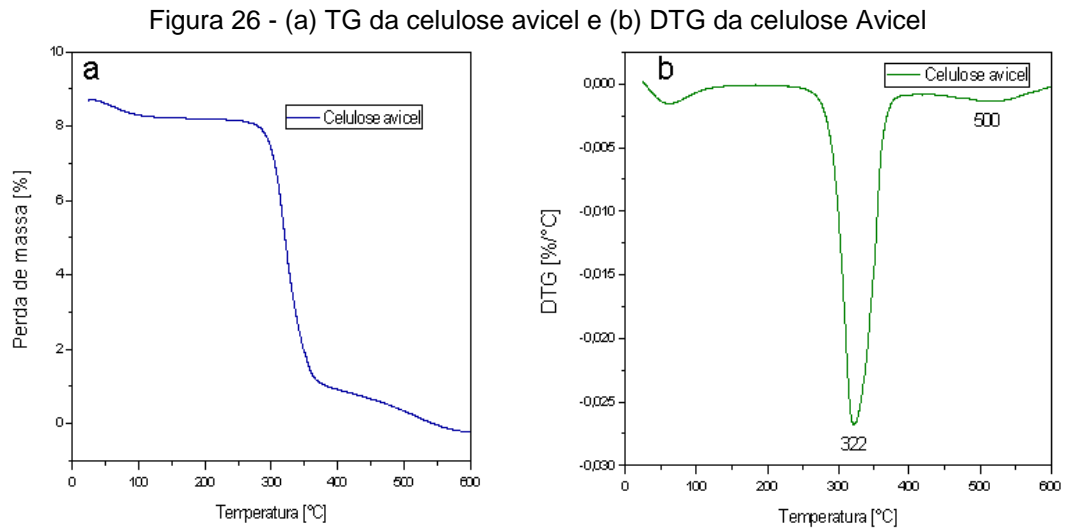
Comparando os espectros do acetato de celulose das Figuras 25 (a) e (b) observa-se perfil semelhante entre as bandas da celulose acetilada através do aparecimento da banda intensa em 1756 cm^{-1} característico da formação do acetato de celulose relativo ao estiramento de grupos carbonila C=O (Chauchan, 2001). Cerqueira, 2009 produzindo acetato de celulose a partir de BCA observou o aparecimento da mesma banda de carbonila em 1750 cm^{-1} .

É possível verificar também a diminuição da banda 3490 cm^{-1} devido à substituição dos grupos hidroxílicos pelos grupos acetila na cadeia carbônica. (Kennedy *et al*, 1993). Outras evidências da acetilação são as bandas de grupos ésteres que aparecem em 1375 cm^{-1} referentes as ligações C-H do grupo CH_3 do grupo acetila e banda em 1242 cm^{-1} , estiramento C-O do grupo acetila $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ (Brum, 2012).

No Apêndice B, encontra-se as Tabelas iv e v referente as principais bandas de absorção no BCA, celulose e acetato de celulose e as principais bandas de absorção do material analisado, além das Figuras i, ii, e iii, com espectros FTIR dos acetatos com variação das condições de reação.

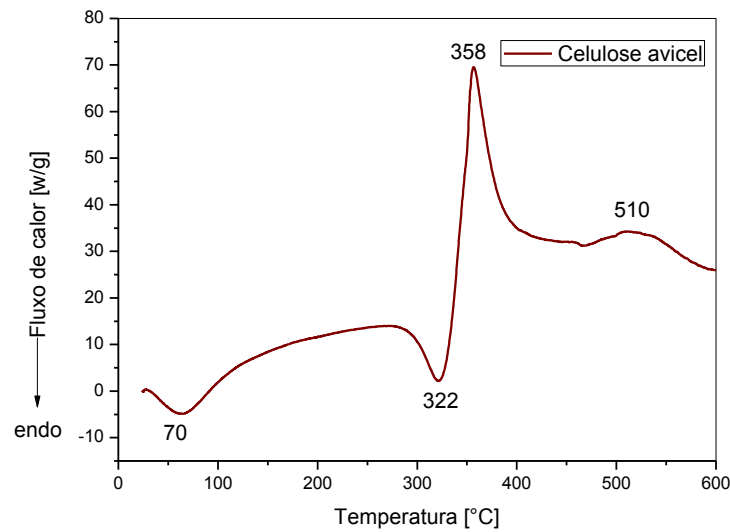
5.5.2 curvas termogravimétricas TG / DTG / DSC

A Figura 26 (a) e (b) apresenta as curvas de perda de massa TG e a sua derivada primeira DTG para a celulose comercial Avicel.



Nas curvas TG e DTG da Figura 26 evidenciam a presença de três estágios de perda de massa. No primeiro estágio com perda de massa de 6,95% relativas à evaporação gradual da água da celulose Avicel com temperaturas inferiores a 100°C. No segundo estágio, na faixa entre 267 a 380°C, com temperatura máxima em 322°, pode ser relacionado à decomposição de matéria orgânica com geração de material carbonizado, com perda de massa de 81,4%, que é finalmente queimado no terceiro estágio com perda de massa de 11,65%, na faixa entre 380 a 530°C com temperatura máxima de 500°C. A Figura 27 apresenta a curva DSC da celulose comercial Avicel.

Figura 27 - Curva DSC da celulose Avicel



A curva DSC da celulose Avicel da Figura 27 apresenta quatro estágios de decomposição térmica da celulose Avicel. O primeiro estágio apresenta uma endoterma com pico em 70°C atribuído à saída de água de dessorção da estrutura da celulose Avicel. Esse evento pode ser atribuído à interação da água com a matriz polimérica. O segundo estágio apresenta um pico endotérmico na faixa entre 270 a 340°C com temperatura máxima em 322°C, relacionado provavelmente ao aquecimento da celulose sem quebra de ligações. O terceiro estágio um forte pico exotérmico na faixa entre 340 a 450°C com temperatura máxima em 358°C, relacionada à quebra das macromoléculas de celulose e o quarto estágio outro pico exotérmico na faixa entre 450 a 560°C com temperatura máxima em 510°C, relativo a formação de substâncias termicamente estáveis.

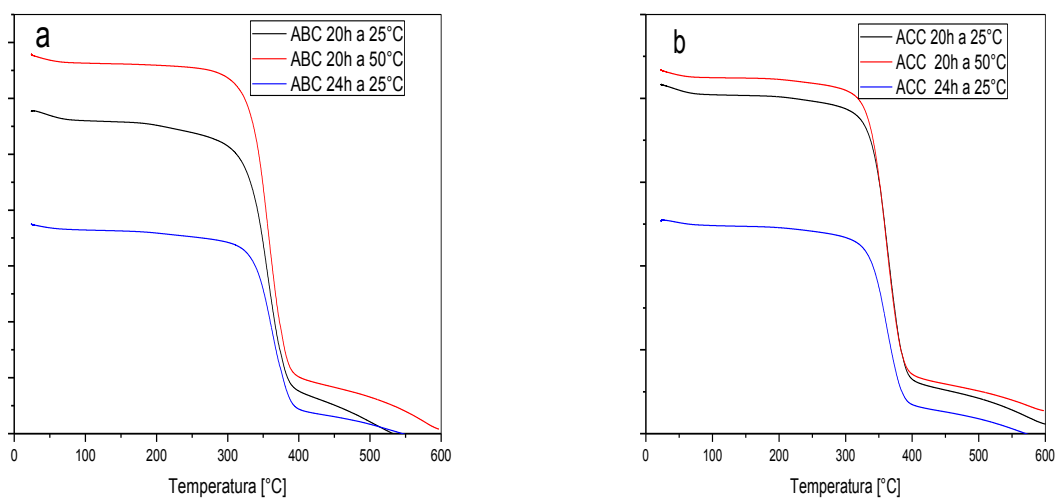
Estudando o mecanismo de decomposição da celulose (Kilzer & Broido, 1965), propuseram as seguintes reações:

- 1- Desidratação da celulose a anidrocélulose na faixa de temperatura entre 200 e 280°C.
- 2- Despolimerizações de celulose em competição com a desidratação entre 280 e 340°C, resultando na formação de voláteis, sendo classificados como alcatrões e consistem de levoglucosano (1,6 – anidro- β -D-glucopiranosose). Esta reação é endotérmica e está relacionada com o calor latente requerido para vaporizar os produtos de alcatrão.

3- Decomposições da anidrocelulose em gases e formação de resíduos de carvão via reação exotérmica que se torna predominante a partir de 320°C.

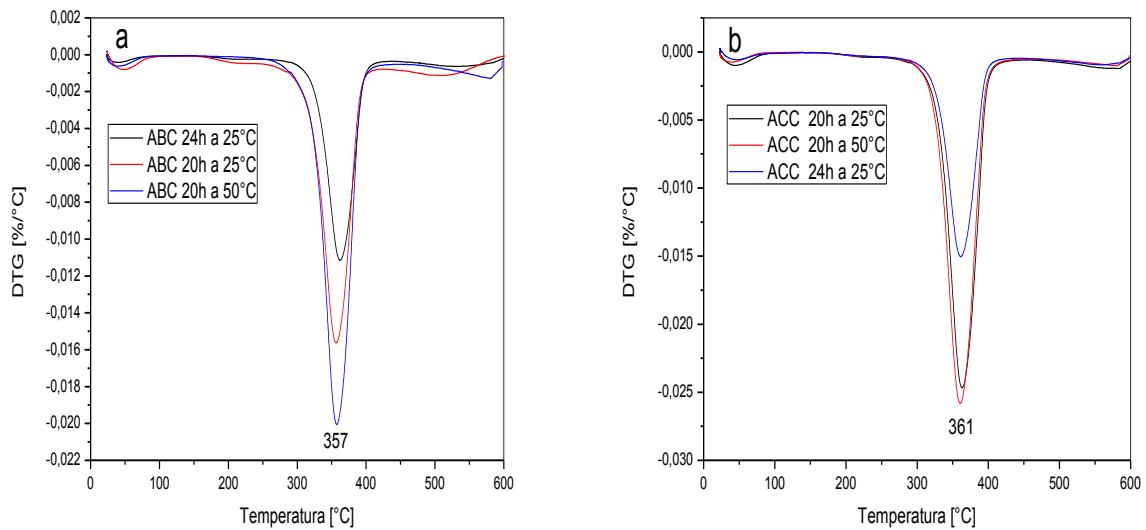
As Figuras 28 (a) e (b) como 29(a) e (b) apresentam as curvas de perda de massa TG e a sua derivada primeira DTG para o acetato de celulose produzido da celulose ABC e da celulose comercial Avicel ACC.

Figura 28 - (a) curvas DTG do acetato de celulose ABC e (b) curvas DTG do acetato de celulose comercial Avicel



ABC: acetato de celulose do bagaço de cana.
ACC: acetato de celulose comercial Avicel.

Figura 29 - (a) curvas DTG do acetato da celulose ABC e (b) curvas DTG do acetato de celulose comercial Avicel ACC



ABC: acetato de celulose do bagaço de cana.
ACC: acetato de celulose comercial Avicel.

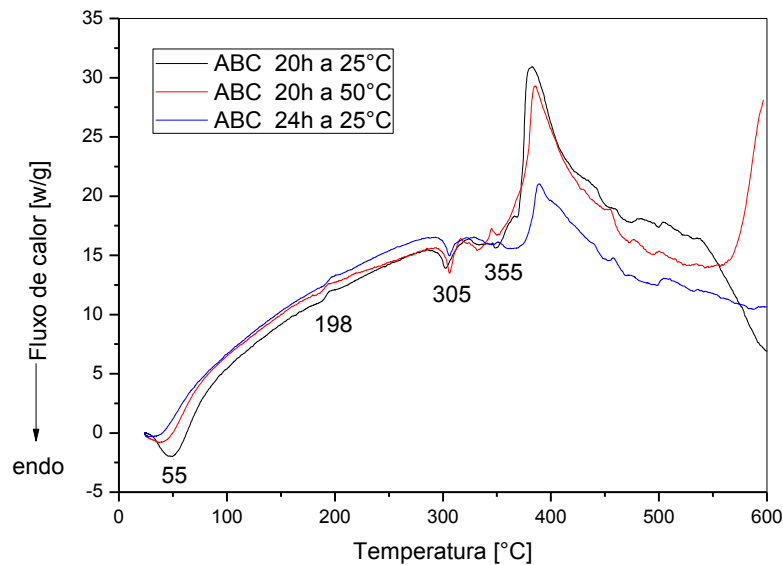
As curvas da TG das Figuras 28(a) e (b) e 29 (a) e (b) apresentam perfis semelhantes e a partir da análise da TG e DTG foi possível determinar o principal estágio de perda de massa variando de 76,7% a 79,4% com temperatura na faixa entre 288 e 412°C com pico máximo de temperatura em 357°C para o ABC Figura 28 (a) e pico máximo de temperatura em 361°C para o ACC Figura 29 (b) que provavelmente está associada à decomposição dos grupos acetila presente na estrutura do acetato de celulose e à cisão da cadeia polimérica (Rodrigues *et al*, 2008; Chatterjee,1968). A perda de massa restante pode ser atribuída à perda de água, a degradação de impurezas e cinzas (material inorgânico), presentes no acetato, através da sua carbonização que ocorre em temperaturas acima de 450°C (Monteiro, 2007).

Analisando curvas de DTG do acetato de celulose a partir da celulose do BCA (Carvalho, 2009) obteve pico máximo de temperatura em 368°C com perda de massa de 82%. A degradação térmica do acetato de celulose é reportada na literatura com a ocorrência de três estágios. Da temperatura inicial de varredura, temperatura ambiente até temperatura próxima de 100°C ocorre evaporação de água residual absorvida no acetato de celulose. O segundo estágio, ocorre entre 330 e 500°C, principal faixa de degradação térmica do material volátil. As curvas DTG

para as amostras ABC Figura 29 (a) e as amostras ACC Figura 29 (b) apresentam um máximo de taxa de perda de massa próximo a 357°C e 361°C, respectivamente.

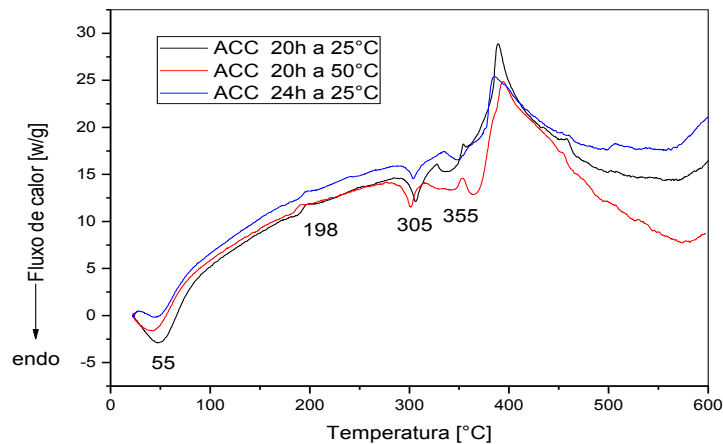
Nessa faixa de temperatura, ocorre cisão das ligações glicosídicas, clivagem do anel glicosídico e volatilização do grupo acetato na forma de ácido acético. Próximo de 500°C e em temperaturas superiores ocorre à carbonização dos produtos degradados a cinzas, que corresponde à terceira etapa da degradação térmica dos acetatos de celulose (Arthanareeswaran, 2004; Hanna, 1999; Lucena, 2003). As Figuras 30 e 31 apresentam as curvas DSC dos acetatos ABC e dos acetatos ACC.

Figura 30 - DSC dos acetatos ABC



ABC: acetato de celulose do bagaço de cana.

Figura 31 - DSC dos acetatos ACC



ACC: acetato de celulose comercial Avicel.

As curvas DSC dos acetatos ABC da Figura 30 e dos acetatos ACC da Figura 31 apresentam perfil semelhante com ocorrência de picos endotérmicos e exotérmicos. O primeiro pico apresenta uma endoterma com máxima em 55°C atribuído à saída de água da estrutura do éster. Esse evento pode ser atribuído à interação da água com a matriz polimérica. O segundo pico exotérmico em 198°C é devido à cristalização do acetato de celulose, sugestivo de que parte do material pode ser cristalizada em condições apropriadas constituindo-se em indicação de uma mudança no valor do GS (Barud *et al.*, 2008).

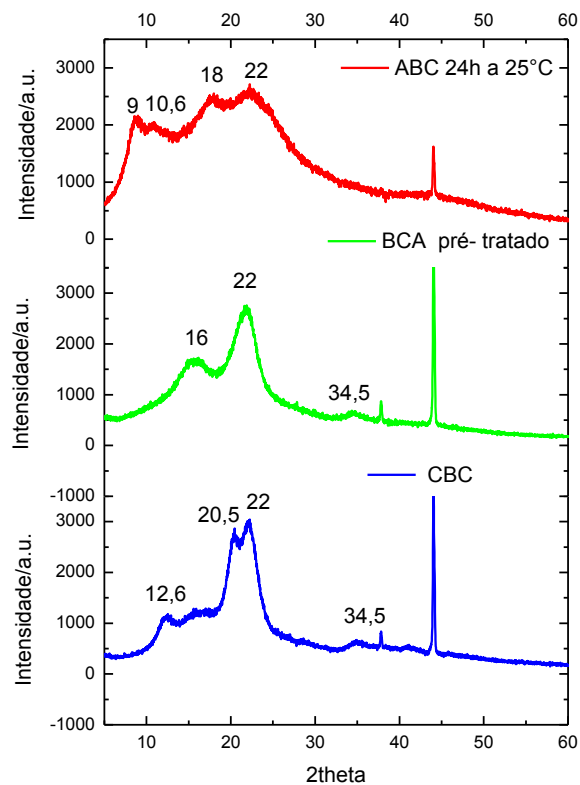
Um terceiro pico endotérmico em 305°C é referente à fusão seguida de degradação do acetato de celulose, onde segundo a literatura o acetato de celulose se funde em torno de 300°C (Mark, 1999; Meireles, 2007). A presença do pico exotérmico em 355°C pode ser atribuída ao início do processo de degradação térmica das cadeias do acetato de celulose e saída de matéria volátil (Barud *et al.*, 2008; Monteiro, 2007).

Analisando curvas de DSC do acetato de celulose a partir da celulose do BCA (Carvalho, 2009) obteve dois picos exotérmicos em 195°C e 358°C, relacionado à cristalização e ao processo de degradação do acetato de celulose, respectivamente. Observou também pico endotérmico em 305°C referente à fusão do acetato de celulose, enquanto que, (Cruz, 2011) analisando curvas de DSC do acetato de celulose produzido da celulose extraída do caroço de manga obteve pico exotérmico em 196°C relacionado à cristalização do acetato e pico endotérmico em 310°C referente à fusão do acetato de celulose.

5.5.3 Difração de raios X (DRX)

As análises através da técnica de raios X apresentadas no difratograma da Figura 32 foram realizadas nas amostras de BCA pré-tratado, celulose do BCA e acetato de celulose.

Figura 32 - Difratograma de raios X do BCA pré-tratado, da celulose isolada do BCA e do acetato de celulose



ABC: acetato de celulose obtido da celulose do bagaço de cana.

BCA: bagaço de cana de açúcar.

CBC: celulose isolada do bagaço de cana de açúcar

Através da análise dos difratogramas da Figura 32, podem-se observar diferenças entre as amostras analisada. No BCA pré-tratado observa-se dois picos na região dos ângulos de Bragg de intensidade do sinal em $2\theta = 16^\circ$ atribuído as regiões amorfas e outro pico de intensidade do sinal em $2\theta = 22^\circ$ atribuído as regiões cristalinas. A celulose possui várias estruturas cristalinas sendo as mais conhecidas à celulose I ou celulose nativa, a celulose II, celulose III e a celulose IV. A celulose II pode ser obtida através do tratamento da celulose com solução aquosa

alcalina, ou através da dissolução da celulose na forma de derivado ou complexo (Morais, 1999).

Os difratogramas de raios X da celulose do BCA (CBC) da Figura 32 apontam dois picos próximos na região dos ângulos de Bragg de intensidade do sinal em $2\theta = 20,5$ e 22° atribuído as regiões cristalinas da celulose (Li & Rennekar, 2011). Um pico de intensidade do sinal em $2\theta = 34,5^\circ$ aparece no difratograma que é atribuída a fração celulose. A observação desses picos revela a remoção de lignina e hemicelulose do BCA. O pico de difração em $2\theta = 22^\circ$ é amplo, mais nítido e mais definido na celulose do BCA em relação ao BCA pré-tratado, indicando a remoção de lignina e hemicelulose resultando em um aumento no grau de cristalinidade. (Montane *et al*, 1998).

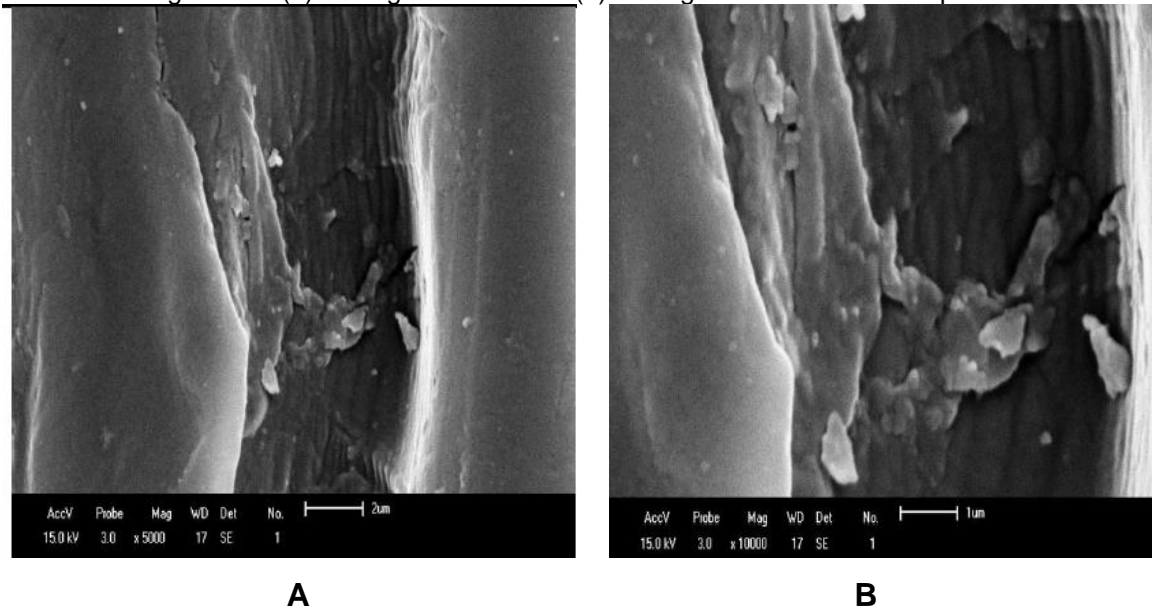
O difratograma do acetato de celulose (ABC 24h a 25°C) da Figura 32, apontam dois picos de intensidade de sinal em 2θ localizado em 9° e $10,6^\circ$, característica de semicristalinidade do derivado da celulose acetilada. A posição deste pico indica a produção de uma desordem quando a celulose é acetilada. Outro pico que compreende a região de intensidade de sinal 2θ entre 18° e 22° é atribuída a regiões cristalinas sugerindo padrões de difração semicristalino.

De acordo com (Shaikh *et al.*, 2009), os valores dos ângulos citados anteriormente correspondem à estrutura do acetato de celulose. Picos de intensidade entre 15 e 20° são atribuídos a triacetatos de celulose, revelando que o acetato obtido provavelmente é um triacetato de celulose (Majdanac & Poleti, 1991). Além disso, o pico cerca de $22,4^\circ$ na curva de acetato de celulose é mais amplo do que na celulose do BCA, indicando uma diminuição do grau de cristalinidade o que pode indicar a introdução de grupos acetila causando alterações no arranjo ordenado da celulose depois da acetilação (Nishino *et al.*, 2011; Brum *et al.*, 2012).

5.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de análise muito utilizada para avaliação da fibra lignocelulósica, pois permite avaliar a presença de características como: escamas, irregularidade de espessura, forma das fibras, rugosidade por meio de contraste de relevo, estimar tamanho, diferenciar cor dentre outros. O BCA pré-tratado foi micrografado e as micrografias apresentadas na Figura 33 (a) e (b).

Figura 33 - (a) Micrografia 5.000X e (b) Micrografia 10.000X - BCA pré-tratado

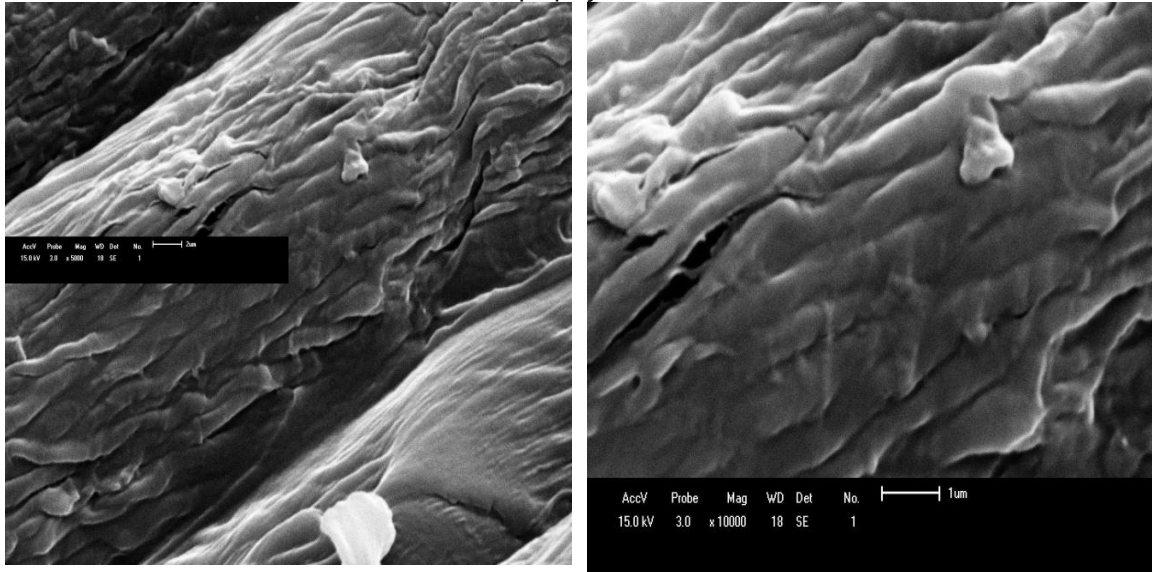


A análise morfológica das fibras do BCA pré-tratado mostra uma estrutura organizada, lisa e levemente fibrosa, recoberta por flocos de medula (células parenquimáticas) e substâncias cerosas esbranquiçadas que recobre a superfície da fibra, Figura 33 (a) e (b) (Raven; Evert; Eichhorn, 2001).

A partir de análise comparativa das micrografias, observou-se mudança significativa da estrutura morfológica do BCA pré-tratado quando submetidos aos processos de polpação e branqueamento.

A análise morfológica das fibras do BCA pré-tratado após a polpação soda/antraquinona promoveu a modificação revelando o aparecimento de superfície rugosa. Observa-se um aspecto fibroso, com fibras alongadas em forma de bastonetes. A Figura 34 (a) e (b) apresentam as micrografias da celulose isolada do BCA.

Figura 34 - (a) micrografia 5.000X e (b) micrografia 10.000X – celulose isolada do BCA após a polpação

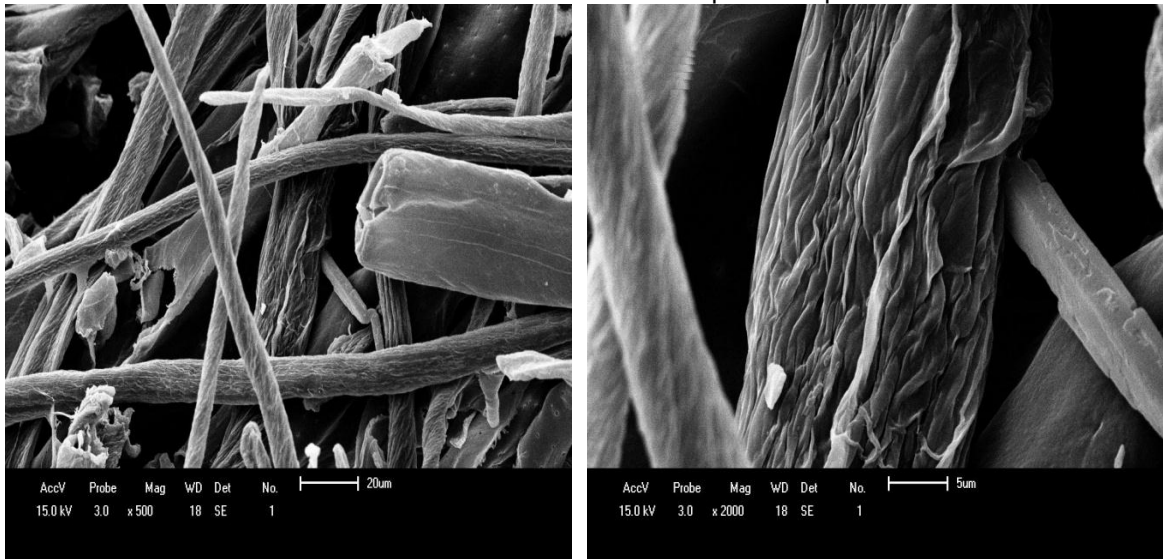


A

B

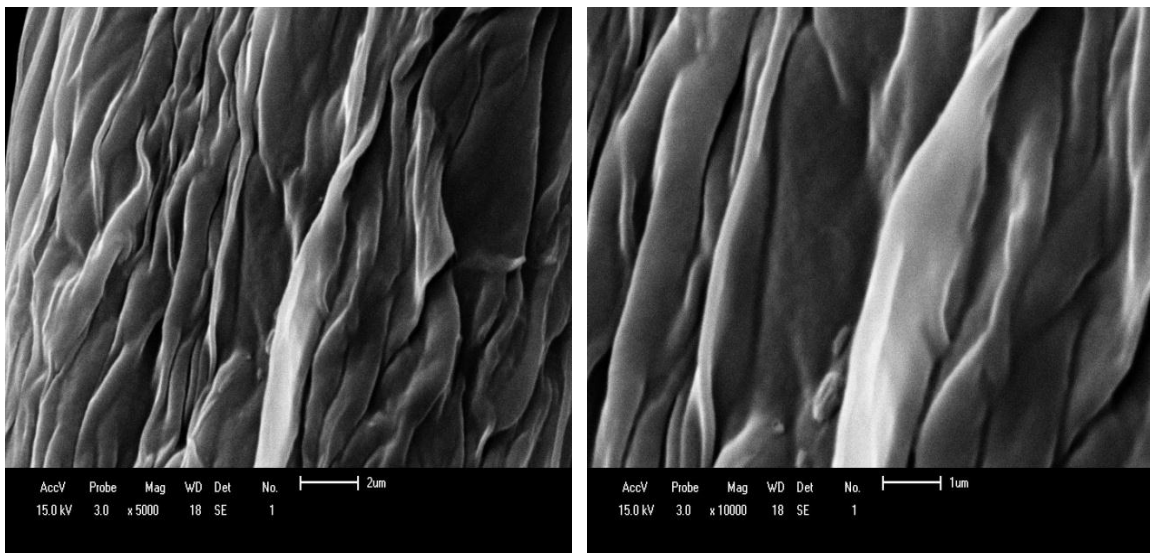
A análise morfológica das fibras do BCA pré-tratado após a polpação soda/antraquinona promoveu a modificação revelando o aparecimento de superfície rugosa. Observa-se um aspecto fibroso, com fibras alongadas em forma de bastonetes.

Figura 35 - (a) Micrografia 500X, (b) Micrografia 2.000X, (c) Micrografia 5.000X e (d) Micrografia 10.000X – celulose isolada do BCA após branqueamento



A

B

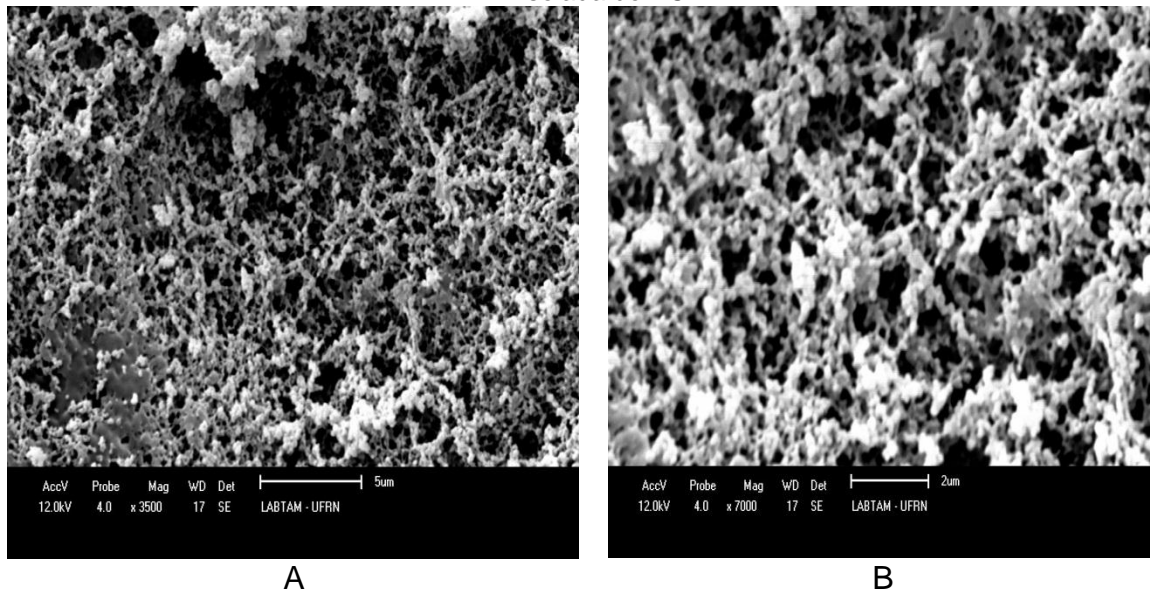


C

D

A análise morfológica das fibras do BCA pré-tratada após a polpação soda/antraquinona seguido do branqueamento (celulose isolada do BCA) apresentada na Figura 35 ampliação 500X(a) e 2.000X (b) evidencia uma estrutura de aspecto fibrosa de forma alongada tipo bastonete, desorganizada e enrugada. Na ampliação de 5.000X (c) e 10.000X (d) pode-se observar uma superfície com maior rugosidade e contraste de relevo na superfície, bastante diferente da morfologia das fibras do BCA pré-tratada evidenciando que o processo de polpação seguido do branqueamento foi eficiente quanto à remoção de frações constituintes do material lignocelulósicos.

Figura 36 - (a) Micrografia 3.500X, (b) Micrografia 7.000X – acetato de celulose obtido da celulose isolada do BCA



Na análise morfológica do acetato de celulose apresentada na Figura 36 ampliação 3.500X(a) e 7.000X (b) é possível observar nitidamente as fibrilas, com estruturas concêntricas, desorganizadas, formando arranjos com aspectos de redes.

Comparando as micrografias da celulose isolada do BCA após branqueamento com o acetato de celulose obtido nota-se diferença evidenciando que a modificação química alterou a estrutura da celulose o que pode indicar a introdução de grupos acetila na estrutura causando alterações no arranjo ordenado da celulose.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho contribuiu para o aproveitamento sustentável de um resíduo da agroindústria, o BCA, com a otimização na síntese de uma celulose, que de acordo com as técnicas de caracterização utilizadas, apresentou pureza adequada para ser utilizada na obtenção de produtos relevantes para a indústria petroquímica.

Há viabilidade da obtenção da celulose a partir de um resíduo, o BCA, e consequente produção de acetato de celulose e sua aplicação em diversas áreas da indústria, como absorvente de óleo e incorporação de fármacos.

A estabilidade térmica e química da celulose obtida foi comprovada nas etapas de secagem, armazenamento e conversão do material, o que permite a sua utilização em processos subsequentes e comercialização.

Há perspectivas evidentes de redução no custo da celulose obtida, que é de boa qualidade, devido a matéria prima de baixo custo e a otimização obtida no processo. Outro fato que eleva a perspectiva de utilização comercial do material produzido é a necessidade de importação da celulose comercial Avicel para a produção de acetato de celulose.

A conversão química da celulose, proveniente do BCA, em acetato de celulose, ocorreu de modo controlado através de reações por sistema homogêneo podendo ser utilizado em processos industriais.

O material obtido após o processo de acetilação da celulose do BCA apresentou características como hidrofobicidade, solubilidade em solventes orgânicos e grau de substituição (GS) peculiar ao acetato de celulose, sendo estas confirmadas por técnicas de caracterização consolidadas, como análise dos espectros de FTIR, obtenção das curvas termogravimétricas, microscopia eletrônica de varredura e do difratograma de raios X, caracterizando o material produzido como acetato de celulose, de acordo com a literatura especializada.

A conversão da celulose em acetato de celulose produziu diacetatos e triacetatos de celulose, de acordo com os ensaios químicos de graus de substituição, GS, que tem ampla aplicação na indústria.

Quando comparados com os acetatos produzidos com a celulose comercial Avicel o acetato com GS de 2,84 apresentou resultado superior evidenciando boa reprodutividade e potencial para uso em diversas áreas.

Os testes de hidrofobicidade e solubilidade confirmam a inserção de grupos acetila à medida que tornou os materiais hidrofóbicos e solúveis em reagentes orgânicos.

O percentual de celulose obtido através do método FDN, FDA e método de Klason, apresentou percentual próximo ao obtido através do método de polpação soda/antraquinona o que demonstra a eficiência da polpação soda/antraquinona com boa viabilidade para produção de celulose e seus derivados a partir do resíduo BCA.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- Aproveitamento da celulose do BCA para obtenção de outros derivados, como: carboximetilcelulose e metilcelulose.
- Estudo da aplicação do acetato de celulose obtido da celulose do BCA para incorporação e liberação de fármacos.
- Estudo da viabilidade econômica para obtenção do acetato de celulose a partir do bagaço de cana de açúcar.

REFERÊNCIAS

- ALCARDE, A. R. **Processamento da cana-de-açúcar**. Brasília: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, 2007.
- ALMEIDA, E.V.R. **Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose**. São Paulo, 2009. Dissertação (Tese de Doutorado em Ciências Físico-Química) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Carlos. 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TEST AND MATERIALS. Standard tests for cellulose acetate. D 871-96. In: BEECROFT, L. L.; OBER, C. K. **Nanocomposite materials for optical applications**. 1997.
- APPAW, C.; GILBERT, R. D.; KHAN, S. A. **Viscoelastic behavior of cellulose acetate in a mixed solvent system**. *Biomacromolecules*. v. 8(5), p. 1541–1547, 2007.
- ARANTES, A. P. **Uso de soluções hidrotrópicas na deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar**. São Paulo, 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2009.
- ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A.; *Polym. Degrad. Stab.* v. 93, p. 1770, 2008.
- ARRUDA, P. V. **Avaliação do processo biotecnológico de obtenção de xilitol em diferentes escalas a partir do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana de açúcar**. São Paulo, 2011. Dissertação (Tese de doutorado) – Escola de engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.
- ARTHANAREESWARAN, G.; THANIKAIVELAN; SRINIVASN, K.; MOHAN, D. Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive. **European Polymer Journal**. v. 40, p. 2153-2159, 2004.
- AYALA, O. L. B. **Avaliação de pré-tratamentos para a hidrólise enzimática de palha de cana-de-açúcar considerando a produção de etanol**. Campinas, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas. 2012.
- BADHAN, A. K.; CHADHA, B. S.; KAUR, J.; SAINI, H. S.; BHAT, M. K.; *Biore sour. Technol.* v. 98, p. 504, 2007.
- BALOGH, D. T. **Efeito do solvente na obtenção de ligninas pelo processo organossolve**. São Carlos, 1989. 110 f. Dissertação (Mestrado em...) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1989.
- BANERJEE, R.; PANDEY, A. Bio-industrial Applications of Sugarcane Bagasse: A Technological Perspective. **International Sugar Journal**. v. 104, n. 1238, p. 64-67, 2002.

BAPTISTA, C.; ROBERT, D.; DUARTE, A. P.; *Bioresour. Technol.* vol. 99, p. 2349, 2008.

BARUD, *et al.* **Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose.** *Thermochimica Acta.* vol. 471, p. 61-69, 2008.

BAUDEL, H. M.; ZAROR, C. Z.; ABREU, C. Catalytic hydrogenation of sugarcane bagasse dissolving pulp effluents over Ru/C catalytic: An ecoefficient environmentally friendly approach. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology.** v. 80, nº 2, p. 230-233, 2005.

BERCHIELLI, T. T. Avaliação da Determinação da Fibra em Detergente Neutro e da Fibra em Detergente Ácido pelo Sistema. **Rev. bras. zootec.** v. 30(5), p. 1572-1578, 2001.

BESSADOK, A.; MARAIS, S.; ROUDESLI, S.; LIXON, C.; MÉTAYER, M.. *Compos. Part A, Appl. Sci. Manuf.* vol. 39, p. 29, 2008.

BIKALES, N. M.; SEGAL, L. **Cellulose and cellulose derivatives.** High polymers Series V. New York: Wiley, 1971.

BOGAN, R. T.; BREWER, R. J. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** New York: Willey, 1985. p. 181, v. 3.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Bioetanol de cana-de-açúcar:** energia para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro: BNDS, Nov/ 2008.

BRAGA, R. M. **Pirólise Rápida Catalítica do Capim Elefante Utilizando Materiais Mesoporosos e Óxidos Metálicos para Deoxigenação em Bio-Óleo.** Natal, 2012. Dissertação (Tese de Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2012.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. **Química nova.** [s.l.: s.n]: 2001. p. 819, v. 24

BRUM, S. S.; OLIVEIRA, L. C. A. D.; BIANCHI, M. L.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. K. D.; 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, p. 447-452, 2012.

CANDIDO, Rafael Garcia. **Utilização da celulose de resíduos lignocelulósicos para obtenção de produtos de alto valor agregado.** Lorena, 2011. Dissertação (Mestrado em Conversão de Biomassa) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena. 2011.

CANILHA, L. *et al.* Sacarificação da Biomassa Lignocelulósica através da Pré-Hidrólise Ácida seguido pela Hidrólise Enzimática: uma Estratégia de Desconstrução da Fibra Vegetal. **Revista Analítica.** n. 44, p. 48-54, 2010.

CARASCHI, J. C. **Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivatização de polpa de bagaço de cana-de-açúcar**. São Carlos, 1997. Dissertação (Tese de Doutorado) - Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1997.

CARVALHO, L. C. **Obtenção de acetato de celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar e avaliação de sua aplicação em sistemas de difusão controlada**. Campinas: [s.n.], 2009.

CARVALHO, M. L. **Estudo cinético da hidrólise enzimática de celulose de bagaço de cana-de-açúcar**. São Carlos: UFSCar, 2011.

CAVALHEIRO, E. T. G. A influência de fatores experimentais nos resultados de analyses termogravimétricas. **Química nova**. Rio de Janeiro, v. 18(3), 1995.

CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; CARVALHO, R. A.; VALENTE, A. J. M. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana de açúcar por H-RMN. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 20, n. 2, p. 85-91, 2010.

CORTEZ, L.; DIAS, L.F.C.; **Avaliação do potencial de cogeração nas destilarias anexas do estado de São Paulo fora do complexo COPERSUCAR parte I**. ENCIT Encontro Nacional de Ciências Térmicas, Rio de Janeiro, RJ, Dez/1992.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS. **Estudo sobre as possibilidades e impactos da produção de grandes quantidades de etanol visando à substituição parcial da gasolina no mundo - fase 1**. Campinas: Núcleo Interdisciplinar de Planejamento (Nipe/Unicamp), Centro de Gestão de Estudos Estratégicos, 2009.

CHATTERJEE, P. K. Thermogravimetric analysis of cellulose. **Journal of Polymer Science: Part A-1: Polymer Chemistry**. v. 6, p. 3217, 1968.

CHAUCHAN, S. S.; AGGARWAL, P.; KARMARKAR, A. & PANDEY, K. K. - **Holz Roh Werkst**. 59, p. 250, 2001.

CHENG, K. K et al. Sugarcane bagasse hemicelluloses hydrolysate for ethanol production by acid recovery process biochemical. **Engineering Journal**. v. 38, p. 105–109, 2008.

CHRISTOFOLETTI, G. B. **Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**. 2010. 145 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2010.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, segundo levantamento**, Brasília, ago/2013.

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

CURVELO, A. A. S. **Processo de deslignificação organossolve**. São Carlos, 1992. Dissertação (Tese de Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos. 1992.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: SENAI, IPT, 1988. v.1

DAWSEY, T. R. **Cellulosic polymers, blends and composites**. Gilbert, R. D. ed. Munich: Hanser. p. 157-171, 1994.

DIAMANTOGLU, M.; KUNDINGER, E. F. **Cellulose and cellulose derivatives: physico-chemical aspects and industrial applications**. Kennedy, J. F.; Phyllip, G. O.; Williams, P. O. eds. Cambridge: Woodhead Publishing. p. 141, 1995.

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

EDGAR, K. J.; PECORINI, T. J.; GLASSER, W. G. **Long-chain cellulose esters: preparation, properties, and perspective**. ACS Symp. Ser. v. 688, p. 38, 1998.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Wood chemistry and wood biotechnology**. Berlin: W. de Gruyter, 2009.

EL SEOUD, O. A.; HEINZE, T. **Organic esters of cellulose: New perspectives for old polymers**. Heidelberg: Springer-Verlag. p.103-149, 2005.

EPA ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. **Profile of the pulp and paper industry**: Relatório. Disponível em: <<http://www.cluin.org/download/toolkit/pulppasn.pdf>>. Acesso em: 08 jun. 2013.

EPOBIO, Wageningen International Conference Centre. **1st EPOBIO Workshop: products from plants - the biorefinery future**. 2006. Disponível em: <http://epobio.net/workshop0605/0605ws_finalreport_v3.pdf>. Acessado em 15 jun. 2013.

ESTEVES, P. J. **Pré-tratamento do bagaço de cana de açúcar com H₂SO₄ diluído em reator piloto aquecido por vapor direto**. São Paulo, 2011. Dissertação de mestrado, Escola de engenharia de Lorena da universidade de São Paulo. 2011.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: W.de Gruyter, 1984.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989.

FERNANDES, D. M., **Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcoolvinílico)/lignina modificada**. Maringá, 2005. 58 f. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2005.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química nova**. v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.

FIDALE, L. C. **biopolímeros modificados**: aspectos de derivatização de celulose sob condições homogêneas de reação. São Paulo, 2010. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo. 2010.

FONSECA, C. R. **Uso combinado de processos de separação visando a destoxificação de hidrolisado hemicelulósico**. São Paulo, 2011. Dissertação de mestrado, Escola de engenharia de Lorena da universidade de São Paulo. 2011.

FUENTES.; LAURA L.G. **Determinação de dados cinéticos da deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar e da hidrólise enzimática no pré- tratamento com hidróxido de cálcio**. Campinas, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas. 2009.

FREIRE, C. S. R. et al. **An efficient method for determination of the degree of substitution of cellulose esters of long chain aliphatic acids**. *Cellulose*. v. 12, p. 449-458, 2005.

FRENCH, A. D. Cellulose chemistry and its applications. Nevell, T. P. e Zeronian, S. H. Eds. Chichester. Ellis Horwood. 1985,

GABRIELI, I.; GATENHOLM, P.; GLASSER, W. G.; JAIN, R. K.; KENNE, L. Carbohydr. **Polym**. v. 43, p. 367, 2002.

GARCIA, Daniella dos Reis. **Determinação de dados cinéticos do pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com peróxido de hidrogênio alcalino e da hidrólise enzimática posterior**. Campinas: [s.n.], 2009.

GEDON, S.; FENGL, T. In J. I. KROSCWITZ & M. HOWE-GRANT (Eds.). Kirk-Othmer **Encyclopedia of Chemical Technology**. 4th ed. v. 5, p. 496–563. New York: Wiley, 1993.

GOLDSTEIN, I. S. **Organics chemicals from biomass**. Florida. Boca Raton. cap. I, p. 10-15, 1981.

GÓMEZ, R. J. H. C. **Sacarificação de hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar e sua fermentação por *Pachysolen tannophilus***. 1985. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola. Campinas: UNICAMP, 1985.

GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Eficiência da antraquinona na polpação alcalina de eucalipto. **Revista Árvore**. Viçosa, v. 3, n. 2, p. 208-220, 1979.

HADER, R. N.; WALDECK. W. F.; SMITH, F. W. **Carboxymethylcellulose**. In: MODERN chemical processes. New York, Reinhold. p. 132-141, 1954.

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.

HATAKEYAMA, T., HATAKEYAMA, H., *Thermal properties of green polymers and biocomposites*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, USA, 2004.

HEIKKINEN, J. M.; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 71, p. 883, 2004.

HEINZE, T. **Carboxymethyl ethers of cellulose and starch – a review**. *Химия растительного сырья*. 3-С, p. 13-29, 2006.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Progress in Polymer Science**. v. 26, p. 1689–1762, 2001.

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

INSTITUTO CUBANO DE INVESTIGACIONES DE LOS DERIVADOS DE LA CANÑA DE AZUCAR. **Manual de los derivados de la canña de azucar**. México: CEPLACEA, 1990. p. 447.

JAYARAMAN, K.; COMPOS. **Sci. Technol**. v. 63, p. 367, 2003.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. **Carbohydr. Polym**. v. 71, p. 343, 2008.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. **Cellulistics: chemical, biochemical and material aspects**. Editoras: Ellis, Horwood, Chichester, 1993.

KILZER, F.J.; BROIDO, A. **Speculations on the nature of cellulose pyrolysis**. *Purodynamics*. v. 2, p. 151-163, 1965.

KITAYAMA, O. **Bioeletricidade: Co-geração através do BCA, Ampliação dos Empreendimentos in: cobien – congresso brasileiro de agrobioenergia & simpósio internacional de biocombustíveis**, 2008, center convention. Resumo, Uberlândia, 2008.

KONO, H.; NUMATA, Y., NAGAI, N., ERATA, T., TAKAI, M., CPMAS 13C NMR and X-Ray Krishnamoorthy, L., Arif, P. M., Ahmedkhan, R.; Separation of proteins from aqueous solution using cellulose acetate/poly (vinyl chloride) blend ultrafiltration membrane. **Journal of Materials Science**. v. 46(9), p. 2914-2921, 2011.

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

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: UFPR, 2005.

LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E.; Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Sci. For**. Piracicaba. v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013.

- LI, Q.; RENNECKAR, S. **Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose I nanoparticles.** *Biomacromolecules*. v. 12, p. 650-659, 2011.
- LIN, X.; KONDO, R.; SAKAI, K. Biodegradation of sugarcane bagasse with marine fungus *Phlebia* sp. MG-60. **The Japan Wood Research Society**. v. 48, p. 159-162, 2002.
- LIU, C. F.; SUN, R. C.; ZHANG, A. P.; REN, J. L. **Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium.** *Carbohydrate Polymers*. v. 68, (1), p. 17–25, 2007.
- LUCENA, M. C. C.; ALENCAR, A. E. V.; MAZZETO, S. E.; SOARES, S. A. The effect of additives on thermal degradation of cellulose acetate. **Polymer Degradation and Stability**. v.80, p. 149-155, 2003.
- MACHADO, G. O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada.** São Carlos, São Carlos, 2000. Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos/SP, 2000.
- MAJDANAC, L. D.; POLETI, D. **Determination of the crystallinity of cellulose samples by X-ray diffraction.** *Acta Polymerica*. v. 42, p. 351-356, 1991.
- MAJEWICZ, T. G.; JUST, E. K. Cellulose ethers, in: Mark, Herman F. **Encyclopedia of polymer science and technology**. New York: Wiley – Interscience. p. 507-532, 2004.
- MARABEZI K. **Estudo Sistemático das Reações Envolvidas na Determinação dos Teores de Lignina e Holocelulose em Amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-açúcar.** São Carlos, 2009. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, São Carlos/SP. 2009.
- MARCHESSAULT, R. H.; SUDARARAJAN, P. R. The polysaccharides. *Aspiral*, G. New York: Pergamon Press, 1983, 2 p.
- MARK, J. E. **Polymer data handbook.** Oxford: Oxford University Press, 1999.
- MEIRELES, C. da Silva. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados.** Uberlândia, 2007. Dissertação Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2007.
- MEIRELES, C. S. M; et al. *Carbohyd. Polym.*, v. 80, p. 954, 2010.
- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN G. **Biofibres, biodegradable Polymers and biocomposites: An overview.** *Macromol. Mater. Eng.* v. 276/277, p.1-24, 2000.
- MONTANE, D.; FARRIOL, X.; SALVADO, J.; JOLLEZ, P.; CHORNET, E. **Application of steam explosion to the fractionation and rapid vapor-phase alkaline pulping of wheat straw.** *Biomass and Bioenergy*. v. 14, p. 261-276, 1998.

MONTEIRO, "Brazilian Experience with the Disposal of Waste Water from the Cane Sugar and Alcohol Industry", *Process Biochemistry*, 1975.

MONTEIRO, D. S. **Reciclagem química do jornal para a produção de membranas de acetato de celulose pelo processo de acetilação homogêneo.** Uberlândia, 2007. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2007.

MORAIS, L. C. **Estudos sobre a Preparação e Caracterização de Materiais Absorventes a Partir dos Polissacarídeos Quitina e Celulose.** São Carlos, 1999. Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos. 1999.

MORGENTERN, B.; KAMMER, H. W. **Solvation in cellulose-liCl-DMAc solutions.** *Trends in Polym. Sci.* v. 4, p. 87, 1996.

NAKANISHI, S. C. **Utilização dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana de açúcar para produção de membranas.** Lorena, 2010. 88 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP. 2010.

NASSAR, M. M.; ASHOUR, E. A.; WAHID, S. S. Thermal characteristics of bagasse. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 885-890, 1996.

NAVARRO, R. M. S.; NAVARRO, F. M. S.; TAMBOURGI, E. B. Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. **Revista Ciência & Tecnologia.** Campinas. v.1, n. 1, p. 1-5, 2007.

NISHINO, T.; KOTERA, M.; SUETSUGU, M.; MURAKAMI, H.; URUSHIHARA, Y. **Acetylation of plant cellulose fiber in supercritical carbon dioxide.** *Polymer.* v. 52, p. 830–836, 2011.

NOVO, L. P. **Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar.** São Carlos, 2012. 139 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2012.

OLIVEIRA, A.F.; **Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleos diesel e biodiesel.** Botucatu, 2010. Tese (Doutorado em Agronomia-Energia na agricultura).Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu. 2010.

ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L.; **Thermochim. Acta.** v. 380, p. 67,2001

PANDEY, A. et al. **Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse.** *Bioresource Technology.* n. 74, p. 69 - 80, 2000.
PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Economic utilization of crop residues for value addition: a futuristic approach. **Journal of Scientific & Industrial Research.** v. 59, p. 12-22, 2000.

PARAJÓ, J. C.; DOMINGUEZ H.; DOMINGUEZ J. M. **Biotechnological production of xylitol. Part 3: operation in culture media made from lignocellulose hydrolysates**. *Bioresource Technology*. v. 66, p. 25-40, 1998.

PEREIRA JUNIOR, N. **Biomassas residuais de composição lignocelulósica para a produção de etanol e o contexto de refinaria**, 2007.

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

PHILIPP, B. Organic Solvents for Cellulose as a Biodegradable Polymer and Their Applicability for Cellulose Spinning and Derivatization. *J. Macrom. Sci. A*. v. 30, p. 703, 1993.

PIETROBON, V.C. **Hidrólise do bagaço de cana de açúcar pré-tratado com ácido e álcali utilizando enzimas microbianas comerciais**. 2008. Dissertação de mestrado, Escola superior de agricultura Luiz de Queiróz, 2008.

PULEO, A. C.; PAUL, D. R.; KELLEY, S. S. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose acetate. **Journal of Membrane Science**. v. 47, p. 301-302, 1989.

PULS, J.; WILSON, S. A.; HOLTER, D. Degradation of cellulose acetate based materials: **A review**. *J. Polym. Environ.* v.19, p. 152-165, 2011.

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

RAMIRES, E. C. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicoxal reforçadas com fibras naturais**. São Carlos, 2010. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2010.

RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; EICHCHORN, S.E. **Biologia Vegetal**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001.

RIBEIRO, T. H.; RUBIO, j.; SMITH, R.W. A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin, Great Britain**. v.8. n.5-6, p. 483-489, 2003.

RIBEIRO, E. A. M.; **Síntese, caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem da palha de milho em processo de ultrafiltração**. Uberlândia, 2013. Dissertação de mestrado em Química - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2013.

RODRIGUES FILHO, G. et al. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. **Carbohydrate Polymers**. v. 73, p. 74-82, 2008.

RODRIGUES FILHO, G.; CRUZ, S. F.; PASQUINI, D.; CERQUEIRA, D. A.; PRADO, V. S.; ASSUNÇÃO, R. M. N. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. **Journal of Membrane Science**. v. 177(1–2), p. 225–231, 2000.

ROGALINSKI, T.; INGRAM, T.; BRUNNER, G. J. **Supercrit. Fluids**. v. 47, p. 54, 2008.

SADAWARTE, N. S.; DHARWADKAR, A R.; VEERAMANI, H. Soda Antraquinona pulping of bagasse. **Cellulose Chemistry Technology**. v. 16, n. 5, p. 561-564, 1982.

SAMIR, et al., M.; SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A., "Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field" **Biomacromolecules**. v. 6, p. 612-626, 2006.

SÁNCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 5270 – 5295, 2008.

SANJUÁN, R.; ANZALDO, J.; VARGAS, J.; TURRADO, J.; PATT, R. **Morphological and chemical composition of pith and fibers from mexican sugarcane bagasse**. Holz als Roh-und Werkstoff. v. 59, p. 447-450, 2001.

SANTOS, J.R.; SOUTO-MAIOR, A.M.; GOUVEIA, E.; MARTÍN, C. Comparação entre processos em shf e em ssf de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol por *Saccharomyces cerevisiae*. **Química nova**. p. 1-5, 2010.

SANTOS, M. L., LIMA, O. J., NASSAR, E.J., CIUFFI, K.J., CALEFI, P.S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química nova**. v. 34, n. 3, p. 507-511, 2011.

SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERJEE, S.; AIKAT, K. Bioethanol production from agricultural wastes: an overview. **Renewable Energy**. v. 37, p. 19-27, 2012.

SASSI, J. F., CHANZY, H. **Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose**. Cellulose. v. 2(2), p. 111–127, 1995.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A.; **New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate**. Langmuir. v. 26, n.1, p. 402-411, 2010.

SOUSA, M.; BRÁS, A.R.; VEIGA, H. I. M.; FERREIRA, C. F.; PINHO, M. N.; CORREA, N. T.; DIONÍSIO, M.; Dynamical characterization of a cellulose acetate polysaccharide. **J. Phys. Chem. B**. v. 114, n. 34, p. 10939-10953, 2010.

SCHLITTLER, L. A. F. S. **Engenharia de um bioprocesso para produção de etanol de bagaço de cana-de-açúcar**. Rio de Janeiro, 2006. 174 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2006.

SELIH, S. V.; STRLI, M.; KOLAR, J.; PIHLAR, B. The role of transition metals in oxidative degradation of cellulose. **Polymer Degradation and Stability**. v. 92, p. 1476-1481, 2007.

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(1), p. 23-29, 2009.

SHALABY, W. S. and SHAH, K. R. Chemical Modifications of Natural Polymers and their Technological Relevance. In: **Water-soluble polymers, syntheses, solution properties and applications**. Washington D.C.: Shalaby, W. S., ACS, Series. v. 467, p. 74-80, 1991.

SHASHOUA, Y. **Conservation of plastics: materials science, degradation and preservation**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2008.

SHEBANI, A. N.; REENEN, A. J.; MEINCKEN, J. **The Effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species**. *Thermochemica Acta*. v. 471, p. 43-50, 2008.

SILVA JUNIOR, F. G.; MCDONOUGH, T. J. Polpação lo-solids de eucalipto: efeito do ritmo de produção. **O Papel**. v. 63 (1), p. 69-81, 2002.

SILVA, M. R. **Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalypto citriodora* e *Pinus Taeda***. São Paulo, 2012. 223 f. Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos, USP, São Paulo. 2012.

SILVA, R.; et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química nova**. v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SIXTA, H. **Handbook of pulp**. Lenzing: Wiley-VCH, 2006. v.1

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. Determination of total solids in biomass. **National Renewable Energy Laboratory**. p. 1-6, 2005.

SOLOMONS. G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

SUÁREZ, J. A.; LUENGO C. A.; FELFLI, F. F.; BEZZON, G. Thermochemical properties of cuban biomass. **Energy Sources**. v. 22, p. 851–857, 2000.

SUN, J. X. et al. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**. n. 56, p. 195–204, 2004.

TASKER. S.; BADYAL, J. P. S. Influence of cross – linking upon the macroscopic pore structure of cellulose. **Journal of physical chemistry**. v. 98, n. 31, p. 7599-7601, 1994.

TOMIYAMA, M.; SUZUKI, C.K., **Síntese e caracterização de nanovidros de sílica para reforma de fibra óptica**. Campinas, 2003. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Materiais, Campinas, p. 22-25. 2003.

URAGAMI, T.; OHSUMI, Y.; SUGIHARA, M. **Polymer**. v. 23, p. 999, 1982.

VAN SOEST, P. J.; MOORE, L. A. **New chemical methods for analysis of forages for the purpose of predicting nutritive value**. In: PROC. IX. INTER. GRASS, São Paulo, p. 783-790, 1966.

VAN SOEST, P. J.; WINE. R. H. Determination of lignin and cellulose in acid detergent fiber with permanganate. **J. Assoc. Official Agr. Chem.** v. 51, p. 780-85, 1968.

VIEIRA, J. G.; et al. Production, characterization and evaluation of methylcellulose from sugarcane bagasse for applications as viscosity enhancing a mixture for cement based material. **C. Carbohydrate Polymer**. v. 8, n.1, p. 779-783, 2009.

WILSON, J. D.; HAMILTON, J. K. Wood cellulose as a chemical feedstock for the cellulose esters industry. **J. Chem. Educ.** v. 63, p. 49, 1986.

YAMASHITA, Y.; KUROSUMI, A.; SASAKI, C.; NAKAMURA Y. Ethanol production from paper sludge by immobilized *Zymomonas mobilis*. **Biochemical Engineering Journal**. v. 42, p. 314–319, 2008.

YANG, B.; WYMAN, C. E. **Bioresour. Technol.** v. 99, p. 5756, 2008.

YU, N.; GRAY, G. R. Analysis of the positions of substitution of acetate and propionate groups in cellulose acetate -propionate by the reductive-cleavage method. **Carbohydrate Research**. v. 312, p. 29-36, 1998.

ZHENG, Y.; PAN, Z.; ZHANG, R. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. **Int. J. Agric. and Biol. Eng.** v. 2-3, p. 51-68, 2009.

APÊNDICE A – Dados experimentais obtidos na etapa de síntese e caracterização do acetato de celulose

Tabela i - Dados de ganho de massa do ABC: acetato de celulose isolada do BCA e ACC:
acetato de celulose comercial Avicel

Amostra	Tempo (b)	Temperatura (°C)	GM (%)
ABC	8	25	21,87
ABC	12	25	28,55
ABC	16	25	41,53
ABC	20	25	55,00
ABC	24	25	60,00
ABC	8	50	30,24
ABC	12	50	40,24
ABC	16	50	48,35
ABC	20	50	57,50
ABC	24	50	61,67
ACC	8	25	39,60
ACC	12	25	41,45
ACC	16	25	53,50
ACC	20	25	63,00
ACC	24	25	60,00
ACC	8	50	55,53
ACC	12	50	57,00
ACC	16	50	57,85
ACC	20	50	58,40
ACC	24	50	57,99

Tabela ii - Resultado do teste de solubilidade do acetato de celulose
 ABC = acetato de celulose da celulose isolada do BCA; ACC = acetato de celulose da celulose comercial Avicel; ⁽¹⁾ Fragmentos não dissolvidos

Amostra*	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Solvente	Solubilidade (%)	GS (%)
ABC	24	50	Diclorometano	100	2,84
ABC	24	25	Diclorometano	100	2,70
ABC	20	25	Diclorometano	100	2,57
ABC	20	50	Diclorometano	100	2,66
ABC	16	25	Acetona	100 ⁽¹⁾	2,33
ACC	24	50	Diclorometano	100	2,75
ACC	24	25	Diclorometano	100	2,76
ACC	20	25	Diclorometano	100	2,78
ACC	20	50	Diclorometano	100	2,77
ACC	16	50	Acetona	100 ⁽¹⁾	2,21
ACC	12	50	Acetona	100 ⁽¹⁾	2,31

*Amostras sintetizadas neste trabalho

ABC = Acetato de celulose obtida da celulose do bagaço da cana

ACC = Acetato de celulose obtida da celulose comercial

Tabela iii - Dados de hidrofobicidade da CBC celulose isolada do BCA, CCA celulose comercial Avicel

Amostra*	Tempo (h)**	Temperatura (°C)**	Hidrofobicidade (%) (T. amb)
CBC	-	-	0
CCA	-	-	0
ABC	24	50	97,35
ABC	24	25	91,87
ABC	20	25	85,68
ABC	20	50	89,39
ABC	16	25	78,26
ACC	24	50	94,53
ACC	24	25	95,48
ACC	20	25	94,55
ACC	20	50	92,83
ACC	16	50	73,12
ACC	12	50	75,43

*Amostras sintetizadas neste trabalho

ABC = Acetato de celulose obtida da celulose do bagaço da cana

ACC = Acetato de celulose obtida da celulose comercial

** Tempo e temperatura de obtenção do ABC e ACC

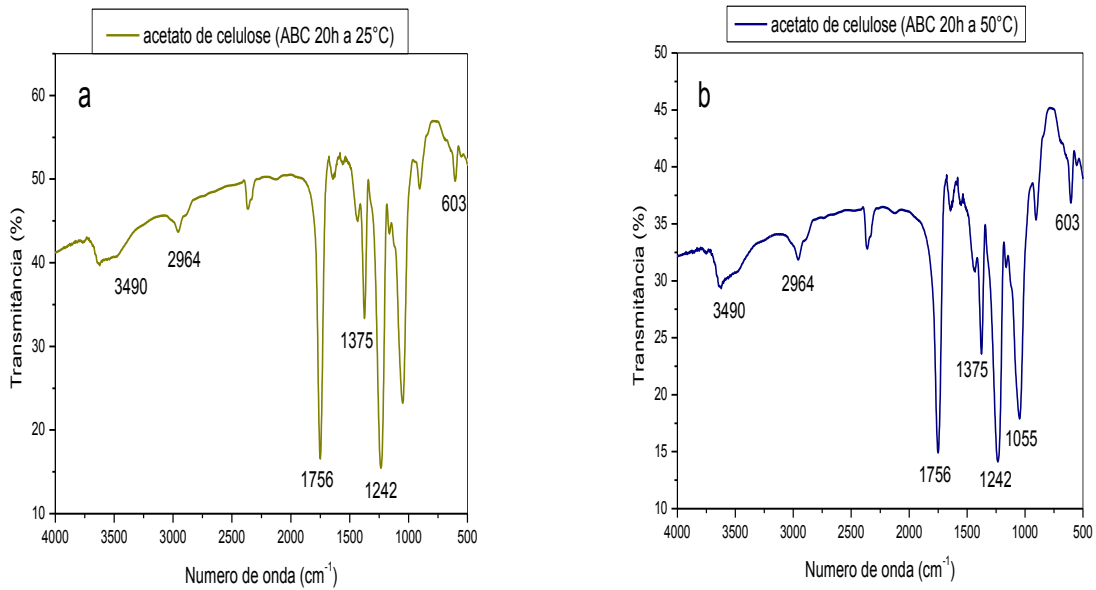
APÊNDICE B - Caracterização da celulose branqueada e acetato de celulose

Espectroscopia na Região do Infravermelho - FTIR

Tabela iv - Principais bandas de absorção no BCA, celulose e acetato de celulose

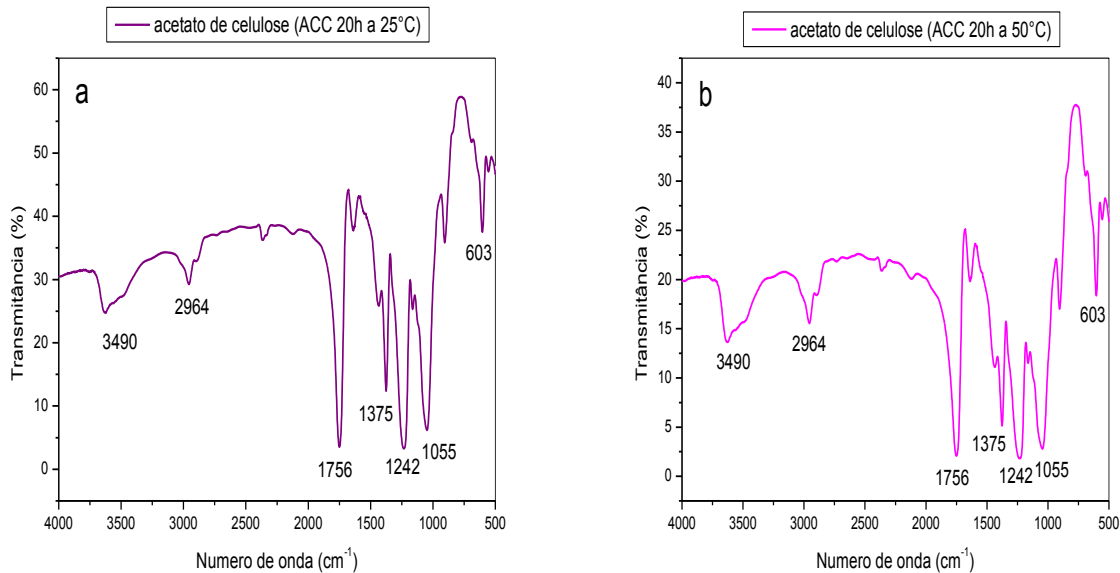
Número de ondas (cm ⁻¹)			Principais bandas de absorção
Bagaço de cana de açúcar	Celulose	Acetato de celulose	
3420	3420	3490	(O-H) Grupos hidroxílicos (celulose).
2910	2910		Estiramento (C-H) de celulose.
		2960	Estiramento assimétrico CH ₃
2850			C-H alifático (Lignina).
		1757	Estiramento de carbonila (C=O) de éster.
1740			Estiramento (C=O) de acetila ou ácido carboxílico.
1634			Vibração do anel aromático e estiramento (C=O).
1512			Estiramento (C=C) de anel aromático (Lignina).
	1435	1429	Deformação assimétrica CH ₂
	1379	1370	Deformação simétrica CH ₃
		1321	Deformação CH ₂
1261			Vibração do plano (O-H) da celulose.
		1240	Estiramento (C-O) de acetato.
1060	1060	1052	Vibração do anel de piranose (C-O-C) celulose.
		909	Deformação externa CH ₂
	903	915	Ligações β-glicosídicas entre unidades de glicose.
	612	606	C-O de grupos acetila.

Figura i - (a) espectro FTIR do AC ABC 20h a 25°C e (b) espectro FTIR do AC ABC 20h a temperatura de 50°C



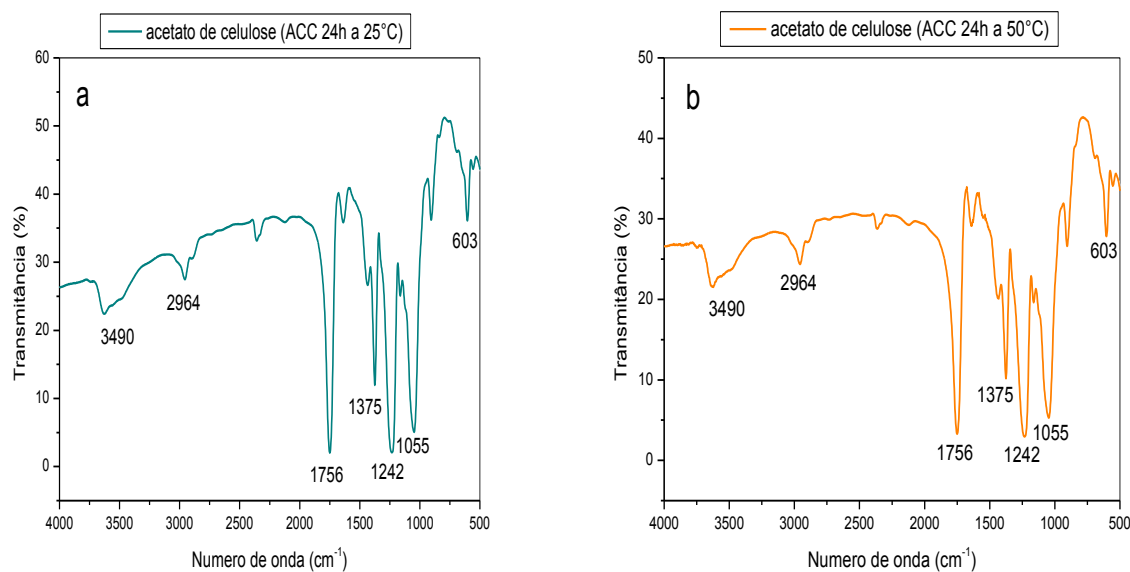
ABC: acetato de celulose do bagaço de cana.

Figura ii - (a) Espectro FTIR do AC da CCA 20h a 25°C e (b) espectro FTIR do AC da CCA 20h a temperatura de 50°C



ACC: acetato de celulose comercial Avicel.

Figura iii - (a) espectro FTIR do AC da CCA 24h a 25°C e (b) espectro FTIR do AC da CCA 24h a temperatura de 50°C



ACC: acetato de celulose comercial Avicel.

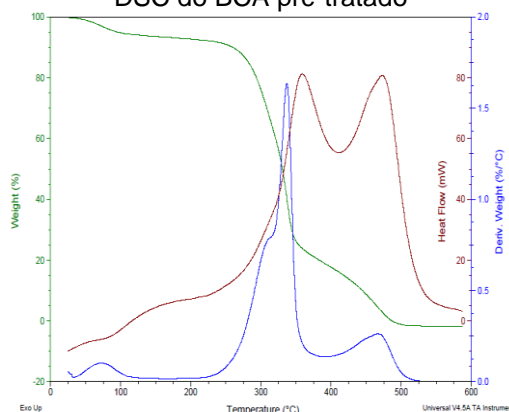
Todos os espectros apresentam bandas características do acetato de celulose a partir da identificação das bandas de baixa intensidade na região de 3700 a 3100 cm⁻¹ atribuídas aos grupos hidroxilas, remanescente na estrutura do polímero e a observação das bandas relativas aos estiramentos de ésteres (1756, 1375 e 1242 cm⁻¹) confirmando qualitativamente o grau de substituição do polímero mostrando que a acetilação foi eficiente. A Tabela v apresenta um resumo das principais bandas de absorção dos materiais analisados.

Tabela v - Principais bandas de absorção dos materiais utilizados e obtidos neste trabalho: BCA, Celulose e Acetato de celulose

Número de ondas (cm ⁻¹)			Principais bandas de absorção
Bagaço de cana de açúcar -BCA	Celulose	Acetato de celulose	
3400	3350	3490	(O-H) Grupos hidroxílicos (celulose).
2912	2910	2964	Estiramento (C-H) de celulose.
1750	1750	1756	Estiramento de carbonila (C=O) de acetila de éster ou ácido carboxílico.
1446			CH ₂ Deformação simétrica da celulose.
	1375	1375	Deformação (C-H).
1250	1250		(C-O-C) da cadeia de celulose.
		1242	Estiramento (C-O) do grupo acetila
1160	1160		(C-O) de álcool primário (celulose)
1050	1050	1055	(C-O-C) vibração do anel de piranose (celulose).
903	903	915	Ligações β-glicosídicas entre unidades de glicose.
	612	603	C-O de grupos acetila.

Curvas Termogravimétricas - TG, DTG e DSC

Figura iv - Representa as curvas TG, DTG e DSC do BCA pré-tratado



Nas curvas TG e DTG da Figura 27 evidenciam a presença de quatro estágios de perda de massa relativos à umidade, hemicelulose, celulose e lignina. No primeiro estágio na curva TG observa-se perda de massa de 5,65% que também é evidenciada na curva do DTG relativas à umidade do BCA pré-tratado com temperaturas inferiores a 100°C. A 150°C observa-se que na curva TG aparece um patamar de estabilidade térmica.

A partir de 200°C iniciou-se a decomposição do BCA pré-tratado que ocorreu em duas etapas na faixa de temperatura entre 200 e 360°C atribuído à decomposição da hemicelulose e da celulose com perda de massa nos dois estágios de 71,57% e um quarto estágio acima de 360°C provavelmente da decomposição

lenta da lignina com perda de massa de 22,78%. Com relação ao DSC, foi possível detectar que o primeiro estágio constitui um fenômeno endotérmico e os demais, exotérmicos.

Na Tabela vi está mostrado o resultado das análises das curvas TG e DTG das temperaturas e perdas de massa associada a cada estágio de decomposição da celulose avicel e do acetato de celulose.

Tabela vi - análise da TG e DTG para perda de massa da celulose Avicel e do acetato de celulose

Amostra	1ºEstágio		2ºEstágio		3ºEstágio	
	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Celulose com. Avicel	< 100	6,95	267 – 380	81,40	> 380	11,65
AC ABC 24h 25° C	< 100	8,16	313 – 412	79,40	> 412	12,44
AC ABC 20h 25° C.	< 100	9,02	288 – 405	78,25	> 405	12,73
AC ABC 20h 50°C	< 100	8,34	310 – 405	77,93	> 405	13,73
AC CCA 24h t.amb.	< 100	8,30	315 – 400	76,70	> 400	15
AC CCA 20h t.amb.	< 100	8,71	315 – 410	76,95	> 410	14,34
AC CCA 20h 50°C	< 100	6,85	310 – 405	78,45	> 405	14,70