



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

**PATRICIA GONTIJO DE MELO**

**Estudo das propriedades físico-químicas de membranas de acetato de  
celulose/glicerol incorporadas com aditivos de lignina extraída do  
endocarpo da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) e seus derivados  
modificados quimicamente**

Uberlândia - MG

2015



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**Estudo das propriedades físico-químicas de membranas de acetato de  
celulose/glicerol incorporadas com aditivos de lignina extraída do  
endocarpo da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) e seus derivados  
modificados quimicamente**

**PATRICIA GONTIJO DE MELO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero

Uberlândia - MG

2015

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

---

M528e  
2015

Melo, Patrícia Gontijo de, 1987-

Estudo das propriedades físico-químicas de membranas de acetato de celulose/glicerol incorporadas com aditivos de lignina extraída do endocarpo da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) e seus derivados modificados quimicamente / Patrícia Gontijo de Melo. - 2015.

146 f. : il.

Orientador: Reinaldo Ruggiero.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Acetato de celulose - Teses. 3. Glicerina - Teses. 4. Lignina - Teses. I. Ruggiero, Reinaldo. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**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 44/PPQUI.**

DATA: 11/12/2015

DISCENTE: Patrícia Gontijo de Melo

MATRÍCULA: 11213QMI009

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo de membranas de acetato de celulose/glicerol reforçadas com lignina extraída do endocarpo da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) e seus derivados modificados quimicamente.

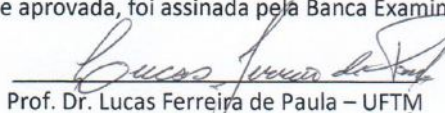
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química


LINHA DE PESQUISA: Físico-Química de Macromoléculas e Coloides; Fotoquímica

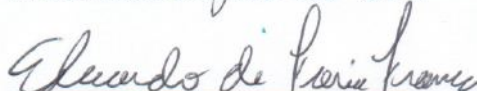
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento de membranas e filmes de derivados de celulose com superfície trabalhada na produção de novos materiais.

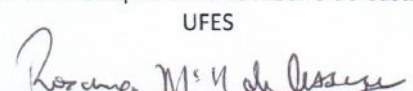
Às oito horas do dia onze de dezembro do ano dois mil e quinze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, no Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Lucas Ferreira de Paula, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro, da Universidade Federal do Espírito Santo, Eduardo de Faria Franca e Rosana Maria Nascimento de Assunção, do Instituto de Química da UFU e Reinaldo Ruggiero, 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 A provou o(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSE/GLICEROL INCORPORADAS COM ADITIVOS DE LIGNINA EXTRAÍDA DO ENDOCARPO DA MACAÚBA (ACROCOMIA ACULEATA) E SEUS DERIVADOS MODIFICADOS QUIMICAMENTE.

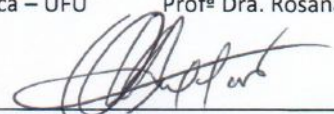
Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, legislação pertinente e regulamentação interna da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 12 horas e 55 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

  
Prof. Dr. Lucas Ferreira de Paula – UFTM

  
Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro – UFES

  
Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca – UFU

  
Profª Dra. Rosana Mª Nascimento de Assunção – IQUFU

  
Professor(a) Orientador(a): Reinaldo Ruggiero – IQUFU



## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Édna e Antônio, pelo amor, carinho e proteção. Aos meus irmãos, Nilo Sérgio e Guilherme, pelo amor e amizade eterna. E ao Antônio Tavares pelo companheirismo e dedicação.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pelo milagre da vida e saúde.

À minha família que é minha fortaleza.

À minha mãe que é amiga, companheira, magnífica e esplêndida...

Ao meu pai pelo pilar e princípios,

Aos meus irmãos pela força e carinho.

Ao Antônio Tavares pelas palavras de perseverança.

Ao meu sobrinho Guilherme Antônio pelo sorriso fácil e brincadeiras.

Aos meus avós pela proteção eterna.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero pela confiança e orientação.

Ao Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones minha eterna gratidão.

Aos meus amigos Sabrina, Leandro, Ingrid, Joyce, Marcela, Eduardo, Paolla, Drielly, Mel, Mônica, Luana, Adriângela, Betina, Fernanda, Joema, Hudson, Wilson, Júlia, Juliane, Natália, Douglas, Ana Paula e Elaine pelos momentos de ajuda, alegria e descontração.

Ao meu namorado pela paciência e companheirismo.

Aos alunos de iniciação científica: Matheus, Antônio e Éric pelo apoio nos experimentos.

Aos funcionários do Instituto de Química da UFU, Mayta, Ivan, Moacir, Ivan, Anibal, Buaite, Rone, Edimar, Edmilson, Mário, Henrique e a todas as pessoas que, de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho e para esta etapa de minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

"Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota."

*Madre Teresa de Calcutá*

## Resumo

Oito membranas de acetato de celulose comercial foram elaboradas incorporando diversos aditivos que modificaram suas propriedades físico-químicas. As membranas foram divididas em dois grupos (I e II) e suas propriedades foram estudadas. As quatro membranas do grupo I foram elaboradas adicionando, na concentração de 0,1% (m/m), ligninas extraídas do endocarpo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) após purificação e modificação química. Estas quatro membranas foram classificadas na sua composição como: (A) sem nenhum aditivo (acetato puro), (B) com a lignina purificada, (C) com a lignina carboximetilada e complexada com  $\text{Na}^+$  (CML-Na), (D) com a lignina carboximetilada e complexada com  $\text{Al}^{3+}$  (CML-Al). As outras quatro membranas do grupo II tiveram a mesma composição das do grupo I, mas incorporadas com glicerol na concentração de 10% (m/m). Todas as oito membranas foram elaboradas utilizando uma técnica padronizada de espalhamento, após a dissolução em acetona. A percentagem de 10% na composição de glicerol na membrana foi determinado em estudo prévio, onde as membranas elaboradas pela mesma técnica, com composição variável de glicerol foram estudadas e caracterizadas. Neste estudo as membranas com concentrações de 0, 2,5, 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0% (m/m) de glicerol foram dissolvidas com o acetato em dois solventes: acetona e mistura de acetona/água (80/20, v/v). As membranas com 10% mostraram, nos dois solventes, um aumento de suas propriedades mecânicas. O Glicerol além de possuir propriedades plastificantes, é um coproduto produzido em larga escala pela indústria de biodiesel de primeira geração, que utiliza a reação de transesterificação de óleos e gorduras. Concomitantemente a estes estudos a composição do endocarpo da macaúba foi determinado quanto ao conteúdo de lignina, celulose e hemicelulose. A grande quantidade de lignina presente no endocarpo (40,5%) e após purificação (59,8 %) mostraram que este resíduo tem grande potencial para aproveitamento da lignina. A macaúba, após extração dos óleos usados em indústrias farmacêuticas e de biodiesel descarta grande quantidade destes resíduos sem um aproveitamento adequado. A caracterização dos materiais foram feitas pela determinação das propriedades morfológicas por Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV, estruturais: Difração de Raio X-DRX, hidrofilicidade e propriedades de barreira (ângulo de contato e permeabilidade a vapor de água) propriedades térmicas e termomecânicas: Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC, Análise Termo Gravimétrica - TGA e Análise Termo Mecânica – DMTA.

Palavras-chaves: Acetato de celulose, glicerol, lignina, Macaúba

## Abstract

Eight membranes of commercial cellulose acetate were prepared incorporating various additives, which changed their physicochemical properties. The membranes were divided into two groups (I and II) and their properties were evaluated. The four membranes of group I were prepared by adding, at a concentration of 0.1% (m / m) of the lignins extracted from the macaúba endocarp (*Acrocomia aculeata*) after purification and chemical modification. These four membranes were classified as to their composition as: (A) no additives (pure acetate); (B) with the purified lignin; (C) with the carboxymethylated lignin and complexed with  $\text{Na}^+$  (CML-Na) and (D) with carboxymethylated lignin and complexed with  $\text{Al}^{3+}$  (CML-Al). The other four membranes of group II has the same composition of Group I, but with added glycerol at a concentration of 10% (m / m). All eight membranes were prepared using a standard technique of spreading (casting method), after the dissolution in acetone. The percentage of 10% glycerol in membrane composition was determined in a previous study where the membranes prepared by the same technique, with a variable composition glycerol were studied and characterized. In this preliminary study membranes at concentrations of 0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0 and 20.0% (w / w) glycerol with acetate were dissolved in two solvents: acetone and a mixture acetone / water (80/20, v / v). The membranes with 10% glycerol shown in both solvents an increase of mechanical properties. The glycerol, as well as having plasticizer properties, is produced in large scale by first generation biodiesel industry, which uses the reaction transestrificação oils and fats. Concurrent with these studies, composition of the macaúba endocarp was determined as the content of lignin, cellulose and hemicellulose. The large amount of lignin present in the endocarp (40.5%) and after purification (59.8%) showed that this residue has great potential for use of lignin. The macaúba after extraction of oils used in pharmaceutical industries and biodiesel discards lot of this waste without proper use. The characterization of the materials were made for determining the properties: morphology, by Scanning Electron Microscopy, SEM, structural: X-Ray Diffraction-XDR, hydrophobicity and barrier properties (contact angle and permeability to water vapor), thermal and thermomechanical properties: Differential Scanning Calorimetry - DSC, Thermo Gravimetric Analysis - TGA and Dynamical Mechanical Analysis - DMTA.

Keywords: Cellulose acetate, glycerol, lignin, Macauba.

## Sumário

Motivação.....	18
Apresentação.....	21
<b>Capítulo 1 - Caracterização da lignina extraída do endocarpo da Macaúba e sua modificação química para a produção de novos materiais: carboximetil lignina-sódio (CML-Na) e carboximetil lignina-Al (CML-Al).....</b>	<b>22</b>
1.1 Introdução.....	23
1.1.1 Potencialidades e composição química da Macaúba.....	23
1.1.3 Fibras lignocelulósicas.....	28
1.1.3.1 Celulose.....	28
1.1.3.2 Hemicelulose.....	29
1.1.3.3 Lignina.....	30
1.1.3.4 Ligninas modificadas quimicamente.....	33
1.2 Objetivos.....	35
1.2.1 Objetivo geral.....	35
1.2.2 Objetivos específicos.....	35
1.3 Materiais e métodos.....	35
1.3.1 Obtenção do material lignocelulósico.....	35
1.3.2 Modificação química do resíduo lignocelulósico para a preparação de novos materiais.....	37
1.3.2.1 Extração da lignina do endocarpo da Macaúba.....	37
1.3.2.2 Eterificação da lignina.....	38
1.3.2.3 Complexação da lignina com $Al^{3+}$ .....	38
1.3.3 Caracterização do endocarpo da Macaúba, da lignina extraída e dos derivados da lignina modificados quimicamente.....	39
1.3.3.1 Determinação do teor de umidade.....	39
1.3.3.2 Determinação do teor de cinzas.....	40
1.3.3.3 Determinação do teor de lignina Klason insolúvel em meio ácido.....	40
1.3.3.4 Teor de lignina Klason solúvel.....	41



1.3.3.4 Determinação de holocelulose.....	42
1.3.3.5 Determinação de $\alpha$ -celulose.....	43
1.3.3.6 Difração de Raios-X.....	43
1.3.3.7 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	44
1.3.3.8 Análise Termogravimétrica.....	44
1.3.3.9 Espectrometria de absorção atômica com chama.....	44
1.4 Resultados.....	45
1.4.1 Ocorrência da modificação química.....	45
1.4.2 Caracterização do endocarpo Macaúba, da lignina extraída e dos derivados da lignina.....	48
1.4.3 Espectroscopia na região de infravermelho dos materiais.....	50
1.4.4 Teor de $\text{Na}^+$ presentes na CML-Na e de $\text{Al}^{3+}$ na CML-Al.....	53
1.4.5 Análise Termogravimétrica.....	53
1.4.6 Difração de raios-x.....	56
1.5 Conclusões.....	59
<b>Capítulo 2 -Produção e caracterização de membranas de acetato de celulose usando o glicerol como plastificante em várias concentrações.....</b>	<b>60</b>
2.1 Introdução.....	61
2.1.1 Acetato de celulose.....	61
2.1.2 Membranas.....	62
2.1.3 Glicerol.....	62
2.1 Objetivos.....	63
2.1.1 Objetivos específicos.....	63
2.3 Materiais utilizados.....	64
2.3.1 Metodologia de produção das membranas.....	64
2.3.1.1 Membranas de AC dissolvido em acetona.....	64
2.3.1.2 Membranas de AC dissolvido em acetona/água.....	64
2.3.2 Caracterização das membranas de acetato de celulose.....	65
2.3.2.1 Grau de substituição (GS).....	65

2.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
2.3.2.3 Difração de raios-X.....	66
2.3.2.4 Permeabilidade ao vapor de água.....	66
2.3.2.5 Análise do ângulo de contato.....	67
2.3.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	67
2.3.2.7 Análise Termogravimétrica.....	67
2.3.2.8 Análise térmodinâmico-mecânica (DMTA).....	68
2.4 Resultados.....	69
2.4.1 MEV.....	70
2.4.2 Difração de Raios-X.....	73
2.4.3 Permeabilidade a vapor de água (PH) e ângulo de contato.....	76
2.4.4 Análises térmicas.....	79
2.4.5 DMTA.....	85
2.5 Conclusões.....	90
<b>Capítulo 3: Membranas de Acetato de celulose/glicerol incorporadas com lignina, CML-Na e CML-AI.....</b>	<b>91</b>
3.1 Introdução.....	92
3.1.1 Blendas incorporadas com lignina.....	92
3.2 Objetivos.....	93
3.2.1. Objetivo geral.....	93
3.2.2 Objetivos específicos.....	94
3.3 Materiais e métodos.....	94
3.3.1 Metodologia de produção das membranas.....	94
3.3.1.1 Membranas de AC incorporadas com lignina, sem glicerol.....	94
3.3.1.2 Membranas de AC incorporadas com lignina e com glicerol.....	94
3.3.2 Caracterização das membranas de AC incorporadas com ligninas e seus derivados.....	95
3.3.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	95
3.3.2.2 Ensaio de Tração.....	96

3.4 Resultados.....	96
3.4.1 MEV.....	97
3.4.2 Microscopia de força atômica (AFM).....	103
3.4.3 Permeabilidade a vapor de água (PH ) e ângulo de contato.....	110
3.4.4 Difração de raios-X.....	112
3.4.5 Análise térmica.....	117
3.4.6 DMTA.....	124
3.4.7 Ensaio de Tração.....	130
3.5 Conclusões.....	136
Trabalhos futuros.....	137
Referências Bibliográficas.....	138

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Palmeira Macaúba.....	23
<b>Figura 2</b> - Fluxograma do processo de biorefinaria da Macaúba.....	24
<b>Figura 3</b> - Esquema do aproveitamento dos componentes do fruto de Macaúba após processamento. .....	26
<b>Figura 4</b> - Resíduo lignocelulósico do endocarpo da Macaúba.....	27
<b>Figura 5</b> - Representação das unidades presentes na cadeia de celulose.....	28
<b>Figura 6</b> - Representação das estruturas de unidades de monossacarídeos presentes na hemicelulose.....	30
<b>Figura 7</b> - Unidades presentes na lignina: (a) para-hidroxifenila, (b) guaiacila e(c) siringila .....	32
<b>Figura 8</b> - Modelo estrutural da lignina de folhosa.....	33
<b>Figura 9</b> - Fluxograma das etapas de obtenção dos óleos do mesocarpo e amêndoa, através da prensa mecânica.....	36
<b>Figura 10</b> - Perspectivas do fruto da Macaúba após seu processamento: a) óleo da amêndoa; b) óleo do mesocarpo; c) farelo da amêndoa; d) endocarpo; e) farelo da polpa.....	37
<b>Figura 11</b> - Modificação química da lignina para a produção da CML-Na.....	45
<b>Figura 12</b> - Modificação química da CML-Na para a produção da CML-Al.....	47
<b>Figura 13</b> - Material de partida (endocarpo Macaúba), lignina, CML-Na e CML-Al.....	48
<b>Figura 14</b> - Espectro na região do infravermelho do endocarpo Macaúba, lignina extraída, CML-Na e CML-Al.....	51
<b>Figura 15</b> - Curva de TG do endocarpo da Macaúba, lignina, CML-Na e CML-Al.....	54
<b>Figura 16</b> - Difrátogramas do endocarpo Macaúba, lignina, CML-Na e CML-Al.....	57
<b>Figura 17</b> - Estruturas químicas do Acetato de celulose.....	61
<b>Figura 18</b> - Estrutura molecular do glicerol.....	63

<b>Figura 19</b> - Imagens das membranas de AC produzidas em três formulações distintas: (1) acetona; (2) acetona e glicerol e (3) acetona/glicerol/água.....	69
<b>Figura 20</b> - Exemplo de membrana que não foi formada.....	70
<b>Figura 21</b> - Imagens de MEV das superfícies de membranas de AC dissolvido em acetona: (a) AC puro, (b) 2,5 % glicerol, (c) 5,0 %, (d) 10,0 % glicerol, (e) 15,0 % glicerol e (f) 20,0 % glicerol. Ampliação de 500x.....	71
<b>Figura 22</b> - Imagens de MEV das superfícies de membranas de AC dissolvido em acetona/água: (a) AC puro, (b) 2,5 % glicerol, (c) 5,0 %, (d) 10,0 % glicerol. Ampliação de 500x.....	72
<b>Figura 23</b> - Difrátogramas de raios-X do AC na forma de pó e de membranas de AC dissolvido em acetona, com e sem adição de plastificante.....	74
<b>Figura 24</b> - Difrátogramas de raios-X do AC na forma de pó e de membranas de AC dissolvido em acetona, com e sem adição de plastificante.....	75
<b>Figura 25</b> - Curvas termogravimétricas de TGA das membranas de AC dissolvido em acetona.....	79
<b>Figura 26</b> - Curvas de DSC das membranas de AC dissolvido em acetona, com e sem adição plastificante.....	81
<b>Figura 27</b> - Curvas termogravimétricas de TGA das membranas de AC dissolvido em acetona: água (8:2, v/v), com e sem adição plastificante.....	83
<b>Figura 28</b> - Curvas de TGA das membranas de AC dissolvido em acetona/água, com e sem adição plastificante.....	84
<b>Figura 29</b> - Curvas de DMTA de membranas de AC dissolvido em acetona: (a) $\tan \delta$ vs. temperatura e (b) módulo de armazenamento ( $E'$ ) vs. temperatura, com e sem plastificante.....	86
<b>Figura 30</b> - Curvas de DMTA de membranas de AC dissolvido em acetona/água: (a) $\tan \delta$ vs. temperatura e (b) módulo de armazenamento ( $E'$ ) vs. temperatura, com e sem plastificante.....	88
<b>Figura 31</b> - Membranas produzidas com a incorporação de Lig, CML-Na e CML-Al. Grupo I: sem glicerol e Grupo II: com glicerol.....	97
<b>Figura 32</b> - Imagens de MEV das membranas do Grupo I: (A) AC puro, em (B) Lig, (C) CML-Na e (D) CML-Al, e suas respectivas fraturas (a), (b), (c) e (d).....	98
<b>Figura 33</b> - Imagens de MEV das membranas do Grupo II: (A): GAC, (B): GLig, (C): GCML-Na e (D): GCML-Al e suas respectivas fraturas (a), (b), (c) e (d). Ampliação de 500x.....	100

<b>Figura 34</b> - Imagens bidimensionais de AFM das membranas do Grupo I: (A): AC, (B): Lig, (C): CML-Na e (D): CML-Al e suas respectivas imagens tridimensionais (a), (b), (c) e (d).....	104
<b>Figura 35</b> - Imagens bidimensionais de AFM das membranas do Grupo II: (A): GAC, (B): GLig, (C): GCML-Na e (D): GCML-Al e suas respectivas imagens tridimensionais (a), (b), (c) e (d)....	107
<b>Figura 36</b> - Difrátogramas das membranas de AC do grupo I.....	113
<b>Figura 37</b> - Difrátogramas das membranas de AC do grupo II.....	114
<b>Figura 38</b> - Curvas de TG para as membranas do grupo I.....	117
<b>Figura 39</b> - Curvas de TG para as membranas do grupo II.....	119
<b>Figura 40</b> - Curvas de DSC para o grupo I.....	121
<b>Figura 41</b> - Curvas de DSC do grupo II.....	122
<b>Figura 42</b> - Curvas de (a) $\tan \delta$ e (b) módulo de armazenamento ( $E'$ ) versus temperatura das membranas do grupo I.....	125
<b>Figura 43</b> - Curvas de (a) $\tan \delta$ e (b) módulo de armazenamento ( $E'$ ) versus temperatura das membranas do grupo II.....	127
<b>Figura 44</b> - Comparativo do ensaio de tração para as membranas sem plastificante (AC puro) e com glicerol (GAC).....	130
<b>Figura 45</b> - Curvas de tensão-deformação para as membranas do grupo I.....	131
<b>Figura 46</b> - Curvas de tensão-deformação das membranas do grupo II.....	133
<b>Figura 47</b> - Comparativo de tensão e deformação máxima na ruptura das membranas para os dois grupos estudados. Grupo I: Lig/ CML-Na/ CML -Al e Grupo II: Glig/ GCML-Na e GCML-Al..	134



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Avaliação geral do teor de óleo do fruto Macaúba.....	24
<b>Tabela 2</b> - Composição do coco da Macaúba.....	25
<b>Tabela 3</b> - Composição do endocarpo do fruto da Macaúba e a lignina extraída do mesmo.....	49
<b>Tabela 4</b> - Atribuições das frequências no infravermelho para as ligninas.....	53
<b>Tabela 5</b> -Temperatura de início ( $T_{\text{Onset}}$ ), temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa ( $T_{\text{Max}}$ ), perda de massa (PM) das membranas de AC com plastificante e com adição de ligninas e seus derivados, obtidos a partir das curvas de TG e DTG.....	55
<b>Tabela 6</b> - Efeito do glicerol na permeabilidade a vapor de água ( $P_H$ ) e ângulo de contato nas membranas de AC.....	77
<b>Tabela 7</b> - Temperatura de início ( $T_{\text{Onset}}$ ), temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa ( $T_{\text{Max}}$ ), perda de massa (PM) das membranas de AC dissolvido em acetona, com e sem plastificante obtidos a partir das curvas de TG e DTG.....	80
<b>Tabela 8</b> - Efeito do glicerol na temperatura de transição vítrea $\Delta H_f$ e ( $T_g$ ) nas membranas de AC dissolvidas em acetona.....	82
<b>Tabela 9</b> - Temperatura de início ( $T_{\text{Onset}}$ ), temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa ( $T_{\text{Max}}$ ), perda de massa (PM) das membranas de AC dissolvido em acetona:água, com e sem plastificante obtidos a partir das curvas de TG e DTG.....	83
<b>Tabela 10</b> - Efeito do glicerol na entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) nas membranas de AC dissolvidas em acetona e água (8:2, v/v).....	85
<b>Tabela 11</b> - Formulações usadas para a preparação das membranas com as respectivas denominações.....	95
<b>Tabela 12</b> - Rugosidade média ( $R_a$ ) das membranas do grupo I.....	106
<b>Tabela 13</b> - Rugosidade média ( $R_a$ ) das membranas do grupo II.....	109
<b>Tabela 14</b> - Permeabilidade a vapor de água ( $P_H$ ) e ângulo de contato das membranas do grupo I. .....	110
<b>Tabela 15</b> - Permeabilidade a vapor de água ( $P_H$ ) e ângulo de contato da membrana do grupo II.	112
<b>Tabela 16</b> - Temperatura de início ( $T_{\text{Onset}}$ ), temperatura de degradação na taxa máxima de perda de	

massa ( $T_{Max}$ ), perda de massa (PM) das membranas de AC sem plastificante com adição de ligninas e seus derivados (Grupo I), obtidos a partir das curvas de TG e DTG.....117

**Tabela 17** - Temperatura de início ( $T_{Onset}$ ), temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa ( $T_{Max}$ ), perda de massa (PM) das membranas de AC com plastificante e com adição de ligninas e seus derivados (grupo II), obtidos a partir das curvas de TG e DTG.....120

**Tabela 18** -Efeito da adição de lignina e seus derivados quimicamente modificados na entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) nas membranas de AC sem glicerol..... 121

**Tabela 19** - Efeito da adição de lignina e seus derivados quimicamente modificados na entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) nas membranas de AC com glicerol.....123

## **Lista de Abreviaturas**

AC: Acetato de celulose

CML-Na: Carboximetil lignina-Sódio

CML-Al: Carboximetil lignina-Alumínio

DMTA : Análise Térmica Dinâmica-Mecânica (Dynamic Mechanical Thermoanalysis)

DRX: Difração de raios-X

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry)

DTG: Primeira derivada da curva termogravimétrica

D.V.: Desvio padrão

E': Módulo de armazenamento

FTIR- Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier. (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

G: unidade guaicila

GAC: Acetato de celulose/Glicerol

GS: Grau de substituição

Glig: Glicerol/Lignina

GCML-Na: Glicerol/ Carboximetil lignina-Sódio

GCML-Al: Glicerol/ Carboximetil lignina-Alumínio

H: unidade p- hidroxifenólica.

Icr: Índice de cristalinidade

ICP: Plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma)

Lig: Lignina

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

P<sub>H</sub>: Permeabilidade a vapor de água

S: unidade siringila.

Tg: Temperatura de transição vítrea

TGA: Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric analysis)

## MOTIVAÇÃO

Este trabalho foi realizado com o propósito de motivar o aproveitamento de resíduos gerados do processamento da Macaúba, o endocarpo, um co-produto de extração de óleo, e que possui granulometrias distintas (desde grânulos até a forma de pó), a fonte de endocarpo da Macaúba, material para este estudo, foi obtido, da biorrefinaria de óleos de Macaúba “Paradigma Óleos Vegetais” localizada na cidade de Carmo do Paranaíba – MG,

Visualmente podia-se constatar que o endocarpo lenhoso era um material extremamente rígido que confere proteção a semente da Macaúba, e através da coloração bastante escura, verifica-se tratar de um material apresenta alta quantidade de lignina. Visto isso, projetou-se um trabalho de extração e a modificação química da lignina extraída do endocarpo da Macaúba para serem incorporados a uma matriz polimérica de acetato de celulose. Visando o aproveitamento de resíduos oriundos da indústria de processamento da Macaúba para produção de um material capaz de aprimorar blendas baseadas em AC/lignina e AC/glicerol/lignina, conferindo rigidez, impermeabilidade e resistência nas membranas produzidas.

A lignina e seus derivados atuaram como agentes de reforço mecânico para a produção de um material com capacidade de adsorção de metais e corantes de efluentes. No entanto, para o preparo das blendas na forma de membranas era necessário produzir membranas que tivessem porosidade, para que pudessem ser aplicadas em sistemas de filtração. Nesse ponto surgiu a proposta de usar o glicerol como plastificante, dado sua compatibilidade e biodisponibilidade, por ser também um coproduto da indústria de biodiesel, além da compatibilidade com a matriz polimérica, o glicerol deveria ser compatível com os agentes de reforços a serem inseridos na membrana.

Testes preliminares de solubilidade e capacidade de formação de membranas comprovaram biocompatibilidade entre o acetato de celulose e glicerol, e também do glicerol com os agentes de reforços baseados na lignina e seus derivados. Prosseguiu-se os testes visando a produção de membranas de acetato de celulose incorporadas com agentes de reforço constituídos lignina e seus derivados. A abordagem, até onde se conheça, é inédita.

## ASPECTOS GERAIS

A busca pela utilização de recursos renováveis como matérias-primas na produção de energia e novos materiais são intermináveis e as exigências ambientais, cada vez mais rigorosas, que procuram minimizar os impactos ambientais e a diminuição de combustíveis fósseis não renováveis, são alguns dos fatores que têm impulsionado a busca pelo uso de recursos renováveis como matérias-primas não agressivas ao meio ambiente para a produção de novos materiais (RAQUEZ et al., 2010).

Uma fonte alternativa para reduzir essa dependência das fontes fósseis é o uso da biomassa (composta predominantemente de celulose, hemicelulose e lignina). A biomassa chama a atenção pois é amplamente disponível, renovável e promissora na produção sustentável. O uso eficaz de matérias-primas originadas da biomassa evoluirá a partir de pesquisas inovadoras que visam o desenvolvimento e implementação de biorrefinarias (CHERUBINI; STRØMMAN, 2011). Assim, em um futuro próximo, o principal objetivo das biorrefinarias poderá ser a transformação de biomassa lignocelulósica através da reciclagem de resíduos florestais e agrícolas (STRASSBERGER; TANASE; ROTHENBERG, 2014).

Considerando a área disponível para cultivo no país, e a relevância do desenvolvimento de pesquisas relacionadas à utilização de biomassa, é imperativo que esforços sejam concentrados no sentido de valorizar a matéria-prima proveniente da agricultura, com destaque para as fibras lignocelulósicas e um de seus componentes majoritários, a lignina. Dentre os componentes da biomassa lignocelulósica, a lignina ganha destaque, pois é o segundo biopolímero mais abundante na Terra, atrás somente da celulose, constituindo cerca de um quarto à um terço da massa seca da madeira (NORGREN; EDLUND, 2014). O alto conteúdo de lignina é responsável por propriedades como resistência às intempéries da natureza, fungos e bactérias, qualidades bastante adequadas para uma matéria-prima quando empregadas como reforço em plásticos (FROLLINI, 2006). No presente trabalho, centrou-se no uso da lignina como matéria-prima na produção de blendas aplicadas como reforço.

Uma outra vertente na busca de diminuir a dependência dos combustíveis fósseis foi o incentivo da produção de biodiesel, que é obtido a partir de fontes de energia renováveis. O biodiesel é produzido a partir de gorduras animais e óleos vegetais, e tornou-se mais atraente porque é favorável ao meio ambiente que também é obtido a partir da biomassa. No processo de produção deste biocombustível, o glicerol é o principal subproduto da produção de biodiesel. A grande quantidade de glicerol gerado pode tornar-se um problema ambiental, uma vez que não podem ser

eliminados no ambiente (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). Neste trabalho, avaliou-se o uso de glicerol em membranas poliméricas de acetato de celulose visando aproveitamento do glicerol.



## APRESENTAÇÃO

O presente trabalho foi dividido em três capítulos:

**Capítulo 1:** Caracterização da lignina extraída do endocarpo da Macaúba e sua modificação química para a produção de novos materiais: carboximetil lignina-sódio (CML-Na) e carboximetil lignina-Al (CML-Al).

Neste capítulo foi estudado a viabilidade de extração da lignina a partir do endocarpo do côco da Macaúba, um resíduo agroindustrial, e em seguida deste material extraído, serão feitas sucessivas reações de modificação química da estrutura da lignina para a produção de novos materiais denominados Carboximetil lignina sódio (CML-Na) e carboximetil lignina-Al (CML-Al), os quais serão utilizados como aditivos em blendas poliméricas que serão discutidas no Capítulo 3.

**Capítulo 2:** Produção e caracterização de membranas de acetato de celulose usando o glicerol como plastificante em várias concentrações.

Neste capítulo foi estudado a produção e caracterização de membranas poliméricas obtidas do acetato de celulose (AC) comercial, as quais foram obtidas “dissolvidos em dois diferentes solventes: acetona e acetona/água (80/20 v/v)”. As membranas produzidas foram elaboradas pelo método de “casting”, por espalhamento em um procedimento padronizado. Nestas membranas, foi adicionado diferentes concentrações de glicerol para se avaliar as alterações nas suas propriedades. A membrana que apresentou as melhores propriedades térmicas e mecânicas foi utilizada na continuidade do estudo para preparação de blendas poliméricas que serão discutidas no Capítulo 3.

**Capítulo 3:** Membranas de Acetato de celulose/glicerol incorporadas com lignina, CML-Na e CML-Al

Neste capítulo foi estudado a produção e caracterização de blendas poliméricas utilizando os novos materiais de lignina e seus derivados modificados quimicamente obtidos do Capítulo 1, os quais foram usados como aditivos às melhores membranas selecionadas do capítulo 2, com o objetivo de produzir um material capaz de aprimorar blendas de matriz polimérica de AC, conferindo rigidez, impermeabilidade e resistência nas membranas produzidas. Ao final, demonstrar a viabilidade do material produzido e suas aplicabilidades.

# **C**APÍTULO 1 - CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA EXTRAÍDA DO ENDOCARPO DA MACAÚBA E SUA MODIFICAÇÃO QUÍMICA PARA A PRODUÇÃO DE NOVOS MATERIAIS: CARBOXIMETIL LIGNINA-SÓDIO (CML-Na) E CARBOXIMETIL LIGNINA-AL (CML-AL)

## 1.1 INTRODUÇÃO

### 1.1.1 Potencialidades e composição química da Macaúba

A Macaúba é também chamada de macaúva, coco-de-catarro, bacaiuva, bacaiuveira, coco-de-espinho, coco-baboso, macacaúba, macaíba, macajuba, macaibeira, mucajá, mucaiá, mucajuba, possui nome científico *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart., pertence a família Arecaceae. A Macaúba possui as seguintes características morfológicas: 10 a 15 m de altura, tronco cilíndrico, de 20 a 30 cm de diâmetro, coberto por espinhos escuros e compridos, a Figura 1 mostra o perfil da palmeira.

**Figura 1 - Palmeira Macaúba**



Fonte: a autora.

Possui fruto redondo, verde-amarelado, de 3,5 a 5,0 cm de diâmetro, de casca lenhosa, dotado de polpa amarelada, fibrosa e viscosa, e de única semente envolvida por casca dura, escura, com aproximadamente 3 mm de espessura e agarrada à polpa, dotada de amêndoa oleaginosa, comestível e revestida por um tecido fino. A Tabela 1 mostra o aspecto geral do teor de óleo por fruto fresco.

**Tabela 1 - Avaliação geral do teor de óleo do fruto Macaúba**

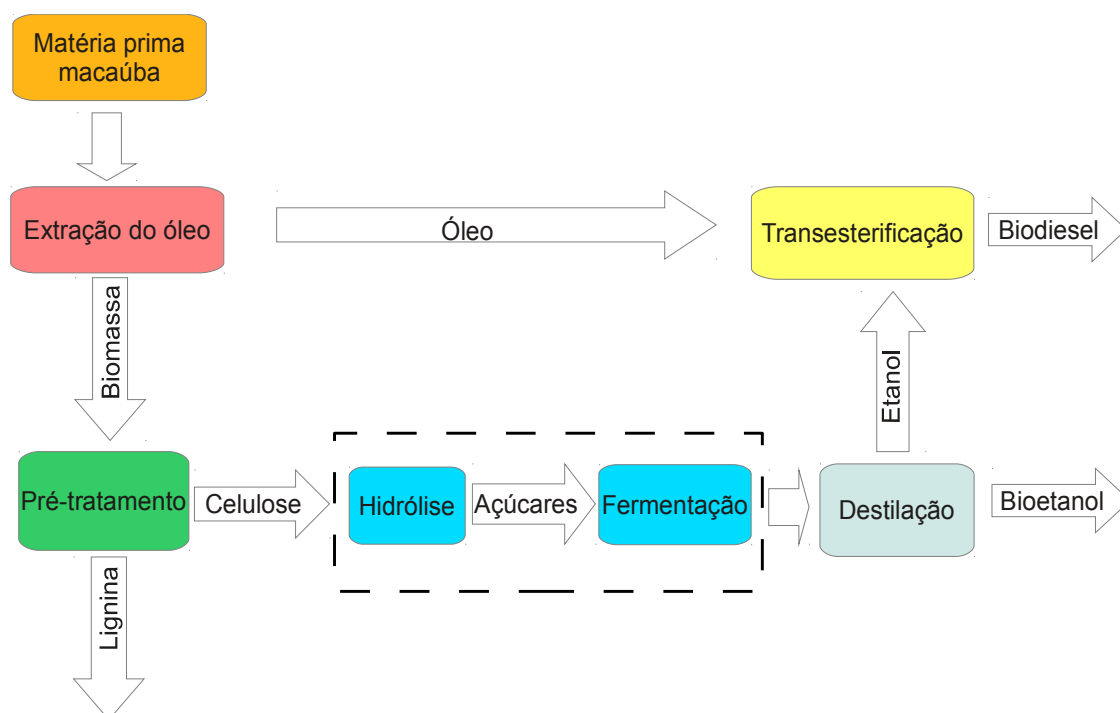
Características do fruto Macaúba	Valores
Massa (g)	46,0
Teor de Umidade (% m/m)	33,0
Teor de óleo do fruto fresco (% m/m)	22,9
Teor do óleo do fruto seco (% m/m)	34,3

Fonte: (“<http://cenbio.iee.usp.br>” )

A floração ocorre ao longo de todo o ano, com maior intensidade nos meses de outubro a janeiro. Os frutos amadurecem principalmente de setembro a janeiro, a coleta dos frutos é feita pela sua queda espontânea (LORENZI, 1992) (LORENZI; NEGRELLE, 2006).

Todas as partes do fruto da Macaúba possuem potencial econômico de aproveitamento. A Figura 2 ilustra as etapas de processamento do fruto na produção de biocombustíveis.

**Figura 2 - Fluxograma do processo de biorefinaria da Macaúba.**



Fonte: Adaptado de (VISSER et al., 2011).

Os investimentos na produção de energia de biomassa em larga escala entretanto, além de diminuir a evasão de divisa, contrapondo a importação de combustível fóssil, propicia o

fortalecimento do mercado interno, estratégia recomendável em tempos de mercados globalizados. A palmeira Macaúba apresenta grande potencial para a produção de óleo com vasta aplicação em setores industriais e energéticos, com vantagens sobre outras oleaginosas, principalmente com relação à sua maior rentabilidade agrícolas e produção total de óleo (ROLIM, 1981; WANDECK; JUSTO, 1988). A Tabela 2 apresentada a composição em cada componente do fruto.

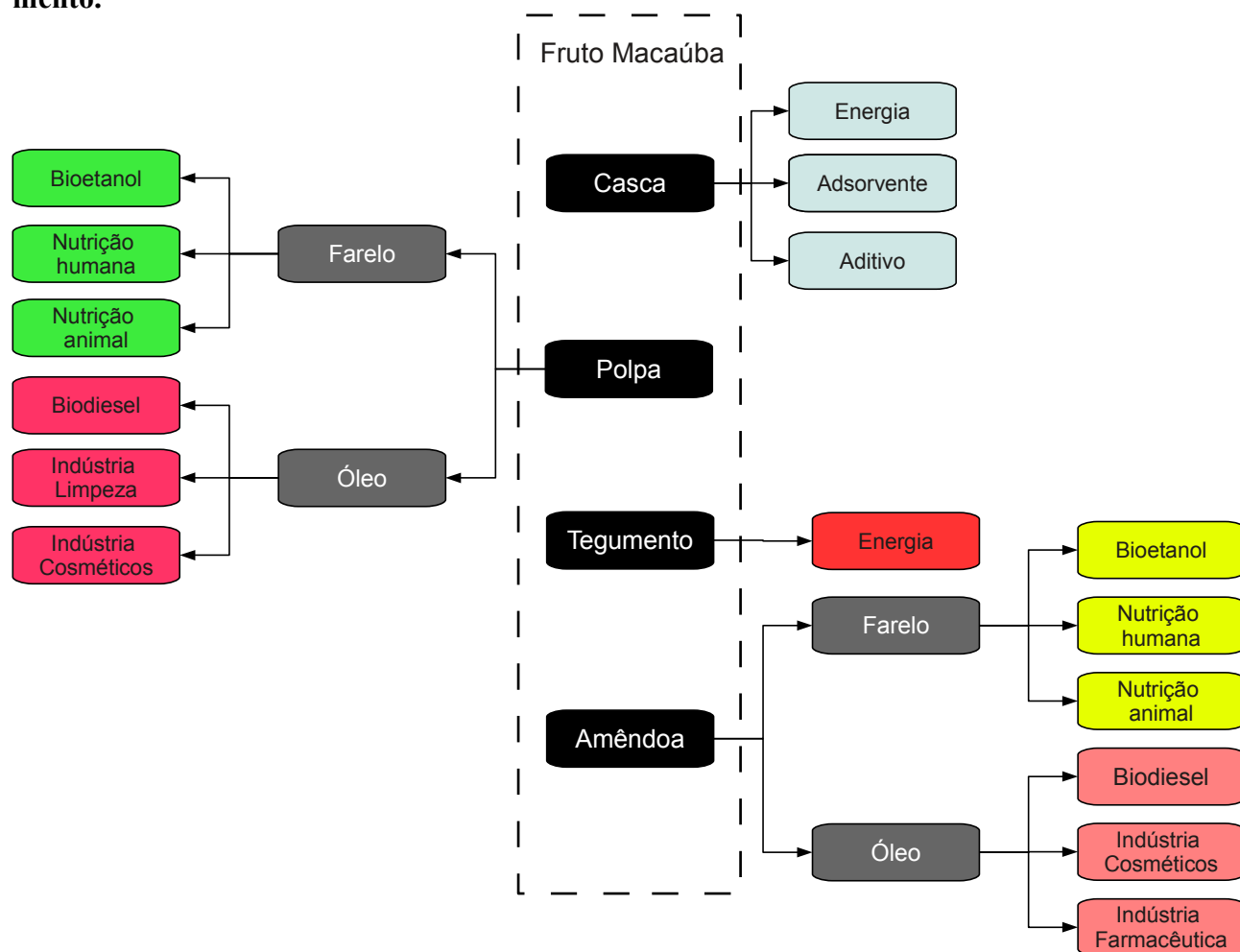
**Tabela 2 - Composição do coco da Macaúba**

<b>Componente</b>	<b>Composição do fruto (% m/m)</b>
<b>Epicarpo/Casca</b>	24,1
<b>Mesocarpo/polpa</b>	39,6
<b>Endocarpo/Tegumento</b>	29,0
<b>Amêndoa</b>	7,30

Fonte: (ROLIM, 1981).

Do processo de extração dos óleos são gerados também subprodutos, como carvão de alta qualidade para siderurgia, oriunda do endocarpo, torta da polpa com 9% de proteína, que pode ser usada na alimentação animal ou queimada para geração de energia elétrica, e torta da amêndoa, com 32% de proteína, que também pode ser usada na alimentação animal. A Figura 3 ilustra o esquema das partes do fruto Macaúba e suas respectivas aplicações após processamento.

**Figura 3 - Esquema do aproveitamento dos componentes do fruto de Macaúba após processamento.**



Fonte: adaptado de (WANDECK; JUSTO, 1988).

A Macaúba tem causado entusiasmo por ser de ambiente tropical e subtropical, podendo ser plantada em muitas regiões brasileiras e do continente americano em geral. O dendê, por exemplo, é muito exigente em água e precisa ser irrigado quando plantado em ambientes que fogem da área equatorial e isso vai na contramão da economia de água e da sustentabilidade, a Macaúba ainda é encontrada em grande quantidade em pastos, bordas de matas e áreas acidentadas principalmente no sudeste do Brasil (BERTON; COLOMBO, 2011).

Entretanto para se chegar às imensas potencialidades que a Macaúba pode proporcionar é necessário superar alguns obstáculos e dificuldades, tais como o desconhecimento da cultura por parte dos investidores, a falta de conhecimento e tradição de plantios racionais e a baixa produtividade do extrativismo.

No chamado extrativismo simples da Macaúba o fruto é apanhado no chão, após cair



naturalmente do cacho. A queda é sinal de que o fruto está maduro. Observa-se uma significativa quantidade de frutos caídos, após tempestades ou ocorrência de ventos fortes. O intervalo entre a queda do fruto e a apanha deve ser curto, para evitar o ataque dos frutos por fungos ou insetos; o côco deixado no solo absorve umidade, escurece e se transforma em côco pubado, que é mais seco, escuro, e maior teor de acidez do óleo da polpa (WANDECK; JUSTO, 1988).

Existem também diversas pesquisas para aproveitamento de resíduos celulósicos, principalmente utilizando bagaços e palhas oriundos do setor agroindustrial. Mais recentemente, diversos estudos têm reportado, na mídia e literatura especializada, o potencial de fontes oleaginosas não usuais, não raro consorciando oleaginosas perenes, como a Macaúba e o pinhão-manso, com produção de gado e grãos, ou, ainda, o desenvolvimento de biorreatores. (SUAREZ et al., 2009). A Figura 4 ilustra o acúmulo de resíduo lignocelulósico de endocarpo da Macaúba, após processamento do fruto.

**Figura 4 - Resíduo lignocelulósico do endocarpo da Macaúba**



Fonte: a autora.

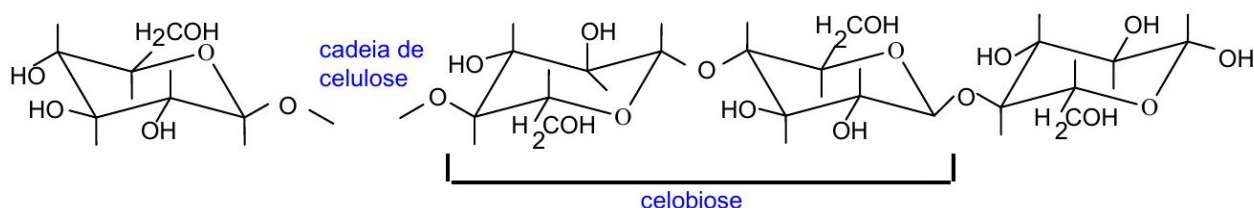
### 1.1.3 Fibras lignocelulósicas

#### 1.1.3.1 Celulose

A celulose é o material de origem vegetal mais abundante na Terra. Conforme pode ser visto na Figura 5 é um homopolissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo  $\beta$ -D-glicose, unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), dando origem a um polímero linear e com alta massa molar sendo o grau de polimerização (GP) de até 15000. A ligação glicosídica ocorre pela condensação de duas unidades de  $\beta$ -D-glicose, com a eliminação de uma molécula de água, entre as hidroxilas dos carbonos 1 e 4 (NETO, 2012), (FENGEL; GERD, 1989; CARVALHO et al., 2009). Duas unidades adjacentes formam uma ligação glicosídica e essa estrutura dissacarídica recebe o nome de celobiose. A celobiose é definida como unidade conformacional mínima de celulose, enquanto a glicose representa tão somente a unidade fundamental das cadeias de homopolímeros (PITARELO, 2007; MEIRELES, 2011; QUÍMICA; ANGÉLICA; RIBEIRO, 2013). Na macromolécula de celulose, cada unidade de glicose possui três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio de dois tipos: intermoleculares e intramoleculares, as quais são extremamente importantes para as características físicas e químicas da celulose (VIEIRA, 2004; MEIRELES, 2011; QUÍMICA; ANGÉLICA; RIBEIRO, 2013).

As cadeias de celulose nas paredes celulares das plantas são arranjadas compactamente, de modo que suas fibras apresentam regiões nitidamente cristalinas, devido ao elevado número de ligações de hidrogênio o que resulta na forte ligação entre suas moléculas. Experimentos de difração de raios-X indicam que, a cada 600 Å de celulose cristalina, a região apresenta regiões amorfas (PENEDO, RESENDE; GERAIS, 1980; SANTOS, 2008) .

Figura 5 - Representação das unidades presentes na cadeia de celulose.



Fonte: (RAMIRES, 2010).

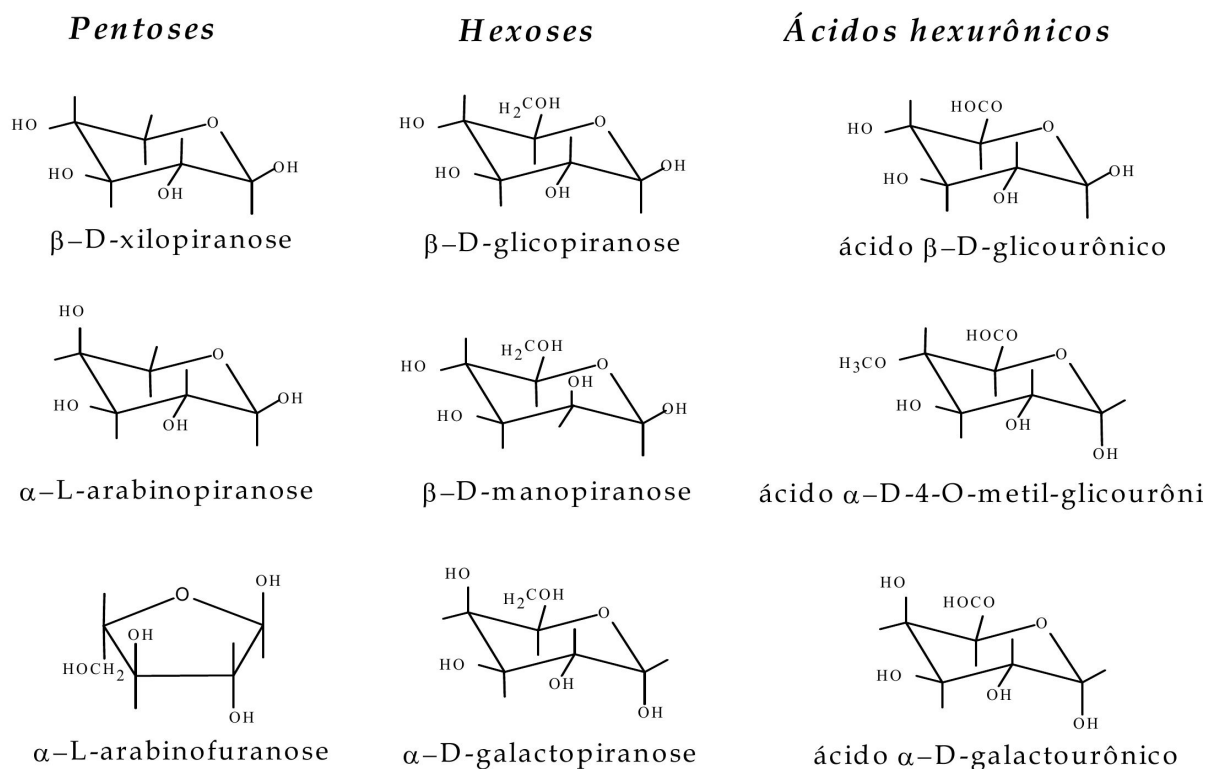
### **1.1.3.2 Hemicelulose**

O termo hemicelulose é utilizado coletivamente para denominar grupos distintos de polissacarídeos constituídos por açúcares pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glicose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila (FENGEL; GERD, 1989; CARVALHO et al., 2009).

As hemiceluloses são intimamente relacionadas com a celulose e contribuem com os componentes estruturais do material lignocelulósico. Algumas hemiceluloses estão presentes em grande quantidade quando a árvore está sob estresse. Por exemplo, a madeira comprimida tem uma grande quantidade D-galactose (um tipo de hemicelulose) e lignina (ROWELL et al., 2005; SANTOS, 2008). A massa molecular das hemiceluloses é cerca de 10 a 100 vezes menor do que a da celulose e apresenta ramificação em sua estrutura. As hemiceluloses são diferenciadas da celulose pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005; QUÍMICA; ANGÉLICA; RIBEIRO, 2013).

A principal diferença entre as hemiceluloses e a celulose deve-se ao fato de que as hemiceluloses apresentam várias unidades de açúcares diferentes de cinco ou seis átomos de carbono (SANTOS et al., 2001; SANTOS, 2008).

Figura 6 - Representação das estruturas de unidades de monossacarídeos presentes na hemicelulose.



Fonte: (RAMIRES, 2010).

### 1.1.3.3 Lignina

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. Nas gimnospermas e angiospermas é muito importante na composição dos tecidos, ocorrendo em vegetais e tecidos vasculares. A lignina tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo responsável pela resistência mecânica de vegetais, além de proteger os tecidos contra o ataque de micro-organismos. Vegetais primitivos como fungos, algas e líquens não são lignificados (FENGEL; WEGENER, 1989).

Com anos de estudo, foi possível verificar o interesse científico e econômico sobre a lignina, concluindo que a lignina é uma macromolécula amorfa, de natureza aromática e muito complexa, e faz parte da parede celular e da lamela média dos vegetais. Apesar de todos os estudos realizados até hoje sobre lignina, muitos pontos, relativos principalmente à sua estrutura química, permanecem em dúvida. Isto decorre da grande diversidade da estrutura das ligninas quando se passa de uma espécie vegetal para outra ou, até mesmo, dentro da mesma espécie, quando são analisadas partes

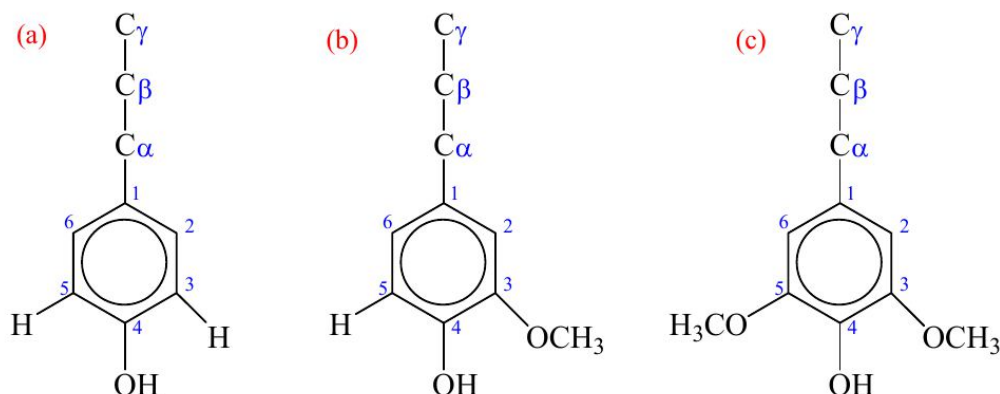
diferentes do vegetal. A lignina é uma macromolécula de constituição difícil de ser estabelecida, por causa não somente da complexidade de sua formação, baseada em unidades fenilpropanóides interligadas por diferentes tipos de ligações, como também porque sofre modificações estruturais durante seu isolamento das paredes celulares (SALIBA et al., 2001).

Assim como a celulose e hemicelulose, a lignina é um componente importante dos polímeros lenho celulósicos naturais. Semelhante a outros polímeros renováveis a lignina oferece um número de vantagens, tais como: potencial antioxidante e antimicrobiano. A lignina fornece a força necessária para as paredes celulares dos materiais celulósicos, e protege a parede celular de tensões bioquímicas através da inibição da degradação enzimática de outros componentes. Em comparação com celulose/hemicelulose e outros polissacárideos a lignina tem sido relatada como sendo resistente à maioria dos ataques biológicos (CERRUTTI, 2010). Em comparação a outros componentes da parede celular, a lignina é de natureza hidrofóbica, ou seja, impede a penetração de água na parede da célula. A lignina está disponível em grandes quantidades em todo o mundo como um subproduto da refinaria da indústria de papel (THAKUR; THAKUR, 2015).

A estrutura da lignina varia consideravelmente entre as espécies de plantas, devido às diferentes proporções dos monômeros de lignina, os chamados monolignóis. Os monolignóis são unidades de fenilpropano, que difere apenas no grau de substituição por grupos metoxi no anel aromático (DUVAL; LAWOKO, 2014). Desde então outras aplicações surgiram e a lignina passou a ser utilizada como substituta de fenol em resinas, como reforço em blendas, em adesivos e plásticos biodegradáveis (CHIELLINI et al., 2001) (CHATJIGAKIS et al., 1998) (HOAREAU et al., 2006) (SOUZA, 2006).

A Figura 7 mostra as três principais unidades estruturais: p-hidroxifenila, guaiacila e siringila. Essas unidades unem-se através de ligações éter e carbono (CHEMICAL; PROCEEDINGS; SOMBRA, 2014). Basicamente, nas folhas (ex.: eucalipto) há uma predominância das unidades guaiacil (G) e siringil (S), enquanto em coníferas (ex.: pinus), a lignina é composta principalmente de unidades guaiacil (G). Já as gramíneas possuem proporções significativas de p-hidroxifenil (H) (BENAR, 1996).

**Figura 7 - Unidades presentes na lignina: (a) para-hidroxifenila, (b) guaiacila e (c) siringila (FENGEL; WEGENER, 1989).**

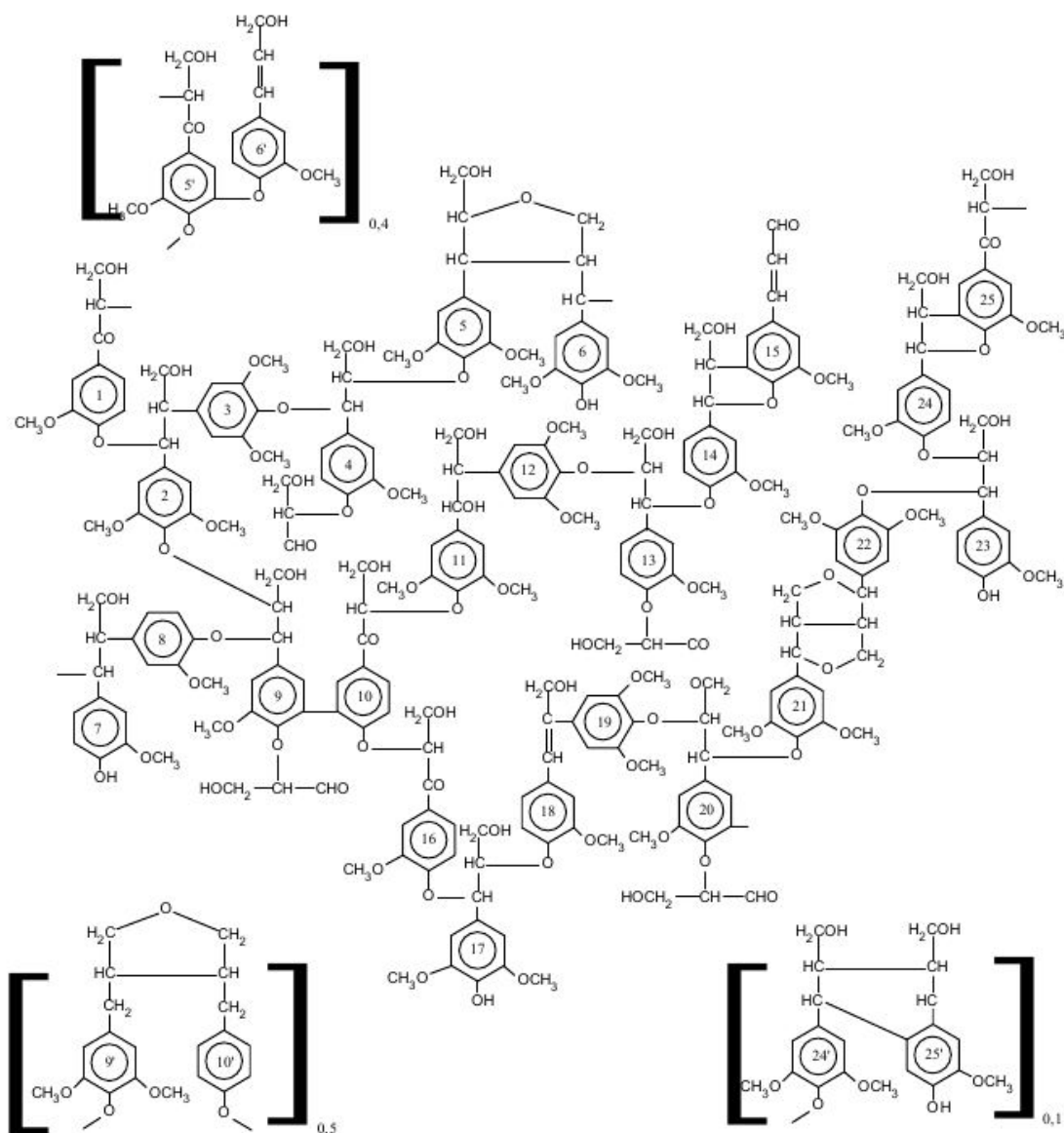


Fonte: (ALMEIDA, 2009).

A grande fonte de lignina vem da indústria de papel, onde esta é um dos principais subprodutos da polpação da madeira. Como a lignina confere resistência e cor escura ao papel, faz-se necessário extraí-la dependendo da finalidade do produto. A maior parte desse resíduo de lignina é queimada no processo de polpação, gerando energia para indústria (CHEMICAL; PROCEEDINGS; SOMBRA, 2014).

A estrutura da lignina pode ser representada por modelos, como o mostrado a seguir, que devem ser vistos apenas como veículos de ilustração dos tipos e modos de ligação dos elementos estruturais. Um exemplo destes modelos é mostrado na Figura 8. Embora não esteja indicado no modelo estrutural, há evidências de que a lignina está ocasionalmente ligada aos polissacarídeos, principalmente através de unidades de arabinose, xilose e galactose (SALIBA et al., 2001).

**Figura 8 - Modelo estrutural da lignina de folhosa.**



Fonte:(FENGEL; WEGENER, 1989; ALMEIDA, 2009).

#### 1.1.3.4 Ligninas modificadas quimicamente

Uma ampla gama de produtos químicos têm sido, assim, aplicados a lignina, visando variados interesses como: para compatibilizar as misturas lignina-polímero, produzir lignina como aditivos em copolímeros, para utilizar a macromolécula de lignina como um monômero para termoplásticos ou produzir termofixos,(DUVAL; LAWOKO, 2014), por exemplo na produção de lignopolióis (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

A utilização de ligninas não modificadas em polímeros é de alguma forma limitada, devido principalmente a sua solubilidade. Algumas aplicações permitem o uso direto da lignina, sem qualquer necessidade de modificações químicas. No entanto, muitas aplicações na área de polímeros requerem a funcionalização da macromolécula de lignina (RAGAUSKAS et al., 2006).

Para superar essas limitações e reforçar o seu potencial, diferentes estratégias foram criadas para a derivação da lignina (MANJARREZ NEVÁREZ et al., 2011). Elas são baseadas em modificações químicas na macromolécula de lignina, cuja reatividade é essencialmente baseado em estruturas distintas.

A presença de vários grupos OH, na estrutura macromolecular da lignina, são susceptíveis a várias modificações químicas. Dependendo da derivatização química para a funcionalização dos grupos OH, essas reações podem ocorrer em OH de cadeias alifáticas (primário ou secundário) e em hidroxilas fenólicas (condensada ou não condensada) (DUVAL; LAWOKO, 2014).

A compatibilidade da lignina com matrizes poliméricas não-polares pode ser reforçada por derivatização de alguns ou todos os grupos OH, visando adicionar grupos não polares no final da cadeia. As reações mais comuns são alquilação (metilação ou etilação) e acetilação. Ligninas metiladas e etiladas podem formar misturas miscíveis com vários poliésteres alifáticos, por exemplo, poliésteres podem ser plastificados com a adição de complexos supramoleculares de lignina causando perturbação polimérica resultando na plastificação do poliéster, produzindo materiais com interessantes propriedades mecânicas (LI; SARKANEN, 2002) (LI; SARKANEN, 2005).

Para aumentar a solubilidade da lignina em solventes não-polares, Thielemans Lã e colaboradores prepararam ésteres de lignina com vários anidridos, e descobriram que o aumento do comprimento da cadeia de carbono no grupo éster melhorou a solubilidade da lignina, e que os grupos saturados favorecem a solubilidade em proporção maior do que os insaturados (THIELEMANS; WOOL, 2005). A esterificação da lignina também favorece as propriedades mecânicas quando ela é misturada em matrizes poliméricas, outros exemplos relatam ainda a utilização de esterificação para favorecer a compatibilidade da lignina, como por exemplo, o polihidroxibutirato (BERTINI et al., 2012) ou triacetato de celulose (MANJARREZ NEVÁREZ et al., 2011).



## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Extrair e caracterizar a lignina obtida do endocarpo da Macaúba, e em seguida realizar as modificações químicas na lignina para produção de novos materiais.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- i) Caracterizar o material lignocelulósico proveniente do endocarpo (material bruto) do coco de Macaúba.
- ii) Extrair e caracterizar a lignina extraída do endocarpo da Macaúba.
- iii) Modificar quimicamente a lignina extraída para a produção da Carboximetil lignina- Sódio (CML-Na) e Carboximetil lignina-Alumínio (CML- Al) e suas caracterizações.

## 1.3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 1.3.1 Obtenção do material lignocelulósico

O resíduo lignocelulósico do endocarpo do coco da Macaúba, foi obtido já triturado, pela indústria de extração de óleos, Paradigma: óleos vegetais, instalada na cidade de Carmo do Paranaíba, Minas Gerais.

Os frutos de Macaúba após amadurecerem, caem das palmeiras e são recolhidos manualmente, em seguida são acondicionados por volta de 20 dias, este processo faz com que o fruto obtenha quantidade máxima de óleo e a partir daí o “coco de Macaúba” está pronto para a extração de seu óleo.

Em seguida, os frutos são lavados e direcionados ao descascador, que possui a função de retirar o epicarpo, este possui quantidade muito baixa de óleo, o que torna inviável sua extração, a casca é então destinada a queima, tornando fonte de energia.

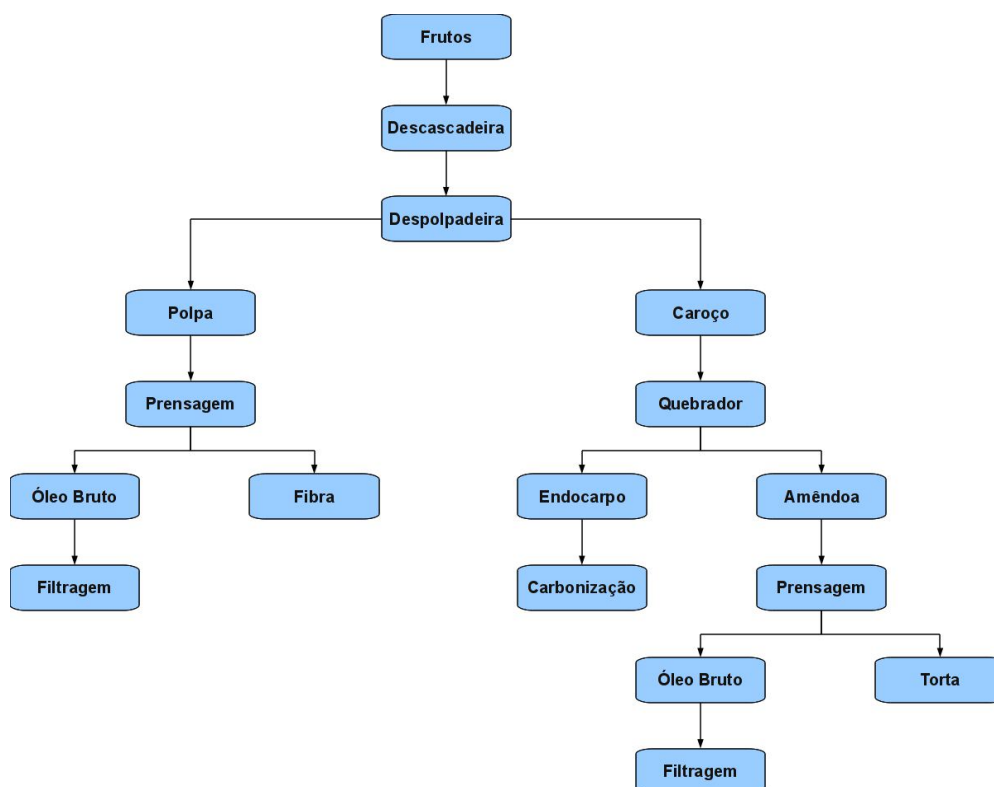
Na segunda etapa do processo consiste na retirada do mesocarpo ou polpa, através do despulpador, que segue para a prensa mecânica, afim de extrair todo seu óleo, e como co-produto

deste processo o farelo ou torta que possui alto teor proteico, podendo ser utilizado para nutrição humana e animal.

Na terceira etapa o endocarpo lenhoso, uma casca rígida, responsável pela proteção da amêndoa, foi quebrado e seu principal destino é a carbonização.

Finalmente, no último processo restam apenas a amêndoa, a qual também passa pela prensa mecânica para retirada do óleo, e como co-produto resta o farelo que possui alto valor nutritivo. Todas as etapas do processamento do fruto para retirada do óleo podem ser observadas na fluxograma das etapas de obtenção dos óleos do mesocarpo e amêndoa, conforme pode ser visto na Figura 9, através de prensa mecânica.

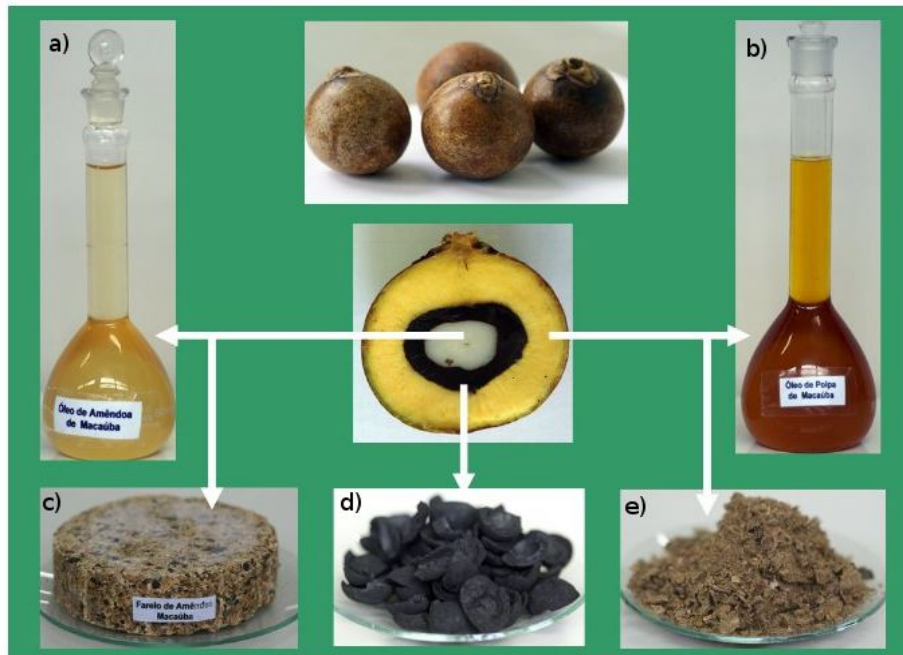
**Figura 9** - Fluxograma das etapas de obtenção dos óleos do mesocarpo e amêndoa, através da prensa mecânica.



Fonte: a autora.

A Figura 10 ilustra os produtos obtidos a partir do processamento dos frutos: a) óleo da amêndoa; b) óleo do mesocarpo; c) farelo da amêndoa; d) endocarpo; e) farelo da polpa. Este trabalho foi desenvolvido a partir do endocarpo do coco da Macaúba.

**Figura 10 - Perspectivas do fruto da Macaúba após seu processamento: a) óleo da amêndoa; b) óleo do mesocarpo; c) farelo da amêndoa; d) endocarpo; e) farelo da polpa.**



Fonte: Adaptado de apresentação multimídia: Potencial Macaúba Biocombustíveis Sergio Motoike, Universidade Federal Viçosa, 2011.

### **1.3.2 Modificação química do resíduo lignocelulósico para a preparação de novos materiais**

#### **1.3.2.1 Extração da lignina do endocarpo da Macaúba**

A extração da lignina foi realizada de acordo com o trabalho de (GUO et al., 2013). Pesou-se 20 gramas de endocarpo (pulverizado) da Macaúba, em seguida adicionou-se 150 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , sob agitação. Após 2 h de repouso, a mistura foi filtrada. O filtrado foi acidificado para um pH 2 para precipitar a lignina. A lignina precipitada foi filtrada e cuidadosamente lavada com água destilada a  $80^\circ \text{C}$  para remover resíduos de óleos e açúcares. Em seguida, a lignina foi seca num forno a  $50^\circ \text{C}$  por 24 h.

### **1.3.2.2 Eterificação da lignina.**

Pesou-se 10,0 g de lignina isolada, extraída conforme o metodologia citada em 1.3.2.1 Extração da lignina do endocarpo da Macaúba; A eterificação da lignina foi realizada de acordo com o trabalho de (DA SILVA et al., 2011). A lignina foi suspensa em 270,0 ml de etanol (72 %, v/v) sob agitação contínua com um agitador magnético, 27 mL de uma solução aquosa de 30 % (m/ v) de NaOH foi adicionado gota a gota à temperatura ambiente ao longo de um período de 30 minutos. Depois de agitação durante 90 min, foi adicionado 12,0 g de ácido monocloroacético gradualmente ao longo de um período de 30 min. A mistura foi agitada durante mais 210 minutos a 55 °C. A solução foi filtrada. O resíduo foi suspenso em 670 ml de etanol aquoso (95 %, v /v) e a suspensão foi neutralizada com ácido acético e subsequentemente filtrada novamente. Após filtração, o produto foi lavado várias vezes com etanol para remover as impurezas e alguns intermediários, e secou-se a 60 °C numa estufa, até um peso constante. O produto foi designado CML-Na.

### **1.3.2.3 Complexação da lignina com Al<sup>3+</sup>.**

A complexação da CML-Na foi realizada de acordo com o trabalho de (DA SILVA et al., 2011). Pesou-se 1,0 g de CML-Na foi dissolvida em 250 ml de água ultrapura deionizada com agitação continua e posteriormente 100 mL de uma solução 10 % (m/m) de AlCl<sub>3</sub>.6 H<sub>2</sub>O foi adicionada e a reação sob agitação foi deixada durante 24 horas a 25 °C. O produto sólido, denominado CML-Al, foi filtrado num funil de Buchner e lavado várias vezes com água deionizada para purificar o precipitado e remover o excesso de íons de alumínio. Após a lavagem e filtração, a CML-Al foi seca na estufa a 65 ° C até se obter um peso constante.

### **1.3.3 Caracterização do endocarpo da Macaúba, da lignina extraída e dos derivados da lignina modificados quimicamente**

A caracterização dos derivados de lignina foi determinada pelos mesmos métodos de caracterização do endocarpo da Macaúba e da lignina extraída.

O material lignocelulósico passou primeiramente por um pré-tratamento em extrator Soxhlet utilizando uma solução de cicloexano/etanol (1:1,v/v) por 48 h, para a remoção de impurezas orgânicas, e em seguida com água quente (60°C) para a eliminação de açúcares residuais e outras impurezas. O material foi levado a estufa de circulação de ar a 70°C.

#### **1.3.3.1 Determinação do teor de umidade**

Essa determinação foi feita em triplicata, de acordo com a Norma ABNT (NBR9656). Em pesa-filtros, adicionou-se 1,0 g de amostra ( $m_i$ ). As amostras foram secas em estufa com circulação de ar a  $(105 \pm 5^\circ\text{C})$  por aproximadamente 4 h. Após esse período, transferiu-se os pesa-filtros para um dessecador até atingir massa constante. O teor de umidade foi determinado pela Equação (1):

$$\% \text{Umidade} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

em que:

% Umidade = quantidade de umidade relativa da amostra em porcentagem de massa

$m_1$  = massa (g) da amostra úmida

$m_2$  = massa (g) da amostra seca

### 1.3.3.2 Determinação do teor de cinzas

As cinzas foram determinadas segundo a norma TAPPI 413 om-02 (adaptada), em triplicata. Para a determinação do material inorgânico (cinzas), utilizou-se cadinhos de porcelana refratária previamente tarados a 900 °C, foram adicionados amostras de 1,0 g de amostra de material lignocelulósico seco no cadinho, aquecendo-se externamente os mesmos usando bico de Bunsen, promovendo então a combustão lenta da amostra, até desaparecer a chama no seu interior. Posteriormente, os cadinhos foram levados à mufla, a temperatura de 900°C, por 4 h. As amostras calcinadas foram colocadas em dessecador para resfriamento até obter massa constante, e em seguida pesadas. O teor de cinzas foi determinado pela Equação (2):

$$\text{Cinzas} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

onde:

%Cinzas= percentuais de cinzas da amostra

$m_1$  = massa (g) de cinzas

$m_2$  = massa (g) de amostra seca.

### 1.3.3.3 Determinação do teor de lignina Klason insolúvel em meio ácido

A determinação da quantidade de lignina presente no material de partida e posteriormente pureza da lignina extraída foram determinadas, em triplicata, segundo a norma TAPPI T 222 om-22, com modificações, e fundamenta-se na separação da lignina após hidrólise ácida dos polissacarídeos e consequente separação e determinação gravimétrica da lignina insolúvel em ácido sulfúrico (72%).

Pesou-se cerca de 1,0 g da lignina, colocou-se em um almofariz com 15,0 mL de ácido sulfúrico 72%, e deixou-se em agitação mecânica constante por 2h a temperatura ambiente. Em seguida, transferiu-se para um balão de 1,0 L adicionando-se 560 mL de água, seguido de refluxo por 4 h. Filtrou-se a lignina insolúvel obtida em funil de vidro sinterizado tipo C ou 4 (previamente

tarado) lavando-se várias vezes com água. A lignina insolúvel foi então seca em estufa a 105°C, até massa constante. O teor de lignina Klason foi calculado de acordo com a Equação (3).

$$\% \text{Lignina}_{\text{insolúvel}} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (3)$$

onde:

% Lignina<sub>insolúvel</sub> = porcentagem de lignina Klason insolúvel em ácido sulfúrico da amostra

m<sub>1</sub> = massa (g) de lignina Klason insolúvel

m<sub>2</sub> = massa (g) de amostra seca de material de partida

#### 1.3.3.4 Teor de lignina Klason solúvel

O filtrado obtido da lignina Klason insolúvel em meio ácido foi analisado através de espectroscopia na região de ultravioleta (UV), sendo avaliada a absorbância nos comprimentos de onda de 280 e 215 nm, baseado no método (SARKANEN; LUDWIG, 1971). As amostras foram diluídas com ácido sulfúrico 3% até que a absorbância fosse menor que 1. As concentrações de lignina em g L<sup>-1</sup> nas amostras diluídas foram calculadas pela Equação (4):

$$C(\text{g L}^{-1}) = \frac{(4,53 \cdot A_{215}) - (A_{280})}{300} \quad (4)$$

onde:

C ( g L<sup>-1</sup>) = concentração de g L<sup>-1</sup> de lignina Klason solúvel nas amostras diluídas;

A<sub>215</sub> = valor da absorbância a 215 nm;

A<sub>280</sub> = valor da absorbância a 280 nm.

Para obtenção do percentual de lignina Klason solúvel na fibra, utilizou-se a Equação (5)

$$\% \text{Lignina}_{\text{solúvel}} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (5)$$

% Lignina<sub>solúvel</sub> = porcentagem de lignina Klason solúvel em ácido sulfúrico da amostra

m<sub>1</sub> = massa (g) de lignina Klason solúvel, calculada a partir da concentração de lignina solúvel

(Equação 3), levando em consideração o volume final da determinação de lignina Klason insolúvel (575 mL) e o fator de diluição previamente à análise de UV.

$m_2$  = massa (g) de amostra seca de material de partida.

O teor total de lignina nas amostras foi obtido pela soma do teor de lignina Klason insolúvel em meio ácido e do teor de lignina Klason solúvel em meio ácido.

#### 1.3.3.4 Determinação de holocelulose

Neste ensaio, a lignina é totalmente eliminada e a amostra final é composta de holocelulose, que corresponde a soma do teor de celulose e hemiceluloses (ou polioses). A determinação da holocelulose foi realizada em triplicata, segundo a Norma TAPPI T19m-54, adaptada para as fibras lignocelulósicas, como descrito a seguir:

Em um erlenmeyer de 1 L foi adicionado cerca de 3,0 g de amostra seca e moída, 120 mL de água destilada, 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. Fechou-se o recipiente com outro erlenmeyer de 250 mL invertido sobre o primeiro, sendo o conjunto colocado em um banho termostatzado a  $70 \pm 2^\circ \text{C}$ .

A mistura foi mantida sob agitação constante e, após 1 h, foram adicionados mais 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. Esta etapa foi repetida mais uma vez, e ao final de 3 h, a mistura foi resfriada abaixo de  $10^\circ \text{C}$  e, em seguida, filtrada em um funil de vidro sinterizado, ASTM 2 ou M previamente tarado. A holocelulose (sobrenadante) foi lavada com água destilada até pH idêntico ao da água utilizada, lavada com metanol e seca em estufa a  $105^\circ \text{C}$ , até massa constante. A amostra foi resfriada em dessecador até massa constante. A porcentagem de holocelulose foi obtida pela Equação 6:

$$\% \text{Holocelulose} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (6)$$

onde:

% Holocelulose = porcentagem do teor de holocelulose

$m_1$  = massa (g) de holocelulose seca

$m_2$  = massa (g) de amostra



### 1.3.3.5 Determinação de $\alpha$ -celulose

A determinação do teor de  $\alpha$ -celulose foi realizada com as amostras resultantes da determinação do teor de holocelulose e realizada em triplicata. Colocou-se 1,0 g amostra de holocelulose em um almofariz e adicionou-se 10 mL de solução de NaOH a 17,5% em massa. Deixou-se em repouso por 2 min e sob agitação magnética por 8 min. Após esse tempo acrescentou-se mais 10 mL de solução de NaOH a 17,5% e deixou-se em repouso por mais 20 min. Em seguida acrescentou-se 40 mL de água destilada, e filtrou-se à pressão reduzida em funil de vidro sinterizado (previamente tarado). Lavou-se o material retido (celulose) água destilada até neutralizar. Em seguida, lavou-se com 20 mL de ácido acético (20%). Finalizou-se a lavagem com 200 mL de água. Secou-se em estufa de circulação de ar a 105° C. Resfriou-se em dessecador e pesou-se. A determinação do teor de  $\alpha$ -celulose presente na holocelulose foi feito de acordo com a Equação (7).

$$\text{Celulose} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (7)$$

onde:

% Holocelulose = porcentagem do teor de celulose na amostra de holocelulose

$m_1$  = massa (g) de celulose seca

$m_2$  = massa (g) de holocelulose seca.

O percentual de hemiceluloses (polioses) foi determinada pela diferença entre a porcentagem de holocelulose e  $\alpha$ -celulose do material lignocelulósico.

### 1.3.3.6 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X para as amostras foram obtidos no Difratorômetro XRD-6000 Shimadzu, operando a uma potência de 40 Kv com 30 mA de corrente, empregando-se radiação de CuK  $\alpha$  (1,5418 Å), com  $2\theta$  variando de 5° a 37°, com velocidade de varredura de 1° min<sup>-1</sup> e resolução de 0,02 °.

### **1.3.3.7 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

O material foi preparado na forma de pastilhas de KBr, e analisados em um equipamento de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier Shimadzu IR Prestige-21. Foram feitas 32 varreduras com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na faixa de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Os espectogramas foram normalizados pelo programa do próprio equipamento de análise.

### **1.3.3.8 Análise Termogravimétrica**

As análises foram feitas em um equipamento modelo TGA-50 da Shimadzu. Cerca de 7 mg da amostra foi aquecida, em cadinhos de alumínio, até  $600^{\circ}\text{C}$  na velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio a  $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ .

### **1.3.3.9 Espectrometria de absorção atômica com chama**

A quantidade íons  $\text{Na}^+$  presente na CML-Na e dos íons  $\text{Al}^{3+}$  presente na CML-Al foram determinados pela técnica de espectrometria de emissão atômica. O primeiro íon foi analisado por fotometria de chama -Modelo SpectrAA-220 (Varian®, Victoria, Austrália), e o segundo íon por ICP (Plasma indutivamente acoplado).

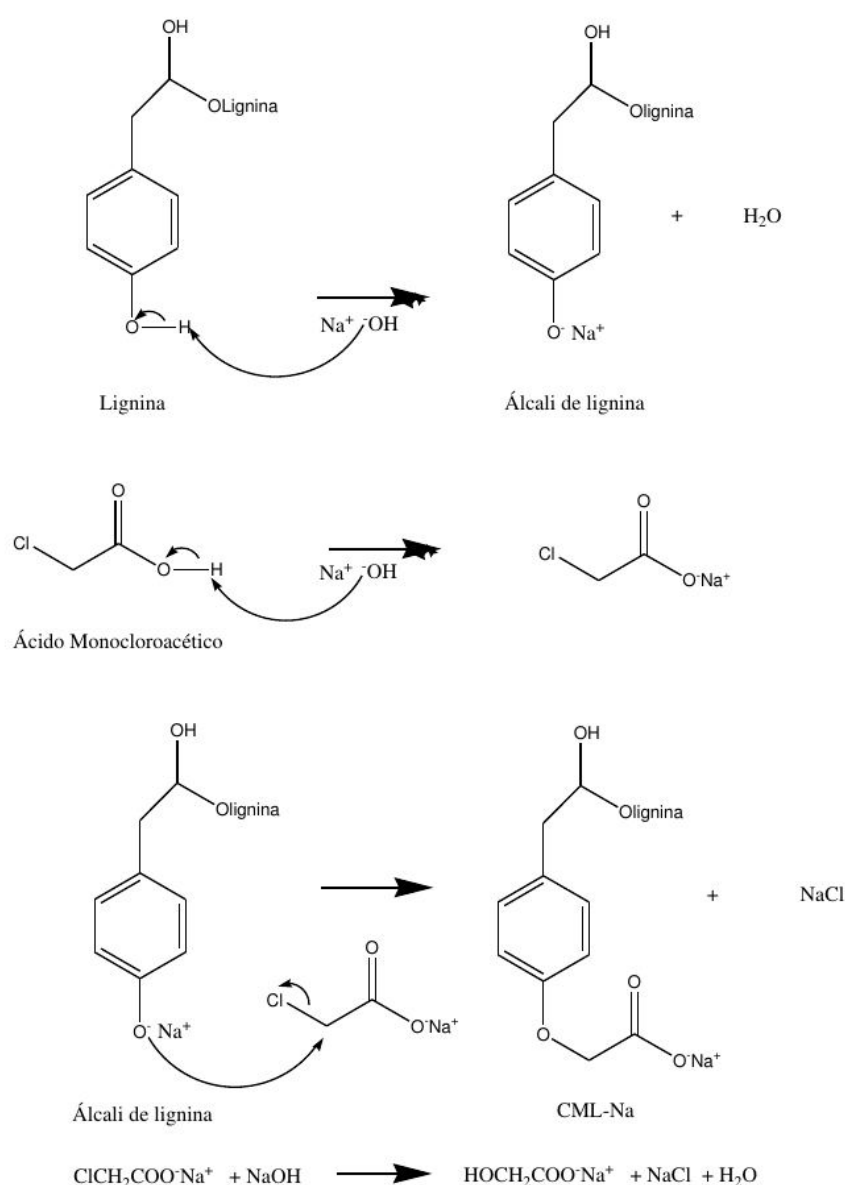
A solução empregada na digestão das amostras foi uma mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HClO}_4$  na proporção de (3:2:1). Uma alíquota de 10,0 mL desta solução foi aquecida até a digestão total da amostra, a diluição final dos extratos foram para 25 mL. Desse extrato foi tomada uma alíquota de 0,1 mL para um volume final de 10,0 mL para a realização das leituras em cada equipamento.

## 1.4 RESULTADOS

### 1.4.1 Ocorrência da modificação química

Na primeira parte deste trabalho realizou-se tratamentos químicos do material lignocelulósico (endocarpo da Macaúba) com o objetivo de extrair a lignina, e a partir deste material realizar as modificações químicas. Em segundo lugar, foi estudado o efeito desses tratamentos químicos na lignina através da introdução de grupos funcionais, como grupos éteres com a finalidade de torná-la solúvel em água, conforme ser visto na Figura 11, para a produção do CML-Na e outra que é insolúvel em água CML-Al, conforme pode analisado na Figura 12.

**Figura 11 - Modificação química da lignina para a produção da CML-Na**



Fonte: (SOUZA, 2006)

O éter de lignina (CML) é bastante solúvel em água e, esta solubilidade varia com o grau de substituição (GS). A substituição ocorre de forma não uniforme durante a eterificação. O inchamento ocorre durante a ativação da lignina pelo hidróxido de sódio. Quando a lignina é intumescida, o hidrogênio das hidroxilas alifáticas e fenólicas são afastadas do oxigênio gerando o nucleófilo ( $-O^-$ ) que é mais reativo do que as próprias hidroxilas. O íon do metal alcalino ( $Na^+$ ) então é incorporado às macromoléculas de lignina formando um produto intermediário que denominou-se de Álcali de Lignina. Em tal estrutura intumescida, um reagente químico pode penetrar e propagar-se com mais facilidade (SOUZA, 2006).

Os íons hidroxilas provenientes da base são capazes de enfraquecer as possíveis ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, provocando maior separação dos agregados macromoleculares. Com isso, as estruturas da lignina ficam intumescidas. Mas, como o agente empregado, NaOH, é pouco volumoso, as macromoléculas de lignina são pouco afastadas umas das outras. Desta forma, não ocorre a dissolução da lignina o que implica numa síntese em fase heterogênea. Neste tipo de síntese, o solvente incha a lignina, mas não a dissolve. Assim somente os grupos hidroxilas da lignina alcançados pelo reagente poderão reagir, enquanto que os grupos hidroxilas inacessíveis permanecerão inalterados. Se a lignina está presente em um meio que não favoreça o seu intumescimento, as reações de substituição se limitarão mais fortemente às suas superfícies. Se as estruturas de lignina estão em um meio que favoreça seu intumescimento, expondo as partes mais internas dos agregados, um número muito maior de grupos hidroxilas da lignina será substituído (SOUZA, 2006) (JUSTE; MAJEWICZ, 1985).

A reação seguinte é a carboximetilação que deve ocorrer preferencialmente nos grupos fenolatos devido à sua maior acidez. O produto formado passa a se comportar como um fluido cada vez menos viscoso. O polímero formado na eterificação é então precipitado em mistura de água/álcool, e purificado com sucessivas lavagens desta mistura. Dessa forma, obtém-se uma substância cujas propriedades diferem significativamente da lignina de partida.

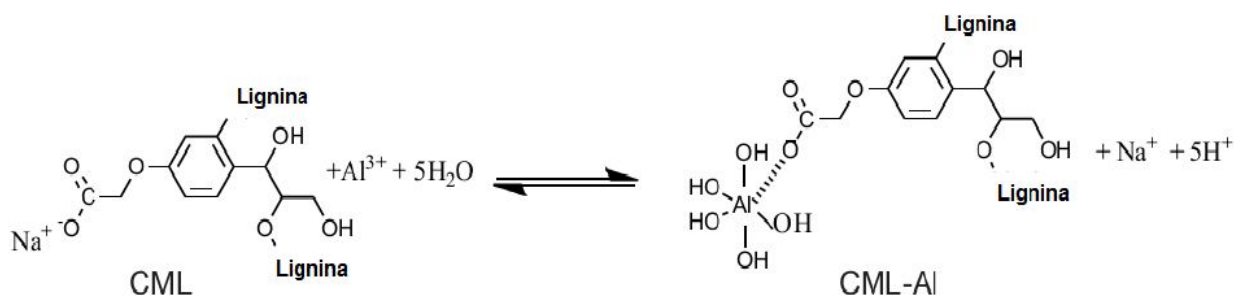
A CML-Na é um derivado preparado em duas etapas, a partir da reação entre a lignina e o NaOH, formando o álcali de lignina (sal), que em seguida, reage com o ácido monocloroacético (ou sal monocloroacetato de sódio), sob condições controladas.

A reação representada na Figura 11 é do tipo ácido/base, em que as hidroxilas da lignina (ácido fraco) reagem com uma base forte (NaOH) produzindo sal (álcali de lignina) e água.

A CML-Al (Figura 12) é um derivado da CML-Na que é preparado em duas etapas, a partir da

reação entre a lignina e o NaOH, formando o álcali de lignina (sal), e em seguida, sob condições controladas, é realizada a reação de complexação do íon  $\text{Al}^{3+}$  com o álcali de lignina, ocorre a troca do íon  $\text{Na}^+$  pelo íon  $\text{Al}^{3+}$  (DA SILVA, 2014). A utilização de lignina, vem sido amplamente relatada, por exemplo, como um substituto de fenol em resinas, aditivos de concreto, filmes, adesivos, produtos químicos agrícolas, como uma fonte renovável de aromático para a produção de poliuretanas (CERRUTTI et al., 2012). Utilizou-se o  $\text{Al}^{3+}$  (+1,66 V) por ser um íon com potencial de oxidação relativamente maior a outras íons como por exemplo o  $\text{Fe}^{3+}$  (-0,77 V), o que se torna interessante para as indústrias de embalagens, o alumínio é o metal mais usado em embalagens alimentícias, neste trabalho o derivado da lignina (CML-Na) foi complexado com  $\text{Al}^{3+}$ , produzindo um material insolúvel em água, denominada CML-Al.

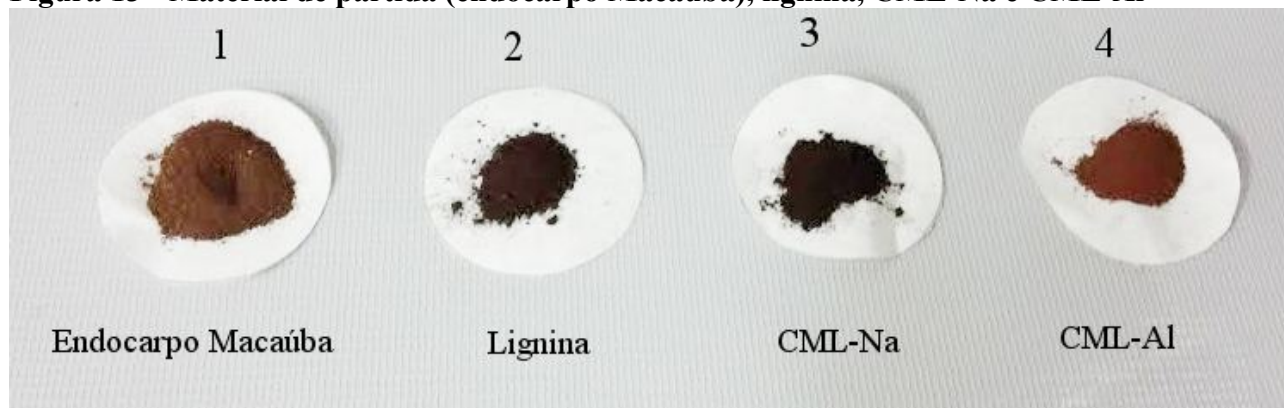
**Figura 12 - Modificação química da CML-Na para a produção da CML-Al**



Fonte: (DA SILVA, 2014)

A Figura 13 ilustra os materiais obtidos antes da reação de modificação química do material lignocelulósico de partida (endocarpo da Macaúba), lignina e depois da reação de modificação química: CML-Na e CML-Al.

**Figura 13 - Material de partida (endocarpo Macaúba), lignina, CML-Na e CML-Al**



Fonte: a autora.

#### **1.4.2 Caracterização do endocarpo Macaúba, da lignina extraída e dos derivados da lignina.**

A Tabela 3 apresenta os valores médios dos teores dos principais componentes do endocarpo e da lignina extraída. Vale enfatizar que a caracterização do endocarpo (material de partida) que já estava na forma de pó foi realizada após o pré-tratamento (extração com os solventes ciclohexano e etanol), para retirada de açúcares e óleos, conforme já mencionado. Após este pré-tratamento, o endocarpo apresentou uma perda de massa de  $9,0 \pm 1,0$  % em relação à massa inicial, essa redução está associada a eliminação de ceras e açúcares residuais que estava presentes no material. A composição química do endocarpo e da lignina extraída depende de vários fatores, como tipo de solo onde foram cultivadas, condições climáticas, tempo de colheita, método de extração e idade da planta.

**Tabela 3 - Composição do endocarpo do fruto da Macaúba e a lignina extraída do mesmo.**

Componente	Unidades	Endocarpo Macaúba	Lignina Endocarpo Macaúba	CML-Na
Teor de cinzas	%	1,90 ( $\pm$ 0,34)	0,84 ( $\pm$ 0,11)	-
Teor de umidade	%	8,52 ( $\pm$ 2,70)	5,13 ( $\pm$ 1,90)	-
Teor de holocelulose	%	56,30 ( $\pm$ 1,00)	33,17 ( $\pm$ 2,50)	-
Teor de $\alpha$ -celulose	%	34,20 ( $\pm$ 0,09)	12,05 ( $\pm$ 0,07)	-
Teor lignina Klason insolúvel	%	40,47 ( $\pm$ 1,29)	59,80 ( $\pm$ 1,70)	91,0 ( $\pm$ 3,7)
Teor lignina Klason solúvel	%	1,48 ( $\pm$ 0,22)	0,96 ( $\pm$ 0,60)	-

Fonte: a autora.

No método de determinação de lignina Klason o ácido dissolve os polissacarídeos, deixando como resíduo a lignina, ou seja, ocorre a hidrólise dos carboidratos, isolando a lignina (D'ALMEIDA, 1988).

A lignina Klason é a lignina insolúvel em ácido sulfúrico 72% (m/v). Nessa determinação pode-se observar que o endocarpo da Macaúba (material de partida) apresenta 40,47 % de lignina e após o procedimento de extração da lignina o material obtido apresentou 59,8 % de lignina, considerado um baixo teor de pureza. Este fato pode estar relacionado com os processos de extração e separação que influenciam na estrutura e nas propriedades das ligninas obtidas, principalmente a pureza, ou seja, o processo de extração da lignina, extraiu tanto a lignina quanto celulose e hemicelulose justificando seu baixo valor de pureza. O método escolhido na extração de lignina foi um método mais brando, que busca manter a lignina com suas características originais, ou seja, menos fragmentada. Já outros métodos de extração são mais eficientes, porém a lignina obtida é muito fragmentada, por exemplo o método de deslignificação pelo processo organossolve, (solvente orgânico), processo Kraft (processo de cozimento de cavacos de madeira em soda cáustica e sulfato de sódio, como parte do processo de obtenção de celulose para fabricação de papel) ou por hidrólise.

Já após a reação de carboximetilação a CML-Na apresentou teor de lignina Klason de aproximadamente 91,0 %, esse aumento em relação ao material bruto e a lignina extraída, se deve a própria reação de carboximetilação ocorrer preferencialmente na estrutura da lignina, e que celulose e hemicelulose complexadas no material e sobressalentes ao meio são eliminadas na própria reação

de carboximetilação da lignina.

A holocelulose é constituída de celulose e hemicelulose. O teor de holocelulose para o endocarpo da Macaúba foi de 56,3 % e a lignina extraída foi de 33,17 %, justificando mais uma vez que o processo de extração da lignina extraiu tanto lignina quanto celulose e hemicelulose. A extração sucessiva da holocelulose com hidróxido de potássio 17,5 % (m/v) resulta na fração  $\alpha$ -celulose do endocarpo da Macaúba e da lignina extraída, o resíduo fibroso após as duas extrações é designado celulose. Os valores de  $\alpha$ -celulose encontrados para o endocarpo da Macaúba foram 34,20 % e para a lignina extraída foi 12,05 %. A celulose distingue-se analiticamente dos extrativos pela sua insolubilidade em água e solventes orgânicos, das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas e da lignina pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e à hidrólise por ácidos (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005). Os valores aqui apresentados estão próximos aos valores encontrados na literatura para este tipo de resíduo feita em resíduo de coco: 43,4-53% para a celulose, 14,7% para as hemiceluloses e 38,3-40,7% para a lignina (BUARQUE; RUZENE; DA SILVA, 2012).

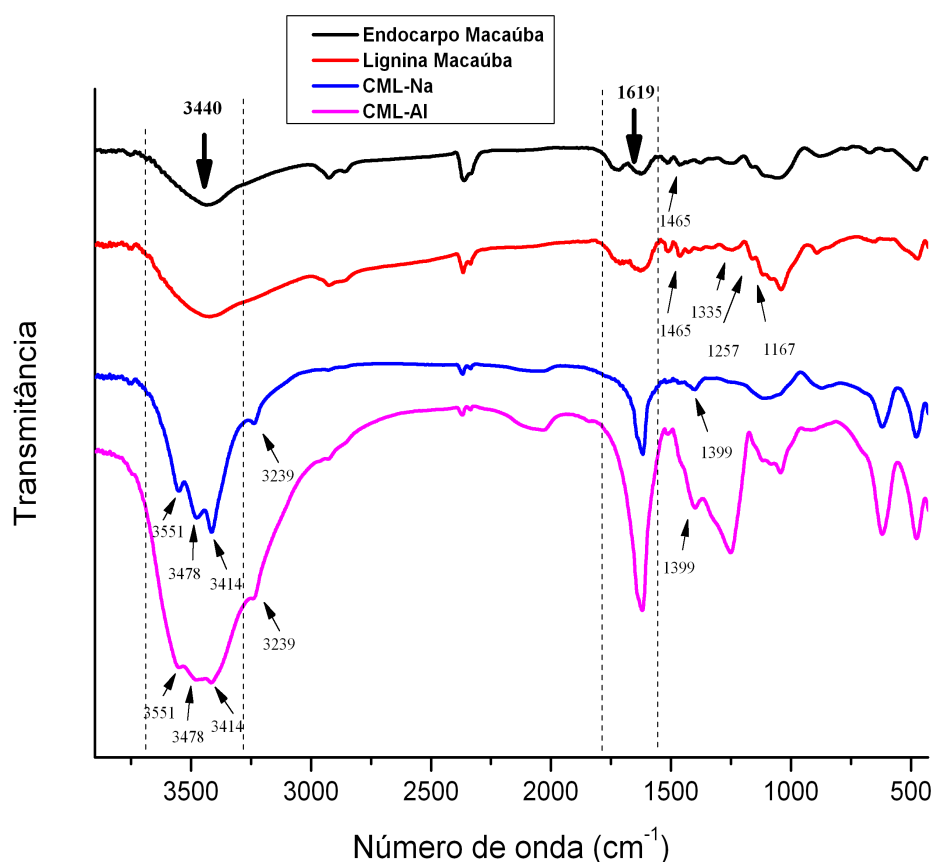
#### **1.4.3 Espectroscopia na região de infravermelho dos materiais**

Os compostos orgânicos utilizados nesse trabalho também foram caracterizados por IV para posterior comparação com seus respectivos complexos. Por esta técnica foi possível verificar as modificações na estrutura química dos materiais, uma vez que se notou diferenças nos espectros confirmando que houve a formação de um novo produto depois da reação de carboximetilação. Essa comprovação é certificada através dos seguintes eventos que ocorrem nos espectros de IV: deslocamento, desdobramento, desaparecimento ou diminuição da intensidade de bandas e picos, e o surgimento ou aumento na intensidade dos mesmos.

Na Figura 14 são apresentados os espectrogramas do endocarpo (material de partida) da Macaúba, da lignina extraída e dos derivados sintetizados CML-Na e CML-Al.



**Figura 14 - Espectro na região do infravermelho do endocarpo Macaúba, lignina extraída, CML-Na e CML-AI**



Fonte: a autora.

Os espectros do endocarpo da Macaúba e da lignina extraída, são muito semelhantes, tal fato está relacionado ao procedimento de extração da lignina, conforme verificado na Tabela 3. A análise elementar de teor de lignina, foi possível verificar que a lignina não estava totalmente pura e que portanto o material extraído possivelmente possui tanto hemicelulose quanto celulose.

Através de uma comparação entre a lignina extraída com as ligninas modificadas quimicamente, é possível verificar alterações nos perfis dos espectros, como a redução na intensidade dos picos em 1335, 1257 e 1167 cm<sup>-1</sup> no espectro da CML-Na em relação ao da lignina, provavelmente devido à carboximetilação da lignina. Para verificar a efetividade desta reação observa-se o aumento na intensidade do pico a 1619 cm<sup>-1</sup>, que é característico da banda de carbonila, o que leva a concluir que durante a carboximetilação da lignina ocorre a introdução do grupo -CH<sub>2</sub>COONa, aumentando assim a quantidade de grupos carbonila na lignina, devido a eterificação ocorrida, sendo um forte indício que a reação de derivatização da lignina ocorreu, produzindo a CML-Na.

As bandas características do íon carboxilato ( $\text{-COO}^-$ ) aparecem na região de  $1399\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas provêm das deformações axiais assimétricas e simétricas de C-O, respectivamente. Podemos observar na Figura 14 que na CML-Na e CML-Al esta banda está bem mais nítida, o que era de se esperar já que na carboximetilação ocorre a formação de íons carboxilato.

Pode-se observar ainda que na banda referente ao estiramento de OH em torno de  $3440\text{ cm}^{-1}$ , há o desdobramento de três bandas com a reação de carboximetilação, comprovando que a reação de eterificação correu preferencialmente nas hidroxilas fenólicas, no entanto há um grande número de hidroxilas fenólicas que não foram substituídas, mantendo-se o perfil dessas bandas de OH presentes nas moléculas das ligninas modificadas, além disso um número grande de OH alifáticos devem estar presentes na estrutura da CML-Na e CML-Al.

Quando a CML-Na foi complexado com o  $\text{Al}^{3+}$ , a banda de estiramento OH em  $3440\text{ cm}^{-1}$  teve um significativo aumento na intensidade, para a CML-Al. Estes resultados indicam que o grupo carboximetil quando complexado com  $\text{Al}^{3+}$ , forma uma rede de ligações do tipo -OH ao redor do Al, aumentando portanto sua intensidade na banda OH, conforme pode ser verificado na reação de complexação em (Reação de formação do complexo Al).

As principais frequências no infravermelho para a lignina foram listadas na Tabela 4.

**Tabela 4 - Atribuições das frequências no infravermelho para as ligninas.**

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições das absorções
3427	Estiramento O-H em ligações de hidrogênio.
2938	Estiramento assimétrico C-H alifático.
2845	Estiramento simétrico C-H alifático.
1702	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos.
1604	C=C anel aromático.
1513	C=C anel aromático.
1461	Deformação assimétrica C-H alifáticas.
1425	C=C anel aromático.
1365	Deformação simétrica CH <sub>3</sub> .
1326	Deformação axial de C-O de unidades siringila e/ou guaiacila.
1265	Deformação anel guaiacila.
1214	Estiramento de C-O, C-C com estiramento de C-O sensível a substituição do anel aromático.
1168	Típico de lignina HGS (p-hidroxifenila, guaiacila, siringila).
1117	Deformação (no plano) de C-H (típico de anel siringílico)
1088	Deformação C-O de álcool secundário e éter alifático.
1035	Deformação C-H aromáticas no plano e deformação C-O de álcool primário.
834	Deformação C-H aromática fora do plano.

Fonte: (DA SILVA, 2014).

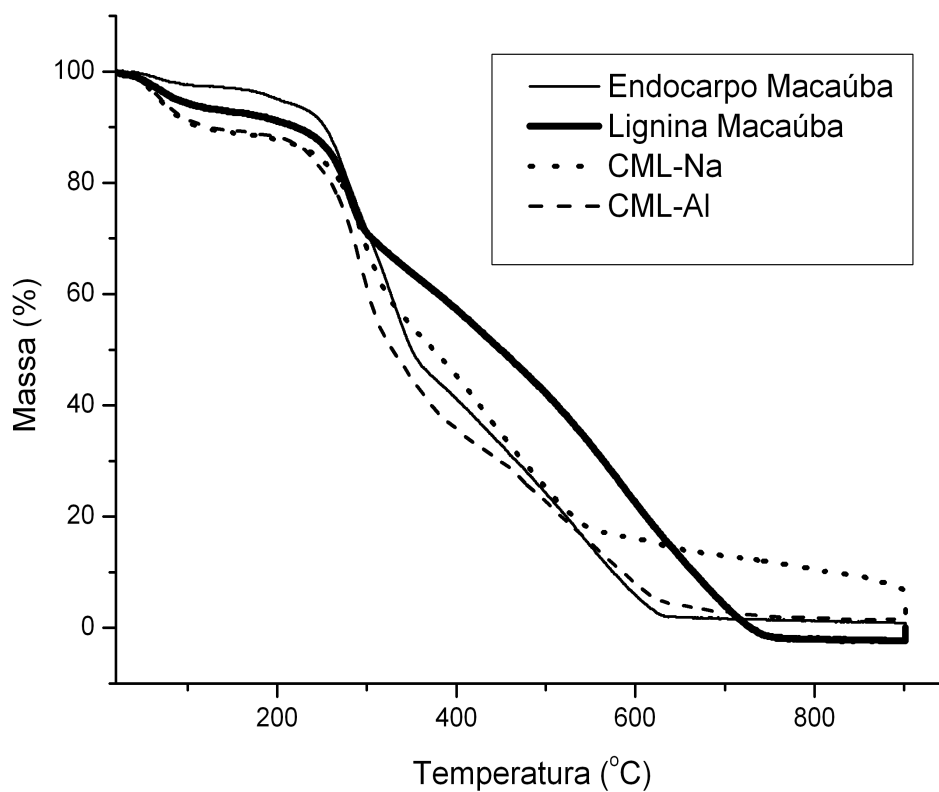
#### **1.4.4 Teor de Na<sup>+</sup> presentes na CML-Na e de Al<sup>3+</sup> na CML-Al**

O teor médio de Na<sup>+</sup> encontrado na CML-Na através da técnica de espectrometria de emissão de chama foi 6,6 % (m/m) e o teor médio de Al<sup>3+</sup> na CML-Al por ICP foi de 8,4 % (m/m). Esse resultado comprova a efetivação da reação de carboximetilação da lignina, tanto para a produção de CML-Na quanto para a CML-Al.

#### **1.4.5 Análise Termogravimétrica**

A Figura 15 mostra a sobreposição dos termogramas obtidos do endocarpo da Macaúba, da lignina extraída e dos complexos derivados da lignina: CML-Na e CML-Al, os quais fornecem o percentual de massa em função do aumento de temperatura.

**Figura 15 - Curva de TG do endocarpo da Macaúba, lignina, CML-Na e CML-Al.**



Fonte: a autora.

Através dos termogramas pode-se observar que o processo de decomposição térmica do endocarpo da Macaúba (material de partida) aparece bem semelhante ao da lignina extraída e seus derivados. Este comportamento está relacionado a possibilidade da lignina estar ligada tanto a hemicelulose quanto à celulose, pois o processo de extração da lignina foi escolhida para manter a estrutura da lignina mais intacta possível. A Tabela 5 mostra as temperatura  $T_{\text{Onset}}$ ,  $T_{\text{Máx}}$ , e a perda de massa (PM) dos materiais analisados.

**Tabela 5-Temperatura de início ( $T_{\text{Onset}}$ ), temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa ( $T_{\text{Max}}$ ), perda de massa (PM) das membranas de AC com plastificante e com adição de ligninas e seus derivados, obtidos a partir das curvas de TG e DTG.**

Amostras	Degradação térmica 2 ° evento			Degradação térmica 3 ° evento		
	$T_{\text{Onset}}$	$T_{\text{Max}}$	PM	$T_{\text{Onset}}$	$T_{\text{Max}}$	PM
	( ° C)	( ° C)	(%)	( ° C)	( ° C)	(%)
<b>Endocarpo Macaúba</b>	220	322	49	353	554	47
<b>Lignina Macaúba</b>	243	278	55	306	584	45
<b>CML-Na</b>	240	297	48	325	471	42
<b>CML-Al</b>	231	297	38	377	491	45

Fonte: a autora.

Segundo (XIAO; SUN; SUN, 2001) relataram a estabilidade térmica da hemicelulose, celulose e ligninas isoladas que foram determinadas por TG. Toda a hemicelulose foi substancialmente decomposta entre 200 e 300 °C. Entre as temperatura de 250 °C e 300 °C ocorre a decomposição da celulose. O processo de decomposição da lignina ocorreu em uma larga faixa de temperatura, entre 250 e 600 °C, embora para temperaturas abaixo de 400 °C somente 40% tinha sido decomposta. Este resultado indica que a estabilidade térmica dos polímeros aumenta na seguinte ordem: hemicelulose, celulose e lignina (XIAO; SUN; SUN, 2001).

A degradação da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura, mas onde ocorre maior degradação é entre 200 – 700 °C que pode ser explicada pelo fato de que a lignina apresenta uma estrutura complexa constituída por grupos hidroxilas, fenólicos, benzílicos e carbonila , que são conectados por ligações diretas entre estes grupos. Durante as reações, dentro da macromolécula da lignina várias ligações são quebradas, e a degradação da lignina ocorre com base na energia de ligação entre os átomos da macromolécula.(JAKAB; FAIX; TILL, 1997 (GRANDMAISON J.; KALIAGUINE, S.; CHANTAL, P.D., 1987).

A degradação na região abaixo de 400 °C é devido, principalmente, à cisão de ligação éter metil-aril que libera água e formaldeído. Em temperaturas mais elevadas (> 400 °C) reações de decomposição e reações de condensação dos anéis aromáticos são possíveis durante o processo de degradação da lignina. A decomposição do anel aromático ocorre acima de 400 °C. Além disso, o aquecimento contínuo acima de 400 °C leva a saturação dos anéis aromáticos, da quebra das ligações C-C presentes na lignina, assim como ocorre a liberação de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CO. O craqueamennto dos grupos metoxilas (-O-CH<sub>3</sub>) libera metano em torno 400-600 °C . A lignina libera CO<sub>2</sub> por volta de 340 °C e 700 °C, e CO acima de 600 °C, devido à quebra de ligações C-O-

C e C=O (MOHANTY; MISRA; SAHOO, 2011).

Observa-se que a lignina não modificada é mais estável termicamente em comparação com as amostras quimicamente modificadas. A incorporação de metais na lignina levou a um aumento visível de degradação no material como mostrado nas curvas de TGA. Este comportamento típico pode estar relacionado ao efeito catalisador dos íons metálicos na estrutura da lignina (DA SILVA et al., 2011).

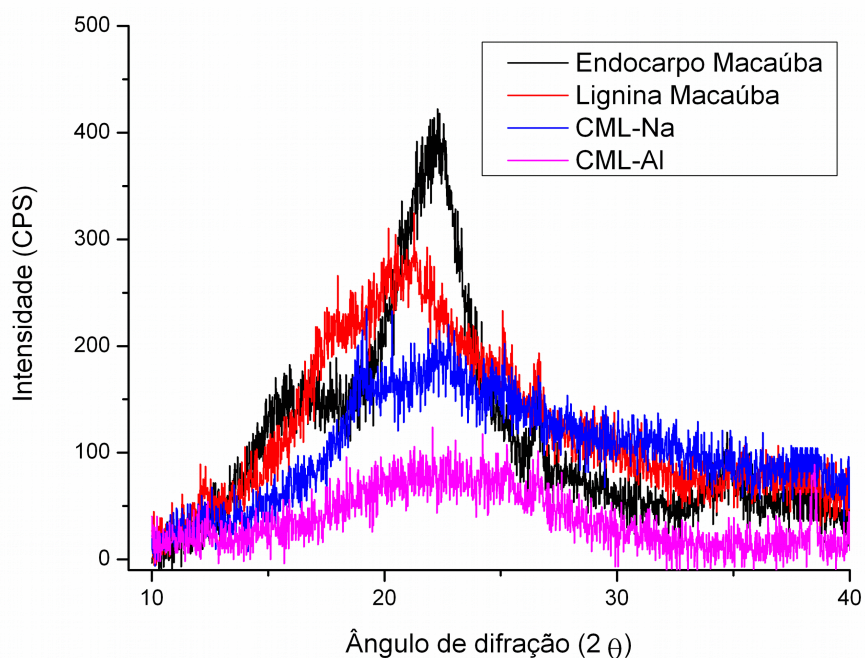
Observa-se na Tabela 5, que a lignina extraída possui maior estabilidade térmica, seguida da CML-Na e por fim a CML-Al, com temperaturas de decomposições máximas em 512, 440 e 491 °C, respectivamente, seguidas das suas perdas de massa de 60, 65 e 75 % respectivamente.

No último estágio de degradação as perdas totais massa da lignina da Macaúba, CML-Na e CML-Al quando aquecidas a 900 °C foram de 99,5; 90,0 e 95,0 %, respectivamente. Observa-se, que a CML-Na possuía uma certa quantidade a ser decomposto em temperaturas superiores a 900 °C, e isso reflete na quantidade de resíduo gerado depois da degradação a CML-Na apresentou maior quantidade de resíduo do que a CML-Al.

#### **1.4.6 Difração de raios-x**

Os difratogramas de raios-X são apresentados na Figura 16 e correspondem ao endocarpo Macaúba, lignina, CML-Na e CML-Al.

**Figura 16 - Difratomogramas do endocarpo Macaúba, lignina, CML-Na e CML-Al**



Fonte: a autora.

Difratogramas do endocarpo Macaúba, lignina, CML-Na e CML-Al mostram a presença de halo ou pico centrado a  $2\theta = 22^\circ$ , indicando a existência de regiões semi-cristalinas, no endocarpo da Macaúba. Para a lignina extraída o difratograma teve sua intensidade na região de semi-cristalina diminuída, este resultado era esperado, uma vez que, a estrutura da lignina é pouco ordenado, e é tida como a parte amorfa dos materiais lignocelulósicos.

Após a modificação química da lignina houve aumento progressiva da amorficidade dos materiais, pois com o próprio método de reação de carboxilmetilação do material, elimina-se as celulose e hemiceluloses remanescentes do processo de extração, o que resulta na obtenção de um material que sofreu modificação principalmente na lignina. A partir dessa reação, obtém-se a CML-Na cuja a amorficidade é maior tanto no material de partida quanto na lignina extraída, já quando se faz a troca do íon  $\text{Na}^+$ , pelo íon  $\text{Al}^{3+}$ , observa-se que o  $\text{Na}^+$  é monovalente, já o  $\text{Al}^{3+}$  é trivalente, assim são necessários três contra-íons de lignina pra neutralizar a carga do Al, portanto forma-se um complexo de lignina tridimensional livre de qualquer ordenamento no empacotamento das cadeias, justificando portanto a alta amorficidade para CML-Al.

Observa-se uma mudança no perfil dos difratogramas das amostras derivadas em relação ao

endocarpo da Macaúba (material de partida). Uma análise qualitativa permite concluir que houve uma diminuição da organização supramolecular das amostras derivadas do endocarpo da Macaúba, devido à remoção da celulose (estrutura semi-cristalina) das amostras.



## 1.5 CONCLUSÕES

O endocarpo da macaúba é um resíduo com alta concentração de lignina, constituindo, portanto, em matéria prima para aproveitamento racional da lignina, mostrando o seu potencial como fonte alternativa de lignina para a produção de novos materiais.

A carboximetilação desta lignina leva à produção de duas macromoléculas de composição 6,6% no teor de sódio e 8,4% no teor de alumínio, cuja estabilidade térmica (determinada pelas curvas de DTG) tem uma ligeira queda no primeiro evento de degradação (Tonset 2º evento) e um acréscimo mais acentuado no segundo evento de degradação (Tonset do 3º evento) comparado com a lignina sem modificação.

A cristalinidade determinada por DRX é alta no endocarpo da macaúba, pela presença da celulose, decresce para a lignina extraída, e ainda mais quando das modificações químicas da mesma.

Estes novos materiais foram preparados para serem incorporados em blendas, que serão discutidos no Capítulo 3, e então, avaliá-los quanto as caracterizações físico-químicas.

## **CAPÍTULO 2 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSE USANDO O GLICEROL COMO PLASTIFICANTE EM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.**

## 2.1 INTRODUÇÃO

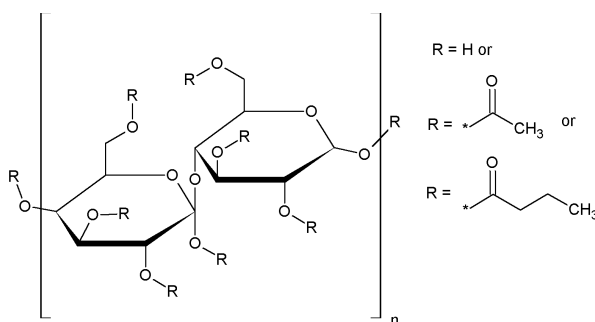
### 2.1.1 Acetato de celulose

Um dos ésteres orgânicos mais importantes é o acetato de celulose (AC), que é amplamente usado em aplicações industriais, tais como na produção de fibras, membranas e plásticos (ISHIGAKI et al., 2000). O AC é um derivado de celulose e suas principais propriedades são: alta dureza, resistência ao impacto, alto brilho, transparência, textura agradável e a ausência de eletricidade estática (EDGAR et al., 2001; QUINTANA et al., 2013; DE MORAES et al., 2015).

O AC é preparado a partir de celulose, através do processo de acetilação bem conhecida: onde ocorre a substituição de grupos hidroxila da celulose por grupos acetila, a Figura 17 ilustra a fórmula química do AC. (BAO; LONG; VERGELATI, 2015).

A solubilidade do acetato de celulose depende, entre outras coisas, do grau de substituição (GS) que é definido pelo nível de acetilação do acetato de celulose. O tipo de substituinte e o número médio de grupos que substituem as hidroxilas nas unidades glicosídicas. O GS tem relação direta com as propriedades finais do derivado, como por exemplo, a solubilidade em água. O GS pode variar de um grupo hidroxila substituído, monossustituído até a forma totalmente substituída, trissustituído. O GS varia de 0 para a celulose, até 3 para um derivado trissustituído. Os acetilados com GS igual a 3 são solúveis em diclorometano e outros solventes clorados, GS de 2-2,5 são solúveis em acetona, dioxano, tetrahydrofurano (THF) e acetato de metila. Acetato de celulose com GS igual a 1 pode ser solúvel em água (FISCHER et al., 2008).

**Figura 17 - Estruturas químicas do Acetato de celulose**



Fonte: a autora.

### 2.1.2 Membranas

As membranas podem ser classificadas como simétricas ou assimétricas, dependendo da existência ou não de uma estrutura homogênea em toda a espessura da membrana (HABERT; PIACSEK; NOBREGA, 2006). As membranas assimétricas apresentam uma película, que é responsável pela separação, e uma subestrutura porosa, que normalmente funciona como suporte mecânico. Estas membranas são frequentemente produzidas por inversão de fase com a evaporação de solvente parcial e imersão em um banho de coagulação. Agentes inchantes, tais como sais e água, podem ser adicionados à solução polimérica e atuam como formadores de poros (KHULBE et al., 2001). As características destas membranas podem ser controladas pela metodologia de preparação e definir a sua aplicação, entre as quais são de osmose reversa (dessalinização de água), a hemodiálise e a separação de misturas orgânicas (DELAYNE et al., 2006; MEIRELES et al., 2010).

Membranas simétricas podem ser porosas, com poros de tamanho e de forma uniforme em toda a sua espessura, ou densas, sem poros (HABERT; PIACSEK; NOBREGA, 2006; RODRIGUES FILHO et al., 2011).

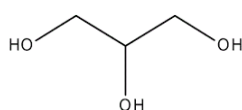
### 2.1.3 Glicerol

Com o intuito de melhorar a barreira contra agentes externos e as propriedades mecânicas das membranas de acetato de celulose, assim como de outros biopolímeros, usados como películas de embalagens, é feita, além de outras coisas, a adição de plastificantes como o glicerol, que atuam no aumento da flexibilidade do produto final (SRINIVASA; RAMESH; THARANATHAN, 2007; LAVORGNA et al., 2010).

Glicerol, ou 1,2,3-propanotriol é um poliálcool ou poliol bastante solúvel em água, líquido em condições ambientes, sem cor e odor, viscoso, muito doce (de onde vem o nome, glykys, “doce”, em grego), com dezenas de aplicações (nas indústrias de papel, cosméticos, comida, tabaco e fármacos), além de ser matéria-prima nas indústrias de explosivos, de polímeros (como plastificante) e de biotecnologia. As três hidroxilas asseguram a formação das ligações de hidrogênio responsáveis pelo elevado ponto de ebulição (290 °C) e solubilidade infinita em água e etanol, fazendo do glicerol uma substância bastante higroscópica (CASTELLÓ; DWECK; ARANDA, 2009).

O glicerol é o plastificante mais utilizado devido à sua eficiência positiva na plastificação e grande disponibilidade, (EPURE et al., 2011) a Figura 18 mostra a fórmula química do glicerol. As moléculas de glicerol contribuem na redução das interações intramoleculares do tipo ligação de hidrogênio ao longo das cadeias do polímero, devido a separação das cadeias, aumentando o espaçamento intermolecular (JANJARASSKUL; KROCHTA, 2010; MUSCAT et al., 2012), aumentando a mobilidade molecular, reduzindo a temperatura de transição vítrea e a cristalinidade (GUILBERT; CUQ; GONTARD, 2010) (MUSCAT et al., 2012).

**Figura 18 - Estrutura molecular do glicerol.**



A oferta crescente de glicerol no mercado tem sido a objeto de discussões, devido a grande produção de glicerol oriundas das indústrias de biodiesel que se torna um fator preocupante quanto a destinação deste produto. No Brasil, a quantidade de glicerol produzido é tão alta que alguns prefererem chamá-lo de " tsunami de glicerina ", uma alusão aos efeitos devastadores que poderiam causar na economia e ao meio ambiente (CASTELLÓ; DWECK; ARANDA, 2009).

## 2.1 OBJETIVOS

Produzir membranas de acetato de celulose comercial utilizando dois sistemas: um (1) acetona como solvente e outro (2) uma mistura 8:2 (v:v) de acetona/água, nas quais foram adicionadas glicerol nas formulações, nas concentrações de 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 % (m/m), para avaliar seu efeito como plastificante.

### 2.1.1 Objetivos específicos

Preparar e caracterizar as membranas por análise morfológica (MEV), cristalinidade (DRX), propriedades de barreiras (permeabilidade a vapor de água), afinidade à água (ângulo de contato) e térmico-mecânicas (TGA, DSC e DMTA), de acordo com o teor de glicerol adicionado nas

formulações as quais foram comparadas com as membranas não plastificadas.

## 2.3 MATERIAIS UTILIZADOS

Utilizou-se o acetato de celulose da marca Sigma-Aldrich de massa molar média 30.000 g mol<sup>-1</sup>, contendo 39,8 % de grupos acetila, glicerol e acetona, ambos da marca Vetec<sup>TM</sup> 99,5 %.

### 2.3.1 Metodologia de produção das membranas

#### 2.3.1.1 Membranas de AC dissolvido em acetona

O primeiro sistema de membranas (1) foi preparado uma solução contendo 10,0 % (m/v polímeros/solvente) de AC/acetona e glicerol em diferentes concentrações: 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 % (m/m).

Os sistemas foram submetidos a agitação mecânica por um período de 24 h, após esse período as membranas foram espalhadas com aplicador de filme ajustável tipo faca de alta precisão 0 a 10.000 microns, com ajuste de 1 em 1 micron, largura útil 15 cm conforme norma ASTM D823-53, fornecedor TKB Erichsen Comercial e Técnica Ltda. As membranas formadas permaneceram sob vácuo a temperatura ambiente durante 24 h para retirar resíduo de solvente e foram armazenadas em dessecador.

#### 2.3.1.2 Membranas de AC dissolvido em acetona/água

O segundo sistema (2) foi preparado uma solução de AC 10 % (m/v) dissolvido numa solução de acetona/água (8:2, v/v), e em diferentes concentrações de glicerol: 0,0; 2,5; 5,0; 10,0 , 15,0 e 20,0 % (m/m).

O procedimento foi realizado conforme descrito anteriormente em 2.3.1.1 Membranas de AC dissolvido em acetona.

## 2.3.2 Caracterização das membranas de acetato de celulose

### 2.3.2.1 Grau de substituição (GS)

O grau de substituição do material produzido foi determinado de acordo com o procedimento disponível em CERQUEIRA et al., 2010. Adicionou-se 5,0 mL de hidróxido de sódio ( $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 5,0 mL de etanol a 0,10 g de acetato de celulose, deixou-se a mistura em repouso. Após 24 horas adicionou-se 10,0 mL de ácido clorídrico ( $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ ) e deixou-se em repouso por mais 30 minutos, em seguida a solução foi titulada com hidróxido de sódio, utilizando-se o indicador fenolftaleína. A determinação do grau de substituição (GS) por via química baseia-se na determinação da porcentagem (% m/m) de grupos acetila (% GA) que foram substituídos na cadeia celulósica. O GA é calculado a partir da equação 9:

$$\%GA = \frac{(V_{bi} \mu_{bt} - V_a \mu_a) * M * 100}{m_{AC}} \quad (8)$$

Onde,

% GA : porcentagem de grupos acetila

$V_{bi}$  : volume de hidróxido de sódio adicionado

$V_{bt}$  : Volume de hidróxido de sódio obtido na titulação

$\mu_b$  : molaridade do hidróxido de sódio

$V_a$  : volume de ácido clorídrico adicionado

$\mu_a$  : molaridade do ácido clorídrico

M : massa molar dos grupos acetila

$m_{AC}$  : massa de acetato de celulose utilizada

A determinação do grau de substituição (GS) por via química baseia-se na determinação da porcentagem (% m/m) de grupos acetila (GA) que foram substituídos na cadeia celulósica. Ou seja, o GS é determinado a partir do valor da % GA pela Equação 10:

$$GS = \frac{162 \cdot (\%GA)}{(M \cdot 100 - 42 \cdot (\%GA))} \quad (9)$$

Onde,

GS: grau de substituição

% GA : porcentagem de grupos acetila

M : massa molar dos grupos acetila

### **2.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises morfológicas por MEV foram realizadas em microscópio LEO modelo 940A, marca ZEISS. As amostras foram fixadas em um porta-amostras e revestidos com uma fina camada de ouro, e em seguida observadas com uma tensão de aceleração de 10 Kv.

### **2.3.2.3 Difração de raios-X**

Os difratogramas de raios-X para as membranas foram obtidos no Difrátômetro XRD-6000 Shimadzu, operando a uma potência de 40 Kv com 30 mA de corrente, empregando-se radiação de  $CuK \alpha$  (1,5418 Å), com  $2\theta$  variando de 5° a 37°, com velocidade de varredura de 1° min<sup>-1</sup> e resolução de 0,02 °.

### **2.3.2.4 Permeabilidade ao vapor de água**

O ensaio de permeabilidade ao vapor de água foi realizado utilizando-se a técnica do copo de Payne (ASTM D1653-08). O copo de Payne, consiste em um conjunto formado por um copo de alumínio com boca rosqueada, com variações de diâmetro interno de modo a formar uma base para a fixação do filme, anéis de vedação de borracha e alumínio e uma tampa rosqueada vazada no centro, cuja área de permeação foi 7,373 cm<sup>2</sup>.

As membranas foram cortadas em forma de discos, com diâmetro igual ao interno do copo de Payne, previamente foi calculada a espessura com média das medidas em cinco regiões diferentes de cada filme, utilizando o micrômetro digital Mitutoyo (0-25 mm). Este sistema é colocado em um dessecador, na presença de um agente secante P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Na qual se pode avaliar a capacidade de cada uma das membranas de permear água através da perda de água.



Triplicatas foram realizadas para cada membrana e colocadas em um ambiente de temperatura controlada e acompanhou-se o sistema com registros das massas em intervalos de 60 minutos nas primeiras 10 horas, seguidas de medidas feitas a cada 24 h durante 8 dias.

#### **2.3.2.5 Análise do ângulo de contato**

As amostras de 40 mm de comprimento e 10 mm de largura foram fixadas em uma lâmina de vidro por meio de fita adesiva. No método, uma gota de água destilada de 50  $\mu\text{L}$ , com o auxílio de uma seringa, é colocada sobre o filme em três pontos diferentes, a imagem foi captada por uma câmera digital de alto foco e é analisada pelo software Surftens que ajusta o perfil da gota e determina o ângulo de contato. Os ângulos foram medidos 20 s após a gota entrar em contato com a membrana.

#### **2.3.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Os experimentos foram realizados em um equipamento modelo Q-20, TA Instruments. Aproximadamente 7 mg de amostra foi aquecida em cadinhos de alumínio, da temperatura de 20 °C a 250 °C. A taxa de aquecimento foi de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio a 50  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ . Realizou-se um segundo aquecimento das amostras 50 °C a 250 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ , para detectar a  $T_g$  (temperatura de transição vítrea).

#### **2.3.2.7 Análise Termogravimétrica**

As análises foram feitas em um equipamento modelo TGA-50 da Shimadzu. Cerca de 7 mg da amostra foi aquecida, em cadinhos de alumínio, até 600 °C na velocidade de aquecimento de 10 °C. $\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ .

#### **2.3.2.8 Análise térmodinâmico-mecânica (DMTA)**

O comportamento dinâmico-mecânico das membranas foram estudadas utilizando o DMTA thermal analyzer, modelo Q800 (TA Instruments). Os experimentos foram realizados em modo de tensão. As dimensões do corpo de prova foram de 16,0 mm x 5,0 mm, com espessuras de 200  $\mu\text{m}$ . As condições experimentais foram: amplitude de oscilação de 8,0  $\mu\text{m}$ , 1 Hz de frequência, aquecimento de -140 °C até 200 °C, em uma taxa de aquecimento de 3,0 °C  $\text{min}^{-1}$ , força estática de 10 mN e ajuste automático de tensão em 125 %.

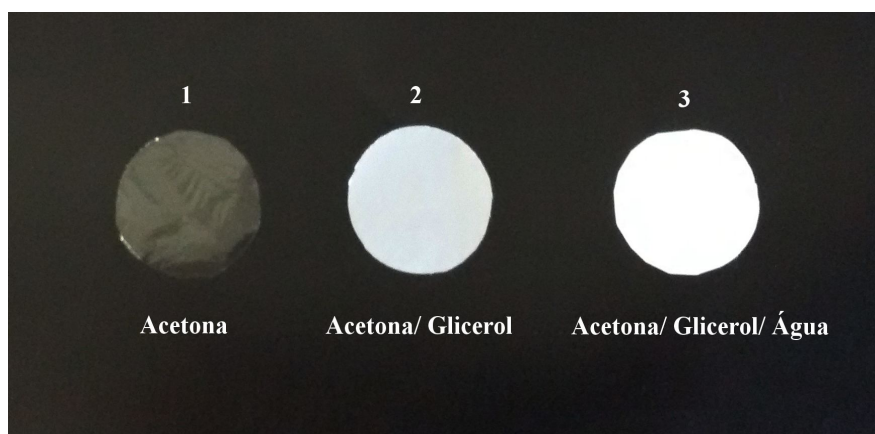
## 2.4 RESULTADOS

O grau de substituição do AC comercial utilizado neste trabalho foi de 2,2; este resultado indica que o AC possui aproximadamente dois grupos (-OH) substituídos por grupos acetila (-OCCH<sub>3</sub>), sendo solúvel em acetona.

Para o primeiro sistema proposto, AC dissolvido em acetona, houve formação de todas membranas para todas as concentrações de glicerol (0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 %), as quais se mostraram uniformes e resistentes a manipulação.

A Figura 19 ilustra três formulações distintas de membranas: em (1) observa-se uma membrana de AC puro dissolvido em acetona, seu aspecto visual transparente; em (2) uma membrana de AC dissolvido em acetona com 10,0 % de glicerol, apresentou-se translúcida, e em (3) membrana de AC dissolvido no sistema acetona/água com 10,0 % glicerol na formulação, a qual se apresentou totalmente opaca. Pode-se afirmar que a porosidade das membranas está relacionada na formação do aspecto visual das mesmas, ou seja, quanto maior a quantidade de poros maior será a opacidade das membranas.

**Figura 19 - Imagens das membranas de AC produzidas em três formulações distintas: (1) acetona; (2) acetona e glicerol e (3) acetona/glicerol/água.**



Fonte: a autora.

No segundo sistema, AC dissolvido em acetona/água, houve formação de membranas somente nas concentrações de (0,0; 2,5; 5,0; 10,0%), essas membranas se mostraram frágeis e quebradiças quando comparadas às formulações do primeiro sistema, já para as concentrações de

15,0 e 20,0 % (m/m) de glicerol, não permitiram a formação de membranas, pois foi visto uma separação de duas fases distintas, e assim, admite-se que não houve interação efetiva do plastificante com matriz na presença de água, conforme pode ser visto na Figura 20, portanto para os ensaios de caracterização serão apresentados somente para aquelas membranas que foram efetivamente formadas.

**Figura 20 - Exemplo de membrana que não foi formada.**

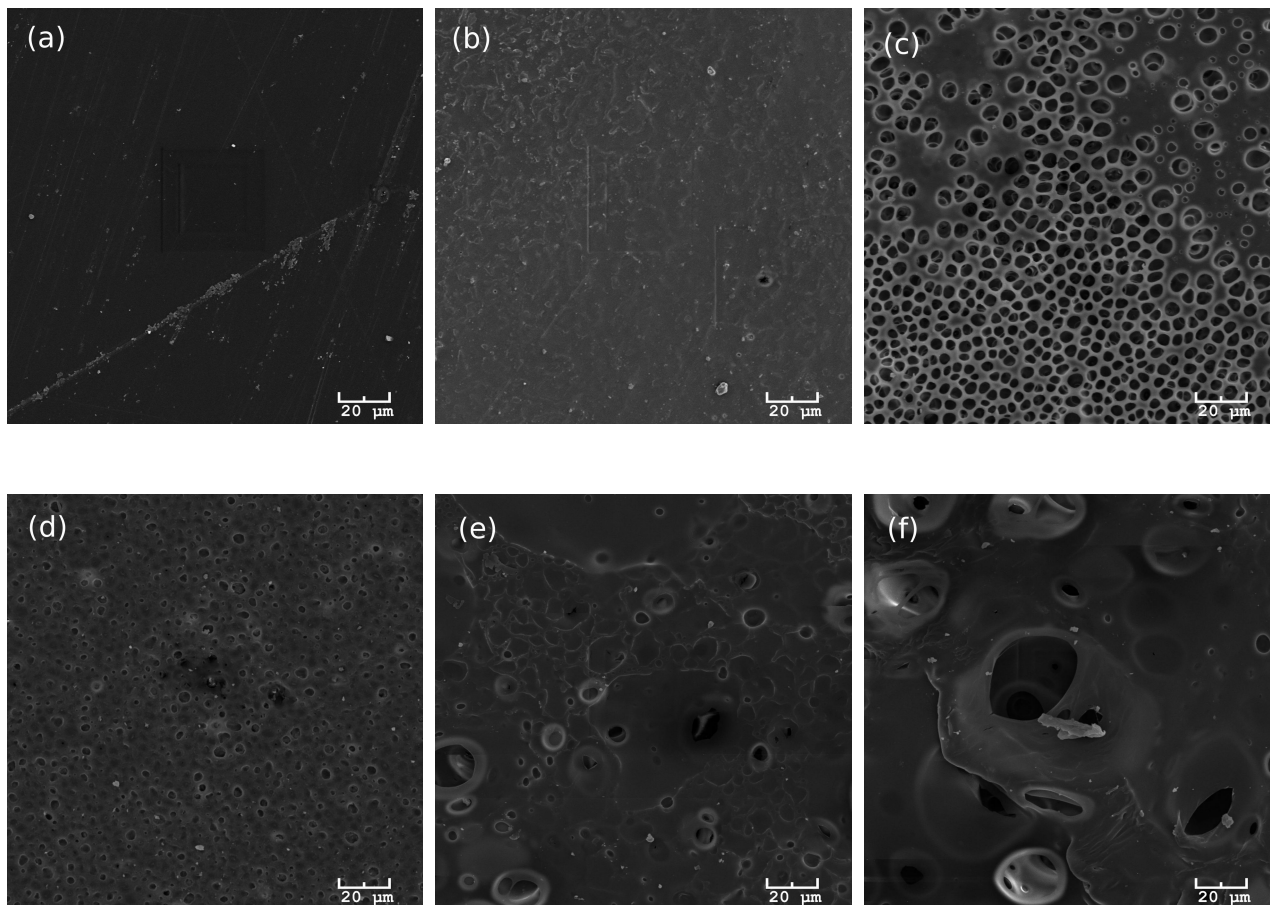


Fonte: a autora.

#### **2.4.1 MEV**

As micrografias das superfícies das membranas de AC com glicerol são apresentadas na Figura 21.

**Figura 21 - Imagens de MEV das superfícies de membranas de AC dissolvido em acetona: (a) AC puro, (b) 2,5 % glicerol, (c) 5,0 %, (d) 10,0 % glicerol, (e) 15,0 % glicerol e (f) 20,0 % glicerol. Ampliação de 500x.**



Fonte: a autora.

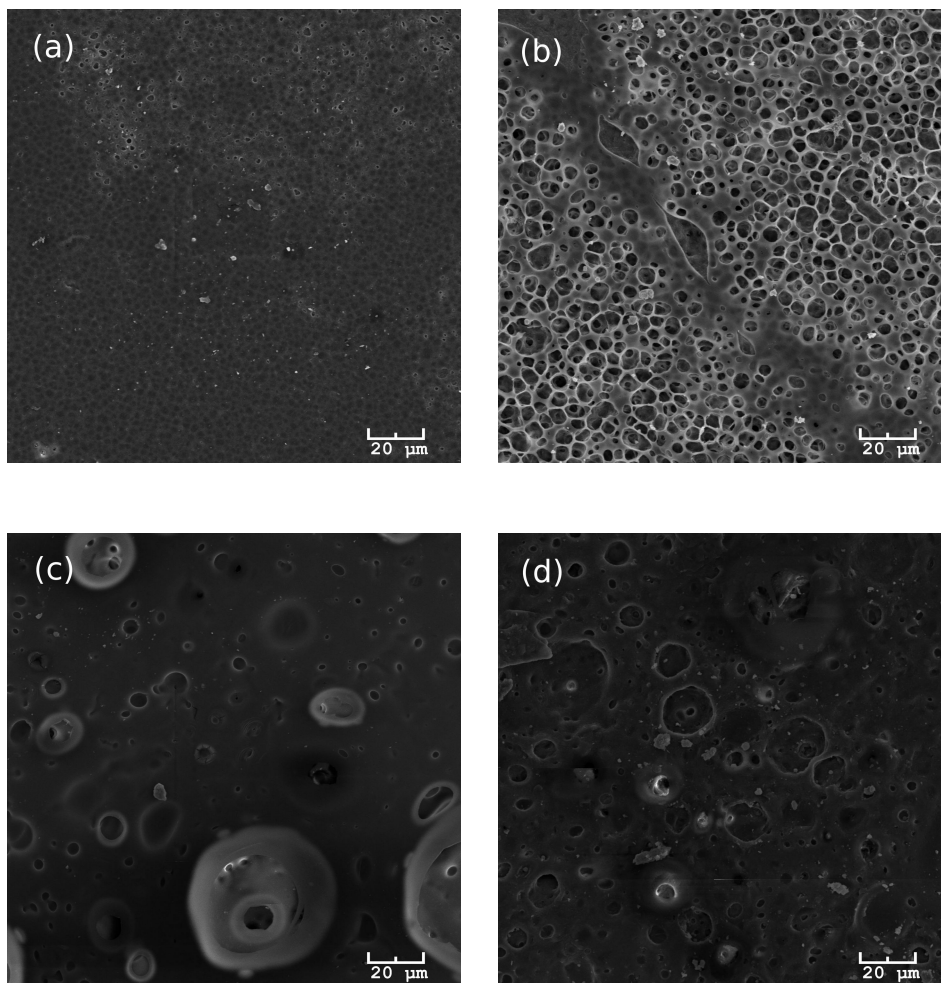
A micrografia de superfície para o filme não plastificado Figura 21(a) mostra uma membrana densa devido sua homogeneidade e ausência de poros, este comportamento se deve ao fato de que somente a acetona foi utilizada na solução formadora do filme e, durante o processo de evaporação, as moléculas poliméricas foram imobilizadas sem a influência da separação de fases. A membrana que contém 2,5 % glicerol Figura 21 (b) mostra a presença de plastificante dispersos no filme, sem a formação de poros.

A medida que a quantidade de glicerol foi aumentada para 5,0 % Figura 21(c) houve aparecimento de poros de pequeno tamanho bem distribuídos na membrana. A micrografia de superfície do filme de AC com glicerol 10,0 % Figura 21 (d) mostrou maior homogeneidade na distribuição dos poros. Depois da concentração de 10,0 % de glicerol, houve a distribuição irregular dos poros, sugerindo que houve a aglutinação do glicerol ao longo do filme, ou seja, formou-se bolsões de glicerol devido à diminuição da interação polímero-plastificante.

A formação de poros foi aparentemente acentuada pela presença de glicerol, tendo em vista que estes não foram observados em membranas de AC puro.

As micrografias das superfícies das membranas de AC dissolvidos em acetona/água são apresentadas na Figura 22.

**Figura 22 - Imagens de MEV das superfícies de membranas de AC dissolvido em acetona/água: (a) AC puro, (b) 2,5 % glicerol, (c) 5,0 %, (d) 10,0 % glicerol. Ampliação de 500x.**



Fonte: a autora.

A micrografia de superfície para a membrana não plastificada Figura 22 (a) mostra a heterogeneidade do filme quanto a presença de alguns poros dispersos na membrana, devido à presença de água na composição. A membrana que contém 2,5 % de glicerol Figura 22(b) mostra a presença de plastificante dispersos no filme. A formação de poros foi aparentemente acentuada pela

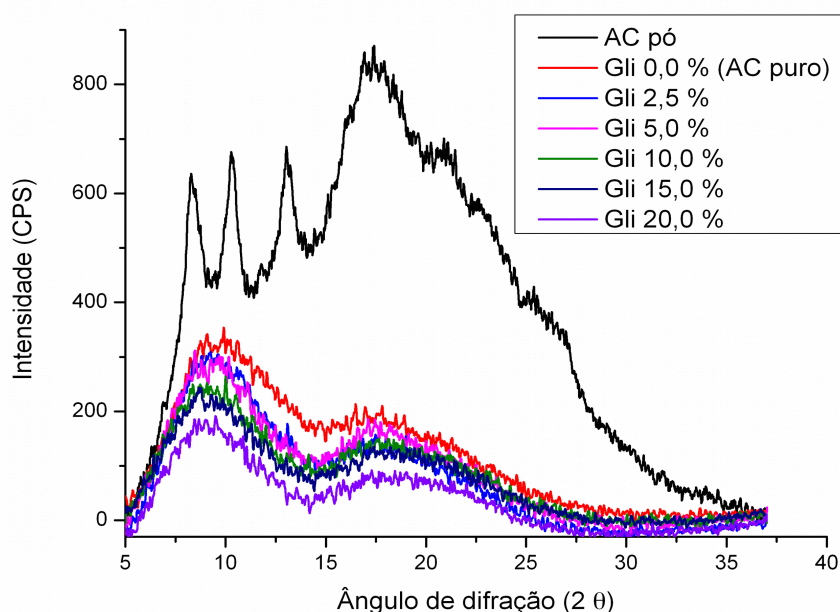
presença de glicerol, tendo em vista que os poros nas membranas de AC puro foram causados pela presença de água na membrana. A micrografia de superfície das outras concentrações de glicerol de 5,0 e 10,0 % Figura 22 (c) e (d) mostraram maior heterogeneidade na distribuição dos poros, sugerindo que houve a aglutinação do glicerol ao longo do filme, formando ilhotas de glicerol devido à diminuição da interação polímero-plastificante-água.

Quando se adiciona água na composição da membrana, pode-se observar que a membrana tornou mais frágil e quebradiça, e esse comportamento pode estar associado a baixa afinidade do AC com a água, em virtude do AC não apresentar solubilidade em água, assim a combinação da água com o glicerol enfraquece as interações com a matriz polimérica de AC. Esse comportamento parece razoável se considerarmos que a partir do teor de 2,5 % de glicerol na membrana houve a formação de poros com tamanho e distribuição irregulares. Essa fragilidade também pode estar associada a metodologia de preparação das membranas, uma vez que a presença da água no sistema diminui a pressão de vapor da acetona, causando o aprisionamento de água nos interstícios da membrana de AC e portanto enfraquece as interações intermoleculares da matriz e plastificante, aqui pode-se inferir que há uma preferência por formação de ligações de hidrogênio entre o glicerol e água, o efeito combinado destes diminui as interações intramoleculares e intermoleculares com a matriz polimérica

#### **2.4.2 Difração de Raios-X**

As principais características que diferem cada forma polimórfica (região cristalina e não cristalina) do acetato de celulose, conforme pode ser observado nos difratogramas de raios-X do AC na forma de pó e de membranas de AC dissolvido em acetona, com e sem adição de plastificante como pode ser observado na Figura 23. Observa-se que o perfil do difratograma do AC em pó é alterado após sua dissolução em acetona e em seguida sua reprecipitação para a formação das membranas, no entanto após formação das membranas, o perfil dos difratogramas são os mesmos, é observado apenas uma alteração da intensidade (CPS) com o aumento da concentração de glicerol no meio. Esta diminuição da intensidade no perfil do difratograma é esperado uma vez que o glicerol atua como plastificante, ou seja, atua distanciando as cadeias da matriz polimérica..

**Figura 23 - Difrátogramas de raios-X do AC na forma de pó e de membranas de AC dissolvido em acetona, com e sem adição de plastificante.**



Fonte: a autora

Acetato de celulose (AC) na forma de pó apresenta uma estrutura padrão cristalino com forte reflexão localizado  $2\theta$ : 8,5°, 10,5°, 13,5°, 17,5° e 23,5° (RAMESH; SHANTI; MORRIS, 2013). Os difratogramas das membranas de AC com glicerol como plastificante apresentam difração padrão centrado em 8,5° e 17,5°, conforme a Figura 23. Estes padrões de difração de ambos os materiais correspondem à estrutura de materiais acetilados (KONO et al., 1999) (SHAIKH et al., 2009). O valor máximo de 8,5° pode ser atribuída à desordem de celulose quando é acetilada. A

Ao comparar o difratograma do AC em pó com a membrana de AC puro na Figura 23, pode-se observar que houve reestruturação da moléculas, ou seja, ao dissolver o AC em acetona e depois reprecipitá-lo, as moléculas se rearranjaram e com isso ocorreu a mudança no perfil do difratograma. A intensidade dos picos de difração da membrana de AC foi reduzida com o aumento na concentração de glicerol que diminuiu a agregação das cadeias poliméricas e modifica o empacotamento das mesmas.

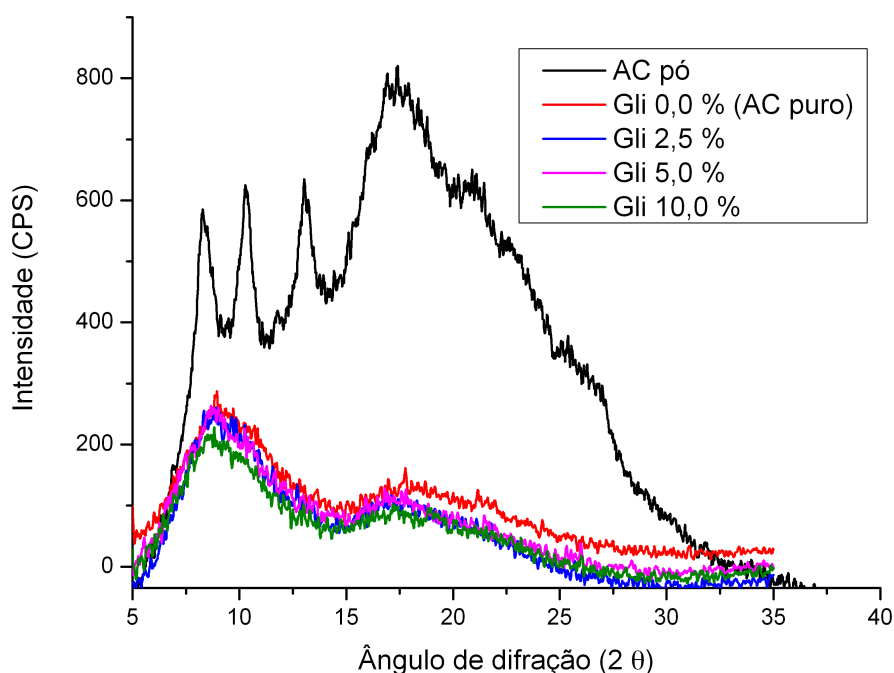
Pode-se afirmar que a presença do plastificante causa uma ruptura das interações intramoleculares e intermoleculares da cadeia polimérica afim de se formar novas interações intermoleculares entre o polímero e o glicerol, ou seja, a presença glicerol desestrutura a cadeia de AC, enfraquecendo as ligações entre o oxigênio (-O) e acetato (Ac) em átomos (-OAc) do grupo



funcional, aumentando assim a acessibilidade dos átomos de oxigênio, permitindo portanto a formação de interações intermoleculares com átomos de hidrogênio oriundos das moléculas do glicerol, que estruturalmente possui alta densidade de grupos hidroxila.

A Figura 24 ilustra os difratogramas de raios-X do AC na forma de pó e de membranas de AC dissolvido em acetona/água, com e sem adição de plastificante.

**Figura 24 - Difratogramas de raios-X do AC na forma de pó e de membranas de AC dissolvido em acetona, com e sem adição de plastificante.**



Fonte: a autora.

Pode-se observar o deslocamento da curva para valores mais baixos de  $2\theta$  quando a água foi adicionada à solução de AC, devido a associação da água mais o plastificante adicionados ao meio.

Pode-se observar uma diminuição do perfil do difratograma com a presença da água e do glicerol nas membranas. O processo de espalhamento do filme na presença de água 10,0 % (v/v), diminui ainda mais a ordem da matriz polimérica da membrana, produzindo uma película mais amorfa, verificado pela diminuição da intensidade das curvas dos difratogramas quando

comparados com as membranas de AC solubilizado somente em acetona.

### **2.4.3 Permeabilidade a vapor de água ( $P_H$ ) e ângulo de contato**

Os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero e, este estudo apresenta a adição do glicerol nas membranas de AC. O glicerol interagiu com as cadeias poliméricas de AC, aumentando o espaço livre entre as cadeias, facilitando a mobilidade molecular o que permite a entrada de água na membrana, consequentemente há o aumento da hidrofiliicidade e permeabilidade ao vapor de água das membranas plastificadas, já que o glicerol, plastificante empregado em membranas de AC, tem caráter hidrofílico, resultados semelhantes foram relatados por (KOKOSZKA et al., 2010).

Assim como apresentados na análise morfológica e estrutural, a adição de glicerol nas membranas também provocou alterações nas propriedades de barreira, representados pelos valores de  $P_H$  que aumentaram sua magnitude, além disso observou-se uma diminuição nos valores de ângulo de contato, indicando que o plastificante contribuiu para o aumento da hidrofiliicidade das membranas como pode ser analisado na Tabela 6.

**Tabela 6 - Efeito do glicerol na permeabilidade a vapor de água ( $P_H$ ) e ângulo de contato nas membranas de AC.**

AC dissolvido em acetona	$P_H$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) ( $\pm$ D.V.)	Ângulo de contato ( $\theta$ ) ( $\pm$ D.V.)
AC puro	0,2290 ( $\pm$ 0,0004)	63,03 ( $\pm$ 1,36)
Gli 2,5%	3,4000 ( $\pm$ 0,0006)	62,05 ( $\pm$ 0,99 )
Gli 5,0 %	4,480 ( $\pm$ 0,001)	60,24 ( $\pm$ 1,09 )
Gli 10,0 %	5,3000 ( $\pm$ 0,0001)	57,16 ( $\pm$ 2,01 )
Gli 15,0 %	6,770 ( $\pm$ 0,001)	53,36 ( $\pm$ 1,38 )
Gli 20,0 %	7,300 ( $\pm$ 0,003)	51,15 ( $\pm$ 1,25 )
AC dissolvido em acetona/água (8:2)	$P_H$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) ( $\pm$ D.V.)	Ângulo de contato ( $\theta$ ) ( $\pm$ D.V.)
AC puro	0,590 ( $\pm$ 0,002)	51,94 ( $\pm$ 1,16 )
Gli 2,5%	6,680 ( $\pm$ 0,003)	49,94 ( $\pm$ 0,97)
Gli 5,0 %	7,110 ( $\pm$ 0,003)	47,04 ( $\pm$ 1,21)
Gli 10,0 %	7,390 ( $\pm$ 0,001)	43,06 ( $\pm$ 2,22)

Fonte: a autora.

De acordo com os dados da Tabela 6, para as membranas de AC dissolvido em acetona, observou-se que o aumento da permeabilidade de vapor de água ( $P_H$ ) é acompanhado pelo aumento gradativo da quantidade de plastificante nas membranas. Por exemplo, a  $P_H$  passou de  $2,29 \times 10^{-5}$  para  $7,30 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ , para as membranas de AC puro e 20,0 % glicerol, respectivamente. Resultados semelhantes foram encontrados por (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004; MALI et al., 2004; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008) também encontraram maiores valores de permeabilidade ao vapor de água com o aumento de glicerol em membranas de amido de mandioca e membranas de amido de arroz, indicando que este fenômeno pode estar associado à maior disponibilidade de grupos hidroxilas para ligação com a água, quando aumentada a concentração de plastificante nas membranas.

De maneira correlata ocorreu para as membranas de AC dissolvido em acetona/água, onde foi encontrada uma permeabilidade de  $5,90 \times 10^{-5}$  contra  $7,39 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ , quando a concentração de glicerol variou de 0,0 % para 10,0 %, respectivamente.

As altas permeabilidades ao vapor de água dessas membranas podem estar associadas às microestruturas das membranas, pois através da microscopia eletrônica de varredura, encontrou-se microestruturas porosas e irregulares, devido à presença de água na formulação da membrana, que

facilitam a passagem de água.

A água, quando misturada à acetona nesta quantidade produz um solvente com propriedades diferentes na dissolução do acetato aumentando a porosidade da membrana e modifica outras propriedades. Se pode considerar neste caso que a água atua como um segundo plastificante na composição da membrana. Isto pode ser verificado nas imagens de MEV das membranas de acetato puro nos dois diferentes solventes (imagens a, nas Figura 21 (a) e Figura 22 (a). E também nos dados de permeabilidade e ângulo de contato conforme pode ser observado na Tabela 6.

O efeito do glicerol na permeabilidade está associado à sua concentração na formulação, visto o glicerol entra nos espaços vazios da estrutura polimérica.(SCHLEMMER; SALES; RESCK, 2010). Aumentando-se a difusibilidade do glicerol no polímero, aumenta-se a permeabilidade a vapor de água, a explicação para este fenômeno, está na teoria de percolação proposta por (SIEGEL; LANGER, 1990). Baseando-se nesta teoria, a difusão de um agente ativo através de uma matriz polimérica pode ser dificultada devido a um mecanismo chamado “topologia randômica dos poros”(NOGUEIRA, 2012). Essa irregularidade na formação dos poros pode se visto nas micrograficas de MEV apresentados nas Figura 21 e Figura 22, quando a porosidade aumenta acima de um limite, chamado limite de percolação resulta no aumento da permeabilidade.

Uma das formas de se avaliar a hidrofiliicidade das membranas é através da determinação do ângulo de contato, que por sua vez, é uma medida da molhabilidade da superfície. Materiais hidrofóbicos repelem a água, fazendo com que seu contato com a superfície seja o menor possível, resultando em altos valores de ângulos de contato (NOGUEIRA, 2012).

Ainda, de acordo com os dados da Tabela 6, o valor encontrado para o ângulo de contato da membrana de AC dissolvido em acetona e sem glicerol foi de 63,03° e para a membrana que possui 20,0 % de glicerol, o ângulo de contato foi de 51,15°. Essa diferença encontrada no valor de ângulo de contato está associada ao caráter hidrofílico do glicerol, uma tendência foi observada: o valor do ângulo de contato diminui a medida a concentração de glicerol foi aumentada na formulação da membrana, devido à afinidade do glicerol com a gota de água usada para avaliar o teste.

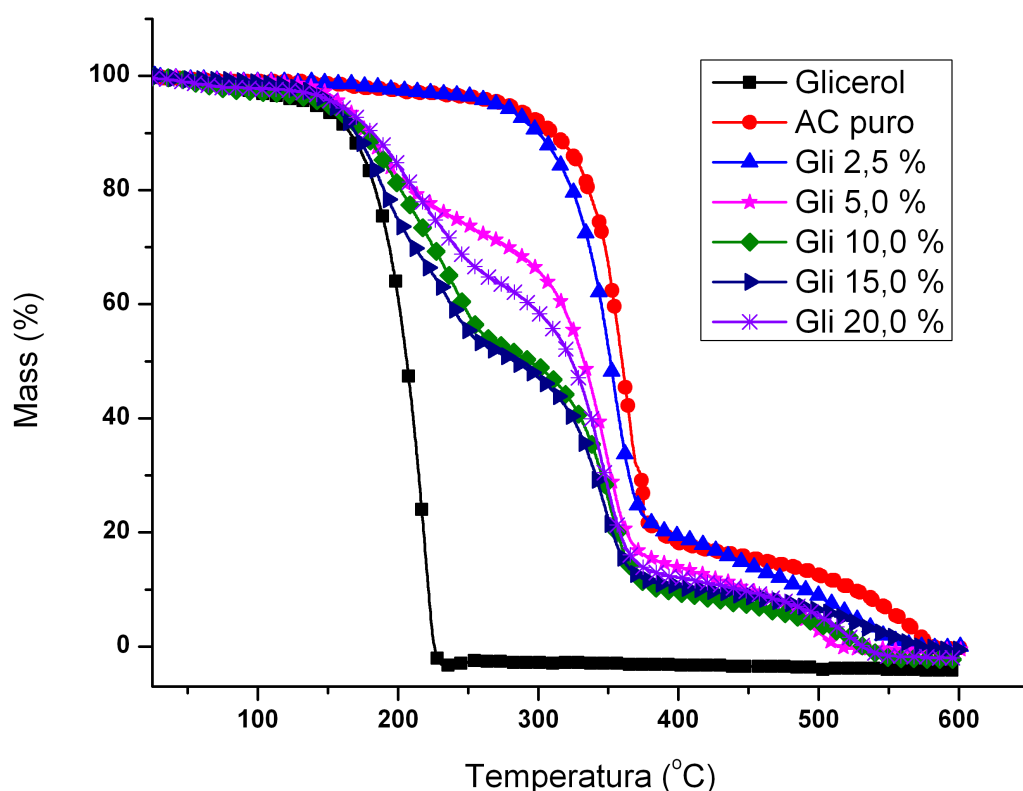
O valor do ângulo de contato diminui significativamente nas membranas que possui a água em sua composição, como se esperava, conforme pode visto na Tabela 6, o valor encontrado para o ângulo de contato da membrana de AC dissolvido em acetona/água e sem glicerol foi de 51,94°, pois a água combinado com o glicerol foram responsáveis por tornar a membrana ainda mais hidrofílica, chegando ao valor de 43,06 ° para a membrana que possui 10,0 % de glicerol em sua composição.

#### 2.4.4 Análises térmicas

As caracterizações térmicas foram realizadas a fim de avaliar como a adição de plastificante provoca alteração no comportamento térmico de decomposição das membranas de AC.

As curvas termogravimétricas do TGA são apresentadas na Figura 25. Os dados correspondentes são listados na Tabela 7. Os dados mostraram que a membrana de AC puro possui dois eventos térmicos, o primeiro de saída de água próximo a 100 °C e outro do início da decomposição do AC ocorre à temperatura de próximo a 350 °C.

**Figura 25 - Curvas termogravimétricas de TGA das membranas de AC dissolvido em acetona, com e sem adição plastificante.**



Fonte: a autora.

**Tabela 7 - Temperatura de início ( $T_{\text{Onset}}$ ), temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa ( $T_{\text{Max}}$ ), perda de massa (PM) das membranas de AC dissolvido em acetona, com e sem plastificante obtidos a partir das curvas de TG e DTG.**

Amostra	Degradação térmica do glicerol			Degradação térmica do AC			Degradação do resíduo carbônico		
	$T_{\text{Onset}}$	$T_{\text{Max}}$	PM	$T_{\text{Onset}}$	$T_{\text{Max}}$	PM	$T_{\text{Onset}}$	$T_{\text{Max}}$	PM
	( ° C)	( ° C)	(%)	( ° C)	( ° C)	(%)	( ° C)	( ° C)	(%)
<b>AC dissolvido em acetona</b>									
<b>Glicerol puro</b>	141	204	97,0	-	-	-	-	-	-
<b>AC puro</b>	-	-	-	264	352	84	496	567	13
<b>Gli 2,5%</b>	153	198	6	258	347	80	418	528	12
<b>Gli 5, 0 %</b>	148	185	28	184	342	60	440	489	10
<b>Gli 10,0 %</b>	147	225	41	310	340	48	472	524	8
<b>Gli 15,0 %</b>	142	187	45	309	342	44	464	546	8
<b>Gli 20,0 %</b>	145	207	33	306	340	54	473	514	10

Fonte: a autora.

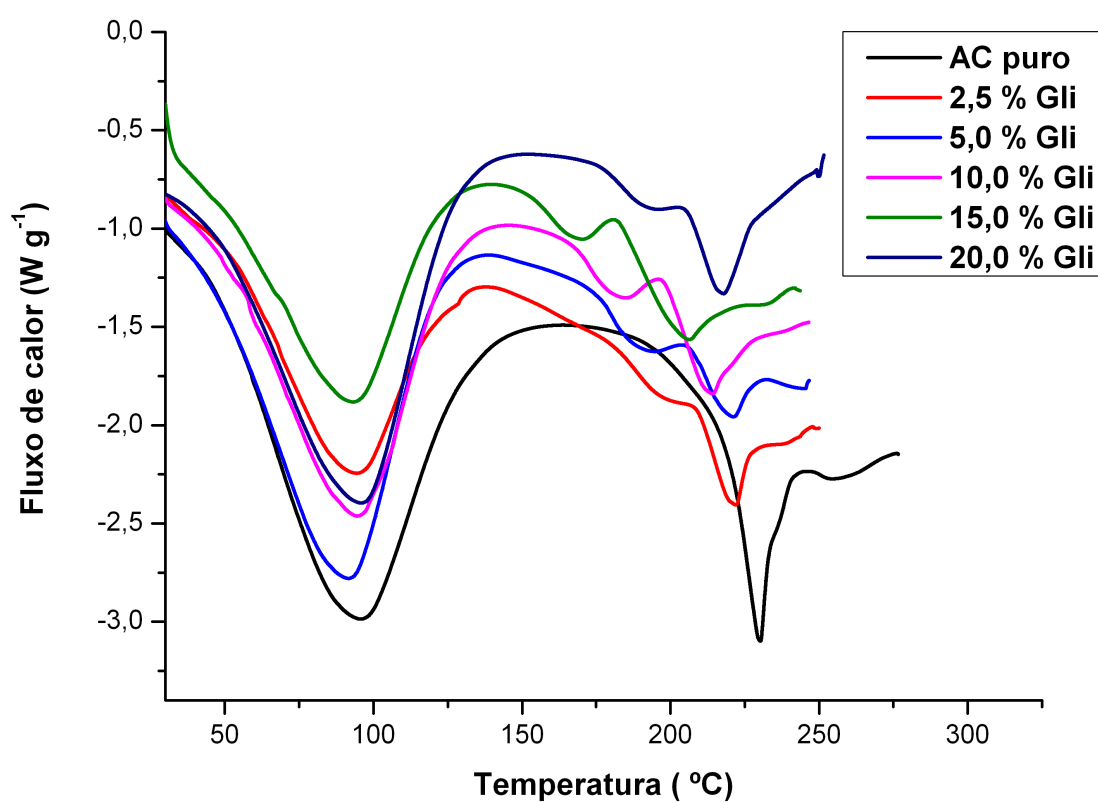
Para as membranas de AC que contem glicerol os perfis dos termogramas exibem essencialmente três estágios de temperaturas características que estão relacionados aos componentes puros. O primeiro caso está relacionado com a evaporação de água adsorvida ou compostos de baixo peso molecular, por exemplo grupos acetil. Isso ocorreu entre 30 e 130 ° C e houve até uma pequena perda de massa menor que 3,0 %. De acordo com (CYRAS et al., 2008), o segundo evento corresponde basicamente ao processo de degradação do glicerol. A temperatura de degradação térmica de todas as amostras que contem glicerol foram menores do que a membrana de AC puro. O último estágio corresponde à degradação do AC, os resultados mostraram que a presença do glicerol acelerou a perda de massa pois o início da decomposição ocorreu em temperaturas menores quando comparados a membrana de AC puro. Portanto a presença do glicerol reduziu a estabilidade térmica do polímero.

De acordo com o termograma também ilustrado na Figura 25, o glicerol puro apresentou apenas uma etapa de degradação, que teve início em 144,0°C e máxima degradação na temperatura de 210,°C, com perda de massa de 94,0 %. À medida que se aumenta o conteúdo de glicerol nas membranas, a curva termogravimétrica possui comportamento similar a curva de glicerol puro.

Na Figura 26 são apresentadas as curvas térmicas de DSC das membranas de AC dissolvidos em acetona. As curvas do primeiro aquecimento com temperaturas variando de 25 °C a 250 °C,

sendo que cada curva corresponde a uma concentração de plastificante. A Tabela 8 mostra os valores que do efeito do glicerol na entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) obtidas da primeira varredura, fornecida pelo programa que fornece as curvas de DSC e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) obtidas da segunda varredura, nas membranas de AC dissolvidas em acetona.

**Figura 26 - Curvas de DSC das membranas de AC dissolvido em acetona, com e sem adição plastificante.**



Fonte: a autora.

Tabela 8 - Efeito do glicerol na temperatura de transição vítrea  $\Delta H_f$  e ( $T_g$ ) nas membranas de AC dissolvidas em acetona.

AC dissolvido em acetona	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_g$ (°C)
AC puro	18,58	193,6
Gli 2,5%	17,04	182,2
Gli 5,0 %	15,61	172,9
Gli 10,0 %	15,46	169,7
Gli 15,0 %	14,58	166,1
Gli 20,0 %	12,03	164,2

Fonte: a autora.

Nessas condições todas as curvas mostraram um pico endotérmico de saída de água próximo a 100 °C e um pico endotérmico de fusão na temperatura de 225 °C para o AC puro, a qual se desloca para temperaturas mais baixas com a adição de plastificante. Analisando-se a curvas de DSC Figura 26, para cada membrana separadamente, verifica-se que ocorre uma diminuição no valor da temperatura de fusão ( $T_f$ ) com o aumento da concentração de plastificante, isso pode ser explicado em função do papel do plastificante no sistema polimérico, o qual diminuiu a  $T_g$ , por permitir maior mobilidade das cadeias através da diminuição das forças de interação intermolecular entre as cadeias poliméricas.

Como no primeiro aquecimento da maioria das membranas com plastificante não se obteve o valor de  $T_g$ , foi feito um segundo aquecimento, a fim de eliminar o histórico térmico das amostras e obter os valores de  $T_g$ , na qual é registrado a temperatura do movimento das cadeias poliméricas maiores e são apresentadas na Tabela 8. Pode-se observar que a  $T_g$  se desloca para temperaturas mais baixas em função do aumento da concentração de plastificante. Pelos resultados de  $\Delta H_f$  também da Tabela 8, foi verificado uma diminuição nos valores de entalpia de fusão, sendo esse um indicativo de que a adição do plastificante diminui a interação entre as cadeias, dificultando o processo de cristalização do material.

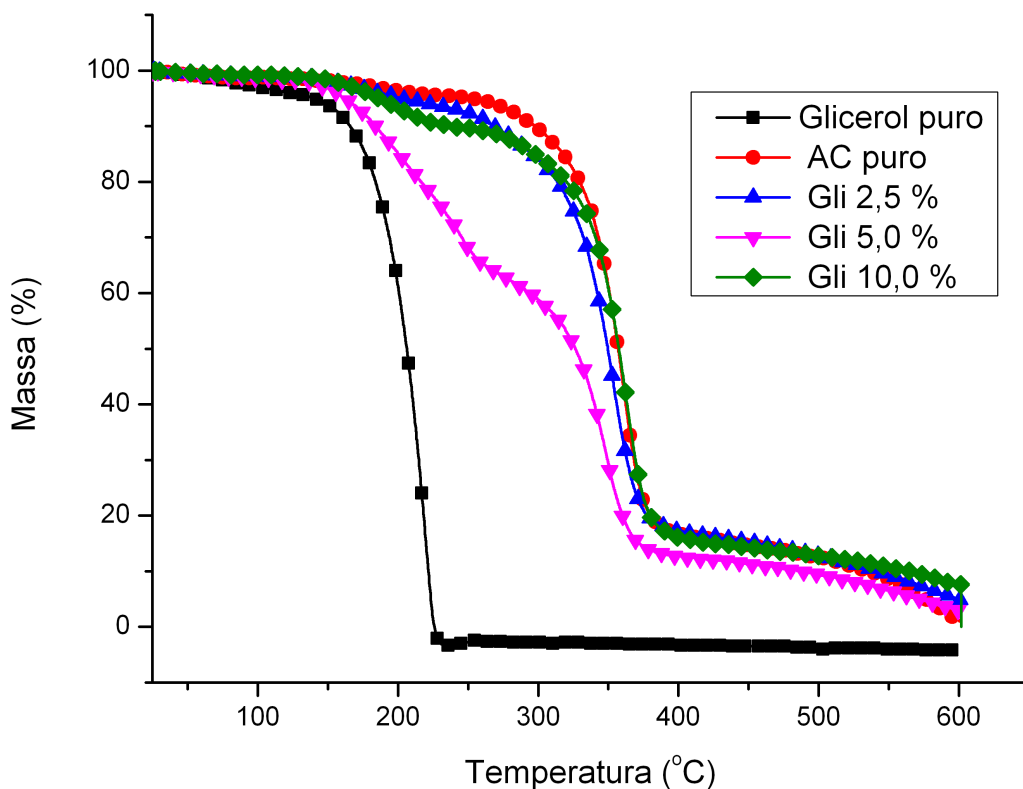
Na prática, em um mesmo material polimérico pode conter uma porção amorfa e uma porção cristalina, isso faz com que ele seja classificado não só quanto à sua  $T_g$  como também em termos  $T_f$ . Porém, na porção cristalina do material apenas haverá fusão, e na porção amorfa apenas haverá transição vítrea.

Para as membranas de AC dissolvido em acetona:água, os termogramas são apresentados na



Figura 27, os dados correspondentes são listados na Tabela 9.

**Figura 27 - Curvas termogravimétricas de TGA das membranas de AC dissolvido em acetona: água (8:2, v/v), com e sem adição plastificante.**



**Tabela 9 - Temperatura de início ( $T_{\text{Onset}}$ ), temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa ( $T_{\text{Max}}$ ), perda de massa (PM) das membranas de AC dissolvido em acetona:água, com e sem plastificante obtidos a partir das curvas de TG e DTG.**

Amostra	Degradação térmica do glicerol			Degradação térmica do AC		
	$T_{\text{Onset}}$	$T_{\text{Max}}$	PM	$T_{\text{Onset}}$	$T_{\text{Max}}$	PM
AC dissolvido em acetona:água	( ° C)	( ° C)	(%)	( ° C)	( ° C)	(%)
AC puro	-	-	-	303	354	80
Gli 2,5%	154	177	7	222	350	77
Gli 5, 0 %	153	211	35	280	344	53
Gli10,0 %	166	190	10	310	340	75

Fonte: a autora.

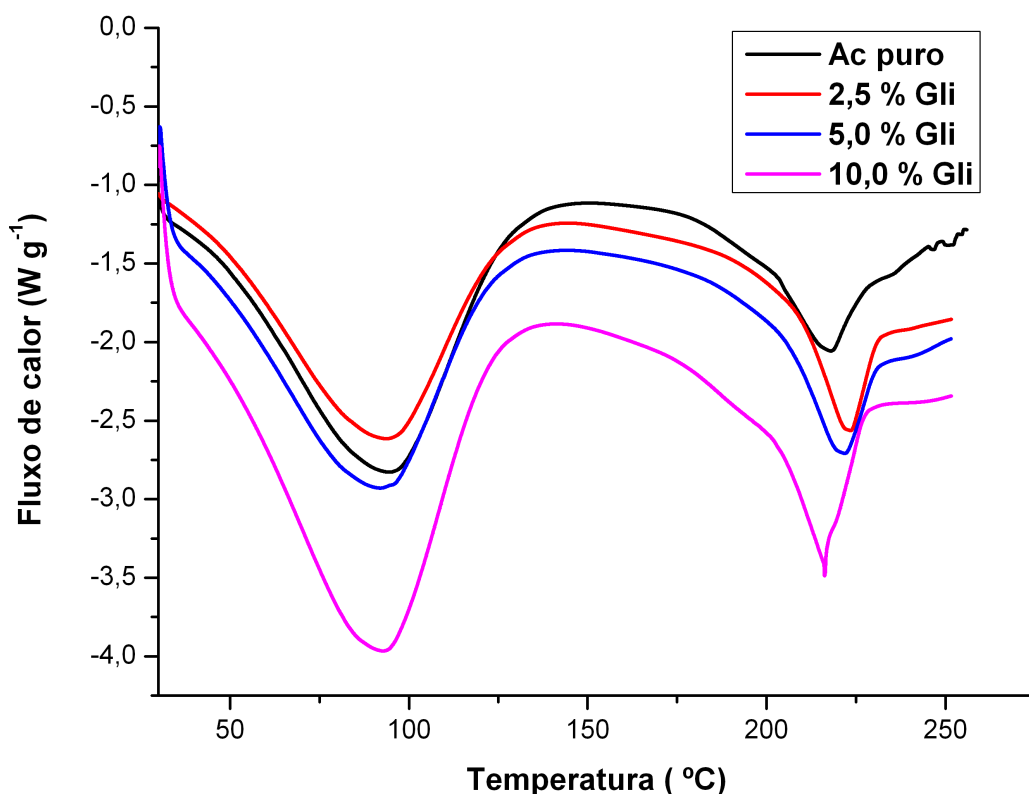
As membranas de AC puro e AC contendo 2,5 % de glicerol apresentaram perfis parecidos com dois estágios de degradação. O primeiro estágio corresponde à evaporação da água, que inicia

próximo a 100,0 °C e encerra próximo a 120,0 °C. Já as membranas preparadas com 5,0 e 10,0 % de glicerol apresentaram três estágios de temperaturas características que estão relacionados aos componentes puros. O primeiro estágio corresponde à perda de água do material, o segundo estágio corresponde à degradação do plastificante glicerol, por ser um composto de baixa massa molecular. O último estágio corresponde à degradação do AC.

Observa-se que a presença do plastificante reduziu a temperatura inicial de degradação. A diminuição da estabilidade térmica está associada ao efeito glicerol, o qual proporcionou um maior afastamento das cadeias poliméricas diminuindo suas interações intermoleculares.

Na Figura 28 são apresentadas as curvas de DSC das amostras de AC dissolvidos em acetona/água. E a Tabela 10 mostra efeito do glicerol na entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) obtidas da primeira varredura e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) obtidas da segunda varredura das membranas de AC dissolvidas em acetona e água (8:2, v/v). Assim como foi observado nas membranas de AC dissolvidos em acetona, observa-se perfis similares ao de AC dissolvidos em acetona/água, tanto para o DSC quanto para o TGA.

**Figura 28 - Curvas de TGA das membranas de AC dissolvido em acetona/água, com e sem adição plastificante.**



Fonte: a autora.

**Tabela 10 - Efeito do glicerol na entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) nas membranas de AC dissolvidas em acetona e água (8:2, v/v).**

AC dissolvido em acetona/água (8:2)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_g$ (°C)
AC puro	17,52	190,6
Gli 2,5%	17,31	189,6
Gli 5,0 %	16,78	188,4
Gli 10,0 %	17,61	188

Fonte: a autora.

Todas as curvas da Figura 28 mostraram um pico endotérmico de saída de água próximo a 100 °C e pico endotérmico de fusão na região de 217 °C e a temperatura de transição vítrea em torno de 193 °C. Nesse caso, a água presente no meio pode atuar como um segundo plastificante, que associado ao glicerol gerou membranas mais frágeis e quebradiças quando comparadas com as membranas de AC dissolvidas somente em acetona.

Como no primeiro aquecimento da maioria das membranas com plastificante não se obteve o valor de  $T_g$  devido a faixa de temperatura selecionada, foi feito um segundo aquecimento e os valores são apresentados na Tabela 10, em que mostra a  $\Delta H_f$  e  $T_g$  e não tiveram variações significativas de temperaturas com o aumento da concentração de plastificante, dessa forma pode-se afirmar que o glicerol na presença da água teve sua função de plastificante inibida, pois a água pode competir com o glicerol causando a inibição do efeito plastificante.

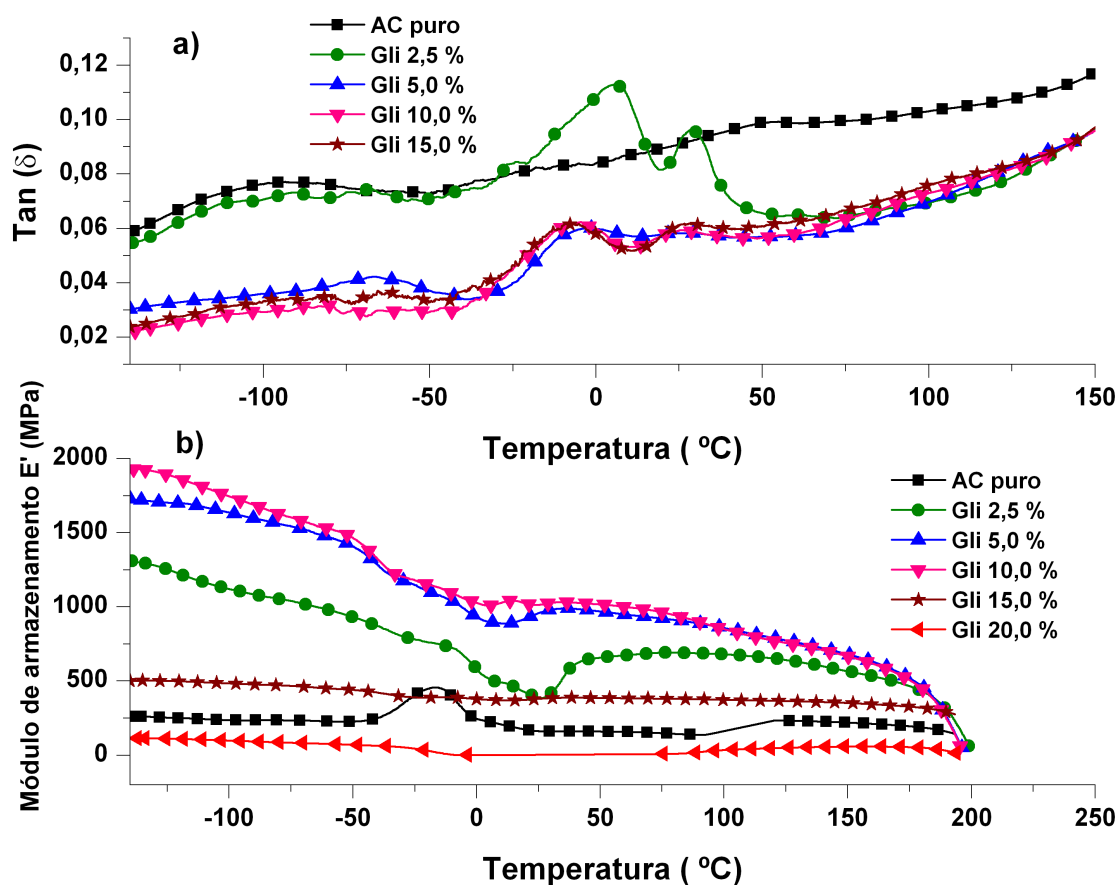
#### 2.4.5 DMTA

A análise termodinâmico-mecânica (DMTA) tem como principal objetivo relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir dos rearranjos moleculares (CASSU; FELISBERTI, 1999). Esta análise fornece informações a respeito do módulo de armazenamento ( $E'$ ), do módulo de dissipação viscosa ou perda ( $E''$ ) e do amortecimento mecânico ou atrito interno ( $\tan \delta = E''/E'$ ) de um material, quando sujeito a uma

solicitação mecânica. As propriedades dinâmico-mecânicas das blendas são determinadas pelas propriedades de seus componentes, pela morfologia do sistema e pela natureza da interação entre os dois componentes.

A Figura 29(a) apresenta as curvas de  $\tan \delta$  versus temperatura e (b) o módulo de armazenamento ( $E'$ ) versus temperatura para as membranas de AC dissolvidas em acetona com diferentes concentrações de glicerol.

**Figura 29 - Curvas de DMTA de membranas de AC dissolvido em acetona: (a)  $\tan \delta$  vs. temperatura e (b) módulo de armazenamento ( $E'$ ) vs. temperatura, com e sem plastificante.**



Fonte: a autora.

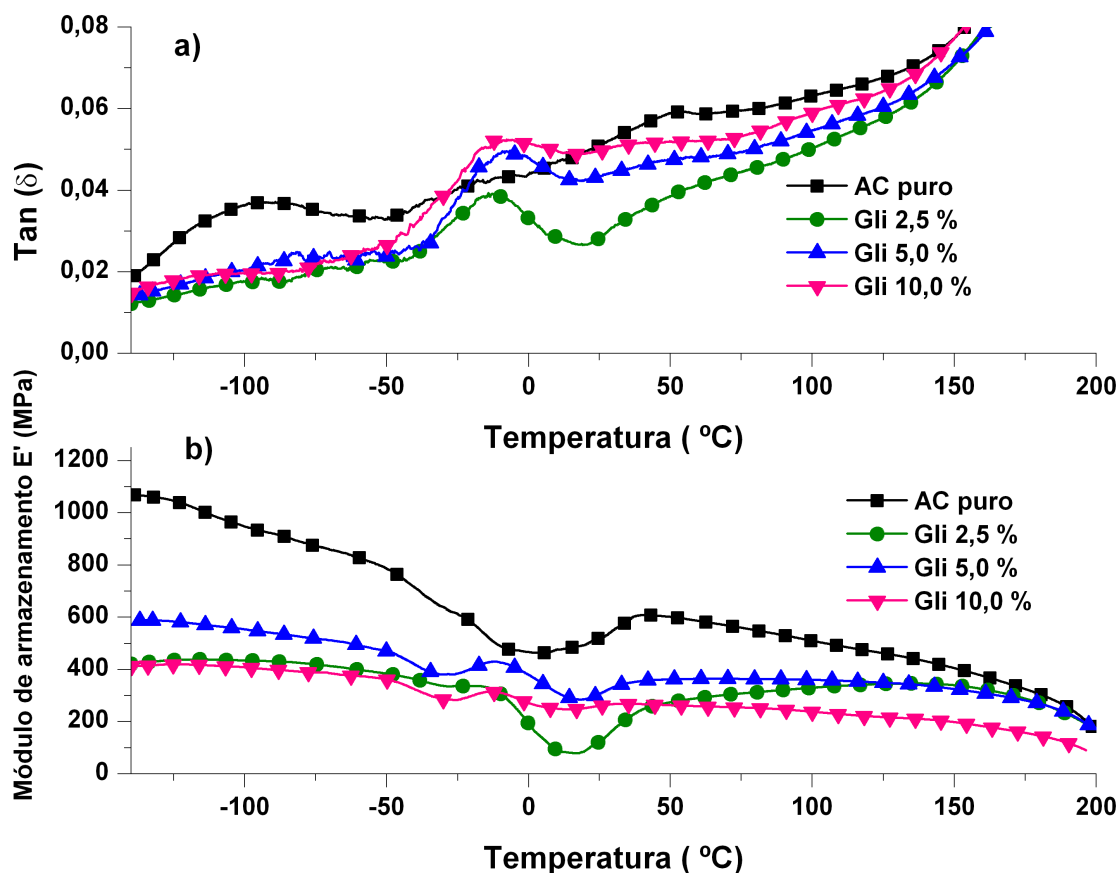
Na Figura 29(a), é ilustrado o gráfico de  $\tan \delta$  versus temperatura das membranas de AC puro e AC com adições de glicerol. Verifica-se na membrana de AC puro, relaxações próximas a temperatura de -100 °C, que pode estar associadas a movimentações de ramificações dos grupos de AC na cadeia polimérica, e na temperatura de -50,0 °C evidencia-se um pico que é associado a

transições da matriz polimérica do AC. Ao se adicionar o plastificante, verifica-se o surgimento de um pico na temperatura próxima a 0,0 °C, este evento é verificado para todas as membranas que possui glicerol em sua composição.

Pode-se considerar que ( $E'$ ) aumenta, torna-se mais difícil a movimentação de segmentos da cadeia, ainda na mesma Figura 29(b) é mostrada a dependência do módulo de armazenamento com o conteúdo de glicerol na formação das membranas. Nota-se que quanto maior for sua magnitude, o material armazena maior quantidade de energia. A seguir é feita a análise a partir das curvas do módulo de armazenamento na temperatura de 25,0 °C para todas as membranas, inicialmente o módulo de armazenamento para AC puro é de 84,79 MPa, esse valor é aumentado consideravelmente para nas membranas com 2,5; 5,0 e 10,0 % com valores de 388, 958 e 1014 MPa, respectivamente. Aparentemente, a concentração de 10,0 % de glicerol diminui as interações polímero-polímero, diminuindo o volume livre entre as cadeias, sugerindo a formação de membranas mais flexíveis e resistentes. Acredita-se que a glicerol ajudou na interação com o AC devido à ligações por ligações de hidrogênio dos grupos hidroxila do AC e hidroxila do glicerol. Além disso, a adição do glicerol melhorou o alongamento e a força na ruptura das membranas, pois aumentou o espaçamento entre as moléculas do AC, tornando seu movimento mais fácil, portanto, mais elástico. De modo contrário, as concentrações de 15,0 e 20,0 % de glicerol diminuíram significativamente o módulo de armazenamento: 121 e 115 MPa, respectivamente, como suportado por técnicas anteriores (análise morfológica) a concentração de 10,0 % de plastificante corresponde a quantidade máxima que atua como reforço na membrana e que concentrações superiores a esse limite tornam a membranas frágeis. Comportamento similar foi observado por (MEIER et al., 2004) no estudo do efeito da poli (caprolactona triol) nas propriedades mecânicas de membranas de acetato de celulose.

Na Figura 30(a), é ilustrado o gráfico de  $\tan \delta$  versus temperatura das membranas de AC dissolvidos em acetona/água com e sem adição de plastificante.

**Figura 30 - Curvas de DMTA de membranas de AC dissolvido em acetona/água: (a)  $\tan \delta$  vs. temperatura e (b) módulo de armazenamento ( $E'$ ) vs. temperatura, com e sem plastificante.**



Verifica-se na membrana de AC puro, relaxações próximas a temperatura de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que pode estar associadas a movimentações de ramificações na cadeia de AC. Ao se adicionar o plastificante, verifica-se o surgimento de um pico na temperatura próxima a  $0,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , este evento é verificado em todas as membranas que possui glicerol em sua composição.

A Figura 30(b) mostra a dependência do módulo de armazenamento versus temperatura, e mostra a dependência com conteúdo de glicerol na formação das membranas de AC dissolvido em acetona/água. Os valores iniciais para o módulo  $E'$  para o AC puro estão em torno de  $520\text{ MPa}$ , enquanto que para a membrana de  $2,5\%$  de glicerol esses valores estão perto de  $306\text{ MPa}$ , nota-se que há uma diminuição significativa na resistência do material com o incremento de glicerol, tal fato é também observado para as membranas de  $10,0\%$  de glicerol, com valor de módulo de armazenamento  $260\text{ MPa}$ . Essa diminuição pode ter ocorrido devido a diminuição da resistência da matriz, que ficou mais frágil e com maior tendência de propagação de trincas devido à presença de água atuando como um segundo plastificante.

Pode-se observar que as membranas de AC preparadas na mistura de acetona/água apresentaram menores módulo de armazenamento membranas de AC dissolvidos em acetona, para as mesmas concentrações de plastificante. Esse comportamento pode explicado ao efeito associado do glicerol e água, que juntos nas membranas de AC influenciaram maior heterogeneidade da membrana tornando-a mais frágil e quebradiça. Essa fragilidade pode estar associada a baixa afinidade do AC com a água e também a metodologia de produção das membranas, uma vez que a presença da água no sistema diminui a pressão de vapor da acetona, causando o aprisionamento de água e glicerol nos interstícios da membrana de AC e portanto enfraquece as interações intermoleculares da matriz e plastificante (CUQ et al., 1997; DIAS et al., 2010).

## 2.5 CONCLUSÕES

A concentração de glicerol na composição da membrana exerce grande influência sobre a morfologia, cristalinidade, propriedades térmicas e mecânicas das mesmas.

As membranas preparadas na ausência de água são influenciados significativamente pela quantidade de plastificante, sugerindo que o glicerol é um excelente plastificante para AC dissolvido em acetona. A introdução de plastificante nas membranas de AC contribui para o aumento da permeabilidade de vapor de água, e as tornam mais hidrofílica, tal efeito foi comprovado pelas análises de ângulo de contato que demonstram uma redução do seu valor inicial (AC puro).

O estudo das propriedades térmicas e mecânicas das membranas demonstraram o forte efeito plastificante do glicerol, pela análise termogravimétrica, observa-se diminuição na temperatura de degradação com o aumento de glicerol. A concentração de 10% de glicerol adicionado nas membranas atua como um reforço nas suas propriedades térmicas e mecânicas.

A água presente no solvente modifica suas propriedades fazendo com que as membranas elaboradas a partir da dissolução neste solvente possuam propriedades bastante distintas daquelas produzidas em acetona.

Pelos dados e imagens apresentados pelas membranas produzidas pode-se considerar a água atuando como um segundo plastificante, além do glicerol.

Este trabalho foi extremamente importante no que diz respeito à investigação das propriedades de térmicas e mecânicas das membranas de AC. Pode-se perceber que o teor de glicerol é crucial para que se obtenha membranas AC com condições físico-químicas desejável para aplicações diversas, e que a membrana que contém 10,0 % (m/m) de glicerol dissolvida em acetona foi a que apresentou o melhor desempenho termodinâmico-mecânico, esta membrana e a membrana de AC puro continuaram sendo objetos de estudo para o próximo capítulo.



## **CAPÍTULO 3: MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSE/GLICEROL INCORPORADAS COM LIGNINA, CML-Na E CML-AI**

### 3.1 INTRODUÇÃO

#### 3.1.1 Blendas incorporadas com lignina

A lignina é um biopolímero com uma estrutura química bastante complexa e que depende de um número de fatores, incluindo origem botânica, condições de crescimento ambiental e condições de extração. No entanto, ligninas são macromoléculas polares e, assim, apresentam uma muito baixa solubilidade em meios apolares e assim dificulta sua processabilidade limitando suas aplicações. A modificação química é uma alternativa para mudar o comportamento e solubilidade e compatibilidade da lignina, adicionados a diversas matrizes poliméricas e como consequência, um efeito de reforço é observado (DUVAL; LAWOKO, 2014). Por exemplo, a lignina modificada aumenta compatibilidade com acetato de celulose com o mais alto grau de substituição (MANJARREZ NEVÁREZ et al., 2011).

Vários trabalhos da literatura discorrem da lignina, extraída de diversas fontes lignocelulósicas para variadas aplicações. (DA SILVA et al., 2013) descreve as formas que valorizam ligninas a partir de bagaço de cana e fibras de *Miscanthus f.* que foram usadas como reforços em resinas fenólicas (DA SILVA et al., 2011).

Produtos biodegradáveis com base em celulose, infelizmente, ainda revelam algumas desvantagens, como propriedades mecânicas não adequadas para muitas aplicações e sensibilidade a umidade. Para lidar com estes problemas e ainda preservar o caráter da biodegradabilidade dos materiais, uma das estratégias é associar a celulose com outros biopolímeros que apresentam capacidade de formar filmes para obtenção de blendas. (ALMEIDA, 2009).

Os biocompósitos reforçados com materiais fibrosos normalmente são preparados a partir de fibras de alto módulo de elasticidade e alta resistência mecânica, embutidas ou ligadas à matriz. Em geral, as fibras são os principais membros de solicitação mecânica, enquanto as vizinhanças da matriz as mantêm na localização e direção desejada, agindo como um transportador de carga e protegendo as fibras de danos ambientais, decorrentes, por exemplo, de altas temperaturas e umidade. Desta forma, fibras e matriz conservam suas identidades química e física e, ainda, produzem uma combinação de propriedades que não podem ser conseguidas por um dos componentes agindo individualmente (MALLICK, 2008).

A adesão é geralmente mais forte em compósitos com matrizes preparadas a partir de polímeros polares, uma vez que estas podem formar ligações hidrogênio com os grupos hidroxila da superfície

das fibras. As ligações hidrogênio nas matrizes podem envolver seus grupos polares e os grupos hidroxila das fibras, melhorando muito a interface fibra/matriz e consequentemente melhorando as propriedades dos compósitos obtidos (MU; WEI; FENG, 2009).

As membranas de AC são amplamente utilizadas devido à sua diversidade de aplicações (QUINTANA et al., 2013). Este trabalho teve como intuito melhorar as propriedades térmicas e mecânicas das membranas de AC. Devido a grande disponibilidade de endocarpo da Macaúba, como subproduto de agroindústrias, este material é geralmente carbonizado visando a geração de energia na forma de calor. Com a finalidade de atribuir maior valor agregado que o tradicionalmente encontrado para este resíduo lignocelulósico foi utilizado como material de partida para extração da lignina e em seguida foi feita a reações de modificação química da mesma, a fim de se produzir novos materiais (CML-Na e CML-Al) com características físico-químicas distintas e que posteriormente foram usadas como reforço na obtenção das blendas.

## 3.2 OBJETIVOS

### 3.2.1. Objetivo geral

Caracterizar e estudar as propriedades físico-químicas de membranas elaboradas de blendas de acetato de celulose com a lignina extraída de resíduos do endocarpo da macaúba e modificada quimicamente e na presença de glicerol adicionado na concentração de 10% (m/m).

As membranas de acetato de celulose foram divididas em dois grupos:

Grupo I: membranas; de AC puro, incorporadas com lignina extraída do endocarpo da Macaúba 0,1 % (m/m), CML-Na 0,1 % (m/m) e CML-Al 0,1 % (m/m), estudadas conforme Capítulo 1.

Grupo II: membranas de AC contendo 10,0 % (m/m) em glicerol, escolhida previamente conforme Capítulo 2, com incorporação de lignina extraída do endocarpo da Macaúba 0,1 % (m/m), CML-Na 0,1 % (m/m) e CML-Al 0,1 % (m/m), para avaliar o efeito da lignina e seus derivados, bem como a influência do plastificante.

### **3.2.2 Objetivos específicos**

Realizar uma análise comparativa destes dois grupos de membranas, e avaliar a influência da adição das ligninas, do plastificante, e da combinação lignina/plastificante, através da caracterizações das membranas com as seguintes técnicas: análise morfológica (MEV), cristalinidade (DRX), microscopia de força atômica (AFM), propriedades de barreiras (permeabilidade a vapor de água), afinidade à água (ângulo de contato), propriedades térmicas (TGA, DSC) e termodinâmico-mecânicas (DMTA), e ensaio de tração.

## **3.3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Utilizou-se o acetato de celulose da marca Sigma-Aldrich de massa molar média 30.000 g mol<sup>-1</sup> e glicerol e acetona Vetec<sup>TM</sup> 99,5 %, lignina do endocarpo Macaúba, CML-Na e CML-Al.

### **3.3.1 Metodologia de produção das membranas**

As membranas foram preparadas a partir da matriz polimérica de acetato de celulose (10,0 % m/v) comercial utilizando a acetona como solvente, as quais foram divididas em dois grupos.

#### **3.3.1.1 Membranas de AC incorporadas com lignina, sem glicerol.**

Grupo I: membranas de AC puro, incorporadas com lignina extraída do endocarpo da Macaúba 0,1 % (m/m), CML-Na 0,1 % (m/m) e CML-Al 0,1 % (m/m).

#### **3.3.1.2 Membranas de AC incorporadas com lignina e com glicerol.**

Grupo II: membranas de AC foram formuladas contendo 10,0 % (m/m) em glicerol, com incorporação de lignina extraída do endocarpo da Macaúba 0,1 % (m/m), CML-Na 0,1 % (m/m) e CML-Al 0,1 % (m/m).

As amostras dos dois grupos foram submetidas a agitação mecânica por um período de 24 h, após esse período as membranas foram espalhadas com aplicador de filme ajustável tipo faca de alta precisão 0 a 10.000 microns, com ajuste de 1 em 1 micron, largura útil 15 cm conforme norma ASTM D823-53, fornecedor TKB Erichsen Comercial e Técnica Ltda. As membranas formadas permaneceram sob vácuo a temperatura ambiente durante 24 h para retirar resíduo de solvente e foram armazenadas em dessecador. A Tabela 11 a seguir ilustra os dois grupos de membranas produzidas, com e sem adição de plastificante com a incorporação dos aditivos de lignina, e cada denominação foi dada de acordo com sua formulação.

**Tabela 11 - Formulações usadas para a preparação das membranas com as respectivas denominações.**

<b>Grupo I</b>	<b>Grupo II</b>
<b>Membranas de AC sem glicerol</b>	<b>Membranas de AC com glicerol</b>
AC	GAC
Lig 0,1 % (m/m)	GLig 0,1 % (m/m)
CML-Na 0,1 % (m/m)	GCML-Na 0,1 % (m/m)
CML-Al 0,1 % (m/m)	GCML-Al 0,1 % (m/m)

Fonte: a autora.

### **3.3.2 Caracterização das membranas de AC incorporadas com ligninas e seus derivados**

As caracterizações físico-química das membranas de AC incorporadas com lignina e seus derivados foram feitas de maneira análoga as membranas de AC caracterizadas no Capítulo 2.

As técnicas utilizadas para caracterização foram: análise morfológica (MEV), índice de cristalinidade (Difração de Raios-X), propriedades de barreira (permeabilidade a vapor de água), afinidade à água (ângulo de contato), análises térmicas (TGA e DSC), análise termodinâmica mecânica (DTMA), somente para as membranas de AC incorporadas com lignina e derivados foram feitas análises de microscopia de força atômica (AFM), e ensaio de tração, como descrito a seguir:

#### **3.3.2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)**

As medidas de microscopia de força atômica foram realizadas com um equipamento Shimadzu SPM-9600, em modo de não contato é ideal para superfícies moles ou frágeis, que por ventura possam ser danificadas pela sonda como é o caso da membrana. A técnica consiste na varredura da

superfície da amostra por uma sonda em distâncias que variam de 10 nm a 100 nm, na sua frequência natural de ressonância mecânica. O raio de curvatura da extremidade da sonda, feita de silício, é menor que 20 nm. Esta ponteira é fixa em um cantilever que tem 100 a 200  $\mu\text{m}$  de comprimento, com as constantes de mola da ordem de 24 a 100 N/m. A sonda ao se aproximar da superfície sofre a ação de forças de van der Waals que mudam a constante de mola efetiva da sonda, resultando na variação da frequência natural de ressonância e, consequentemente da amplitude e fase do sinal.

### **3.3.2.2 Ensaio de Tração**

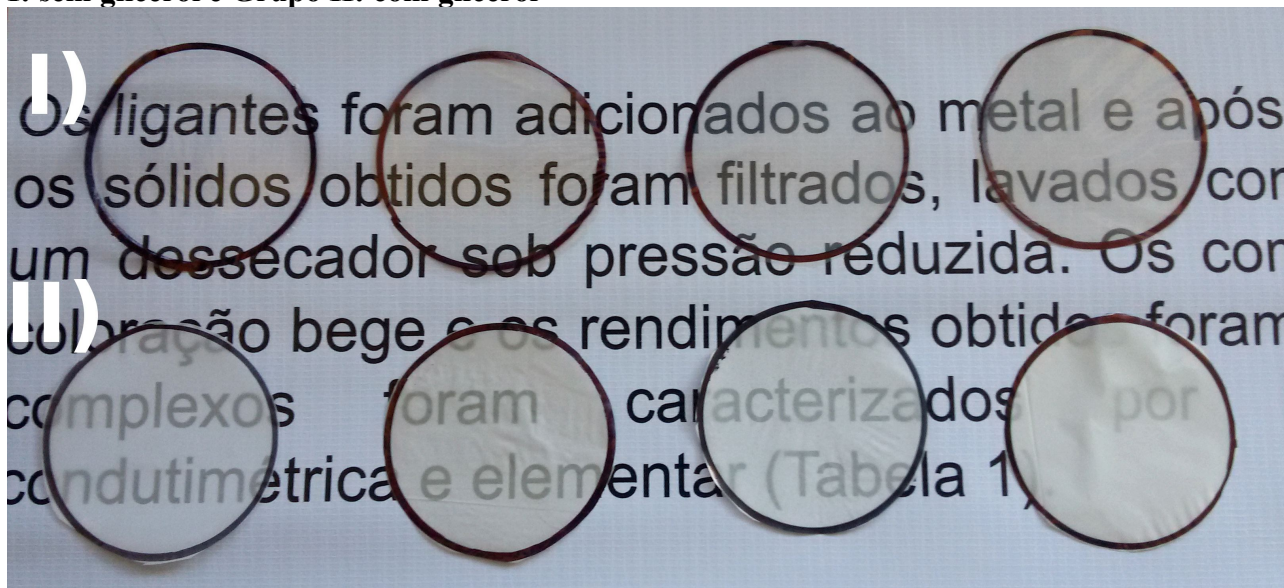
Foi utilizado o equipamento DMTA (modelo Q 800, TA Instruments, USA), com a garra do tipo Tension film. Foi aplicado uma pré-carga de 1,0 N até 18N, submetido a uma taxa de força de 0,5 N.min<sup>-1</sup> a temperatura de 25 ° C, o ensaio foi feito até a ruptura da membrana. As dimensões do corpo de prova usados foram de 16,0 mm x 5,0 mm, com espessuras de 200  $\mu\text{m}$ .

## **3.4 RESULTADOS**

Nesta parte do trabalho, buscou-se o desenvolvimento de blendas constituídas por matriz polimérica de AC, oriundos de fontes vegetais, sendo estas matrizes reforçadas com macromoléculas de lignina extraídas do endocarpo da Macaúba e seus derivados preparados no Capítulo 1. Assim, o uso desses materiais naturais corresponde a uma alternativa que vem de encontro das preocupações atuais relacionadas com o meio ambiente, assim como pode ser vantajosa do ponto de vista econômico. As melhores membranas obtidas da primeira parte deste trabalho serão utilizadas na preparação de blendas de AC e reforçadas com material diversificado: lignina, CML-Na e CML-Al, visando aumentar ou diminuir a hidrofilicidade das fibras lignocelulósicas (agente de reforço) aumentando a capacidade de interação das fibras com a matriz na interface.

A Figura 31 mostra as membranas de AC produzidas de acordo com o grupo I, sem glicerol: AC puro, Lig, CML-Na e CML-Al e grupo II com a presença de glicerol: GAC, GLig, GCML-Na e GCML-Al que ilustra o aspecto físico e a transparência das membranas produzidas.

**Figura 31 - Membranas produzidas com a incorporação de Lig, CML-Na e CML-Al. Grupo I: sem glicerol e Grupo II: com glicerol**

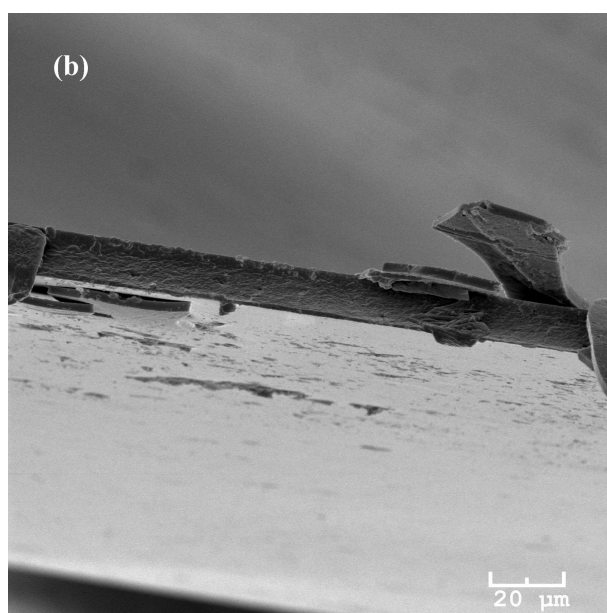
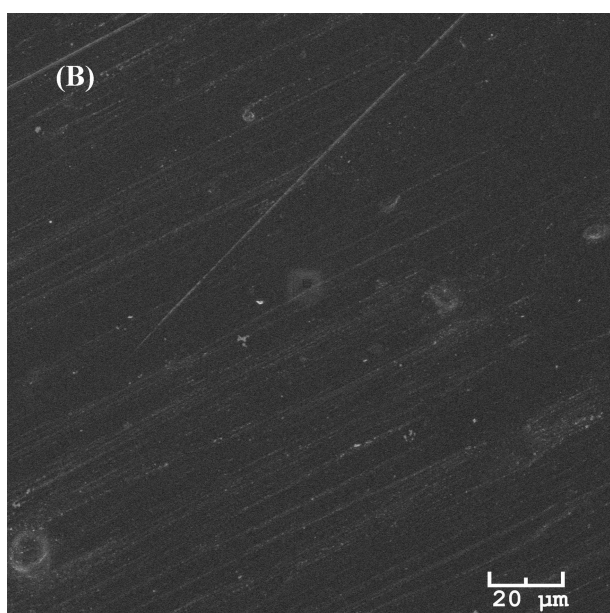
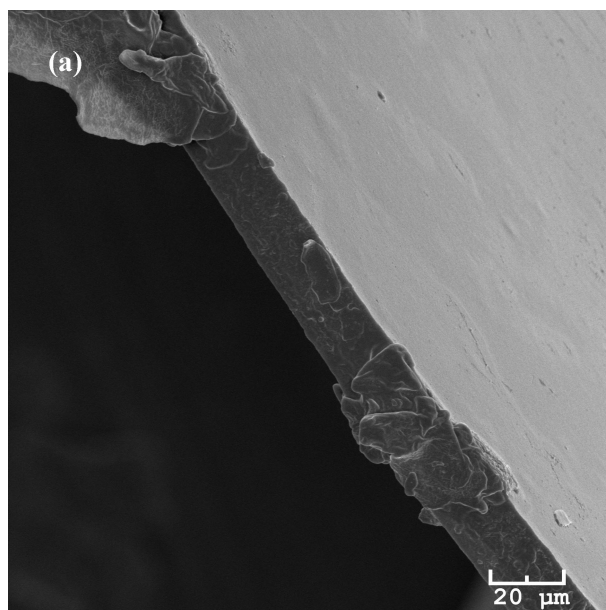
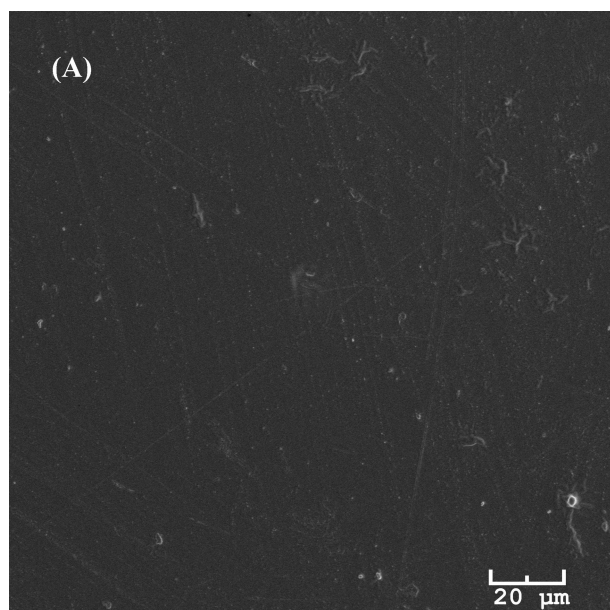


Fonte: a autora.

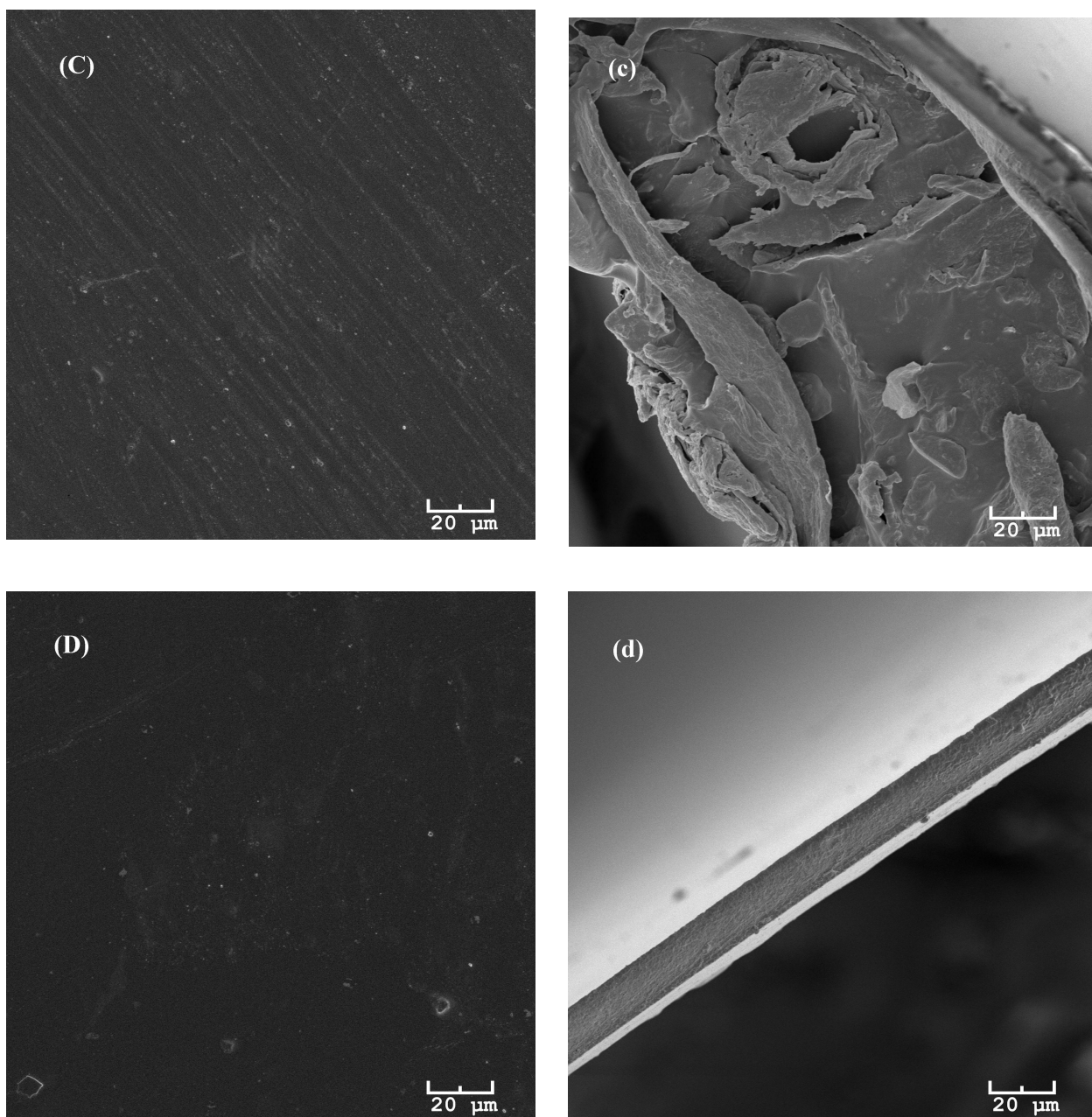
### 3.4.1 MEV

A Figura 32 ilustra as membranas do Grupo I: (A) AC puro, em (B) Lig, (C) CML-Na e (D) CML-Al, e suas fraturas são indicadas com suas respectivas letras minúsculas: (a), (b), (c) e (d).

**Figura 32 - Imagens de MEV das membranas do Grupo I: (A) AC puro, em (B) Lig, (C) CML-Na e (D) CML-Al, e suas respectivas fraturas (a), (b), (c) e (d).**







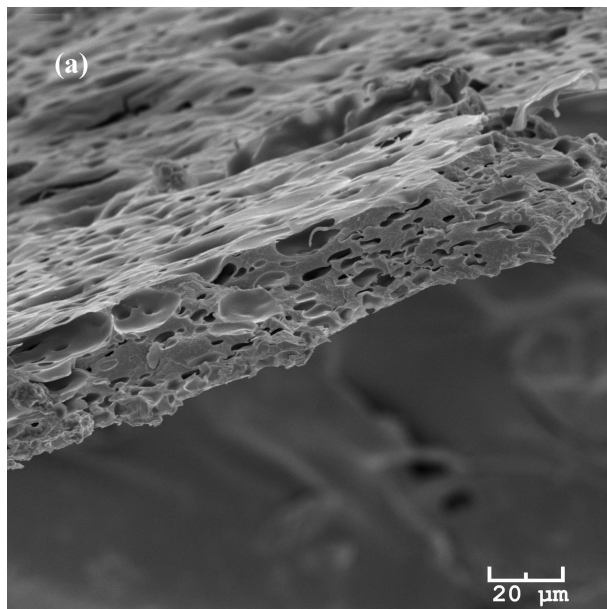
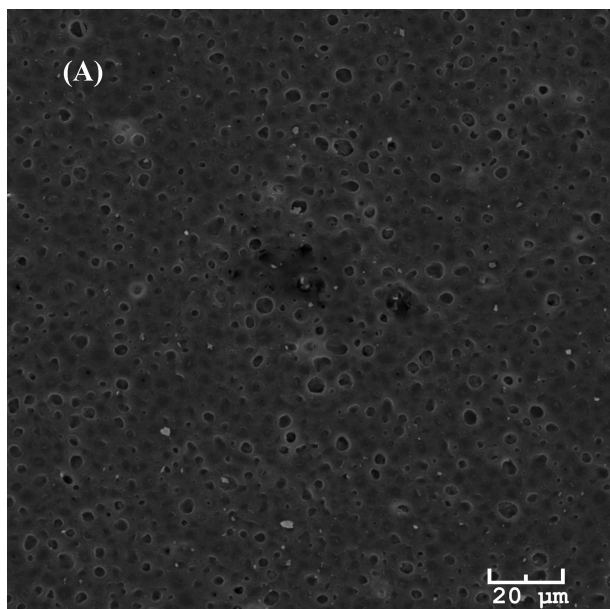
Fonte: a autora.

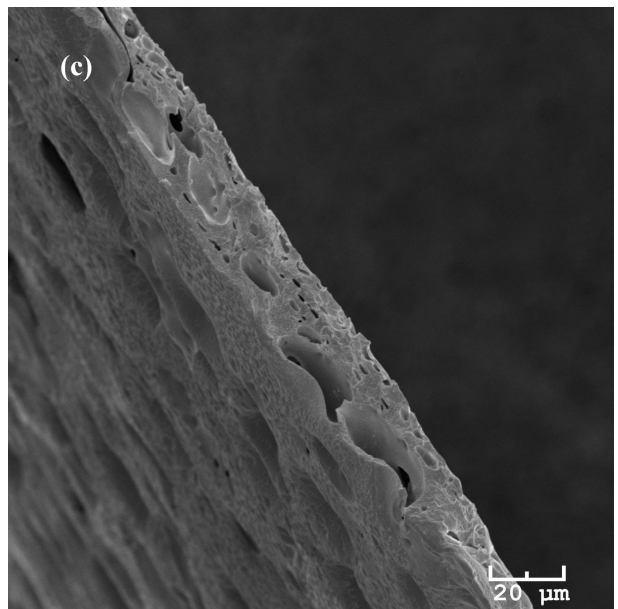
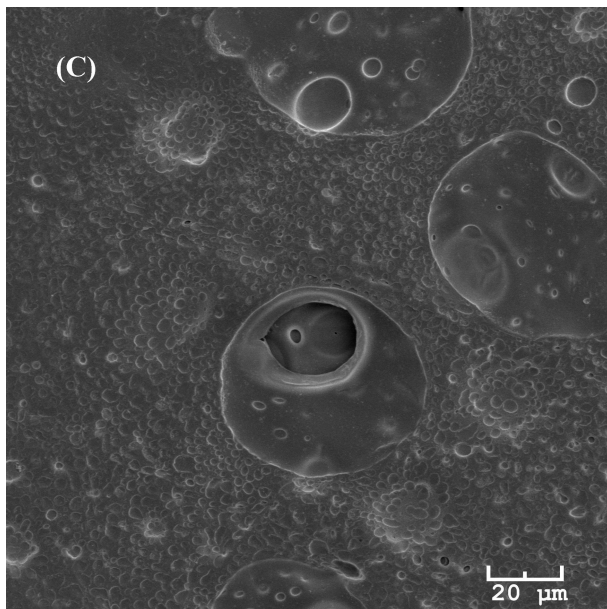
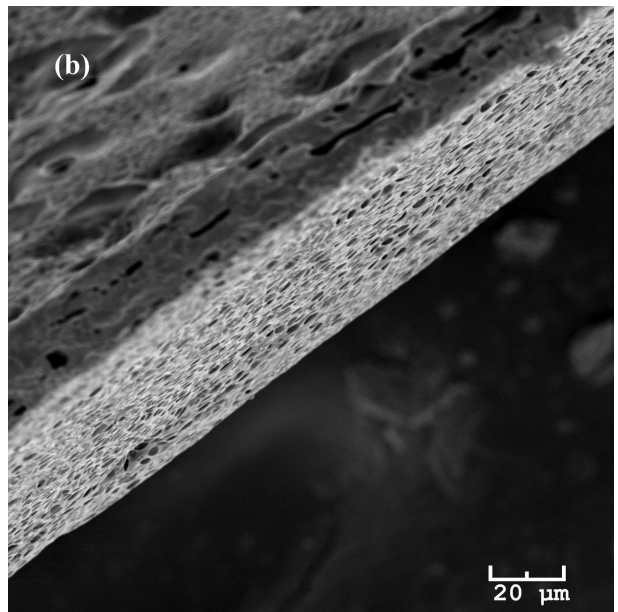
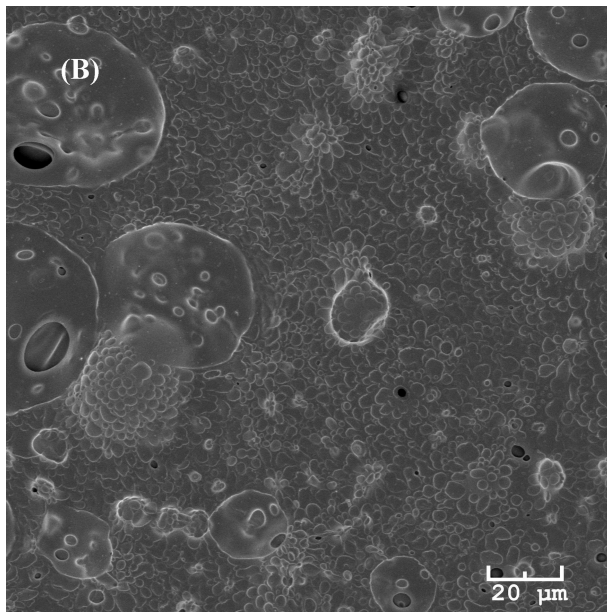
A Figura 32 ilustra as membranas do Grupo I e apresentam superfícies de maneira geral homogêneas bem como as suas respectivas fraturas, demonstraram-se com ausência de domínios, e portanto podem ser consideradas membranas simétricas. O aspecto visual do filme é transparente, sugerindo homogeneidade dos componentes nesta composição. Por outro lado, observou-se algumas irregularidades atribuídas a metodologia de produção das membranas, como o aspecto de linhas retas atribuídos a incorporação dos aditivos que possivelmente se dispersaram na solução que não se solubilizaram por completo. No entanto, a quantidade de aditivos adicionados não foram o suficiente para a formação de poros ao longo das membranas, esse fato é evidenciado pelas imagens

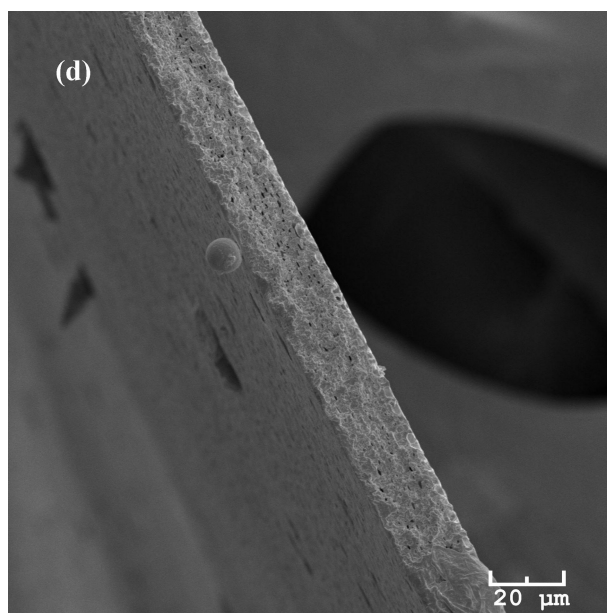
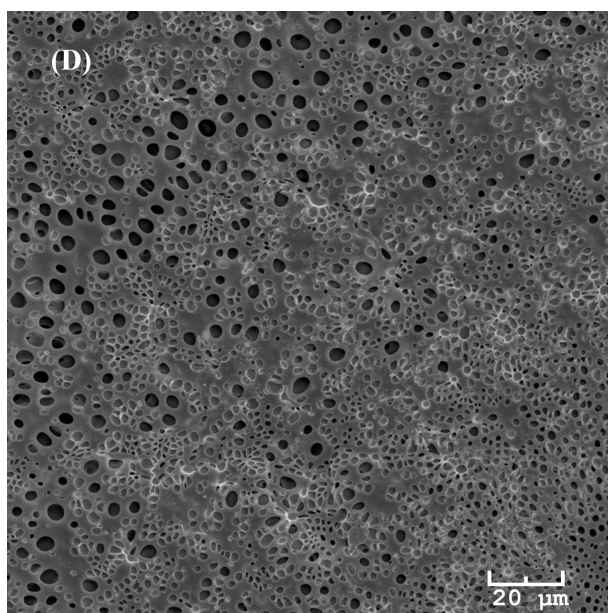
das fraturas.

Através da Figura 33 é possível observar que as membranas contendo glicerol em 10,0 % do Grupo II: (A) GAC, (B) GLig, (C) GCML-Na e (D) GCML-Al, e suas fraturas são indicadas com suas respectivas letras minúsculas: (a), (b), (c) e (d) apresentam as superfícies heterogêneas e fraturas também heterogêneas com a presença de domínios esféricos ou poros.

**Figura 33 - Imagens de MEV das membranas do Grupo II: (A): GAC, (B): GLig, (C): GCML-Na e (D): GCML-Al e suas respectivas fraturas (a), (b), (c) e (d). Ampliação de 500x.**







Fonte: a autora.

Verifica-se na Figura 33 a presença de domínios esféricos dispersos sobre a matriz de AC que é a morfologia típica gerada pela presença de glicerol nas membranas. Por efeito comparativo, observa-se que a membrana de GAC e a membrana de GCML-Al foram as que apresentaram maior regularidade na distribuição e nos tamanhos dos poros, esse fato pode estar associado a melhor compatibilização do aditivo com a matriz polimérica e o glicerol. Já as membranas GLig e GCML-Na apresentaram-se com distribuição irregular dos poros e com tamanhos distintos entre si, comprovados também pelas imagens das fraturas.

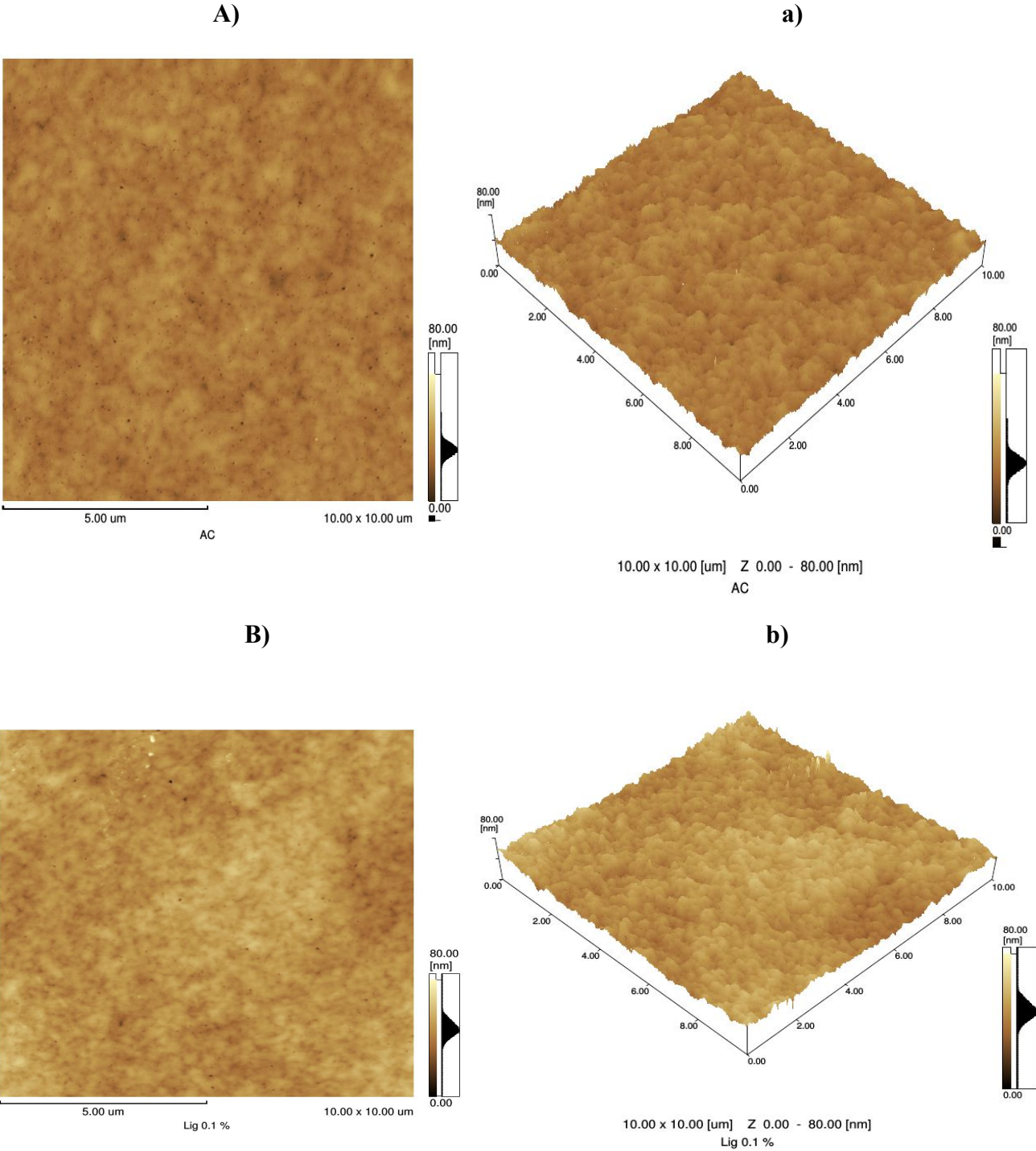
### 3.4.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica, por ter uma resolução na ordem sub-micrométrica, é utilizada no estudo dos padrões obtidos por secagem, presença de flocos, fissuras e da rugosidade das membranas. Por exemplo, é possível quantificar a rugosidade da superfície através da determinação de alguns parâmetros de rugosidade das imagens topográficas.

As imagens obtidas pela AFM foram mais adequadas para mostrar topografia das membranas, sendo capazes de obter melhores definições e mais detalhes da textura superficial do que as imagens de MEV. As imagens fornecidas pelas microscopias são diferentes, pois enquanto uma fornece a definição em nanômetros, caracterizando a topografia da superfície em 3D a outra fornece imagens que caracterizam as superfícies pela sua composição, em 2D, com limites de resolução.

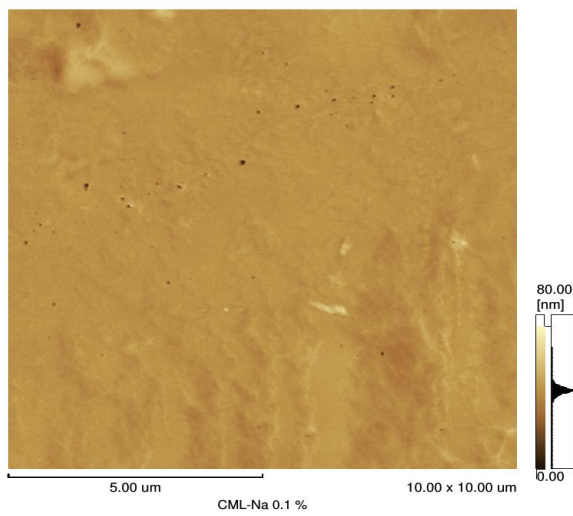
O principal objetivo do experimento de microscopia de força atômica (AFM) nas membranas de neste trabalho foi analisar o tamanho e a distribuição dos poros no material e a rugosidade das membranas com e sem glicerol em função dos aditivos (lignina e seus derivados: CML-Na e CML-Al), como pode ser verificado na Figura 34.

**Figura 34 - Imagens bidimensionais de AFM das membranas do Grupo I: (A): AC, (B): Lig, (C): CML-Na e (D): CML-Al e suas respectivas imagens tridimensionais (a), (b), (c) e (d)**

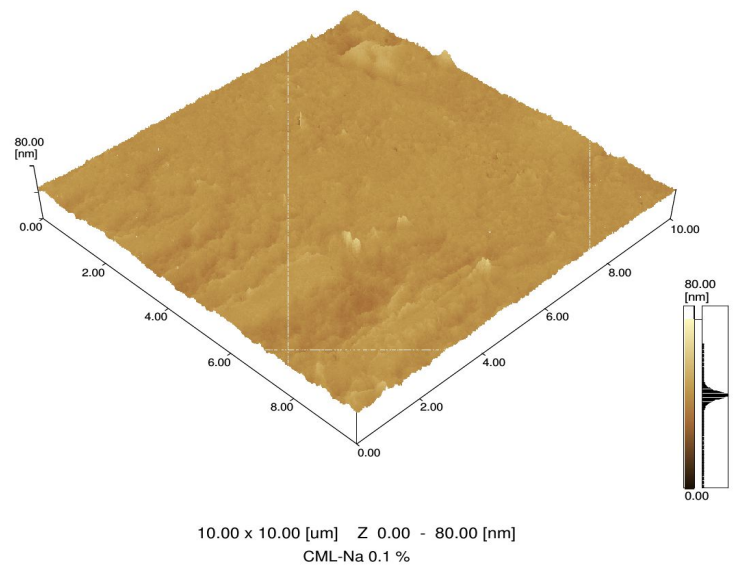




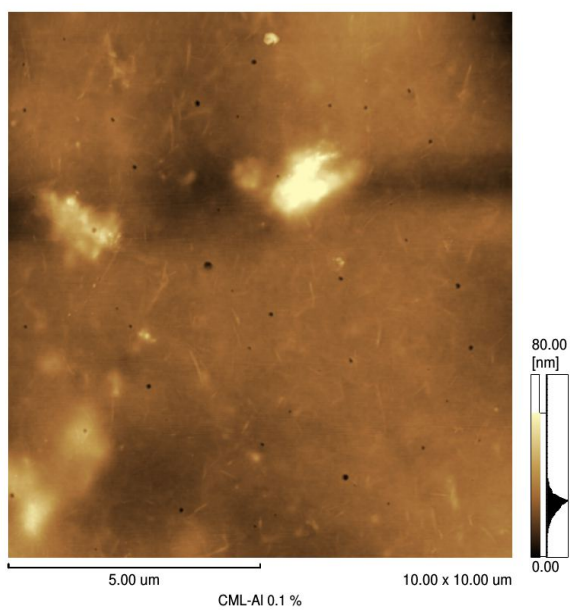
**C)**



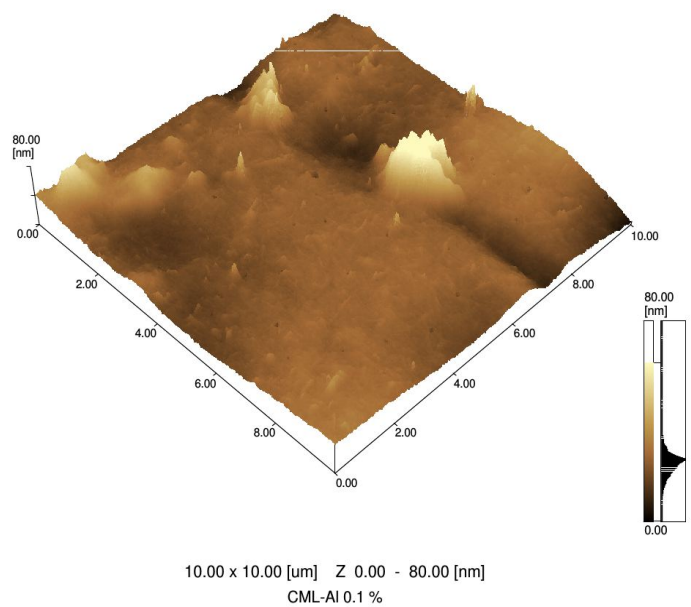
**c)**



**D)**



**d)**



**Tabela 12- Rugosidade média (Ra) das membranas do grupo I.**

<b>Amostras</b>	<b>Rugosidade média (nm)</b>
<b>AC</b>	<b>2,85</b>
<b>Lig</b>	<b>4,29</b>
<b>CML-Na</b>	<b>1,80</b>
<b>CML-Al</b>	<b>5,19</b>

Fonte: a autora.

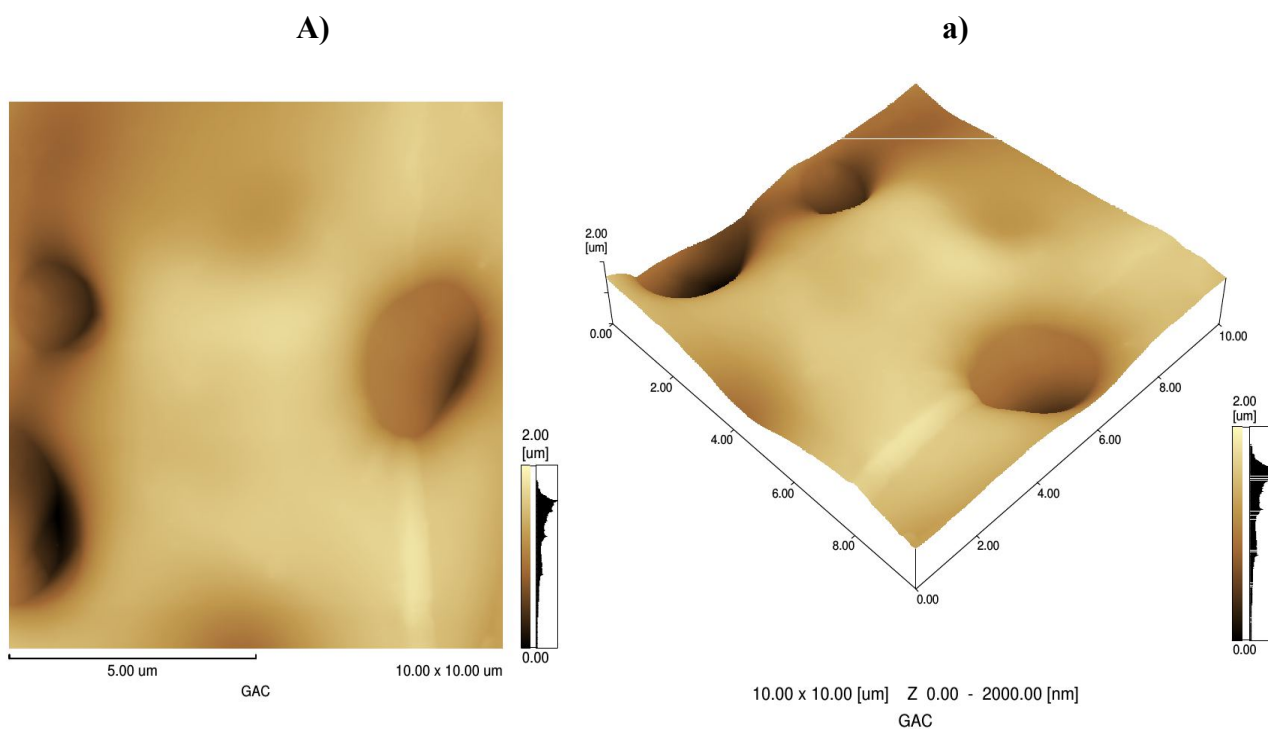
O estudo de AFM é importante no estudo da porosidade de membranas poliméricas, pois esta técnica permite revelar variações morfológicas dos poros e esclarecer diferenças nas propriedades de barreiras das membranas. As amostras do grupo I não apresentaram nenhuma formação de poros quando analisada pela técnica de AFM, corroborando com os resultados apresentados pelas imagens de MEV.

As amostras sem glicerol apresentaram superfícies com menores ondulações e foi possível, então, realizar as medições por AFM com maior facilidade. Neste caso, as imagens mostram claramente uma diferenciação da superfície em relação a membrana de AC, lignina, CML-Na e CML-Al, as primeiras apresentaram estruturas de vales e picos de dimensões menores e distribuídas, relativamente, de maneira homogênea. A parte mais escura das imagens corresponde a um vale e, a parte mais clara das imagens corresponde a um pico pela análise da diferença de cor entre as estruturas. A análise de rugosidade média (Ra) na Tabela 12 mostram que esta diferença para as amostras de AC, Lig, CML-Na e CML-Al, com valores de 2,85; 4,29; 1,80 e 5,19 nm respectivamente.

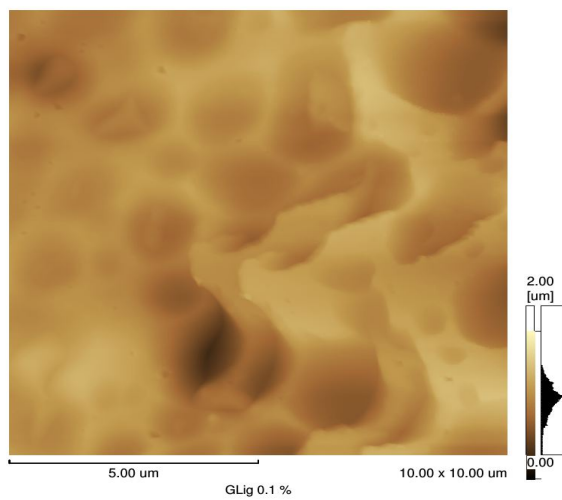
A Figura 35 mostra as imagens de microscopia de força atômica das membranas do grupo II, as quais contém glicerol Figura 35(A) e aditivos de lignina Figura 35(B) e seus derivados: CML-Na Figura 35(C) e CML-Al Figura 35(D), e suas respectivas imagens em 3D (a), (b), (c) e (d), nas quais foi possível analisar o tamanho e a distribuição dos poros nas membranas bem como a rugosidade.



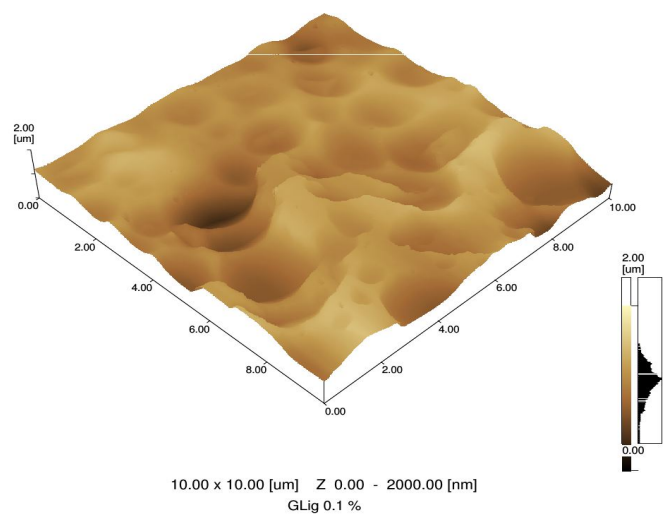
**Figura 35 - Imagens bidimensionais de AFM das membranas do Grupo II: (A): GAC, (B): GLig, (C): GCML-Na e (D): GCML-Al e suas respectivas imagens tridimensionais (a), (b), (c) e (d).**



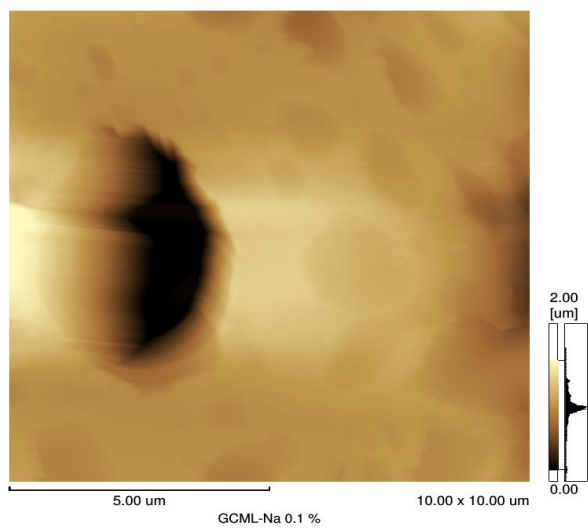
**B)**



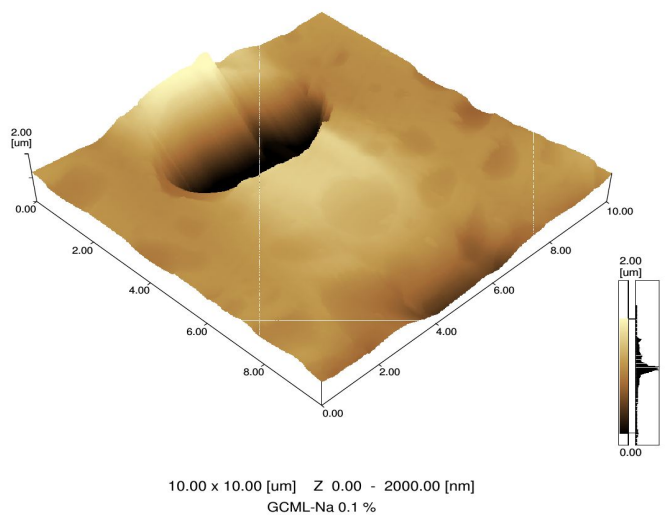
**b)**

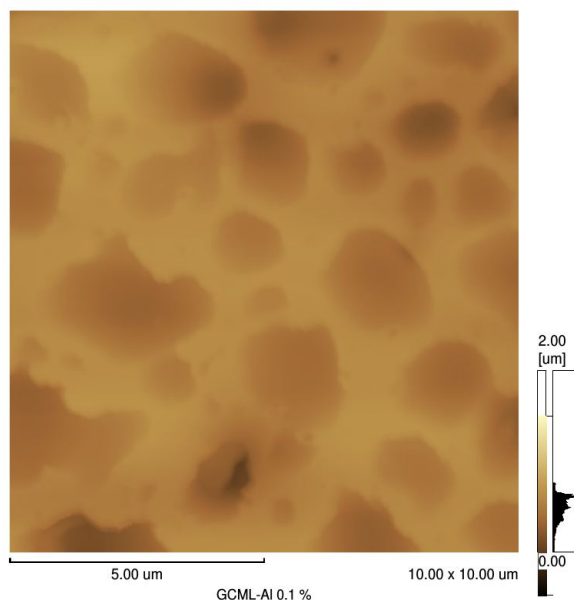
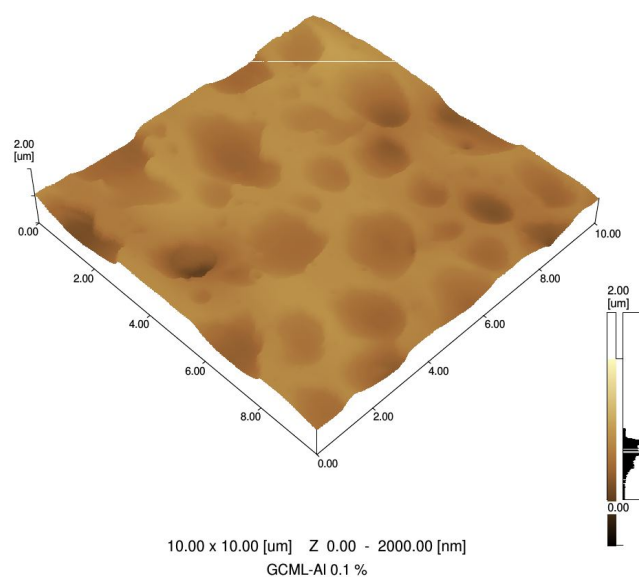


**C)**



**c)**



**D)****d)**

**Tabela 13 - Rugosidade média (Ra) das membranas do grupo II.**

Amostras	Rugosidade média (nm)
GAC	249,47
GLig	146,48
GCML-Na	217,15
GCML-AI	96,33

Fonte: a autora.

Alterando alguns parâmetros no momento da produção das membranas, tais como a adição de glicerol e a adição de lignina e seus derivados, é possível verificar o surgimento de poros, como já verificado pela análise de MEV. Através das análises das imagens de AFM é possível perceber que as características químicas do aditivo de lignina adicionado provoca modificações no tamanho, distribuição e auto-organização dos poros. A análise de AFM permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, uma vez que a topologia da superfície das membranas desempenha um papel importante em determinadas propriedades da mesma. Materiais rugosos têm maior

área superficial e a mecânica dos fluidos sobre eles também pode influenciar nas características da membrana (DE SOUZA ARAKI et al., 2010).

A erosão é causada pela adição do glicerol e sua profundidade é modificada de acordo com os aditivos de lignina. A área escaneada apresenta limitações de acordo com a quantidade e profundidade dos poros presentes na superfície. Conforme pode ser visto na Tabela 13 as amostras que apresentaram maior rugosidade média ( $R_a$ ) foram a GAC e GCML-Na, com valores 249,47 e 217,15 nm, respectivamente, e as membranas que apresentaram menor rugosidade foram Glig e GCML-Al, com valores 146,48 e 96,33 nm, respectivamente.

### 3.4.3 Permeabilidade a vapor de água ( $P_H$ ) e ângulo de contato

A Tabela 14 a seguir, mostra os valores de permeabilidade a vapor de água e ângulo de contato da membrana do grupo I.

Tabela 14 - Permeabilidade a vapor de água ( $P_H$ ) e ângulo de contato das membranas do grupo I.

Membranas sem glicerol	$P_H \times 10^5 \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}) (\pm \text{D.V.})$	Ângulo de contato ( $\theta$ ) ( $\pm \text{D.V.}$ )
AC puro	2,290 ( $\pm 0,004$ )	63,03 ( $\pm 1,36$ )
Lig 0,1 %	1,85 ( $\pm 0,02$ )	64,36 ( $\pm 2,02$ )
CML-Na 0,1 %	1,63 ( $\pm 0,21$ )	62,73 ( $\pm 2,53$ )
CML- Al 0,1 %	1,57 ( $\pm 0,01$ )	64,28 ( $\pm 1,77$ )

Fonte: a autora.

De acordo com os dados da Tabela 14, nota-se que houve uma redução do valor permeabilidade a vapor de água, para as membranas do grupo I. Vários pesquisadores (VIEIRA et al., 2007) (HUANG; PAL; MOON, 1999) (MUSALE; KUMAR; PLEIZIER, 1999), relatam ter obtido uma redução na permeabilidade da membrana com a introdução de ligações cruzadas. Tal fato foi atribuído por (HUANG; PAL; MOON, 1999) a uma maior compactação da estrutura da membrana. Em princípio, pode ter ocorrido ligações intermoleculares entre a molécula de acetato de celulose e a lignina e também as ligninas modificadas quimicamente (CML-Na e CML-Al), devido à formação de uma estrutura mais compacta. Essa compactação da estrutura leva a uma diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas e a um decréscimo do volume livre na membrana. Os

pesquisadores citados anteriormente acreditam que essa seja a causa da diminuição da taxa de permeabilidade de vapor a água. Esta explicação parece razoável ao considerar as estruturas das membranas ilustradas na Figura 32 pelas imagens de MEV, as quais encontram-se de maneira geral sem poros.

Ao analisar o ensaio de ângulo de contato, verifica-se que não houve variações significativas nos valores se considerarmos os desvios padrão, uma vez que a hidrofilicidade das membranas aumenta de acordo com a natureza hidrofílica do material incorporado, como por exemplo a incorporação da CML-Na leva a um decréscimo no valor de ângulo de contato, devido a sua solubilidade em água. Já a Lig e a CML-Al possuem características hidrofóbicas, e portanto baixa afinidade com água, resultando em valores de ângulo de contato maiores.

Segundo (DE; ORG, 2010), a introdução de glicerol também favorece a formação de ligações entrecruzadas, pois promovem a interligação de diferentes cadeias poliméricas. A formação das ligações cruzadas na amostra resulta na alteração das propriedades funcionais, tais como, resistência à temperatura, diminuição da solubilidade e alteração da transparência, modifica não apenas a densidade física da membrana, mas também sua natureza química, como por exemplo sua hidrofilicidade. As membranas de AC possuem várias ligações de hidrogênio intramoleculares e formam mais ligações com grupos hidroxilas do glicerol.

Algumas dessas ligações são quebradas quando se incorpora Lig e CML-Al que são grupos hidrofóbicos na matriz polimérica favorecendo a formação de ligações cruzadas entre lignina, a matriz polimérica e o glicerol. Esses grupos hidrofóbicos possuem uma baixa afinidade com as moléculas de água, diminuindo a hidrofilicidade da membrana, por essa razão, observa-se o aumento no valor do ângulo de contato dessas membranas.

Por outro lado, quando se adiciona um grupo com características hidrofílicas como CML-Na nas membranas, observa-se uma diminuição no valor do ângulo de contato, esse fato é atribuído a afinidade da CML-Na com o glicerol, que juntos têm o efeito hidrofílicos associados, aumentando portanto a hidrofilicidade da membrana.

A **Tabela 15** mostra os valores de permeabilidade a vapor de água e ângulo de contato da membrana do grupo II.

**Tabela 15 - Permeabilidade a vapor de água ( $P_H$ ) e ângulo de contato da membrana do grupo II.**

<b>Membranas com glicerol</b>	<b><math>P_H \times 10^4 (\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) (\pm \text{D.V.})</math></b>	<b>Ângulo de contato (<math>\theta</math>) (<math>\pm \text{D.V.}</math>)</b>
<b>GAC</b>	5,3000 ( $\pm 0,0002$ )	57,16 ( $\pm 1,01$ )
<b>GLig 0,1 %</b>	1,98 ( $\pm 0,03$ )	58,13 ( $\pm 1,94$ )
<b>GCML-Na 0,1 %</b>	2,82 ( $\pm 0,06$ )	54,64 ( $\pm 2,21$ )
<b>GCML- Al 0,1 %</b>	$2,210 \times 10^{-4}$ ( $\pm 0,007$ )	59,62 ( $\pm 1,56$ )

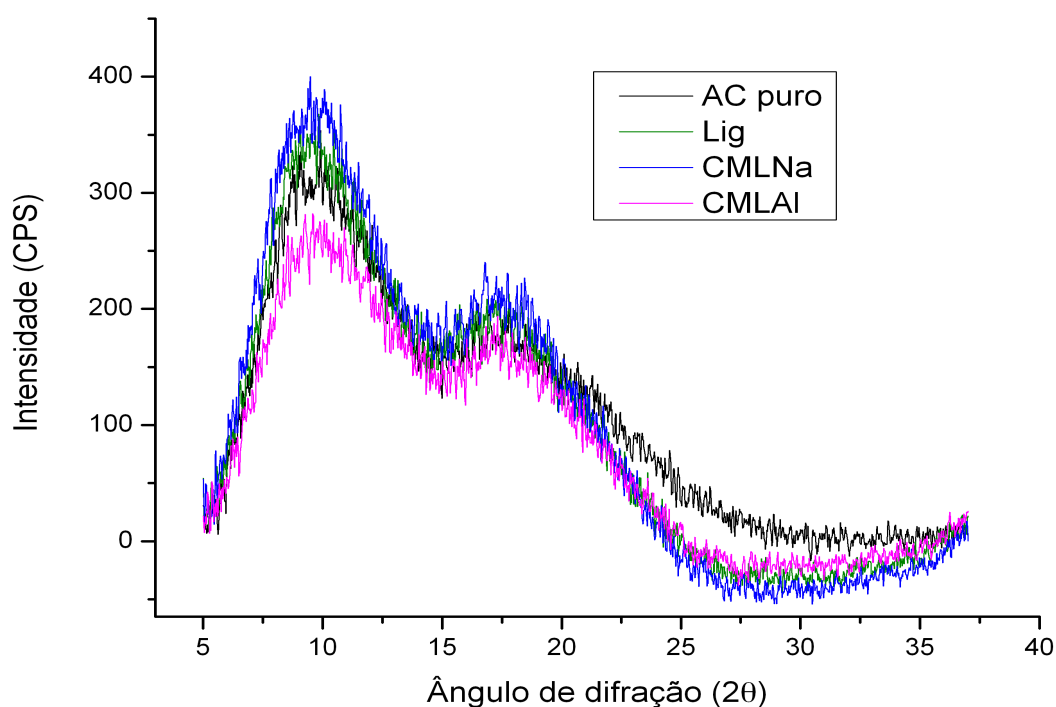
Fonte: a autora.

Ao analisar a permeabilidade a vapor de água na Tabela 15, pode-se observar que os compostos hidrofóbicos como a Lig e a CML-Al causaram um decréscimo no valor de permeabilidade, tal fato pode ser atribuído a melhor compatibilização destes com a matriz polimérica, fazendo com que haja um fechamento na rede polimérica, diminuindo em tamanho os vazios esféricos ou poros. De maneira contrária, a CML-Na provocou a formação de poros com tamanhos muito grandes, que favorecerem a permeabilidades a vapor de água, este fato pode estar relacionado com a compatidade da CML-Na hidrofílica ao glicerol que juntos contribuíram para a formação de aglomerados e que resultaram na maior porosidade, conforme pode ser visto nas imagens de MEV das superfícies e fraturas na Figura 33.

#### **3.4.4 Difração de raios-X**

Os difratogramas das membranas de AC incorporadas com aditivos de lignina e seus derivados, sem a presença de plastificante são indicados pela Figura 36 das membranas formuladas de acordo com o grupo I.

**Figura 36 - Difratomogramas das membranas de AC do grupo I.**



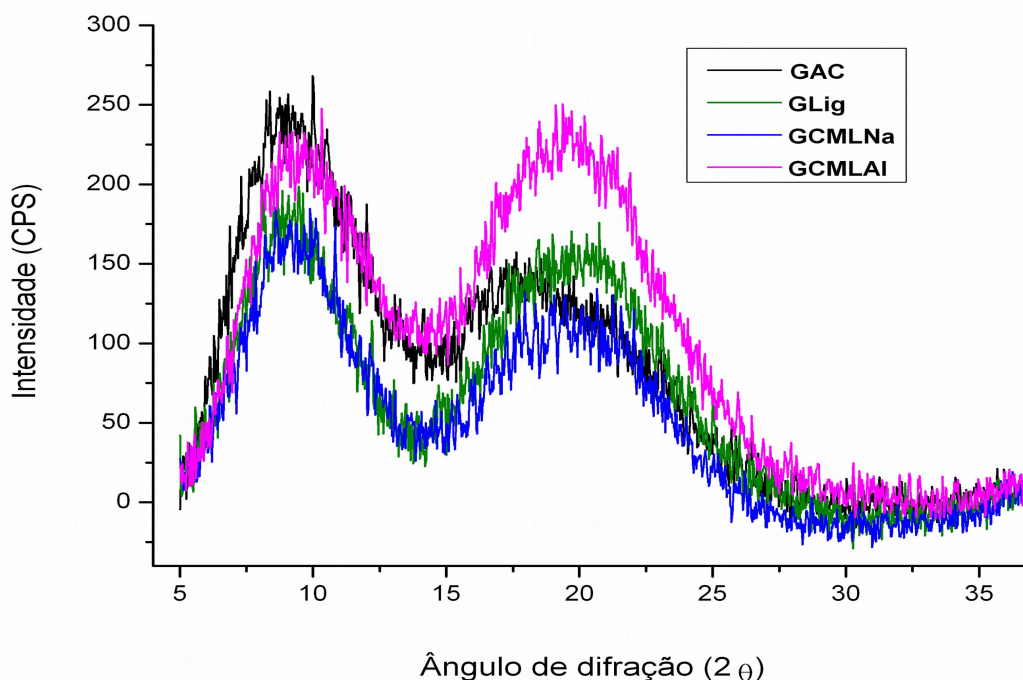
Fonte: a autora.

Os dados apresentados na Figura 36 indicam a diferença induzida na estrutura das membranas após inserir os reforços quando comparada a aquela que não foi incorporada aditivos.

Este fato pode ser explicado pela redução na força de algumas ligações de hidrogênio de regiões mais ordenadas do AC, o que resulta na conversão destas em regiões mais desordenadas, justamente pelo AC formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila da molécula de lignina e e CML-Na e CML-Al.

Os difratogramas das membranas de AC incorporadas com aditivos de lignina e seus derivados, com a presença de plastificante são indicados pela Figura 37 das membranas do grupo II.

**Figura 37 - Difrátogramas das membranas de AC do grupo II.**



Fonte: a autora

A carboxilação de lignina reduz ainda mais a sua cristalinidade pela incorporação de grupos de carboximetil de sódio. A troca de sódio para o alumínio deve reduzir ainda mais a cristalinidade se levarmos em conta que o maior número de oxidação do Al em relação ao Na deve levar ao surgimento de grandes agregados de lignina modificados ao redor do Al.

No grupo I, há uma diminuição da intensidade do difratograma em relação à membrana de acetato de celulose puro, ao passo que no Grupo II a intensidade é ainda menor. Curiosamente, a semi-cristalinidade da membrana de acetato de celulose pura diminui com a adição de glicerol, talvez por causa do glicerol na forma de "livre" dentro da membrana, enquanto que para as outras três amostras deste parâmetro diminui.

Tais resultados indicam a diferença induzida na estrutura das membranas após inserir os reforços quando comparada a aquela que não foi incorporada aditivos. Da mesma forma como foi discutido anteriormente ocorreu uma redução na força de algumas ligações de hidrogênio de regiões mais ordenadas do AC, devido a presença do glicerol, justamente pelo AC formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila da molécula glicerol, o que resulta na conversão destas em regiões mais desordenadas, tal desordem também foi afetada pela presença da lignina, estrutura

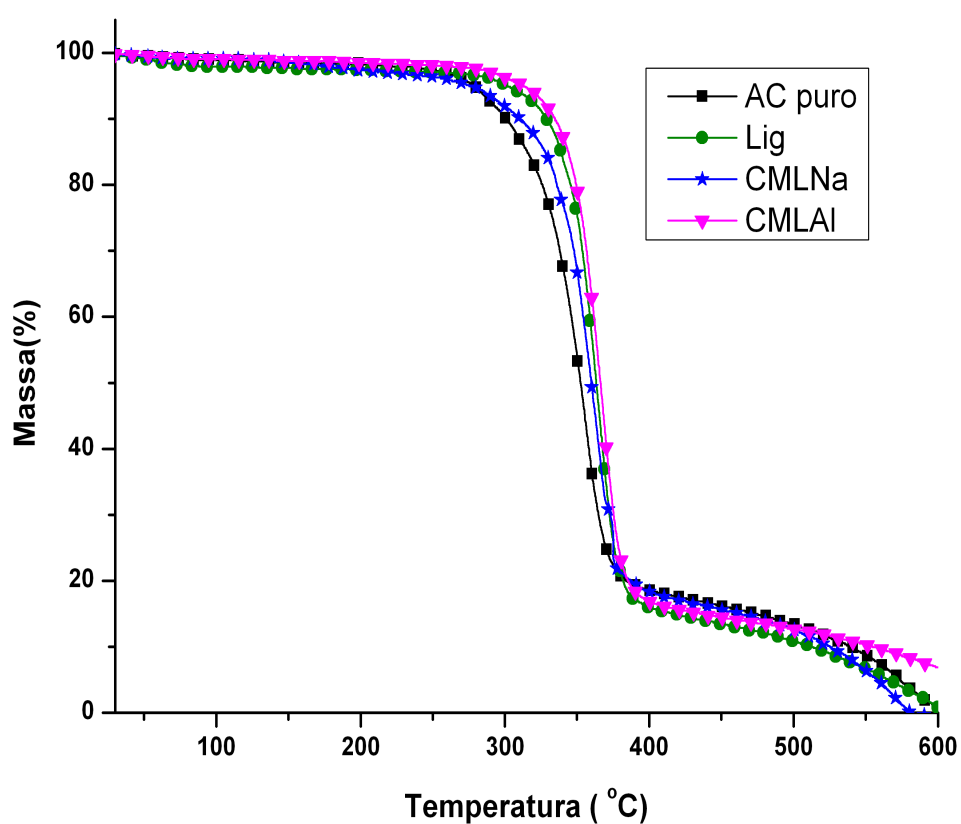


extremamente amorfa, e dos derivados da lignina modificados quimicamente: CML-Na e CML-Al.

### 3.4.5 Análise térmica

A análise termogravimétrica Figura 38 permite avaliar a estabilidade dos materiais produzidos. E a Tabela 16 mostra as  $T_{\text{Onset}}$ ,  $T_{\text{máx}}$ , e as perdas de massa para as amostras do grupo I.

**Figura 38 - Curvas de TG para as membranas do grupo I.**



Fonte: a autora.

**Tabela 16 - Temperatura de início ( $T_{\text{Onset}}$ ), temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa ( $T_{\text{Max}}$ ), perda de massa (PM) das membranas de AC sem plastificante com adição de ligninas e seus derivados (Grupo I), obtidos a partir das curvas de TG e DTG.**

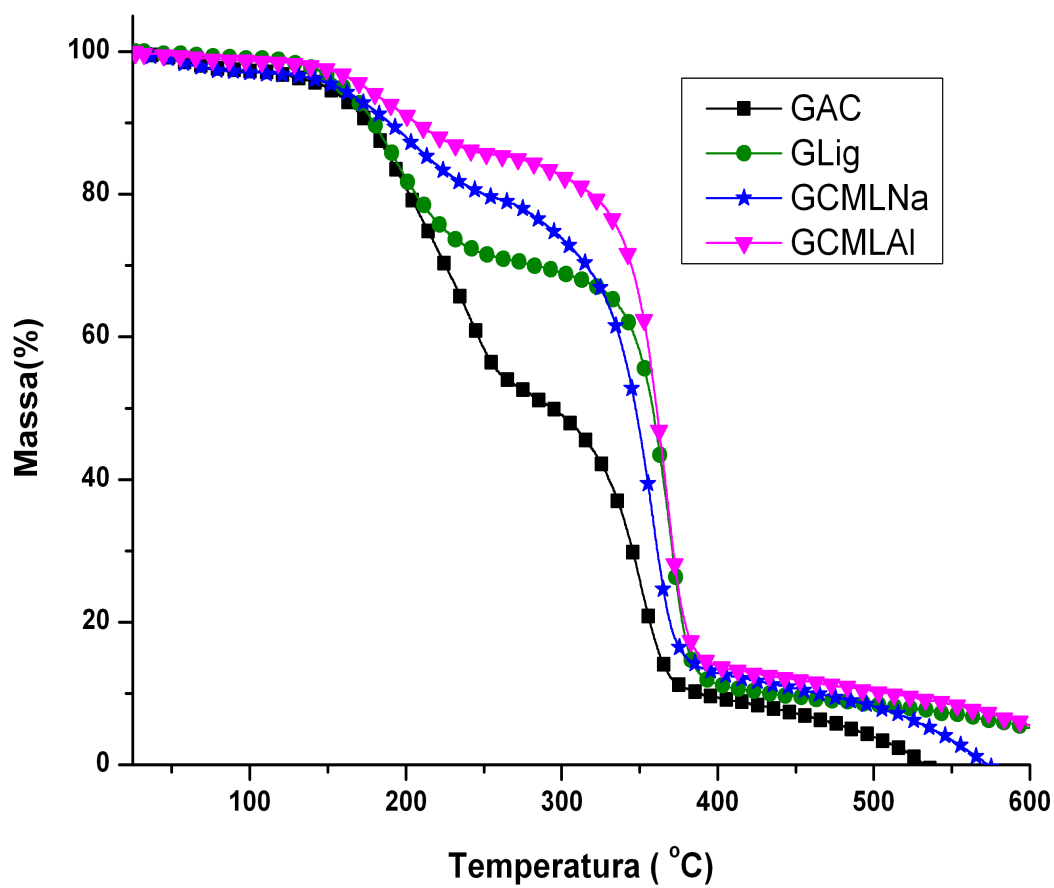
Amostras	Degradação térmica membranas		
	$T_{\text{Onset}}$ ( ° C)	$T_{\text{Max}}$ ( ° C)	PM (%)
AC puro	264	352	84
Lig 0,1 %	296	360	88
CML-Na 0,1 %	256	354	83
CML-Al 0,1 %	305	362	85

Fonte: a autora.

De maneira geral, observa-se todas as membranas que foram adicionadas lignina e lignina quimicamente modificadas foram mais estáveis termicamente quando comparada aquelas sem aditivos (lignina e seus derivados). O primeiro estágio corresponde a saída de água de 40 °C a 120 °C. O segundo estágio corresponde a decomposição do composto em maior quantidade da matriz que corresponde ao AC, observa-se que com adição da lignina, CML-Na e CML-Al, estes compostos contribuíram tanto para elevação da temperatura inicial de degradação  $T_{\text{Onset}}$  quanto das temperaturas em que ocorrem a taxa máxima de degradação ( $T_{\text{Máx}}$ ), conforme pode ser observado na Tabela 16. Esse aumento na temperatura está associado à contribuição estrutural da lignina e seus derivados, na membrana polimérica. Dentre os compostos adicionados às membranas poliméricas, a CML-Al merece destaque uma vez que foi o derivado da lignina que teve maior estabilidade térmica quando comparada com as demais.

Os termogramas ilustrados na Figura 39, são relacionados as membranas de AC na presença de 10,0 % de glicerol e adicionadas lignina extraída do endocarpo e lignina quimicamente modificadas, e a Tabela 17 mostra as  $T_{\text{Onset}}$ ,  $T_{\text{máx}}$ , e as perdas de massa para as amostras do grupo I.

**Figura 39 - Curvas de TG para as membranas do grupo II.**



Fonte: a autora.

**Tabela 17 - Temperatura de início ( $T_{Onset}$ ), temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa ( $T_{Max}$ ), perda de massa (PM) das membranas de AC com plastificante e com adição de ligninas e seus derivados (grupo II), obtidos a partir das curvas de TG e DTG.**

Amostras	Degradação térmica glicerol			Degradação térmica membranas		
	$T_{Onset}$ (° C)	$T_{Max}$ (° C)	PM (%)	$T_{Onset}$ (° C)	$T_{Max}$ (° C)	PM (%)
<b>AC com glicerol,</b>						
<b>lignina e derivados</b>						
<b>GAC</b>	147	225	41	310	340	48
<b>GLig 0,1 %</b>	151	191	31	322	362	68
<b>GCML-Na 0,1 %</b>	157	200	10	298	352	87
<b>GCML-Al 0,1 %</b>	168	190	13	310	360	86

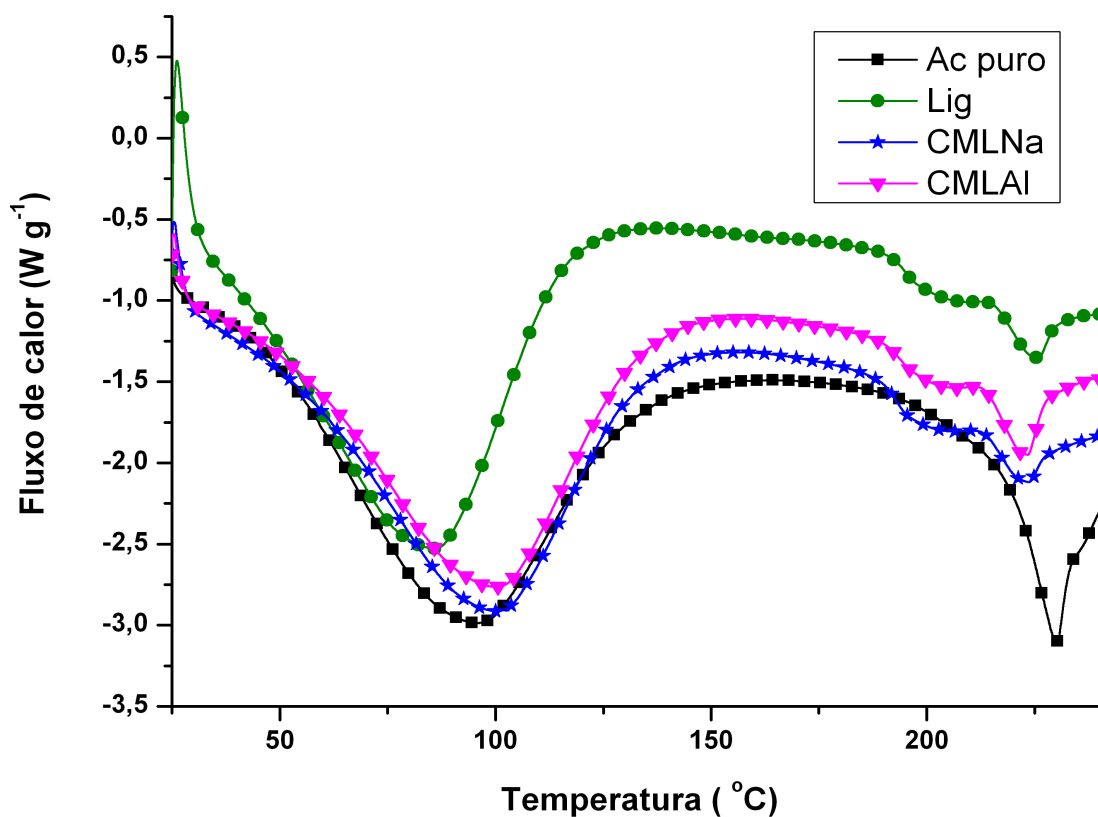
Fonte: a autora.

Neste grupo, notou-se que quando se adiciona lignina e seus derivados as membranas, estas, apresentaram-se termicamente mais estáveis quando comparada aquelas sem aditivos. No entanto neste grupo, verificou-se que a presença do glicerol atuando como plastificante, diminuiu a estabilidade térmica das membranas, este efeito parece razoável, uma vez que o glicerol apresenta uma cadeia molecular pequena, e sua degradação ocorre em temperaturas menores que 225 °C.

O primeiro estágio corresponde a saída de água de 40 °C a 120 °C. O segundo estágio corresponde a decomposição do glicerol e o terceiro estágio corresponde a decomposição do AC, observa-se que com adição da lignina, CML-Na e CML-Al, estes compostos contribuíram tanto para elevação da temperatura inicial de degradação  $T_{Onset}$  quanto das temperaturas em que ocorrem a taxa máxima de degradação ( $T_{Max}$ ), conforme pode ser observado na Tabela 17. Esse aumento na temperatura está associado à contribuição estrutural da lignina e seus derivados, na membrana polimérica. Dentre os compostos adicionados às membranas poliméricas, a CML-Al teve maior estabilidade térmica quando comparada com as demais.

A Figura 40 mostra as curvas de DSC do grupo I, e membranas de AC puro e de membranas com adição da lignina e seus derivados da modificação química. E a Tabela 18 mostra o efeito da adição de lignina e seus derivados quimicamente modificados na entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) obtidas da primeira varredura nas membranas de AC sem glicerol.

**Figura 40 - Curvas de DSC para o grupo I.**



Fonte: a autora.

**Tabela 18 -Efeito da adição de lignina e seus derivados quimicamente modificados na entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) nas membranas de AC sem glicerol.**

Membranas sem glicerol	$\Delta H_f$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )
AC	18,58
Lig	16,04
CML-Na	17,40
CML-Al	18,09

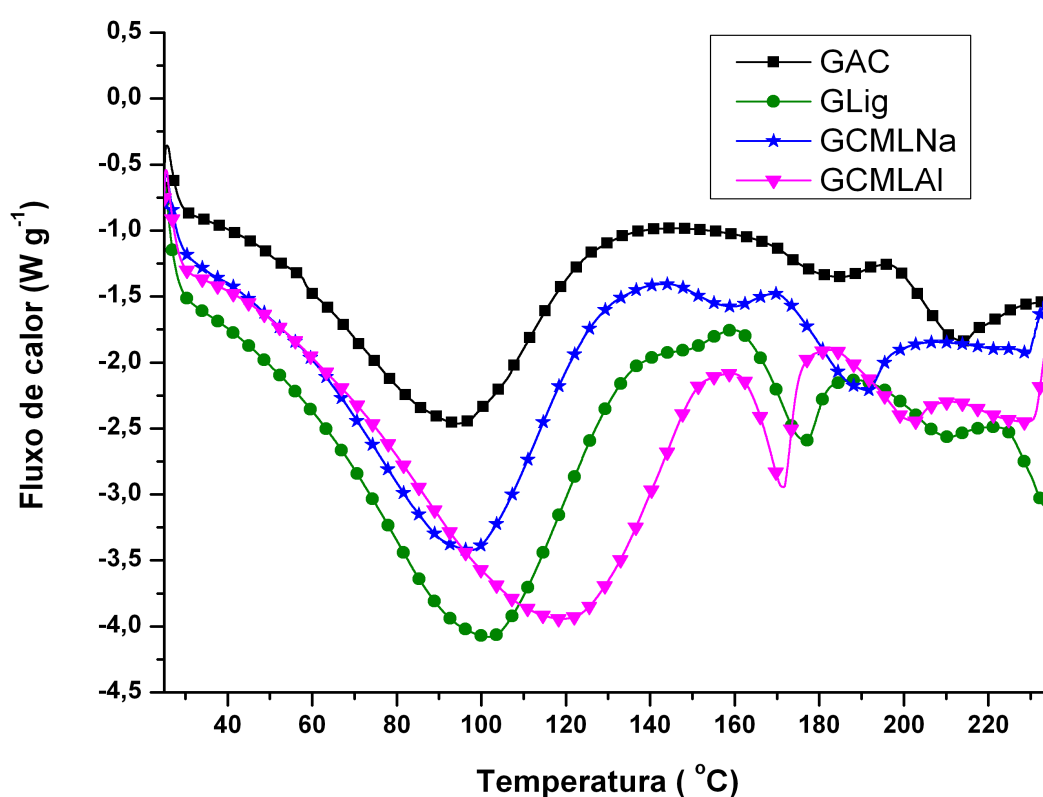
Fonte: a autora.

As curvas de DSC das quatro membranas apresentam endotermas em torno  $100^{\circ}\text{C}$  que podem ser atribuídas à saída de água dos materiais. A membrana de AC puro apresentou maior temperatura de fusão quando se compara com os dados obtidos para a membrana de AC que contém os reforços de lignina. As membranas de AC que contém a lignina e ligninas modificadas quimicamente

apresentaram uma região de transição anterior ao pico endotérmico entre 180 °C e 220 °C devido à sua heterogeneidade na distribuição de grupos funcionais, além das ligninas modificadas quimicamente reduziram a disponibilidade de grupos -OH na lignina, resultante da eterificação da lignina resultando em um pico alargado nessa faixa de transição (CHAUHAN et al., 2014). Os pico endotérmico de fusão da membrana de AC puro ocorre na temperatura de 226 °C se desloca para temperaturas mais baixas com adição de Lig, CML-Na e CML-Al, com temperaturas de 226° C, 223° C e 222 ° C, respectivamente. Pelos resultados da Tabela 18 foi verificado uma mudança pouco significativa na entalpia de fusão, sendo esse um indicativo de que a matriz polimérica AC é compatível os aditivos de lignina, não modificando a estrutura cristalina da mesma.

A Figura 41 mostra as curvas de DSC do grupo I, e membranas de AC puro e de membranas com adição da lignina e seus derivados da modificação química. A Tabela 19 mostra o efeito da adição de lignina e seus derivados quimicamente modificados na entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) nas membranas de AC com glicerol.

**Figura 41 - Curvas de DSC do grupo II**



Fonte: a autora.

**Tabela 19 - Efeito da adição de lignina e seus derivados quimicamente modificados na entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) nas membranas de AC com glicerol.**

Membranas com glicerol	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )
GAC	15,46
GLig	12,40
GCML-Na	12,72
GCML-Al	14,87

Fonte: a autora.

As curvas de DSC para o grupo II, são ilustrados na Figura 41 são relacionados as membranas de AC na presença de 10,0 % de glicerol e adicionadas lignina extraída do endocarpo e lignina quimicamente modificadas. Neste grupo, notou-se que as membranas seguiram as mesmas tendências daquelas avaliadas anteriormente, ou seja membranas de AC que contém a lignina e ligninas modificadas quimicamente apresentaram uma região de transição anterior ao pico endotérmico entre 160 ° C e 180 ° C, relacionado a heterogeneidade de grupos funcionais das ligninas, além das ligninas modificadas quimicamente reduziram a disponibilidade de grupos -OH na lignina, resultante da eterificação da lignina resultando em um pico alargado nessa faixa de transição.

Os pico endotérmico de fusão da membrana de GAC ocorre na temperatura de 212 °C se desloca para temperaturas mais baixas com adição de Lig, CML-Na e CML-Al, com temperaturas de 209° C, 189° C e 204 ° C, respectivamente.

Além disso a presença do glicerol altera o comportamento térmico das membranas, observado pelo aumento da intensidade dos picos, em decorrência do distanciamento que o glicerol provoca entre as cadeias poliméricas diminuindo as interações intermoleculares estabelecidas e, provavelmente, o pico em alta temperatura compreende a decomposição relacionado a desacetilação (AC) e decomposição da lignina.

Através Tabela 19 foi verificado novamente uma mudança pouco significativa na entalpia de fusão, não modificando a estrutura cristalina da mesma, sendo esse um indicativo de que a matriz polimérica AC é compatível com a lignina e seus derivados: CML-Na e CML-Al.

Uma análise comparativa é feita entre os grupos I (Figura 40) e grupo II (Figura 41) . Pela curva de DSC (dados do grupo I), observa-se que o acetato puro tem uma banda endotérmica a 230 ° C. Esta banda endotérmica, na presença de lignina, é deslocada para 220 °C, também a emergir uma nova banda endotérmica, mais amplo e de menor intensidade, a 200 °C. Provavelmente, a banda que muda de 230 °C a 220 °C está relacionado com o grau de compatibilidade entre a parte orgânica da lignina e o acetato de celulose, enquanto que a nova banda a 200 °C refere-se à

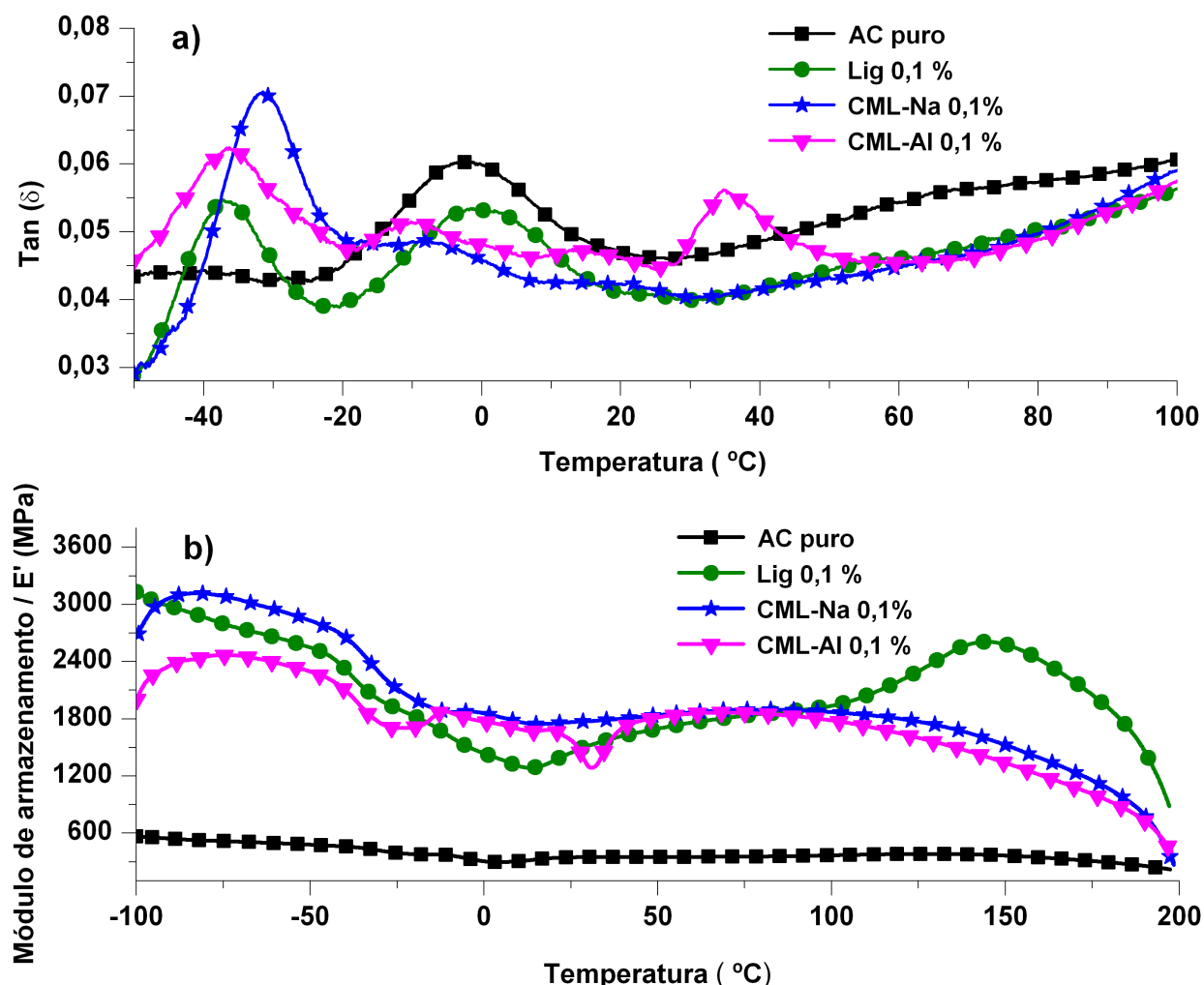
incompatibilidade entre a parte inorgânica da macromolécula de lignina e o acetato de celulose. Na Figura 41, a adição de glicerol nestas amostras (Grupo II) aparece uma nova banda endotérmica em torno de 150-160 °C. Para o acetato de celulose sem lignina adicionado a banda muda endotérmica de 230 ° C (grupo I), a 215 ° C e aparece uma nova banda a 180 ° C (grupo II). A diminuição de 15 °C sobre a banda acetato puro na presença de glicerol pode ser atribuído à compatibilidade (mistura) entre estes dois componentes da membrana, enquanto a banda menor e menos intensa a 180 ° C pode ser atribuída à "livre" glicerol na amostra. Este comportamento parece repetir para a amostra CMLNa onde há um maior desvio na banda de 230 ° C de acetato de celulose na amostra sem glicerol, a 190 ° C para a amostra com o glicerol, o qual mostra alto grau de compatibilidade entre estes dois componentes. Este comportamento é esperado uma vez que este lignina (CML-Na) é um polieletrólito solúvel em água a pH > 4,5 e por esta pode interagir de forma mais favorável, com o glicerol incorporado em acetato de celulose. As outras duas ligninas, nativa (não modificada) e CML-Al são insolúveis em água e têm menor compatibilidade com glicerol. Isto é evidente para estas amostras em grande banda endotérmica a partir de acetato de celulose a 230 °C e as bandas endotérmicas mais intensas de glicerol "livre" a 175 e 170 °C, respectivamente (ver figuras 40 e 41).

### 3.4.6 DMTA

A Figura 42 mostra as curvas de (a)  $\tan \delta$  e (b) módulo de armazenamento ( $E'$ ) versus temperatura das membranas do grupo I: membranas de AC sem plastificante com a incorporação de lignina, CML-Na e CML-Al.



**Figura 42 - Curvas de (a)  $\tan \delta$  e (b) módulo de armazenamento ( $E'$ ) versus temperatura das membranas do grupo I.**



Fonte: a autora.

Foram realizadas três medidas de DMTA, para se verificar a reprodutibilidade dos resultados das membranas. A presença de lignina na formulação da matriz como agente de reforço, provoca alargamentos nas curvas de  $\tan \delta$  e mudanças de inclinação nas curvas  $E'$ , essas modificações são causadas pela incorporação de macromoléculas com estruturas complexas, ou seja, de vários tipos de anéis e sequências diversificadas. A possível presença de solvente aprisionado em diferentes regiões da matriz também pode levar ao surgimento de picos (FROLLINI, 2006).

Na Figura 42(a), é ilustrado o gráfico de  $\tan \delta$  versus temperatura verifica-se na membrana de AC, relaxações próximas a temperatura de 0,0 °C que foi observado em todas as curvas de  $\tan \delta$ . Ao se adicionar os reforços de lignina, CML-Na e CML-AI, verifica-se o surgimento de relaxações

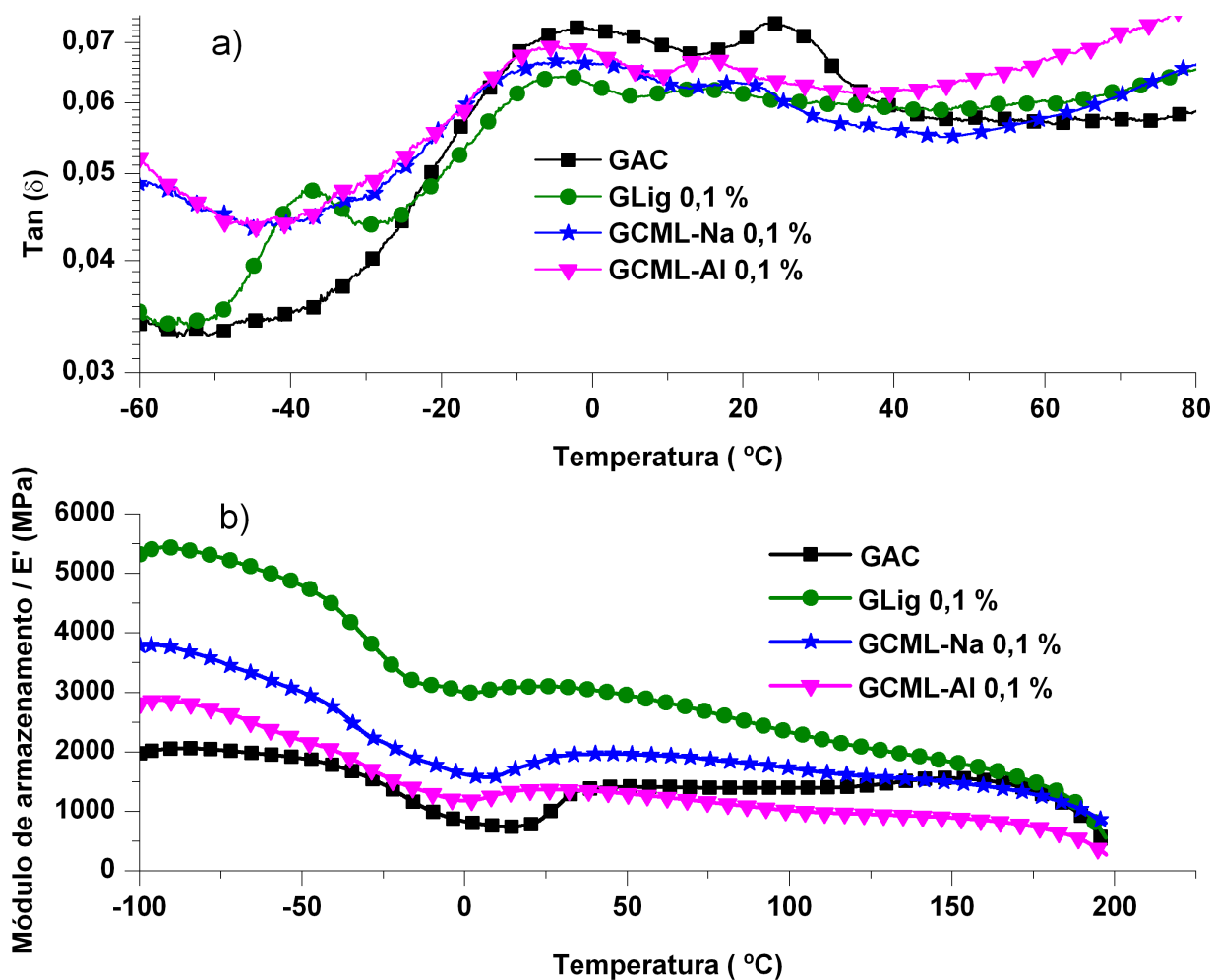
na temperatura próxima a  $-37,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , este evento é verificado em todas as membranas que foi adicionado lignina e seus derivados na sua composição, provavelmente pela estrutura complexa da lignina e seus derivados que associadas a matriz polimérica contribuem para o surgimento de novos eventos termo-dinâmicos relativos a movimentações das cadeias.

Para as membranas de grupo I, a incorporação de lignina provoca alterações em acontecimentos termo mecânicos, apesar da baixa concentração deste componente nas amostras. Para o acetato puro (CAC) a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) a  $-3,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  altera a sua posição depois de incorporar a lignina. Para a amostra CAC-Lig ocorre um aumento na  $T_g$  para  $-2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , provavelmente devido à maior estabilidade térmica deste componente observado na Tabela 16 a partir dos dados de TG ( $T_{\text{Onset}}$  e  $T_{\text{max}}$ ) e na Figura 38. Novos sinais aparecem a baixas temperaturas em torno de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quando são incorporados ligninas nas membranas. Para a amostra (CAC-Lig) um novo sinal aparece em  $-37,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com uma intensidade semelhante que pode ser atribuída à estrutura orgânica amorfa da lignina natural que provoca uma diminuição da cristalinidade da membrana conforme foi visto na Figura 36. A Carboximetilação de lignina provoca efeitos notáveis nos valores de  $T_g$ . Para membrana CAC-CMLNa este sinal tem a maior intensidade e ocorre em  $T_g = -32\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A intensidade mais elevado indica uma maior capacidade de dispersão da energia armazenada e a maior  $T_g$  indica que a presença de sódio aumenta a estabilidade térmica da amostra. Para membrana CAC-CMLAl pelo menos quatro sinais distintos de  $T_g$  que aparece na Figura 42(a). Sinais aparecem em  $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-10,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $+12,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $+34\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os sinais a temperaturas positivas mostram o reforço causada pela presença da lignina na membrana, provavelmente devido ao alumínio na estrutura. Por outro lado, o sinal de  $T_g$  a  $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$  mostra o efeito semelhante atribuído à lignina natural na membrana CAC-Lig, mas, devido à intensidade inferior apresenta menor capacidade de dispersão da energia armazenada.

Pode-se considerar que ( $E'$ ) aumenta, torna-se mais difícil a movimentação de segmentos da cadeia. Ainda na mesma Figura 42(b) é mostrada a dependência do módulo de armazenamento com a adição de lignina, CML-Na e CML-Al na formação das membranas. Nota-se que quanto maior for sua magnitude, o material armazena maior quantidade de energia. A seguir é feita a análise a partir das curvas do módulo de armazenamento na temperatura de  $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  para todas as membranas, inicialmente o módulo de armazenamento para AC puro é de  $543\text{ MPa}$ , esse valor é aumentado consideravelmente para nas membranas com Lig; CML-Na e CML-Al com valores de  $1447$ ,  $1767$  e  $1572\text{ MPa}$ , respectivamente. Indicando que o efeito combinado de CML-Na e a matriz polimérica de AC contribui para a formação da membranas mais resistentes.

A Figura 43 mostra as curvas de (a)  $\tan \delta$  e (b) módulo de armazenamento ( $E'$ ) versus temperatura das membranas do grupo II: membranas de AC com plastificante com a incorporação de lignina, CML-Na e CML-Al.

**Figura 43 - Curvas de (a)  $\tan \delta$  e (b) módulo de armazenamento ( $E'$ ) versus temperatura das membranas do grupo II.**



Fonte: a autora.

Através deste comparativo, pode-se perceber a influência da adição das ligninas, dos plastificantes, e da combinação lignina/plastificante, comportamento termodinâmico-mecânico. Novamente a presença de lignina juntamente com o glicerol na formulação da matriz, provoca o

surgimento de picos nas curvas de  $\tan \delta$ , por estas macromoléculas serem constituídas em sua estrutura de vários tipos de anéis, sequências diversificadas. A possível presença de solvente aprisionado em diferentes regiões da matriz pode levar a um efeito surgimento de picos (FROLLINI, 2006).

Na Figura 43(a), é ilustrado o gráfico de  $\tan \delta$  versus temperatura verifica-se na membrana de AC, relaxações próximas a temperatura de 0,0 °C evidencia-se um pico que é associado a transições  $\alpha$  do AC e do glicerol que foi observado em todas as curvas de  $\tan \delta$ . Ao se adicionar os reforços de GLig, GCML-Na e GCML-Al, verifica-se o surgimento de relaxações nas temperaturas próximas a -65,0 °C e em 5,0 °C, este evento é verificado em todas as membranas que foi adicionado lignina e seus derivados na sua composição, provavelmente pela estrutura complexa da lignina e seus derivados que associadas a matriz polimérica contribuem para o surgimento de novos eventos termo-dinâmicos relativos a movimentações de cadeias secundárias ligadas a cadeia principal.

Nas curvas de  $\tan \delta$ , quando se compara a matriz polimérica com as blendas observa-se que a introdução de glicerol e reforços ocasionaram um alargamento dos picos, talvez devido a diferentes influências que os reforços têm sobre as cadeias, ou seja, diferentes interações fibra/matriz. Os resultados da determinação da  $T_g$  por medidas de  $\tan \delta$  notamos uma maior compatibilidade dos componentes adicionados, pela presença de glicerol. Isto pode ser verificado pela proximidade do resultados de  $T_g$  GCAC (-1,2 e 23,8); GCAC-Lig (-5,2 a 13,5); GCAC-CMLNa (-3,1 e 19,8); GCAC-CMLAl (-4,6 a 14,5). Os valores negativos de  $T_g$  refere-se a matriz de acetato de celulose, enquanto que os valores positivos referem-se a presença de glicerol nas membranas. Estes resultados mostram reforço nas membranas causados pela presença de glicerol a 10%, ao ocorrer valores positivos de  $T_g$  de 15 °C a 24 °C.

As porções incompatíveis de lignina pode ser identificado por  $T_g$  a temperaturas muito baixas: -37 °C para GCAC-Lig, -66 °C para GCAC-CMLNa e -67 °C para GCAC-CMLAl. Pode-se ver nestes valores a grande queda de temperatura  $T_g$  para as duas ligninas modificadas com metais. Neste caso, no entanto, a intensidade diminui consideravelmente quando comparado com a amostra sem glicerol, o que apresenta menor capacidade de dispersar a energia armazenada.

Na membranas contendo GCML-Na e GCML-Al verifica-se o surgimento de relaxações 20,0 °C e em 14,0 °C. Na temperatura de -38,0 °C, que encontra-se um pico somente para a membrana que contém Lig na matriz polimérica, provavelmente pode estar associadas a movimentações de ramificações dos grupos de lignina que não foram modificadas quimicamente.

Pode-se considerar que (E') aumenta, torna-se mais difícil a movimentação de segmentos da cadeia. Ainda na mesma Figura 43(b) é mostrada a dependência do módulo de armazenamento com

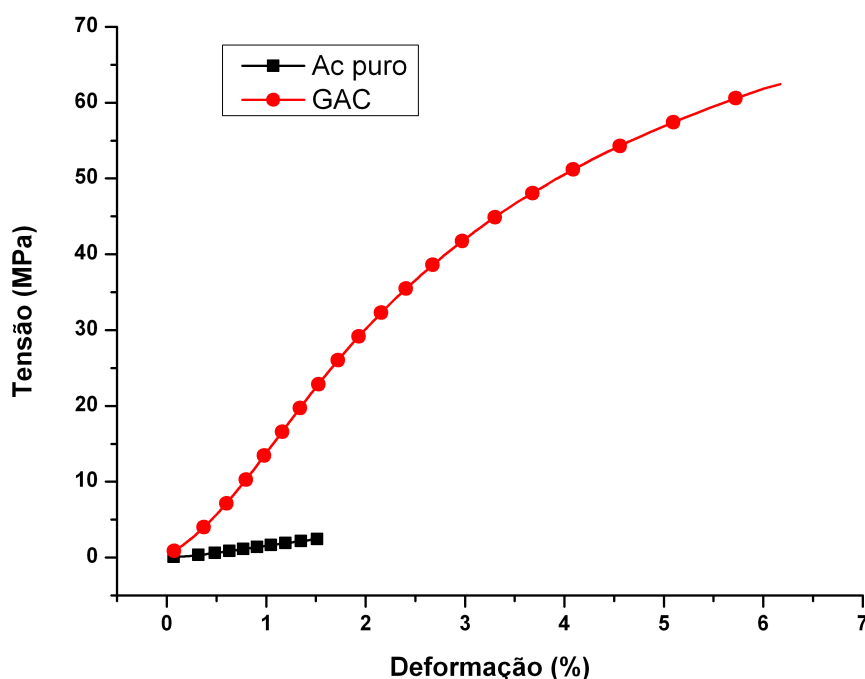
o a adição de Glig, GCML-Na e GCML-Al na formação das membranas. Nas membranas de AC adicionadas de ligninas, observa-se maior estabilidade em função da temperatura. Desta maneira, é possível associar os maiores valores das propriedades termomecânicas à influência dos plastificantes e das ligninas utilizadas nestas membranas, que atuam no sentido de aumentar a resistência termodinâmico-mecânica das amostras. A seguir é feita a análise a partir das curvas do módulo de armazenamento na temperatura de 25,0 °C para todas as membranas, inicialmente o para GAC puro é de 1373 MPa, esse valor é aumentado consideravelmente para nas membranas com Glig, GCML-Na e GCML-Al com valores de 3015, 1881, 1416 MPa, respectivamente, no entanto a partir da temperatura próxima a 37,0 °C nota-se a membrana de GCML-Al sofreu um decréscimo no módulo de armazenamento em relação as outras amostras, o que significa que esta membrana perde em propriedades mecânicas quando submetidas a temperatura mais altas.

Para este ensaio foi possível verificar que o efeito combinado de lignina/plastificante contribui para a formação das membranas mais resistentes.

### 3.4.7 Ensaio de Tração

As membranas de AC com e sem a adição de glicerol são apresentadas Figura 44, e mostra a influência que o plastificante exerce sobre o ensaio de tração.

**Figura 44 - Comparativo do ensaio de tração para as membranas sem plastificante (AC puro) e com glicerol (GAC)**



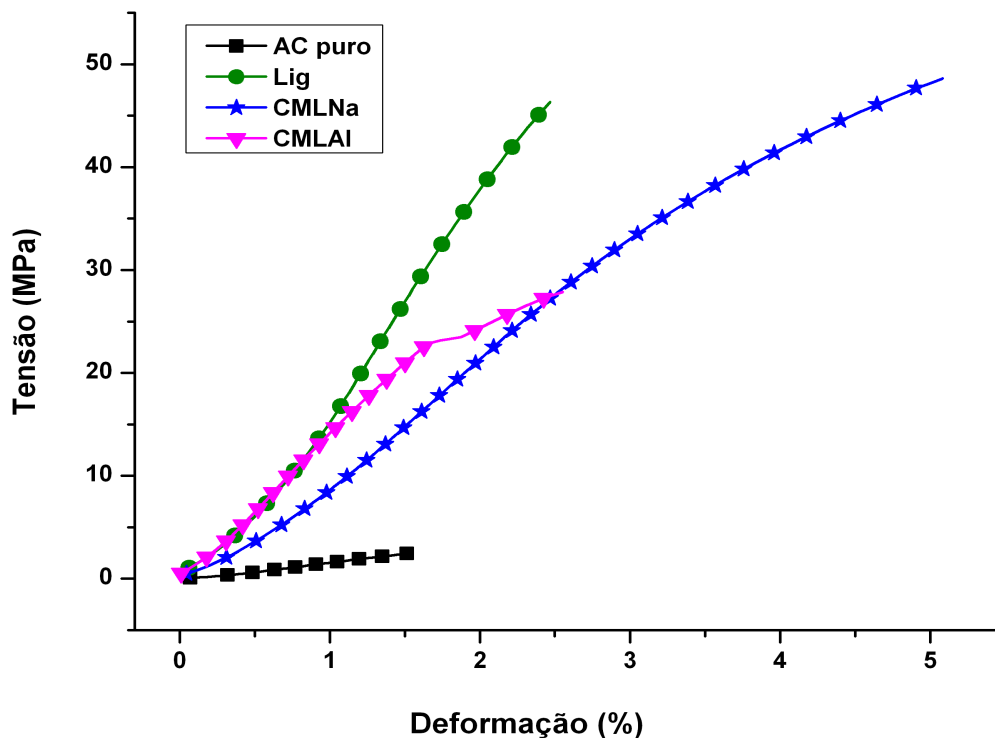
Fonte: a autora

Pode-se perceber que a membrana que não possui glicerol (AC puro) apresentou baixa resistência de tensão (2,5 MPa) e baixa percentagem de deformação (1,5%), já a membrana que possui glicerol (GAC) apresentou um aumento significativo na resistência a tensão (62,17 MPa) e maior percentagem de deformação (6,17 %). Estes resultados evidenciam que o glicerol apresenta uma eficiência na plastificação, possivelmente a estrutura química deste promove maior interação entre a matriz polimérica e o plastificante, bem como um maior afastamento entre as cadeias do polímero (MADALENO et al., 2009).

Na Figura 45, observa-se a curva dos valores de tensão x deformação. As membranas do grupo

I: membranas de AC incorporadas com lignina e lignina modificada quimicamente e foram caracterizados quanto à resistência a tração.

**Figura 45 - Curvas de tensão-deformação para as membranas do grupo I.**



Fonte : a autora

Avaliando-se as curvas obtêm-se parâmetros de deformação na ruptura, que indica a deformação máxima que o material pode sofrer antes de romper e tensão na ruptura, que é o máximo de tensão suportada pelo material antes da ruptura.

A variação das características de tensão-deformação com teor de lignina revela diferentes padrões de comportamento. Em todos os casos, as propriedades mecânicas das misturas são aumentadas em comparação com as membrana de AC puro, os melhores resultados obtidos foram as de CML-Na. As propriedades mecânicas são melhoradas, provavelmente devido à capacidade das cadeias do polímero de reorganizar-se em uma arquitetura ordenada quando uma maior força externa é aplicada (CIOBANU et al., 2004). No contrário, a membrana de AC puro se rompe quando taxas mais elevadas de força aplicada. Os aditivos utilizados: lignina extraída e o derivados modificados quimicamente produziram membranas mais resistente por agir como reforços mecânicos e térmicos nas membranas (KOŠÍKOVÁ; ĎURIŠ; DEMIANOVÁ, 2000). Como

consequência, o polímero de lignina tridimensional e lignina modificada quimicamente considerado como um componente da mistura ativa a superfície e ocasiona um efeito de ordenação sobre a matriz de AC, e, assim, influenciando na morfologia e propriedades das membranas de AC.

A membrana AC puro apresentou a menor deformação e é também a menor resistência à tração, (1,59 MPa), sua ruptura foi realizada com a menor força necessária quando comparada com as demais, e apresentou também baixa taxa de deformação (1,5 %).

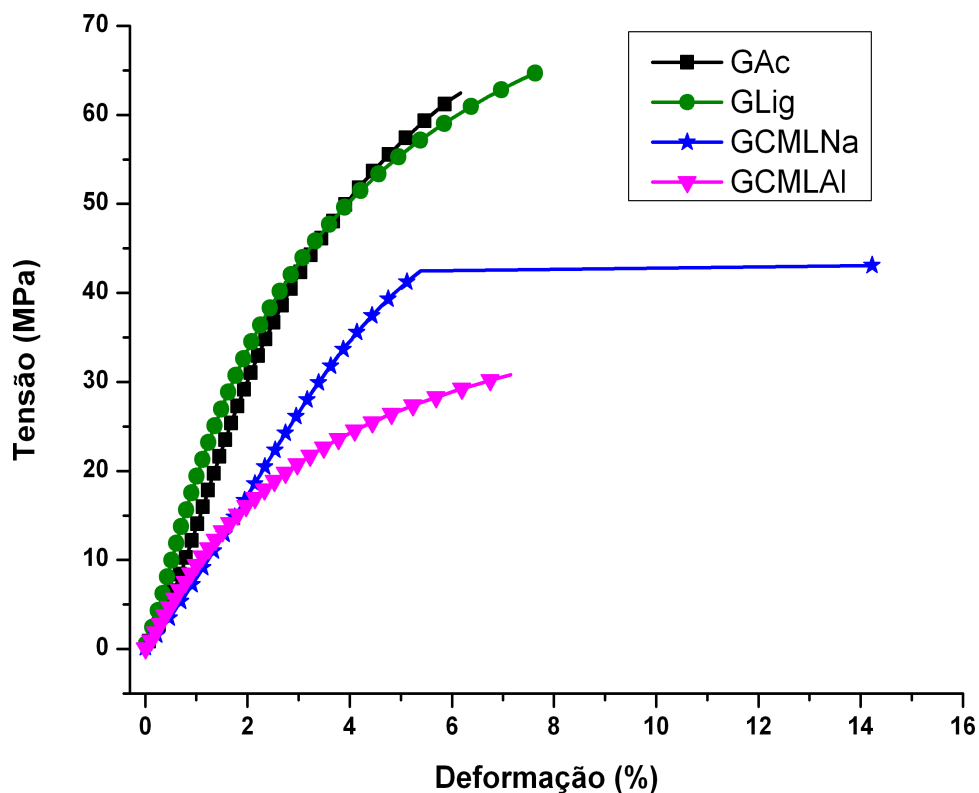
Segundo trabalho relatado por (MOHANTY et al., 2004) filmes de acetato de celulose (GS=2,5) apresentaram tensão máxima suportada na ruptura de aproximadamente 46 MPa e deformação máxima de aproximadamente 2,5%.

A membrana Lig mostrou boa resistência à tensão, 63 MPa, e baixo alongamento, próximo a 2,5 %. Isso pode ser devido às fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias de acetato de celulose, o que gera grande resistência de uma cadeia “escorregar” em relação a outra, não favorecendo assim o alongamento. A membrana que contém CML-Na mostrou a melhor resistência à tração, quase 50 MPa, e maior percentagem de deformação de 5 %. Já a membrana de CML-Al teve resistência à tração de 28 MPa e percentagem de deformação de 2,5 %.

Na Figura 46 observa-se a curva dos valores de tensão x deformação de membranas AC contendo 10,0 % (m/m) de glicerol e incorporadas com lignina e CML-Na;



**Figura 46 - Curvas de tensão-deformação das membranas do grupo II.**



Fonte: a autora.

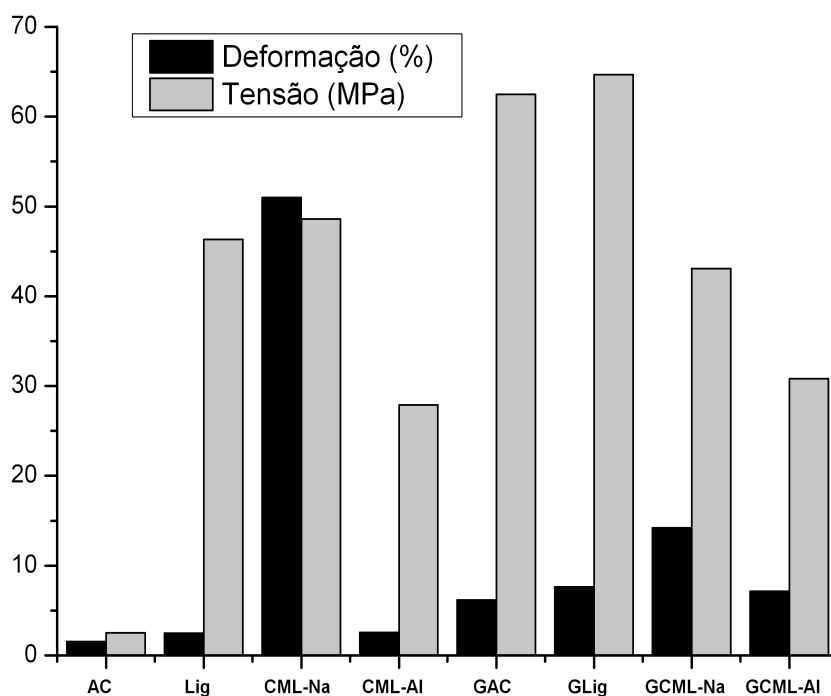
De acordo com Figura 46 observa-se a curva dos valores de tensão x deformação de membranas AC contendo 10,0 % (m/m) de glicerol e incorporadas com lignina e CML-Na, estas apresentaram maior resistência a tensão e deformação, quando comparadas as membranas sem glicerol, como esperado, uma vez que o glicerol atuou efetivamente como plastificante tornando a membrana mais resistente a deformação. A membrana GAc apresentou uma das maiores resistências a tração, (62,47 MPa), mas apresentou a menor deformação (6,17 %). A membrana GLig mostrou melhor resistência a tensão, 65 MPa, e alongamento, próximo a 8 %. A membrana que contém GCML-Na mostrou a melhor resistência a tensão, de 43 MPa, e maior percentagem de deformação de 15 %, isso pode ser explicado por que a CML-Na ser um composto hidrofílico e possui sua afinidade com o glicerol, quando adicionados na membrana, esse fato pode estar associado a boa compatibilização entre a matriz e glicerol/CML-Na, aumenta-se significativamente a porcentagem de deformação quando comparada com as demais. Pode-se observar a membrana contendo CML-Na a

curva de deformação apresenta-se constante partir de 5 % indicando sua deformação plástica uniforme até a ruptura. Podemos observar o comportamento muito diferente da membrana GCAC-CMLNa depois de glicerol incorporado, que não altera significativamente o estresse de ruptura, mas praticamente triplica sua capacidade de deformação. Este comportamento mostra que, além do reforço de tração, o compósito tem uma sinergia entre os três componentes principais para atuar como um plastificante na matriz, o que provoca um grande alongamento antes de quebra.

Já a membrana de GCML-AI apresentou a menor resistência a tração de 31 MPa e a menor percentagem de deformação de 7 %.

A Figura 47 mostra o comparativo de tensão e deformação máxima na ruptura das membranas para os dois grupos estudados. Grupo I: Lig/ CML-Na/ CML -AI e Grupo II: Glig/ GCML-Na e GCML-AI.

**Figura 47 - Comparativo de tensão e deformação máxima na ruptura das membranas para os dois grupos estudados. Grupo I: Lig/ CML-Na/ CML -AI e Grupo II: Glig/ GCML-Na e GCML-AI.**



Fonte: a autora

Na Figura 47 é ilustrado a relação tensão versus deformação de todas as membranas de AC com

e sem plastificante com a incorporação dos aditivos de lignina. Através deste comparativo, pode-se perceber a influência da adição das ligninas, dos plastificantes, e da combinação lignina/plastificante. Comparando todas as membranas foi possível observar que a membrana de AC com Lig apresentou a maior resistência a tração, bem diferente da membrana que contém CML-Al, que apresentou um alto alongamento, porém pouca resistência. Isso pode ser devido ao fato de que a membrana com lignina existe maior interação intermolecular, quando comparado a membranas incorporadas com CML-Na e CML-Al, devido ao maior número de OH disponíveis da lignina, já na CML-Na e CML-Al parte deste OH foram substituídos na reação de carboximetilação. As ligações hidrogênio em maior número provavelmente lhes fornecem maior resistência a tração.

Segundo (OLIVEIRA; MULINARI, 2014), no estudo de compósitos poliméricos, o reforço interage fortemente com as fibras por meio das ligações covalentes ou ligações de hidrogênio causando uma melhor interação entre fibra e matriz

No geral, as membranas AC contendo 10,0 % de glicerol e preparadas com a incorporação de Glig e GCML-Na e GCML-Al mostraram melhores propriedades, considerando resistência a tensão e deformação.

### 3.5 CONCLUSÕES

Todas as membranas dopadas com 0,1% m/m das ligninas ( sem modificação, CML-Na e CML-Al) apresentaram importantes modificações estruturais e nas propriedades termomecânicas, quando comparadas com as mesmas sem os aditivos.

A incorporação do glicerol na mistura na concentração de 10% altera em sentidos opostos estas propriedades devido a sinergia apresentada pelas partes compatíveis dos três componentes e a assinergia pelas partes incompatíveis destes mesmos três componentes da mistura.

A presença do CML-Na na composição das membranas, sendo este componente solúvel em água, tendo o íon  $\text{Na}^+$  totalmente lábil neste solvente, pode ter utilidade como barreira trocadora de íons em processos de remediação de águas na captura de outros metais como Fe, Ni, Pb entre outros.

A presença do CML-Al na composição da membrana, sendo o alumínio um metal facilmente oxidável, pode ser usado como barreira antioxidante em filmes e embalagens usados na proteção de alimentos, fármacos, etc.

### CONCLUSÃO GERAL

Membranas de acetato de celulose incorporadas com ligninas e ligninas modificadas (CML-Na e CML-Al), oriundas de resíduos lignocelulósicos inaproveitáveis e com glicerol, oriundo da produção de biodiesel pela reação de transesterificação de óleos e gorduras, podem ser melhor aplicados na construção de membranas e filmes com grande potencial de utilização em áreas tão distintas como embalagens inteligentes e barreiras para captura de metais.

Por fim, os resultados deste trabalho contribuíram para destacar o uso de blendas à base de materiais lignocelulósicos, principalmente daqueles que são resíduos da agricultura (endocarpo da Macaúba) e da indústria de biodiesel (glicerol), mostrando-se promissor para conduzir a um melhor aproveitamento dessa abundante biomassa brasileira.

## TRABALHOS FUTUROS

Realizar os testes de aplicação das blendas reforçadas lignina, CML-Na e CML-Al, destaca-se a membrana de CML-Na, que será utilizada em sistemas de filtração para adsorção de metais pesados e/ou corantes aniônicos de efluentes, devido à facilidade de troca iônica do  $\text{Na}^+$  com outros íons metálicos. Para a CML-Al será realizado testes para revestimento interno de embalagens.

Estudar fenômenos de superfície dos materiais obtidos usando isoterma de adsorção do material sem lignina e variar o metal complexado a lignina.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, É. V. R. De. **Tese**. Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose. Universidade de São Carlos, São Carlos, 2009. 158p.
- BAO, C. Y.; LONG, D. R.; VERGELATI, C. Miscibility and dynamical properties of cellulose acetate/plasticizer systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, p. 95–102, 2015.
- BENAR, P., **Tese**. **Ligninas Acetosolv e Formacell de Eucalipto e de Bagaço de Cana: Isolamento, Fracionamento, Caracterização e Uso Como Componente de Resinas Fenólicas do Tipo Resol**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996. 129p.
- BERTINI, F.; CANETTI, M.; CACCIAMANI, A.; ELEGIR, G.; ORLANDI, M.; ZOIA, L. Effect of ligno-derivatives on thermal properties and degradation behavior of poly(3-hydroxybutyrate)-based biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1979–1987, 2012.
- BERTON, L. H. C.; COLOMBO, C. **Diário Oficial Poder Executivo**. Seção:121 (155) – III, **2011**. Disponível em: <www.fatecaracatuba.edu.br>; acesso em 12 de fev de 2015
- BUARQUE, F. S.; RUZENE, D. S.; DA SILVA, P. D. Avaliação De Processo Organosolv Em Material Oriundo Do Resíduo De Coco. **Anais da 14ª semana de pesquisa da universidade tiradentes**, 2012.
- CARVALHO, W.; CARRILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, a. M. F. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191–2195, 2009.
- CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Poly(vinyl alcohol) and poly(vinylpyrrolidone) blends: 2. Study of relaxations by dynamic mechanical analysis. **Polymer**, v. 40, n. 17, p. 4845–4851, 1999.
- CASTELLÓ, M. L.; DWECK, J.; ARANDA, D. a. G. Thermal stability and water content determination of glycerol by thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 627–630, 2009.
- CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; CARVALHO, R. de A.; VALENTE, A. J. M. **Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por <sup>1</sup>H-RMN**. **Polímeros**, v.2, p.85-91, 2010.
- CERRUTTI, B. M. **Tese**. Biomacromoléculas Carboximetiladas: Atuação Como Agentes De Estabilização De Suspensões Aquosas De Alumina. Universidade de São Carlos, São Carlos – SP. p. 1–139, 2010.
- CERRUTTI, B. M.; SOUZA, C. S. De; CASTELLAN, A.; RUGGIERO, R.; FROLLINI, E. Carboxymethyl lignin as stabilizing agent in aqueous ceramic suspensions. **Industrial Crops & Products**, v. 36, n. 1, p. 108–115, 2012.

- CHATJIGAKIS, a. .; PAPPAS, C.; N.PROXENIA; O.KALANTZI; P.RODIS; POLISSIOU, M. FT-IR spectroscopic determination of the degree of esterification of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, n. 4, p. 395–408, 1998.
- CHAUHAN, M.; GUPTA, M.; SINGH, B.; SINGH, a. K.; GUPTA, V. K. Effect of functionalized lignin on the properties of lignin-isocyanate prepolymer blends and composites. **European Polymer Journal**, v. 52, n. 1, p. 32–43, 2014.
- CHEMICAL, B.; PROCEEDINGS, E.; SOMBRA, U. S. Anais X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica “. v. 1, 2014.
- CHERUBINI, F.; STRØMMAN, A. H. Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 5, n. 5, p. 548–561, 2011.
- CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; FERNANDES, E. G.; KENAWY, E.-R. S.; LAZZERI, A. Gelatin-Based Blends and Composites. Morphological and Thermal Mechanical Characterization. **Biomacromolecules**, v. 2, n. 3, p. 806–811, set. 2001.
- CIOBANU, C.; UNGUREANU, M.; IGNAT, L.; UNGUREANU, D.; POPA, V. I. Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 231–241, 2004.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.; GUILBERT, S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. *J Agric Food Chem* 1997;45(3):622–6. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 45, n. 3, p. 622–626, 1997.
- CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M.-T.; VÁZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 1, p. 55–63, 2008.
- D’ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: SENAI/IPT, p. 550, 1988.
- DA SILVA, C. G.; GRELIER, S.; PICHAVANT, F.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, a. Adding value to lignins isolated from sugarcane bagasse and Miscanthus. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 87–95, 2013.
- DA SILVA, L. G. **Tese**. Produção de novos materiais a partir da lignina de bagaço de cana-de-açúcar e kraft. 2014. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia- MG, p. 136, 2014.
- DA SILVA, L. G.; RUGGIERO, R.; GONTIJO, P. de M.; PINTO, R. B.; ROYER, B.; LIMA, E. C.; FERNANDES, T. H. M.; CALVETE, T. Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 620–628, 2011.
- DE, G.; ORG, M. **Dissertação**. Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos à base de gelatina comercial para aplicação em células solares. Universidade de São Paulo. São Carlos-SP

p87.2010.

DE MORAES, A. C. M.; ANDRADE, P. F.; DE FARIA, A. F.; SIMÕES, M. B.; SALOMÃO, F. C. C. S.; BARROS, E. B.; GONÇALVES, M. D. C.; ALVES, O. L. Fabrication of transparent and ultraviolet shielding composite films based on graphene oxide and cellulose acetate. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 217–227, 2015.

DE SOUZA ARAKI, M.; DE MORAIS COUTINHO, C.; GONÇALVES, L. A. G.; VIOTTO, L. A. Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 1, p. 13–21, jan. 2010.

DELAYNE, P.; LAMBERMONT, B.; DUBOIS, B.; DOGNÉ, J. M.; GHUYSEN, A.; JANSSEN, N.; DESAIVE, T.; KOLH, P.; KRZESINSKI, J. M.; D'ORIO, V. Confirmation of high cytokine clearance by hemofiltration with a cellulose triacetate membrane with large pores: an in vivo study. **International Journal of Artificial Organs**, v. 29, p. 944–948, 2006.

DIAS, A. B.; MÜLLER, C. M. O.; LAROTONDA, F. D. S.; LAURINDO, J. B. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 2, p. 213–219, 2010.

DUVAL, A.; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 78–96, 2014.

EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. a.; SEILER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advances in cellulose ester performance and application. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 26, n. 9, p. 1605–1688, 2001.

EPURE, V.; GRIFFON, M.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Structure and properties of glycerol-plasticized chitosan obtained by mechanical kneading. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 2, p. 947–952, 2011.

FENGEL, D.; GERD, W. **Wood chemistry, ultrastructure and reactions**. 1<sup>a</sup>. ed. Berlin; New York: Walter de Gruyter, p. 613. 1989.

FISCHER, S.; THÜMMLER, K.; VOLKERT, B.; HETTRICH, K.; SCHMIDT, I.; FISCHER, K. Properties and applications of cellulose acetate. **Macromolecular Symposia**, v. 262, n. 1, p. 89–96, 2008.

FROLLINI, E. Tese. **Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica**. 2006. Universidade de São Paulo. São Carlos- SP. p189. 2006.

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. Disponível em: <www.cpac.embrapa.br>. Acesso em: 20 nov. 2011.

GRANDMAISON J.; KALIAGUINE, S.; CHANTAL, P.D., J. L. . T. Fourier transform infrared spectrometry and thermogravimetry of partially converted lignocellulosic materials. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 5, p. 2153–2157, 1987.

GUILBERT, S.; CUQ, B.; GONTARD, N. Recent innovations in edible and/or biodegradable



- packaging materials. **Food additives and contaminants**, v. 14, n. 6-7, p. 741–751, 2010.
- GUO, G.; LI, S.; WANG, L.; REN, S.; FANG, G. Separation and characterization of lignin from bio-ethanol production residue. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 738–741, 2013.
- HABERT, A. C.; PIACSEK, B. C.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. 1<sup>o</sup> ed. Rio de Janeiro- RJ, p.180. 2006.
- HOAREAU, W.; OLIVEIRA, F. B.; GRELIER, S.; SIEGMUND, B.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Fiberboards Based on Sugarcane Bagasse Lignin and Fibers. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, n. 7, p. 829–839, 14 jul. 2006.
- <http://cenbio.iee.usp.br>. Disponível em: <cenbio.iee.usp.br>. Acesso em: 27 out. 2011.
- HUANG, R. Y. M.; PAL, R.; MOON, G. Y. Crosslinked chitosan composite membrane for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures and enhancement of structural stability of chitosan/polysulfone composite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 160, n. 1, p. 17–30, 1999.
- ISHIGAKI, T.; SUGANO, W.; IKE, M.; FUJITA, M. Enzymatic degradation of cellulose acetate plastic by Novel degrading bacterium *Bacillus* sp. S2055. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 90, n. 4, p. 400–405, jan. 2000.
- JAKAB, E.; FAIX, O.; TILL, F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 40-41, p. 171–186, 1997.
- JANJARASSKUL, T.; KROCHTA, J. M. Edible Packaging Materials. **Annual Review of Food Science and Technology - (new in 2010)**, v. 1, n. 1, p. 415–448, 2010.
- JUSTE, K. E. .; MAJEWICZ, T. G. “**Encyclopedia of polymer science and engineering**”. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- KHULBE, K. C.; MATSUURA, T.; LAMARCHE, G.; LAMARCHE, a. M.; CHOI, C.; NOH, S. H. Study of the structure of asymmetric cellulose acetate membranes for reverse osmosis using electron spin resonance (ESR) method. **Polymer**, v. 42, n. 15, p. 6479–6484, 2001.
- KOKOSZKA, S.; DEBEAUFORT, F.; LENART, A.; VOILLEY, A. Water vapour permeability, thermal and wetting properties of whey protein isolate based edible films. **International Dairy Journal**, v. 20, n. 1, p. 53–60, 2010.
- KONO, H.; NUMATA, Y.; NAGAI, N.; ERATA, T.; TAKAI, M. CPMAS <sup>13</sup>C NMR and X-ray studies of cellooligosaccharide acetates as a model for cellulose triacetate. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, n. 22, p. 4100–4107, 1999.
- KOŠÍKOVÁ, B.; ĎURIŠ, M.; DEMIANOVÁ, V. Conversion of lignin biopolymer into surface-active derivatives. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 6, p. 1209–1212, 2000.
- LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. **Starch/Staerke**, v. 56, n. 8, p. 348–356, 2004.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

LAVORGNA, M.; PISCITELLI, F.; MANGIACAPRA, P.; BUONOCORE, G. G. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 291–298, set. 2010.

LI, Y.; SARKANEN, S. Alkylated kraft lignin-based thermoplastic blends with aliphatic polyesters. **Macromolecules**, v. 35, n. 26, p. 9707–9715, 2002.

LI, Y.; SARKANEN, S. Miscible blends of kraft lignin derivatives with low-T<sub>g</sub> polymers. **Macromolecules**, v. 38, n. 6, p. 2296–2306, 2005.

LORENZI, G. M. A. C.; NEGRELLE, R. R. B. *Acrocomia aculeata* (JACQ.) LODD. EX MART.: Aspectos Ecológicos, Usos e Potencialidades. **Visão Acadêmica**, v. 7, n. 1, p. 1–12, 2006.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do brasil**. Nova Odessa-SP: Plantarum, v. 1, 1992.

MADALENO, E.; ROSA, D. D. S.; ZAWADZKI, S. F.; PEDROZO, T. H.; RAMOS, L. P. Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. **Polímeros**, v. 19, n. 4, p. 263–270, 2009.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. a.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 129–135, 2004.

MALLICK, P. K. **Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design**. 3 ed. p.616. 2008.

MANJARREZ NEVÁREZ, L.; BALLINAS CASARRUBIAS, L.; CANTO, O. S.; CELZARD, A.; FIERRO, V.; IBARRA GÓMEZ, R.; GONZÁLEZ SÁNCHEZ, G. Biopolymers-based nanocomposites: Membranes from propionated lignin and cellulose for water purification. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 732–741, 2011.

MEIER, M. M.; KANIS, L. a.; DE LIMA, J. C.; PIRES, A. T. N.; SOLDI, V. Poly(caprolactone triol) as plasticizer agent for cellulose acetate films: Influence of the preparation procedure and plasticizer content on the physico-chemical properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 15, n. 10, p. 593–600, 2004.

MEIRELES, C. D. S.; FILHO, G. R.; FERNANDES FERREIRA, M.; CERQUEIRA, D. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RIBEIRO, E. A. M.; POLETTO, P.; ZENI, M. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 954–961, 2010.

MEIRELES, C. da S. Tese. **Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal**. Universidade Federal de

Uberlândia. Uberlândia- MG, p. 115. 2011.

MOHANTY, a. K.; WIBOWO, a.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 363–370, 2004.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; SAHOO, S. Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications . v. 5, p. 1–8, 2011.

MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A. do; MELO, D. C. de. **Análise da madeira de Pinus oocarpa parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. Revista Árvore**, 2005.

MU, Q.; WEI, C.; FENG, S. Studies on mechanical properties of sisal fiber/phenol formaldehyde resin in-situ composites. **Polymer Composites**, v. 30, n. 2, p. 131–137, 2009.

MÜLLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 1, p. 82–87, 2008.

MUSALE, D. A.; KUMAR, A.; PLEIZIER, G. Formation and characterization of poly(acrylonitrile)/Chitosan composite ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 154, n. 2, p. 163–173, 1999.

MUSCAT, D.; ADHIKARI, B.; ADHIKARI, R.; CHAUDHARY, D. S. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 2, p. 189–201, 2012.

NETO, W. P. F. Dissertação.Extração e caracterização de nanocristais de celulose a partir de casca de soja , e sua aplicação como matriz carboximetilcelulose. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, p.92, 2012.

NOGUEIRA, F. T. Tese. **Síntese e caracterização de membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana reticulada com glutaraldeído**. 2012. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p. 233, 2012.

NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.19, p.409-416, 2014.

OLIVEIRA, H. N. De; MULINARI, D. R. Avaliação do uso de agente compatibilizante em compósitos poliméricos. Cardenos UniFOA, p.29-35, 2014.

PENEDO, RESENDE, W.; GERAIS, F. C. T. de M. G. **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte-MG. p. 158. 1980.

PITARELO, A. P. Avaliação da Susceptibilidade do Bagaço e da Palha de Cana-de-Açúcar à Bioconversão via Pré-Tratamento a Vapor e Hidrólise Enzimática. p. 142, 2007.

QUÍMICA, I. D. E.; ANGÉLICA, E.; RIBEIRO, M. Dissertação: Síntese , caracterização e aplicação de membranas de acetato de celulose a partir da reciclagem da palha de milho em

processo de ultrafiltração. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, p.79, 2013.

QUINTANA, R.; PERSENAIRE, O.; LEMMOUCHI, Y.; SAMPSON, J.; MARTIN, S.; BONNAUD, L.; DUBOIS, P. Enhancement of cellulose acetate degradation under accelerated weathering by plasticization with eco-friendly plasticizers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 9, p. 1556–1562, 2013.

QUISPE, C. a G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. a. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.

RAGAUŠKAS, A. J.; WILLIAMS, C. K.; DAVISON, B. H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT, C. A.; FREDERICK, W. J.; HALLETT, J. P.; LEAK, D. J.; LIOTTA, C. L.; MIELENZ, J. R.; MURPHY, R.; TEMPLER, R.; TSCHAPLINSKI, T. The path forward for biofuels and biomaterials. **Science (New York, N.Y.)**, v. 311, n. 5760, p. 484 - 489, 2006.

RAMESH, S.; SHANTI, R.; MORRIS, E. Characterization of conducting cellulose acetate based polymer electrolytes doped with “green” ionic mixture. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 14–21, 2013.

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

RAQUEZ, J. M.; DELÉGLISE, M.; LACRAMPE, M. F.; KRAWCZAK, P. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 4, p. 487–509, 2010.

RODRIGUES FILHO, G.; RIBEIRO, S. D.; MEIRELES, C. D. S.; DA SILVA, L. G.; RUGGIERO, R.; FERREIRA, M. F.; CERQUEIRA, D. A.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; ZENI, M.; POLLETO, P. Release of doxycycline through cellulose acetate symmetric and asymmetric membranes produced from recycled agroindustrial residue: Sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 566–571, 2011.

ROLIM, A. A. B. Óleos vegetais: usos gerais. **Informe Agropecuário**; v. 7, n. 82, p. 17–22, 1981.

ROWELL, R. M. .; PETTERSEN, R.; TSHABALALA, M. A.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. p. 768, 2005.

RUGGIERO, R.; DE ALMEIDA CARVALHO, V.; DA SILVA, L. G.; DE MAGALHÃES, D.; FERREIRA, J. A.; DE MENEZES, H. H. M.; DE MELO, P. G.; NAVES, M. M. Study of in vitro degradation of cellulose acetate membranes modified and incorporated with tetracycline for use as an adjuvant in periodontal reconstitution. **Industrial Crops and Products**, 2015.

SALIBA, E. D. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L. De; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.

SANTOS, C. P.; REIS, I. N. dos; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. **Papel: Como Se Fabrica?** p. 3-7, 2001.

- SANTOS, I. D. 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. p. 57, 2008.
- SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. . Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. In: New York: Wiley Interscience, p. 241–266, 1971
- SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros**, v.10, p.6-13, 2010.
- SHAIKH, H. M.; PANDARE, K. V.; NAIR, G.; VARMA, A. J. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 23–29, 2009.
- SIEGEL, R. A.; LANGER, R. MECHANISTIC STUDIES OF MACROMOLECULAR DRUG RELEASE FROM MACROPOROUS POLYMERS. II. MODELS FOR THE SLOW KINETICS OF DRUG RELEASE. **Journal of Controlled Release**, v. 14, p. 153–167, 1990.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry- fundamentals and applications**. p.69-89. 1981
- SOUZA, C. S. de. Dissertação. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço da cana de açúcar**. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG. p.92, 2006.
- SRINIVASA, P. C.; RAMESH, M. N.; THARANATHAN, R. N. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 7, p. 1113–1122, 2007.
- STRASSBERGER, Z.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery. **RSC Advances**, v. 4, n. 48, p. 25310, 2014.
- SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768–775, 2009.
- THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 834–847, 2015.
- THIELEMANS, W.; WOOL, R. P. Lignin esters for use in unsaturated thermosets: Lignin modification and solubility modeling. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 4, p. 1895–1905, 2005.
- VIEIRA, R. P. G. **Síntese de caracterização da Metilcelulose a partir da metilação heterogênea do bagaço de cana-de-açúcar**Uberlândia, 2004. .
- VIEIRA, R. S.; GUIBAL, E.; SILVA, E. A.; BEPPU, M. M. Adsorption and desorption of binary mixtures of copper and mercury ions on natural and crosslinked chitosan membranes. **Adsorption**, v. 13, n. 5-6, p. 603–611, 2007.
- VISSER, E. M.; FILHO, D. O.; MARTINS, M. A.; STEWARD, B. L. Bioethanol production potential from Brazilian biodiesel co-products. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 1, p. 489–494, jan. 2011.

WANDECK, F. A.; JUSTO, P. G. **A macaúba, fonte energética e insumo industrial: sua significação econômica no Brasil.** Simpósio sobre o Cerrado, Savanas. Embrapa- CPAC. p. 541-577, 1988.

XIAO, B.; SUN, X. F.; SUN, R. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 2, p. 307–319, 2001.