



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



ANDRESSA MENDONÇA MARINCEK

**PRODUÇÃO DE FILMES DE TRIACETATO DE CELULOSE A
PARTIR DA CELULOSE EXTRAÍDA DE FONTE LIGNOCELULÓSICA
ALTERNATIVA**

Uberlândia
2017

ANDRESSA MENDONÇA MARINCEK

**PRODUÇÃO DE FILMES DE TRIACETATO DE CELULOSE A
PARTIR DA CELULOSE EXTRAÍDA DE FONTE LIGNOCELULÓSICA
ALTERNATIVA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Programa de Graduação em Química Industrial, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), como requisito para a obtenção do título de Graduada em Química Industrial.

Área de concentração: Físico-química de macromoléculas e colóides.

Orientadora: Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção.

**Uberlândia
2017**

ANDRESSA MENDONÇA MARINCEK

**PRODUÇÃO DE FILMES DE TRIACETATO DE CELULOSE A
PARTIR DA CELULOSE EXTRAÍDA DE FONTE LIGNOCELULÓSICA
ALTERNATIVA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Programa de -Graduação
em Química Industrial, do Instituto de
Química da Universidade Federal de
Uberlândia (UFU), como requisito para a
obtenção do título de Graduada em
Química Industrial.

Área de concentração: Físico-
química de macromoléculas e colóides

Uberlândia, 20 de dezembro de 2017.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção
Orientadora
Faculdade de Ciências Integradas do Pontal – UFU – (FACIP-UFU)

Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca
Instituto de Química – UFU – (IQUFU)

Profa. Dra. Betina Royer
Instituto Federal do Triângulo Mineiro – (IFTM)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

Aos meus pais, pelo amor, incentivo psicológico e financeiro e ao apoio incondicional.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior.

A minha orientadora Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção da FACIP-UFU, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas suas correções e incentivos.

A Mestra Cleuzilene Vieira da Silva e o laboratório de gerenciamento de resíduos da UFU, pelo apoio e cumplicidade na pesquisa.

Ao grupo de trabalho do Laboratório de Reciclagem de Polímeros do IQUFU pelo suporte e auxílio em minha pesquisa.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

Filmes de celulose regenerada e seus derivados acetilados e esterificados são amplamente aplicados em diversas áreas industriais, na área de alimentos, agricultura, saúde, farmácia entre outras. Os filmes esterificados como os acetatos de celulose apresentam boa processabilidade e propriedades de barreira. Neste trabalho, o triacetato de celulose (TAC) foi preparado através da acetilação da celulose do caroço de manga que apresentou elevada pureza que possibilita a preparação deste derivado. Filmes de TAC foram produzidos de forma simétrica (FS) (filmes com espessura fina e densa) e assimétrica (FSA) (mantém a estrutura de poros na superfície e no seu interior). Avaliou-se o fluxo de água e o grau de inchamento por intumescimento, foi verificado que a forma estrutural pode ser controlada para produção de filmes, onde foi possível filmes com diferentes morfologias e formatos. Os resultados mostram que os filmes podem ser usados em processos de separação e na aplicação como películas protetoras, aspecto desejável na formação de uma camada protetiva para proteção de sementes, aspecto importante neste trabalho. Constatou-se que o filme FSA é o melhor para esta finalidade.

Palavras-chave: Celulose de caroço de manga, Triacetato de celulose, Filmes assimétricos e Filmes simétricos.

ABSTRACT

Films of regenerated cellulose and their acetylated and esterified derivatives are widely applied in different industrial areas, food area, agriculture, health, pharmacy among others. Esterified films as cellulose acetates present good processability and properties of barrier. In this job, the cellulose triacetate (TAC) is prepared through acetylation of cellulose of the seed of mango that presented high purity that enables the preparation of this derivative. Films of TAC or produced symmetrically (FS) (films with thin and dense thickness) and asymmetric (FSA) (maintain structure of pores on the surface not inside). It was evaluated the flow of water and the degree of swelling by swelling, it was verified that the structural form could be controlled for the production of films, where it was possible films with different morphologies and formats. The results show that films can be used in processes of separation and application as protective films, a desirable aspect of a protective layer for seed protection, an important aspect of this process. It has been found that the FSA film is the best for this purpose.

Keywords: Mango seed cellulose, Cellulose Triacetate, Asymmetric Films and Symmetrical Films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – CM seccionado, amêndoa interna e tegumento.....	13
Figura 2 – Unidade base de celulose – Celobiose	13
Figura 3 – Representação das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares da celulose. ...	14
Figura 4 – Estrutura do acetato de celulose.....	15
Figura 5 – Célula de pesagem (Copo de Payne) para as medidas de transporte de vapor de água.....	16
Figura 6 – Representação teórica da variação da massa perdida (Δm) em função do tempo (t) para uma amostra qualquer.....	17
Figura 7 – Micrografias do CMB (a) e CMT (b).....	30
Figura 8 – Esquema do viscosímetro de Ostwald usado.	31
Figura 9 – Mecanismo da reação de saponificação do acetato de celulose.....	32
Figura 10 – Espectro de FTIR da CMB (a), CMT (b) e TAC (c).....	33
Figura 11 – Curvas termogravimétricas da decomposição térmica da CMB, do CMT e do TAC.	34
Figura 12 – Difractogramas de raios-X do CMB (a) e do CMT (b).	36
Figura 13 – Difractograma de raios-X do TAC.	37
Figura 14 – Foto do filme produzido FS	38
Figura 15 – Foto do filme produzido FSA	38
Figura 16 – Microscopias do filme de TAC - FS em a) superfície e b) fratura.....	39
Figura 17 – Microscopias do filme de TAC - FSA em a) superfície e b) fratura.....	40
Figura 18 – Gráfico de permeabilidade do vapor de água dos filmes de TAC	41
Figura 19 – Gráfico de intumescimento do filme de TAC - FS	42
Figura 20 – Gráfico de intumescimento do filme de TAC - FSA	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização de resíduos lignocelulósicos	28
Tabela 2 – Caracterização do CMB.....	28
Tabela 3 – Percentagem de celulose e lignina do CM antes e após o tratamento para extração de lignina.	29
Tabela 4 - Massa molar média obtida por viscosimetria capilar	31
Tabela 5 – Medidas de espessura, J e PH dos filmes de TAC.....	41

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CM = Caroço de Manga

CMB = Caroço de Manga Bruto

CMT = Caroço de Manga Tratado

TAC = Triacetato de Celulose

IQUFU = Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia

FTIR = Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier

ATG = Análise Termogravimétrica

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

DR-X = Difração de Raios-X

DP = Grau de Polimerização

MM_v = Massa Molecular Média Viscosimétrica

$[\eta]$ = Viscosidades intrínsecas

CUEN = Cuproetilenodiamina

n_{rel} = Viscosidade relativa

n_{sp} = Viscosidade específica

GS = Grau de Substituição

L = Espessura

J = Fluxo

A = área

PH = Coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água

ΔPV = Diferença da pressão de vapor

Δm = Variação da massa

Δt = Variação do tempo

T = Temperatura

GI = Grau de Intumescimento

FS = Filme com Solvente

FSA = Filme com Solvente e Água

SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	9
SUMÁRIO	10
1 Introdução	12
2 Objetivos	19
2.1 Objetivos Específicos	19
3 Procedimento metodológico	20
3.1 Obtenção da matéria-prima e produção dos filmes de TAC	20
Extração de celulose do CM bruto (CMB)	20
Acetilação da celulose	20
Grau de substituição (GS)	20
Produção dos filmes de TAC	21
3.2 Caracterizações do CMB, CMT e TAC produzido	22
Lignina Klason	22
Obtenção de holocelulose	22
Obtenção da Celulose	23
Massa molar viscosimétrica média (MM_v) da celulose do CMT e do TAC	23
Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	25
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	25
Análise termogravimétrica (ATG)	25
Difração de Raios-X (DR-X)	25
3.3 Caracterização dos filmes de TAC produzidos	25
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	25

	11
Permeabilidade	26
Intumescimento	27
4 Resultados e discussão	27
4.1 Caracterização do CMB, do CMT e do TAC produzido.....	27
Porcentagem de componentes e lignina Klason do CMB e do CMT	27
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
Massa molecular viscosimétrica média (MM _v).....	30
Grau de substituição (GS).....	32
Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	33
Análise termogravimétrica (ATG).....	34
Difração de Raios-X (DR-X).....	35
4.2 Caracterização dos filmes de TAC produzidos	37
Obtenção dos filmes e MEV.....	37
Permeabilidade	40
Intumescimento	42
5 Conclusão	44
6 Trabalhos futuros.....	45
7 Referências bibliográficas	46
Anexo	51

1 Introdução

A fruticultura cresceu muito nos últimos anos, sendo o Brasil o terceiro maior produtor de frutas (SEBRAE, 2015), mostrando a grande contribuição do setor para nossa economia. Ações para destinação correta de seus resíduos vêm sendo executadas com o intuito de minimizar os impactos ambientais, tem surgido também novas pesquisas que visam o seu reaproveitamento, o que mostra a crescente preocupação em termos de destinação dos resíduos frutíferos.

A industrialização e exportação de mangas tornou-se uma realidade, sendo a fruta que gerou maior receita de exportação nos últimos anos. Está fruta tropical sempre esteve presente nas diversas regiões do Brasil, mas foi o desenvolvimento de tecnologias para irrigação e o melhoramento das condições de estresse hídrico, responsáveis pela produção em grande escala, sendo a região nordeste e sudeste as maiores produtoras (ARAÚJO *et al.*, 2017; RAMOS; *et al.*, 2004).

Estudos sobre a transformação dos resíduos da industrialização das mangas ainda são poucos frequentes, existem muitas pesquisas sobre a caracterização da polpa e seu processamento. (Ramos, Sousa e Benevides, 2004). Também sobre a caracterização de resíduos da manga, os compostos bioativos da casca e semente são detectados, para analisar seu grande potencial de atividade antioxidante (Huber *et al.*, 2012; Meireles *et al.*, 2010) .

A produção de novos produtos a partir do caroço de manga (CM) apresenta poucos estudos, como a produção de matrizes de liberação de drogas para partículas e membranas de acetato de celulose (Cruz, 2010; Meireles *et al.*, 2010). A criação de pesquisas nesta linha justifica-se devido a crescente necessidade de dar uma melhor destinação a este resíduo, que é queimado ou acumulado em grandes terrenos, gerando problemas ambientais.

O CM seccionado mostrado na Figura 1 possui a amêndoa e o tegumento. O tegumento é a parte externa do caroço, que é bem fibroso e uma alta fonte celulose, possui também hemicelulose e lignina. Esta parte do CM foi à fonte de celulose explorada neste trabalho.

Figura 1 – CM seccionado, amêndoa interna e tegumento.

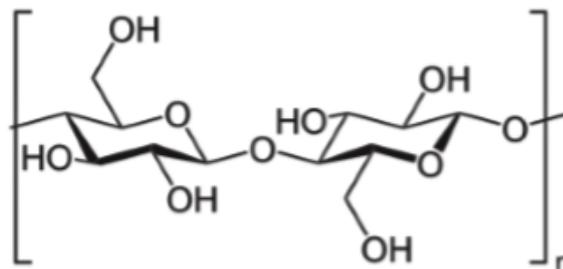


Fonte: Adaptado de (Meireles, 2011)

Materiais lignocelulósicos são os resíduos gerados pela agroindústria, que possuem como macromoléculas majoritárias as hemiceluloses, lignina e celulose, sendo esta macromolécula o polímero natural mais abundante do planeta. As fibras deste material são como compósitos de fibrilas de celulose ligadas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose. A celulose é biodegradável, possui característica hidrofóbica, devido a sua forte tendência de formar cristais e o baixo inchamento de suas fibras no contato com a água. porém a presença de espaços vazios em sua estrutura permite que diferentes solventes a dissolva, dentre eles o cuproetilenodiamina (CUEN) e acetona. A celulose possui fases cristalinas e amorfas, que são intercaladas ao longo da fibra (Sonesso, 2011).

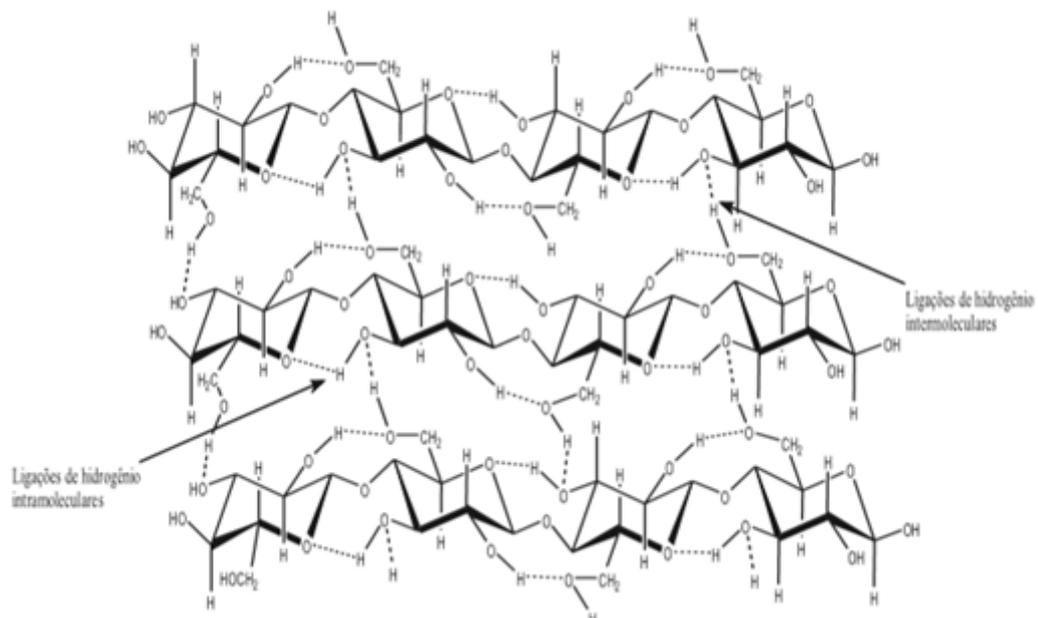
A unidade repetitiva da celulose é a celobiose, apresentada na Figura 2, ela é composta pela união de duas moléculas de glicose através de ligações β -1,4-glicosídicas. A celobiose possui seis grupos hidroxila que por ligações de hidrogênio tem interações intra e intermolecular ao longo da estrutura da celulose, como é visto na Figura 3. (Silva, 2009)

Figura 2 – Unidade base de celulose – Celobiose



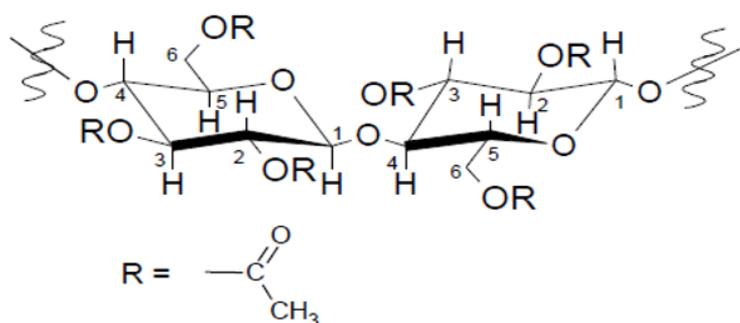
Fonte: Adaptado de (Meireles, 2011)

Figura 3 – Representação das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares da celulose.



Fonte: (Santos *et al.*, 2012)

A celulose pode ser quimicamente modificada para a produção de uma série de derivados celulósicos acetilados e esterificados, sendo o acetato de celulose um dos derivados mais empregados na indústria de filtro de cigarros, membranas para dessalinização e encapsulamento de fármacos. O acetato de celulose está apresentado na Figura 4. A sua produção consiste na substituição de grupos hidroxilas da celulose por grupos acetila, representados por R na Figura 4, por meio da esterificação com uma mistura de ácido acético e anidrido acético, na presença de um catalisador ácido. Unidades de anidroglicose presentes na celulose possuem três grupamentos livres de hidroxilas. Ao ocorrer a substituição destes na reação de esterificação, se produz um derivado celulósicos com um grau de substituição (GS) que varia de acordo com o número de hidroxilas substituídas em cada unidade de glicose, sendo GS igual a 3 para o triacetato de celulose (TAC) (Meireles, 2011). É importante ressaltar que o GS é um valor médio e, portanto, valores como 2,79 são encontrados para o acetato de celulose.

Figura 4 – Estrutura do acetato de celulose

Fonte: Cerqueira *et al.*, (2010).

Filmes biodegradáveis possuem o desenvolvimento e caracterização muito importante na sociedade, devido seu uso potencial no setor alimentício, agrícola e de uso diversificado na medicina, como sistemas de liberação de drogas, produção pele artificial e uso na cicatrização de ferimentos (Macêdo *et al.*, 2012; Mcgee *et al.*, 1993; Villadiego *et al.*, 2005). Tais filmes são muito eficientes dependendo de seu uso, processo de produção e materiais usados, como a mistura de polímeros de alto peso molecular, sendo importante o uso de um polímero plastificante para garantir resistência, flexibilidade, cristalinidade, propriedades ópticas, como a opacidade e de barreira, como a permeabilidade de vapor de água. Filmes também podem ser desenvolvidos com uma outra característica, que são as propriedades de barreira para gases e solutos, sendo sua aplicação como camada protetora (ALMEIDA *et al.*, 2013).

Em diversos trabalhos o Grupo de Reciclagem de Polímeros do IQUFU produziu-se resultados de pesquisas acerca de TAC. Em estudos anteriores, membranas e micropartículas de TAC simétricos e assimétricos foram produzidos, o uso do solvente diclorometano e da água como não solvente permitiu a mudança estrutural buscada em tais trabalhos, o que influencia muito as características esperadas de tais filmes. Seu estudo de aplicabilidade foi direcionado ao aproveitamento de resíduos para as membranas e para as micropartículas foi à produção de matrizes para liberação controlada de fármacos (Meireles, 2011; Ribeiro, 2016).

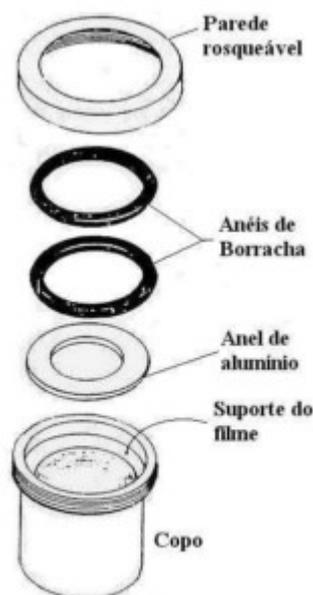
Outras aplicações na literatura mostram a produção de materiais de TAC para aplicação como membranas de ultrafiltração de proteínas e a produção de matrizes compatíveis com organismos para incorporação de fármacos, respectivamente. Sendo verificada a sua compatibilidade pelo teste de citotoxicidade (Filho *et al.*, 2007; Ribeiro *et al.*, 2014).

Algumas análises são bastante importantes para verificação de propriedades de filmes, com elas é possível verificar se este atende os objetivos de sua aplicação. Vale frisar que o

intumescimento e a permeabilidade ao vapor d'água são as técnicas que possibilitam visualizar o comportamento em relação à água.

Para as medidas de transporte ao vapor d'água é criado um ambiente que permita um alto gradiente deste vapor, para que possa ser forçado a passar pelo filme ou membrana e sua quantificação é realizada com pesagens em intervalos determinados de tempo. Sendo o copo de Payne, o aparato utilizado para a amostra e o esquema está apresentado na Figura 5.

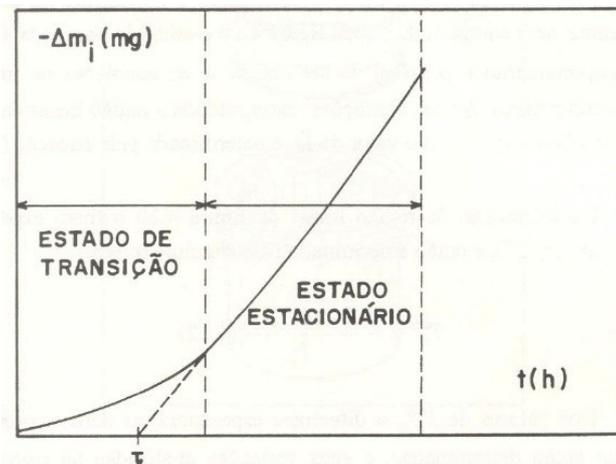
Figura 5 – Célula de pesagem (Copo de Payne) para as medidas de transporte de vapor de água.



Fonte: (Meireles, 2011)

Nesse copo de Payne é colocada a água destilada, o filme polimérico e na ordem um anel de borracha, um anel de metal e um anel de borracha. Após montado, é colocado em uma câmara selada, chamada de câmara isopiética (umidade relativa constante), tendo em seu interior um agente dessecante para que ocorra o gradiente de pressão, que força a permeação ao vapor d'água através do filme. Já a Figura 6, de forma ilustrativa, mostra as duas etapas da análise, ou seja, o estado de transição e o estado estacionário. O estado de transição é definido como sendo aquele em que a variação de massa perdida ainda não atingiu um comportamento constante. O estado estacionário é definido como o momento em que se tem a massa em relação ao tempo invariável, ou seja, o fluxo de permeante (equação 1) através do material é constante.

Figura 6 – Representação teórica da variação da massa perdida (Δm) em função do tempo (t) para uma amostra qualquer.



Fonte: (Morelli e Ruvolo Filho, 2010)

Para se obter o valor de $\Delta m/\Delta t$ traça-se uma linha nos pontos onde se encontra a fase estacionária e dela obtêm-se o valor do coeficiente angular ($\Delta m/\Delta t$).

Através do fluxo (J) determinado pela variação temporal da massa corrigida pela área do filme exposta e com uso da 1ª Lei de Fick, que é a proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração, pode-se determinar o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água (PH):

$$(\Delta m/\Delta t) \cdot 1/A = J \quad \text{Equação 1}$$

Onde Δm é a massa perdida, Δt é a variação do tempo, A é a área da matriz polimérica, transversal à permeação e J é o fluxo. Partindo da primeira Lei de Fick e da teoria do estado estacionário, (Atkins, 1990) obteve-se a relação do fluxo (J) com a permeabilidade, dada na equação 2.

$$J = PH \cdot \frac{[\Delta P \cdot \vartheta(T)]}{L} \quad \text{Equação 2}$$

Onde novamente J é o fluxo, PH é a permeabilidade do material em relação ao vapor d'água, $\Delta PV(T)$ é a diferença de pressão de vapor em uma dada temperatura e L é a espessura da amostra. Para obter uma unidade expressa em cm^2/s foi necessário, utilizando a equação

dos gases ideais, corrigir o termo ΔPV por $\Delta PV/RT$. Assim, a equação 2 é expressa pela equação 3, onde T é $25,0 \pm 1,0$ °C, ΔPV é $23,76$ mmHg e R é $62,32 \times 1003$ mmHg cm³ / K mol.

$$J = PH \cdot \frac{[\Delta P \vartheta(T)]}{RTL} \quad \text{Equação 3}$$

Uma das possíveis aplicações para filmes poliméricos que envolvem os estudos de passagem de água pelos filmes é o recobrimento de sementes. O uso de sementes de alta qualidade fisiológica é uma necessidade para garantir melhor rendimento do plantio e devido às sementes semeadas estarem expostas a muitos patogênicos que podem inviabilizar a produção. A qualidade fisiológica pode ser garantida com um eficiente do tratamento de sementes, sendo uma alternativa a formação de película por meio de um polímero adesivo na superfície da semente. Tal tecnologia permite a aplicação de vários produtos e revestimentos múltiplos, sendo possível a incorporação de ingredientes ativos, como fungicidas e inseticidas, sem alterar sua forma e causar ganho de peso no máximo de 2%. (Taylor e Harman, 1990). (Kunkur et al., 2007). Rivas et al. (1998) e Pereira et al. (2005)

Estes polímeros não mudam a qualidade fisiológica das sementes e nem interfere no tratamento químico de sementes. Karam et al. (2007)

O principal objetivo deste trabalho foi utilizar de uma fonte lignocelulósica alternativa na produção de materiais sustentáveis, disponíveis, que apresentem boa processabilidade, resistência mecânica e aplicabilidade em várias áreas, bem como a produção e caracterização de TAC do CM e filmes produzidos para uma futura aplicação em revestimento de sementes.

Contata-se que o uso de fontes lignocelulósicas como o CM para produção de derivados celulósicos, particularmente o TAC é um novo caminho para utilização de materiais alternativos na produção de polímeros consagrados no mercado. A transformação dos resíduos de CM em produtos de interesse comercial, também tem grande justificativa devido à falta de pesquisas para o reaproveitamento destes resíduos, que poluem grandes áreas de descarte da indústria frutífera.

2 Objetivos

- O principal objetivo deste trabalho foi produzir e caracterizar o TAC a partir da celulose extraída de caroço de manga.

2.1 Objetivos Específicos

- Extrair a celulose de uma fonte alternativa lignocelulósica como o CM.
- Produzir e caracterizar TAC da celulose extraída do CM.
- Estudar uma destinação de reaproveitamento de resíduos do CM através da produção de novos materiais, como os filmes produzidos.
- Caracterizar os filmes de TAC e avaliar as diferenças em suas propriedades e estruturas.
- Pelas caracterizações dos filmes produzidos demonstrar seu possível uso no revestimento de sementes pela técnica de peliculização.

3 Procedimento metodológico

3.1 Obtenção da matéria-prima e produção dos filmes de TAC

Extração de celulose do CM bruto (CMB)

A deslignificação do CMB foi adaptada da metodologia desenvolvida de (Henrique *et al.*, 2015). O CM foi cortado, lavado e tratado com uma solução aquosa de hidróxido de sódio de 10% (m/m), por 24 horas. Para que a alcalinidade fosse completamente removida lavou-se várias vezes com água destilada e mediu-se o pH para observar se estava próximo de 7 durante as lavagens. Após o material foi colocado em refluxo, a 70°C, com uma mistura de etanol/ácido nítrico (8:2 v/v), sendo esta solução trocada após uma hora e o material filtrado e lavado com água destilada até a retirada do excesso de reagentes, depois de uma hora foi repetido o procedimento, foi utilizado para cada uma das repetições 1 L da mistura etanol/ácido nítrico).

Acetilação da celulose

Em um béquer de 2 litros foram colocadas 50,0 g de celulose de CM tratado (CMT) e 200 mL de ácido acético glacial, essa solução foi agitada durante 1 hora à temperatura ambiente. Em seguida uma solução composta de 5 mL de H₂SO₄ concentrado e 50 mL de ácido acético glacial foi adicionada ao sistema, a qual foi agitada durante 30 min. Após este período foi adicionado ao sistema 250 ml de anidrido acético e agitou-se durante 30 min. Após este tempo, a mistura permaneceu durante 4 horas à temperatura ambiente. Em seguida a mistura foi filtrada para remover partículas não dissolvidas e foi adicionada água ao filtrado para promover a precipitação do TAC; o material foi filtrado e lavado com água destilada para remover o ácido acético e seco a 70 ° C durante 2 h.

Grau de substituição (GS)

O GS foi determinado através de uma titulação ácido-base (Filho *et al.*, 2008). Adicionou-se 10,0 mL de NaOH (0,25 mol L⁻¹) e 10,0 mL de etanol a 0,100 g de acetato de celulose e deixou-se a mistura em repouso para que ocorresse uma reação de saponificação. Após 24 horas adicionou-se 20,0 mL de ácido clorídrico (0,25 mol.L⁻¹) e deixou-se em repouso por mais 30 minutos, em seguida a solução foi titulada com NaOH, previamente

padronizado com biftalato de potássio utilizando fenolftaleína como indicador. O grau de acetilação (%GA) foi calculado de acordo com a Equação 4.

$$\%GA = \frac{[(V_{bi} + V_{bt})\mu_b - (V_a \cdot \mu_a)] M \cdot 100}{mAC} \quad \text{Equação 4}$$

Onde o %GA é a porcentagem de grupos acetila, V_{bi} é o volume de hidróxido de sódio adicionado no início do processo, V_{bt} é o volume de hidróxido de sódio obtido na titulação, μ_b é a molaridade do hidróxido de sódio, V_a é o volume de ácido clorídrico adicionado, μ_a é a molaridade do ácido clorídrico, M é a massa molar dos grupos acetila e mAC é a massa de acetato utilizada.

Com o resultado obtido com o %GA, o GS pôde ser calculado a partir da Equação 5:

$$GS = \frac{162 \cdot \%GA}{M \cdot 100 - 42 \cdot \%GA} \quad \text{Equação 5}$$

Produção dos filmes de TAC

A produção de filmes de TAC foi uma adaptação do procedimento descrito por (Meireles, 2011). O solvente diclorometano foi usado para solubilização da amostra e formação dos dois filmes, o FS e FSA. Primeiramente foi solubilizado 1,0 g de TAC em 20,0 ml de diclorometano para FS e em 30,0 mL deste solvente para FSA, vedado, sob agitação por 2 horas. Neste procedimento houve uma diferenciação para produzir o filme assimétrico, FSA, sendo adicionado um não solvente como aditivo, realizado pela colocação de 1,0 mL de água, lentamente, sob agitação, permanecendo assim por 15 minutos em erlenmeyer vedado. Após estes procedimentos, cada solução foi colocada sobre placas de vidro com dimensão de 20 cm x 20 cm e espalhada com auxílio de um aplicador de filmes TKB Erkhsen na espessura 22 μ m. As placas com os filmes foram secadas a temperatura ambiente por uma hora, após as placas foram imersas em banho de água, a temperatura em torno de 25°C e os filmes retirados e secos em temperatura ambiente.

3.2 Caracterizações do CMB, CMT e TAC produzido

Para o cálculo em porcentagem da composição das amostras de celulose, os componentes extraídos e quantificados do CMB foram a celulose e hemicelulose que são componentes da holocelulose extraída e a lignina, sendo possível calcular a quantidade de extrativos. Realizaram-se estas caracterizações também para o CMT. Outras caracterizações das amostras de CMB, CMT e TAC tem seus procedimentos detalhados a seguir.

Lignina Klason

A quantificação da lignina Klason foi o procedimento adotado seguindo com adaptações a recomendação da Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel, norma ABCP M10/71. Para determinar o teor de lignina foi transferido para um balão 2,00 g de CMB, sem extrativos, onde foram adicionados 15,0 mL de ácido sulfúrico (72%), lentamente e sob agitação. A amostra sob agitação foi mantida durante 2 horas em um banho à temperatura ambiente (25 °C). Ao conteúdo do balão foram então adicionados 560 mL de água destilada, para diluir a solução do ácido a 3%. O sistema foi deixado sob refluxo a uma temperatura de 100 °C. Após 4 horas, o sistema foi deixado em repouso para a sedimentação do material insolúvel. Posteriormente, o material foi filtrado em um funil de placa porosa, previamente tarado, e lavado com 500 mL de água destilada quente. Em seguida, o material obtido foi seco em estufa a 105 °C, por 12 horas, e pesado para quantificação do resíduo insolúvel e determinação da lignina Klason.

Obtenção de holocelulose

Para a obtenção de holocelulose adicionou-se em um balão em banho-maria, à temperatura de 75 °C, 5,00 g de CMB, livre de extrativos e 100,0 mL de água destilada. Após, adicionou-se então 0,50 mL de ácido acético e 0,75 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o balão para não ocorrer a perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 0,50 mL de ácido acético e 0,75 g de clorito de sódio. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavada com água destilada a 5 °C, até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada. O funil contendo o resíduo fibroso foi

então, seco em estufa a 105 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

Obtenção da Celulose

Transferiu-se 3,00 g de holocelulose para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100,0 mL de solução de KOH (5%) e fez-se uma atmosfera inerte pela passagem de gás nitrogênio, durante os dez minutos iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado, e mantido em agitação constante, por um tempo total de extração de 2 horas.

A mistura foi então filtrada em funil de placa porosa, lavada com 50,0 mL de solução de KOH (5%) e em seguida, com 100,0 mL de água destilada. O filtrado foi então recolhido em um erlenmeyer de 1L e precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético P.A. e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer), obtendo-se assim, a hemicelulose A.

Para a obtenção da hemicelulose B, o resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o erlenmeyer de 250 mL. O mesmo procedimento utilizado para a obtenção da hemicelulose A, foi repetido utilizando-se uma solução de KOH (24%). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, foram utilizados 25,0 mL de solução de KOH (24%), 50,0 mL de água destilada, 25,0 mL de uma solução de ácido acético (10%) e 100,0 mL de água destilada, respectivamente. O filtrado recolhido no erlenmeyer de 1L foi precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético.

Massa molar viscosimétrica média (MM_v) da celulose do CMT e do TAC

A MM_v da celulose extraída e do TAC foi calculada a partir da viscosidade intrínseca $[\eta]$ de soluções diluídas dos polímeros. Pelas medidas de tempo de escoamento, feitas 5 vezes, do fluxo das soluções e de solvente em um viscosímetro Ostwald, realizadas em um banho termostatizado a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

A MM_v do TAC obtido do CMT foi determinada a partir da $[\eta]$ de TAC em diferentes concentrações diluído em uma solução de diclorometano/etanol (8:2 v/v).

Inicialmente preparou-se uma solução de 250 mL diclorometano/etanol (8:2 v/v), chamada de solução estoque. A seguir foram preparadas 4 soluções em concentrações de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g.L⁻¹ com amostra de TAC. As misturas foram preparadas em balões de 25 mL e deixadas por 24h para solubilização das mesmas.

As medidas foram realizadas primeiramente com a leitura do tempo de escoamento da solução estoque. Foram utilizados 10 mL dessa solução e leu-se o tempo 5 vezes em temperatura controlada de 25°C.

As medidas das soluções com TAC em solução diclorometano/etanol foram realizadas nas mesmas condições da medida para a solução estoque.

O procedimento adotado para preparação das soluções usadas na determinação da MM_v da celulose extraída do CM, foi como segue. Para que fossem preparadas 4 soluções em concentrações de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g L⁻¹. Em um Becker tarado pesou-se o material seco da amostra, previamente triturada e seca em estufa a 100°C, adicionou-se 15 mL de água destilada e foi deixado sob agitação, tampado com filme plástico até obtenção de uma pasta bem hidratada. Logo, em seguida foi adicionado 25 mL de solução de cuproetilenodiamina (CUEN), realizou-se uma purga com N₂ sob vedação com filme plástico e deixado em agitação por 1 hora, transferiu a solução para um balão de 50 mL e completou com água até o menisco de aferição e deixou por 24h para melhor solubilização destas misturas.

O viscosímetro foi colocado em banho de controle da temperatura, após foi preenchido com 10 ml da solução preparada de 50% (v/v) de CUEN comercial e água, com o uso de um pipetador e um cronômetro foi medido o tempo de escoamento e repetido para as soluções de celulose.

Para todas a amostras a MM_v foi determinada através do grau de polimerização (DP) como demonstrado na equação 6 (SOUZA, *et al.*, 2014).

$$MM_v = 162 \cdot DP \quad \text{Equação 6}$$

O DP das amostras foi calculado de acordo com as normas SCAN-C15: 62 e TAPPI T 230 OS-76. O DP foi calculado a partir do valor da $[\eta]$ usando a equação 7 proposta por Inmergut, Shurtz e Mark (SCAN-C15: 62,1962) (HENRIQUE *et al.*, 2015):

$$DP^{0,905} = 0,75[\eta] \quad \text{Equação 7}$$

Onde 0,905 e 0,75 são constantes características do sistema polímero-solvente, e $[\eta]$ é dado em (mLg⁻¹). As $[\eta]$ das amostras foram obtidas medindo o fluxo de solvente e soluções num viscosímetro Ostwald.

As $[\eta]$ foram determinadas a partir da equação 8 (Henrique *et al.*, 2015):

$$[\eta] = \frac{\sqrt{[2(\eta_{esp} - \ln \eta_{rel})]}}{c} \quad \text{Equação 8}$$

Onde n_{rel} é a viscosidade relativa dada pela razão do fluxo Tempo da solução da amostra e o tempo de fluxo da amostra Solvente, n_{sp} é a viscosidade específica dada por n_{rel}^{-1} , e c é a concentração da solução da amostra em $g.ml^{-1}$ (HENRIQUE *et al.*, 2015).

Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas utilizando-se um equipamento IR Prestige-Shimadzu com resolução de 4 cm^{-1} . Com 32 varreduras em pastilhas de KBr (1:100 m/m).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras CMB e CMT foi avaliada em microscópio Carl Zeiss modelo EVOMA 10. As amostras foram fixadas no porta-amostra e revestidas com uma camada de ouro com uma espessura de aproximadamente 20 nm e observada com tensão de aceleração de 10.00 KV. As dimensões das amostras foram determinadas usando o software SmartSEM como processador de imagens.

Análise termogravimétrica (ATG)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento DTG- 60H da Shimadzu, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.min^{-1}$ em fluxo contínuo de gás nitrogênio de $30\text{ mL}.min^{-1}$. A variação de massa foi registrada a partir da temperatura ambiente até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Difração de Raios-X (DR-X)

As análises do CM bruto, CMT e do TAC foram feitas em um Difratorômetro XRD-6000 da Shimadzu LabX XRD-6000, com a radiação de raios-X $K\alpha$ e Cu, de 5° a 40° , com velocidade de varredura de $4^{\circ}.min^{-1}$ e resolução de $0,02^{\circ}$.

3.3 Caracterização dos filmes de TAC produzidos

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos filmes de TAC foi avaliada em microscópio Carl Zeiss modelo EVOMA 10, pelo mesmo procedimento descrito no MEV de caracterização de CMB, CMT e TAC.

Permeabilidade

O procedimento utilizado para os ensaios de Fluxo de vapor d'água e coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água (PH) foi realizado de acordo com a norma ASTM E96 pelo método do copo de Payne (Filho *et al.*, 2000).

A análise de permeação ao vapor de água foi realizada em triplicata utilizando os respectivos filmes produzidos, FS e FSA. Os filmes foram recortados em forma de círculos com diâmetros de 3,1 cm cada e sua espessura medida em três pontos diversos para cada amostra, realizou-se a média da espessura para usar nos cálculos das equações. O sistema de PH foi montado da seguinte maneira: Foi utilizado copos de Payne, um dessecador e um agente dessecante. O filme de TAC é selado, por meio de um anel de borracha no topo do copo de Payne, no qual foi adicionado 20 mL de água destilada, sendo este em triplicata para cada amostra. Foi colocado no dessecador bem vedado o agente dessecante, no caso o óxido de fósforo (pentóxido) e após colocados os copos selados com os filmes de TAC dentro do sistema, que é uma câmara isopiéstica (umidade relativa constante). O sistema funciona devido o pentóxido de fósforo gerar uma gradiente de pressão, permitindo que a água no interior dos copos realize a permeação ao vapor d'água através do filme polimérico.

Os copos são pesados inicialmente a cada 30 minutos e posteriormente a cada 24 horas, até completar 7 dias e assim a quantidade de água ou variação da massa perdida (m) que passa pelo filme é diretamente proporcional a perda de água que flui através do filme e é determinada pela pesagem do sistema.

Por intermédio de uma linearização dos dados de Δt em função de Δm , foi obtido o valor de coeficiente angular ($\Delta m/\Delta t$), na equação 1, corrigido pela área do filme teve-se o valor de fluxo (J) do sistema.

Com as definições relacionadas à equação 2 e a correção necessária da equação dos gases ideais para equação 3, foi calculado o valor de PH, que representa a permeabilidade do filme.

Intumescimento

O intumescimento dos filmes foi avaliado gravimetricamente em relação ao tempo. Como descrito por Turbiani, *et al.*, 2011. Assim, a massa inicial (m_0) dos filmes de TAC foi determinada da seguinte forma: feito em triplicata para cada amostra, os filmes foram cortados em quadrados de 2 cm x 2 cm e colocados na estufa a uma temperatura de 105°C por duas horas, em seguida as amostras foram retiradas da estufa e colocada em um dessecado até esfriarem e foram pesadas. Após a quantificação (m_0), cada amostra foi imersa em água destilada sob leve agitação, a 25 °C. Em determinados períodos de tempo, as amostras eram retiradas da água, o excesso de umidade superficial da amostra foi removido com os filmes colocados entre duas folhas de papel de filtro, a sua massa (m_t) em relação ao tempo de imersão na água determinada e cada amostra foi retornada à água. O grau de intumescimento (GI) no tempo até o equilíbrio foi calculado usando a Equação 9 (Turbiani, Kieckbusch e Gimenes, 2011).

$$GI = (m_t - m_0) / m_0 \quad \text{equação 9}$$

Onde m_t corresponde ao peso dos filmes de TAC em relação ao tempo e m_0 refere-se ao peso dos filmes secos.

4 Resultados e discussão

4.1 Caracterização do CMB, do CMT e do TAC produzido

Percentagem de componentes e lignina Klason do CMB e do CMT

O trabalho em estudo utilizou o CM como um dos materiais lignocelulósicos para produção pretendida de TAC, com a possibilidade de avaliar a produção de novos materiais a partir de resíduos que são fonte de celulose. Porém dentre alguns resíduos conhecidos, a escolha do CM foi devido ao seu alto teor de celulose, o que é importante para viabilidade comercial de usá-lo como matéria-prima.

A holocelulose é um polissacarídeo de maioria percentual nos resíduos agroindustriais, em sua composição tem-se α -celulose que é o mais insolúvel dos polissacarídeos e também apresenta maior grau de polimerização e cristalinidade. Outros polissacarídeos da

holocelulose, chamados de hemicelulose são estruturas mais amorfas e são solúveis em solução de hidróxido de sódio 17,5% (m/m), a 20°C, enquanto que α -celulose não se solubiliza (Vidal e Gómez, 2010). Tais características que tornam o alto teor de celulose importante na viabilidade de produção de filmes, membranas, partículas, fibras têxteis, dentre outros materiais.

Na tabela 1 observamos dois resíduos agroindustriais que já possuem uma porcentagem grande de celulose acima de 40% e já mostraram sua viabilidade industrial em muitos estudos. O CM pode chegar a 60% de celulose, sendo alto o rendimento de sua extração. (Cruz *et al.*, 2011)

Tabela 1 – Caracterização de resíduos lignocelulósicos

Resíduos Lignocelulósicos (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Bagaço de cana*	40,19	26,42	25,15
Palha de arroz**	43,5	22,0	17,2

Fonte: * NEUREITER *et al.*, (2002), ** MUSSATO; ROBERTO, (2002).

A caracterização dos extrativos de CMB em quantidades de celulose, hemicelulose e lignina, apresentaram os resultados da tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização do CMB

Componentes	CMB (%)
Extrativos	3,20 ± 0,01
Celulose	58,60 ± 0,05
Hemicelulose	18,80 ± 0,21
Lignina	19,31 ± 0,01

Fonte: A autora

O percentual de celulose encontrado é alto, próximo ao da literatura já citado. Em (Meireles, 2011) foi encontrado para o CMB em (%) de celulose, lignina e extrativos, 67,4; 26,6 ± 1,0 e 1,9 respectivamente. A autora encontrou valores menores de extrativos e maiores de celulose, provavelmente devido a uso de diferentes espécies de manga.

A primeira parte do tratamento do CMB foi corta-lo em pequenas partes e colocá-lo em uma solução aquosa de hidróxido de sódio de 10% (m/m) por 1 dia. Este tratamento

mostra não alterar muito nem o teor de celulose, nem de lignina, encontrado em outro estudo $26,6 \pm 1,0\%$ de lignina para o CMB e $24,5 \pm 2,0\%$ para o CM com tal tratamento, apesar da pequena mudança o tratamento é importante para melhorar a acessibilidade da celulose e favorecer a modificação química posterior, neste caso a acetilação (Meireles *et al.*, 2010)

A parte seguinte do tratamento do CMB veio com o objetivo de extrair a celulose, mais pura o possível e diminuir o teor de lignina. Foi realizado o refluxo a 70°C , em solução alcoólica ácida e feita diversas lavagens em água durante o processo. O aumento da temperatura no sistema diminui a quantidade de hemicelulose e a hidrólise ácida do material lignocelulósico leva a diminuição deste e também da lignina, processo no qual acarreta a remoção da fase amorfa permanecendo a fase cristalina da celulose.

Conforme a tabela 3 ficou evidenciado as mudanças com o tratamento do CMB, com o valor de lignina Klason reduzido expressivamente de $19,31 \pm 0,01\%$ para $2,5 \pm 0,001\%$. A percentagem de celulose aumentou para $97,5 \pm 0,001\%$, valor muito próximo ao obtido após realizado o tratamento por (Cruz *et al.*, 2011). Sendo que este autor conseguiu reduzir ainda mais o valor de lignina no CM, indo de $26,6 \pm 1,0\%$, maior que o estudo aqui realizado, para $0,2 \pm 0,03\%$ após o tratamento.

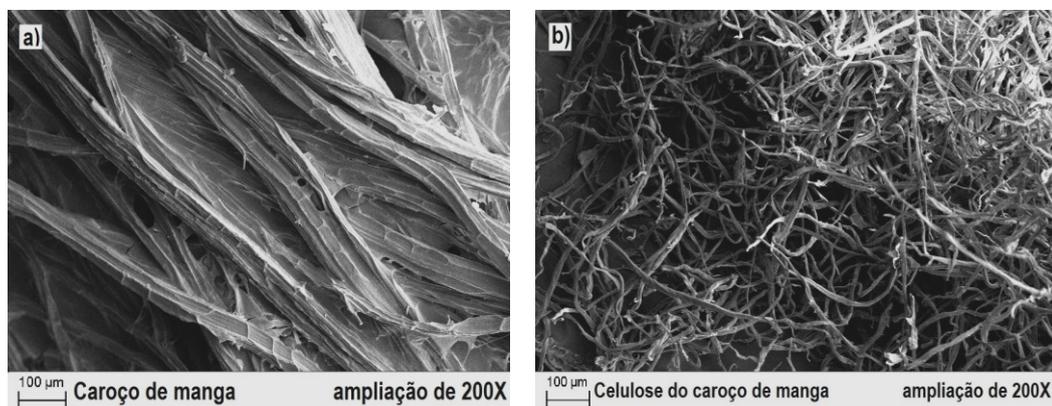
Tabela 3 – Percentagem de celulose e lignina do CM antes e após o tratamento para extração de lignina.

Amostras	CMB (%)	CMT (%)	CMB (%)*	CMT (%)*
Celulose	$58,60 \pm 0,001$	$97,5 \pm 0,001$	$59,98 \pm 0,1$	$97,83 \pm 0,50$
Lignina	$19,31 \pm 0,01$	$2,5 \pm 0,001$	$26,6 \pm 1,0$	$0,2 \pm 0,03$

Fonte: A autora e * (Cruz *et al.*, 2011).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Figura 7 – Micrografias do CMB (a) e CMT (b)

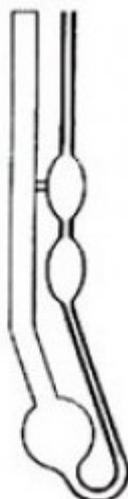


Fonte: A autora.

A morfologia do CMB e do CMT foi estudada através de microscopia eletrônica de varredura, como se observa na Figura 7. Verificou-se na micrografia da Figura 7 (a), que a superfície da fibra da MC no estado natural é revestida por uma película denominada de cutícula (KARMAKER e YOUNGQUIST, 1996). A CMT usada como matéria prima para a produção de filmes de TAC, que teve sua estrutura observada na micrografia na Figura 7 (b) apresentou a remoção da cutícula e desfibrilação.

Massa molecular viscosimétrica média (MM_v)

O uso de uma fonte de celulose com uma massa molecular moderada a alta é bem desejável na produção de novos materiais, garante a eles boas características no produto final. Sendo que celulose de baixa massa molar pode levar a uma má formação de filmes e membranas. Estudos mostram que é muito empregado o uso do algodão como fonte de celulose para produção de membranas, filmes e películas, a fonte é ideal devido ao seu alto grau de pureza e seu alto peso molecular (Souza, 2009). Onde os materiais produzidos foram caracterizados como transparentes e robustos mecanicamente (Vidal e Gómez, 2010).

Figura 8 – Esquema do viscosímetro de Ostwald usado.

Fonte: A autora

Na Figura 8 é demonstrado o viscosímetro de Ostwald usado na realização do experimento, onde o viscosímetro fica preenchido com a amostra solubilizada antes de acionar o cronômetro e o tempo de escoamento é medido. Na tabela 4 temos os resultados de MM_v obtidos pela técnica de viscosimetria capilar para as amostras de CMT e TAC.

Tabela 4 - Massa molar média obtida por viscosimetria capilar

Amostra	Solvente utilizado para solubilizar a amostra	Massa molar viscosimétrica média ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Celulose do CMT	CUEN/água (1:1 v/v)	85263,79
TAC do CM	Diclorometano/etanol (8:2 v/v)	82262,44

Fonte: A autora

Realizadas as medidas de MM_v , que foi de $85263,79 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o CMT, foram calculadas conforme o gráfico a) do anexo 1, onde a concentração usada no viscosímetro em $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ é plotada em função do tempo cronometrado em segundos, foi feita uma linearização, onde o coeficiente linear da reta iguala-se ao $[\eta]$ esperado de cada solução dividido pela concentração com isso é possível encontrar um melhor valor de $[\eta]$. Com este valor e a equação 1 foi possível calcular a MM_v . O mesmo cálculo foi realizado para o TAC do CM, demonstrado para o gráfico b) do anexo 1.

O valor de MM_v encontrado foi abaixo do encontrado por (Cruz *et al.*, 2011) de 98000 $g.mol^{-1}$ para o CMT, a diferença encontrada pode ser devido aos diferentes tratamentos dados na extração de celulose. A celulose de CM poderá gerar filmes resistentes devido sua MM_v ser moderada, se comparada com outras fontes de celulose, como a de linter de MM_v 66200 $g.mol^{-1}$, que pode produzir filmes no trabalho de (Morgado, Frollini e Coma, 2007).

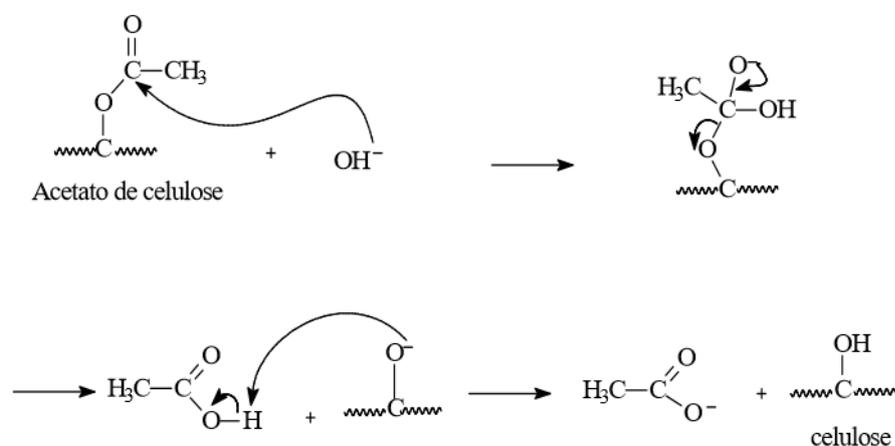
Para a produção de matérias acetilados é importante usar um procedimento que não diminua muito a MM_v , pois a aplicação de acetatos de celulose para produção de materiais que exijam resistência mecânica, depende desta característica (Vidal e Gómez, 2010).

Após a produção do TAC foi obtida sua MM_v pelo mesmo procedimento da celulose de CMT, sendo 82262,44 $g.mol^{-1}$. Observa-se que houve uma pequena diminuição da MM_v com a reação de acetilação, considerada aceitável para a produção de filmes. Esta característica juntamente com a eficiência do GS obtido, demonstra que a metodologia adotada na produção de TAC é eficiente para o objetivo deste trabalho.

Grau de substituição (GS)

Para a determinação do GS, a metodologia usada obteve através de uma reação de saponificação com o TAC produzido, como demonstrado na reação da Figura 9, seguida de uma titulação ácido-base, que determinou quantos grupos hidroxilas reagiram com o acetato de celulose.

Figura 9 – Mecanismo da reação de saponificação do acetato de celulose



Fonte: (Meireles, 2011)

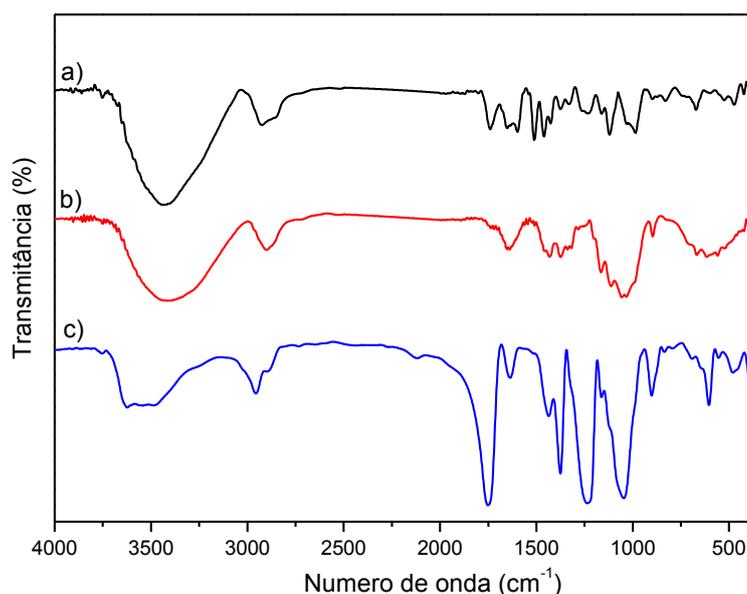
Na reação de saponificação o grupo éster acetato de celulose sofre um ataque de uma base forte e ocorre uma substituição nucleofílica em duas etapas (SN_2), sendo a primeira de adição da hidroxila devido à diferença de eletronegatividade no grupo carbonila, tornando a geometria tetraédrica. A segunda etapa é a eliminação com a saída de ácido acético. Como pode ser visto na Figura 9, o grupo rico em elétrons ataca um próton do ácido acético para se tornar estável como celulose em meio ao íon acetato (Ribeiro, 2012).

Após a reação de saponificação e a titulação ácido-base, foi calculado o GS (Filho *et al.*, 2008). Sendo este para o TAC produzido com celulose do CM foi de 2,64. O valor caracteriza o TAC, se comparado com a literatura encontramos para o TAC de CM 2,65 por (Meireles *et al.*, 2010) e 2,87 por (Cruz *et al.*, 2011).

Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

No FTIR da Figura 10 foi observado no CMB duas bandas que após o tratamento do caroço não foram observadas no CMT, sendo a banda 1244 cm^{-1} referente ao estiramento axial da ligação C-O da lignina e hemicelulose e a banda 1737 cm^{-1} ao estiramento axial da ligação C-O não conjugado do anel aromático presente na hemicelulose (Cruz *et al.*, 2011; Meireles *et al.*, 2010).

Figura 10 – Espectro de FTIR da CMB (a), CMT (b) e TAC (c).



Fonte: A autora.

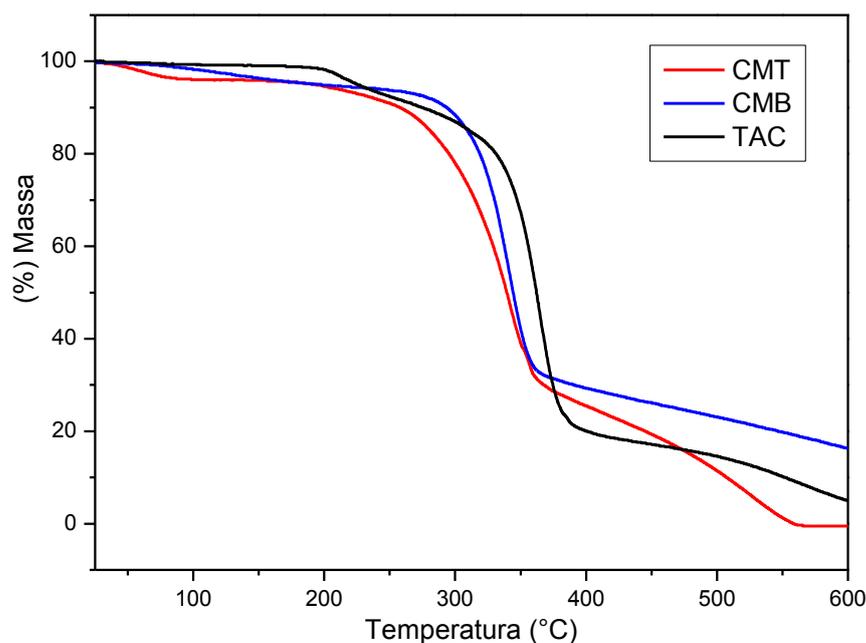
A acetilação da celulose é comprovada pela FTIR do TAC ao observar picos intensos não existentes para as outras amostras. As bandas intensas que demonstram isso são: 1751 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ do grupo éster e 1236 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$ do grupo acetil.

O envelopamento da região de 3700 a 3100 cm^{-1} que é atribuída aos grupos remanescentes de hidroxilas do polímero, que tem sua intensidade reduzida ao comparar com as amostras de CMB e CMT e também em relação à intensidade do pico 1751 cm^{-1} do grupo carbonila, esta baixa intensidade é uma confirmação qualitativa do grau de substituição do polímero, ou seja, do TAC (Cruz, 2010; Cruz et al., 2011).

Análise termogravimétrica (ATG)

Na Figura 11 a ATG as amostras de CM apresentaram um primeiro evento de perda de água, que correspondeu em média a 9% de sua massa, esta água fica intrínseca a estrutura devido as ligações de hidrogênio feitas com a celulose.

Figura 11 – Curvas termogravimétricas da decomposição térmica da CMB, do CMT e do TAC.



Fonte: A autora.

O segundo evento de perda de massa é devido a despolimerização da estrutura e sua degradação, sendo ela hemicelulose e celulose para o CMB e CMT, para estes o evento se iniciou em 290°C e 270°C, respectivamente. Esta perda de massa para o CMT está associada ao fato do tratamento deixar as fibras mais expostas, ocorre um melhor contato na superfície, permitindo ocorrer a menores temperaturas a despolimerização. A hemicelulose que está presente em uma porcentagem alta no CMB está sendo degradada por pirólise desde o início deste evento, na sequência ocorre a decomposição da celulose a partir de 320°C aproximadamente para estas amostras.

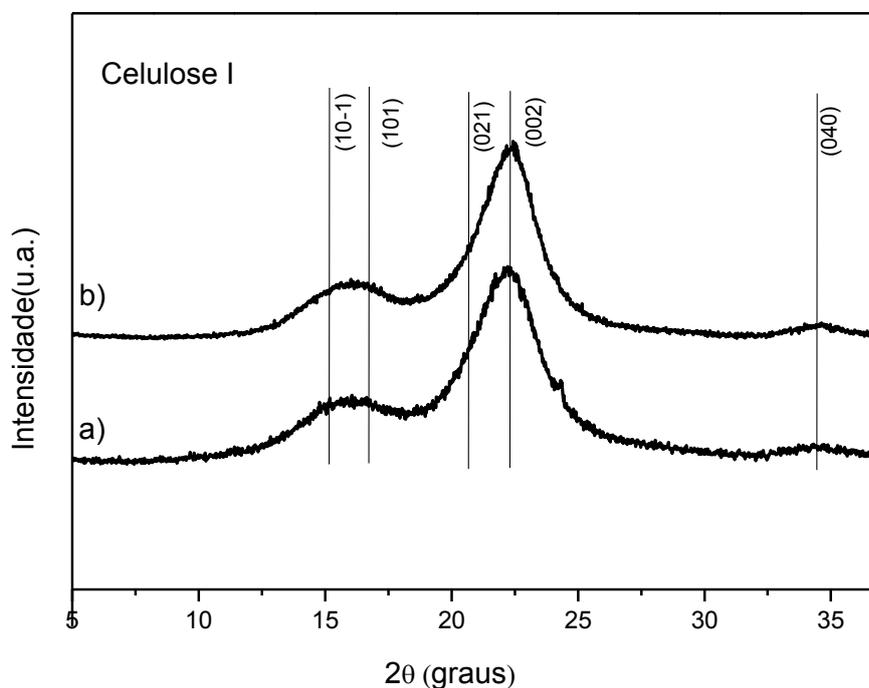
A lignina presente se degrada durante toda a ATG e grande parte fica residual ao fim da análise. O terceiro evento observado é quando a porcentagem de perda de massa se torna menor com o aumento gradativo da temperatura até os 600°C, para o CMB e CMT foi a 359,8°C, com a perda de massa de 34% e 32,3% respectivamente. Esta diferença mostra a maior estabilidade térmica da amostra sem nenhum tratamento, devido a hemicelulose e lignina que não se degradam completamente. Isto permitiu que a amostra tivesse uma massa de 16% a 600°C, enquanto para o CMT houve uma decomposição pirolítica completa (Yang *et al.*, 2007).

O TAC demonstrou não ter quantidades significantes de água em sua estrutura no primeiro evento. Foi observado o início do outro evento em 237°C como sendo o início da despolimerização e uma degradação do TAC que se acentua em 320°C e o último evento a 390°C ocorrendo ainda a degradação do material até restar 5% de massa remanescente. Com isso percebe-se que o material tem mais resistência térmica após a reação de acetilação da celulose do CM.

Difração de Raios-X (DR-X)

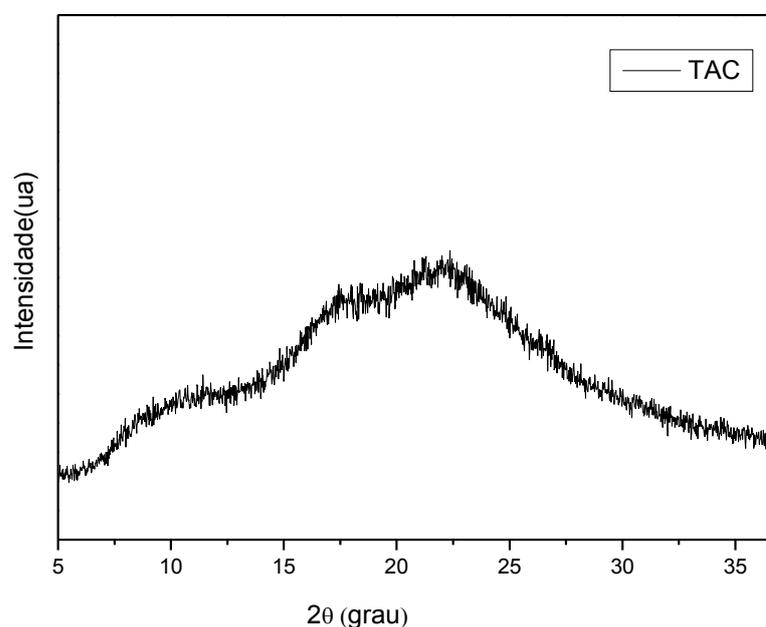
Na Figura 12 os difratogramas das amostras de CMB e CMT, ambas de grande quantidade de celulose apresentam seu perfil cristalino bem definido, típico da celulose tipo 1.

Figura 12 – Difratomogramas de raios-X do CMB (a) e do CMT (b).



Fonte: A autora.

Em todas as regiões que serão apontadas a intensidade é maior para o CMT. É notório que a grande intensidade de picos característicos da celulose permite observar que esta amostra conseguiu aumentar sua cristalinidade com o tratamento e tornar a celulose purificada. Foi observado os principais picos $22,26^\circ$ para CMB e $22,42^\circ$ para CMT no plano (002), que estão presentes em todos os polímeros, estas intensidades são relativas as forças de Van der Waals devido ao empacotamento da cadeia polimérica. Observa-se a intensidade relativa a $2\theta = 16,1^\circ$ no plano (101) e (10-1) para ambas amostras, foi notado também uma reflexão em $34,62^\circ$, no plano (040), estes picos caracterizam amostras cristalinas, como as de celulose (Bacellar, 2010; Meireles *et al.*, 2010; Silva *et al.*, 2010).

Figura 13 – Difratoograma de raios-X do TAC.

Fonte: A autora

Para o TAC o seu difratograma é observado na Figura 13, o padrão de difração apresentado é próximo de TAC tipo II, justificado pela deslignificação do material que estava fortemente ligado as fibras, a presença de lignina dificulta a passagem de celulose tipo I para tipo II. Observa-se como um perfil TAC tipo II o surgimento das intensidades em $2\theta = 8,2^\circ$, $17,46^\circ$, 22° e um halo em 10° que é característico em alguns polímeros amorfos, devido a existência de regiões com agregação de segmentos das cadeias paralelas, seu surgimento é devido a desordem gerada na acetilação da celulose (Cerqueira *et al.*, 2010; Meireles *et al.*, 2010; Ribeiro *et al.*, 2014).

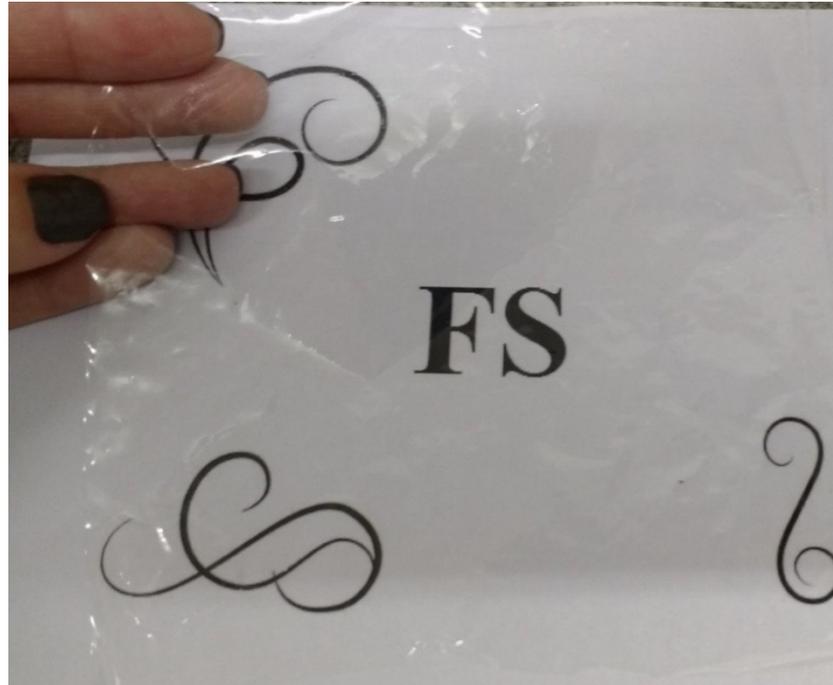
4.2 Caracterização dos filmes de TAC produzidos

Obtenção dos filmes e MEV

Os filmes foram produzidos por testes a fim de descobrir qual a menor quantidade de solvente diclorometano que era necessária para dissolver o TAC de CM produzido. Adotou-se para 1,0 g gramas de TAC o uso de 20 ml de diclorometano para produzir o filme somente com solvente (FS) e 30 ml de diclorometano para o filme de solvente com água (FSA) que

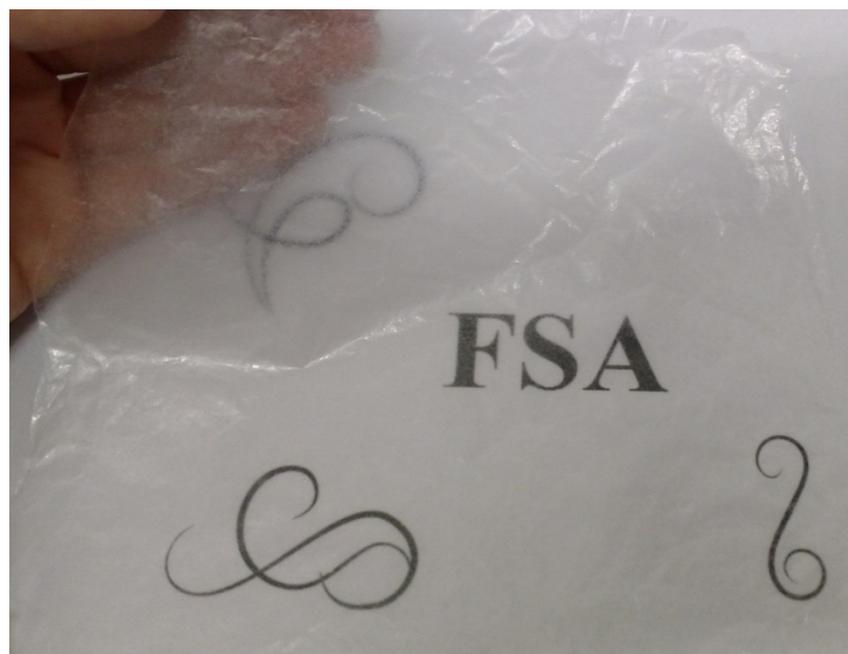
necessitou estar mais diluído para acrescentar 1 ml de água. Como mostra a foto do FS na Figura 14 o filme é transparente, não possui cor ou opacidade. O filme FSA mostrado na foto da Figura 15 é translucido e possui certa opacidade.

Figura 14 – Foto do filme produzido FS



Fonte: A autora

Figura 15 – Foto do filme produzido FSA



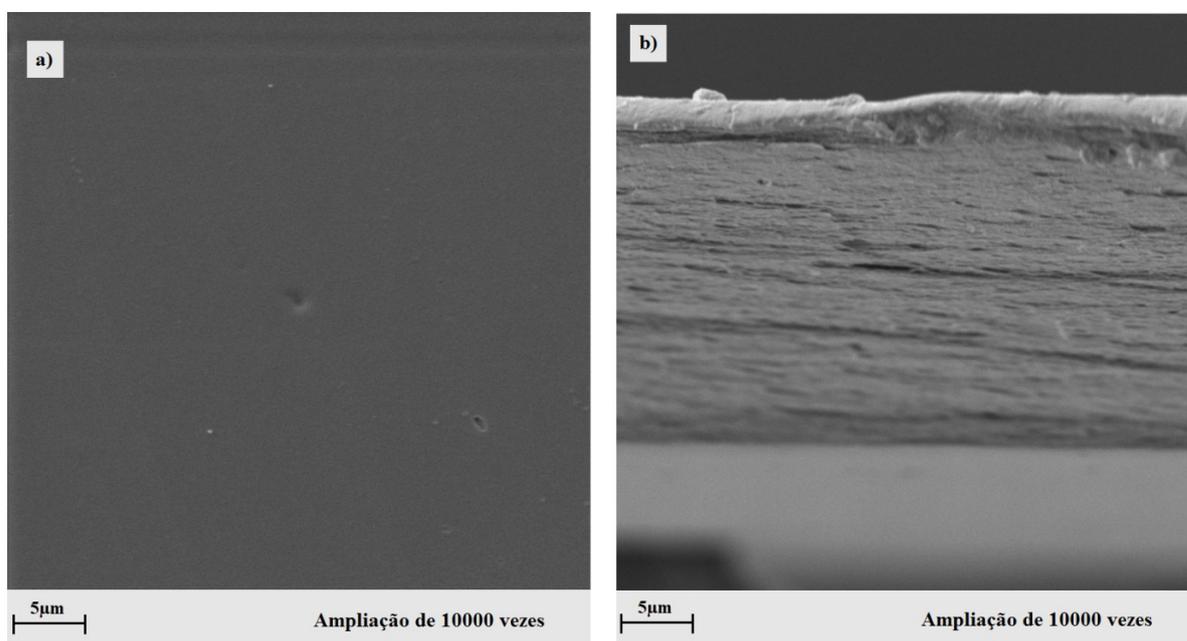
Fonte: A autora

O sistema que produziu o FS era homogêneo e por isso o filme se tornou simétrico, enquanto que na reprodução da formação do FSA a água que não se mistura bem ao solvente, devido sua a diferença de polaridade, o que torna o sistema heterogêneo.

Foi observado que este processo é altamente endotérmico, percebe-se também uma perturbação do sistema que leva a separação de fases, onde a água acomoda-se em certas regiões dos filmes tendendo a aumentar a sua porosidade, fato comprovado nas microscopias de FSA que são apresentadas na Figura 17. O CMT foi mais diluído para este filme, tal escolha foi devido a necessidade de total diluição antes de colocar o não solvente, para que sua rápida inversão de fases não gerasse prejuízo a estrutura do filme, sendo que a evaporação de maior quantidade de solvente leva a formação do filme ter maior tempo de estabilização.

Foi observado nas micrografias da Figura 16 a) superfície e b) fratura do filme simétrico que sua estrutura é densa, não possui poros aparentes na superfície e na fratura pode-se observar mais poros. Por todo o filme possui poros uniformes que permitem a passagem de vapor de água que será analisada em sua permeabilidade.

Figura 16 – Microscopias do filme de TAC - FS em a) superfície e b) fratura

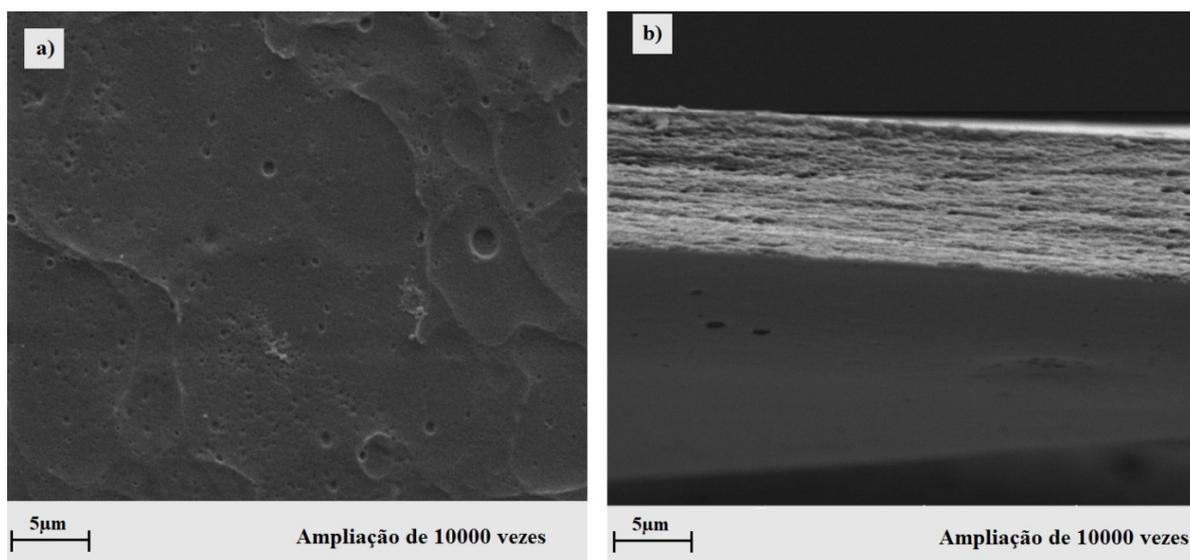


Fonte: A autora

Na Figura 17 a microscopia da superfície do filme assimétrico, FSA em a) com a ampliação de 10000 vezes foi constatada a presença de muitos poros de tamanhos diversos, na sua fratura em b) pode-se notar que a estrutura é menos densa que de FS, foi observado pequenas regiões de espaços vazios no filme, bem como poros, todas essas mudanças

morfológicas caracterizam este filme como assimétrico. A formação de características de tal filme se deve ao processo de evaporação do solvente diclorometano e da água não solvente em diferentes taxas pela inversão de fases, isto pode ocasionar um maior tempo de coalescência de sua estrutura, onde a fase rica em polímero vai para superfície e muita água interna na cadeia polimérica favorece a formação dos poros (Meireles, 2011; Ribeiro, 2012).

Figura 17 – Microscopias do filme de TAC - FSA em a) superfície e b) fratura

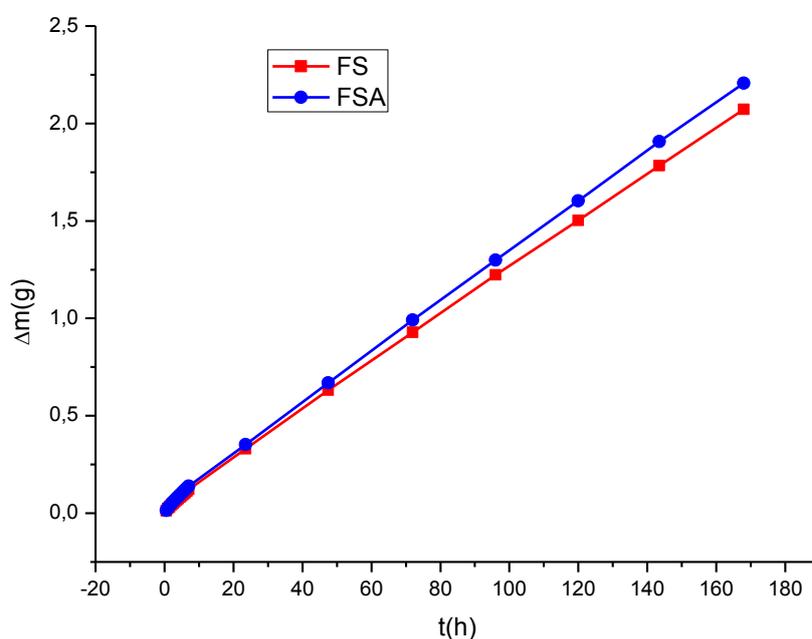


Fonte: A autora

Alguns poros são formados no banho de coagulação ao qual os filmes passam após 1 hora de secagem a temperatura ambiente, com recirculação de ar. Nesse banho ocorre a troca do solvente do filme com a água formando poros superficiais tanto no FS quanto no FSA (Meireles, 2011).

Permeabilidade

Os estudos de caracterização que visualizaram a morfologia dos filmes produzidos, permitiu que fosse observado porosidade das estruturas e com isso uma futura viabilidade de sua aplicação como revestimento de sementes. Com este intuito foi realizado os testes de passagem de vapor de água e intumescimento dos filmes, para prever se há a capacidade de a umidade penetrar na estrutura destes filmes e com isso se futuramente vier a ter esta aplicação, dar condições necessárias para a germinação da semente.

Figura 18 – Gráfico de permeabilidade do vapor de água dos filmes de TAC

Fonte: A autora

A passagem do vapor de água apresentada no gráfico da Figura 18 controlada a temperatura de 22°C, trouxe um parâmetro regular linear ao longo das primeiras horas e dos 7 dias de estudo, sobre o qual foi possível constatar maior fluxo para FSA devido aos poros observados no MEV. O fluxo de vapor (J) percolou por uma maior área do FSA, constatado por sua maior permeabilidade (PH) relacionada a FS, na tabela 5.

Tabela 5 – Medidas de espessura, J e PH dos filmes de TAC

Filmes de TAC	Espessura (cm)	J (g/h.cm ²)	PH (cm ² /s)
FS	$1,375833 \cdot 10^{-3} \pm$	$1,636513 \cdot 10^{-3} \pm$	$3,43714 \cdot 10^{-5} \pm$
	$2,56079 \cdot 10^{-4}$	$8,17494 \cdot 10^{-5}$	$7,22639 \cdot 10^{-6}$
FSA	$1,418167 \cdot 10^{-3} \pm$	$1,772136 \cdot 10^{-3} \pm$	$3,81071 \cdot 10^{-5} \pm$
	$7,33235 \cdot 10^{-5}$	$8,17494 \cdot 10^{-5}$	$8,60817 \cdot 10^{-7}$

Fonte: A autora

A espessura do FSA apresentada na tabela 5 é maior, devido a uma menor compactação deste filme que foi visto na fratura do MEV. Este fator está diretamente relacionado à permeabilidade do filme.

A camada superficial de um filme assimétrica determina sua permeabilidade, enquanto que há uma camada suporte, que é porosa sustentando esta camada superficial. Estas características associadas a um maior resultado de permeabilidade para FSA demonstra bem que este filme é o mais ideal para a germinação de uma semente peliculizada (Alves, 2015; Júnior, 2009).

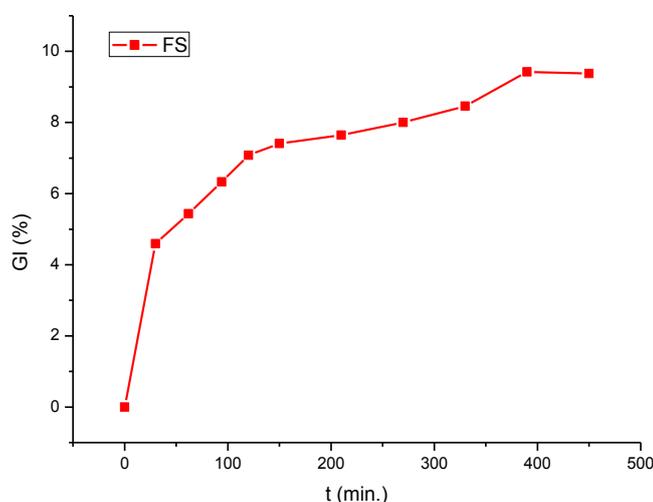
Para o revestimento de sementes a microestrutura do polímero tem um comportamento que influi muito na sua viabilidade, estes parâmetros dependem da composição do filme, do seu processo de formação da estrutura e do método de aplicação no produto. Outras propriedades importantes são as mecânicas e de transporte, por sua vez o FSA apresentou melhor desempenho em termos de fenômenos de transporte (Pinheiro *et al.*, 2010).

Intumescimento

O GI de polímeros tem um parâmetro cinético que foi descrito por (Ribeiro, 2012) como um processo de transporte que segue a difusão Fickiana, o intumescimento pode ser também devido a outro processo independente, que se dá através do inchamento e relaxamento de sua cadeia

Como observado na Figura 19 o GI foi pequeno para o FS chegando a aproximadamente 9,4%, isso é devido a sua estrutura compacta e a formação de pouco poros para membranas simétricas.

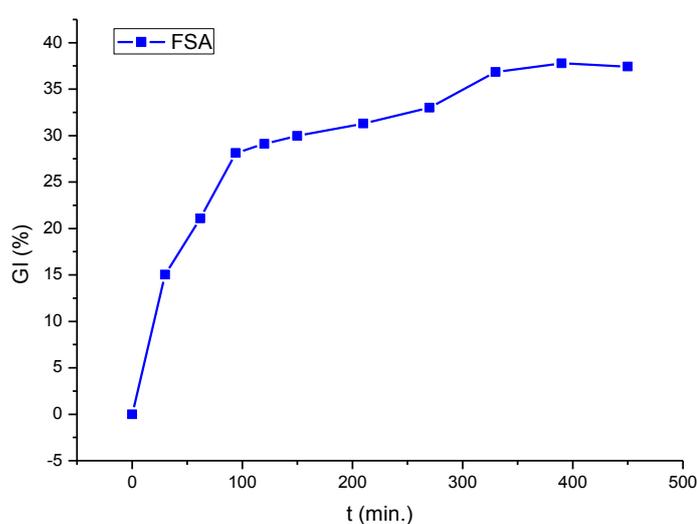
Figura 19 – Gráfico de intumescimento do filme de TAC - FS



Fonte: A autora

Para o FSA foi mostrado pelo gráfico da Figura 20 que o GI foi de 37,4%, um resultado expressivo, sendo importante para o inchamento de sua superfície, caso venha ser aplicada no revestimento de sementes. Este valor foi bem maior que para o filme assimétrico devido aos espaços vazios de sua estrutura mostrados no MEV e também os poros formados em sua estrutura na inversão de fases.

Figura 20 – Gráfico de intumescimento do filme de TAC - FSA



Fonte: A autora

Conforme observações acerca de FSA constatou-se que poros de distintos tamanhos levaram ao alto intumescimento, que pode ser considerado aceitável para umidade necessária da germinação de algumas sementes. Os filmes produzidos devido sua característica hidrofóbica e seu tempo de 6 horas para estabilização de GI induz também a uma futura aplicação em revestimento de sementes em condições de estresse hídrico, quando colocadas em solo, com umidade insuficiente para germinar, devido a pequeno volume ou ausência de chuva, estão praticamente armazenadas no solo com tal revestimento (Peske e Peske, 2017).

5 Conclusão

Conclui-se que o uso de fontes alternativas de celulose para a produção de novos materiais no caso do CM além de ser renovável é importante devido ao reaproveito de um resíduo gerado em grandes quantidades no Brasil. A extração de celulose que gerou CMT e a reação de acetilação deste que produziu o TAC foram efetivas como demonstrado por todas as caracterizações do presente trabalho. Foi possível produzir um filme simétrico FS e outro assimétrico FSA com o aditivo de água trabalhando como não solvente. As caracterizações dos filmes realizadas mostraram através do MEV a formação de poros em sua estrutura, fluxo de vapor de água a permeabilidade destes filmes e o GI com resultados de 9,4% para FS e 37,4% para FSA. Todos estes resultados demonstram que o filme assimétrico seria mais adequado caso estes filmes fossem usados no revestimento de sementes em condições normais de fornecimento de água.

6 Trabalhos futuros

- 1) Estudo, caracterização e produção de TAC a partir de outras fontes lignocelulósicas alternativas.
- 2) Produção e caracterização de filmes com outros aditivos além da água objetivando filmes que sejam assimétricos e porosos.
- 3) Estudo da peliculização de sementes com os polímeros produzidos para os filmes FS e FSA.
- 4) Estudos na aplicação dos filmes produzidos para o revestimento de sementes de milho, para a incorporação da bactéria do gênero *Azospirillum* fixadora de nitrogênio e sua liberação no solo.
- 5) Estudos na aplicação dos filmes produzidos para o revestimento de sementes que passam por condições de estresse hídrico, no intuito de retardar a sua germinação, para que ocorra em condições hídricas favoráveis.

7 Referências bibliográficas

ALMEIDA, D. M.; PRESTES, R. A.; PINHEIRO, L. A.; WOICIECHOWSKI, A. L.; WOSIACKI, G. Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 538–546, 2013.

ALVES, J. N. Produção e caracterização de matrizes modelo de triacetatos de celulose obtidos da palha de milho e diacetato comercial para liberação controlada de naproxeno. [s.l.] **Universidade Federal de Uberlândia**, 2015.

ARAÚJO, D. DE O.; MORAES, J. A. A.; CARVALHO, J. L. M. de. Fatores determinantes na mudança do padrão de produção e consumo da manga no mercado nacional. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 10, p. 51–73, 2017.

ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Normas de ensaio**. São Paulo, 1968. Não paginado.

ATKINS, P. W.; Physical Chemistry, **Oxford University Press**, Oxford, 1990.

BACELLAR, R. S. **Revisão Bibliográfica**. [s.l.] PUC - RIO, 2010.

CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; CARVALHO, R. DE A.; VALENTE, A. J. M. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por ¹H-RMN. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 85–91, 2010.

CRUZ, A. C. DA. Síntese e caracterização de partículas de acetato de celulose, a partir do caroço de manga, para produção de matrizes de liberação controlada de drogas. [s.l.] **Universidade Federal de Uberlândia**, 2010.

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

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

FILHO, G. R.; MONTEIRO, D. S.; MEIRELES, C. DA S.; ASSUNÇÃO, R. M. N. DE; CERQUEIRA, D. A.; BARUD, H. S.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADEQ, Y. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 1, p. 74–82, 2008.

FILHO, G. R.; TOLEDO, L. C.; CERQUEIRA, D. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N. DE; SILVA MEIRELES, C. DA; OTAGURO, H.; ROGERO, S. O.; LUGÃO, A. B. Water flux, DSC, and cytotoxicity characterization of membranes of cellulose acetate produced from sugar cane bagasse, using PEG 600. **Polymer Bulletin**, v. 59, n. 1, p. 73–81, 2007.

HENRIQUE, M. A.; NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; MARTINS, D. F.; GURGEL, L. V. A.; BARU, H. DA S.; MORAIS, L. C. DE; PASQUINI, D. Kinetic study of the thermal decomposition of cellulose nanocrystals with different polymorphs, cellulose I and II, extracted from different sources and using different types of acids. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 128–140, 2015.

HUBER, K.; QUEIROZ, J. H. DE; MOREIRA, A. V. B.; RIBEIRO, R. S. M. Caracterização química do resíduo agroindustrial da manga ubá (*Mangifera indica* L.): uma perspectiva para a obtenção de antioxidantes naturais. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 6, n. 1, p. 640–654, 2012.

JÚNIOR, M. F. F. Reciclagem química do bagaço de cana-de- açúcar para a produção de membranas assimétricas de diacetato de celulose. [s.l.] **Universidade Federal de Uberlândia**, 2009.

KARAM, D.; MAGALHÃES, P. C.; PADILHA L. Efeito da adição de polímeros na viabilidade, no vigor e na longevidade de sementes de milho. **Circular Técnica 94 – Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo**. 6p, 2007.

KARMAKER, A. C.; YOUNGQUIST, J. A. Injection Molding of Polypropylene Reinforced with Short Jute Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, p. 1147–1151, 1996.

KUNKUR, V.; HUNJE, R.; PATIL, N. K. B.; VYAKARNHAL, B.S. Effect of seed coating with polymer, fungicide and insecticide on seed quality in cotton during storage. **Karnataka Journal of Agricultural Sciences**, v. 20, n. 1, p. 137-139, 2007.

MACÊDO, M. O. C.; MACÊDO, H. R. A.; SILVA, G. C.; SILVA, M. A. M.; JÚNIOR, C. A. Estudo comparativo da modificação superficial de membranas de quitosana

tratadas por plasma de oxigênio , nitrogênio e hidrogênio. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 95–103, 2012.

MCGEE, D. C.; BURRIS, J. S.; LACH, J.; GROVER, P. S.; BILOUS, R. Seed coating with environmentally acceptable polymers as an alternative to fungicide treatment of corn and soybeans. **Leopold Center Progress Reports**, v. 2, p. 81–84, 1993.

MEIRELES, C. DA S. Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal. [s.l.] **Universidade Federal de Uberlândia**, 2011.

MEIRELES, C. DA S.; FILHO, G. R.; JR., M. F. F.; 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.

MORELLI, F. C.; RUVOLLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 121–125, 2010.

MORGADO, D. L.; FROLLINI, E.; COMA, V. Filmes de quitosana e celulose de linter obtidos a partir de solução aquosa de hidróxido de sódio/tiouréia. **Anais do 9º Congresso Brasileiro de polímeros**, 2007.

MUSSATO, I. S.; ROBERTO, I. C. Produção biotecnológica de xilitol a partir da palha de arroz. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, Brasília, n.28, p.34-39, set/out 2002.

NEUREITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; SAIDI, B.; BRAUN, R. Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Clifton, v.98-100, p.49-58, 2002.

PEREIRA, C. E.; OLIVEIRA, J. A.; EVANGELISTA, J. R. E. Qualidade fisiológica de sementes de milho tratadas associadas a polímeros durante o armazenamento. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, n. 6, 1201–1208, 2005.

PESKE, S. T.; PESKE, FABRÍCIO B. Absorção de água sob estresse. **seed news**, p. 11–12, 2017.

PINHEIRO, A C.; CERQUEIRA, M. A; SOUZA, B. W. S.; MARTINS, J. T.; TEIXEIRA, J. A; VICENTE, A A. Utilização de revestimentos/filmes edíveis para

aplicações alimentares. **Boletim da Biotecnologia**, v. Outubro, p. 18–29, 2010.

RAMOS, A. M.; SOUSA, P. H. M. DE; BENEVIDES, S. D. Tecnologia da industrialização da manga. **Manga - Produção Integrada, Industrialização e Comercialização**, v. 1, p. 571–604, 2004.

RIBEIRO, E. A. M.; FILHO, G. R.; VIEIRA, J. G.; SOUSA, R. M. F. DE; ASSUNÇÃO, R. M. N. DE; MEIRELES, C. DA S.; DUARTE, J.; ZENI, M. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from recycling of residue corn stover for use in ultrafiltration. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 385–391, 2014.

RIBEIRO, S. D. Síntese e caracterização de membranas de triacetato de celulose a partir do aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar para a liberação controlada de drogas. [s.l.] **Universidade Federal de Uberlândia**, 2012.

RIBEIRO, S. D. Obtenção Do Triacetato De Celulose a Partir Do Bagaço De Cana-De-Açúcar Para Revestimento De Micropartículas De Goma Gelana E Avaliação Do Seu Perfil De Liberação in Vitro E Da Mucoadesão Ex Vivo. [s.l.] **Universidade Federal de Uberlândia**, 2016.

RIVAS, B. A.; MCGEE, D. C.; BURRIS, J. S. Evaluación del potencial de polímeros como agentes envolventes de fungicidas en el tratamiento de semillas de maíz para el control de *Pythium* spp. **Fitopatología Venezolana**, v. 11, n. 4, p. 471–488, 1998.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. DE; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARAES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SEBRAE. Agronegócio: fruticultura. **Boletim de Inteligência**, out. 2015.

SILVA, J. B. A. da; MIRANDA, C. S.; JOSÉ, N. M.; VARGAS, F. P.; DRUZIAN, J. I. Preparação de nanowhiskers de celulose a partir do resíduo da fibra de piaçava da palmeira *Attalea Funifera* Martius. **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat**, p. 3662–3669, 2010.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, Vol. 32, No. 3, pag. 661-671, 2009.

SONESSO, M. F. C. Obtenção e Caracterização de Nanocristais de Celulose a partir de Algodão Cru e Polpa Kraft. **Journal of Chemical Information and Modeling**, p. 37–40,

2011.

SOUZA, E. E. Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofane. [s.l.] **Universidade Federal de Uberlândia**, 2009.

SOUZA, E. E. DE; VALE, R. D. S.; VIEIRA, J. G.; RIBEIRO, S. D.; RODRIGUES FILHO, G.; MARQUES, F. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N. DE; MEIRELES, C. D. S.; BARUD, H. D. S. Preparation and characterization of regenerated cellulose membranes using cellulose extracted from agroindustrial residues for application in separation processes. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2336–2340, 2014.

TAYLOR, A. G.; HARMAN, G. E. Concepts and technologies of selected seed treatments. **Annual Review of Phytopathology**, v. 28, p. 321–339, 1990.

TURBIANI, F. R. B.; KIECKBUSCH, T. G.; GIMENES, M. L. Liberação de benzoato de cálcio de filmes de alginato de sódio reticulados com íons cálcio. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 175–181, 2011.

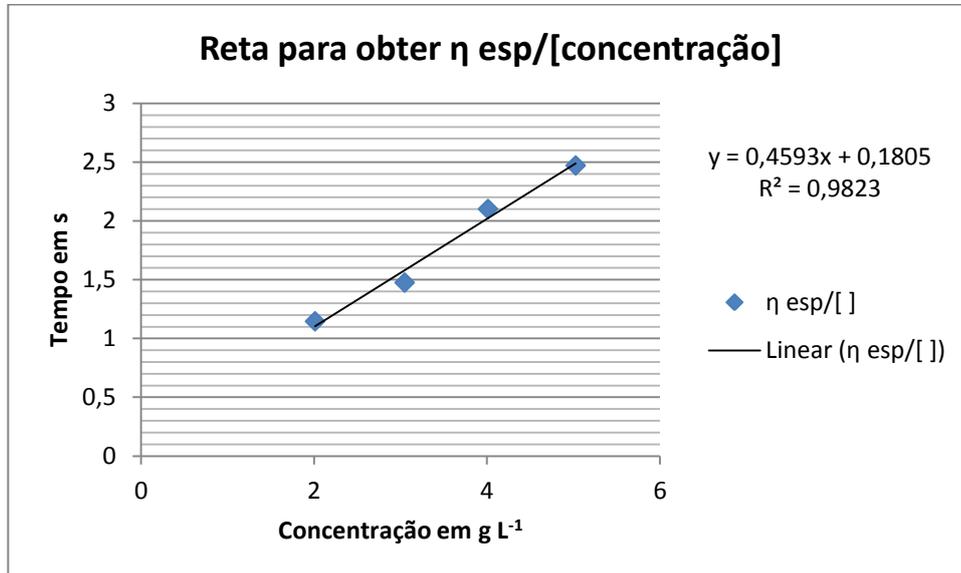
VIDAL, S. C.; GÓMEZ, N. F. Preparación de membranas de triacetato de celulosa. [s.l.] **Universidad de Zaragoza**, 2010.

VILLADIEGO, A. M. D.; SOARES, N. DE F. F.; ANDRADE, N. J. DE; PUSCHMANN, R.; MININ, V. P. R.; CRUZ, R. Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios. **Ceres**, v. 52, n. 300, p. 221–244, 2005.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

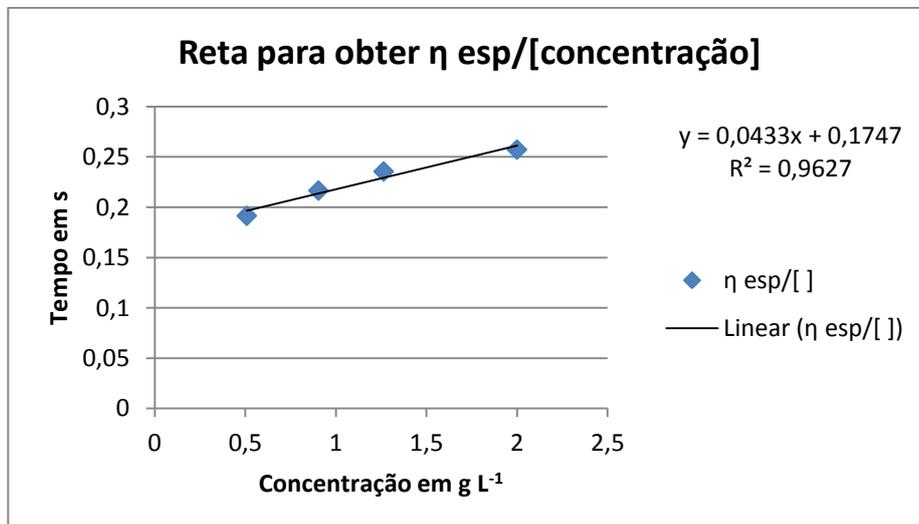
Anexo

Massa molar viscosimétrica média do CMT:



Fonte: A autora

Massa molar viscosimétrica média do TAC do CM:



Fonte: A autora