



**Programa de Doutorado em Química
Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química**

JOYCE ROVER ROSA

*Oxipropilação total e parcial de resíduos lignocelulósicos e oxipropilação
parcial de celulose bacteriana para produção de polióis e obtenção de
material bifásico monocomponente*

Uberlândia

Novembro/2014

JOYCE ROVER ROSA

Oxipropilação total e parcial de resíduos lignocelulósicos e oxipropilação parcial de celulose bacteriana para produção de polióis e obtenção de material bifásico monocomponente

Tese apresentada ao Programa de Doutorado em Química, Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTORA EM QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Uberlândia
Novembro/2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

- R788o Rosa, Joyce Rover, 1984-
2014 Oxipropilação total e parcial de resíduos lignocelulósicos e oxipropilação parcial de celulose bacteriana para produção de polióis e obtenção de material bifásico monocomponente / Joyce Rover Rosa. - 2014.
118 f. : il.
- Orientador: Daniel Pasquini.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.
1. Química - Teses. 2. Polióis - Teses. 3. Compósitos poliméricos - Teses. 4. Celulose - Teses. I. Pasquini, Daniel. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE Tese de Doutorado em Química, NÚMERO 32/PPQUI.

DATA: 24/11/2014

DISCENTE: Joyce Rover Rosa

MATRÍCULA: 11023QMI002

TÍTULO DO TRABALHO: Oxipropilação total e parcial de resíduos lignocelulósicos e oxipropilação parcial da celulose bacteriana, para produção de poliois e obtenção de material bifásico monocomponente.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-Química de Macromoléculas e Coloides.

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Universal FAPEMIG APQ-01554-11: Oxipropilação de resíduos lignocelulósicos para produção de poliois: aplicação na produção de materiais poliméricos.

Às quatorze horas de dia vinte e quatro de novembro do ano dois mil e quatorze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco SI, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Sérgio Botelho de Oliveira, do Instituto Federal de Goiás; Leandro Vinícius Alves Gurgel, da Universidade Federal de Ouro Preto; Sérgio Antônio Lemos de Moraes, do Instituto de Química da UFU; Rosana Maria Nascimento de Assunção, da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal/UFU e Daniel Pasquini, orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o

título do trabalho será

...

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 23 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira - IFG

Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel - UFOP

Prof. Dr. Sérgio Antônio L. de Moraes - IQUFU

Prof. Dra. Rosana M. N. de Assunção - IQUFU

Prof. Dr. Daniel Pasquini - IQUFU

“Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes, mas não esqueço de que minha vida é a maior empresa do mundo. E que posso evitar que ela vá à falência. Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver, apesar de todos os desafios, incompreensões e períodos de crise. Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e se tornar autor da própria história. É atravessar desertos fora de si, mas ser capaz de encontrar um oásis no recôndito da sua alma. É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida. Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos. É saber falar de si mesmo. É ter coragem para ouvir um “não”. É ter segurança para receber uma crítica, mesmo que injusta” (Augusto Cury).

“Transportai um punhado de terra todos os dias e tereis uma montanha” (Confúcio).

À minha família: Jairo, Gércia, Lorena e Vinícius, com muito carinho, que são o espelho dos meus valores e conduta e incentivaram cada passo dado e aceitaram a importância deste trabalho na minha vida.

Agradecimentos

À Deus, “que concedeu aos homens a ciência e entregou como herança a lei da vida” (Eclesiástico, 17), minha eterna gratidão por ter me dado as maiores virtudes: determinação e fé e por ter me mostrado o caminho através de suas palavras, em todos os momentos em que eu o procurava.

Aos meus pais pelo apoio e confiança em meus passos, pelo amor dedicado no decorrer de toda minha vida; meu imenso agradecimento por terem me ensinado que o trabalho e honestidade são características primordiais no crescimento humano.

Aos meus irmãos, Lorena e Vinícius, que tanto me apoiaram e compreenderam minha ausência nos momentos difíceis.

Aos meus familiares pelo carinho e apoio.

Ao prof. Dr. Daniel Pasquini, pela credibilidade a mim depositada, pelo esforço e competência e seriedade que pontuam suas atividades e que nunca estiveram ausentes para a realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Reciclagem de Polímeros, pela amizade, apoio nas discussões e pelos tantos momentos de descontração.

Aos amigos Joema, Lilian, Simone, Juara, Fernanda, Sabrina, Leandro, Julia, Douglas, Juliane, Patrícia, Carla, Juliana, Henrique, pela amizade, apoio, paciência e todos os bons momentos, que tornaram os meus dias mais alegres e minha caminhada mais prazerosa e cheia de sorrisos.

À todos os amigos dos demais laboratórios pelos momentos de descontração, dentro e fora da UFU, e construtivos que muito contribuíram.

Ao IQ - UFU pelo apoio institucional e infraestrutura necessária a realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Antônio Aprígio da Silva Curvelo por disponibilizar o reator e a infraestrutura de seu laboratório (IQ-USP São Carlos) para que eu pudesse iniciar este trabalho.

À Franciele (FEQ – UFU) pelo auxílio nas análises de MEV.

Ao Roni (IQ-UFU) pelo auxílio nas análises de TGA.

À secretaria da pós-graduação, Mayta, pela eficiente assistência.

À todos os funcionários do IQ-UFU pela presteza e amizade.

Aos membros da banca examinadora por se disponibilizarem a me avaliarem.

Agradeço a todos àqueles que ajudaram de forma direta ou indireta a concluir este trabalho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiv
PUBLICAÇÃO ORIUNDA DESTE TRABALHO	xvi
RESUMO	17
ABSTRACT	19
1. INTRODUÇÃO	20
2. REVISÃO DE LITERATURA	23
2.1. Resíduos Lignocelulósicos	24
2.2. Biopolímeros Naturais	25
2.2.1. Celulose	27
2.2.2. Hemicelulose	28
2.2.3. Lignina	30
2.3. Celulose Bacteriana	32
2.4. Oxitropilação Total e Parcial de macromoléculas	32
2.5. Aplicação de Polióis e Material Bifásico Monocomponente	37
3. OBJETIVOS	39
3.1. Objetivos Específicos	39
4. MATERIAL E METODOLOGIA	40
4.1. Preparação da Amostra	40
4.2. Teor de Umidade	40
4.3. Teor de Cinzas	41
4.4. Teor de Lignina Klason Insolúvel	41
4.5. Teor de Lignina Solúvel	42
4.6. Teor de Extrativos Solúveis em Ciclohexano/Etanol	42
4.7. Teor de Extrativos Solúveis em Água	43
4.8. Teor de holocelulose	43
4.9. Teor de α-celulose	44
4.10. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	45
4.11. Análise Termogravimétrica (TGA)	45
4.12. Análise Difração por Raios-X (DRX)	45
4.13. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
4.14. Calorimetria por diferencial de varredura (DSC)	46
4.15. Oxitropilação dos resíduos lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM e Celulose Bacteriana (CB)	46
4.16. Determinação do Teor de resíduo sólido (RS)	48
4.17. Determinação do Teor de homopolímeros (HMP)	48
4.18. Determinação do Índice de Hidroxila (IOH)	49
4.19. Determinação da Viscosidade	51
4.20. Determinação do custo das reações de oxitropilação	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1. Caracterização dos resíduos lignocelulósicos brutos.	55
5.2. Caracterização dos materiais oxitropilados obtidos pela oxitropilação dos resíduos lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM.	56
5.2.1. Reação de oxitropilação	56
5.2.2. Teor de resíduo sólido modificado superficialmente obtido pela reação de oxitropilação	62
5.2.3. Conteúdo de homopolímero de OP dos polióis obtidos pela reação de	

oxipropilação.	67
5.2.4. Análise de Raio-x (DR-X) para os resíduos brutos e os resíduos sólidos modificados superficialmente (RSCM, RSCS, RSPC, RSPM e RSSM).	70
5.2.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para os resíduos brutos e para os polióis e os resíduos sólidos modificados superficialmente, obtidos pela reação de oxipropilação.	73
5.2.6. Análise Termogravimétrica (TGA) para os resíduos brutos e para os polióis e os resíduos sólidos modificados superficialmente, obtidos pela reação de oxipropilação.	80
5.2.7. Determinação do índice de hidroxila e viscosidade dos polióis obtidos pela reação de oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos.	87
5.2.8. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	92
5.3. Caracterização do material oxipropilado obtido pela oxipropilação parcial da CB.	96
5.4. Custo das reações de oxipropilação	102
6. CONCLUSÃO	106
7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	108
8. REFERÊNCIAS	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Polímeros naturais dispostos nas células vegetais (Modificado de MÜHLBACH, 2013)	27
Figura 2. Representação das estruturas α -glicopiranose e β -glicopiranose (Modificado de LEHNINGER <i>et al.</i> , 2007).....	29
Figura 3. Representação da estrutura da celulose (MENEZES, 2007).	29
Figura 4. Estrutura do xilano de plantas anuais. (GANDINI E BELGACEM, 2008).	Erro! Indicador não definido.
Figura 5. Unidades estruturais de fanilpropano presentes na lignina (a); representação da estrutura da lignina proposta por Adler (1977) (CATETO, 2008).....	32
Figura 6. Mecanismo de reação entre os substratos hidroxilados e óxido de propileno para produção de polióis (SOARES, 2011).	36
Figura 7. Reação de oxipropilação da celulose (MENEZES, 2007).....	38
Figura 8. Reator utilizado na reação de oxipropilação. Fonte: A autora.....	47
Figura 9. Representação das reações que acontecem na determinação de índice de hidroxila (CATETO, 2008).....	50
Figura 10. Viscosidade e suas respectivas relações. (modificado de LUCAS <i>et al.</i> , 2001).....	53
Figura 11. Representação gráfica da viscosidade intrínseca (modificado de LUCAS <i>et al.</i> , 2001).....	53
Figura 12. Ilustração dos resíduos brutos CM, CS, PC, PM e SM, respectivamente (a-e), polióis de CM, CS, PC, PM e SM, respectivamente (f-j) e resíduos sólidos convertido parcialmente de CM, CS, PC, PM e SM, respectivamente (k-o) obtidos após a reação de oxipropilação. Fonte: a Autora.....	58
Figura 13. Superfície de resposta da influência do volume de OP e temperatura na pressão máxima obtida durante a reação de oxirpopilação dos resíduos lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM. Fonte: a Autora.	60
Figura 14. Superfície de resposta da influência do volume de OP e temperatura no tempo de reação obtido para a reação de oxirpopilação dos resíduos lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM. Fonte: a Autora.....	61

Figura 15. Superfície de resposta da influência do volume de OP e temperatura no teor de resíduo sólido convertido parcialmente (RS%) para a oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM. Fonte: A autora.	65
Figura 16. Equações para teor de resíduo bifásico monocomponente obtido pela reação de oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos. Fonte: a Autora.	66
Figura 17. Reação de formação do homopolímero de OP (MENEZES, 2007).....	67
Figura 18. Superfície de resposta da influência do volume de OP e temperatura na porcentagem de homopolímero (% HMP POP) para a oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM. Fonte: A autora.	69
Figura 19. Equações para teor de homopolímero obtido pela reação de oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos. Fonte: a Autora.....	70
Figura 20. Modelo padrão de difratogramas de raios-x para materiais amorfos (modificado de HOSIER <i>et al.</i> , 2004).	71
Figura 21. Difratogramas de raios-X obtidos para os resíduos CM, CS, PC, PM e SM brutos e os resíduos sólidos modificados superficialmente RSCM, RSCS, RSPC, RSPM e RSSM. Fonte: A autora.....	72
Figura 22. Espectros de FTIR para CM e CMO 0-8 (a) e para CM, CMO e RS (b). Fonte: A autora.	75
Figura 23. Espectros de FTIR para CS e CSO 0-8 (a) e para CS, CSO e RS (b). Fonte: A autora.....	76
Figura 24. Espectros de FTIR para PC e PCO 0-8 (a) e para PC, PCO e RS (b). Fonte: A autora.....	78
Figura 25. Espectros de FTIR para PM e PMO 0-8 (a) e para PM, PMO e RS (b). Fonte: A autora.....	79
Figura 26. Espectros de FTIR para SM e SMO 0-8 (a) e para SM, SMO e RS (b). Fonte: A autora.....	80
Figura 27. Termogramas de TGA para o CM antes e após as reações de oxipropilação (CMO 0-8) (a) e para o RS (b) e curva de DTG (c). Fonte: A autora	81

Figura 28. Termogramas de TGA para a CS antes e após as reações de oxipropilação (CSO 0-8) (a) e para o RS (b) e curva de DTG (c). Fonte: A autora.....	82
Figura 29. Termogramas de TGA para a PC antes e após as reações de oxipropilação (PCO 0-8) (a) e para o RS (b) e curva de DTG (c). Fonte: A autora.....	83
Figura 30. Termogramas de TGA para a PM antes e após as reações de oxipropilação (PMO 0-8) (a) e para o RS (b) e curva de DTG (c). Fonte: A autora.....	84
Figura 31. Termogramas de TGA para o SM antes e após as reações de oxipropilação (SMO 0-8) (a) e para o RS (b) e curva de DTG (c). Fonte: A autora.....	85
Figura 32. Superfície de resposta da influência do volume de OP e temperatura no índice de hidroxila (IOH) para a oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM. Fonte: A autora.	89
Figura 33. Superfície de resposta da influência do volume de OP e temperatura na viscosidade para a oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM. Fonte: A autora.	90
Figura 34. Equações encontradas para índice de hidroxila (IOH) e viscosidade ($[\eta]$) para oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos. Fonte: A autora.	91
Figura 35. Imagens de MEV para CM (a) Ampliação 500X e (c) Ampliação 3600X e RSCM (b) Ampliação 500X e (d) Ampliação 3600X. Fonte: A autora.....	93
Figura 36. Imagens de MEV para CS (a) Ampliação 500X e (c) Ampliação 3600X e RSCS (b) Ampliação 500X e (d) Ampliação 3.600X. Fonte: A autora	93
Figura 37. Imagens de MEV para PC (a) Ampliação 500X e (c) Ampliação 3.600X e RSPC (b) Ampliação 500X e (d) Ampliação 3.600X. Fonte: A autora	94
Figura 38. Imagens de MEV para PM (a) Ampliação 500X e (c) Ampliação 3.600X e RSPM (b) Ampliação 500X e (d) Ampliação 3.600X. Fonte: A autora	94
Figura 39. Imagens de MEV para SM (a) Ampliação 500X e (c) Ampliação 3.600X e RSSM (b) Ampliação 500X e (d) Ampliação 3.600X. Fonte: A autora.	95
Figura 40. Esquema simplificado da reação de oxipropilação do substrato celulose bacteriana. (ROSA et al, 2014).....	96

Figura 41. Espectro de FTIR para as amostras de celulose bacteriana antes (CB), após a reação de oxipropilação (CBO) e após a extração com hexano (CBOE). Fonte: A autora.....	97
Figura 42. Curvas das amostras antes (CB) e após oxipropilação (CBO) e após a extração com hexano (CBOE) de TG (a) e DTG (b). Fonte: A autora.....	98
Figura 43. Curva de DSC das amostras antes (CB), após a oxipropilação (CBO) e após a extração com hexano (CBOE). Fonte: A autora.....	100
Figura 44. Difratogramas de Raios-X para as amostras antes (CB) e após a oxipropilação (CBO) e extração com hexano (CBOE). Fonte: A autora.....	101
Figura 45. Imagens MEV para a CB (a), CBO (b) e CBOE (c). (Ampliação 3.000X) Fonte: A autora.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais hemiceluloses dos vegetais.....	30
Tabela 2. Planejamento experimental para as reações de oxipropilação dos Resíduos Lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM.....	48
Tabela 3. Peso da amostra que deve ser utilizada na análise de acordo com o valor aproximado do número de hidroxilas.....	51
Tabela 4. Composição química dos resíduos lignocelulósicos dada em porcentagem.....	55
Tabela 5. Tempo de reação (t_R) em minutos e a pressão máxima ($P_{máx}$) em Psi obtidos em cada uma das nove reações de oxipropilação dos resíduos testados.	59
Tabela 6. Teor de resíduo sólido (RS%) dos polióis obtidos a partir da oxipropilação do caroço de manga (CMO), casca de soja (CSO), palha de cana-de-açúcar (PCO), palha de milho (PMO) e sabugo de milho (SMO).	63
Tabela 7. Teor de homopolímeros (HMP) de poli(óxido de propileno) (POP) dos polióis obtidos pela oxipropilação do CM (CMO), CS (CSO), PC (PCO), PM (PMO) e SM (SMO).	68
Tabela 8. Temperatura de início (T_{Onset}), temperatura de degradação quando a perda de massa é maxima (T_{max}), perda de massa (M) e rendimento de carbonizados (RC) para os resíduos brutos e seus resíduos modificados superficialmente CM, RSCM, CS, RSCS PC, RSPC, PM, RSPM e SM, RSSM obtidos pelas curvas de TGA e DTG.	86
Tabela 9. Índice de hidroxila (IOH) em mg de KOH/g para os polióis obtidos pela oxipropilação do CM (CMO), CS (CSO), PC (PCO), PM (PMO) e SM (SMO).	87
Tabela 10. Viscosidade para os polióis obtidos pela oxipropilação do CM (CMO), CS (CSO), PC (PCO), PM (PMO) e SM (SMO).	88
Tabela 11. Temperatura de início (T onset), de degradação quando a perda de massa é máxima (T max), Perda de massa (PM) e rendimento de carbonizados (RC) obtidas das curvas de TG e DTG para CB, CBO e CBOE.....	99
Tabela 12. Custo de obtenção de produtos oxipropilados para cada tempo de reação das oxipropilações dos resíduos lignocelulósicos e celulose bacteriana.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS

- CB – Celulose Bacteriana
- CBO – Celulose Bacteriana Oxipropilada
- CBOE – Celulose Bacteriana Oxipropilada Extraída com Hexano
- CM – Caroço de Manga
- CMO – Caroço de Manga Oxipropilado
- CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
- CS – Casca de Soja
- CSO – Casca de Soja Oxipropilada
- DRX – Difração por Raios –X
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- DTG – Derivada de Termogravimetria
- FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourrier
- HMP – Homopolímero
- ICr – Índice de Cristalinidade
- IOH – Índice de Hidroxila
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- OE – Óxido de Etileno
- OP – Óxido de propileno
- PC – Palha de Cana-de-Açúcar
- PCO – Palha de Cana-de-Açúcar Oxipropilada
- Pmáx – Pressão Máxima
- PM – Palha de Milho

- PMO – Palha de Milho Oxipropilada
- POP – Poli(Óxido de Propileno)
- RPU – Espuma Rígida de Poliuretano
- RS – Resíduo Sólido Modificado Superficialmente
- SM – Sabugo de Milho
- SMO – Sabugo de Milho Oxipropilado
- T – Temperatura
- t – Tempo de Reação
- TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry
- Tg – Temperatura de Transição Vítreia
- TGA – Análise Termogravimétrica
- VOC – Compostos Orgânicos Voláteis
- OLEDs – Organic light emitting devices

Publicação Oriunda deste Trabalho

ROSA, J.R.; SILVA, I. S. V da; LIMA, C. S. M. de; FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; SANTOS, D. B. dos; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; PASQUINI, D. New biphasic mono-component composite material obtained by partial oxypropylation of bacterial cellulose. **Cellulose**, DOI 10.1007/s10570-014-0169-7, 2014.

ROSA, J. R.; SILVA, I. S. V. da; LIMA, C. S. M. de; PASQUINI, D. Production of polyols and new biphasic mono-component materials, from soy hulls, by oxypropylation reaction. **Industrial Crops and Products**, submetido em agosto de 2014.

Resumo

O presente trabalho de pesquisa tem como objetivo a oxipropilação total e parcial de resíduos lignocelulósicos obtidos na região de Uberlândia-MG, a saber: caroço de manga, casca de soja, palha de cana-de-açúcar, palha de milho e sabugo de milho e também da celulose bacteriana de forma a obter dois produtos: i) um poliol viscoso; e ii) um resíduo sólido fibroso modificado superficialmente com a enxertia de uma camada de polímero termoplástico de poli(óxido de propileno).

Os materiais brutos e os oxipropilados obtidos foram caracterizados após serem submetidos a diversas técnicas de análises, quais sejam: Difração por Raios X, Espectroscopia em Infravermelho com Transformada de Fourier, Análise Termogravimétrica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Teor de Resíduo Sólido Modificado Superficialmente, Teor de Homopolímero de Óxido de Propileno, Índice de Hidroxila e Viscosidade.

Para obtenção do poliol viscoso, indica-se o resíduo de palha de cana-de-açúcar e as condições do experimento 3, qual seja: 15 ml de óxido de propileno à temperatura de 200 °C, sendo esta a condição que apresentou baixo teor de resíduo sólido modificado superficialmente (8,5%) e menor custo.

Por meio da oxipropilação total e parcial dos resíduos lignocelulósicos provindos da região de Uberlândia-MG, obtivemos: i) poliol composto de copolímeros de poli(óxido de propileno) e moléculas provenientes deste resíduo lignocelulósico (celulose, lignina e polioses); ii) um resíduo sólido fibroso modificado superficialmente com a enxertia de uma camada de polímero termoplástico de poli(óxido de propileno), também verificado para a oxipropilação parcial da celulose bacteriana.

Os resultados da Termogravimetria, da Espectroscopia em Infravermelho e da Difração de Raios X, além das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura mantiveram-se harmônicos e confirmaram a presença da camada termoplástica superficial nas fibras de celulose dos resíduos e celulose bacteriana modificados superficialmente pela oxipropilação parcial.

Os materiais desenvolvidos neste trabalho podem ser convertidos em produtos com alto valor agregado de interesse industrial, como a obtenção de compósito autorreforçado, assim como espumas rígidas de poliuretano. Ademais, a oxipropilação pode ser uma

alternativa para ampliar as aplicações dessas fontes renováveis, além de contribuir com a Química verde por ser um processo simples que não gera subprodutos: todo o material inserido no reator é convertido no produto final desejado.

Palavras-chave: Oxipropilação total, oxipropilação parcial, poliol, compósito, resíduos lignocelulósicos, celulose bacteriana.

Abstract

This research aims at both total and partial oxypropylation of lignocellulosic residues found in the Brazilian city of Uberlândia-MG, such as: mango pit, soybean skin, sugar cane straw, corn straw, corncob and from bacterial cellulose as well, in order to obtain two products: i) a viscous polyol; and ii) a fibrous solid residue superficially modified by grafting a thermoplastic polymer layer poly(propylene oxide).

The raw materials, as well as the oxypropylated products obtained, were characterized after being submitted to several techniques, such as: X-Rays Diffraction, Infrared Spectroscopy under Fourier Transform, Thermogravimetric analyses, Scanning Electron Microscopy, Content of Solid residue superficially modified, Content of Homopolymer of propylene Oxide, Hydroxyl Index and Viscosity.

In order to obtain a viscous polyol from sugar cane straw, it is indicated: 15 ml of propylene oxide in temperature of 200 °C, because this condition showed the lowest content of solid residue superficially modified, and indicated better results during the conversion of the raw material tested.

After both total and partial oxypropylation of lignocellulosic residues we could obtain: i) both polyol compound poly(propylene oxide) and molecules from this lignocellulosic residue (cellulose, lignin and polyoses); ii) a solid residue fibrous superficially modified by grafting a thermoplastic polymer layer of poly (propylene oxide), also verified during the partial oxypropylation of bacterial cellulose.

The results of thermogravimetry, Spectroscopy in Infrared and X-Ray Diffraction, in addition to Scanning Electron Microscopy pictures harmonized themselves and confirmed the presence of a thermoplastic superficial layer in the cellulose fibers from the residues and bacterial cellulose superficially modified by partial oxypropylation .

The materials developed in this study can be converted into high added value products of industrial interest such as obtaining a self-reinforced composite as well as rigid polyurethane foams. Moreover, the oxypropylation can be an alternative to enlarge the range of applications of these renewable sources. In addition, it can also contribute to green Chemistry for it represents a simple process and does not generate by-products: all the material inserted into the reactor is converted into the desired final product.

Key-words: Total oxypropylation, partial oxypropylation, polyol, composite, lignocellulosic residues, bacterial cellulose.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil vislumbra-se de uma tendência estratégica do crescimento da energia proveniente da biomassa como substituta do petróleo, levando-se em conta a grande extensão do território nacional e a aptidão brasileira para a silvicultura, aliadas à possibilidade de utilização de resíduos florestais e agrícolas, o país tem as condições ideais para essa mudança. Assim, os resíduos de origem florestal e agrícola formam uma categoria interessante de biomassa que pode ser explorada, principalmente como uma fonte de energia renovável, que não compete com o setor alimentício, de baixo custo e em abundância (FERNANDES, 2010).

A exploração de resíduos não comestíveis, os quais são subprodutos de diversas atividades industriais relacionadas com a agricultura, silvicultura (incluindo papel), pesca e produção de alimentos e bebidas, cujo valor pode ser significativamente aumentado pela oxipropilação (GANDINI; BELCAGEM, 2008), é de grande consideração para este estudo. Esta estratégia teve início com um estudo global sobre a transformação da polpa de beterraba (uma mistura sólida intratável composta principalmente de polissacarídeos) em um poliol viscoso (PAVIER; GANDINI, 2000), cujas propriedades a tornou um macromônromo adequado para a síntese de poliuretanos e poliésteres. A extensão posterior deste processo para outros substratos contendo grupos OH, como ligninas de diferentes processos de polpação (NADJI et al., 2005), resíduos de quitina e quitosana (FERNANDES et al., 2008), pó de cortiça (EVTOUGUINA et al., 2002), caroços de azeitona (GANDINI; BELCAGEM, 2008), mostrou sua excelente adaptabilidade.

O amido de milho, um recurso renovável biodegradável, também tem sido estudado como um substituto promissor para contrapartes petróleo-baseadas, por exemplo, em aplicações de embalagem. Da Róz e seus colaboradores (2009) obtiveram excelentes resultados na oxipropilação de amido de milho, o qual pode ser utilizado como matriz para compósitos, nos quais as fibras celulósicas proporcionam melhores propriedades mecânicas sem a necessidade de tratamento de superfície, devido à estrutura muito semelhante entre amido e celulose.

Serrano e seus colaboradores (2010) concluíram que a oxipropilação de resíduos de bolo de colza gerados no processo de produção de biodiesel é uma possível alternativa de valorização do principal subproduto do referido processo, transformando esse resíduo em um poliol viscoso com características adequadas para ser usado em poliuretano, poliéster ou formulações de poliéster. Espumas de poliuretano são amplamente utilizadas no isolamento térmico, adesivos, tintas, preservativos, mobiliário e muitas outras aplicações.

Na prática, as análises sistemáticas de uma grande variedade de resíduos de biomassa revelaram que os recursos renováveis que contém grupos hidroxila incorporados em sua estrutura, podem ser transformados em polióis com altos rendimentos após otimização dos parâmetros de reação, como temperatura, quantidade de reagente, tipo e quantidade de catalisador básico (MENEZES et al., 2009).

Estas operações são simples e não necessitam de processo de separação, de modo que tudo o que entra no reator é removido como o produto final desejado, tendo como variável importante a proporção de óxido de propileno (OP) adicionado ao substrato, que rege propriedades do poliol tais como sua viscosidade e o índice de OH, bem como a proporção de homopolímero de OP, o qual sempre acompanha o substrato oxipropilado.

Dentre os resíduos de fontes renováveis de interesse, destacam-se os compostos por celulose, hemiceluloses e lignina. Há muitos estudos descritos na literatura para produção de novos materiais a partir destas macromoléculas (EVTOUGUINA et al., 2002; GANDINI et al., 2005; CATETO et al., 2009; MENEZES et al., 2009; SERRANO et al., 2010; BRIONES et al., 2011). O diferencial deste estudo foi a otimização da quantidade de reagente e temperatura de reação tanto para a oxipropilação total quanto a parcial dos resíduos da região de Uberlândia e a aplicabilidade da reação de oxipropilação parcial para a celulose bacteriana. Os estudos foram direcionados para os resíduos que não podem ser utilizados como alimentos: caroço de manga (CM), palha de milho (PM), casca de soja (CS), palha de cana-de-açúcar (PC) e sabugo de milho (SM) e a celulose bacteriana (CB), obtida através de rotas de biossíntese por meio da bactéria *Gluconacetobacter xylinus*.

Diante disso e também da crescente preocupação ambiental com a destinação final dos resíduos, se torna viável economicamente e ambientalmente a utilização de resíduos agrícolas e florestais e naturalmente sintetizados como fonte de energia, uma vez que existem em abundância, são de baixo custo, agregando valor à estes.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Resíduos Lignocelulósicos

Pela NBR 10.004 resíduos são classificados como sólidos, semi-sólidos que resultam da atividade industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e varrição. De acordo com Quirino (2003), resíduos lignocelulósicos são aqueles constituídos principalmente por lignina e celulose de origem vegetal, tais como: rejeitos oriundos da indústria da madeira, resíduos culturais agrícolas ou de beneficiamento de produtos agrícolas, entre outros.

Em condições favoráveis os resíduos podem contribuir de maneira significante com a produção energética. No Brasil, a proporção da energia consumida de origem biomassa é em torno de 25%, significando que os recursos renováveis dessa fonte biomássica contribuem para suprir os requisitos energéticos do País (SAITER, 2008).

O Brasil é o segundo produtor mundial de soja e o primeiro da América do Sul. Devido à sua composição, a soja pode ser utilizada para diversos fins, tanto alimentares, para humanos e animais, como para vários produtos industriais e matéria-prima para agroindústrias. Os grãos de soja podem ser processados para obter óleo, farelo e farinha, gerando como subproduto a casca que é uma película que reveste o grão e é removida durante a extração do óleo desta oleaginosa. A casca da soja representa 7 a 8% do peso do grão. Considerando que a produção de soja na safra 2012/2013 foi cerca de 81,2 milhões de toneladas (UNICA, 2014), estima-se que 5,7 milhões de toneladas de cascas foram gerados durante este período.

O milho é um dos principais produtos agrícolas existentes no Brasil, sendo o cereal mais produzido em todo o mundo, desde o ano 5 mil a.C. (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DO MILHO, 2011). O Brasil é o terceiro maior produtor de milho, respondendo por 7% da produção mundial (BRASIL, 2012). Nacionalmente a produção do milho é relativamente dispersa, mas as maiores regiões produtoras são o Sul com 37,2% e o Centro Oeste com 30,6%. O Estado do Paraná lidera a produção na região Sul e no Centro Oeste o Mato Grosso (BRASIL, 2012).

Como um dos principais produtos agrícolas do Brasil, cultivada desde a época da colonização, a cana-de-açúcar constitui um potencial gerador de energia e a vantagem é que ela é um componente renovável (OLIVEIRA, 2007). O Brasil encontra-se em uma situação favorável quanto à produção da cana-de-açúcar, mas como consequência do aumento da produção, tem-se o aumento dos resíduos agroindustriais, tais como a palha e o bagaço. O potencial de produção de resíduos da cana-de-açúcar (matéria-seca) representa em média 14% da massa (SEABRA, 2008). Dessa forma, para cada tonelada de cana (colmos) produzida têm-se 140 kg de bagaço e 140 kg de palha (novo resíduo devido à proibição da queima da palha de cana). Segundo dados da safra 2012/2013 o Brasil acumulou aproximadamente 130 milhões de toneladas de resíduos (UNICA, 2014).

A manga é uma fruta tropical de grande aceitação pelos consumidores, por causa de suas características exóticas e composição nutricional. Originária do sudoeste asiático, a mangueira (*Mangifera indica* L) disseminou-se para várias regiões do mundo. As principais variedades cultivadas no Brasil em áreas comerciais são “Tommy Atkins” (maior quantidade), “Haden”, “Keit”, “Van”, “Dyke”, “Rosa”, “Ubá”, entre outras. A variedade Ubá é bastante conhecida em algumas regiões do Brasil, sobretudo no Estado de Minas Gerais (FARONI et al., 2009). A região do Triângulo Mineiro destaca-se pela produção de sucos e polpas principalmente da manga Ubá, gerando uma grande quantidade de resíduo (caroço de manga), que gera um problema ambiental para esse tipo de indústria visto que é um resíduo sem utilidade. Contudo é crescente o número de pesquisas com o objetivo de reaproveitar este material de forma a colaborar com a agregação de valor a este resíduo lignocelulósico.

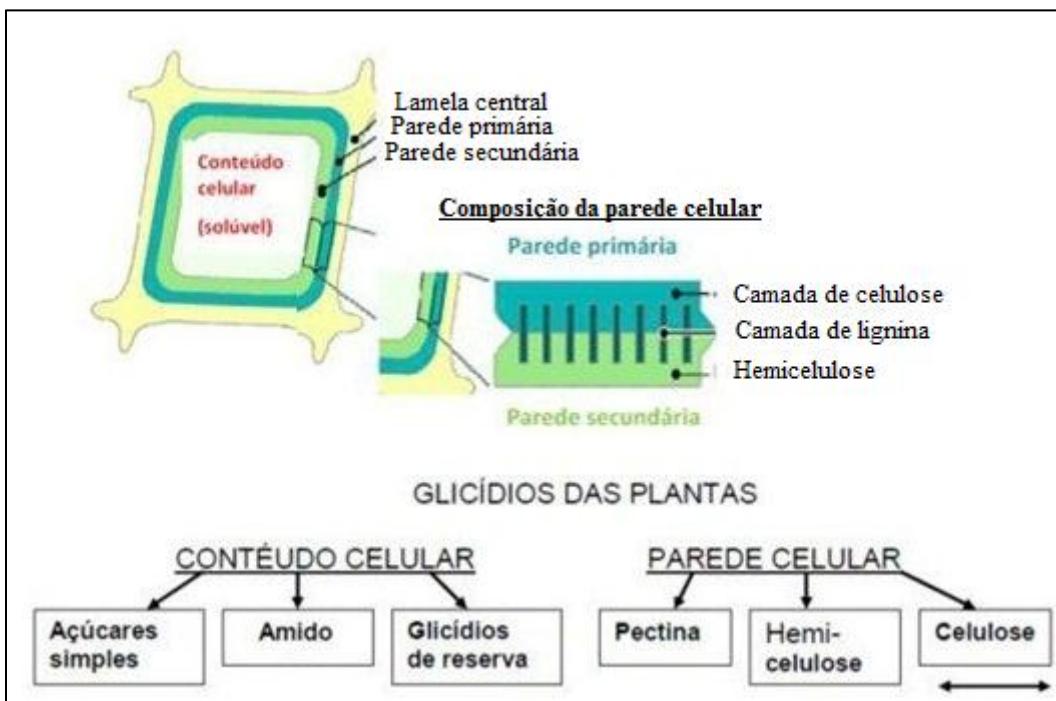
Com o objetivo de obter um produto com valor agregado a partir da reação de oxipropilação da matéria-prima de fonte renovável, os resíduos lignocelulósicos usados neste estudo foram aqueles da região de Uberlândia que não competem com alimentação. São eles palha de milho (PM), sabugo de milho (SM), palha de cana-de-açúcar (PC), caroço de manga (CM) e casca de soja (CS).

2.2. Biopolímeros Naturais

Polímeros naturais têm sido ao longo de muito tempo um dos ingredientes essenciais da sustentabilidade, em primeiro lugar, e ainda, usado como alimento, como abrigo, roupas e fonte de energia. Esses recursos renováveis têm desempenhado papel importante como materiais para a humanidade através de sua exploração de uma forma cada vez mais elaborada. (GANDINI; BELGACEM, 2008). Polímeros biodegradáveis obtidos a partir de fontes renováveis recebem atenção crescente por serem uma alternativa aos plásticos tradicionais obtidos do petróleo, como por exemplo, filmes biodegradáveis produzidos a partir de blendas de farinha de arroz e poli(adipato co-tereftalato de butileno) (SOUZA et al., 2013).

Materiais macromoleculares nas plantas, tais como celulose, hemicelulose e lignina se interpenetram (Figura 1) para formar estruturas complexas de ordem superior nos órgãos das plantas. Ao longo da história o estudo da lignina se estende por um período de mais de cem anos e muitos cientistas fizeram esforços para extraí-la da madeira, para obter celulose no processo de polpação. A lignina tem sido considerada como um subproduto indesejado e têm sido feitas tentativas para cultivar espécies de madeira que produzam pequenas quantidades de lignina através de técnicas biotecnológicas. Assim, as vias biossintéticas de lignina em que vivem os órgãos da planta e também os processos de degradação enzimática ou química têm sido investigados (ABE et al., 2010).

Figura 1. Polímeros naturais dispostos nas células vegetais (Modificado de MÜHLBACH, 2013).



O homem já empregava celulose e madeira para ferramentas (enxadas primitivas, lança manipulada) na Era Paleolítica, arados primitivos, arados leves, sem rodas, teares na Era Neolítica, e atualmente a celulose é empregada em materiais de construções, pontes, navios (madeira da canoa), carrinhos, móveis (caixas, camas, mesas, cadeiras), utensílios de necessidades diárias (colheres, copos), têxtil (algodão, linho), papel, combustível (para aquecer, cozinhar, produção industrial, cerâmica e metalurgia), carvão (para a produção de ferro), entre outros. Além disso, linho e algodão, tanto de celulose quase pura, têm sido usados como roupas a mais de 10.000 anos (KAMIDE, 2004).

Além de celulose, hemiceluloses e lignina presentes na constituição das fibras lignocelulósicas, estão presentes os extrativos, que como o próprio nome diz, são compostos orgânicos que podem ser removidos através da extração com solventes orgânicos, como por exemplo, etanol e propanona (acetona). Os extrativos são compostos químicos encontrados na parede celular, geralmente formados por ácidos graxos, compostos fenólicos, ceras, alcalóides e outros compostos orgânicos. Estes

metabólitos existem na forma de monômeros, dímeros, oligômeros e polímeros (SANTOS, 2008).

2.2.1. Celulose

A celulose ($C_6H_{10}O_5$) n é um homopolímero de cadeia longa, classificado como polissacarídeo ou carboidrato. É um dos principais constituintes de reforço das paredes celulares das plantas (cerca de 33% do peso da planta), em combinação com a lignina, hemicelulose e pectina (HAN et al., 2011). Foi primeiramente isolada e caracterizada pelo químico francês Anselme Payen em 1838. É um 1,4- β -glucano linear, um dos polímeros naturais mais abundantes, produzido pela natureza a uma taxa anual de 10^{11} - 10^{12} t, parcialmente em sua forma pura, mas principalmente combinado com lignina e com outros polissacáridos, os chamados 'hemiceluloses' na parede celular das plantas lenhosas (Figura 1) (KLEMM et al., 2005).

Quando monossacarídeos se ciclizam sob a forma do anel "pirano" são conhecidos como piranosídicos e o nome do monossacarídeo é acompanhado pelo sufixo piranose, a fim de designar sua correta conformação espacial, como por exemplo, a glicose piranosídica conhecida como glicopiranose. Assim sendo, quando a interação ocorre entre os carbonos 1 e 5 forma-se a α -glicose piranósica (os grupos OH do carbono 1 e 2 estão em posição *cis*) ou a forma β -glicose piranósica (os grupos OH dos carbonos 1 e 2 estão em posição *trans*) (Figura 2). A celulose é constituída por unidades de anidroglicopiranose (β -D-glicopiranose) ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo β -(1→4) formando uma cadeia linear (AGUIAR, 2010) (Figura 3).

Por muitos séculos, a celulose serviu como um material polimérico de construção, principalmente sob a forma de madeira intacta, mas também na forma de fibras têxteis naturais, como algodão ou linho, ou na formulação de papel e cartão. Por outro lado, a celulose é um material de partida versátil para a produção de fios e filmes baseados em celulose artificial, bem como de uma variedade de derivados da celulose solúveis estáveis para ser usada em muitas áreas da indústria e da vida doméstica (ABE et al., 2004).

Figura 2. Representação das estruturas α -glicopiranose e β -glicopiranose (modificado de LEHNINGER et al., 2007).

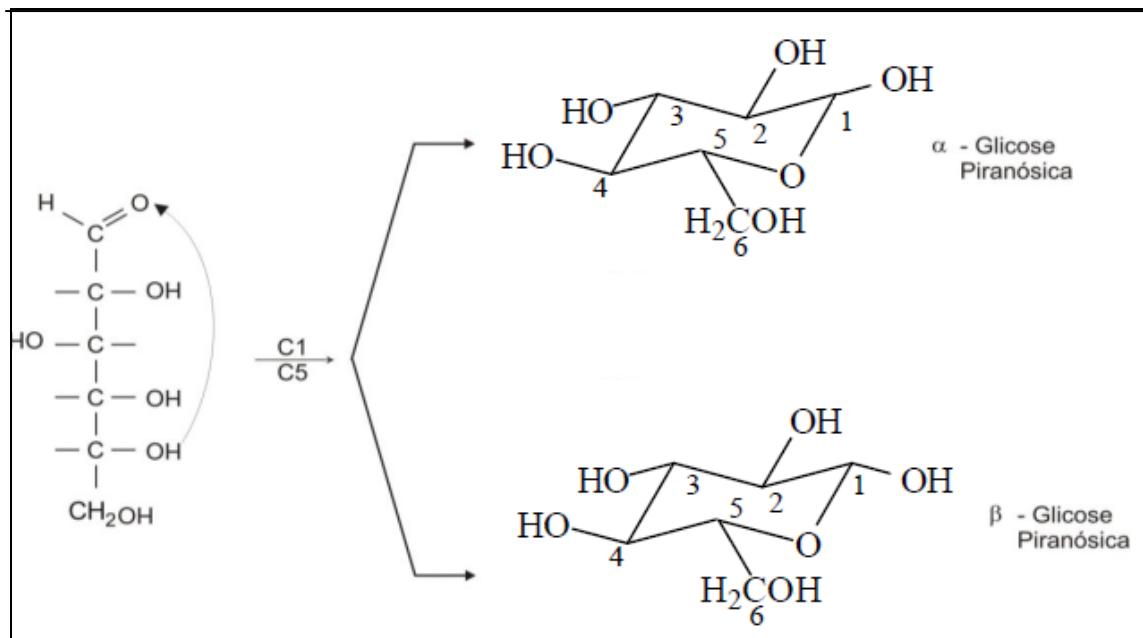
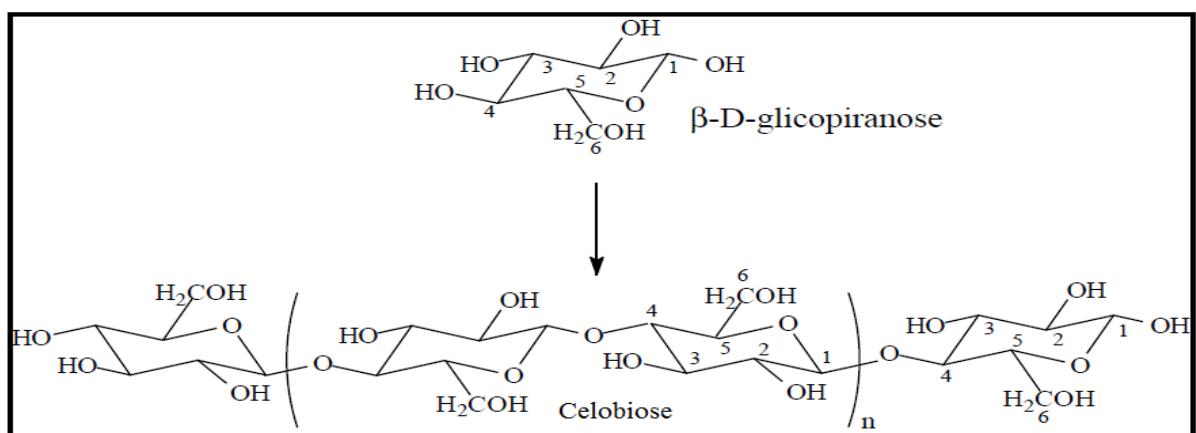


Figura 3. Representação da estrutura da celulose (MENEZES, 2007).



A celulose apresenta em sua constituição muitos grupos hidroxilos, que são responsáveis pela formação de interações do tipo ligações de hidrogênio apresentando tendência a formar ligações intermoleculares que são responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias e pela formação da fibra vegetal (MENEZES, 2007).

2.2.2. Hemicelulose

As hemiceluloses representam o segundo grupo de polissacáridos mais abundante na natureza. Elas ocorrem em estreita associação com a celulose e lignina e contribuem para a rigidez da parede celular das plantas em tecidos lignificados (Figura 1). As hemiceluloses constituem cerca de 20-30% da massa total das plantas anuais e perenes e têm uma composição heterogênea de diversas unidades de açúcares, dependendo do tipo de processo e instalação de extração, sendo classificados como xilanas (unidades β -1,4-D-xilose) (Figura 4), mananas (unidades β -1,4-D-manoose), arabinanas (unidades α -1,5-L-arabinose) e galactanas (unidades β -1,3-D-galactose) (GANDINI; BELGACEM, 2008).

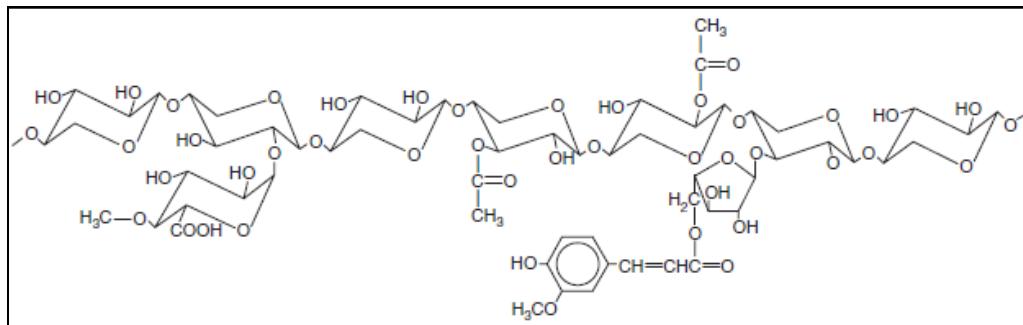
A Tabela 1 apresenta as principais hemiceluloses encontradas em plantas coníferas (dicotiledôneas) e folhosas (monocotiledôneas) e a Figura 3 traz uma representação de uma xilana de uma planta anual.

Tabela 1. Principais hemiceluloses dos vegetais.

	Coníferas %	Folhosas %
Metilglucoroxilana	80-90	5-15
Arabinometilglucoroxilana	0,1-1	5-30
Glucomanana	1-5	1-5
Galactoglucomanana	0,1-1	60-70
Arabinogalactana	0,1-1	1-15
Outros galactanas	0,1-1	0,1-1
Pectina	1-5	1-5

Fonte: Gandini e Belgacem (2008).

Figura 4. Estrutura do xilano de plantas anuais (GANDINI; BELGACEM, 2008).



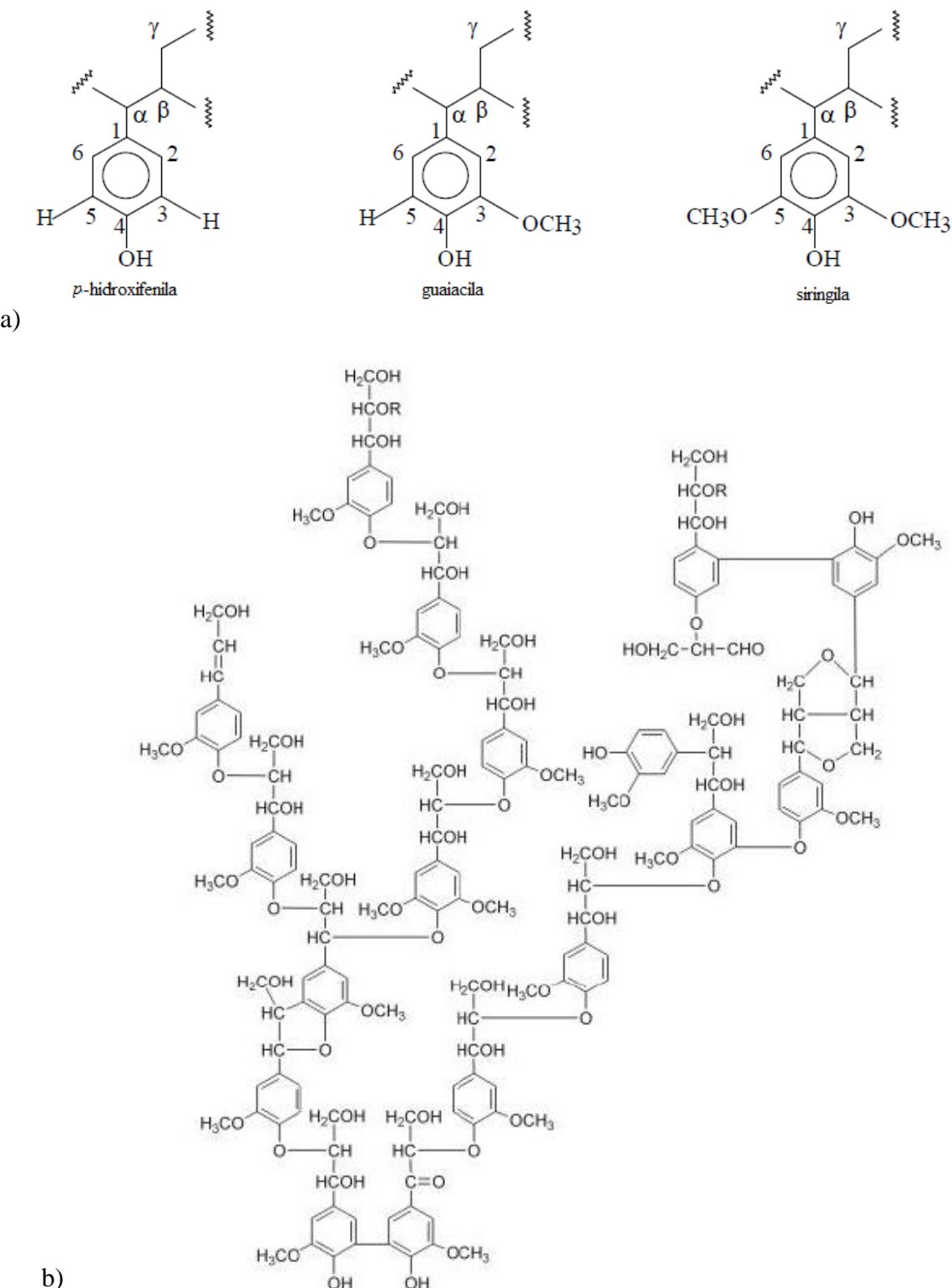
2.2.3. Lignina

A lignina é uma das macromoléculas mais predominantes presentes em plantas. Juntamente com a celulose e hemicelulose, lignina constrói a parede celular em um arranjo que é regulado em escala nanométrica e resulta em estruturas de rede de lignina carboidrato. A lignina é uma macromolécula heterogêneo, de elevada massa molecular e com estrutura irregular (AGUIAR, 2010) (Figura 5).

Ligninas são formadas por polimerização desidrogenativa de álcoois de cinamilo (monolignóis), que diferem na estrutura, dependendo do tipo de planta. Em coníferas, a lignina é construída quase exclusivamente por coniferilo (G-unidades) com quantidades menores de álcool cumarílico (H-unidades) presentes. Esta última é, no entanto, um dos principais constituintes da madeira de compressão em lignina. Em madeiras duras, por outro lado, tanto o álcool coniferílico e o álcool sinapílico (S unidades) são usados como blocos de construção e no tecido das monocotiledóneas, os três álcoois são utilizados como precursores de lignina (GANIDINI; BELGACEM, 2008).

Em termos de análise elementar, a lignina é composta de carbono, hidrogênio e oxigênio em diferentes proporções constituídas de unidades de fenilpropano (Figura 5a), ligadas covalentemente através do oxigênio da posição para (formando um éter, ligações do tipo β -O-4, α -O-4, etc.) ou através de ligações carbono-carbono (ligações β - β , α - α , β -5) (CATETO, 2008) (Figura 5b). A lignina confere rigidez à parede celular das fibras, atua como um cimento enrijecedor no interior das fibras, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra (MORAES, 2010).

Figura 5. Unidades estruturais de fenilpropano presentes na lignina (a); Representação da estrutura da lignina de madeira mole, proposta por Adler (1977) (b) (CATETO, 2008).



2.3. Celulose Bacteriana (CB)

A celulose é o principal componente da parede celular das plantas, juntamente com lignina, pectina e hemicelulose (SHODA; SUGANO, 2005). Este polímero pode ser divido em dois grupos: grupo da celulose complexa e o grupo da celulose pura, no qual se encontra a celulose bacteriana. Hoje, acredita-se que a celulose bacteriana é um biopolímero bastante promissor, considerada um dos biomateriais mais prósperos para a área da saúde, sendo obtida através de rotas biossintéticas de algumas bactérias dos gêneros: *Gluconacetobacter*, *Rhizobium*, *Sarcina*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, cuja forma de obtenção, a torna livre de impurezas além de diminuir o custo final do produto (SHODA; SUGANO, 2005).

O mecanismo de cristalização das microfibrilas em *Gluconacetobacter xylinus* pode dar origem a duas aloformas de celulose: a celulose I, constituída por microfibrilas que se orientam de forma paralela e a celulose II, composta por microfibrilas que se orientam de forma antiparalela (SAXENA; BROWN, 2005). A bactéria *G. xylinus*, anteriormente denominada *Acetobacter xylinum*, foi descrita pela primeira vez por Brown em 1886 (DONINI et al., 2010). Ele identificou uma manta gelatinosa formada na superfície do caldo de fermentação do vinagre. Uma análise microscópica da manta revelou a presença de bactérias distribuídas por toda ela (GANDINI; BELGACEM, 2008).

Entre os microrganismos, o *A. xylinus* é a única espécie conhecida capaz de produzir celulose em quantidades comerciais, sendo diferenciada da celulose vegetal por características como: alta cristalinidade, força de tensão, elasticidade, durabilidade e elevada capacidade de absorção e retenção de água (MORMINO, 2002). Essa bactéria é considerada Gram-negativa aeróbia que excreta fibrilas de celulose como parte de sua atividade metabólica normal. Alguns autores sugerem que o motivo para tal atividade é a proteção contra a radiação ultravioleta. Microrganismos com genes *Acetobacter* são encontrados em frutas, vegetais, vinagres, sucos de frutas e bebidas alcoólicas (CHENG et al., 2002).

A celulose bacteriana (CB) é um produto extracelular proveniente de bactérias de vinagre, que foi descrito por Louis Pasteur como um “tipo de pele úmida, inchada, gelatinosa e escorregadia...” (IGUCHI et al., 2000). Possui a mesma estrutura química que a celulose vegetal, mas suas fibras em dimensões nanométricas dão à CB

propriedades distintas. Entre estas destacam-se a alta resistência mecânica e à tração, a possibilidade de inserções de materiais para obtenção de compósitos, e mais recentemente, essas inserções têm sido feitas “*in situ*”, durante o cultivo da bactéria *G. xylinus*.

Entre as diversas aplicações biotecnológicas da membrana de CB, alguns exemplos seriam em regeneração tecidual como o Biofill da empresa brasileira Bionext (CZAJA et al., 2007), nos biomateriais da norteamericana Xylos (CZAJA et al., 2006), o implante vascular artificial Basyc (KLEMM et al., 2001), no diafragma para fones de ouvido da multinacional japonesa Sony (JONAS; FARAH, 1998), mais recentemente na utilização como substrato para OLEDs (LEGNANI et al., 2008), e como base para compósitos pela inserção de: prata (SANTA MARIA et al., 2009; BARUD et al., 2008), fosfato (BARUD et al., 2007), amido (GRANDE et al., 2009), termoplásticos (BROWN, 2004), entre outros.

Celulose bacteriana, obtida pela bactéria *A. xylinum* Gram-negativa (reclassificada como *G. xylinus*), é um biopolímero com grande potencial para desenvolvimento de novos materiais nanocompósitos. O microrganismo tem a habilidade de secretar celulose como parte de seu metabolismo quando submetido a um meio de cultura próprio que contenha fontes de carbono e nitrogênio (DONINI et al., 2010). CB é produzida como membranas altamente hidratadas (acima de 99% de massa em água), livre de lignina e hemiceluloses, apresentando índice de cristalinidade e grau de polimerização maiores que a celulose vegetal, apresenta também, boa elasticidade, conformabilidade e elevada resistência mecânica a umidade (KLEMM et al., 2005).

Para a bactéria, a CB funciona como mecanismo de flotação, permitindo ao microrganismo permanecer em uma interface ar/líquido para obter oxigênio com maior facilidade para seu crescimento. Além de atuar como barreira física que protege a bactéria da radiação ultravioleta, a CB aumenta a capacidade de colonizar substratos e seu caráter higroscópico permite a retenção de umidade prevenindo a desidratação do substrato (WILLIAMS; CANNON, 1989).

Entre algumas das propriedades da CB podem ser destacadas sua morfologia, caracterizada por uma estrutura de rede fibrosa ultrafina tridimensional que indica a existência de microcanais de tamanho variável (SOKOLNICKI et al., 2006; MARZIEH MOOSAVI-NASAB, 2010). A CB é altamente hidrofílica, absorvendo mais

de 100 vezes sua massa em água (CHOI et al., 2009; LIN et al., 2009) e possui cristalinidade variando de 84-89% (CZAJA et al., 2004; LI et al., 2011), que pode ser influenciada pelo arranjo molecular cristalográfico (KLEMM et al., 2005; BODIN et al., 2007). Além disso, possui alto grau de polimerização (até 8000) (WAN et al., 2006), uma fina rede em formato de teia (BARUD et al., 2008), alta permeabilidade caracterizada pela alta porosidade (aprox. 94,1%) (MEFTAHI et al., 2010) e devido à cristalinidade e ao pequeno diâmetro das fibras, a CB possui excelente resistência mecânica e elevada área superficial (SOKOLNICKI et al., 2006).

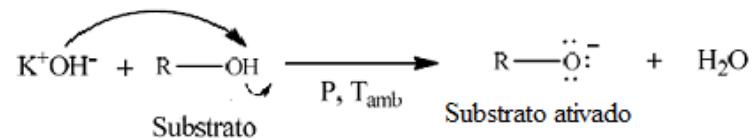
Essas propriedades mecânicas, bem como a micro e a macroestrutura da CB são influenciadas pelo ambiente do meio de cultura e do tratamento após a síntese. Além disso, a porosidade das membranas de CB pode ser devidamente adaptada, variando as condições fisiológicas de crescimento bacteriano, tais como composição do meio de cultura, o seu pH, temperatura, tensão de oxigênio, bem como por modificações químicas (RAMANA et al., 2000).

2.4. Oxipropilação Total e Parcial

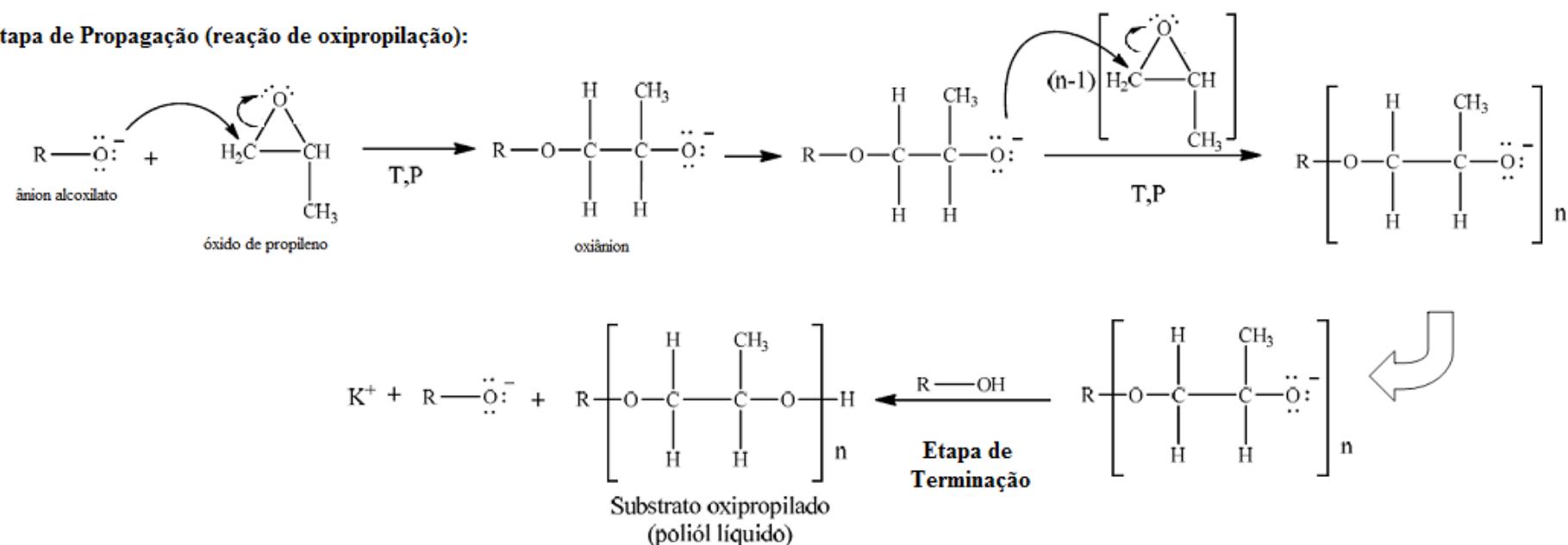
Oxipropilação de polímeros naturais consiste numa abordagem muito diferente para a exploração da biomassa. Celulose e amido foram modificados industrialmente por anos para obtenção dos derivados hidroxipropilados correspondentes. Esta tecnologia e os materiais associados a elas estão bem estabelecidos, constitui na ativação das hidroxilas funcionais dos resíduos por uma base forte de Brønsted, as quais são protonadas e são deslocadas da molécula por formar água, um bom grupo de saída, comparado à hidroxila, assim gerando os íons alcoxilados correspondentes, que atuam como sítios iniciantes da reação de propagação dos oxiranos, pois eles atacam o carbono menos impedido estericamente do epóxido (óxido de propileno), abrindo a cadeia do oxirano e formando uma hidroxila, agora mais acessível para outras reações (Figura 6). Ambos os óxidos de etileno (OE) e propileno (OP) respondem eficientemente a esse tipo de polimerização, a qual acontece sob vácuo, alta temperatura e alta pressão (GANDINI; BELGACEM, 2008).

Figura 6. Mecanismo de reação entre os substratos hidroxilados e óxido de propileno, para produção de polióis (modificado de SOARES, 2011).

Etapa de Iniciação (pré-funcionalização):



Etapa de Propagação (reação de oxipropilação):



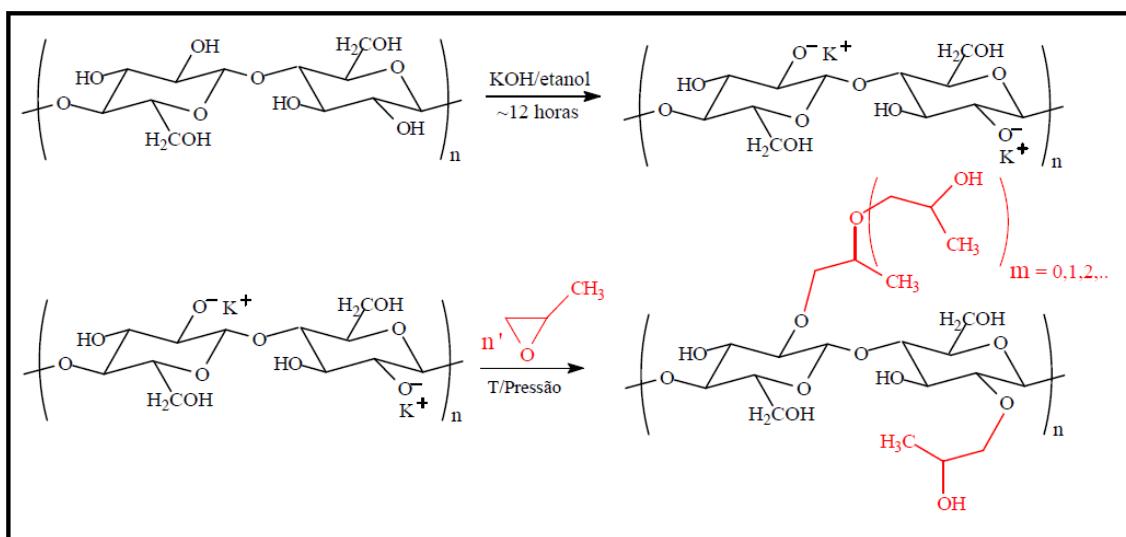
Dessa forma, a oxipropilação total ou parcial de polímeros naturais é um método que tem como objetivo aumentar a funcionalidade dos grupos hidroxila do material de partida, movendo-os para o final da cadeia e tornando-os mais acessíveis para outras reações (SERRANO et al., 2010).

A reação de oxipropilação é relativamente simples e não necessita de um solvente de processo de separação, sendo que todo material de partida (substrato) é convertido no produto final (EVTOUGUINA et al., 2002). Esta reação é um bom exemplo de um processo eficiente de química verde. A variável importante neste tipo de reação é a proporção de óxido de propileno (OP) adicionado ao substrato, que rege as propriedades do poliol como sua viscosidade e índice de OH, assim como a proporção de homopolímero do OP que sempre acompanha o substrato oxipropilado (MENEZES, 2007). Este tipo de reação baseia-se na ideia de produção de poliol líquido através da transformação radical da morfologia inicial dos substratos correspondentes, que são sólidos intratáveis (SAITER, 2008).

Recentemente a oxipropilação parcial desses substratos vem sendo obtida com sucesso, isto é, a reação ocorre somente em uma camada fina superficial das partículas dos substratos preservando a morfologia e propriedades originais, assim uma camada termoplástica é formada, permitindo o processamento de um compósito simples-monocomponente por um tratamento térmico simples como pressurização a quente para produção de filmes. Quando isso ocorre é o que chamamos de oxipropilação parcial (GANDINI; BELGACEM, 2008).

Particularmente, a oxipropilação total e parcial vem demonstrando que são processos que podem ser aplicados universalmente para vários substratos, e possuem grande interesse na aplicação em resíduos das mais diversas fontes, como é o caso dos resíduos gerados na região de Uberlândia e da celulose bacteriana. Em princípio a reação esperada para o sistema em questão é a reação entre os grupos hidroxilas ativados com a base e o OP, ocorrendo uma reação secundária, que é a formação do homopolímero de óxido de propileno (Figura 7).

Figura 7. Reação de oxipropilação da celulose (MENEZES, 2007).



2.5. Aplicação de Polióis e Materiais Bifásicos Monocomponentes

Otta Bayer e seus colaboradores foram os primeiros a sintetizar plástico poliuretano por volta de 1937. Desde então, sua popularidade cresceu rapidamente, pois este material combina a elasticidade da borracha com a resistência e durabilidade dos metais e pode ser usado em aplicações muito diferentes: espumas isolantes, resinas, revestimentos, adesivos, amortecimento, roupas de cama, entre outras (VILAR, 2005).

Os poliuretanos são resultados de reações de poliadição de um isocianato com funcionalidade igual ou superior a 2 e moléculas tendo 2 ou mais hidrogênios ativos, tais como as presentes em hidroxila, amina ou grupos ácidos carboxílicos. O termo poliuretano inclui polímeros que apresentam muitas ligações uretano ao longo de sua estrutura molecular, enquanto o resto da cadeia pode conter hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, éteres, ésteres, amidas, uréias e grupos isocianuratos (CATETO, 2008).

Espumas de poliuretano podem ser vistas como estruturas compostas resultantes do aprisionamento controlado dos gases gerados durante a reação de polimerização entre um poliol e um isocianato. Uma formulação típica de espuma rígida de poliuretano (RPU) normalmente inclui um isocianato, um poliol, um agente de reticulação, agentes químicos de expansão, um catalisador e um surfactante, tendo cada uma um papel específico nas reações químicas envolvidas na formação de RPU (DEMHARTER, 1997).

Já os materiais bifásicos monocomponentes podem ser usados na produção de compósitos. Materiais compósitos em que a celulose é a fonte de ambos, matriz e reforço, já são relatados na literatura. A combinação de ésteres de celulose e fibras já foi aplicada em produção de compósitos termoplásticos usando-se fibras de lyocell (SEAVEY et al., 2001). Por outro lado também foi realizada esterificação parcial de fibras de polpa de madeira com anidrido hexanóico, gerando materiais que deformam termicamente quando submetidos a pressão (MUTSUMURA et al., 2000). Nesse caso o éster de celulose atua como a matriz termoplástica e as fibras não modificadas atuam como agentes de reforço, daí serem um material bifásico monocomponente, o qual pretendeu-se obter neste estudo, através da oxipropilação parcial dos resíduos lignocelulósicos e da celulose bacteriana.

Além da possibilidade dos compósitos naturais exibirem propriedades similares aos dos compósitos de fibras convencionais, eles possuem a vantagem do fácil processamento, baixo impacto ambiental e baixo custo. E ainda, a compatibilidade interfacial do compósito é garantida devido a homogeneidade química de ambos matriz e reforço e como o material compósito é auto-reforçado e consiste de celulose, hemicelulose e lignina, a biodegradabilidade associada ao material antes da modificação deve ser conservada (MENEZES, 2007).

3. OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo geral a utilização de resíduos lignocelulósicos provindos de indústrias e atividades agroflorestais da região de Uberlândia-MG para produção de polióis e materiais bifásicos monocomponentes através das reações de oxipropilação total e parcial e utilização de celulose bacteriana para produção de material bifásico monocomponente através da reação de oxipropilação parcial, passíveis de serem utilizados na produção de materiais poliméricos.

3.1. Objetivos Específicos

- Caracterização físico-química dos resíduos lignocelulósicos da região de Uberlândia-MG os quais são: Caroço de manga (CM), Casca de Soja (CS), Palha de Cana-de-Açúcar (PC), Palha de Milho (PM) e Sabugo de Milho (SM);
- Otimização da reação de oxipropilação total dos resíduos lignocelulósicos citados acima para obtenção de polióis;
- Otimização da reação de oxipropilação parcial desses resíduos lignocelulósicos para obtenção de material bifásico monocomponente;
- Aplicação da celulose bacteriana como substrato da reação de oxipropilação parcial para obtenção de material bifásico monocomponente;
- Caracterização dos polióis e dos materiais bifásicos monocomponentes obtidos visando suas aplicações.

4. MATERIAL E METODOLOGIA

4.1 Materiais

4.2 Preparação da Amostra

Os resíduos lignocelulósicos palha de cana-de-açúcar (PC), palha de milho (PM), casca de soja (CS), caroço de manga (CM) e sabugo de milho (SM), doados por empresas agroindustriais do entorno de Uberlândia-MG foram triturados em moinho de bolas pertencente ao Instituto de Química da UFU e peneirados entre peneiras de 12 e 60 mesh.

A celulose bacteriana foi gentilmente doada pelo laboratório do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, campus Araraquara.

Estes materiais foram devidamente identificados e armazenados em prateleiras no laboratório sob temperatura ambiente.

4.3 Teor de Umidade

Para medição do teor de umidade pesou-se cerca de 2,000 g da amostra (com precisão de 0,001g) em vidro de relógio de massa conhecida e manteve-se em estufa a temperatura de 105 ± 3 °C por 240 minutos. O teor de umidade é representado pela diferença de massa entre a amostra inicial e a amostra final, depois de seca na estufa. O resultado é expresso em porcentagem de perda de massa do material. O procedimento foi feito em triplicata e como massa final adotou-se a média das três amostras.

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \frac{m_a - m_b}{m_a} \times 100 \quad \text{eq. (1)}$$

Onde:

m_a = massa (g) da amostra não seca;

m_b = massa (g) da amostra seca.

4.4 Teor de Cinzas

Pesou-se cerca de 1,000 g de amostra em um cadinho de porcelana de massa conhecida, que foi mantido em mufla a 800 °C por um período de 2 horas. O cadinho foi então resfriado num dessecador até temperatura ambiente e pesado com o resíduo. Determinou-se o conteúdo de cinzas com base na massa do resíduo relativa à massa de amostra seca, de acordo com o seguinte cálculo da:

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = \frac{m_c}{m_a} \times 100 \quad \text{eq. (2)}$$

Onde:

m_c = massa (g) de cinzas;

m_a = massa (g) de amostra seca.

4.5 Teor de Lignina Insolúvel

Cerca de 1,000 g da amostra foi pesada em um almofariz previamente tarado. Ao almofariz foram adicionados 15,0 ml de ácido sulfúrico 72% ($d = 1,6389$ g/ml). A mistura foi macerada cuidadosamente, deixando que a reação prosseguisse por 2 horas. Após este período, transferiu-se a mistura para um balão de 1,0 l, e o volume foi completado até 0,56 l com água destilada, medido com proveta e aqueceu-se sob refluxo por 4 horas.

Posteriormente, a lignina insolúvel foi filtrada em um funil de vidro sinterizado nº 4, previamente tarado. O filtrado foi armazenado para futura análise de lignina Klason solúvel por espectroscopia na região do ultravioleta, e teores de celulose e polioses por análise cromatográfica. O funil contendo a lignina insolúvel foi mantido em estufa a 105 ± 5 °C por 16 horas, o qual foi resfriado em um dessecador até obtenção de massa constante e então pesado. O procedimento foi feito em triplicata. A porcentagem de lignina Klason insolúvel foi determinada pela seguinte expressão:

$$\% \text{ lignina} = \frac{m_L}{m_A} \times 100 \quad \text{eq. (3)}$$

Onde:

$\% \text{ lignina}$ = teor percentual de lignina Klason insolúvel.

m_L = massa (g) de lignina Klason insolúvel seca.

m_A = massa (g) da amostra.

4.6 Teor de Lignina Solúvel

Para a determinação do teor de lignina Klason solúvel foram feitas diluições do filtrado (Klason insolúvel) em água destilada até que a concentração final de ácido sulfúrico fosse igual a $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ e adotou-se como solução de controle uma solução de ácido sulfúrico também de concentração de $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ preparada a partir do ácido sulfúrico 72% (LIMA et al., 2007).

Após diluição dos filtrados, foram feitas as leituras dessas diluições em espectrofotômetro UV2501PC Shimadzu a 215 e 280 nm. A concentração em g/l de lignina Klason solúvel foi calculada da seguinte forma:

$$C (\text{g.l}^{-1}) = \frac{(4,53 \times A_{215}) - A_{280}}{300} \quad \text{eq. (4)}$$

Onde:

$C (\text{g.l})$ = concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido.

A_{215} = valor da absorbância a 215 nm (absorbância compostos aromáticos).

A_{280} = valor da absorbância a 280 nm (absorbância furanos e compostos aromáticos).

4.7 Determinação do Teor de Extrativos em Ciclohexano/Etanol

Aproximadamente 5,0 g de amostra foram submetidas a extração utilizando um extrator Soxhlet e 150 ml de uma mistura de ciclohexano/etanol (1:1, v/v) por um período de 50 horas, conforme norma Tappi T204 cm-97 modificada. Determinou-se o conteúdo de extrativos com base na diferença em massa da amostra seca antes e após o processo de extração da seguinte forma:

$$\text{Teor de extractivos (\%)} = \frac{m_a - m_b}{m_a} \times 100 \quad \text{eq. (5)}$$

Onde:

m_a = massa (g) da amostra seca antes da extração;

m_b = massa (g) da amostra seca após a extração.

4.8 Determinação de Teor de Extrativos em Água

Foi pesado 5,000 g de amostra que em seguida foi submetida a extração com extrator de Soxhlet utilizando-se 150 ml de água destilada por um período de 50 horas, conforme norma Tappi T204 cm-97 modificada. O teor de extractivos solúveis em água quente foi determinado com base na diferença em massa da amostra seca antes e depois do processo de extração conforme a equação abaixo:

$$Teor\ de\ extractivos\ (\%) = \frac{m_a - m_b}{m_a} \times 100 \quad eq.\ (6)$$

Onde:

m_a = massa (g) da amostra seca antes da extração;

m_b = massa (g) da amostra seca após a extração.

4.9 Teor de Holocelulose

A holocelulose é o produto resultante da extração da lignina e é constituída por celulose e hemiceluloses. Este processo de deslignificação utiliza o clorito de sódio e está baseado na reação entre lignina e ClO_2 , ClO^- , produtos estes formados em reações redox de ClO_2^- em meio ácido segundo a equação (7).



O procedimento para obtenção da holocelulose foi realizado em triplicata para cada amostra e foi utilizado o método do clorito ácido como descrito por Browning (BROWNING, 1967). Uma massa de 5 g de amostra seca foi colocada em um erlenmeyer de 250 ml com 100 ml de água destilada. O erlenmeyer foi colocado em banho-maria, a 75 °C e a ele foram adicionados 2,00 ml de ácido acético e 3,000 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o erlenmeyer para não ocorrer à perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, foram adicionados 2,00 ml de ácido acético e 3,000 g de clorito de sódio. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de vidro sinterizado nº 2, previamente seco e tarado, e lavada com água destilada a 5 °C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada e o pH do eluído fosse igual ao da água utilizada na lavagem. Em

seguida, o funil com o resíduo fibroso foi seco em estufa a 105 ± 3 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

O conteúdo de hemiceluloses foi determinado como a percentagem da diferença entre os teores de holocelulose e α -celulose em relação à massa inicial de amostra seca, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose.

4.10 Teor de α -Celulose

A celulose distingue-se analiticamente das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas. A extração sucessiva da holocelulose (preparada pelo método do clorito ácido) com hidróxido de potássio 5 e 24% resulta em valores que, somados, representam a fração de hemiceluloses, logo o resíduo fibroso após as duas extrações é designado como α -celulose (BROWNING, 1967). Transferiu-se 3,000 g de holocelulose seca para um erlenmeyer de 250 ml, adicionou-se 100 ml de solução de KOH (5%) sob atmosfera inerte de nitrogênio, durante os cinco minutos iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de vidro sinterizado nº 2, lavada com 50 ml de solução de KOH (5%) e em seguida com 100 ml de água destilada. O resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o Erlenmeyer de 250 ml. O mesmo procedimento de extração foi repetido utilizando solução de KOH (24%). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizou-se 25 ml de solução de KOH (24%), 50 ml de água destilada, 25 ml de ácido acético (10%) e 100 ml de água destilada, respectivamente. Após a extração dos componentes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi então lavado com 50 ml de acetona, seco a 105 ± 3 °C por 6 horas, e pesado. O conteúdo de α -celulose foi determinado como a percentagem da massa de resíduo em relação a massa inicial de amostra seca, levando em conta o rendimento calculado na obtenção da holocelulose. O teor de α -celulose foi determinado em triplicata para cada amostra.

4.11 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros dos resíduos lignocelulósicos e dos materiais oxipropilados obtidos foram realizados em um aparelho da marca SHIMADZU IR PRESTIGE-21 a

partir de pastilhas de KBr com 1 mg de amostra para 100 mg de KBr. Os espectros foram obtidos com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

4.12 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi realizada a uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com um fluxo de gás inerte (N₂) 30 ml.min⁻¹, com um intervalo de temperatura de 28-600 °C em um equipamento Shimadzu DTG-60H.

As amostras com massa entre 5 e 7 mg foram colocadas em um porta-amostra de alumina.

4.13 Análise Difração por Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos resíduos lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM e da CB foram obtidos a temperatura ambiente com intervalo 2θ de 5 a 40° e velocidade de varredura de 4°/min usando o difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 operado a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de Cu Kα (1,5406 Å).

O índice de cristalinidade relativo (ICr) para a CB foi determinado pelo método de Segal (SEGAL et al., 1959), como mostrado na Equação (8):

$$ICr = [(I_{002} - I_{am})/I_{002}] \times 100 \quad eq. (8)$$

Nesta equação, ICr expressa o grau relativo de cristalinidade, onde I₀₀₂ é a intensidade de difração máxima (em unidades arbitrárias) do plano 002 (2θ = 23,0°), e I_{am} é a intensidade de difração em 2θ = 18,0°. I₀₀₂ representa as regiões cristalina e amorfa, enquanto I_{am} representa apenas a parte amorfa.

4.14 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos resíduos lignocelulósicos foi avaliada em um microscópio CARL ZEISS MOD EVO MA10, operando na faixa de tensão de 20 kV, sendo que as amostras foram fixadas no porta-amostra e revestidas com uma camada de ouro (1-10 nm de espessura).

4.15 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O termograma de DSC da celulose bacteriana foi obtido usando um analisador 2910-TA Instruments em intervalo de temperatura de -90 a 200 °C e taxa de varredura de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min.

4.16 Oxipropilação dos Resíduos Lignocelulósicos CM, CS, PC, PM, SM e da Celulose Bacteriana (CB)

A reação de oxipropilação acontece na presença de um catalisador básico, neste estudo foi usado o hidróxido de potássio (KOH), marca SIGMA ALDRICH, na razão de 1:10 (m/m), ou seja de 0,5 g de catalisador para 5 g de amostra. Inicialmente a massa das amostras foi constante, com massa de 5 gramas, variando somente a concentração do reagente óxido de propileno (OP), marca SIGMA ALDRICH, e a temperatura da análise, conforme disposto na Tabela 2, a qual mostra as condições experimentais utilizadas. Baseando-se nos estudos de Pavier e Gandini (2000b), os quais estudaram vários parâmetros da reação: quantidade de KOH relativamente à quantidade de cortiça (5 a 20%), razão OP/cortiça (4:1 a 8:1) e temperatura (100 °C a 145 °C).

O procedimento para oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos adotados neste trabalho consistiu primeiramente na mistura de 5 g da amostra com 50 ml da solução de KOH ($C = 10 \text{ g/l}$) em etanol. Em seguida a mistura foi mantida por 12 h em estufa a 105 °C para secagem da amostra e evaporação do solvente antes de se adicionar o volume de OP (comercial) desejado e de serem submetidos ao reator de aço inoxidável.

Figura 8. Reator utilizado na reação de oxipropilação. Fonte: A autora.



Com o intuito de se analisar como as duas variáveis escolhidas, temperatura (T) e volume de óxido de propileno (OP) influenciariam o processo de obtenção dos polióis e suas características, foi elaborado um planejamento fatorial do tipo estrela. Para cada uma das condições de temperatura e volume de OP apresentadas no planejamento fatorial exibido na Tabela 2, um poliol foi obtido, ou seja, foram obtidos nove polióis com características distintas, no que se refere aos teores de resíduo sólido, homopolímero e índice de hidroxila (IOH).

Tabela 2. Planejamento experimental para as reações de oxipropilação dos Resíduos Lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM.

Número do experimento	Razão entre KOH:amostra:OP (m:m:v)	Temperatura (°C)	OP (mL)
0	0,1:1:4	175	20
1	0,1:1:5	200	25
2	0,1:1:5	150	25
3	0,1:1:3	200	15
4	0,1:1:3	150	15
5	0,1:1:5,41	175	27
6	0,1:1:2,59	175	13
7	0,1:1:4	210	20
8	0,1:1:4	140	20

O procedimento utilizado para oxipropilação da celulose bacteriana (CB) consistiu em pesar 2 g de CB que foram impregnados com solução etanólica de hidróxido de potássio ($C = 4 \text{ g/l}$) por 12 h a 105 °C em estufa. Após a evaporação do etanol, foi adicionado 8,9 ml de OP e a mistura foi transferida para o reator de 100 ml e foi mantida por 70 minutos, tempo gasto para que ocorresse a reação de oxipropilação parcial da CB. O reator é um sistema fechado, equipado com um agitador, um termopar, um manômetro e um sistema controlador de temperatura, que permitiu o aquecimento gradual a uma razão de 5 °C/min até 150 °C enquanto o aumento da pressão foi monitorado. O término da reação de oxipropilação foi constatado por um aumento rápido de temperatura e pressão e o subsequente retorno à pressão atmosférica (consumo total de OP). No final do experimento, o reator foi resfriado até temperatura ambiente antes de ser aberto.

Foram realizadas reações de oxipropilação para cada condição, para cada resíduo, totalizando 46 amostras.

4.17 Determinação do teor de resíduo sólido modificado superficialmente (RS)

Após o término da reação de oxipropilação, foi possível determinar o teor de resíduo sólido não reagido (não convertido em poliol), ou seja, de material bifásico monocomponente, para cada condição de oxipropilação da seguinte forma: o material obtido na reação de oxipropilação foi submetido à extração com extrator de Soxhlet utilizando 300 ml de etanol por um período de 12 horas, conforme norma Tappi T204 cm-97 modificada. Após a extração com o etanol, a amostra foi submetida à extração com 300 ml de acetona por um período de 3 horas.

Foi determinado o teor de resíduos sólidos modificado superficialmente pela diferença gravimétrica da amostra antes e após o processo de extração, citado acima, de acordo com a seguinte equação:

$$\% \text{ Resíduo} = \left(\frac{m_s}{m_i} \right) \times 100\% \quad \text{eq. (9)}$$

Onde:

m_s = Massa(g) de amostra seca após a extração

m_i = Massa (g) de amostra antes da extração.

4.18 Determinação do Teor de Homopolímero de Póli(óxido de propileno) (HMP)

O conteúdo de homopolímero foi determinado através da extração com ciclohexano utilizando um extrator de Soxhlet por um período de 12 horas. A porcentagem de homopolímero extraída foi calculada através da diferença em massa da amostra seca antes e após o processo de extração, como mostra a equação 10.

$$\% \text{ teor de homopolímero} = \left(\frac{m_a - m_b}{m_b} \right) \times 100 \quad \text{eq. (10)}$$

Onde:

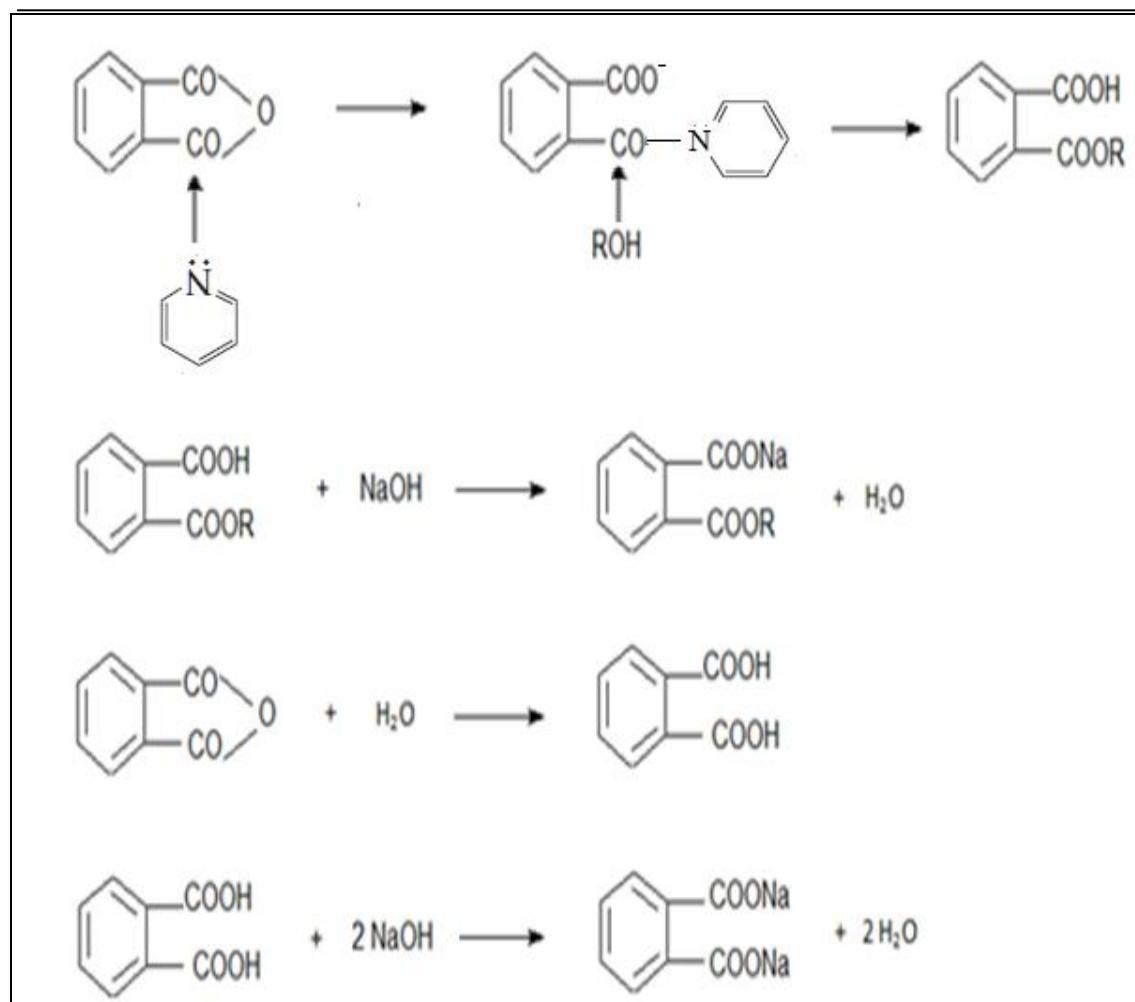
m_a = a massa(g) de amostra antes da extração

m_b = a massa (g) de amostra seca após a extração

4.19 Determinação do Índice de Hidroxilas (IOH)

A determinação do índice de hidroxila baseia-se na reação de esterificação dos grupos hidroxilas pelo contato do reativo com o poliol (produto rico em grupos hidroxilas) em presença de excesso de anidrido ftálico e piridina. Em seguida ocorre a neutralização da função ácida do éster, e, por conseguinte, a hidrólise do excesso de anidrido ftálico em ácido ftálico, que em seguida é neutralizado através da titulação com solução padrão de NaOH. O papel principal da piridina é solubilizar o anidrido ftálico e de promover a reação de esterificação através da formação do complexo líquido piridina-anidrido ftálico, o que aumenta a velocidade de ftalação e limita a hidrólise do ftalato formado. Não tem qualquer influência sobre a titulação quando fenolftaleína é usada como indicador (Figura 9) (CATETO, 2008).

Figura 9. Representação das reações que acontecem na determinação do IOH (CATETO, 2008).



A metodologia utilizada para a determinação do índice de hidroxilas IOH, de polióis poliéteres segue a norma ISO 14900:2001(E) adaptada por Cateto (2008). Esse procedimento utiliza uma solução de anidrido ftálico-piridina, preparada com pelo menos 24 horas de antecedência, e armazenada em vidro âmbar, em local escuro, com 140 g de anidrido ftálico dissolvidos em 1 l de piridina.

O preparo da solução consistiu em colocar em refluxo por 1 hora a 115 °C um balão de 100 ml contendo 15 ml de reativo anidrido ftálico-piridina. Em seguida a solução foi resfriada até temperatura ambiente para adicionar 30 ml de piridina e 9 gotas de fenolftaleína 1% em piridina. Esta solução foi titulada com hidróxido de sódio 0,5 M previamente padronizado. O volume de NaOH 0,5 M gasto na titulação, foi considerado como o volume do branco.

O mesmo procedimento acima foi usado para determinar o IOH das amostras. Antes de acrescentar aos 15 ml do reativo anidrido ftálico-piridina foi adicionado a massa de poliol correspondente ao IOH sugestivo do poliol conforme indicado na Tabela 3.

Tabela 3. Peso da amostra que deve ser utilizada na análise de acordo com o valor aproximado do número de hidroxilas.

Número de hidroxilas aproximado	Massa (g) da amostra para 25 mL de reativo	Massa (g) da amostra para 15 mL de reativo
560	0,60	0,36
280	1,20	0,72
190	1,80	1,08
95	3,60	2,16
56	5,00	3,00
28	10,00	6,00
19	15,00	9,00
14	20,00	12,00

Fonte: Cateto (2008).

Foi realizado o procedimento acima para cada uma das amostras e adicionou-se a quantidade de poliol adequada ao balão, de acordo com a Tabela 3, que exibe a massa da amostra segundo o número de hidroxilas aproximado. Anotou-se o

volume de NaOH 0,5 M gasto. O número de hidroxilas foi calculado de acordo com a equação 11.

$$\text{Índice de OH} = \frac{(V_b - V_a) \times C \times 40}{m} \quad \text{eq. (11)}$$

Onde:

V_b = volume de NaOH 0,5 M gasto na titulação do branco.

V_a = volume de NaOH 0,5 M gasto na titulação da amostra

C = concentração do NaOH

m = massa da amostra

40 g = massa molar do NaOH

Quando a diferença de volume de NaOH 0,5 M gasto na titulação entre o branco e a amostra for superior a 15 ml, deve-se diminuir a massa da amostra e quando a diferença de volume de NaOH 0,5 M for inferior a 11 ml deve-se aumentar a massa da amostra. Nos dois casos deve-se corrigir a massa da amostra e refazer a análise. Ao finalizar a análise, verifica-se se a massa da amostra está em conformidade com o número de hidroxilas informado (Tabela 3).

4.20 Determinação da Viscosidade

A natureza da viscosidade de soluções poliméricas se baseia no comportamento das macromoléculas em solução, ou seja, nas suas propriedades hidrodinâmicas, as quais estão relacionadas ao movimento da macromolécula em solução (LUCAS et al., 2001).

Quando uma macromolécula está em fluxo laminar a uma velocidade de cisalhamento definida, os diferentes segmentos dessa macromolécula movem-se a velocidades diferentes. Isso ocorre devido ao gradiente de velocidade presente no fluxo laminar. A influência do fluxo mais rápido ou mais lento em uma macromolécula provoca movimentos de rotação e esses movimentos das macromoléculas causam atrito entre seus segmentos e as moléculas do solvente, o que provoca um aumento da viscosidade do sistema em relação ao solvente puro (CANEVAROLO, 2006).

A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, é definida como a viscosidade à concentração infinitamente diluída, tendendo a zero. Para determinação da viscosidade intrínseca ou número de viscosidade limite, é necessário determinar a viscosidade

reduzida, a várias concentrações e extrapolar à concentração zero. Como as viscosidades relativa e específica são adimensionais (Figura 10), a viscosidade intrínseca tem como unidade a recíproca da concentração, ou seja, ml/g.

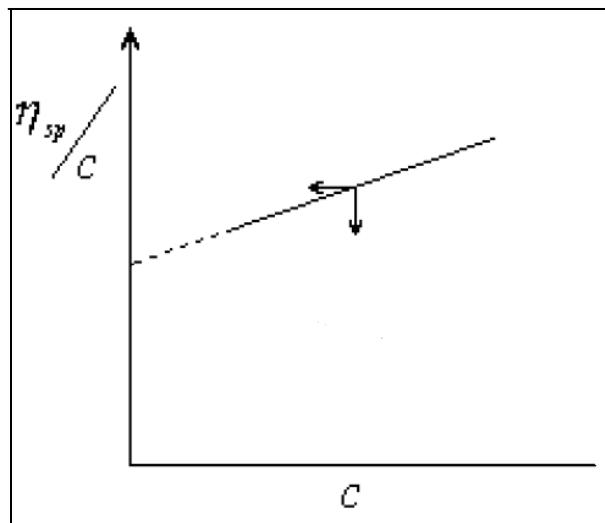
Figura 10. Definições de tipos de viscosidade e suas respectivas relações (Modificado de LUCAS et al., 2001).

Nome	Equação que define	Unidade
Viscosidade relativa	$\eta_r = \frac{t}{t_o}$	adimensional
Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_o}{t_o}$	adimensional
Viscosidade reduzida	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$	mL/g

Onde t = tempo de escoamento da solução polimérica e t_0 = tempo de escoamento do solvente puro.

A Figura 11 ilustra representação gráfica da Equação de Huggins (eq. 12), onde a reta fornece um único intercepto, que corresponde à viscosidade intrínseca, ou seja, a viscosidade à concentração zero.

Figura 11. Representação gráfica da viscosidade intrínseca (Modificado de LUCAS et al., 2001).



O equipamento usado para medição do tempo de fluxo dos polióis foi um viscosímetro capilar modelo Cannon-Fenske transparente, com longitude total de 250 mm, série 150, que foi colocado em um banho termostatizado a $20,0 \pm 0,1$ °C.

Inicialmente o viscosímetro foi preenchido com álcool etílico puro, usado para dissolver os polióis, e foi considerado como branco. Foram realizadas três diluições de cada amostra com álcool etílico. Para medir o tempo de fluxo dos polióis, transferiu-se um volume fixo de solvente para o viscosímetro (10,0 ml) e manteve-se o solvente pelo menos 5 minutos para entrar em equilíbrio térmico.

Drenou-se o solvente no viscosímetro usando um pipetador de 3 vias para levar o solvente acima da marca superior de medição. O solvente foi escoado livremente, sendo acionado o cronômetro assim que este passou pela primeira marca e finalizou-se a medida quando o solvente alcançou a última marca. As medidas foram repetidas 5 vezes para todas as amostras (os resultados entre duas determinações devem concordar em $\pm 0,2$ s).

Repetiu-se o mesmo procedimento para todas as amostras e suas diluições.

A viscosidade foi obtida pela extrapolação da reta obtida através dos cálculos de viscosidade de acordo com a equação de Huggings (eq. 12).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) \quad eq. (12)$$

4.20. Determinação do custo das reações de oxipropilação.

Para cada reação de oxipropilação foi feito o cálculo de gasto energético e de reagentes a fim de se determinar qual dos experimentos seria o melhor indicado em termos econômicos.

Os cálculos para custo de energia foram feitos de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Potência (KWh)} = \text{Tensão (VAC)} \times \text{Corrente (A)} \times \text{tempo (h)} \quad eq. (13)$$

De acordo com o indicador da CEMIG, o custo de 1 Kwh, em Uberlândia-MG, é de R\$ 0,6078. Dessa forma, os valores gastos para cada reação encontram-se na Tabela 12, seção 5.6. Os valores de tempos apresentados na Tabela 12, foram aqueles obtidos para as reações de oxipropilação deste estudo, dado em horas. Além disso, somou-se ao gasto de energia o custo de cada reagente utilizado para reação de oxipropilação dos experimentos de acordo com a quantidade indicada na Tabela 2. Assim sendo, o custo total da produção de poliol para cada reação de oxipropilação testada é a soma do custo energético mais o custo do reagente OP e do reagente KOH.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos resíduos lignocelulósicos brutos.

Os resultados obtidos pelos procedimentos de caracterização dos resíduos lignocelulósicos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química dos resíduos lignocelulósicos dada em porcentagem.

	CS	CM	PC	PM	SM
Teor de Umidade	9,0±0,1	10,0±0,1	10,0±0,1	11,0±0,1	10,0±0,2
Teor de Cinzas	3,3±0,6	3,0±0,1	2,8±0,1	0,9±0,1	2,8±0,3
Teor de Lignina Klason Total	6,00±1,06	20,0±0,1	22,0±0,1	9,0± 0,2	17,0±3,0
Teor de Extrativos Solúveis em Ciclohexano/etanol	6,0±0,1	16,0±0,1	11,0±0,1	4,0± 0,6	6,0±0,6
Teor de Extrativos Solúveis em Água Quente	20,0±0,1	15,0±0,1	12,0±0,1	6,0±1,0	14,0±2,0
Teor de α -celulose	48,2±2,1	55,0±0,1	45,3±0,1	46,2±2,0	31,2±3,1
Teor de hemicelulose	24,0±3,1	23,0±0,1	31,5±0,1	42,1±1,3	43,1±4,1

Onde: CS = Casca de soja; CM = Caroço de Manga; PC = Palha de cana-de-açúcar; PM = Palha de milho e; SM = Sabugo de milho.

Em geral, os resíduos lignocelulósicos da região de Uberlândia caracterizados neste estudo apresentaram um teor de umidade em torno de 10%, o qual está dentro da faixa relatada na literatura (MOREIRA, 2005; SALAZAR, et al., 2005). Entretanto, houve uma grande variação quanto ao teor de cinzas apresentado por cada resíduo. A palha de milho foi o resíduo de menor teor de material inorgânico, 0,9%, enquanto a casca de soja e o caroço de manga brutos apresentaram aproximadamente 3,0% de material inorgânico e a palha de cana-de-açúcar e o sabugo de milho apresentaram 2,8% (Tabela 4).

A extração com a mistura de solventes orgânicos (ciclohexano/etanol) possibilitou a remoção de compostos fenólicos presentes na amostra e a extração com água possibilitou a remoção de compostos inorgânicos solúveis em água e principalmente fração de açúcares residuais e polissacarídeos de baixa massa molar (PASQUINI, 2000).

Os teores de extractivos em ciclohexano/etanol e em água para a casca de soja foram de 6% e 20% respectivamente. Os dados obtidos experimentalmente encontram-se próximos daqueles descritos na literatura (VIEIRA, 2012; AGUIAR; LUCENA, 2011) sendo que existe uma faixa que é relativamente ampla visto que os valores são fundamentalmente dependentes da localização geográfica ou mesmo das condições do cultivo.

O resíduo caroço de manga apresentou 16% de extractivos organossolúveis e 15% de compostos solúveis em água. Enquanto para a PC o teor de extractivo em ciclohexano/etanol foi de 11% e de extractivo em água foi de 12%. A palha e o sabugo de milho apresentaram, respectivamente, 4% e 6% de extractivos organossolúveis e 6% e 14% de extractivos solúveis em água.

Os resíduos foram caracterizados ainda, em relação ao teor de lignina pelo método Klason solúvel e insolúvel. Na tabela 4 estão mostrados os valores de lignina Klason total para os resíduos lignocelulósicos. Analisando os valores obtidos é possível verificar que os resíduos palha de cana-de-açúcar, caroço de manga e sabugo de milho apresentaram maior teor de lignina (22%, 20% e 17% respectivamente), enquanto a casca de soja e a palha de milho apresentaram respectivamente um total de 6% e 9% de lignina. Esta diferença no teor total de lignina se deve a característica específica de cada resíduo, pois a lignina está associada à composição da parede celular, sendo que 70% da lignina dos vegetais se encontram na parede secundária, presente somente em plantas vasculares, conferindo rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais (PILÓ-VELOSO, 1993).

5.2. Caracterização dos materiais oxipropilados obtidos pela oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM.

A seguir são descritas as caracterizações dos materiais obtidos pela oxipropilação total e parcial dos resíduos lignocelulósicos caroço de manga (CM), casca de soja (CS), palha de cana-de-açúcar (PC), palha de milho (PM) e sabugo de milho (SM).

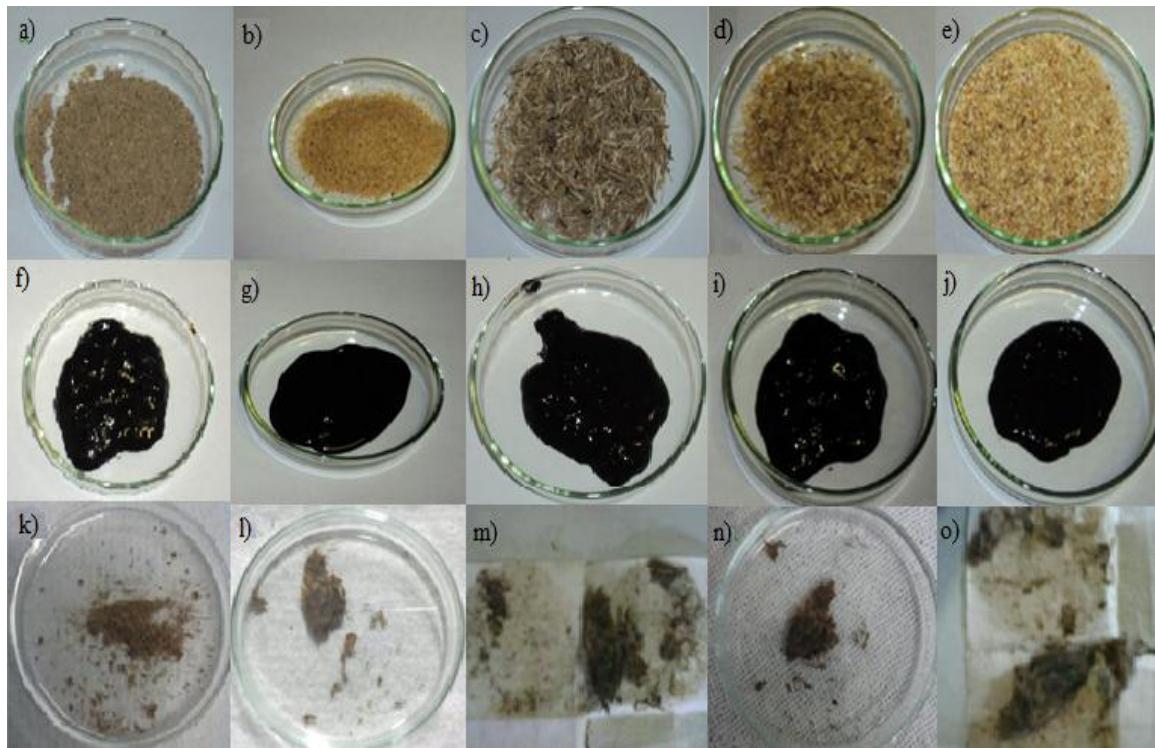
5.2.1. Reação de oxipropilação

O planejamento elaborado mostrado na Tabela 2 possibilitou a produção de nove polióis para cada um dos resíduos em estudo, que foram caracterizados de acordo com o teor de resíduo sólido que não foi convertido totalmente em óleo.

(material bifásico monocomponente), conteúdo de homopolímeros de poli(óxido de propileno), índice de hidroxila (IOH) para indicar possíveis aplicações para os polióis produzidos em relação aos polióis comerciais e viscosidade. Foi realizada a análise da superfície de resposta, para avaliar as tendências que permitiram maiores teores de material bifásico monocomponente, maiores teores percentuais de conteúdo de homopolímero, maiores IOH e viscosidade.

A reação de oxipropilação iniciada nos grupos OH, presentes na estrutura dos biopolímeros constituintes dos resíduos lignocelulósicos (Figura 12 a-e), consiste na sua ativação com uma base Brønsted ou Lewis e os oxiâniões gerados dessa forma induzem a polimerização aniónica do OP através de um processo de enxerto, o qual está sempre acompanhado por algum aparecimento de homopolimerização do OP a partir das reações de transferência em cadeia (KLEMM et al., 2005). Parte do resíduo lignocelulósico sólido converteu-se em poliol (Figuras 12 f-j) na forma de um líquido viscoso que consiste de um copolímero de poli(óxido de propileno) e moléculas de celulose, lignina e polioses que estão ligadas covalentemente. Porém, parte deste resíduo ainda é preservada e não é solubilizado, e obtém-se, portanto, um material com seu interior fibroso e uma camada polimérica externa de poli(óxido de propileno) que também está ligada covalentemente às cadeias de celulose, lignina e polioses que compõem as fibras, e como resultado, temos um material bifásico (Figura 12 k-o) (pois possui duas fases: fase fibras e fase polímero) monocomponente (pois se trata de um único material formado por ligações covalentes).

Figura 12. Ilustração dos resíduos brutos CM, CS, PC, PM e SM respectivamente (a-e), polióis de CM, CS, PC, PM e SM, respectivamente (f-j) e resíduo sólido convertido parcialmente de CM, CS, PC, PM e SM, respectivamente (k-o) obtidos após a reação de oxipropilação. Fonte: a Autora.



O tempo de reação para cada experimento foi computado ao ligar o reator com pressão igual a 0 Psi (pressão atmosférica), atingiu-se um valor máximo, e seu subsequente retorno à pressão atmosférica, associada ao consumo total de OP dentro do reator, finalizando então, a reação.

A Tabela 5 exibe o tempo de reação, bem como a pressão máxima obtidos de cada uma das nove reações de obtenção dos polióis para os resíduos lignocelulósicos testados.

Tabela 5. Tempo de reação (t_R) em minutos e a pressão máxima ($P_{máx}$) em Psi obtidos em cada uma das nove reações de oxipropilação dos resíduos testados.

Experimento	T (°C)	OP (mL)	CM		CS		PC		PM		SM	
			t_R	$P_{máx}$								
0	175	20	100	150	100	140	70	100	60	100	120	120
1	200	25	140	170	100	190	90	160	120	180	110	140
2	150	25	130	120	210	130	70	100	80	120	120	120
3	200	15	60	120	110	110	60	80	60	100	80	80
4	150	15	60	80	60	100	60	80	50	100	50	80
5	175	27	240	160	200	160	150	160	130	160	180	140
6	175	13	60	70	60	80	50	60	40	100	40	70
7	210	20	70	150	100	170	60	140	90	150	80	140
8	140	20	90	100	70	100	60	100	70	115	60	90

As Figuras 13 e 14 apresentam, respectivamente, a resposta de superfície para os valores de pressão máxima e tempo de reação atingidos durante a reação de oxipropilação nos nove experimentos realizados para o CM, CS, PC, PM e SM (Tabela 5). Através do perfil do gráfico da Figura 13 pode-se concluir que para o resíduo lignocelulósico CM, as oxipropilações que utilizaram maiores volumes de OP atingiram maiores valores de pressão máxima, independente da temperatura da reação, confirmando que a pressão máxima atingida na reação de oxipropilação está diretamente relacionada ao volume de OP utilizado.

Além disso, pela superfície de resposta da influência do volume de OP e temperatura no tempo de reação das oxipropilações do CM, apresentada na Figura 14, pode-se verificar que independente da temperatura, ao se utilizar maiores volumes de OP há uma tendência de a reação ocorrer em maior tempo.

Figura 13. Superfície de resposta da influência do volume de OP e temperatura na pressão máxima obtida durante a reação de oxipropilação dos resíduos CM, CS, PC, PM e SM, respectivamente. Fonte: A autora.

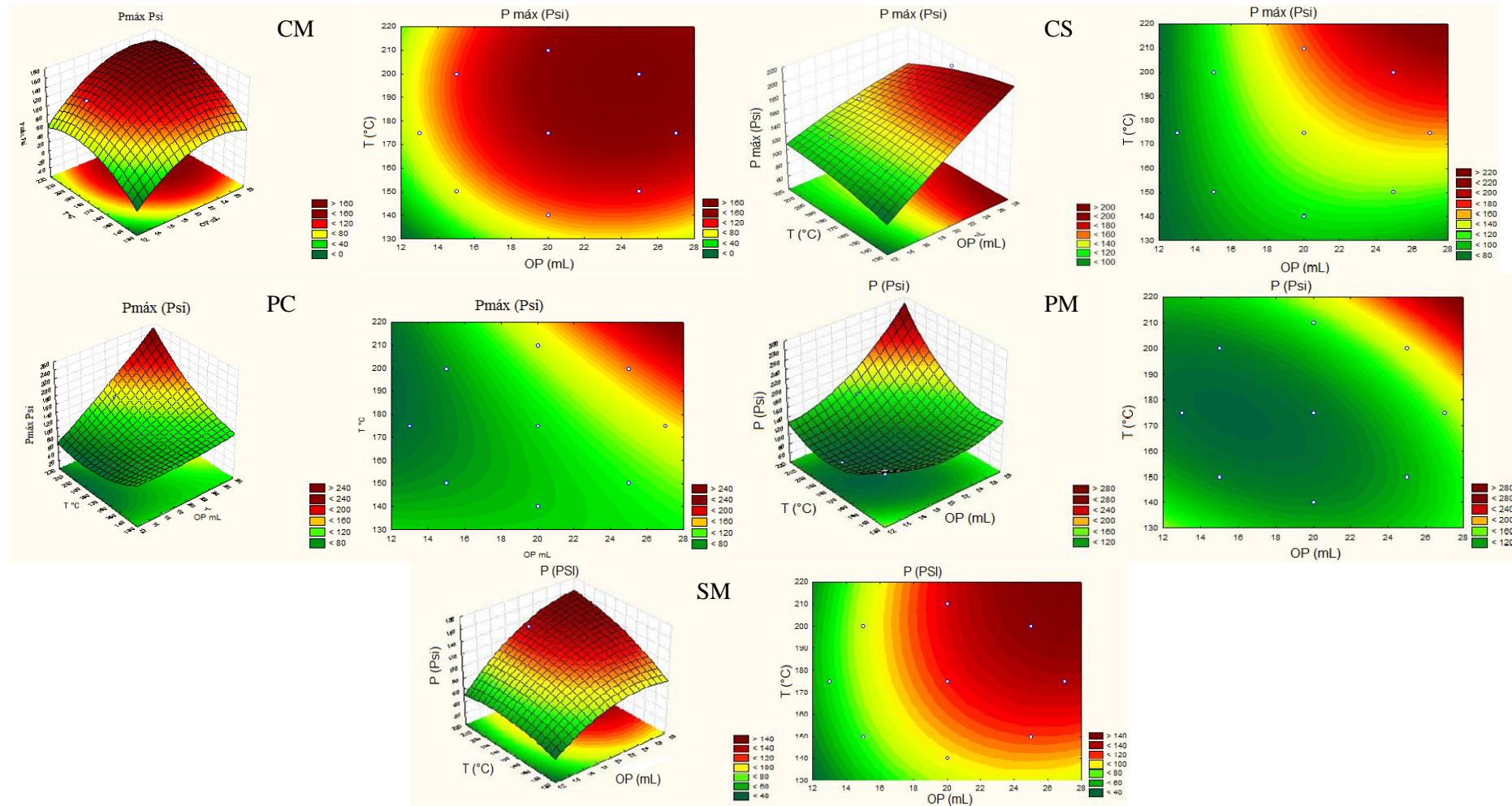
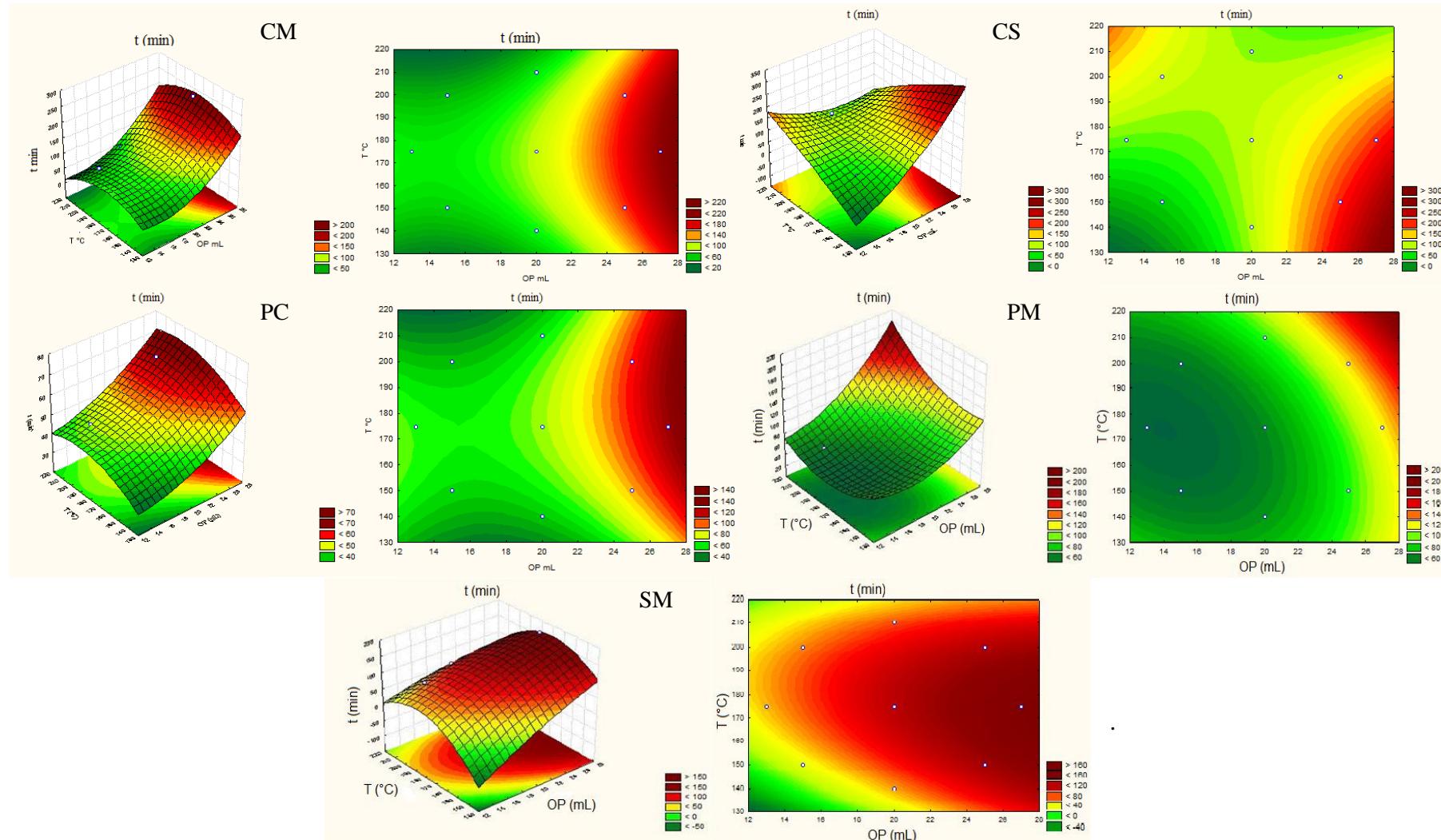


Figura 14. Superfície de resposta da influência do volume de OP e temperatura no tempo de reação de oxipropilação dos resíduos CM, CS, PC, PM e SM, respectivamente. Fonte: A autora.



Em relação às reações de oxipropilação da CS, a superfície de resposta da influência das variáveis analisadas, volume de OP e temperatura, no tempo de reação, Figura 14, também indicou maior tempo de reação nas condições em que utilizaram maior volume de OP, principalmente em temperaturas abaixo de 175 °C, possivelmente devido ao menor conteúdo de lignina e celulose presentes na composição da CS (Tabela 4), a temperatura também influenciou no tempo de reação, enquanto para o CM isso não foi observado.

O gráfico apresentado para a superfície de resposta para a pressão máxima obtida durante as reações de oxipropilação do resíduo bruto CS indicou que os maiores valores de pressão máxima ocorreram em condições que utilizaram maior volume de OP (Figura 13).

O tempo de reação e pressão máxima atingida nas reações de oxipropilação da palha de cana e milho e sabugo de milho também foram influenciados principalmente pelo volume do óxido de propileno utilizado (Figuras 13 e 14), conforme as condições na Tabela 5.

As respostas de superfície apresentadas para a influência do volume de OP e temperatura no tempo de reação e pressão máxima nos nove experimentos dos cinco resíduos estudados indicaram que o OP é responsável pelo aumento de pressão do sistema e maior tempo de reação.

5.2.2. Teor de resíduo sólido modificado superficialmente obtido pela reação de oxipropilação.

Os polióis obtidos pelas oxipropilações total e parcial dos resíduos lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM foram caracterizados pelo teor de resíduo sólido que não se converteu totalmente em poliol viscoso, isto é, teor de resíduo sólido que sofreu modificação química somente superficial (RS%), um material bifásico monocomponente. O teor de resíduo sólido modificado superficialmente está apresentado na Tabela 6, e foi determinado através de uma extração contínua com etanol e posteriormente com acetona.

A partir dos dados da Tabela 6, observou-se que as condições em que se utilizaram menor volume de OP apresentaram maiores valores de RS, provavelmente devido aos menores volumes de OP não serem suficientes para converter o resíduo

bruto totalmente em poliol, portanto, os experimentos que utilizam da razão entre 1:2,59 e 1:4 (m/v) (Tabela 2) de massa de amostra para volume de OP tendem a ser oxipropilações parciais, por resultarem em maior quantidade de resíduo modificado superficialmente, estas foram as condições que obteve-se maior quantidade de material com camada polimérica em sua superfície, ligada quimicamente, resultante da enxertia parcial de OP, ocorrendo somente na superfície dos resíduos brutos.

Uma das maneiras para avaliar a potencialidade dos polióis produzidos nesse trabalho, visando uma possível substituição das fontes petroquímicas, pode ser feita utilizando o teor de RS, onde as condições do planejamento que apresentaram menores teores de RS houve uma maior conversão do resíduo bruto em poliol e as condições que apresentaram maiores teores de RS, foram reações de oxipropilação parcial, ou seja, houve incorporação somente superficial do OP nesses resíduos não os transformando totalmente em polióis.

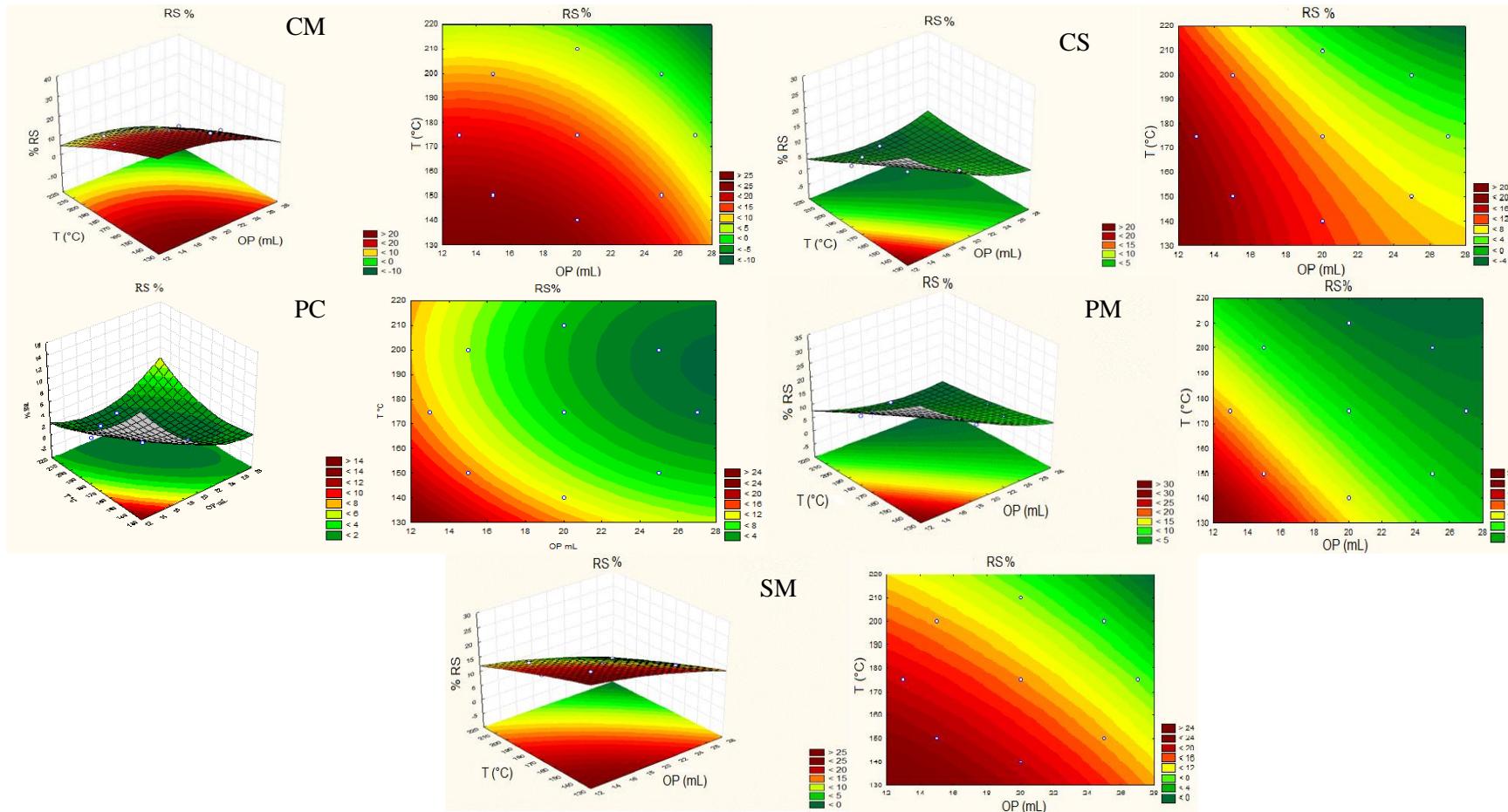
A condição que seria mais adequada para obtenção de polióis é a que possui menor teor de RS, ou seja, maior conversão de resíduo bruto em poliol, neste caso seria a condição 1 (Tabela 6). E ainda, para obtenção de compósitos, embora os experimentos 4 e 8 também apresentarem alto teor de RS (Tabela 6), a condição 6 seria a mais indicada, pois produziu teor de resíduo convertido parcialmente, o qual é um material bifásico monocomponente, passível de ser usado na produção de compósitos autorreforçados, utilizando menor volume de OP, uma vez que esse reagente é o que encarece o processo.

Tabela 6. Teor de resíduo sólido (RS%) dos polióis obtidos a partir da oxipropilação do caroço de manga (CMO), casca de soja (CSO), palha de cana-de-açúcar (PCO), palha de milho (PMO) e sabugo de milho (SMO).

Experimento	T (°C)	OP (mL)	RS% (CMO)	RS% (CSO)	RS% (PCO)	RS% (PMO)	RS% (SMO)
0	175	20	14,4	3,8	5,3	7,5	14,0
1	200	25	1,7	1,2	0,2	0,1	5,9
2	150	25	11,3	3,4	6,5	7,3	14,0
3	200	15	11,6	2,5	8,5	7,1	14,0
4	150	15	21,8	12,0	15,8	20,0	22,0
5	175	27	4,8	1,7	2,0	3,4	7,6
6	175	13	18,4	13,0	12,6	17,0	17,0
7	210	20	3,5	1,8	5,8	3,9	8,0
8	140	20	25,1	9,3	10,1	13,0	18,0

A influência do volume de OP e temperatura de reação no teor de RS pode ser observada nas superfícies de resposta apresentadas na Figura 15 para as oxipropilações dos resíduos CM, CS, PC, PM e SM. O perfil de porcentagem de RS obtido nas reações de oxipropilação, pela interpretação do gráfico, confirma que nas condições de menores volumes de OP a reação de oxipropilação tende a ser parcial, pois apresentam maiores teores de resíduos modificados superficialmente.

Figura 15. Superfície de resposta da influência do volume de OP e temperatura no teor de resíduo sólido convertido parcialmente (RS%) para a oxipropilação dos resíduos CM, CS, PC, PM e SM. Fonte: A autora.



Esses resíduos convertidos superficialmente são materiais bifásicos monocomponentes, isto é, parte do resíduo bruto foi preservada e não é solubilizado, obtendo-se, portanto um material com seu interior fibroso e uma camada termoplástica externa de poli(óxido de propileno) que também está ligada covalentemente às cadeias de celulose, lignina e polioses que compõem as fibras dos resíduos lignocelulósicos e como resultado, temos um material bifásico (Figura 12 k-o).

Os processos de separação foram realizados para separar o poliol obtido do resíduo modificado superficialmente, assim sendo os polióis obtidos podem ser usados na produção de espumas rígidas de poliuretana, enquanto o resíduo sólido bifásico monocomponente pode ser usado na produção de compósitos, não limitando a utilização dos polióis e do resíduo modificado provenientes de fontes renováveis produzidos a partir da reação de oxipropilação.

Os gráficos de superfície permitiram gerar uma equação, a qual permite prever os resultados de teor de resíduo bifásico monocomponente para qualquer variação de volume de OP e temperatura de reação, mantendo a relação 10:1 de amostra para catalisador. As equações encontradas para os substratos CM, CS, PC, PM e SM estão dispostas no quadro apresentado na Figura 16.

Figura 16. Equações para teor de resíduo bifásico monocomponente obtido pela reação de oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos. Fonte: A autora.

Resíduos Lignocelulósicos	Equações
CM	$RS\% = 33,8 + 1,7V - 0,07V^2 - 0,05T - 7,0 \cdot 10^{-4}T^2 + 1,2 \cdot 10^{-3}VT$
CS	$RS\% = 23,2 - 1,8V + 0,4V^2 + 0,3T - 9,7 \cdot 10^{-4}T^2 - 3,2 \cdot 10^{-3}VT$
PC	$RS\% = 107,9 - 4,3V + 0,5V^2 - 0,7T + 1,1 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,1VT$
PM	$RS\% = 136,1 - 5,1V + 5,9 \cdot 10^{-2}V^2 - 0,6T + 5,4 \cdot 10^{-4}T^2 + 1,2 \cdot 10^{-2}VT$
SM	$RS\% = 39,7 + 8,0 \cdot 10^{-2}V - 1,8 \cdot 10^{-2}V^2 - 6,1 \cdot 10^{-4}T - 2,2 \cdot 10^{-4}T^2 - 8,0 \cdot 10^{-4}VT$

Onde: V = volume de OP em mL; T = temperatura em °C.

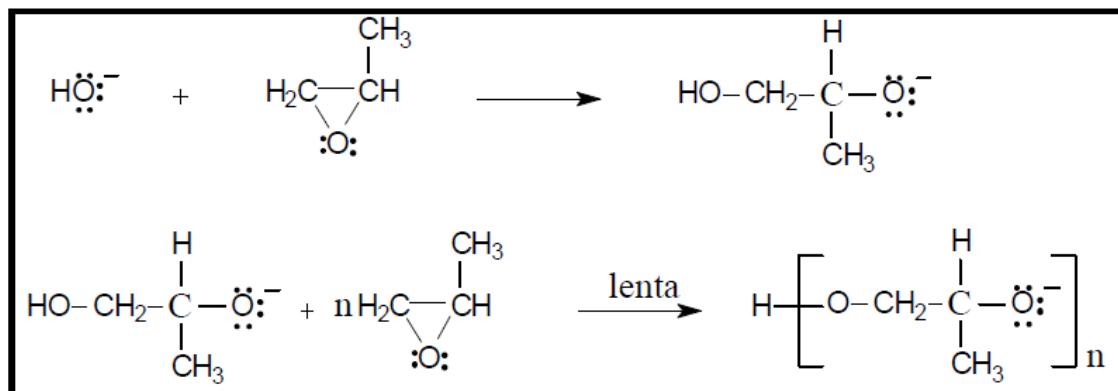
Conforme os resultados obtidos para teor de resíduo modificado superficialmente, o experimento indicado para obtenção de material bifásico monocomponente, foi a condição 6 (13 mL de OP a 175 °C), portanto para as análises

de DRX, FTIR, TGA e MEV foi utilizado o RS obtido desse experimento para todos resíduos lignocelulósicos testados.

5.2.3. Conteúdo de homopolímeros de OP dos polióis obtidos pela reação de oxipropilação.

Durante a reação de oxipropilação ocorreu uma reação secundária: formação dos homopolímeros de óxido de propileno (HMP POP). Na presença de hidróxido de potássio o OP se polimerizou, e o KOH dissociou-se em íons K^+ e OH^- , e o íon OH^- foi o iniciador da reação, provocando a abertura do anel oxirano que se encontrava sob tensão, gerando um íon alcóxido que foi acrescentando novas unidades de OP. A formação do homopolímero de OP está ilustrada na Figura 17.

Figura 17. Reação de formação do homopolímero de OP (MENEZES, 2007).



A Tabela 7 apresenta os valores de teor de homopolímero de OP obtido para cada condição de reação de oxipropilação do CM, CS, PC, PM e SM. Através destes dados pôde-se observar que as nove condições para cada resíduo lignocelulósico testado apresentaram homopolímero de poli(óxido de propileno) (HMP POP), sendo que maiores teores foram encontrados nas reações realizadas sob maiores volumes de OP e altas temperaturas, indicando que o aquecimento da reação favoreceu a homopolimerização do OP, dado também encontrado por Evtouguina e seus colaboradores (2002).

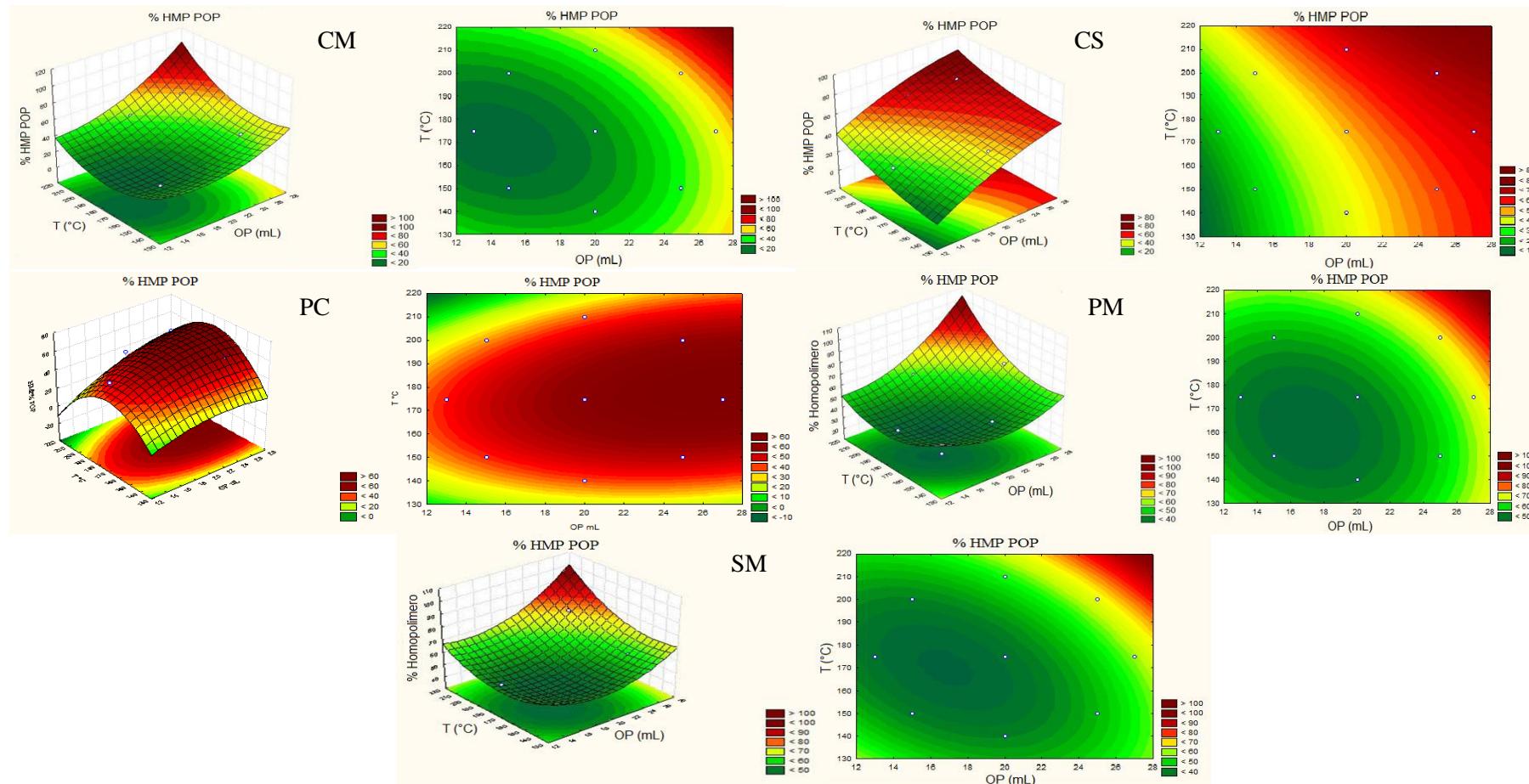
Tabela 7. Teor de homopolímeros (HMP) de poli(óxido de propileno) (POP) dos polióis obtidos pela oxipropilação do CM (CMO), CS (CSO), PC (PCO), PM (PMO) e SM (SMO).

Experimento	T (°C)	OP (mL)	HMP POP (CMO) %	HMP POP (CSO) %	HMP POP (PCO) %	HMP POP (PMO) %	HMP POP (SMO) %
0	175	20	49,5	47,8	61,6	49,5	36,1
1	200	25	76,4	71,5	58,7	76,4	62,6
2	150	25	62,6	51,5	59,7	62,6	35,8
3	200	15	53,3	36,9	22,6	53,3	37,9
4	150	15	47,3	13,7	36,4	47,3	29,8
5	175	27	63,5	64,2	60,8	63,5	65,8
6	175	13	52,0	30,2	52,0	52,0	41,8
7	210	20	62,3	62,0	43,3	62,3	54,4
8	140	20	48,0	49,1	35,3	48,0	51,1

A oxipropilação dos substratos que contêm grupos hidroxila é acompanhada, inevitavelmente pela homopolimerização do OP, a qual origina oligômeros. Contudo, uma vez que ambos os componentes (o oligômero como diol e o polímero oxipropilado como poliol) são reativos relativamente à isocianatos, e não necessitam de ser separados no contexto da síntese de poliuretanos, onde eles têm um papel útil, e muitas vezes, complementar (GUEDES, 2006; MENEZES, 2007; FERNANDES et al., 2008), os polióis que apresentaram elevados teores de homopolímeros não limitam sua utilização.

Abaixo são apresentadas as superfícies de resposta da influência do volume de OP e temperatura de reação na formação de HMP POP para CM, CS, PC, PM e SM, Figura 18, e comprovaram que, para todos os resíduos testados, o aquecimento da reação de oxipropilação, assim como maior volume de OP, favoreceram a formação de homopolímeros do monômero usado, nesse estudo o óxido de propileno, os quais são seguimentos hidrofóbicos, formados pela inevitável reação de transferência que ocorre nos sistemas de oxipropilação (GANDINI; BELGACEM, 2008).

Figura 18. Superfície de resposta da influência do volume de OP e temperatura na porcentagem de homopolímero (% HMP POP) para a oxipropilação dos resíduos CM, CS, PC, PM e SM, respectivamente. Fonte: A autora.



A extensão da homopolimerização de POP em relação à composição dos resíduos brutos indicou que maiores teores de HMP POP foram encontrados para substratos menos reativos, isto é, substratos compostos por maiores teores de lignina, portanto maior impedimento histérico para ataque do monômero aos grupos OH dos substratos. Os resíduos testados que possuem maior quantidade de macromoléculas são os CM, PC e SM, 20, 22 e 17% respectivamente, enquanto a CS possui 6% e a PM 9% de constituintes macromoleculares (Tabela 4).

As superfícies de resposta para teor de homopolímero de POP permitiram gerar uma equação, a qual permite prever os resultados de homopolímero para qualquer variação de volume de OP e temperatura de reação, mantendo a relação 10:1 de amostra para catalisador. As equações encontradas para os substratos CM, CS, PC, PM e SM estão dispostas no quadro apresentado na Figura 19.

Figura 19. Equações para porcentagem de homopolímero de poli(óxido de propileno) para oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos. Fonte: A autora.

Resíduos Lignocelulósicos	Equações
CM	% HMP POP = 445,8 + 12,7V + 0,25V ² - 4,0T + 0,01T ² + 0,03VT
CS	% HMP POP = - 44,2 + 8,2V - 0,1V ² + 0,5T - 2,8.10 ⁻³ T ² - 6,4.10 ⁻³ VT
PC	% HMP POP = -539,3 + 3,0V - 0,14V ² + 6,3T - 2,0.10 ⁻² T ² + 2,6.10 ⁻² VT
PM	% HMP POP = 309 - 9,5V + 0,24V ² - 2,2T + 6,1.10 ⁻³ T ² + 1,6.10 ⁻² VT
SM	% HMP POP = 444 - 14,0V + 0,23V ² - 3,4T + 8,3.10 ⁻³ T ² + 3,7.10 ⁻² VT

Onde: V = volume de OP em mL; T = temperatura em °C.

5.2.4. Análise de Raios-X (DRX) para os resíduos brutos CM, CS, PC, PM e SM e os resíduos sólidos modificados superficialmente (RSCM, RSCS, RSPM, RSSM) obtidos pela reação de oxipropilação.

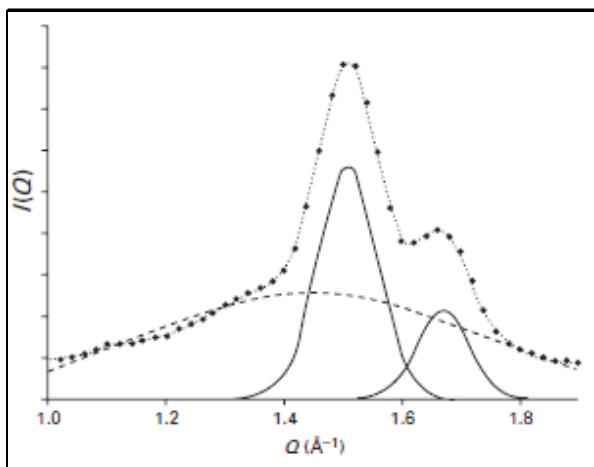
Os resíduos bifásicos monocomponentes obtidos pelas reações de oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos brutos foram submetidos à análise de difração de raios-x a fim de se verificar se houve mudança no padrão dos difratogramas, comprovando a modificação química dos resíduos. Conforme os resultados obtidos para teor de resíduo modificado superficialmente, seção 5.2.2, o RS utilizado para essa

análise foi aquele obtido pelo experimento 6 (13 mL de OP a 175 °C) para cada substrato avaliado (CM, CS, PC, PM e SM).

Os polímeros se apresentam na forma de longas cadeias poliméricas. Os domínios cristalinos, chamados "cristalitos", são muito menores do que os cristais normais, contêm imperfeições, e estão interconectados com as regiões amorfas, não havendo uma divisão clara entre as regiões cristalinas e amorfas. (CANEVAROLO JR, 2006).

A Figura 20 apresenta um padrão típico de muitos polímeros semicristalinos à base de hidrocarbonetos. Os picos agudos ($Q \sim 1.52, 1.66, 2.1$, etc (A_1)) entre 22° e 23° 2 θ para a celulose do tipo I, surgem a partir da fase cristalina (HOSIER, et al., 2004; MENEZES, 2007; FLAUZINO NETO, 2012) enquanto que os picos muito mais amplos sob estes picos agudos surgem da não-cristalina ou a chamada fase amorfã (desordenada), halo entre 18 e 19° 2 θ . A ausência de picos agudos em uma ampla faixa de ângulos nos difratogramas de raios-X é um teste simples e direto para a falta de uma estrutura cristalina, o que é bastante característico de materiais amorfos.

Figura 20. Modelo padrão de difratogramas de raios-x para materiais amorfos (modificado de HOSIER et al., 2004).

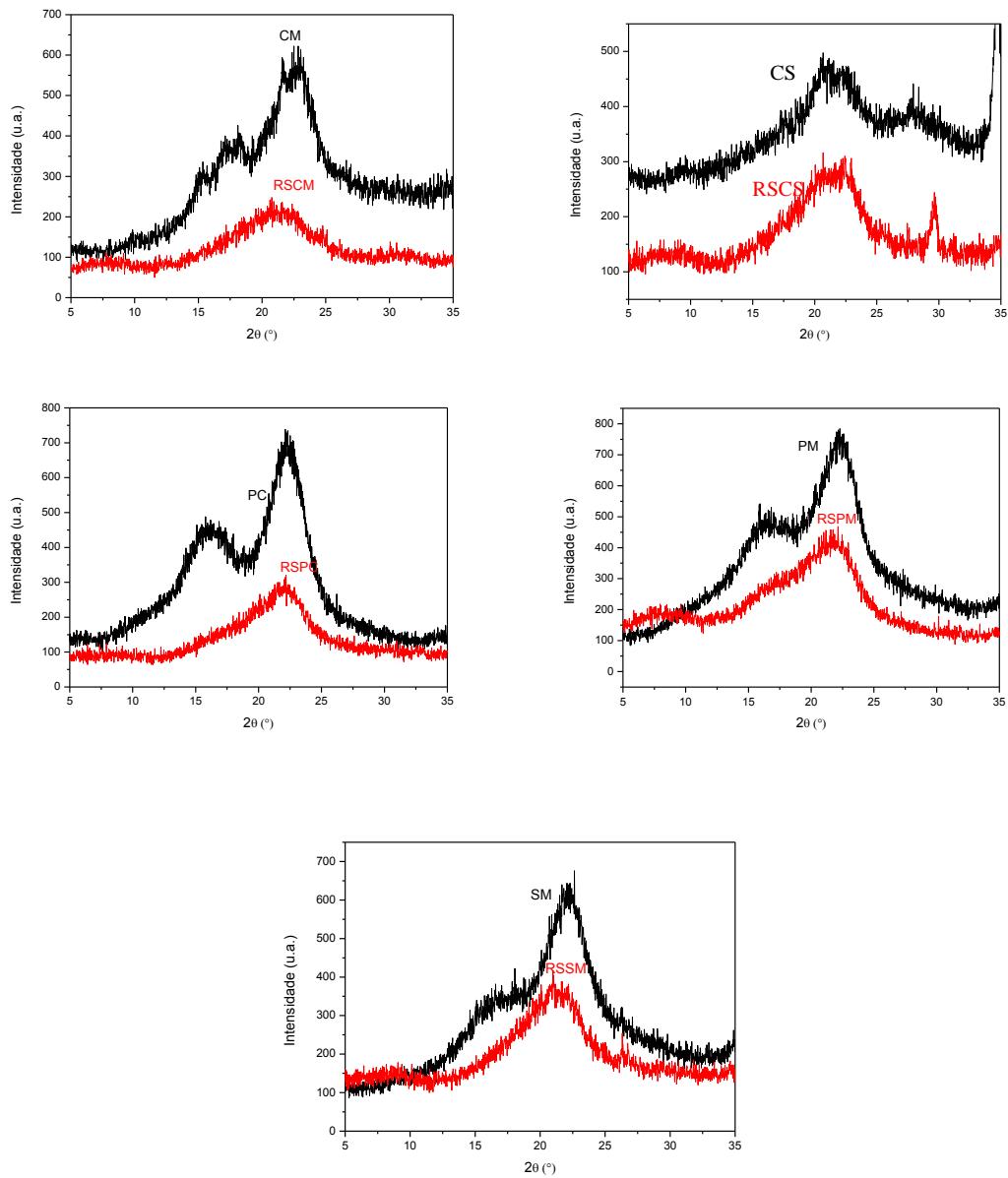


Pelas análises de DRX pôde-se verificar a preservação parcial da estrutura cristalina original dos resíduos lignocelulósicos, porém com a realização da oxipropilação, houve uma redução do pico cristalino observada pela mudança no padrão dos difratogramas de raios-X, fato observado para todos os resíduos CM, CS, PC, PM e SM, apresentados respectivamente na Figura 21. Essa redução se deve, possivelmente, à

incorporação de uma camada polimérica através da enxertia de OP às fibras superficiais dos resíduos brutos e também a provável redução do teor de α -celulose.

Figura 21. Difratogramas de raios-X obtidos para o CM, CS, PC, PM e SM brutos e os resíduos sólidos modificados superficialmente (RSCM, RSCS, RSPC, RSPM e RSSM).

Fonte: A autora.



Pelos difratogramas apresentados verificou-se que a CS bruta apresentou modelo diferente dos demais resíduos lignocelulósicos, esta possui menor intensidade nos picos associados à região cristalina. Isto se deve possivelmente à sua composição química, pois este resíduo foi o que possui menor teor de macromoléculas e polioses e provavelmente maior quantidade de açúcares residuais e polissacarídeos de baixa massa molar.

5.2.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para resíduo bruto, os polióis e resíduo sólido modificado superficialmente, obtidos pela reação de oxipropilação.

A análise de espectroscopia no infravermelho foi utilizada para estudar as mudanças dos constituintes dos resíduos lignocelulósicos promovidas pelas reações de oxipropilação, através da presença, ausência ou aumento na intensidade de picos referentes a alguns grupos funcionais provenientes do reagente modificador.

As principais bandas que foram encontradas nos espectros que caracterizam os resíduos lignocelulósicos brutos foram as bandas em torno de 3300-3900 cm^{-1} referente ao estiramento OH, a banda em torno de 2800-3000 cm^{-1} associada às ligações C-H alifáticas, a banda em torno de 1675-1759 cm^{-1} associada a ligações C=O dos grupos carbonila e acetil das ligninas e hemiceluloses, as bandas em torno de 1000-1250 cm^{-1} que podem ser associadas a ligações C-O, que correspondem a ligações éteres presentes nas estruturas de ligninas e hemiceluloses, e a banda de 1515 cm^{-1} que é indicativo da presença de lignina e pode ser atribuída à vibração C=C dos anéis aromáticos de ligninas (SILVÉRIO et al., 2013; TEIXEIRA, 2007; GEORGES, 2011; MENEZES, 2007).

Os espectros de FTIR (Figuras 22 a 26) revelaram características relevantes do processo de oxipropilação, em todos os experimentos testados, tais como: aumento da absorção na região de estiramento do CH alifático (2800-3000 cm^{-1}) e aparecimento de novos picos em torno de 2970 cm^{-1} e 1375-1450 cm^{-1} atribuído ao grupo metila do poliol incorporado ao material; também foi possível verificar a presença dos homopolímeros formados durante a reação de oxipropilação em torno de 2931 cm^{-1} ; aumento e mudança na região de absorção do estiramento C-O (1000-1100 cm^{-1}) relacionado à função éter proveniente da reação de polimerização do OP (SERRANO et al., 2010, MENEZES et al., 2009) tanto para o poliol (CMO 0-8, CSO 0-8, PCO 0-8,

PMO 0-8, SMO 0-8) como para os RS (RSCM, CS, RSPC, RSPM, RSSM), comprovando, neste último caso, a enxertia de uma camada de polímero termoplástico de poli(óxido de propileno) na superfície das fibras. E ainda, as amostras dos resíduos brutos apresentaram um pico na banda 1710-1730 cm^{-1} , a qual está atribuída a vibração do estiramento de carbonilas C=O nas hemiceluloses e ligninas (BRIONES et al., 2011). Verificou-se uma diminuição e até desaparecimento desta banda nos resíduos modificados superficialmente e polióis, provavelmente, devido às hemiceluloses serem completamente oxipropiladas até o final da reação. Observa-se que os espectros de FTIR dos polióis e RS obtidos apresentaram o mesmo perfil em todas as condições analisadas.

Todas estas modificações são atribuídas a ocorrência da oxipropilação, e também foram observados em estudos realizados com outros substratos (ETVOUGUINA et al., 2002; MENEZES et al., 2009; SERRANO et al., 2010). Um aspecto relevante é que o perfil dos espectros para todas as amostras é de material lignocelulósico, mostrando que há presença de celulose, lignina e polioses em todas as amostras, seja na forma sólida e fibrosa, ou na forma líquida de poliol viscoso ou no material bifásico monocomponente.

Figura 22. Espectros de FTIR para CM e CMO 0-8 (a) e para CM, CMO e RS (b).
Fonte: A autora.

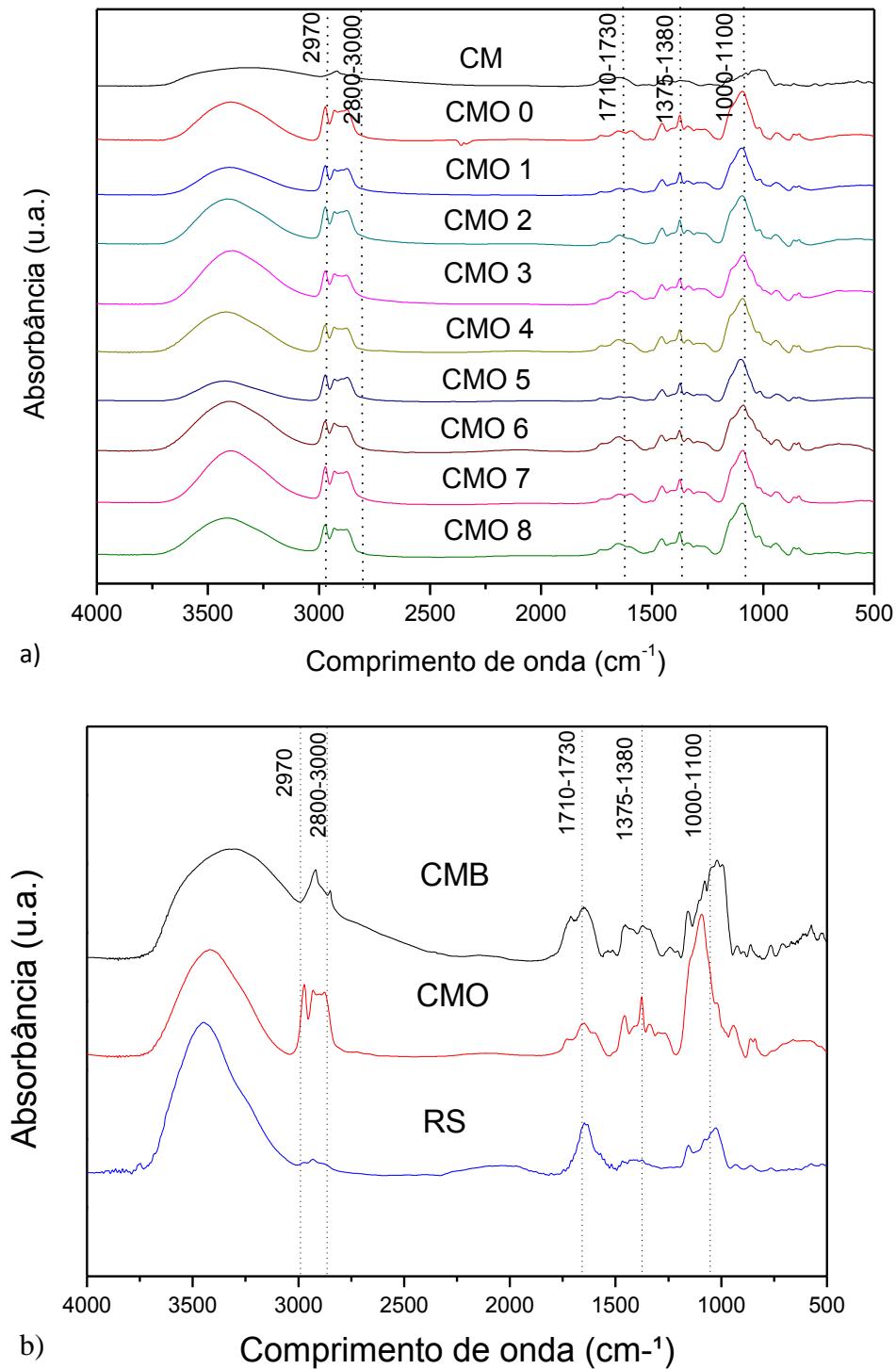


Figura 23. Espectros de infravermelho para a CS antes e após as reações de oxipropilação (CSO 0-8) (a) e para o RS (b). Fonte: a Autora.

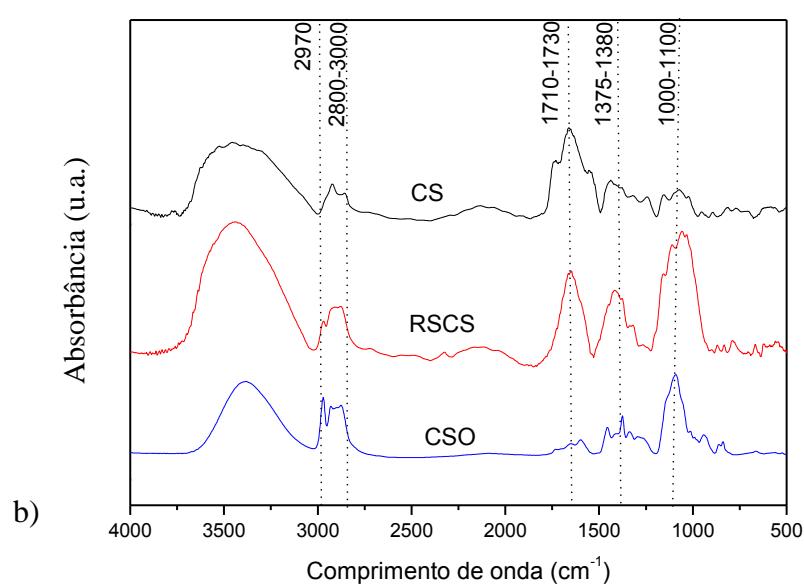
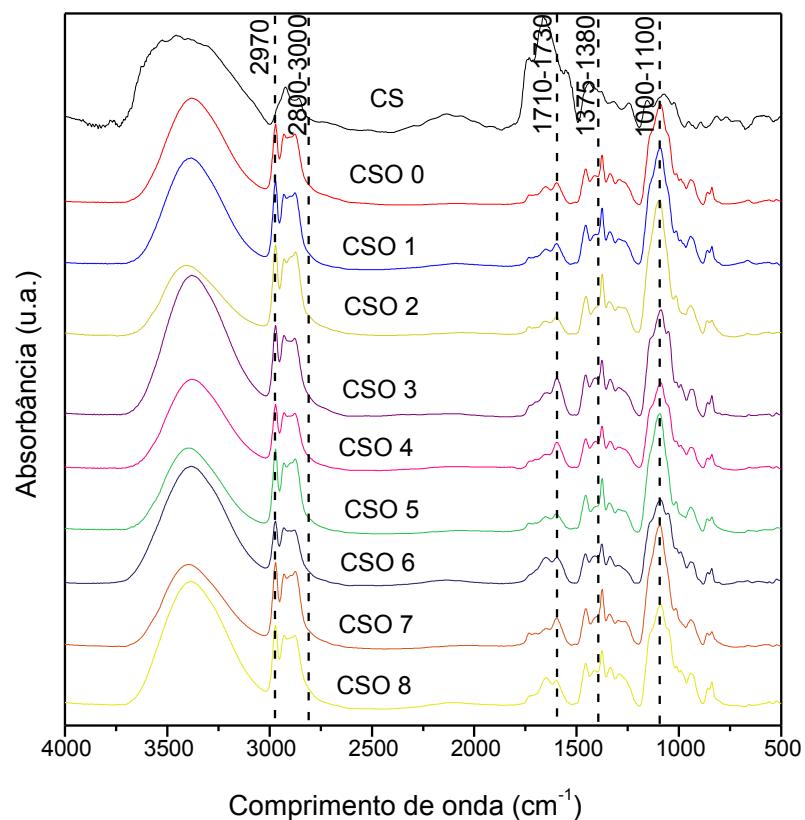


Figura 24. Espectros de infravermelho para a PC antes e após as reações de oxipropilação (PCO 0-8) (a) e para o RS(b). Fonte: a Autora.

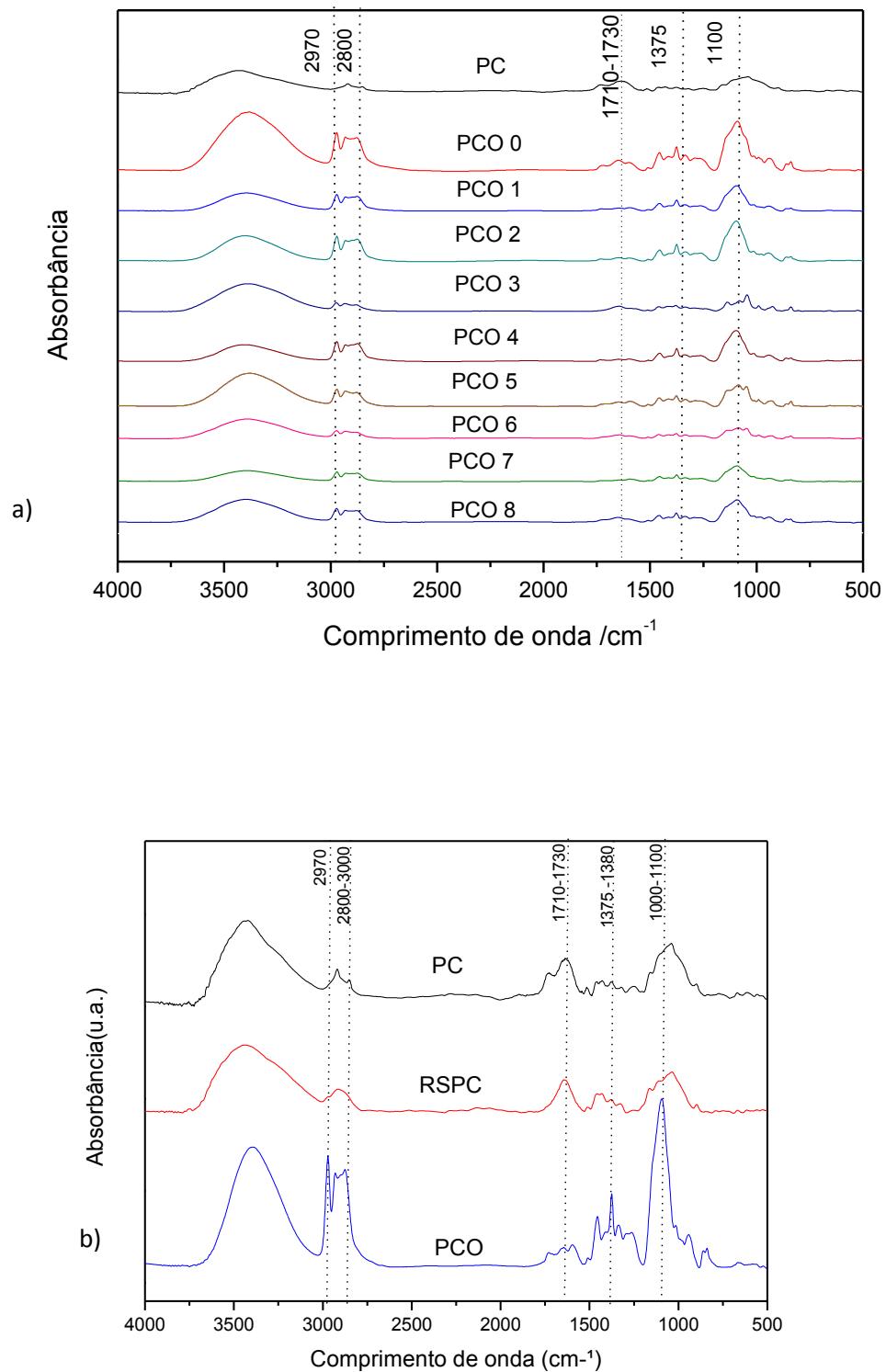


Figura 25. Espectros obtidos para cada um dos polióis (PMO) (a) e para o RS (b) produzidos através da reação de oxipropilação da palha de milho bruta. Fonte: A autora.

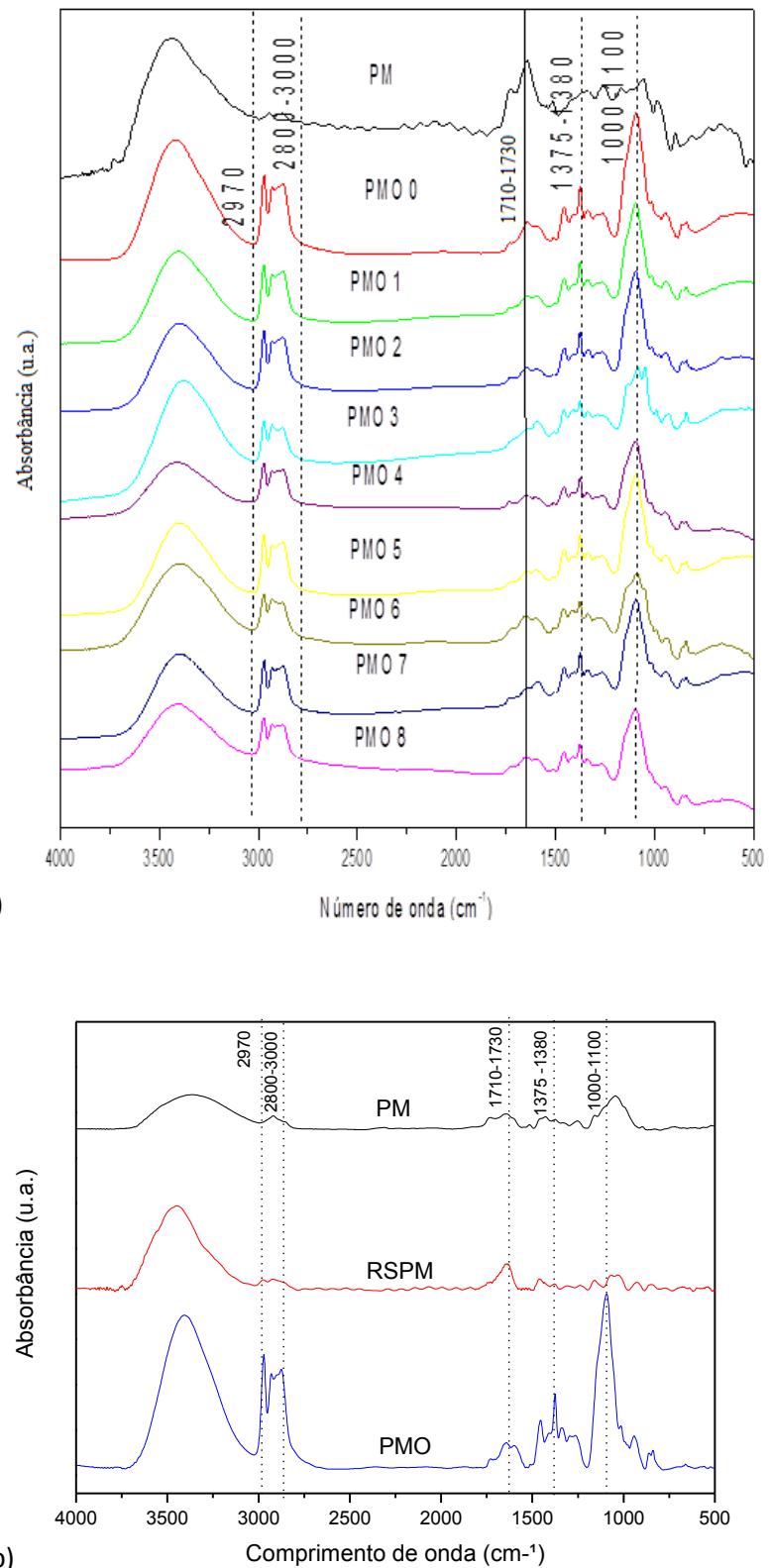
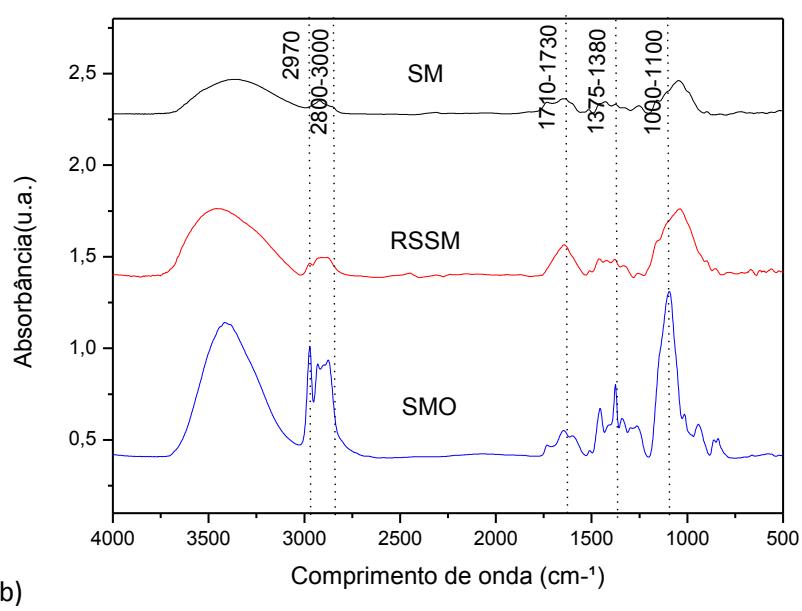
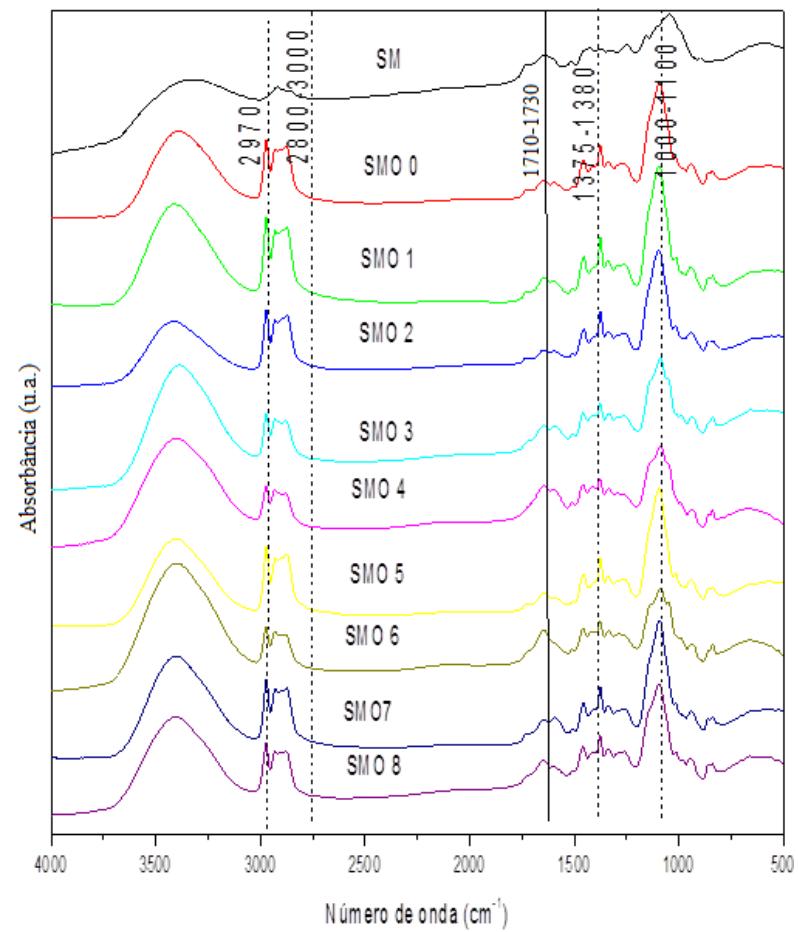


Figura 26. Espectros obtidos para cada um dos polióis (SMO) produzidos através da reação de oxipropilação do SM. Fonte: A autora.



5.2.6. Análise termogravimétrica (TGA) para o resíduo bruto, para os polióis e para resíduo sólido modificado superficialmente, obtidos pela reação de oxipropilação.

A decomposição térmica dos resíduos brutos, seus polióis e seus resíduos modificados superficialmente, obtidos pela reação de oxipropilação foi determinada pela análise termogravimétrica sob atmosfera inerte de gás nitrogênio e é mostrada nos termogramas de TGA das Figuras 27 a 31, respectivamente CM, CS, PC, PM e SM.

Através das curvas de termograma foi possível observar que todos os materiais avaliados em questão apresentaram três estágios de ocorrência dos eventos térmicos. O primeiro estágio ocorre na faixa de temperatura entre 25-100 °C, associado à perda de água e de eventual solvente das amostras, bem como a degradação do poli(óxido de propileno) presente nos materiais oxipropilados, com perda de massa em torno de 3-10%.

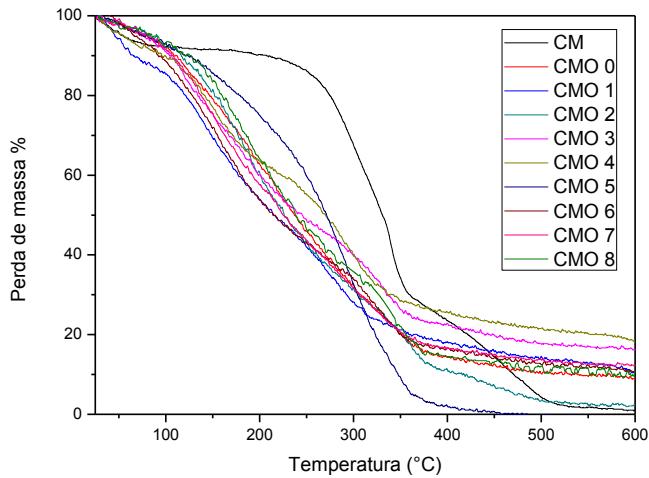
No segundo estágio pode-se observar uma maior perda de massa, em torno de 50-70%, correspondente à degradação térmica das moléculas lignocelulósicas dos resíduos e do poli(óxido de propileno) (MENEZES et al., 2009a, 2009b; PAVIER; GANDINI, 2000), portanto é o principal estágio de degradação e ocorreu em faixas diferentes de temperatura para o poliol, o RS e o resíduo bruto.

O terceiro e último estágio está associado ao processo de carbonização das amostras e estendeu-se até 600 °C.

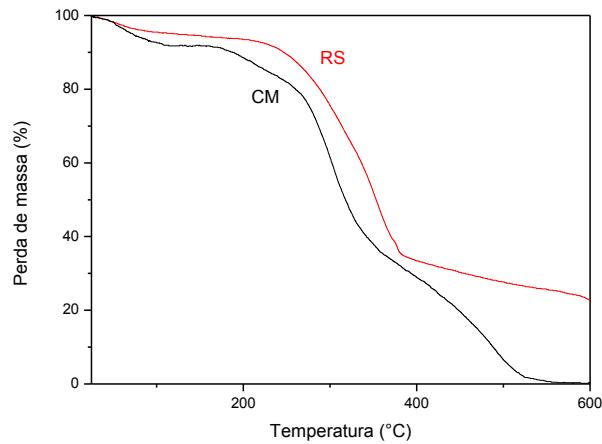
Pelas curvas de TGA foi possível verificar que o comportamento da decomposição térmica dos resíduos brutos sofreu modificação após a reação de oxipropilação total e parcial.

Além disso, foi verificado que a temperatura de degradação dos resíduos bifásicos monocomponentes foi próxima àquela encontrada para o resíduo bruto, o que comprova que a estrutura deste resíduo foi mantida e a modificação ocorreu somente na extensão superficial dos resíduos, enquanto a temperatura de degradação dos polióis foi bem abaixo daquela observada para os resíduos brutos e RS.

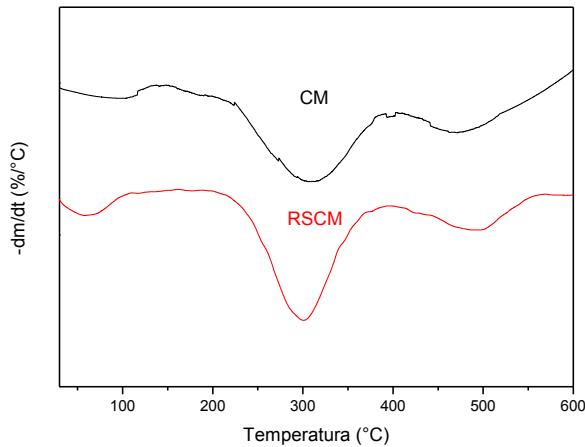
Figura 27. Termogramas de TGA para o CM antes e após as reações de oxipropilação (CMO 0-8) (a) e para o RS (b) e curva de DTG (c). Fonte: A autora.



a)



b)



c)

Figura 28. Termogramas de TGA para a CS antes e após as reações de oxipropilação (CSO 0-8) (a) e para o RS (b) e curva de DTG (c). Fonte: A autora.

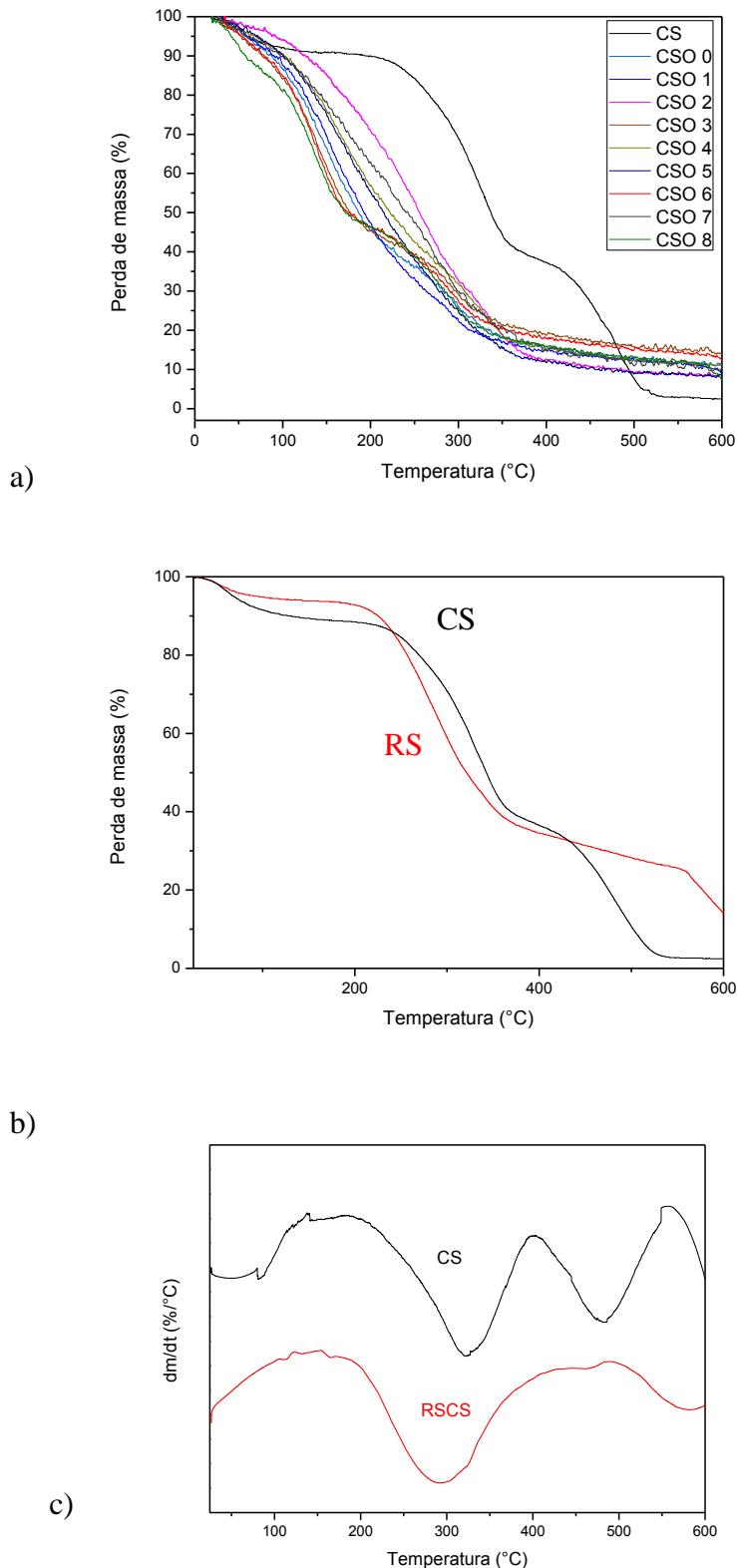


Figura 29. Termogramas de TGA para a PC antes e após as reações de oxipropilação (PCO 0-8) (a) e para o RS (b) e curva de DTG (c). Fonte: a Autora.

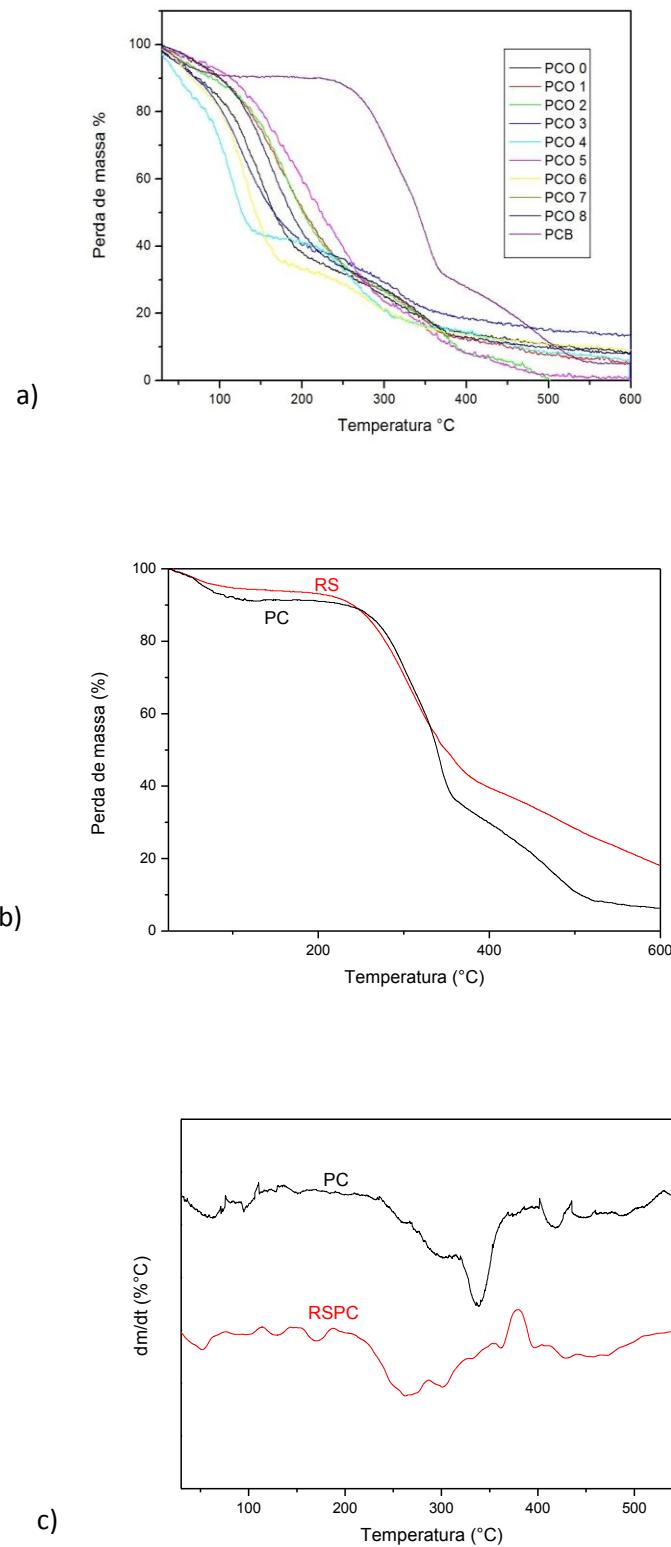


Figura 30. Termogramas de TGA para a PM antes e após as reações de oxipropilação (PMO 0-8) (a) e para o RS (b) e curva de DTG (c). Fonte: A autora.

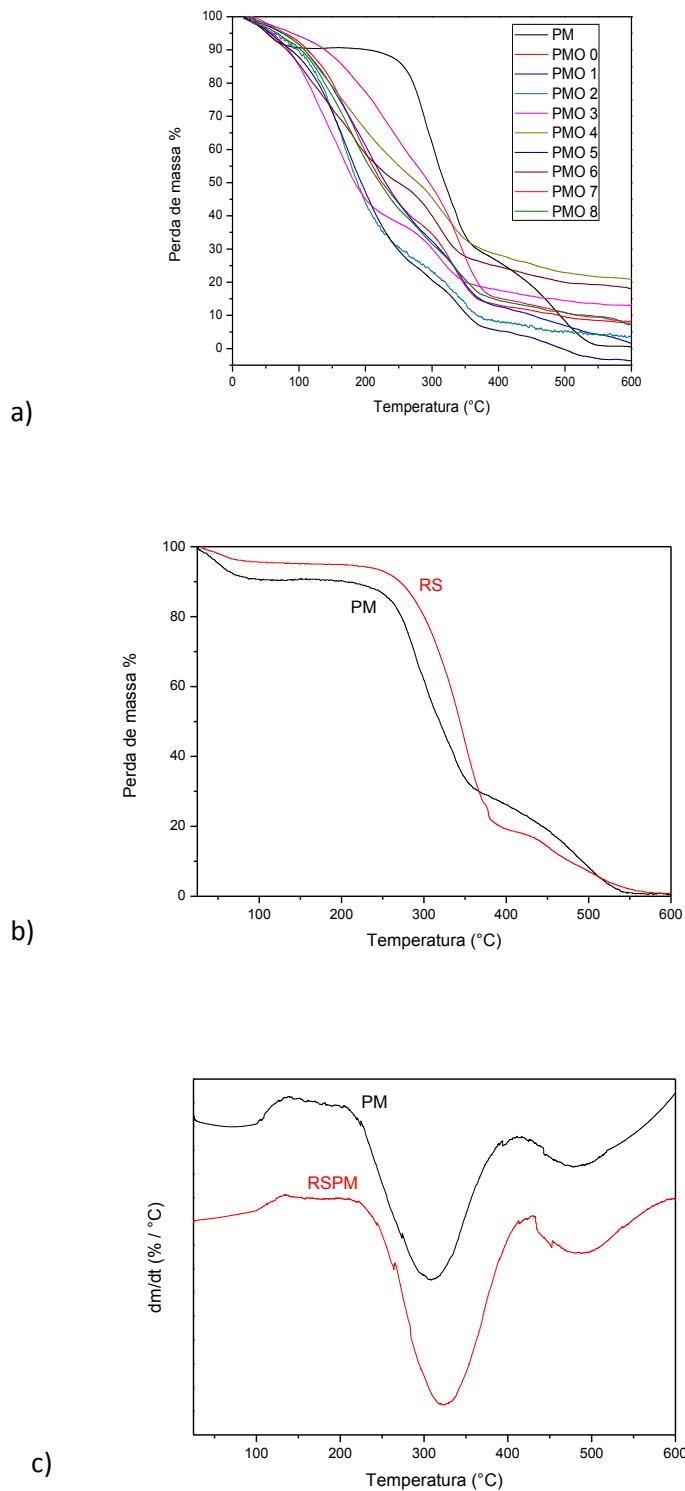
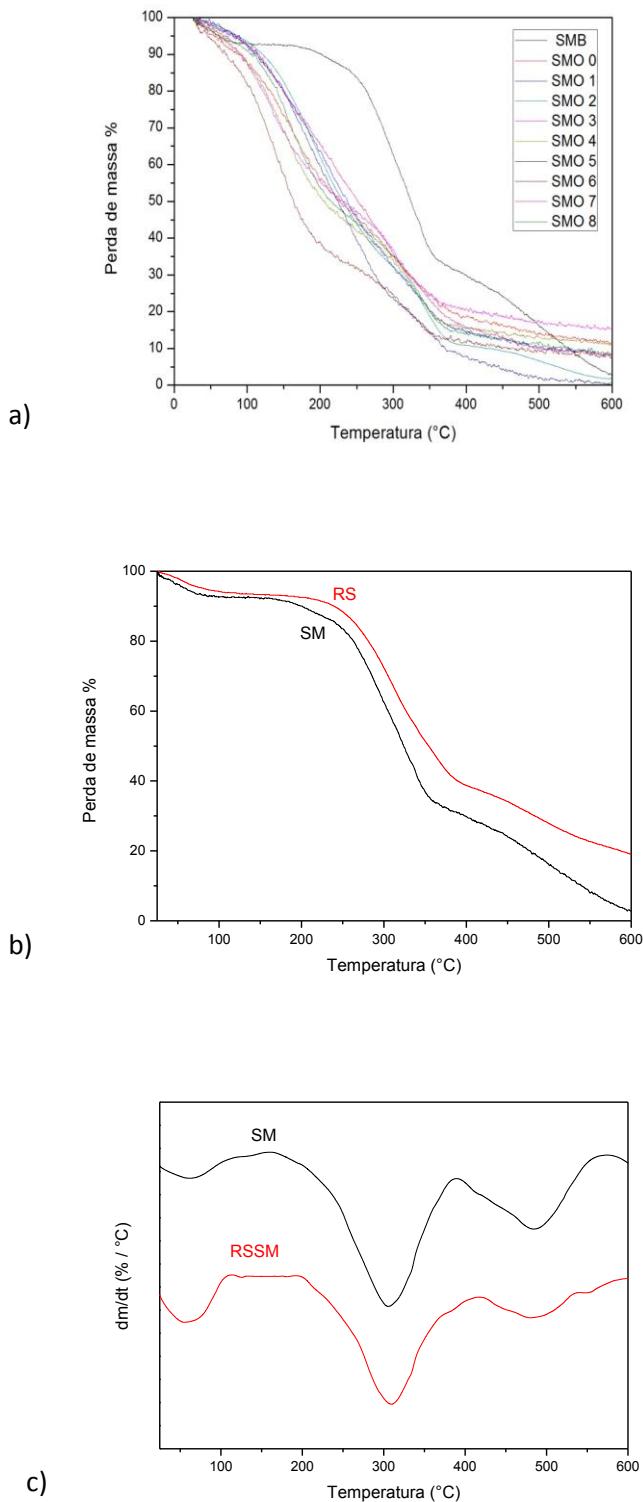


Figura 31. Termogramas de TGA para o SM antes e após as reações de oxipropilação (SMO 0-8) (a) e para o RS (b) e curva de DTG (c). Fonte: A autora.



As temperaturas de início (Tonset) de degradação, quando a perda de massa é máxima (Tmax), a perda de massa (M) e o rendimento de carbonizados (RC) obtidas das curvas de TG e DTG para CM, CS, PC, PM e SM são apresentados na Tabela 8. Pode-se comprovar que a modificação dos resíduos pela oxipropilação parcial ocorreu somente em extensão superficial, pois as temperaturas de degradação ficaram próximas àquelas encontradas para seus respectivos resíduos brutos, corroborando com os dados de DRX, houve preservação parcial da estrutura cristalina original e, ainda, pela enxertia da camada polimérica na superfície foi possível observar uma redução da temperatura de degradação do segundo estágio para os RS. Verificou-se também pelos dados da Tabela 8 que os resíduos com maior teor de lignina tiveram menor perda de massa no segundo estágio.

Tabela 8. Temperatura de início (T_{Onset}), temperatura de degradação quando a perda de massa é máxima (T_{max}), perda de massa (M) e rendimento de carbonizados (RC) para os resíduos brutos e seus resíduos modificados superficialmente CM, RSCM, CS, RSCS PC, RSPC, PM, RSPM e SM, RSSM obtidos pelas curvas de TGA e DTG.

Amostras	Estágio 2			Estágio 3			RC	
	Degradação térmica do OPP e das fibras celulósicas			Degradação de resíduos carbônicos				
	T_{Onset} (°C)	T_{Max} (°C)	M (%)	T_{Onset} (°C)	T_{Max} (°C)	M (%)		
CM	262	388	60	416	440	27	1	
RSCM	253	382	60	418	467	26	23	
CS	261	323	50	437	475	31	2	
RSCS	238	289	58	416	446	22	16	
PC	263	338	55	404	423	31	7	
RSPC	243	267	49	418	428	23	19	
PM	258	309	54	360	481	28	1	
RSPM	269	324	72	410	485	21	3	
SM	208	306	55	360	486	34	2	
RSSM	236	308	50	387	483	21	19	

5.2.7. Determinação do índice de hidroxila e viscosidade dos polióis obtidos pela reação de oxipropilação do CM, CS, PC, PM e SM.

As propriedades dos polióis obtidos foram avaliadas para determinar sua susceptibilidade como substitutos de baixo custo dos precursores sintéticos em formulações de produtos poliméricos. Nesse contexto o IOH e a viscosidade são fatores importantes e de relevância no uso desses materiais na preparação de espumas de poliuretano. As Tabelas 9 e 10 apresentam os dados de IOH e viscosidade, respectivamente, caracterizados dos polióis obtidos pelo processo de oxipropilação do CM, CS, PC, PM e SM.

Uma comparação desses resultados com valores já publicados na literatura para outros materiais usados em processos de oxipropilação revelou que os IOH obtidos nesses sistemas encontram-se dentro da faixa ótima para aplicação como precursores na preparação de espumas rígidas de poliuretanos que é de 280 a 800 mg de KOH/g (CATETO et al., 2009; VILAR, 2005). Além disso, foram relatados valores de IOH semelhantes para polióis preparados de vários resíduos de biomassa usando condições similares como: bolo de colza 610 mg de KOH/g (SERRANO et al., 2010), polpa de beterraba 200 mg KOH/g (PAVIER E GANDINI, 2000), semente de tamarindo 779 mg de KOH/g (BRIONES et al., 2011), entre outros. Esses resultados confirmam um alto teor de grupos de hidroxilas dessas biomassas.

Tabela 9. Índice de hidroxila (IOH) em mg de KOH/g para os polióis obtidos pela oxipropilação do CM (CMO), CS (CSO), PC (PCO), PM (PMO) e SM (SMO).

Experimento	T (°C)	OP (mL)	CMO	CSO	PCO	PMO	SMO
0	175	20	376	557	394	300	416
1	200	25	461	349	381	296	415
2	150	25	390	607	388	316	392
3	200	15	413	300	386	325	374
4	150	15	402	316	382	425	407
5	175	27	280	299	411	396	344
6	175	13	547	323	399	436	406
7	210	20	550	329	410	414	412
8	140	20	275	391	421	430	393

Tabela 10. Viscosidade (ml.g⁻¹) encontrada para os polióis obtidos pela oxipropilação do CM (CMO), CS (CSO), PC (PCO), PM (PMO) e SM (SMO).

Experimento	T (°C)	OP (mL)	CMO	CSO	PCO	PMO	SMO
0	175	20	4,26	1,44	10,57	1,68	0,88
1	200	25	1,74	1,65	3,27	0,20	4,83
2	150	25	6,39	8,16	13,65	17,36	20,08
3	200	15	3,33	2,27	3,79	5,45	4,38
4	150	15	8,34	6,86	9,64	6,20	9,29
5	175	27	4,84	2,54	8,21	12,30	11,51
6	175	13	3,68	4,47	2,54	1,84	16,04
7	210	20	1,62	0,95	4,16	3,87	2,25
8	140	20	13,90	4,76	10,35	29,50	16,03

As viscosidades dos materiais totalmente oxipropilados para os resíduos testados variaram de 0,20 a 4,83 ml.g⁻¹. Nurbas e seus colaboradores (2004) encontraram viscosidade de 3,58 dl.g⁻¹ para o polímero ácido poliacrílico (PAA). Foram determinadas também as viscosidades do polietilenoglicol comercial, PEG 400, poliol muito utilizado em formulações de poliuretanos, bem como do poli(oxido de propileno), POP, cujos valores encontrados foram de 0,58 e 0,18 mL/g, respectivamente. Na literatura foram relatados valores de viscosidade obtidos por métodos diferentes do utilizado neste trabalho, como a viscosidade cinética medida por reômetro do tipo cone-plate, de 500 Pa.s por PAVIER E GANDINI (2000) para polióis de polpa de beterraba, variações de 43,4 a 66,5 Pa.s para diferentes materiais oxipropilados de lignina (NADJI et al., 2005), 50 Pa.s para polióis de sementes de tamarindo (BRIONES et al., 2011).

A seguir são apresentadas as superfícies de respostas da influência do volume de OP e temperatura no índice de hidroxila e na viscosidade para oxipropilação dos resíduos CM, CS, PC, PM e SM, Figuras 32 e 33, respectivamente e, permitiram concluir que foram distintos para cada condição testada, sendo os maiores índices encontrados em polióis obtidos de reações que utilizaram altas temperaturas e maiores volume de OP e maiores viscosidades em polióis obtidos daquelas que utilizaram menores temperaturas de reação, indicando que o aquecimento tendencia a transição do novelo polimérico do resíduo bruto para uma conformação fibrilar o que ocasiona uma difusão maior do OP para reagir com grupos carboxílicos do material (NURBAS et al., 2004).

Figura 32. Superfície de resposta da influência do volume de OP e temperatura no índice de hidroxila (IOH) para a oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM. Fonte: A autora.

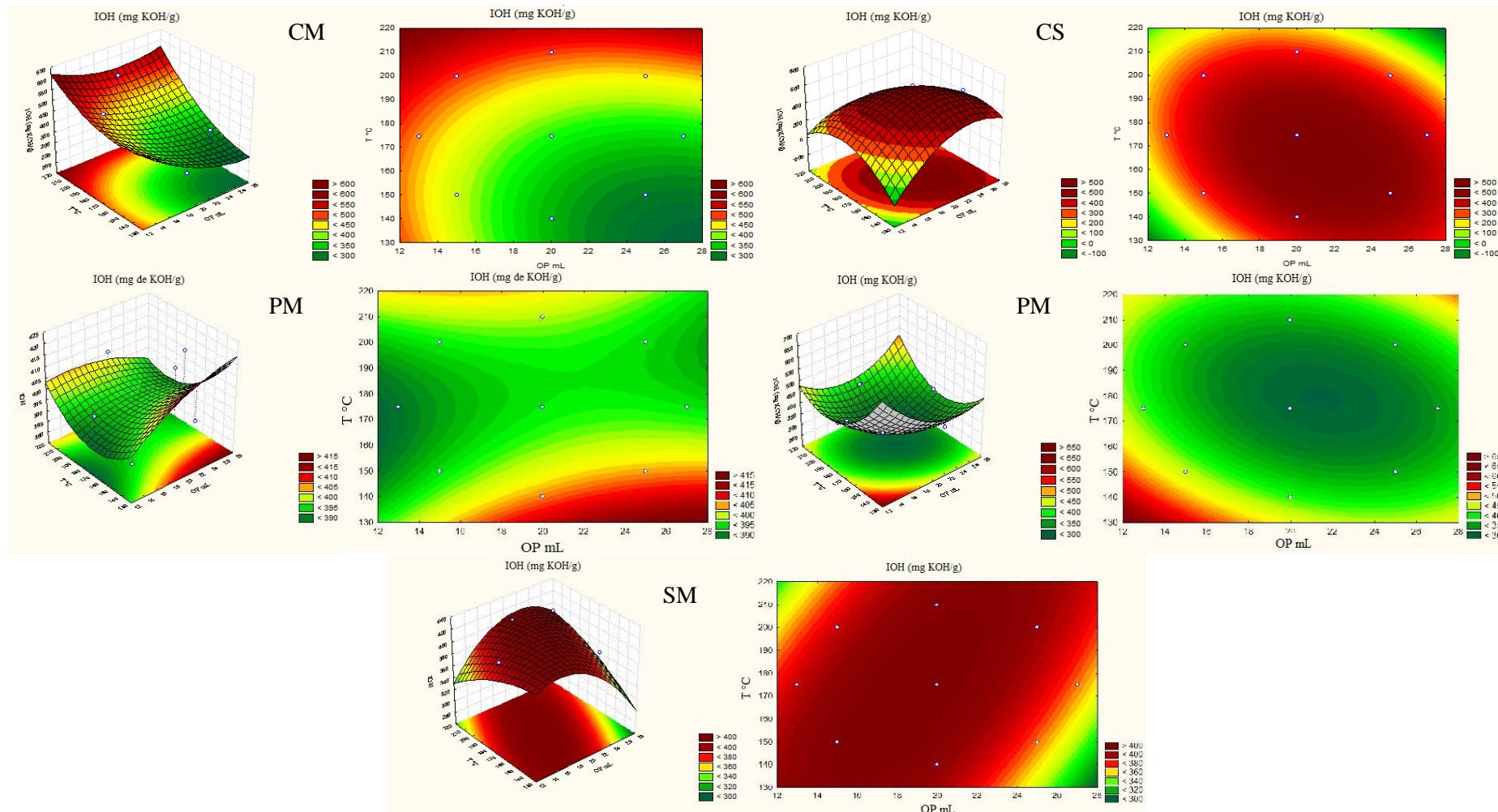
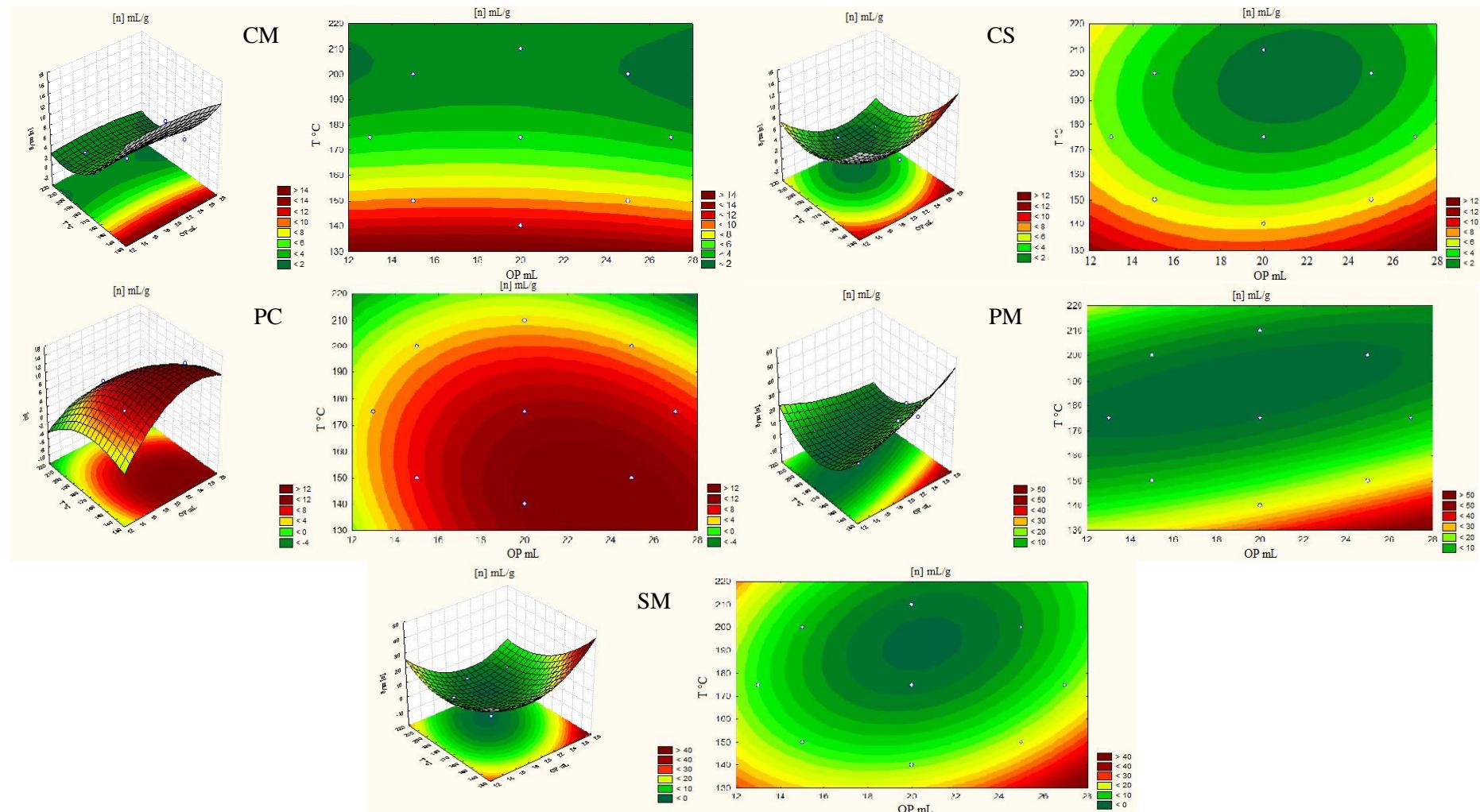


Figura 33. Superfície de resposta da influência do volume de OP e temperatura no na viscosidade para a oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos CM, CS, PC, PM e SM. Fonte: a Autora.



Experimentos viscosimétricos mostram a existência de uma relação entre tamanho de partícula, ou tamanho molar, e a viscosidade de dispersões coloidais inorgânicas ou de soluções macromolares. Esta relação torna possível determinar a massa molar a partir da viscosidade de soluções macromolares diluídas, embora amplamente utilizado, ele não é absoluto, visto que a viscosidade depende de uma série de outras propriedades molares além da massa (CANEVAROLO JR, 2006).

Medidas de viscosidade de soluções são normalmente feitas pela comparação entre o tempo de escoamento requerido para que um dado volume de solução polimérica passe através de um tubo capilar, e o tempo requerido para o escoamento do solvente puro. Pôde-se observar que os polióis obtidos das oxipropilações parciais apresentaram maiores viscosidades que aqueles obtidos pelas oxipropilações totais, isto é, os polióis provindos da oxipropilação parcial apresentam maior resistência de escoamento que o poliol obtido da oxipropilação total.

Pelos gráficos de superfície gerou-se uma equação, a qual permite prever os resultados de índice de hidroxila e viscosidade para qualquer variação de volume de OP e temperatura de reação, mantendo a relação 10:1 de amostra para catalisador. As equações encontradas para IOH e viscosidade para os substratos CM, CS, PC, PM e SM estão dispostas no quadro apresentado na Figura 34.

Figura 34. Equações encontradas para índice de hidroxila (IOH) e viscosidade ($[\eta]$) para oxipropilação dos resíduos lignocelulósicos. Fonte: A autora.

Resíduos Lignocelulósicos	Equações
CM	$IOH = -6846 + 268V - 4,4V^2 + 55T - 0,13T^2 - 0,5VT$ $[\eta] = 99,4 + 0,3V - 1,2 \cdot 10^{-2}V^2 - 0,98T + 2,4 \cdot 10^{-3}T^2 + 7,2 \cdot 10^{-4}VT$
CS	$IOH = -6846 + 267,9V - 4,4V^2 + 55T - 0,13T^2 - 0,5VT$ $[\eta] = 82,9 - 1,7V + 5,9 \cdot 10^{-2}T^2 - 0,64T + 1,8 \cdot 10^{-3}T^2 - 3,8 \cdot 10^{-3}VT$
PC	$IOH = 481,6 + 6,9V - 6,5 \cdot 10^{-2}V^2 - 1,7T + 6,0 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,2 \cdot 10^{-2}VT$ $[\eta] = -105 + 5,5V - 9,1 \cdot 10^{-2}V^2 + 0,8T - 2,1 \cdot 10^{-3}T^2 - 9,1 \cdot 10^{-3}VT$
PM	$IOH = 3636 - 92V + 1,5V^2 - 26,3T + 6,4 \cdot 10^{-2}T^2 + 0,16VT$ $[\eta] = 257,7 + 4,0V + 5,7 \cdot 10^{-2}V^2 - 3,2T + 1,0 \cdot 10^{-2}T^2 - 3,3 \cdot 10^{-2}VT$
SM	$IOH = 306,8 + 8,7V - 0,7V^2 + 0,3T - 7,0 \cdot 10^{-3}T^2 + 11VT$ $[\eta] = 236,5 - 5,9V + 0,25V^2 - 1,8T + 5,8 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,1 \cdot 10^{-2}VT$

Onde: V = volume de OP em mL; T = temperatura em °C.

5.2.8. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos resíduos sólidos modificados superficialmente e dos resíduos lignocelulósicos brutos.

A microscopia eletrônica de varredura trata da emissão de elétrons secundários e é mais amplamente utilizada para analisar a topografia da superfície de materiais, através do exame direto da superfície externa da amostra ou a produção de uma superfície de fratura interna, assim sendo o MEV pode examinar com sucesso superfícies gravadas (HOSIER et al., 2004).

A preservação da estrutura fibrosa com a existência de uma capa polimérica provinda da enxertia do OP através da reação de oxipropilação parcial do resíduo lignocelulósico pode ser vista pelas morfologias diferentes apresentadas para os resíduos brutos e para o resíduo após a oxipropilação parcial (Figura 35 – 39, respectivamente para CM, CS, PC, PM e SM).

Ao comparar as micrografias do resíduo bruto com o modificado, verificou-se que os resíduos brutos possuem uma estrutura superficial rígida, as fibras estão inteiras em ordem, enquanto após a oxipropilação parcial, estes apresentaram uma estrutura fibrosa aberta, em que as fibras estão emaranhadas ligadas quimicamente a uma camada polimérica, a qual fará o papel da matriz no caso de aplicação como compósito, formando uma matriz contínua com as fibras em seu interior, sendo que matriz e fibras estarão unidas por ligação covalente, o que provavelmente resultará em materiais monocomponentes com propriedades superiores às exibidas pelos compósitos reforçados tradicionais (MENEZES et al., 2009).

Assim sendo, com esse material pode-se obter compósito de matéria-prima de fonte renovável, uma vez que compósitos são materiais resultantes da incorporação de cargas reforçantes (fibras) em materiais poliméricos modificando as propriedades finais do produto tornando-os mais resistentes do que a própria matriz polimérica, sendo que nesse caso a própria fibra do resíduo servirá como agente de reforço (BARUD et al., 2011, PEROTTI et al., 2011, DOMINGOS, 2010; MENEZES et al., 2009; GANDINI et al., 2005).

Figura 35. Imagens de MEV para CM (a) Ampliação 500X e (c) Ampliação 3.600X e RSCM (b) ampliação 500X e (d) Ampliação 3.600X. Fonte: A autora.

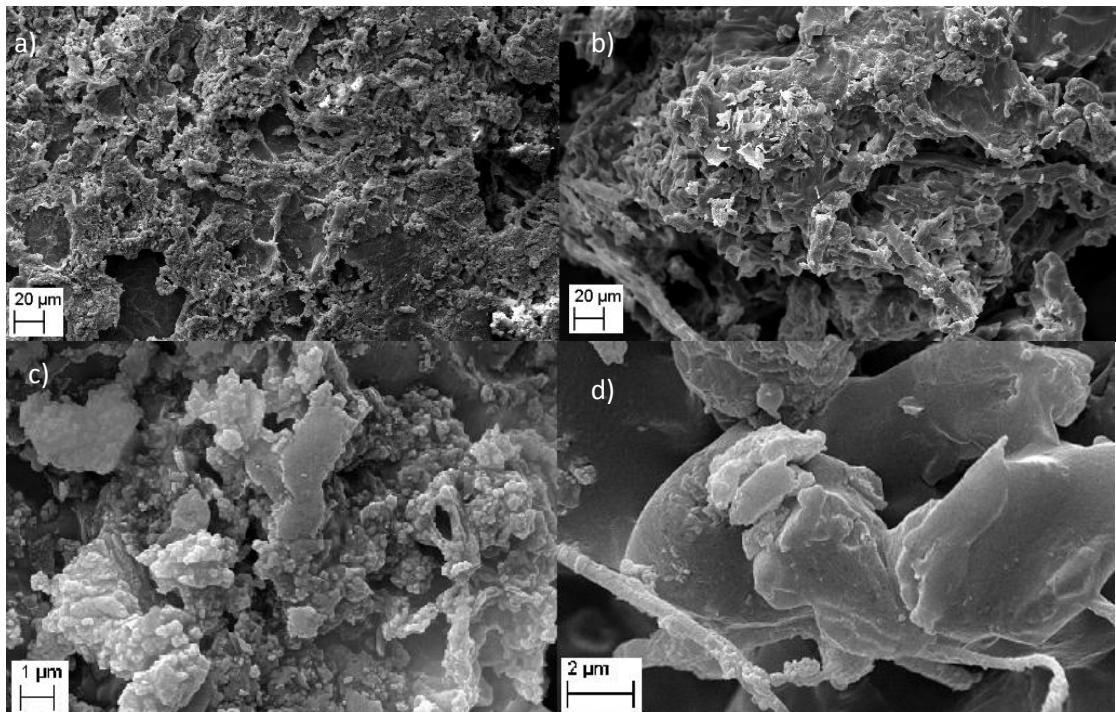


Figura 36. Imagens de MEV para CS (a) Ampliação 500X e (c) Ampliação 3.600X e RSCS (b) Ampliação 500X e (d) Ampliação 3.600X. Fonte: a Autora.

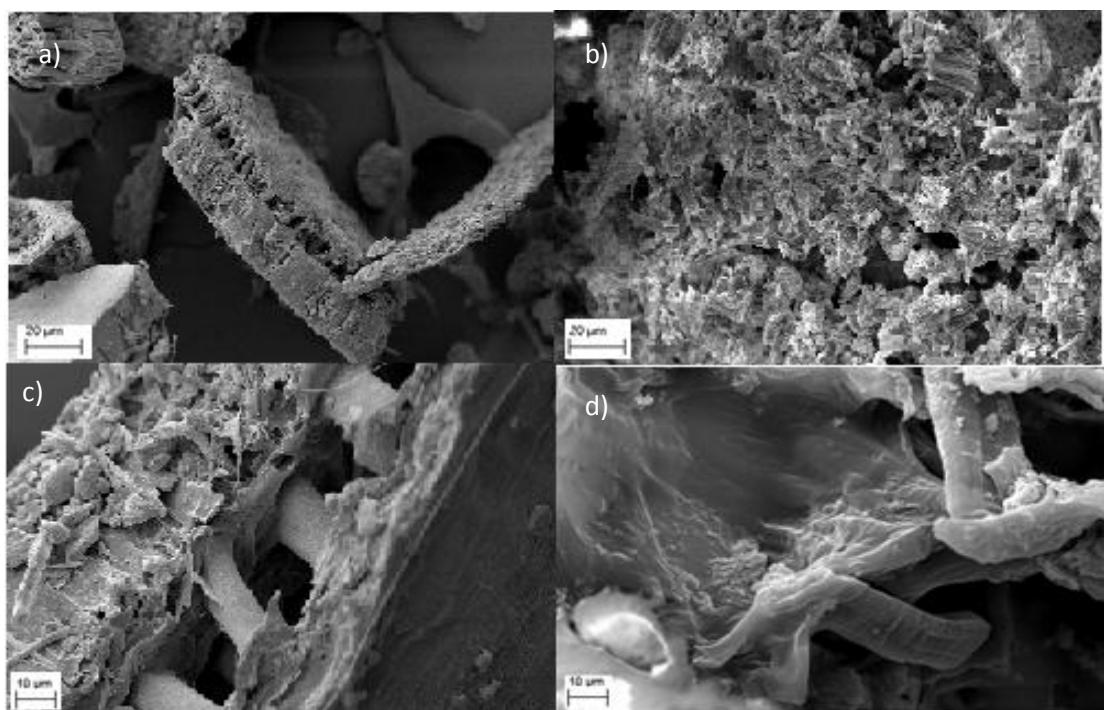


Figura 37. Imagens de MEV para PC (a) Ampliação 500X e (c) Ampliação 3.600 X e RSPC (b) Ampliação 500X e (d) Ampliação 3.600X. Fonte: a Autora

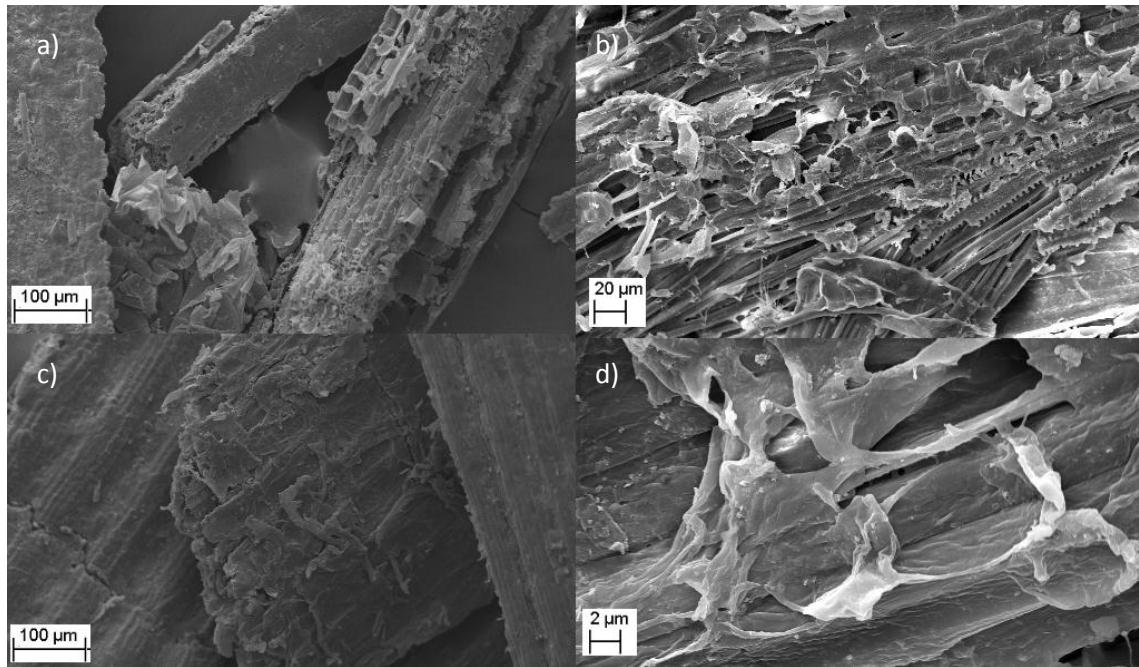


Figura 38. Imagens de MEV para PM (a) Ampliação 500X e (c) Ampliação 3.600X e RSPM (b) Ampliação 500X e (d) Ampliação 3.600X. Fonte: A autora.

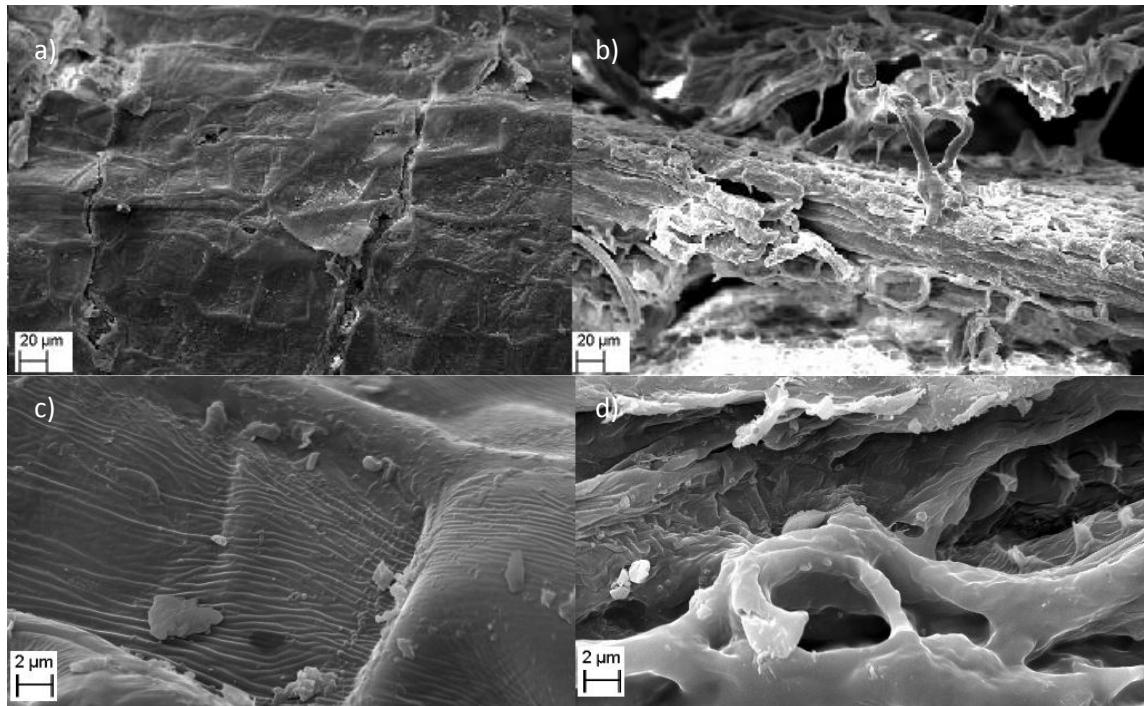
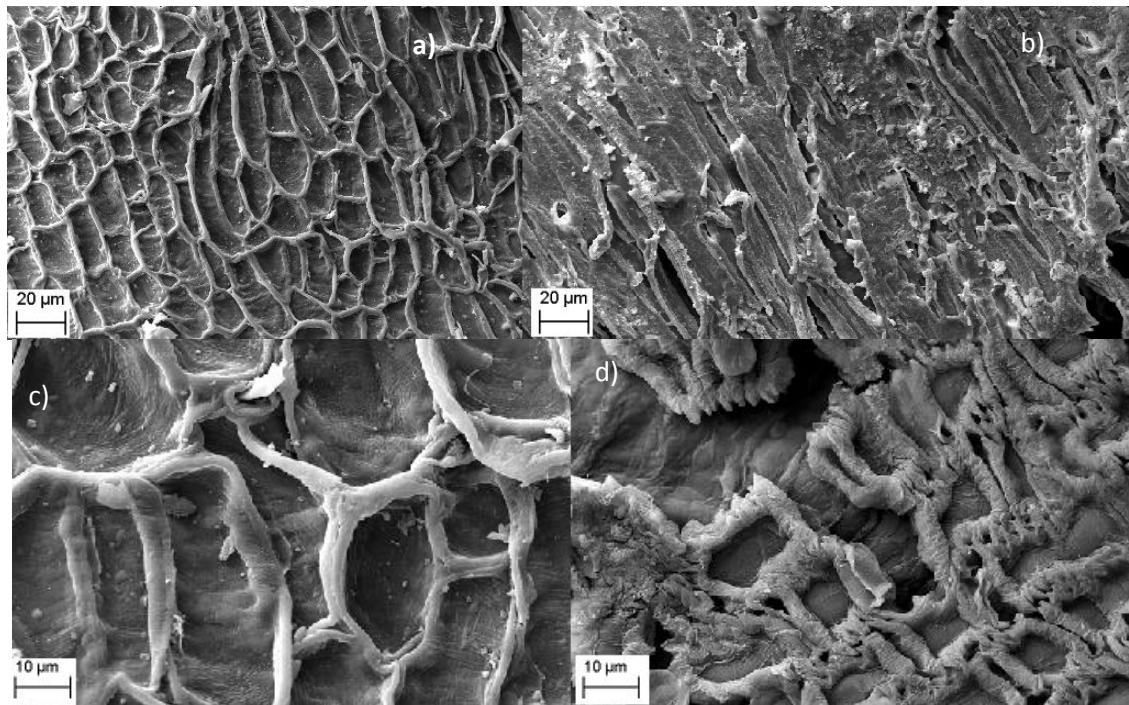


Figura 39. Imagens de MEV para SM (a) Ampliação 500X e (b) Ampliação 3.600X e RSSM (b) Ampliação 500X e (d) Ampliação 3.600X. Fonte: A autora.



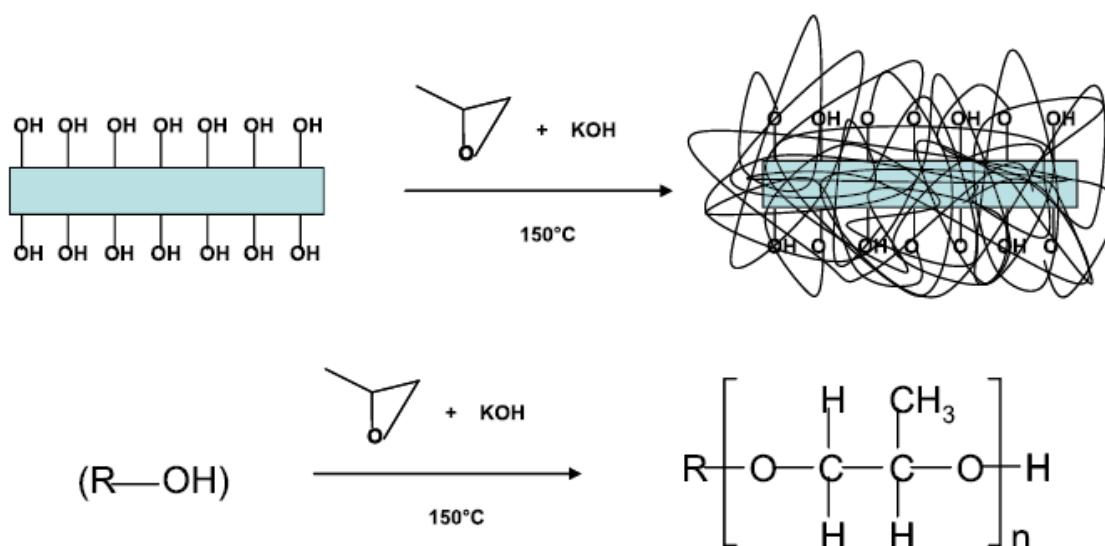
Os dados de FTIR, TG/DTG e MEV estão em acordância e mostraram a presença da camada termoplástica superficial nas fibras lignocelulósicas. O material desenvolvido neste trabalho pode ser convertido em produtos com alto valor agregado de interesse industrial, como por exemplo, obtenção de compósito autorreforçado, bem como espumas rígidas de poliuretano através do poliol, para isolamento térmico.

5.3. Caracterização do material oxipropilado obtido pela oxipropilação parcial da celulose bacteriana.

A CB para este estudo foi adquirida pela doação do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista de Araraquara-SP. A oxipropilação da CB consistiu na impregnação de 2,0 g de CB com 0,2 g de KOH e posteriormente foram adicionados 8,9 ml de OP, conforme explicitado na seção 4.15. O material produzido pela oxipropilação parcial da CB trata-se de uma mistura de fibras de CB enxertada com uma camada polimérica, devido à reação de polimerização pelo ataque do monômero OP às OH presentes na estrutura da CB, além de possuir e produtos de baixa massa molar e oligômeros de óxido de propileno (OP homopolímero).

A Figura 40 apresenta uma proposta simplificada da reação que deve ter ocorrido nas hidroxilas do substrato CB ao reagir com o OP para formar uma camada de poliéster na superfície do substrato quimicamente ligados por ligações éteres.

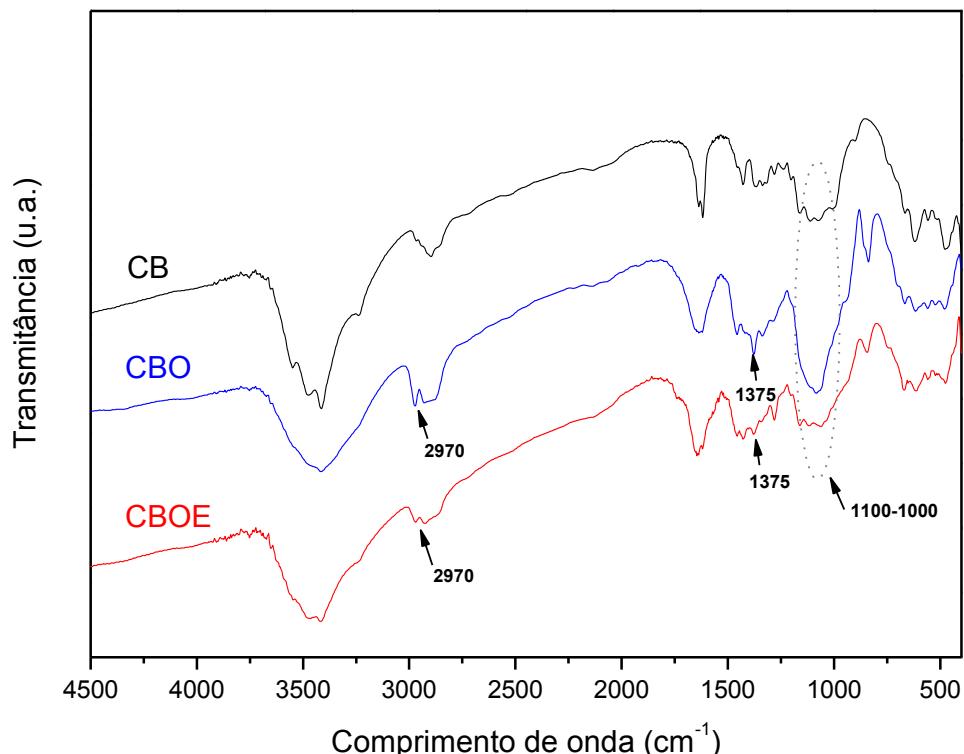
Figura 40. Esquema simplificado da reação de oxipropilação do substrato celulose bacteriana (ROSA, et al., 2014).



A Figura 41 apresenta o espectro de FTIR da CB, CBO e CBOE. Quando comparado o espectro os critérios relevantes são (i) a absorção aumenta na região do estiramento de alifáticos CH (2800-3000 cm⁻¹), com o aparecimento de um novo pico em torno de 2970 cm⁻¹ associado com os grupos metilas das unidades grafitadas de OP; (ii) o aumento e mudança na absorção na região do estiramento C-O (1000-1100 cm⁻¹) associado com inclusão de grupos éter; e (iii) o novo pico em 1380 cm⁻¹, confirmando a presença de grupos CH₃.

Essas mudanças espectrais confirmam o sucesso da reação de oxipropilação. Como esperado, esses fatores foram os mais pronunciados no espectro da CBO e da CBOE, devido à remoção do homopolímero pelo processo de extração com hexano. Em relação a intensidade dos picos para a CBOE, eles estão presentes e confirmaram a presença de óxido de polipropileno (POP), o qual indica que o polímero está aderido à superfície das fibras de CB. Comportamentos similares foram observados em trabalhos com outros substratos (MENEZES et al., 2007 e 2009a; EVTIOUGUINA et al., 2002; SERRANO et al., 2010).

Figura 41. Espectro de FTIR para as amostras de celulose bacteriana antes (CB), após a reação de oxipropilação (CBO) e após a extração com hexano (CBOE). Fonte: A autora.



A porcentagem de homopolímero removido pela extração com hexano foi de 27,5%, assim sendo, 72,5% do OP foi consumido para polimerizar as fibras celulósicas. A extração com hexano foi realizada apenas para estudos propostos, então não há necessidade desse procedimento para aplicabilidade do novo material compósito bifásico monocomponente (MENEZES et al. 2009b; GANDINI et al. 2005) obtido pela oxipropilação parcial da CB.

As curvas de TG e termogravimetria derivada (DTG) da CB, CBO e CBOE estão apresentadas na Figura 42 (a) e (b), respectivamente. O comportamento da decomposição térmica mudou após a oxipropilação parcial e também pelo processo de extração. A extensão de perda de massa da amostra em relação à temperatura da degradação térmica foi associada com os passos mostrados na Tabela 11. O primeiro estágio está associado com a evaporação de água presente em todas as amostras. O segundo estágio está relatado à degradação térmica do homopolímero de OP; e então as

fibras de CB são termicamente mais estáveis que as outras amostras e seus termogramas não apresentam essa etapa. Devido à ausência do homopolímero de OP, no segundo estágio, a resistência térmica da CBOE é apreciavelmente maior comparada à CBO. Adicionalmente, neste estágio a extensão da perda de massa para CBO (20%) é notavelmente maior que CBOE porque na amostra o homopolímero de OP (2%) que não estão covalentemente ligados às fibras de CB foi removido pela extração com hexano. Esse valor de perda de massa para a CBO (20%) foi próximo a porcentagem de homopolímero removido pela extração com hexano (27,5%).

O terceiro estágio corresponde à degradação térmica do POP e da fibra de CB. Devido à alta fragilidade térmica do POP enxertado durante a reação de oxipropilação, a curva de DTG da CBO e CBOE apresentou um ombro no lado esquerdo do pico principal, o qual soma para a pirólise da celulose.

Figura 42. Curvas das amostras antes (CB) e após oxipropilação (CBO) e após a extração com hexano (CBOE) de TG (a) e DTG (b). Fonte: A autora.

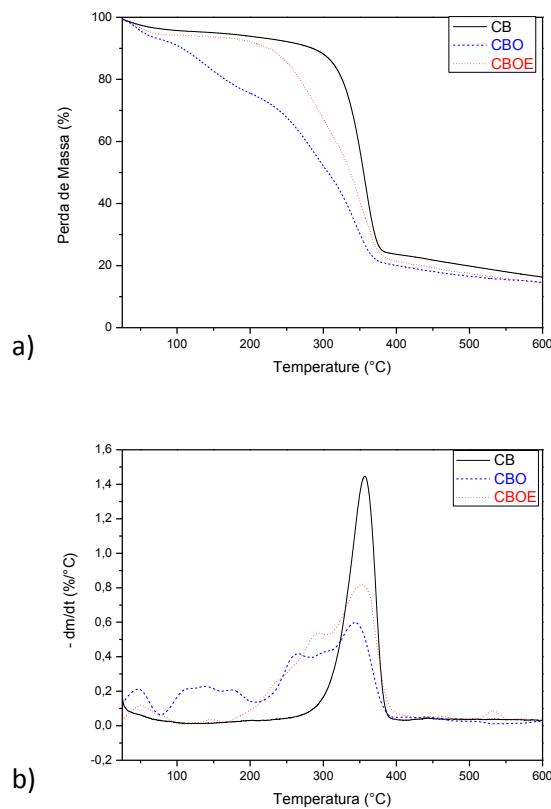
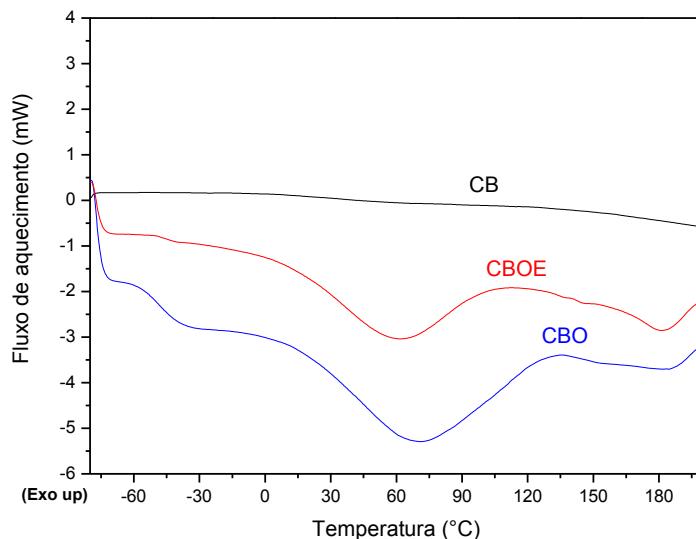


Tabela 11. Temperatura de início (T onset), de degradação quando a perda de massa é máxima (T max), Perda de massa (PM) e rendimento de carbonizados (RC) obtidas das curvas de TG e DTG para CB, CBO e CBOE.

	Estágio 1			Estágio 2			Estágio 3			Estágio 4			RC	
	Evaporação de água			Degradação térmica do HMP			Degradação térmica do OPP e das fibras celulósicas			Degradação de resíduos carbônicos				
	T onset	T max	PM (%)	T onset	T max	PM (%)	T onset	T max	PM (%)	T onset	T max	PM (%)		
	(°C)	(°C)		(°C)	(°C)		(°C)	(°C)		(°C)	(°C)			
CB	25	50	4,3	-	-	-	290	358	72,5	411	-	6,9	16,3	
CBO	25	47	7,2	88	137	20	223	344	53,1	403	-	6,1	14,1	
CBOE	25	51	5,7	138	147	2	188	353	72,1	430	-	6,3	14,5	

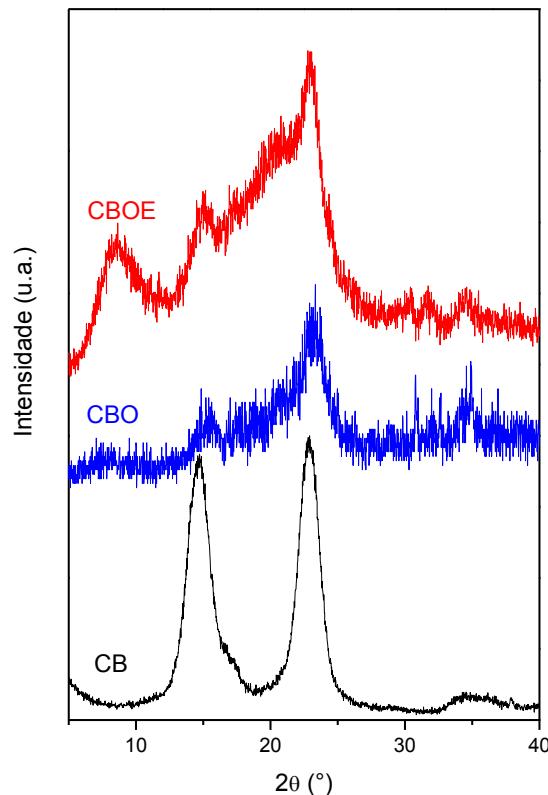
As curvas de DSC estão apresentadas na Figura 43. A CB não apresentou temperatura de transição vítreia (Tg), uma vez que sua Tg é próxima à sua temperatura de degradação (~250 °C) enquanto para CBO foi observado o aparecimento de uma transição relatada para a transição vítreia em torno de -48 °C. Na amostra CBOE, mesmo com a extração do homopolímero OP, foi possível observar a presença de Tg na mesma região, mas com pico em menor intensidade. A presença de Tg na amostra CBOE está atribuída à aderência de POP na superfície da fibra de CB. Estes resultados também mostraram que houve formação de uma folha termoplástica de POP na superfície do substrato provavelmente aderida quimicamente por ligação covalente devido à reação de oxipropilação.

Figura 43. Curva de DSC das amostras antes (CB), após a oxipropilação (CBO) e após a extração com hexano (CBOE). Fonte: A autora.



Os gráficos de DRX da CB, CBO e CBOE estão apresentados na Figura 44. Esses modelos são típicos de materiais semicristalinos com um amplo halo amorfo e pico cristalino (FLAUZINO NETO et al, 2013). Pode ser visto que o pico para a estrutura original cristalina da CB (celulose tipo I) foi preservado, mas após a reação de oxipropilação, houve uma redução da cristalinidade checada pelas mudanças na difração modelo, as quais foram de picos bem definidos na amostra CB para picos pouco definidos nas demais amostras (CBO e CBOE) e com aumento dos halos amorfos. Isto ocorre devido à presença do POP, o qual quando grafitado na superfície das fibras promove a redução parcial da estrutura original semicristalina da CB. Foi possível concluir que, apesar da redução da cristalinidade, a estrutura da CB foi preservada. As intensidades dos picos para a CBOE são mais altas que para CBO, devido à remoção do homopolímero de OP, que é essencialmente amorfo.

Figura 44. Difratogramas de Raios-X para as amostras antes (CB), após a oxipropilação (CBO) e após a extração com hexano (CBOE). Fonte: A autora.



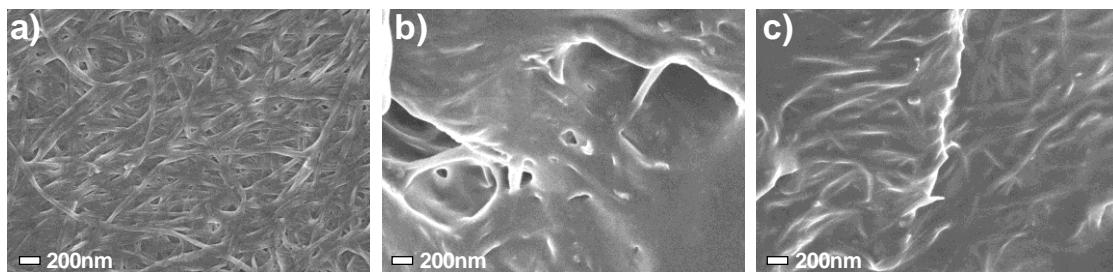
As micrografias de MEV da CB, CBO e CBOE são apresentadas na Figura 45 (a), (b) e (c), respectivamente. Através das imagens de MEV, foi possível observar a presença de uma camada polimérica termoplástica (a qual é composta por POP e homopolímero de OP) na superfície das fibras. Adicionalmente, foi possível verificar que essa camada para a CBO é maior que CBOE, uma vez que homopolímero está presente apenas na primeira.

Comparando as micrografias de MEV mostradas na Figura 45, é possível notar que a estrutura de CB foi preservada mesmo após a reação oxipropilação (MENEZES et al. 2007 e 2009a; SERRANO et al. 2010). Isto está de acordo com os

dados da análise dos raios-X e confirmou a formação da camada termoplástica do poliol na superfície do substrato.

Figura 45. Imagens de MEV para CB (a), CBO (b) e CBOE (c). (Ampliação 3.000X).

Fonte: A autora.



As fibras oxipropiladas quando submetidas ao processo de pressão quente sobre temperatura acima da temperatura de fusão da camada termoplástica da superfície levará a obtenção de uma matriz polimérica reforçada contínua com a fibra da CB, resultando em um compósito. Nesse material compósito o elemento de reforço (fibras) está covalentemente ou quimicamente ligado à matriz e devido a isso, pode apresentar melhores propriedades mecânicas (MENEZES et al. 2009b; GANDINI et al. 2005).

Os dados de FTIR, TG/DTG, DSC e MEV estão em acordância e mostram a presença da camada termoplástica superficial nas fibras de celulose mesmo após a extração de homopolímero de OP. O material desenvolvido pela oxipropilação parcial da CB pode ser convertido em produtos com alto valor agregado de interesse industrial, como por exemplo, obtenção de compósito autorreforçado.

5.4. Custo das reações de oxipropilação

Para cada reação de oxipropilação foi feito o cálculo de gasto energético somado ao custo dos reagentes, a fim de se determinar qual dos experimentos seria o melhor indicado em termos econômicos.

Os cálculos foram feitos de acordo com a equação 13 apresentada na seção 4.20 e os valores obtidos encontram-se na Tabela 12, abaixo.

Tabela 12. Custo de obtenção de produtos oxipropilados para cada tempo de reação das oxipropilações dos resíduos lignocelulósicos e celulose bacteriana.

Experimento	Tempo de Reação (h)	OP (mL) / Valor em R\$	KOH (g) / Valor em R\$	Potência (Kwh) / Valor em R\$	Custo total em R\$
CM					
0	100	20 / 2,13	0,5 / 0,09	2,88 / 1,75	3,97
1	140	25 / 2,75	0,5 / 0,09	4,02 / 2,45	5,29
2	130	25 / 2,75	0,5 / 0,09	3,74 / 2,27	5,11
3	60	15 / 1,65	0,5 / 0,09	1,73 / 1,05	2,79
4	60	15 / 1,65	0,5 / 0,09	1,73 / 1,05	2,79
5	240	27 / 2,97	0,5 / 0,09	6,90 / 4,19	7,25
6	60	13 / 1,43	0,5 / 0,09	1,73 / 1,05	2,57
7	70	20 / 2,13	0,5 / 0,09	2,01 / 1,22	3,44
8	90	20 / 2,13	0,5 / 0,09	2,59 / 1,57	3,79
CS					
0	100	20 / 2,13	0,5 / 0,09	2,88 / 1,75	3,97
1	100	25 / 2,75	0,5 / 0,09	2,88 / 1,75	4,59
2	210	25 / 2,75	0,5 / 0,09	6,04 / 3,67	6,51
3	110	15 / 1,65	0,5 / 0,09	3,16 / 1,92	3,66
4	60	15 / 1,65	0,5 / 0,09	1,73 / 1,05	2,79
5	200	27 / 2,97	0,5 / 0,09	5,75 / 3,49	6,55
6	60	13 / 1,43	0,5 / 0,09	1,73 / 1,05	2,57
7	100	20 / 2,13	0,5 / 0,09	2,88 / 1,75	3,97
8	70	20 / 2,13	0,5 / 0,09	2,01 / 1,22	3,44
PC					
0	70	20 / 2,13	0,5 / 0,09	2,01 / 1,22	3,44
1	90	25 / 2,75	0,5 / 0,09	2,59 / 1,57	4,41
2	70	25 / 2,75	0,5 / 0,09	2,01 / 1,22	4,06
3	60	15 / 1,65	0,5 / 0,09	1,73 / 1,05	2,79
4	60	15 / 1,65	0,5 / 0,09	1,73 / 1,05	2,79
5	150	27 / 2,97	0,5 / 0,09	4,31 / 2,62	5,68
6	50	13 / 1,43	0,5 / 0,09	1,44 / 0,87	2,39
7	60	20 / 2,13	0,5 / 0,09	1,73 / 1,05	3,27
8	60	20 / 2,13	0,5 / 0,09	1,73 / 1,05	3,27

	Tempo de Reação (h)	OP (mL) / Valor em R\$	KOH (g) / Valor em R\$	Potência (Kwh) / Valor em R\$	Custo total em R\$
PM					
0	100	20 / 2,13	0,5 / 0,09	2,88 / 1,75	3,97
1	180	25 / 2,75	0,5 / 0,09	5,18 / 3,15	5,99
2	120	25 / 2,75	0,5 / 0,09	3,45 / 2,10	4,94
3	100	15 / 1,65	0,5 / 0,09	2,88 / 1,75	3,49
4	100	15 / 1,65	0,5 / 0,09	2,88 / 1,75	3,49
5	160	27 / 2,97	0,5 / 0,09	4,60 / 2,80	5,86
6	100	13 / 1,43	0,5 / 0,09	2,88 / 1,75	3,27
7	150	20 / 2,13	0,5 / 0,09	4,31 / 2,62	4,84
8	115	20 / 2,13	0,5 / 0,09	3,31 / 2,01	4,23
SM					
0	120	20 / 2,13	0,5 / 0,09	3,45 / 2,10	4,13
1	110	25 / 2,75	0,5 / 0,09	3,16 / 1,92	4,76
2	120	25 / 2,75	0,5 / 0,09	3,45 / 2,10	4,94
3	80	15 / 1,65	0,5 / 0,09	2,30 / 1,40	3,14
4	50	15 / 1,65	0,5 / 0,09	1,44 / 0,87	2,61
5	180	27 / 2,97	0,5 / 0,09	5,18 / 3,15	6,28
6	40	13 / 1,43	0,5 / 0,09	1,15 / 0,70	2,22
7	80	20 / 2,13	0,5 / 0,09	2,30 / 1,40	3,62
8	60	20 / 2,13	0,5 / 0,09	1,73 / 1,05	3,27
CB					
1	70	8,9 / 0,98	0,2 / 0,03	2,01 / 1,22	2,23

Analizando os dados da Tabela 12, pôde-se concluir que o custo energético está diretamente relacionado ao tempo de reação, portanto, quanto menor o tempo de reação, menor será o gasto com energia. Além disso, o OP é um reagente caro e, portanto, a quantidade usada em cada experimento também foi determinante para o custo final. Nesse contexto o experimento mais indicado para obtenção de poliol (oxipropilação total) é aquele que produziu boa conversão de substrato a menor custo, experimento 3 (15 mL de OP a temperatura de 200 °C), e o resíduo mais indicado é a palha de cana-de-açúcar, pois apresentou boa conversão do substrato em menos tempo de reação. Além disso, nesse experimento é possível obter os dois

produtos: o poliol viscoso e o resíduo modificado superficialmente, que podem ser usados separadamente.

E para obtenção do material bifásico monocomponente é indicado o experimento 6 (13 mL de OP a temperatura de 175 °C) da reação de oxipropilação do SM, por ser o substrato que apresentou maior teor de resíduo modificado superficialmente em apenas 40 minutos, apresentando, portanto, menor custo em relação à gasto de energia e de reagentes na reação de oxipropilação parcial.

A obtenção de um produto com valor agregado a partir desses resíduos e da CB pode valorizar essas matérias-primas até então desvalorizadas.

6. CONCLUSÃO

Foi possível verificar através das caracterizações químicas de todos os resíduos (CS, PC, PM, SM e CM) que eles podem ser utilizados como matérias-primas para a produção de polióis através da reação de oxipropilação, uma vez que todos apresentaram na sua constituição grupos hidroxilas, comprovados pela técnica de FTIR, sendo um componente necessário para a realização das reações. Além disso, os espectros de FTIR dos polióis permitiram a comprovação da obtenção destes polióis pelas modificações químicas dos resíduos brutos através das reações de oxipropilação.

As caracterizações dos polióis foram realizadas com base no teor de resíduos sólidos resultantes sem reagir, teor de homopolímeros e índice de hidroxilas, mostrando que as condições que utilizaram menores volumes de OP apresentaram maiores teores de resíduo sólido não convertido em poliol e menor teor de homopolímeros de OP formados durante a reação de oxipropilação, uma vez que o OP que determina a extensão da reação.

Os índices de hidroxilas encontrados para todos os polióis encontram-se dentro da faixa dos polióis poliéteres comerciais, mostrando que é possível a utilização de polióis provenientes de fontes renováveis, como os resíduos lignocelulósicos CS, PC, PM, SM e CM, em aplicações industriais para fabricação de poliuretanos, adesivos, elastômeros, entre outros.

A análise dos termogramas dos polióis mostrou que estes apresentaram menor temperatura inicial de degradação se comparada com os resíduos brutos, porém os resíduos sólidos convertidos parcialmente apresentaram temperatura inicial de degradação semelhante ou acima da encontrada para os resíduos brutos. Tanto os polióis obtidos nas condições que apresentaram maiores teores de resíduo sólido modificado superficialmente quanto os RS analisados apresentaram cerca de 20% de massa residual à 600 °C.

Foi obtida uma camada termoplástica em torno da fibra celulósica pela reação de oxipropilação parcial dos resíduos lignocelulósicos e da CB, assim, um novo compósito bifásico monocomponente foi obtido para cada resíduo estudado assim como para a CB. Neste novo compósito, construído por modificação química da camada externa das fibras, o elemento de reforço (fibras) está covalentemente ligado à matriz e

há uma boa adesão interfacial com esta. Este novo material pode ser usado para a produção de filmes contínuos de compósitos por simples prensagem a quente podendo, então, ser usado em diferentes aplicações.

Através da oxipropilação parcial dos resíduos lignocelulósicos obteve-se dois produtos, o primeiro um poliol viscoso composto de copolímeros de poli(óxido de propileno) e moléculas provenientes deste resíduo lignocelulósico (celulose, lignina e polioses) com características adequadas para ser usado em formulações de poliuretanos e o segundo um resíduo sólido fibroso modificado superficialmente com a enxertia de uma camada de polímero termoplástico de poli(óxido de propileno), que pode ser empregado na preparação de compósitos. Portanto a oxipropilação parcial pode ser uma alternativa para ampliar o leque de aplicações dessas fontes renováveis visando atribuir valor a esses resíduos lignocelulósicos.

Para obtenção de poliol viscoso composto de copolímeros de POP é indicado a condição determinada para o experimento 3 (15 mL de OP a temperatura de 200 °C) e o resíduo PC, pois esta condição foi a que apresentou baixo teor de resíduo sólido modificado superficialmente indicando maior conversão dos materiais CS, PC, PM, SM e CM, em menor tempo, portanto foi a condição de menor custo. A CB não foi avaliada para oxipropilação total.

Em relação a oxipropilação parcial, é indicado o experimento 6 (13 mL de OP a temperatura de 175 °C) e o resíduo SM, pois esta condição foi a que apresentou alto teor de resíduo bifásico monocomponente em menor tempo e condição de menor custo.

É importante enfatizar que esse tipo de processo traz conotações de química verde porque não necessita de manipulação de solventes e de geração de VOC. Além disso, nenhum dos procedimentos de separação ou purificação são requeridos para o subsequente material ser utilizado, fornecendo assim, um produto com valor agregado a partir de matéria-prima encontrada em abundância e principalmente proveniente de fontes renováveis.

7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

A partir do que foi desenvolvido neste trabalho, sugere-se como continuidade:

- Estudo de compósitos de matriz de cimento reforçada com fibras lignocelulósicas modificadas pela oxipropilação parcial;
- Estudo de cimento asfáltico de petróleo modificado por copolímeros elastoméricos tipo poliésteres, produzidos com polióis derivados de biomassa, glicerina e diácidos carboxílicos, reforçado com resíduos lignocelulósicos, para aplicação na pavimentação de baixo fluxo de tráfego.

8. REFERÊNCIAS

- ABE, A., DUŠEK, K., KOBAYASHI, S. (2010). Biopolymers Lignin, Proteins, Bioactive Nanocomposites. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 04-10.
- ABNT NBR 10004 (2004). Resíduos sólidos – classificação. *Associação Brasileira de Normas Técnicas*. Rio de Janeiro-RJ, 71p.
- AGUIAR, C. M. (2010). Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulases produzidas pelo fungo *Aspergillus niger*. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)*- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 118p.
- AGUIAR, C.M., LUCENA, S.L. (2011). Produção de celulases por *Aspergillus niger* e cinética da desativação celulásica. *Acta Sci-Technol.* Maringá, 33, p. 385-391.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DO MILHO (2011). O cereal que enriquece a alimentação humana. São Paulo, SP, Disponível em: <<http://www.abimilho.com.br/milho/cereal>>. Acesso em 05 fev.2013.
- BARUD H. S., ASSUNÇÃO R. M. N., MARTINES, M. A. U., DEXPERT-GHYS, J., MARQUES, R. F. C., MESSADDEQ Y. (2007) *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; 46, 3, p. 363-367.
- BARUD, H. S., ASSUNÇÃO, R. M. N., MARTINES, M. A. U., DEXPERT-GHYS, J. (2008). Bacterial cellulose-silicab organic-inorganic hybrids. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*; 46, 3, p. 363-367.
- BARUD, H. S., SOUZA, J. L., SANTOS, D. B., CRESPI, M. S., RIBEIRO, C. A., MESSADDEQ, Y. RIBEIRO, S. J. L. (2011). Bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutyrate) composite membranes. *Carbohydrate Polymers* v. 83, p. 1279–1284.
- BODIN, A., BÄCKDAHL, H., FINK, H. GUSTAFSSON, L., RISBERG, B., GATENHOLM, P. (2007). Influence of cultivation conditions on mechanical and morphological properties of bacterial cellulose tubes. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 97, p. 425-434.

- BRIONES, R., SERRANO, L., YOUNESB, R. B., MONDRAGONA, I., LABIDI, J. (2011) Polyol production by chemical modification of date seeds. *Industrial Crops and Products*, 34, p.1035– 1040.
- BROWN, R. M. (2004). Bacterial celulose: Its potential for new products of commerce. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v.227, p. U303-U304.
- BROWNING, B. L. (1967). Methods of wood chemistry. New York/London/Sydney: *Interscience Publishers*, v. II.
- BRASIL (2012). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Brasil projeções do agronegócio 2011/2012 a 2021/2022*. Brasília, DF, 2012. Disponível em: [http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/Projecoes%20do%20Agronegocio%20Brasil%202011-20012%20a%202021-2022%20\(2\)\(1\).pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/gestao/projecao/Projecoes%20do%20Agronegocio%20Brasil%202011-20012%20a%202021-2022%20(2)(1).pdf).. Acesso em 15 jan. 2013.
- CANEVAROLO JR, S. V. (2006). Ciência dos polímeros: um testo básico para tecnólogos e engenheiros, *Artliber*, 282p.
- CATETO, C. A. B. (2008) Lignin-Based Polyurethanes: Synthesis, Characterisation and Applications., *Tese de Doutorado*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), 202p.
- CATETO, C. A., BARREIRO, M. F., RODRIGUES, A. E. E BELGACEM, M. N. (2009). Optimization Study of Lignin Oxypropylation in View of the Preparation of Polyurethane Rigid Foams. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, p. 2583–2589.
- CHENG, H. P., WANG, P. M., CHEN, J. W., WU, W. T. (2002). Cultivation of *Acetobacter xylinum* for bacterial cellulose production in a modified airlift reactor. *Biotechnology and applied biochemistry*, 35, 2, p. 125-132.
- CHOI, C. N., SONG, H., J., KIM, M. J., CHANG, M. H., KIM, S. J. (2009). Properties of bacterial cellulose produced in a pilot-scale spherical type bubble column bioreactor. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 26, p. 136-140.
- CONAB (2013) disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_06_06_09_09_27_boletim_graos_-_junho_2013.pdf. Acesso em 21/01/2014.

- CZAJA W., KRYSTYNOWICZ, A., BIELECKI, S., BROWN Jr, R. M. (2006). Microbial cellulose - the natural power to heal wounds. *Biomaterials*, 27, 2, p. 145-151.
- CZAJA, W. K., YOUNG, D. J., KAWECK, M., BROWN Jr, R. M. (2007). The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. *Biomacromolecules*, 8, 1, p.1-12.
- DA RÓZ, A. L., CURVELO, A. A. S., GANDINI, A. (2009). Preparation and characterization of cross-linked starch polyurethanes. *Carbohydrate Polymers*, 77, p. 526-529.
- DEMHARTER, A. (1997) Polyurethane Rigid Foam, a Proven High Performance Building Material, *Polyurethane Wourld Congress*.
- DONINI, I. A. N., De SALVI, D. T. B., FUKUMOTO, F. K., LUSTRI, W. R., BARUD, H. S., MARCETTO, R., MESSADEQ, Y., RIBEIRO, S. J. L. (2010). Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. *Eclética Química*, v. 35, 4, p. 165-178.
- DOMINGOS, M. F. (2010). Compósitos de madeira/poliuretano a partir de resíduos de madeira e poliol proveniente da reciclagem química do PET. *Dissertação (Mestrado em Química)*, Universidade Estadual de Maringá, 85p.
- EVTOUGUINA, M., BARROS-TIMMONS, A., CRUZ-PINTO, J. J., PASCOAL NETO, C., BELCAGEM, M.N., GANDINI, A. (2002). Oxypropylation of cork and the use of the ensuing polyols in polyurethane formulations. *Biomacromolecules*, 3, p. 57-62.
- FARAONI. A. S; RAMOS. A. M; STRINGHETA. P. C. (2009). Caracterização da manga orgânica cultivar Ubá. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.11, n.1, p.9-14. Disponível em: <http://www.deag.ufcg.edu.br/rbpa/rev111/Art1112.pdf>. Acesso em 21/08/2011.
- FERNANDES, S. C. de M. (2010). Novos materiais baseados em quitosana, seus derivados e fibras de celulose. *Tese (Doutorado em Química)* - Universidade de Aveiro, Aveiro, 227p.

- FERNANDES, S., FREIRE, C. S. R., PASCOAL NETO, C., GANDINI, A. (2008). The bulk oxypropylation of chitin and chitosan and the characterization of the ensuing polyols. *Green Chemistry*, 10, p. 93-97.
- FLAUZINO NETO, W. P. (2012). Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir da casca de soja, e sua aplicação como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos utilizando carboximetilcelulose como matriz. *Dissertação (Mestrado em Química)* - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 92p.
- GANDINI, A. e BELGACEM, M. N. (2008). Lignins as Components of Macromolecular Materials, in *Monomers Polymers and Composites from Renewable Resources*, eds (M.N. Belgacem e A. Gandini) Chapter 11, Elsevier, Amsterdam, 562p.
- GANDINI, A., CURVELO, A. A. S., PASQUINI, D., De MENEZES, A. J. (2005). Direct transformation of cellulose fibres into self-reinforced composites by partial oxypropylation. *Polymer*, 46, p. 10611–10613.
- GEORGES, F. (2011). Caracterização da Palha de cana de açúcar do Rio grande do Sul e de seus produtos de pirólise. *Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais)*- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 120 p.
- GUEDES, A. M. F. M. (2006). Oxipropilação de pó de cortiça- processo e modelação cinética. *Tese (Doutorado em Engenharia Química)*- Universidade de Aveiro, Aveiro, 309p.
- GRANDE, C. J.; TORRES, F. G., GOMEZ, C. M., TRONCOSO, O. P., CANET-FERRER, J., MARTÍNEX-PASTOR, J. (2009). Development of self-assembled bacterial cellulose–starch nanocomposites. *Material Science Eng*, C 29, p. 1098–1104.
- HAN, D., YAN, L., CHEN, W., LI, W., BANGAL, P. R. (2011). Cellulose/graphite oxide composite films with improved mechanical properties over a wide range of temperature. *Carbohydrate Polymers*, 83, p. 966-972.
- HOSIER, I. L., VAUGHAN, A. S., MITCHELL, G. R., SIRIPITAYANANON, J., DAVIS, F. J. (2004). *Polymer Chemistry - A Practical Approach*, Edited by FRED J. DAVIS Chapter 1, The School of Chemistry, University of Reading, U, 267p.

- IGUCHI, M., YAMANAKA, S., BUDHIONO, A. (2000). Bacterial cellulose - a masterpiece of nature's arts. *Journal of Materials Science*, v. 35, p. 261-270.
- JONAS, R. e FARAH, L. F. (1998). Production and application of microbial cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, p. 101-106.
- KAMIDE, K. (2004) Cellulose and Derivatives – Molecular Characterization and its applications. *Elsiever*, Nara, Japan, p. 01-25.
- KLEMM, D., SCHUMANN, U., UDHARRDT, S. (2001). Bacterial synthesized cellulose - artificial blood vessels for microsurgery. *Progress in Polymer Science*, v. 26, p. 1561-1603.
- KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FINK, H. P., BOHN, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie-international Edition*, 44, 22, p. 3358-3393.
- LEGNANI, C., VILANI, C., CALIL, V., BARUD, H., QUIRINO, W., ACHETE, C., RIBEIRO, S., CREMONA, M. (2008). Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices. *Thin Solid Films*, 517, 3, p. 1016-1020.
- LEHNINGER, A. L., NELSON, D. L., COX, M. M. (2007). Lehninger: Princípios de Bioquímica, 4^a edição, *Savier*, 1232 p.
- LI, H. X., KIM, S. J., LEE, Y. W., KEE, C. D., OH, I. K. (2009). Determination of the stoichiometry and critical oxygen tension in the production culture of bacterial cellulose using saccharified food wastes. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 28, p. 2306-2311.
- LIMA, S. R., OLIVEIRA, G. S., MORAIS, S. A. L., NASCIMENTO, E. A., CHANG, R. Estudo dos constituintes macromoleculares, extractivos voláteis e compostos fenólicos da madeira de Candeia – *Moquinia polymorpha* (LESS.) DC. Ciência Florestal, v. 17, 002, p. 145-155.
- LIN, S. B., HSU, C. P., CHEN, L. C., CHEN, H. H. (2009) Adding enzymatically modified gelatin to enhance the rehydration abilities and mechanical properties of bacterial cellulose. *Food Hydrocolloids*, v. 23, p. 2195-2203.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. (2001) Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Témica. *e-papers*, Rio de Janeiro, 366 p.

MENEZES, A. J. de, PASQUINI, D., CURVELO, A. A. S., GANDINI, A. (2009). Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 1. Characterization of the materials obtained with different types of fibers. *Carbohydrate Polymers*, 76, p. 437-442.

MARZIEH MOOSAVI-NASAB, A. R. Y. (2010). Investigation of Physicochemical Properties of the Bacterial Cellulose Produced by *Gluconacetobacter xylinus* from Date Syrup. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, p. 1248-1253.

MUTSUMURA, H., SUGIYAMA, J., GLASSER, W. G. (2000). Cellulosic nanocomposites. II. Studies by atomic force microscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 78, p. 2254–2261.

MEFTAHI, R., KHAJAVI, A., RASHIDI, M., SATTARI, M. E. (2010). The effects of cotton gauze coating with microbial cellulose. *Cellulose*, v. 17, p. 199-204.

MENEZES, A. J. de (2007). Preparação e caracterização de sistema bifásico monocomponente (SBM) a partir da reação de oxipropilação de fibras celulósicas e amido. *Tese de doutorado*, USP São Carlos-SP, 144p.

MENEZES, A. J. de, PASQUINI, D., CURVELO, A. A. S., GANDIDI, A. (2009a). Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 1. Characterization of the materials obtained with different types of fibers. *Carbohydrate Polymers*, 76, p. 437–442.

MENEZES, A. J., PASQUINI, D., CURVELO, A. A. S., GANDINI, A. (2009b). Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 2. Effect of catalyst on the mechanical and dynamic mechanical properties. *Cellulose*, 16, p. 239–246.

MORAES, F. A. B. (2010). Modelo para avaliação do consumo específico de madeira e insumos energéticos no processo de produção de celulose e papel. *Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Produção)*- Centro Universitário de Araraquara, Araraquara, 214p.

MORMINO, R. P. (2002). Evaluation and applications of a rotating disk reactor producing bacterial celulose. *Tese (Doutorado em Engenharia Química)*, Faculty of Rensselaer Polytechnic Institute, Nova Iorque, 130p.

MOREIRA, A. R. (2005). Adição de casca de soja na alimentação de frangos de corte. *Boletim Técnico*, UPIS - Faculdades Integradas, Brasília-DF, 17p.

MÜHLBACH, P. R. F. (2013). Considerações sobre qualidade plantas forrageiras, 2013. Diposnível em: http://m.milkpoint.com.br/mypoint/23709/p_consideracoes_sobre_qualidade_de_planta_forrageira_4916.aspx. Acesso em: 13/06/2013.

NADJI, H., BRUZZÉSE, C., BELCAGEM, M. N., BENABOURA, A., GANDINI, A. (2005). Oxypropylation of lignins and preparation of rigid polyurethane foams from the ensuing polyols. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290, p. 1009-1016.

NURBAS, M., M., ASADOV, Z. H., AGAZED, A. D., KABASAKA, S., NASIBOVA, S. (2004). Oxypropylation of Polyacrylic Acid. *Iranian Polymer Journal*, 13, 4, p. 281-286.

OLIVEIRA, F. M. V. (2007). Estudo de diferentes condições de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar no processo de obtenção de bioetanol. *Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Ciências Biológicas)* - Universidade de Pernambuco, Recife, 49p.

PASQUINI, D. (2000). Estudo de filmes de Langmuir de ligninas de bagaço de cana-de-açúcar. *Dissertação de mestrado*, USP – São Carlos-SP, 107p.

PASQUINI, D. (2004). Polpação organossolve/dióxido de carbono supercrítico de bagaço de cana-de-açúcar. *Tese de Doutorado* - Universidade de São Paulo, São Carlos, 180 p.

PAVIER, C., GANDINI, A. (2000). Urethanes and polyurethanes from oxypropylated sugar beet pulp - I. Kinetic study in solution. *European Polymer Journal*, 36, p. 1653-1658.

PAVIER, C., GANDINI, A. (2000b) Oxypropylation of Sugar Beet Pulp. 1. Optimization of the Reaction, *Industrial Crops and Products*, 12, p. 1-8.

- PEROTTI, G. F., BARUD, H. S., MESSADEQ, Y., RIBEIRO, S. J. L., CONSTANTINO, V. R. L. (2011). Bacterial cellulose–laponite clay nanocomposites. *Polymer*, 52, p. 157–163.
- PILÓ-VELOSO, D. (1993). Isolamento e análise estrutural de ligninas. *Química Nova*, 16, 6, p. 435-448.
- QUIRINO, W. F. (2003). Utilização energética de resíduos vegetais. Laboratório de Produtos Florestais - *LPF/IBAMA*. Brasília-DF, 14p.
- RAMANA, K. V., TOMAR, A., SINGH, L. (2000). Effect of various carbon and nitrogen sources on cellulose synthesis by *Acetobacter xylinum*. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, v. 16, p. 245-248.
- ROSA, J. R., SILVA, I.S.V., LIMA, C. S. M., FLAUZINO NETO, W. P., SILVÉRIO, H. A., SANTOS, D. B., BARUD, H. S., RIBEIRO, S. J. L., PASQUINI, D. (2014). New biphasic mono-component composite material obtained by partial oxypropylation of bacterial cellulose. *Cellulose*, Impress.
- SAITER, O. (2008) Utilização de resíduos agrícolas e florestais como fonte de energia para a secagem de grãos de *Coffea canephora* var. Conilon. *Monografia apresentada ao curso de Engenharia Florestal*. UFRRJ Seropédica-RJ, 29p.
- SALAZAR, R. F. S., SILVA, G. L. P., SILVA, M. L. C. P. (2005). Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos. *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. Unicamp - Campinas-SP, 6p.
- SANTA MARIA, L. C., SANTOS, A. L. C., OLIVEIRA, P. C., BARUD, S. H., MESSADEQ, Y., RIBEIRO, S. J. L. (2009). Synthesis and characterization of silver nanoparticles impregnated into bacterial cellulose. *Materials Letters*, vol. 63, no. 9-10, p. 797–799.
- SANTOS, I. D. (2008). Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. *Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)*- Universidade de Brasília, Brasília. 92p.

SAXENA, I. M. e BROWN, R. (2005). Cellulose biosynthesis: current views and envolving concepts. *Annals of Botany*, 96, p. 9-21.

SEABRA, J. E. A. (2008). Análise de opções tecnológicas para uso integral da biomassa no setor de cana-de-açúcar e suas implicações. *Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)* - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 298p.

SERRANO, L., ALRIOLS, M. G., BRIONES, R., MONDRAGÓN, I., LABIDI, J. (2010). Oxypropilation of rapeseed cake residue generated in the biodiesel production process. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 49, p. 1526-1529.

SEAVEY, K. C., GOSH, I., DAVIS, R. M., GLASSER, W. G. (2001). Continuos cellulose fiber-reinforced cellulose ester composites. II. Fibers surface modification and consolidations. *Cellulose*, vol 8, n. 2, p. 161-169.

SHODA, M., e SUGANO, Y. (2005). Improvement of bacterial cellulose production by addition of agar in a jar fermentor. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, vol 10, p.1.

SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. (2013). Extraction and characterization of celulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Industrial Crops and Products* v. 44, p.427- 436.

SOARES, B. I. G. (2011). Valorização de subprodutos industriais por oxipropilação. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)*- Universidade de Aveiro, Aveiro. 97p.

SOKOLNICKI, A. M., FISHER, R. J., HARRAH, T. P., KAPLAN, D. L. (2006). Permeability of bacterial cellulose membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 272, p. 15-27.

SOUSA, G. M., SOARES JÚNIOR, M. S., YAMASHITA, F. (2013). Active biodegradable films produced with blends of rice flour and poly(butylene adipate co-terephthalate): Effect of potassium sorbate on film characteristics. *Materials Science and Engineering*, 33, p. 3153–3159.

TAPPI T264 om 88: Technical Association of Pulp and Paper Industry. Standard Method for characterized content moisture content.

TAPPI T211 om 93: Technical Association of Pulp and Paper Industry. Standard Method for characterized content ash.

TAPPI T204 cm 97: Technical Association of Pulp and Paper Industry. Standard Method for characterized extractives content soluble in cyclohexane/ethanol mixture and soluble in water.

TAPPI T13m 54: Technical Association of Pulp and Paper Industry. Standard Method for characterized the total Klason lignin content.

TEIXEIRA, E. de M. (2007). Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos. *Tese (Doutorado em Ciências- Físico-Química)*-Universidade de São Carlos, São Carlos. 201 p.

ÚNICA (2014). Moagem de cana-de-açúcar na região centro-sul atinge 12,57 milhões de toneladas na primeira quinzena de abril. Disponível em: <http://www.unica.com.br>. Acesso em 03/05/2014.

VIEIRA, A.C. (2012). Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas para geração de energia. *Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura)* Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel-PR, 56p.

VILAR, W. D. D.Sc. (2005). Química e Tecnologia dos Poliuretanos. 3^a Ed., *Vilar Consultoria*, 367p.

WAN, W. K., HUFTER, J. L., MILLON, L. E., GUHADOS, G. (2006). Bacterial cellulose and its nanocomposites for biomedical applications. *Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties*, v. 938, p. 221-241.

WILLIANS, W. S., e CANNON, R. E. (1989). Alternative environmental roles for cellulose produced by *Acetobacter xylinum*. *Applied and Environmental*, 55, p. 2448–2452.