



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



**CLEUZILENE VIEIRA DA SILVA**

**PRODUÇÃO DE FILMES DE CELULOSE REGENERADA A PARTIR  
DE BUCHA VEGETAL (*Luffa Cylindrica*) E CAROÇO DE MANGA  
(*Mangifera Indica L.*) PARA A PELICULIZAÇÃO DE SEMENTES DE  
GIRASSOL**

**Uberlândia  
2018**

**CLEUZILENE VIEIRA DA SILVA**

**PRODUÇÃO DE FILMES DE CELULOSE REGENERADA A PARTIR  
DE BUCHA VEGETAL (*Luffa Cylindrica*) E CAROÇO DE MANGA  
(*Mangifera Indica L.*) PARA A PELICULIZAÇÃO DE SEMENTES DE  
GIRASSOL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Química.

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

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

**Uberlândia  
2018**

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

---

S586  
2018

Silva, Cleuzilene Vieira da, 1978-

Produção de filmes de celulose regenerada a partir de bucha vegetal (*Luffa Cylindrica*) e caroço de manga (*Mangifera Indica* L.) para a peliculização de sementes de girassol / Cleuzilene Vieira da Silva. - 2018.

112 f. : il.

Orientadora: Rosana Maria Nascimento de Assunção.

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

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.773>

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Celulose - Teses. 3. Manga (Fruta) - Semente - Teses. 4. Fungicidas - Teses. I. Assunção, Rosana Maria Nascimento de. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,  
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia  
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 78/PPQUI.**

**DATA: 12/03/2018**

**DISCENTE:** Cleuzilene Vieira da Silva

**MATRÍCULA:** 11323QMI001

**TÍTULO DO TRABALHO:** Produção de filmes de celulose regenerada a partir de bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e caroço de manga (*Mangifera indica* L.) para a peliculização de sementes de girassol.

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:** Química

**LINHA DE PESQUISA:** Físico-química de Macromoléculas e Coloides

**PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO:** Preparação e caracterização de matrizes poliméricas micro/nanoparticuladas a partir de derivados celulósicos para a liberação controlada de princípios bioativos

Às nove horas do dia doze de março do ano dois mil e dezoito, no(a) Auditório Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones, piso superior do Bloco 5I no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Renata Galvão de Lima, da(o) da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal/UFU, Harumi Otaguro, do Instituto de Química da UFU, Hernane da Silva Barud, da Universidade de Araraquara, Leandro Gustavo da Silva, do Instituto Federal do Sul de Minas e Rosana Maria Nascimento de Assunção, professor(a) 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 no Regulamento do Programa PPBIC. 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) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 60 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 13 horas e 20 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Renata Galvão de Lima

Profª Dra. Harumi Otaguro

Prof. Dr. Hernane da Silva Barud

Prof. Dr. Leandro Gustavo da Silva

Orientador(a): Profª Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho a minha mãe (Creusa), que já se foi, mas continua sendo minha maior força e inspiração na vida.

## AGRADECIMENTOS

A DEUS, por iluminar a minha vida, colocando em meu caminho pessoas especiais, e por sempre me estender as mãos em todos os momentos de dificuldades, dando-me força e coragem para prosseguir.

Aos meus professores Dr. Guimes Rodrigues Filho, Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção e Dra. Nilvanira Donizete Tebaldi, pelas valiosas ideias, atenção, auxílio, confiança e ensinamentos.

À minha amada mãe, Creusa Vieira da Silva (*in memoriam*) e ao meu pai José Gomes, que me conduziram com muito amor, carinho, paciência, apoio e ensinamentos, mostrando-me o sentido e a importância da vida. E a minha mãe Neide e meus sogros (seu Bernardo e Dona Raí) pelo o amor, carinho e ingenuidade. Às minhas irmãs, cunhados e sobrinhos, por todos os momentos de felicidade e união em família. Em especial, Cleusiane e Tita, que estiveram ao meu lado no momento mais difícil da minha vida com apoio psicológico e afetivo.

Ao Professor Euclides e ao Nelson pelo o apoio e por acreditarem na minha capacidade.

Ao meu marido, Luiz André Benedito, pela força, carinho, incentivo, paciência, companheirismo, respeito e, principalmente, por todo amor dedicado.

As Doutoradas e amigas Francielle e Helena pelo companheirismo e paciência nos momentos de aflições.

Aos meus amigos irmãos que conquistei ao longo desta jornada: Otaviano, Júlia, Noélia, Clécio, Flávio Santos, Flavinha, Adriângela (Drica), Aline e Rondinele (Rondi).

À Andressa, Isamar, Ingrid e Natália por me encorajarem em todos os momentos a acreditar.

Aos meus amigos, que a todo o momento incentivam-me a prosseguir e jamais desistir.

Aos técnicos do IQ/UFU, Roni Marcos pelas análises termogravimétricas, Magayver pelas micrografias eletrônicas de varredura e a Mayta pela boa vontade.

Aos técnicos do ICIAG/UFU Adílio e a Lara, pela enorme ajuda e auxílio com os ensaios realizados com as sementes de girassol.

E a todos que de alguma forma contribuíram diretamente ou indiretamente pela concretização deste trabalho.

## RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais poliméricos biodegradáveis utilizando fontes lignocelulósicas renováveis de baixo custo, empregadas em processos bioquímicos como liberação controlada de princípios ativos, imobilização de enzimas e revestimentos de sementes, são tópicos importantes de várias pesquisas no mundo. Neste trabalho, filmes de celulose regenerada produzidos a partir de celulose extraída do tegumento do caroço de manga (MI) e da bucha vegetal (LC), foram empregados no revestimento de sementes de girassol através da técnica de peliculização, para atuar como defensivo agrícola alternativo no controle de fungos. Os filmes de celulose regenerada foram produzidos através da regeneração da celulose dissolvida em hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre(II) com ácido sulfúrico  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . Sendo os filmes produzidos sem e com a adição de 1% de Dietilenoglicol e de 1% de N, N-Dimetilacetamida. A celulose é a espécie majoritária em massa nas duas fontes lignocelulósicas estudadas, com cerca de 67,76 % para LC e cerca de 58,60% para MI. A massa molar viscosimétrica média da celulose extraída da LC e do MI foi de  $190.550,21 \text{ g mol}^{-1}$  e de  $85.263,79 \text{ g mol}^{-1}$ , respectivamente. Os resultados mostraram que os filmes apresentam estrutura cristalina da celulose II, são densos e sem poros aparentes. Os dados da análise termogravimétrica indicam que existe uma pequena diferença de estabilidade térmica entre as fontes e os filmes. A permeabilidade é mais elevados nos filmes de celulose regenerada sem os aditivos assim como o grau de intumescimento é elevado para estes filmes. Considerando a elevada permeabilidade, a porcentagem de grau de intumescimento moderado dos filmes e a maior massa molar da celulose LC, os filmes produzidos com celulose de LC foram empregados no revestimento das sementes de girassol. A aderência do filme nas sementes após o revestimento foi investigado pela técnica de microscopia, onde observa-se a presença de uma fina camada na superfície das sementes com cerca de 1 a  $3 \mu\text{m}$ . No teste de sanidade, observou-se uma pequena ou quase nenhuma proliferação de fungos, este efeito pode estar relacionado a presença de íons  $\text{Cu(II)}$  que atuam como um fungicida. As sementes revestidas com o filme de celulose regenerada da bucha vegetal (FLC) e o FLC com fungicida, apresentaram as maiores porcentagem de germinação 97% e 85%, respectivamente, em comparação com a testemunha que apresentou 39 % e das sementes tratadas apenas com fungicida que apresentaram 54 %. No entanto, de todas as sementes revestidas com o filme de celulose regenerada, a que apresentou melhor desempenho na germinação e na emergência, foram as sementes revestidas com FLC.

Palavras-chaves: Celulose regenerada, sementes, peliculização.

## ABSTRACT

The development of new biodegradable polymer materials using inexpensive renewable lignocellulosic sources, used in biochemical processes such as controlled release of active principles, immobilization of enzymes and seed coatings, are important topics of several researches worldwide. In this work, regenerated cellulose films produced from cellulose extracted from mango seed coat (MI) and vegetal bush (LC), were used in the coating of sunflower seeds through the film coating technique, to act as an alternative agricultural defensive in fungal control. The regenerated cellulose films were produced by regenerating the cellulose dissolved in bis (ethylenediamine) copper (II) hydroxide with 0,4 mol L<sup>-1</sup> sulfuric acid. The films were produced without and with the addition of 1% diethyleneglycol and 1% n, n-dimethylacetamide. Cellulose is the major bulk species in the two lignocellulosic sources studied, with about 67,76% for LC and about 58,60% for MI. The average viscosimetric molar mass of the cellulose extracted from LC and MI was 190.550,21 g mol<sup>-1</sup> and 85.263,79 g mol<sup>-1</sup>, respectively. The results showed that the films have a crystal structure of cellulose II, are dense and with no apparent pores. The data of thermogravimetric analysis indicate that there is a small difference in thermal stability between the sources and the films. The permeability is higher in the regenerated cellulose films without the additives as the degree of swelling is high for these films. Considering the high permeability, the percentage of degree of moderate swelling of the films and the higher molar mass of the LC cellulose, the films produced with LC cellulose were used in the coating of the sunflower seeds. The adhesion of the film in the seeds after the coating was investigated by the microscopy technique, where the presence of a thin layer on the surface of the seeds is observed with about 1 to 3 µm. In the sanity test, there was little or no proliferation of fungi, this effect may be related to the presence of Cu (II) ions that act as a fungicide. Seeds coated with regenerated cellulose film (FLC) and FLC with fungicide presented the highest percentage of germination, 97% and 85%, respectively, compared to the control that presented 39% and seeds treated only with fungicide that had 54%. However, of all the seeds coated with the regenerated cellulose film, the one that presented the best germination and emergence performance, were the seeds coated with FLC.

Keywords: Regenerated cellulose, seeds, film.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Componentes da biomassa lignocelulósica.....	16
Figura 2- Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses.....	18
Figura 3- Unidades estruturais precursoras da lignina: álcool coniferílico, sinapílico e p-cumarílico.....	19
Figura 4- Esquema estrutural proposto para a lignina de madeira dura.....	20
Figura 5- Esquema estrutural proposto para a lignina de madeira mole.....	21
Figura 6 - Estrutura parcial da celulose com representação da unidade repetitiva, celobiose.....	23
Figura 7- Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. (A) ligações de hidrogênio intermoleculares e (B) Ligações de hidrogênio intramoleculares.....	24
Figura 8- Estruturas cristalinas de celulose I $\beta$ (a) e celulose II(b).....	26
Figura 9- Transformação da celulose nativa em vários polimorfos.....	26
Figura 10- Formação complexa de celulose em hidróxido de cupramônio.....	28
Figura 11- Bucha vegetal.....	29
Figura 12- Tegumento da semente da manga.....	31
Figura 13-Principais tratamentos utilizados no recobrimento e revestimento de sementes.....	32
Figura 14- Sementes de girassol.....	36
Figura 15- Celulose da LC (a) e celulose da MI (b).....	42
Figura 16- Estrutura química dos aditivos utilizados.....	44
Figura 17- Célula de pesagem (Copo de Payne) para as medidas de transporte de vapor de água. 1) Borda interna para selagem do filme polimérico; 2) Anéis de borracha; 3) Anel de alumínio; 4) Tampa do copo.....	46
Figura 18- Representação teórica da variação da massa ( $\Delta m$ ) perdida em função do tempo (t) para uma amostra qualquer.....	47
Figura 19- Micrografias da LC(a), da CLC (b), da MI(c) e CMI(d).....	50
Figura 20- Espectro FTIR da LC e da celulose LC (CLC).....	51
Figura 21- Espectro de FTIR da MI e da celulose MI (CMI).....	52
Figura 22- Espectros na região do infravermelho para a CLC, FLC, FLC-DMAc e FLC-DEG.....	53
Figura 23- Espectros na região do infravermelho para a CMI, FMI, FMI-DMAc e FMI-DEG.....	53
Figura 24- Espectros na região do infravermelho para a CLC e FLC – região de 4000 a 2750 $\text{cm}^{-1}$ .....	54

Figura 25- Espectros na região do infravermelho para a CLC, FLC, FLC-DMAc e FLC-DEG – região de 1700 a 500 cm <sup>-1</sup> .....	55
Figura 26- Micrografias da superfície do FLC (a), fratura do FLC(b), superfície do FLC-DMAc (c), fratura do FLC-DMAc (d), superfície do FLC-DEG(e) e da fratura do FLC-DEG (f). ....	56
Figura 27- Micrografia da superfície do FMI (c), fratura dos FMI (d), superfície dos FMI-DMAc (e), fratura dos FMI-DMAc (f), superfície dos FMI- DEG(g) e da fratura dos FMI-DEG (h). ....	58
Figura 28- Fotos dos filmes produzidos. (a) FLC; (b) FMI.....	59
Figura 29- Curvas termogravimétricas da decomposição térmica da LC, celulose da LC e dos filmes da LC. ....	60
Figura 30- Curvas termogravimétricas da decomposição térmica da MI, celulose da MI e dos filmes da MI. ....	60
Figura 31- Difrátogramas de raios-X da LC (a), Celulose da LC (b) e dos FLC (c), FLC(c), FLC-DMAc (d) e FLC-DEG (e).....	61
Figura 32- Difrátogramas de raios-X da MI(a), Celulose da MI (b), FMI (c), FMI-DMAc (d)e FMI-DEG (e). ....	62
Figura 33- Grau de Intumescimento (GI) de equilíbrio dos FLC em água. ....	65
Figura 34- Grau de Intumescimento (GI) de equilíbrio dos FMI em água.....	66
Figura 35- Sementes tratadas e revestidas com celulose regenerada .....	70
Figura 36- Teste de germinação .....	71
Figura 37- Teste de emergência em areia .....	72
Figura 38-Teste de Sanidade de Sementes .....	73
Figura 39- Micrografias da semente de girassol com a superfície sem revestimento (a), fratura da semente de girassol sem revestimento (b), superfície da semente de girassol revestida com filme (c) e fratura da semente girassol revestida com filme (d). ....	74
Figura 40- Fotos do resultado do teste de sanidade das sementes, após uma semana incubadas à temperatura de 20°C. ....	75
Figura 41- Imagem observada no microscópio óptico na identificação dos principais fungos presentes nas sementes de girassol .....	76
Figura 42- Gráfico do teste de sanidade das sementes revestidas com FLC.....	77
Figura 43- Gráfico do teste de sanidade das sementes revestidas com FLC-DMAc. ....	78
Figura 44- Gráfico do teste de sanidade das sementes revestidas com FLC-DEG. ....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição média percentual dos componentes majoritários de algumas biomassas lignocelulósicas .....	16
Tabela 2- Principais elementos minerais presente na Biomassa lignocelulósica. ....	17
Tabela 3– Formulação dos filmes de celulose regenerada. ....	44
Tabela 4- Caracterização da LC e do MI quanto á sua composição lignocelulósica. ....	49
Tabela 5- Índice de cristalinidade produzido pelos diferentes tratamentos da celulose.....	63
Tabela 6- Valores de fluxo de vapor de água dos filmes de LC e MI pelo método do copo de Payne, a temperatura de 21°C e pressão de vapor de 18,662 mmHg. ....	64
Tabela 7- Teor de cobre presente nos 0,25g de filmes dos produzidos.....	67
Tabela 8- Porcentagem de germinação e emergência das sementes de girassol, revestidas com filme de celulose regenerada e fungicida. ....	80
Tabela 9 - Porcentagem de germinação e emergência das sementes de girassol, revestidas com FLC-DMAc e fungicida. ....	81
Tabela 10 - Porcentagem de germinação e emergência das sementes de girassol, revestidas com FLC-DEG e fungicida. ....	81

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

MI = Carço de Manga

LC= Bucha Vegetal

FTIR= Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier

TGA= Análise Termogravimétrica

MEV= Microscopia Eletrônica de Varredura

FAAS= Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama

GP= Grau de Polimerização

My= Massa Molecular Média Viscosimétrica

$[\eta]$ = Viscosidades intrínsecas

CUEN= hidróxido de bis(etilenodiamina) cobre (II)

$n_{rel}$ = Viscosidade relativa

$n_{sp}$ = Viscosidade específica

DMAc= N,N-Dimetilacetamida

DEG= Dietilenoglicol

L= Espessura

J= Fluxo

A= área

PH= Coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água

$\Delta PV$ = Diferença da pressão de vapor

$\Delta m$ = Variação da massa

$\Delta t$ = Variação do tempo

T= Temperatura

GI= Grau de Intumescimento

PES= Poliéter sulfona

FLC= Filme de celulose regenerada da bucha vegetal

FMI= Filme de celulose regenerada do carço de manga

G= Germinação

E= Emergência

VE= Velocidade de Emergência

IVE= Índice de Velocidade de Emergência

## SUMÁRIO

RESUMO .....	5
ABSTRACT .....	6
LISTA DE FIGURAS .....	7
LISTA DE TABELAS .....	9
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	10
SUMÁRIO.....	11
CAPÍTULO 1– INTRODUÇÃO .....	13
CAPÍTULO 2– REVISÃO BIBLIOGRAFICA .....	15
2.1- Biomassa.....	15
2.2- Celulose .....	22
2.2.1- Estrutura cristalina da celulose .....	25
2.2.2- Dissolução da celulose e produção de membranas de celulose regenerada.....	27
2.3- Bucha vegetal ( <i>Luffa cylindrica</i> ) .....	29
2.4- Caroço da manga ( <i>Mangifera indica L.</i> ) .....	30
2.5-O tratamento de sementes.....	32
2.5.1- O uso de polímero no tratamento e no revestimento de sementes.....	33
2.5.2- Peliculização .....	34
2.5.3- Semente de Girassol.....	36
CAPÍTULO 3– OBJETIVOS .....	39
3.1- Objetivo geral .....	39
3.2- Objetivos específicos.....	39
CAPÍTULO 4 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE CELULOSE REGENERADA .....	40
4.1- Materiais .....	40
4.2- Procedimento experimental .....	40
4.2.1 – Determinação da lignina, hemiceluloses e celulose do caroço de manga e da bucha vegetal.....	40
4.2.2- Deslignificação do caroço de manga e da bucha vegetal.....	42
4.2.3- Determinação da massa molar média viscosimétrica. ....	43
4.2.4- Preparações dos filmes de celulose regenerada. ....	43
4.2.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV). ....	45
4.2.6- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	45
4.2.7- Análise Termogravimétrica (TGA).....	45
4.2.8- Difração de Raios-X (DRX). ....	45
4.2.9- Medidas de transporte.....	46
4.2.10- Estudo do intumescimento.....	48

4.2.11- Espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS).....	48
4.3- Resultados e discussão .....	49
4.4-Conclusão parcial .....	67
CAPÍTULO 5- APLICAÇÃO DOS FILMES DE CELULOSE REGENERADA NO REVESTIMENTO DE SEMENTES DE GIRASSOL.....	69
5.1– Materiais .....	69
5.2- Procedimento experimental .....	69
5.2.1- Revestimento das sementes .....	69
5.2.2- Tratamento químico das sementes com fungicida .....	70
5.2.3- Teste padrão de germinação.....	70
5.2.4- Teste de emergência em areia .....	71
5.2.5- Teste de Sanidade de Sementes .....	72
5.2.6- Estudo estatístico .....	73
5.3- Resultados e discussões .....	73
5.4- Conclusão parcial .....	82
CAPÍTULO 6- CONCLUSÃO GERAL .....	83
CAPÍTULO 7-FUTUROS TRABALHOS PROPOSTOS .....	84
8- REFERÊNCIAS .....	85
APÊNDICE .....	97

## CAPÍTULO 1– INTRODUÇÃO

A população mundial encontra-se em constante crescimento, com uma estimativa de mais de 9 bilhões de pessoas no ano de 2050 no planeta (ALEXANDRATOS; BRUINSMA, 2012). Tal crescimento populacional, desencadeará maior demanda por alimentos e maior exigência de sementes de qualidade para não comprometer o fornecimento de suprimentos alimentares. É neste contexto, que a tecnologia do uso de polímeros no revestimento de sementes tornou-se uma alternativa no melhoramento do desempenho das sementes, em relação aos aspectos físicos, fisiológicos e sanitários, para o aumento da produtividade na agricultura (AVELAR *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2010).

O uso de filmes poliméricos no revestimento de sementes possibilita um meio de controle de patógenos presentes nas sementes ou no solo e, em alguns casos, na parte aérea das plantas, diminuindo a quantidade de defensivos agrícolas no controle de pragas, o que implica em menores riscos de contaminação ambiental e pessoal (ACCINELLI *et al.*, 2016; PEREIRA *et al.*, 2011). O revestimento de sementes ou a peliculização consiste em revestir sementes com filmes poliméricos líquidos, sem alteração da forma, com um aumento de peso no máximo de 2% e com melhora na adesão de fungicidas e inseticidas na superfície das sementes (AVELAR *et al.*, 2012; GADOTTI; PUCHALA, 2010; ROBANI, 1994; TAYLOR *et al.*, 2001).

Filmes poliméricos podem ser obtidos a partir de polímeros naturais, como a proteína, celulose, látex e amido, ou polímeros sintéticos, obtidos por síntese a partir do petróleo. Os filmes de polímeros naturais preparados a partir da modificação química de polímeros naturais tem como vantagem o uso de fontes lignocelulósicas, como a madeira ou outras fontes alternativas. Estes materiais podem ainda ser preparados com vários grupos funcionais com propriedades químicas e físicas que ampliam a biodegradabilidade e a processabilidade desses materiais. Este fato conduz às pesquisas no desenvolvimento de filmes ou coberturas biodegradáveis produzidos a partir de matérias-primas renováveis, incentivando o interesse da comunidade científica por fontes lignocelulósicas alternativas na obtenção de novos materiais, devido às seguintes vantagens: serem fontes de origem renovável, biodegradável e de baixo custo (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Neste cenário, a fibra vegetal ou o resíduo agroindustrial revela-se como uma alternativa promissora na produção de materiais com propriedades multifuncionais e de amplas aplicações (RIBEIRO *et al.*, 2017). Por serem ricos em celulose, hemicelulose e lignina, podem ser extraídos e empregados em várias aplicações industriais, a exemplo disto temos: a celulose, empregada na

indústria de polpa celulósica, para papel e derivados com ampla aplicação comercial; a lignina, empregada na produção de polímeros fenólicos, como agentes antioxidantes entre outras e as hemiceluloses aplicadas na indústria de papel e celulose para o branqueamento das folhas.

A celulose, polímero de interesse neste trabalho, apresenta em sua estrutura, hidroxilas que podem ser modificadas na produção de vários tipos de derivados celulósicos promovendo uma série de reações tais como esterificação, eterificação, entre outras. (RIBEIRO *et al.*, 2017). A proposta para o presente trabalho é extrair e dissolver a celulose da bucha vegetal ou do tegumento do caroço de manga em hidróxido de bis(etilenodiamina) cobre (II) e posterior regeneração da estrutura, em ácido sulfúrico a  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , para a formação de celulose regenerada. Tal modificação tem por objetivo a formação de um filme de celulose regenerada utilizado como revestimento na forma de filme em sementes de girassol constituindo assim, uma opção viável na redução do uso de agroquímicos nas culturas.

## CAPÍTULO 2– REVISÃO BIBLIOGRAFICA

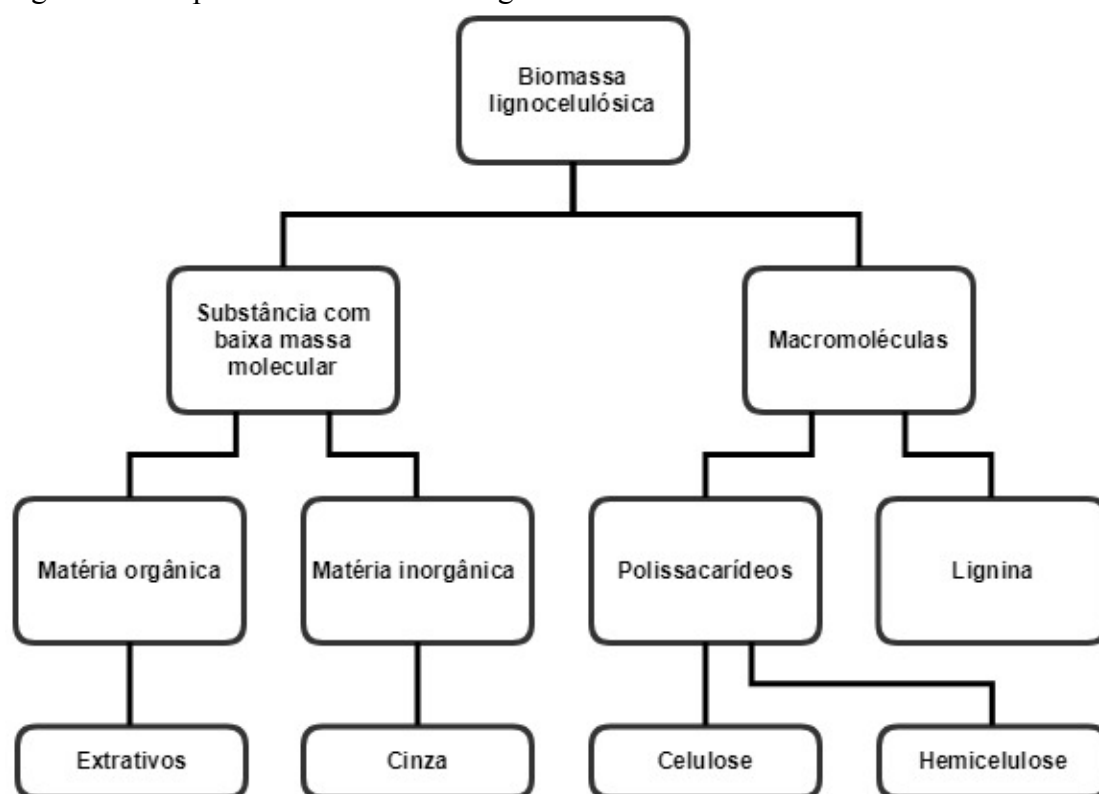
### 2.1- Biomassa

De modo geral, cresce no mundo o interesse pela produção de materiais sustentáveis ou matéria-prima renovável como os plásticos biodegradáveis e compostos biocompatíveis, provenientes da biomassa e que desempenham um papel tão importante quanto os tradicionais materiais produzidos a partir do petróleo ou até mesmo o substituindo, reduzindo a dependência mundial de matéria-prima proveniente de combustíveis fósseis (BRINCHI *et al.*, 2013).

A biomassa é composta por vários biopolímeros naturais renováveis, tais como: espécies lenhosas e herbáceas; resíduos de madeira; bagaço; resíduos industriais e agrícolas; resíduos da indústria de papel; resíduos sólidos municipais; serragem; bio sólidos; grama; resíduos provenientes da indústria alimentícia; resíduos animais; plantas aquáticas dentre outros, constituídos principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O enxofre também pode estar presente, embora em menores proporções. Alguns tipos de biomassa também apresentam proporções significativas de espécies inorgânicas, concentradas na cinza com variação de menos de 1% até 15% (YAMAN, 2004).

A biomassa lignocelulósica, basicamente, é qualificada como um composto de fibra celulósica formada por substâncias macromoleculares que se mantêm unida por uma matriz constituída de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina, componentes majoritários da biomassa. Sendo ainda formada por substâncias de baixa massa molecular, como os extrativos orgânicos e minerais inorgânicos, como apresentado na figura 1 (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; SANTOS *et al.*, 2012).

Figura 1- Componentes da biomassa lignocelulósica



Fonte: adaptado de Mohan *et al.*, 2006.

No geral, os componentes majoritários da biomassa lignocelulósica estão classificados na proporção de 35 – 50 % de celulose, 10 – 25% de lignina e de 20 – 35% de hemicelulose em massa e a presença de extrativos e materiais inorgânicos de 4%-10%. Entretanto, as percentagens em massa de celulose, hemicelulose e lignina podem alterar dentro de uma mesma espécie ou entre espécies diferentes, segundo mostrado na Tabela 1(MOHAN, PITTMAN; STEELE, 2006; VIERA *et al.*, 2007)

Tabela 1- Composição média percentual dos componentes majoritários de algumas biomassas lignocelulósicas

<b>Biomassa lignocelulósica</b>	<b>% Celulose</b>	<b>% Hemicelulose</b>	<b>% Lignina</b>
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31

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

Já os materiais inorgânicos da biomassa lignocelulósica são compostos por elementos minerais que podem ser identificados e quantificados nas cinzas após a combustão. Sendo o teor aproximado destes representados na tabela 2 (MOHAN, PITTMAN; STEELE, 2006).

Tabela 2- Principais elementos minerais presente na Biomassa lignocelulósica.

<b>Elemento</b>	<b>Porcentagem na matéria seca</b>
Potássio, K	0,100
Sódio, Na	0,015
Fosforo, P	0,020
Cálcio, Ca	0,200
Magnésio, Mg	0,040

Fonte: Mohan; Pittman; Steele, 2006.

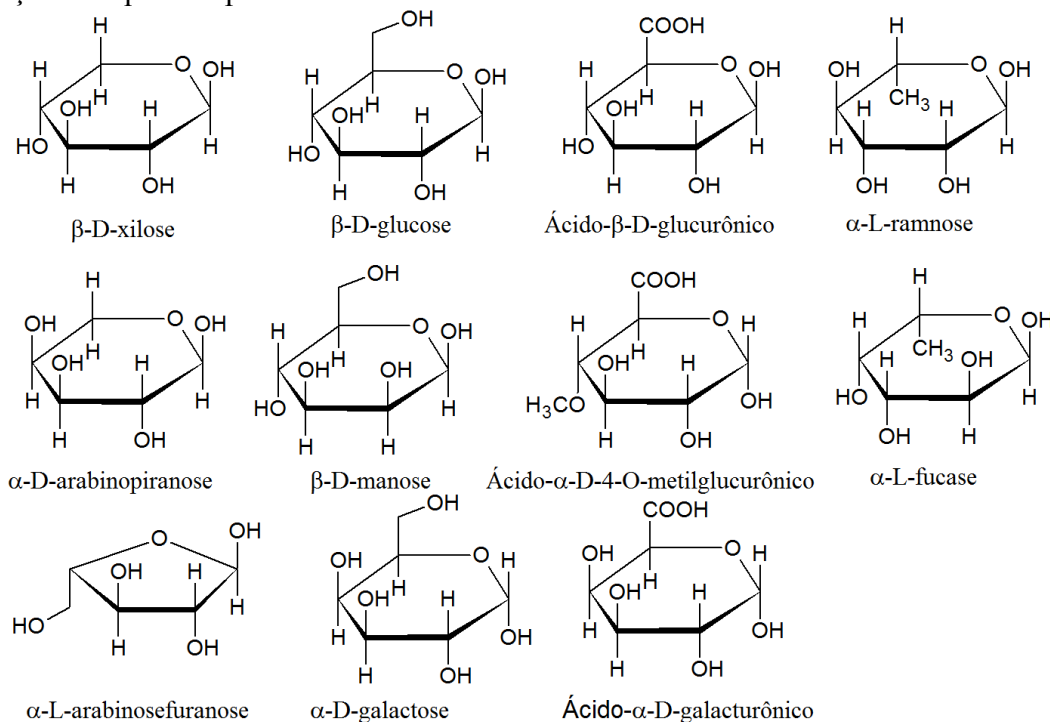
Com relação aos extrativos orgânicos (gorduras, ceras, proteínas, alcaloides, compostos fenólicos, açúcares simples, pectinas, mucilagens, gomas, resinas, terpenos, amidos, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais), presentes na biomassa lignocelulósica, podem ser extraídos por solventes polares (tal como água, cloreto de metileno ou etanol) ou solventes não polares (tais como tolueno ou hexano). Estes extrativos na planta funcionam como intermediários no metabolismo, como reserva de energia, defesa microbiana e contra o ataque de insetos (MOHAN, PITTMAN; STEELE, 2006).

Do ponto de vista econômico e tecnológico, o conhecimento da composição química dos principais componentes macromoleculares, constituintes da parede celular da biomassa lignocelulósica, é de suma importância para extração e modificação de cada componente individualmente.

### Hemiceluloses

As hemiceluloses são o segundo polissacarídeo mais abundante da natureza. Elas consistem de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo pentoses (como xilose e arabinose), hexoses (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico (figura 2). As hemiceluloses possuem um considerável grau de ramificação entre suas cadeias, é bastante hidrofílica com natureza altamente amorfa e GP (grau de polimerização), variando entre 100 a no máximo 200 (GÍRIO *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2009).

Figura 2- Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses.

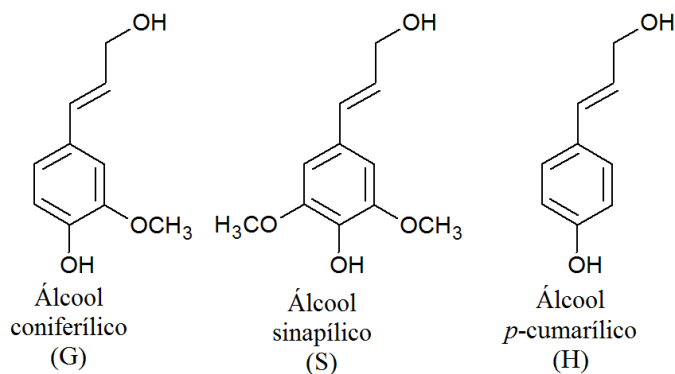


Fonte: Moraes; Nascimento; Melo, 2005.

## Lignina

A lignina é um polímero que tem sua origem na despolimerização desidrogenativa do álcool coniferílico, derivado de unidades fenilpropanóides, sendo as estruturas destas unidades  $C_9$  que são repetidas de forma irregular. Essas unidades de fenil-propano monoméricas exibem a estrutura da guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, (figura 3) (BARBOSA *et al.*, 2008; SALIBA *et al.*, 2001).

Figura 3- Unidades estruturais precursoras da lignina: álcool coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico.

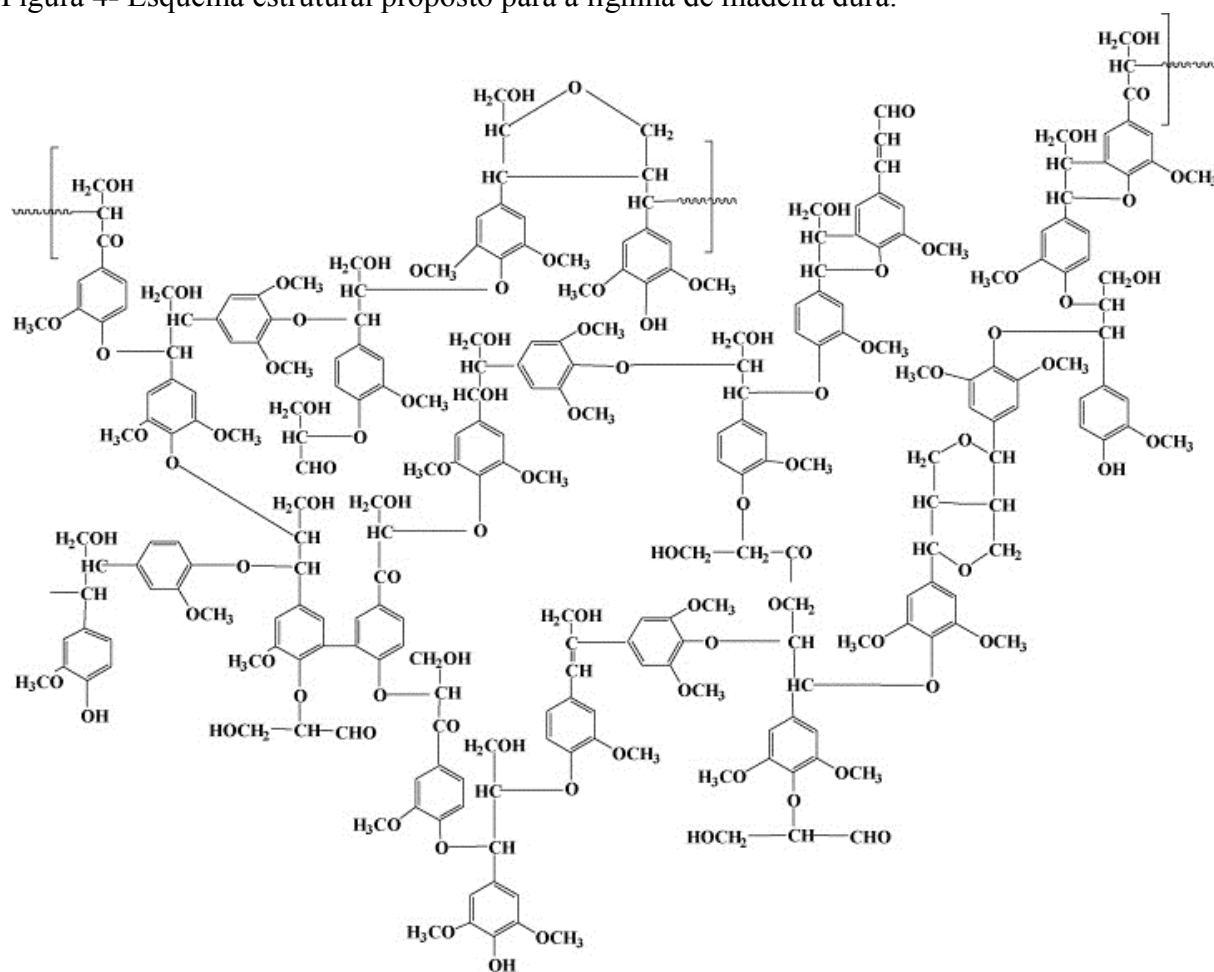


Fonte: Barbosa *et al.*, 2008.

Essas unidades precursoras da lignina se apresentam organizadas de formas distintas na biomassa lignocelulósica entre algumas espécies, como na madeira de eucalipto (madeira dura), a lignina é geralmente formada pelas unidades siringila e guaiacila (lignina S-G) (figura 4), enquanto na madeira de coníferas (madeira mole) é formada por unidades guaiacila e *p*-hidroxifenila (lignina G-H) (figura 5). E nas gramíneas, a formação da lignina envolve a polimerização dos três tipos de unidades monoméricas (lignina H-G-S) (BARBOSA *et al.*, 2008).

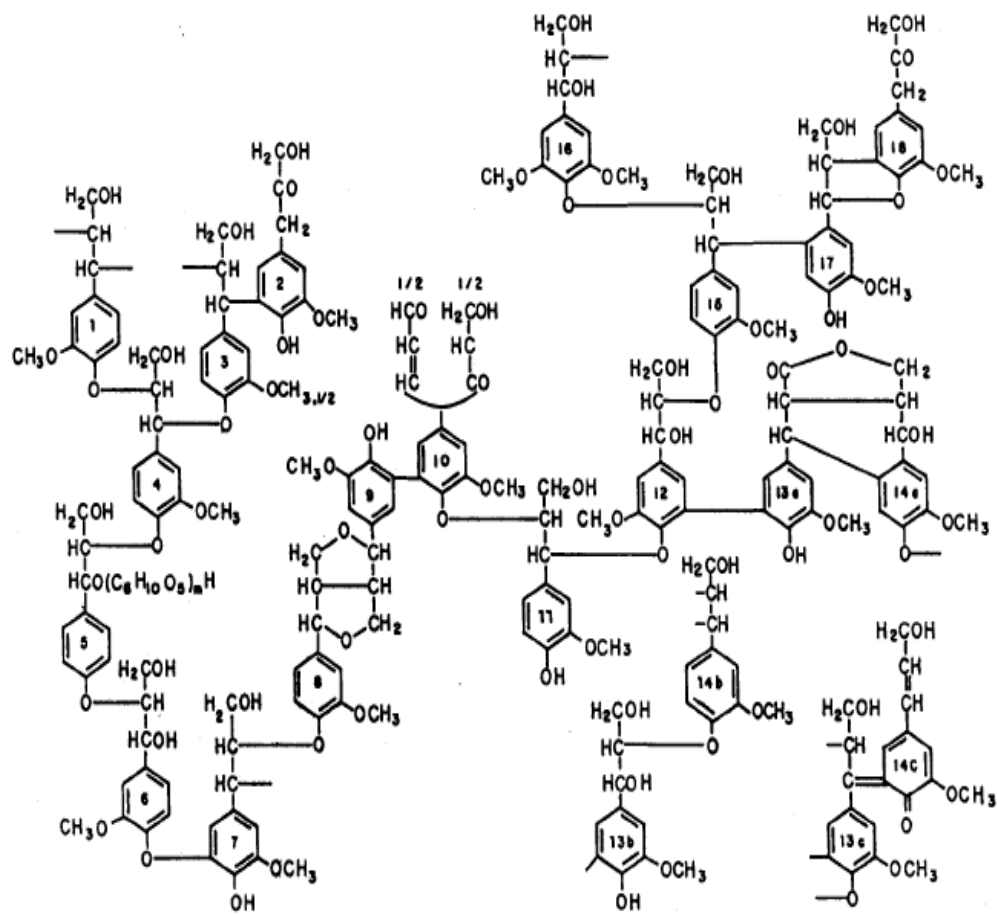
Segundo Silva *et al.* (2009), estas várias unidades de fenilpropano podem conter substituintes de radical hidroxila e metoxila no grupo fenil, o que classifica a lignina como um polifenol, sendo um material hidrofóbico e altamente ramificado com uma estrutura tridimensional, motivo pelo qual a lignina é determinante no transporte de água, nutrientes e metabólitos, bem como a responsável pela resistência mecânica de vegetais (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 4- Esquema estrutural proposto para a lignina de madeira dura.



Fonte: Mohan, Pittman; Steele, 2006.

Figura 5- Esquema estrutural proposto para a lignina de madeira mole



Fonte: Piló-Veloso; Nascimento; Morais, 1993.

## 2.2- Celulose

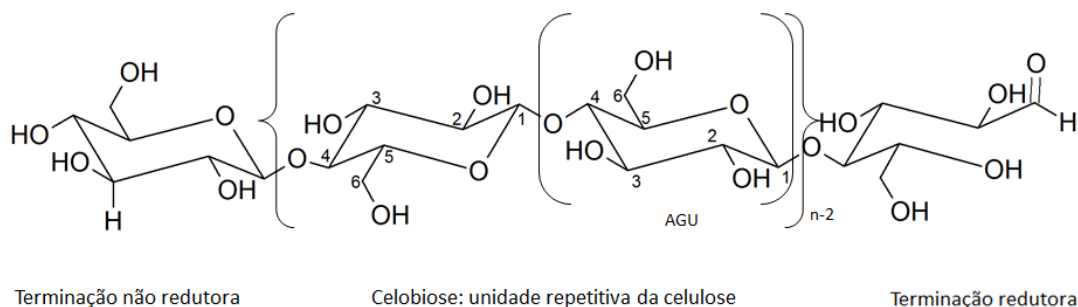
A celulose é o material orgânico mais abundante na terra e um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas e das algas. Estima-se que aproximadamente 100 bilhões de toneladas de celulose sejam produzidas na natureza através da fotossíntese. As principais fontes para a obtenção de celulose é o algodão, o linho, o cânhamo, o sisal e a juta, devido ao elevado teor de celulose (KRIETER; CANAUD, 2003; MORÁN *et al.*, 2008). Entre as fontes lignocelulósicas alternativas, com potencial para extração da celulose e sua modificação, vem se destacando: o bagaço de cana-de-açúcar; o bambu; a fibra de bananeira; a fibra da casca do coco; etc. (KIM; TRIPLETT, 2001; SANJAY; ARPITHA; YOGESHA, 2015; SOUZA; CARVALHO; VALADARES, 2015).

Na madeira, a celulose encontra-se associada às hemiceluloses (polioses) e à lignina. A separação da celulose dos demais componentes é realizada através de tratamento químico intenso, denominado polpação. Polpas com diferentes características podem ser obtidas pela variação do agente químico de polpação e por determinadas condições de temperatura e pressão. Dependendo da aplicação, necessita-se de polpa com maior pureza, o que é obtido através de um processos químicos adicionais, como o branqueamento por exemplo (FENGEL, 1989).

As propriedades físico-químicas e mecânicas da celulose estão relacionadas com a sua constituição química. Este polissacarídeo é formado por unidades de  $\beta$ -D-anidroglicose (AGU) unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), que forma a celobiose, que são as unidades repetitivas da cadeia polimérica da celulose (figura 6), contendo em sua estrutura seis grupos hidroxila que estabelecem ligações de hidrogênio intra e intermolecular (KONTTURI; TAMMELIN; ÖSTERBERG, 2006).

Na molécula da celulose os grupos terminais são diferentes quanto à reatividade; o grupo C1-OH é derivado da formação do anel através de ligação hemiacetal intramolecular. Motivo pelo qual, este grupo possui propriedades redutoras, enquanto que, o grupo C4-OH é um grupo alcoólico, logo, não redutor (FENGEL; WEGENER, 1989; KEIJSERS; YILMAZ; DAM, VAN, 2013). Na estrutura da celulose, os grupos hidroxila na posição equatorial dos anéis de glicose adotam conformação mais estável na forma de cadeira e as ligações de hidrogênio entre átomos adjacentes de oxigênio e hidrogênio forçam o arranjo linear (SOUZA; CARVALHO; VALADARES, 2015).

Figura 6- Estrutura parcial da celulose com representação da unidade repetitiva, celobiose.

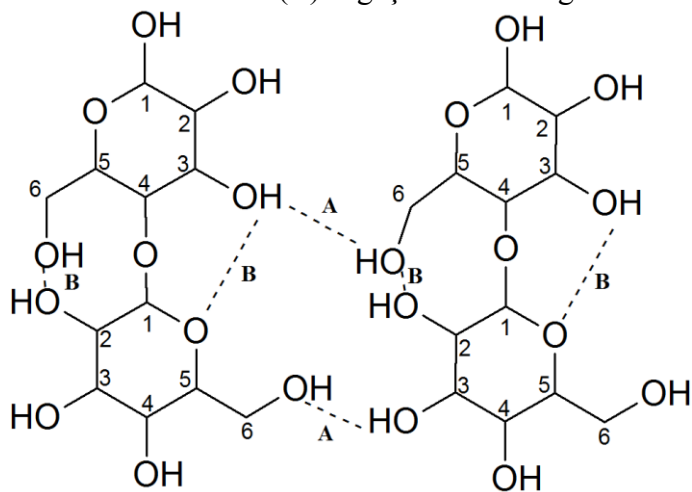


Fonte: Adaptado de Kontturi, Tammelin; Österberg, 2006.

A celulose possui regiões altamente ordenadas, regiões cristalinas, intermediadas por regiões menos ordenadas, regiões amorfas em decorrência de sua estrutura linear e da formação de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Este fato torna a celulose completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (LENGOWSKI *et al.*, 2013; SWATLOSKI *et al.*, 2002). Porém, o grau de cristalinidade da celulose pode variar de acordo com a sua origem (fonte lignocelulósica) e dependendo do processamento a qual foi submetida (FENGEL, 1989). De modo geral, a resistência de um filme ou membrana de celulose regenerada está relacionada ao grau de cristalinidade e a massa molecular do material inicial (ZHANG; YANG; FANG, 1991).

Os grupos hidroxilas presentes na molécula de celulose são capazes de interagir uns com os outros formando ligações de hidrogênio de dois tipos, as ligações intramoleculares (entre os grupos hidroxila da mesma molécula), que são responsáveis pela rigidez das cadeias, e as ligações intermoleculares (entre os grupos hidroxila de moléculas adjacentes), responsáveis pela formação da estrutura supramolecular, como mostra a figura 7 (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 7- Representação das ligações de hidrogênio na estrutura cristalina da celulose. (A) ligações de hidrogênio intermoleculares e (B) Ligações de hidrogênio intramoleculares.



Fonte: Almeida, 2009.

Na molécula de celulose, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilas ligadas aos carbonos na posição C2, C3 e C6, os quais são capazes de fazer ligações de hidrogênio (LABAFZADEH, 2015). Dessas interações sucessivas estruturas são formadas originando a parede celular da fibra: micelas, agrupamento das cadeias em feixes; microfibrilas, agregados em micelas e fibrilas, agregados de microfibrilas que também podem ser denominados de macrofibrilas. As microfibrilas são constituídas de regiões ordenadas (cristalinas) que se alternam com regiões desordenadas (amorfas) (KEIJERS, YILMAZ; DAM, VAN, 2013; LENGOWSKI *et al.*, 2013; SILVA; D'ALMEIDA, 2009).

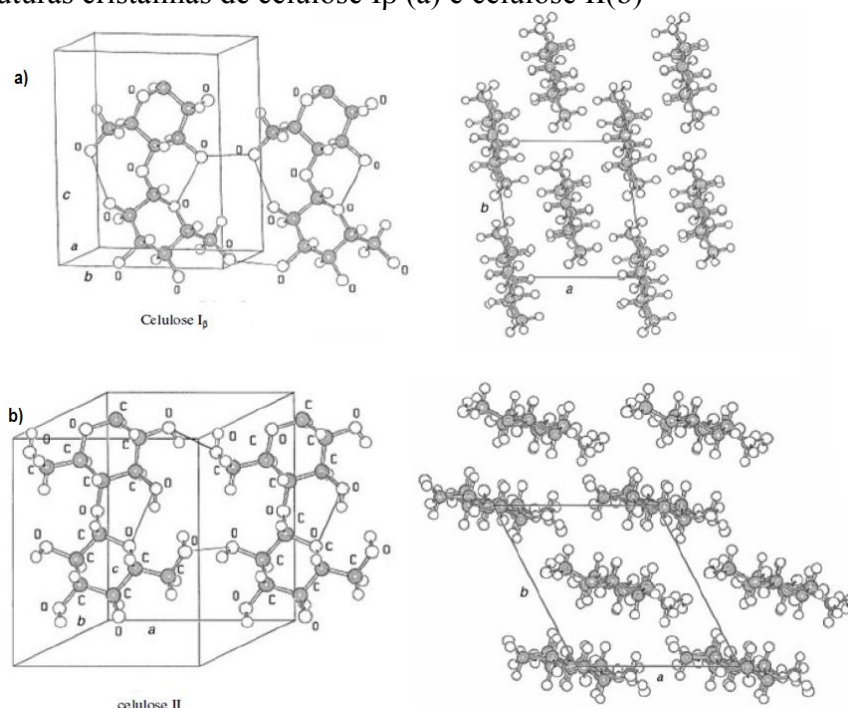
O grau de polimerização (GP) da celulose é obtido pelo número de unidades de  $\beta$ -D-glicopiranoose que formam a cadeia, cuja massa molar é  $162 \text{ g mol}^{-1}$ . A massa molar do polímero é calculada multiplicando-se GP por 162, entretanto, este é um valor médio, uma vez que as cadeias celulósicas podem apresentar diversos tamanhos e se constituem em uma mistura de macromoléculas (BHATT; KUMAR, 2015). Valores de grau de polimerização estão na faixa de 1.000 a 15.000 para a celulose nativa da madeira, o que corresponde a massas molares de 162.000 a  $2.430.000 \text{ g mol}^{-1}$  (SIQUEIRA, BRAS; DUFRESNE, 2010). O valor do GP da celulose é influenciado pelo tipo de fonte lignocelulósica e o nível de degradação desta fonte, bem como pelo método empregado para determinação do GP. Este parâmetro é importante na avaliação da celulose como matéria-prima para a formação de filmes. Já que o GP interfere fortemente nas propriedades mecânicas e na estabilidade térmica da celulose obtida e consequentemente nas características dos materiais produzidos com essa celulose (FENGEL; WEGENER, 1989; OBERLERCHNER; ROSENAU; POTTHAST, 2015).

### 2.2.1- Estrutura cristalina da celulose

A Celulose possui quatro diferentes polimorfos, denominados celulose I (celulose nativa), II, III e IV (KONTTURI; TAMMELIN; ÖSTERBERG, 2006). A celulose I (celulose nativa) é a forma mais encontrada na natureza, sendo obtida somente como produto da biossíntese. Como primeira aproximação, a estrutura cristalina da celulose nativa foi determinada por difração de raios-X e pode ser descrita por uma célula unitária monoclinica que contém duas cadeias de celulose numa orientação paralela (KLEMM *et al.*, 2005; KONTTURI; TAMMELIN; ÖSTERBERG, 2006).

No entanto, com o uso da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de carbono 13 em estado sólido, com polarização cruzada e rotação em torno do ângulo mágico (CP/MAS), observou-se que a celulose I possui dois polimorfos Ia e Ib. A relação Ia/Ib depende da origem da celulose (KLEMM *et al.*, 2005). Recentemente, as investigações com difração de micro feixe de elétrons e difração combinada de raios X e nêutrons, revelaram que o polimorfo Ia possui uma estrutura cristalina triclinica (parâmetros de cela:  $a = 6,717 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,962 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,40 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 118,1^\circ$ ,  $\beta = 114,8^\circ$  e  $\gamma = 80,37^\circ$ ) com duas cadeias de celulose por cela unitária, sendo a estrutura presente largamente na celulose de bactérias e de algas, e já a forma polimorfo Ib possui estrutura cristalina monoclinica (parâmetros de cela:  $a = 7,784 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,201 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,38 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 96.5^\circ$ ) com duas cadeias de celulose por cela unitária, esta estrutura é predominante na celulose de algodão, rami e madeira. Observa-se na figura 8(a) a representação da estrutura dos cristais da celulose Ib (KLEMM *et al.*, 2005; MOON *et al.*, 2011).

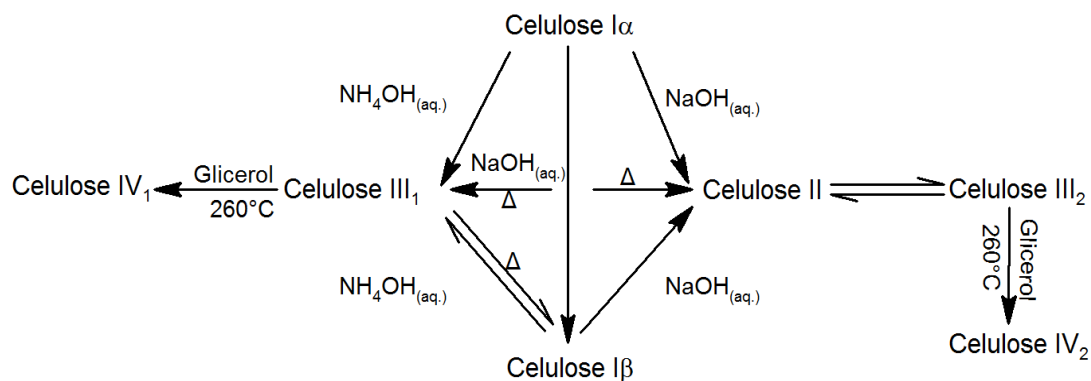
Figura 8- Estruturas cristalinas de celulose I $\beta$  (a) e celulose II(b)



Fonte: Klemm *et al.*, 2005.

A Celulose II constitui-se de estrutura monoclinica, Figura 8(b), e pode ser produzida a partir do tratamento químico da celulose I com hidróxido de sódio aquoso (mercerização) ou por dissolução da celulose e subsequente recristalização/regeneração, Figura 9, como é feito na formação de filmes (FENGEL; WEGENER, 1989; KLEMM *et al.*, 2005; LENGOWSKI *et al.*, 2013). A celulose II é mais estável termodinamicamente do que da celulose I, devido ao seu arranjo antiparalelo das cadeias permitir estabilizar um maior número de ligações de hidrogênio (KLEMM *et al.*, 2005; KONTTURI; TAMMELIN; ÖSTERBERG, 2006).

Figura 9- Transformação da celulose nativa em vários polimorfos.



Fonte: Adaptado de Silva; D'Almeida, 2009 apud Klemm *et al.*, 2002.

As celuloses III<sub>1</sub> e III<sub>2</sub> podem ser formadas a partir de celuloses I $\beta$  e II, respectivamente, através do tratamento com solução de hidróxido de amônia a quente e solução de hidróxido de sódio, sendo a reação reversível. As celuloses IV<sub>1</sub> e IV<sub>2</sub> podem ser obtidas por aquecimento de celuloses III<sub>1</sub> e III<sub>2</sub>, respectivamente. (KLEMM *et al.*, 2005; PARK *et al.*, 2010). A interconversão dos polimorfos pode ser obtida através dos tratamentos indicados na Figura 9.

#### 2.2.2- Dissolução da celulose e produção de membranas de celulose regenerada.

No processo de dissolução da celulose para a sua posterior regeneração utiliza-se dois tipos de solventes não derivatizantes divididos em duas categorias: aquoso e não aquoso.

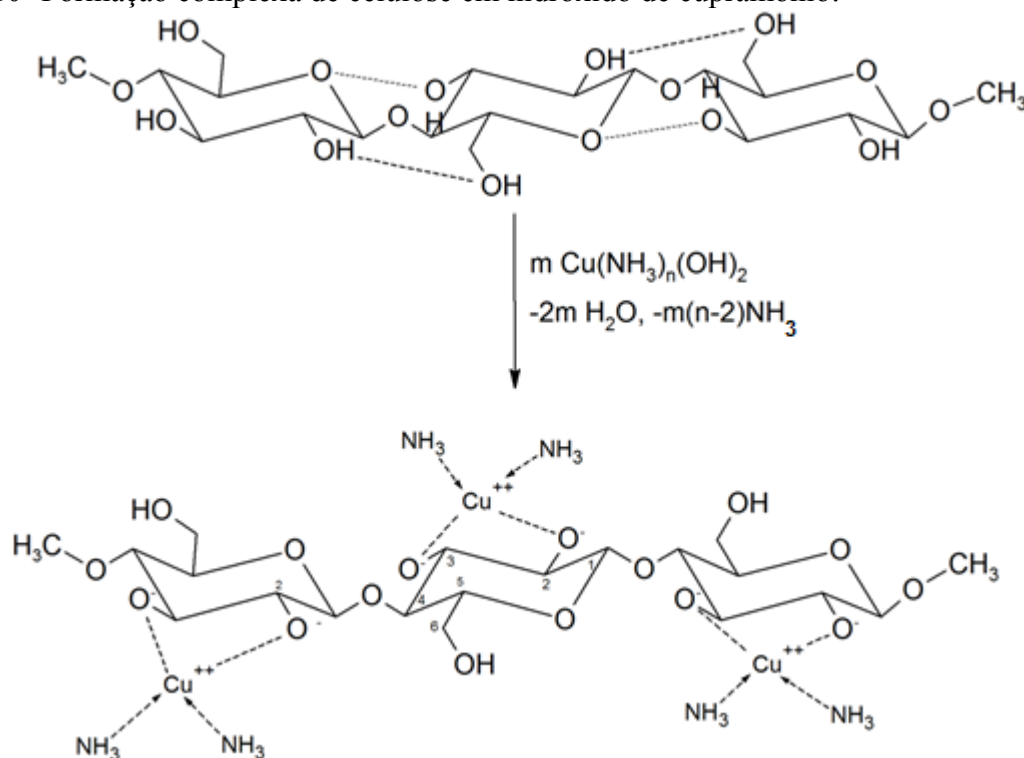
A categoria de solvente aquoso, frequentemente utiliza complexos de metal de transição, incluindo os solventes de celulose convencionais de hidróxido cúprico com amônia aquosa (Cuam), hidróxido de cuproetilenodiamina (Cuen) e hidróxido de tri (etilenodiamina) cádmio (Cadoxen). Incluindo nesta categoria o nítrico e Cd-tren (tren = tris (2-aminoetil) amina), sendo os solventes aquosos mais recentemente descobertos para celulose. Além, da solução aquosa de NaOH a 10%, que dissolve com sucesso celulose microcristalina (HEINZE; KOSCHELLA, 2005; KONTTURI; TAMMELIN; ÖSTERBERG, 2006). Existe também alguns sistemas de solventes, considerados não poluentes ao ambiente, como o hidróxido de lítio com a uréia (LiOH/uréia), hidróxido de sódio com a uréia (NaOH/uréia), e hidróxido de sódio com a tiouréia (NaOH/tiouréia) (BHATT; KUMAR, 2015; KEIJSERS, YILMAZ; DAM, VAN, 2013; KONTTURI; TAMMELIN; ÖSTERBERG, 2006).

Já a categoria de solventes não aquosos, contém solventes unicomponentes, como N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO), solventes bicomponentes, tais como dimetilacetamida com cloreto de lítio (DMAc-LiCl) ou sulfóxido de dimetilo com trihidrato de fluoreto de tetrabutílamônio (DMSO-TBAF) e solvente tri-componente, como dimetilsulfóxido com dióxido de enxofre e dietilamina (DMSO-SO<sub>2</sub>-DEA) (HEINZE; KOSCHELLA, 2005). Nesta categoria existem também, alguns solventes novos e excêntricos, como o 1-butil-3-metil-imidazólio, os chamados de líquidos iônicos que recentemente foram aplicados à química da celulose. No entanto, a maioria dos solventes utilizados para dissolver a celulose não são comuns e muitas vezes são de alta toxicidade e/ou reatividade. Dos solventes listados, o DMAc-LiCl é provavelmente o solvente mais popular no trabalho sintético na pesquisa e o NMMO é o mais importante industrialmente, sendo usado no processo de Lyocell, na produção de fibra industrial (CHEN; WANG; LIU, 2012; KONTTURI; TAMMELIN; ÖSTERBERG, 2006).

Utilizando solventes não derivatizantes é possível produzir membranas e filmes de celulose, que podem ser aplicados para diversas finalidades, como diálise, ultrafiltração, permeação seletiva de medicamentos e liberação farmacêutica. Esses materiais são preparados pela dissolução e regeneração da celulose. (CHEN; WANG; LIU, 2012). As membranas de cuprofane por exemplo podem ser utilizadas como rins artificiais, sendo preparadas a partir de celulose pelo processo de cupramônio (ZHANG; YANG; FANG, 1991). Neste processo a celulose é dissolvida em solução de hidróxido de tetramincobre (II), dando origem a um líquido viscoso azul, sendo as fibras regeneradas em uma solução de ácido sulfúrico. Em meio alcalino, a celulose e os íons de cobre formam um complexo estável e insolúvel em água, no qual as diferentes cadeias de polímero devem ser ligadas entre si através dos íons de cobre com as hidroxilas promovendo o afastamento das cadeias celulósicas. Ao adicionar amônia, esses pontos de reticulação são quebrados e a celulose torna-se solúvel na forma de um complexo  $\text{Cu-NH}_3$  (KLEMM *et al.*, 2005; SEGER; BURCHARD, 1994)

Segundo KLEMM *et al.*, (2005) a dissolução da celulose com o solvente hidróxido de cupramônio, ocorre com a formação de ligações coordenadas entre os íons cobre e os grupos hidroxilas desprotonadas nos carbonos C2 e C3 das unidades de glicose, conforme é observa-se na figura 10 (SOUZA, 2009).

Figura 10- Formação complexa de celulose em hidróxido de cupramônio.



Fonte: Adaptado de Klemm *et al.*, 2005; Seger; Burchard, 1994.

### 2.3- Bucha vegetal (*Luffa cylindrica*)

A bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) é uma herbácea com espécie originária na Ásia, na África e na América, pertence ao grupo das chamadas “plantas industriais” (OBOH, O.; ALUYOR, 2009). A bucha vegetal é um material biodegradável, de baixo custo energético, leve, cilíndrica e apresenta naturalmente uma arquitetura entrelaçada, como observado na figura 11, com elevado grau de porosidade, com uma ótima adaptação de cultivo nas condições climáticas brasileira (D’ALMEIDA *et al.*, 2005; OBOH, O.; ALUYOR, 2009). Suas flores são grandes e vistosas, da cor amarela (OBOH, O.; ALUYOR, 2009). A bucha vegetal comum pode alcançar de 15 a 25 cm ou de 1,20 a 1,50 m de comprimento e propagam-se apenas por sementes (TANOBE *et al.*, 2005).

Figura 11- Bucha vegetal



Fonte: A autora.

A composição química das fibras da bucha vegetal varia de 55 a 90% de celulose; de 10 a 23% lignina; de 8 a 22% de hemiceluloses; quase 3,2% de extrativos e 0,4% de cinzas, devido à influência de vários fatores, como origem vegetal, condições climáticas, natureza do solo, entre outros (OBOH, O.; ALUYOR, 2009; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010).

A Bucha Vegetal é utilizada, principalmente, como esponja de banho, mas também é usada como enchimento na produção de materiais compósitos, materiais de adsorção em estações de tratamento de água durante a etapa de troca iônica, etc. (BOUDECHICHE *et al.*, 2016; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010). Porém, por possuir um elevado teor de celulose a bucha vegetal vem ganhando destaque na comunidade científica através de alguns trabalhos dedicados à modificação sua fibra, como no reforço em matrizes poliméricas e fonte lignocelulósica para extração de celulose, entre outras aplicações, por ser renovável, atóxica e abundante (DIAS *et al.*, 2015; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010; TANOBE *et al.*, 2005).

#### 2.4- Caroço da manga (*Mangifera indica* L.)

A manga (*Mangifera indica* L.) é uma fruta nativa do sul da Ásia, especialmente do leste da Índia, China, Birmânia, Ilhas Andaman e América Central. Pertence ao gênero *Mangifera* e à família *Anacardiaceae*, a manga é cultivada vastamente em regiões tropicais e está amplamente distribuída em todo o mundo. A manga é uma das frutas mais exploradas para a alimentação, é utilizada na produção de suco, doces e outros alimentos diferentes, etc. (CHAKRABORTY; DAS, 2017).

O Brasil destaca-se mundialmente como um dos maiores produtores e exportadores de manga, produzindo cerca de 1.163 toneladas em uma área estimada em 70 mil hectares, no ano de 2012. Sendo as regiões nordeste e sudeste, responsáveis por 69% e 29% da produção nacional, respectivamente. Já na região sudeste, o estado de São Paulo (57%) e Minas Gerais (37%) são os principais produtores do país (IBGE, 2013).

No final do processamento industrial da manga, grandes quantidades de sementes são descartadas como resíduos, um valor equivalente de 40 a 60% de matéria-prima, que é constituída de 12 a 15% de cascas e 15 a 20% de sementes. A deposição dos resíduos deve ser feita em locais distantes da unidade de processamento, por razões sanitárias, o que agrega custo adicional e gera problemas ambientais (VIEIRA *et al.*, 2009). Embora a utilização de aterros para eliminação de resíduos pareça ser uma solução aceitável, a enorme quantidade de resíduos agrícolas conduz a sua rápida sobrecarga, tornando o uso de aterros uma opção temporária. (MALUCELLI *et al.*, 2017).

Sengudo Cruz, (2011), na região do Triângulo Mineiro, na cidade de Araguari são produzidas cerca de 1.300 toneladas por ano de caroço de manga, resíduo lignocelulósico de importância no fornecimento de celulose, disponível no tegumento que envolve a amendoa da semente, figura 12, cujo potencial para a produção de derivados celulósicos, tais como acetato de celulose, carboximetilcelulose, hidroxietilcelulose, hidroximetilcelulose e metilcelulose, deve ser investigado.

Figura 12- Tegumento da semente da manga



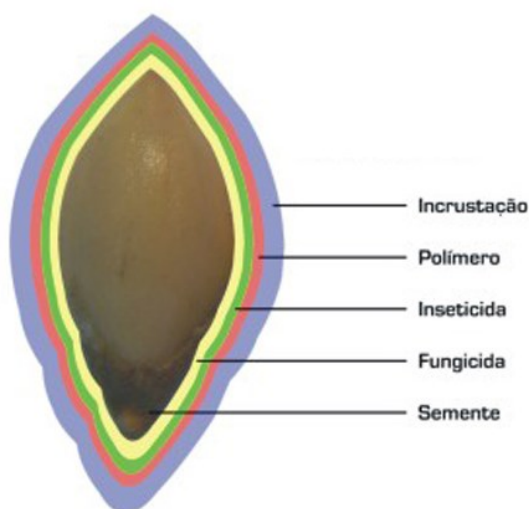
Fonte: A autora.

A reutilização é um dos principais componentes do conceito de Economia Circular, que consiste na utilização de um material pré-processado como matéria-prima para uma diversidade de processos. Estes podem incluir a geração de energia e a produção de produtos de alto valor agregado, sendo ambos cruciais para o desenvolvimento sustentável. Portanto, os resíduos agrícolas ricos em fibras lignocelulósicas (palha, casca, folhas, bagaço, etc.) podem ser de melhor utilização como matéria-prima, em vez de tratá-los como resíduos sem aproveitamento (MALUCELLI *et al.*, 2017).

## 2.5- O tratamento de sementes

O uso de fungicida, inseticida, herbicidas, reguladores de crescimento no tratamento químico de sementes, tratamento defensivos alternativos, bem como o uso de polímero no tratamento e no revestimento de sementes, tem se tornado um procedimento de relevância na produção agrícola por diversos motivos (LUDWIG *et al.*, 2011; MENTEN; MORAES, 2010), conforme se observa na figura 13.

Figura 13-Principais tratamentos utilizados no recobrimento e revestimento de sementes



Fonte: Takashi, 2018.

O primeiro deles é que através deste tipo de tratamento, muitos patógenos presentes na semente, no solo e em alguns casos, na parte aérea das plantas podem ser controlados. O segundo motivo é a possibilidade de manusear os produtos em ambiente protegido, e até mesmo controlado, livre da dependência das condições climáticas, resultando na diminuição da movimentação adicional e indesejável de máquinas sobre o solo de cultivo. Além disso, outras alegações somam-se ao fato de que, no referido tipo de tratamento são utilizadas pequenas quantidades de produtos defensivos por unidade de área, o que implica em menores riscos de contaminação ambiental. Outro ponto importante a ser mencionado, é a razão de que o tratamento químico de sementes é um procedimento na maioria das vezes de simples execução e de baixo custo (GRISI *et al.*, 2009; VIDA *et al.*, 2004).

Dentre as técnicas utilizadas no tratamento de sementes citadas anteriormente, o tratamento com defensivos alternativos, nas sementes e nas plantas, destacam-se na substituição

de agrotóxicos prejudiciais ao ambiente e ao homem no controle de patógenos na agricultura. Os principais tratamentos considerados como defensivos alternativos, utilizados em cultivos comerciais são: calda bordalesa e calda viçosa, etc., estes possuem em sua composição sulfato de cobre que contribui com cobre como micronutriente mineral (PICANÇO *et al.*, 1997).

#### 2.5.1- O uso de polímero no tratamento e no revestimento de sementes

O tratamento de sementes com produtos químicos, organismos biológicos, entre outros, visando suprimir, controlar ou afastar patógenos, insetos ou outras pragas, se tornou uma prática comum. O que pode, causar a contaminação do meio ambiente e dos trabalhadores durante o processo de manipulação das sementes. Surgindo portanto, a necessidade de se desenvolver novas tecnologias que permitam a redução dos riscos de contaminação, sem que a qualidade das sementes seja comprometida (MACHADO *et al.*, 2006; PEREIRA; OLIVEIRA; EVANGELISTA, 2005).

A tecnologia do revestimento e tratamento de sementes com polímero consiste na aplicação de uma fina camada de polímero específico, permeável à umidade, sobre as sementes nuas, incrustadas ou peletizadas, podendo ser utilizado juntamente com o tratamento químico ou biológico (AVELAR *et al.*, 2012; KARAM; MAGALHÃES; PADILHA, 2007; ROBANI, 1994; SANTOS *et al.*, 2010; TAYLOR *et al.*, 2001)

As técnicas de revestimentos utilizadas nas sementes são classificadas como: peliculização, incrustação, e peletização (GADOTTI; PUCHALA, 2010). A peliculização consiste em revestir a semente nua ou recoberta com tratamento químico ou biológico com uma fina camada de película através da pulverização de uma solução ou suspensão de polímero com deposição uniforme, mantendo a forma e o tamanho da semente com ganho mínimo de peso (KARAM; MAGALHÃES; PADILHA, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2009). A incrustação é definido como a deposição de uma camada de materiais inertes que podem alterar a forma e o tamanho originais da semente (GADOTTI e PUCHALA, 2010). Já, a peletização consiste no revestimento de sementes com sucessivas camadas de material seco e inerte, dando a elas o formato arredondado, maior massa e acabamento liso, o que facilita a distribuição e o manuseio das sementes, especialmente aquelas muito pequenas, pilosas, rugosas ou deformadas (SILVA; SANTOS; NASCIMENTO, 2002; TAYLOR *et al.*, 2001).

O uso de filmes poliméricos biodegradáveis modificados a partir de fontes renováveis, ainda é limitado no revestimento de sementes, onde faz-se necessário o uso de substâncias aditivas, tais como os plastificantes ou umectantes de baixa massa molecular que penetrem entre

as cadeias poliméricas permitindo a separação das cadeias e a melhora do desempenho do material obtido. Porque, além dos filmes terem que permanecer aderentes à superfície da semente, há requisitos importantes que os polímeros utilizados como película devem possuir, que incluem: a duração de prateleira adequada do produto final; a ausência nos efeitos adversos na germinação e no vigor das plântulas das sementes, já que, sementes que apresentam alto poder e velocidade de germinação são fundamentais no mercado econômico, sendo a dormência das sementes e a alta incidência de fungos fatores limitantes à germinação (ACCINELLI *et al.*, 2016; CUSTÓDIO *et al.*, 2011).

### 2.5.2- Peliculização

O revestimento da semente com película é uma tecnologia que foi adaptada a partir de materiais desenvolvidos para a indústria farmacêutica. A peliculização é definida como a aplicação de uma solução polimérica sobre uma massa de sementes, com distribuição uniforme dos materiais aplicados, seu uso pode ser associado à incorporação de produtos fitossanitários e reguladores de crescimento de plantas, que podem melhorar qualidade das mudas e aumentar a produção (QIU *et al.*, 2005; TAYLOR *et al.*, 2001).

Dentre os benefícios observa-se uma melhor retenção dos produtos fitossanitários às sementes (AVELAR *et al.*, 2012), garantindo que inseticidas e fungicidas, dentre outros, atuem onde realmente são necessários. Para sementes sensíveis à embebição em condições de baixa temperatura, a peliculização pode reduzir as injúrias causadas por esse processo (TAYLOR *et al.*, 2001). O uso de polímero pode fornecer ainda, uma proteção adicional contra patógenos às sementes, além de assegurar uma maior segurança durante o manuseio das sementes (ROBANI, 1994), devido à diminuição da exposição do homem aos produtos químicos nocivos à saúde adicionados às sementes. Este fator é o principal impulsor do uso da técnica de peliculização (TAYLOR *et al.*, 2001).

Atualmente, diversos materiais como amidos, celulose, colas naturais, adesivos à base de Álcool polivinílico, carboximetilcelulose, alginato de sódio têm sido utilizados para a peliculização de sementes (KARAM; MAGALHÃES; PADILHA, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2009). Em estudo recente realizado por Maceió e colaboradores, (2016), com fécula de mandioca e acetato de polivinila no estudo do desempenho de sementes peliculizadas de feijão-caupi durante o armazenamento, os autores constataram que a aplicação das coberturas nas sementes de feijão-caupi não interferiu no processo de germinação. Em outro estudo, Oliveira e colaboradores, (2009) avaliaram a presença de interações, morfologia, absorção de água e a

viabilidade no uso filmes de carboximetilcelulose, alginato de sódio e suas misturas no recobrimento de sementes de feijão (*Phaseolus Vulgaris L.*), certificaram que as sementes revestidas com os filmes não tiveram sua capacidade germinativa afetada e que os processos de revestimento utilizados são viáveis.

A aplicação do polímero líquido nas sementes é semelhante à pintura pulverizada, no equipamento uma pequena quantidade do material de revestimento é aplicada cada vez que a semente passa através da zona de pulverização. Dentro do equipamento há circulação de ar quente para evaporar a água, resultando em um acúmulo de material seco na superfície da semente. A quantidade de filme aumenta na superfície da semente a cada aplicação consecutiva de material. É muito importante que as sementes sequem suficientemente antes de uma nova camada de material ser aplicada para evitar a aderência das sementes durante o revestimento (ROBANI, 1994).

A falta de equipamentos nacionais para serem utilizados no recobrimento de sementes é carente, sendo necessária a portanto a importação de maquinário específico para recobri-las. Esses maquinários possuem a capacidade de pelicular sementes, ou seja, são capazes de construir uma camada de filme constituída de polímeros e outras substâncias de recobrimento na superfície do tegumento da semente. O desenvolvimento e aperfeiçoamento destas máquinas para recobrimento por empresas nacionais reduziria o custo do tratamento, pois, os equipamentos importados têm custo elevado, seja pelo o gasto com assistência técnica quanto pela a aquisição de peças para manutenção que devem vir do país de fabricação do equipamento (LUDWIG *et al.*, 2011).

Existem vantagens que merecem destaque quando se trata de equipamentos para tratamento de sementes com solução de polímeros, que são: maior disponibilidade de equipamentos para aplicação em forma líquida, o uso de menores dosagens, a possibilidade do desenvolvimento de novos produtos, necessidade de maior precisão e monitoramento, melhores periféricos e a certificação do tratamento para sementes de alto valor (LUDWIG *et al.*, 2011).

Neste contexto, verifica-se que a pelicularização, técnica recente, pode ser adotada de forma rotineira pelos produtores na agricultura, no melhoramento das sementes objetivando um aumento na produção das culturas, com menor risco de contaminação para o meio ambiente e para o homem.

### 2.5.3- Semente de Girassol

O girassol (*Helianthus annuus L.*) é uma planta procedente das Américas e seu cultivo tem como finalidade principal a extração de óleo das sementes para consumo humano, animal e também para a produção de biocombustíveis (DAN *et al.*, 2012; GRISI *et al.*, 2009). É uma oleaginosa que oferece importantes características agronômicas, como maior resistência à seca, ao frio e ao calor do que a maioria das espécies normalmente cultivadas no Brasil. Apresenta vasta adaptabilidade às diferentes condições de solos e climas, sendo também seu rendimento pouco influenciado pela latitude, altitude e foto período. Graças a essas características, apresenta-se como uma opção nos sistemas de rotação e sucessão de culturas nas regiões produtoras de grãos (CASTRO *et al.*, 1996).

O óleo de girassol extraído da semente, apresentada na figura 14, destaca-se por suas excelentes características físico-químicas e nutricionais, quando comparado a outros óleos vegetais. Possui alta relação de ácidos graxos poliinsaturados/saturados (65,3%/11,6%, em média), sendo que o teor de poliinsaturados é constituído, em sua quase totalidade, pelo ácido linoléico (65%, em média), que é essencial ao desempenho das funções fisiológicas do organismo humano, devendo ser ingerido através dos alimentos, já que não é sintetizado pelo organismo. Por essas características, tornou-se um dos óleos vegetais de melhor qualidade nutricional e organoléptica do mundo. Sendo utilizado na prevenção de diferentes doenças cardiovasculares e no controle do nível de colesterol no sangue, motivo pelo qual o girassol transformou-se no símbolo da vida sadia (CASTRO *et al.*, 1996). O óleo de girassol é o quarto óleo mais produzido no mundo e um dos mais consumidos, com um consumo previsto para a safra 2016/17 em torno de 15 milhões toneladas de acordo com Conab, (2016).

Figura 14- Sementes de girassol



Fonte: A autora.

No entanto, como em qualquer outra espécie cultivada, o girassol pode ser sujeito à ação de patógenos capazes de provocar danos e prejuízos no rendimento das sementes, o que motiva estudos constantes no desenvolvimento de novos produtos capazes de combater ou controlar a ação destes patógenos (GOMES *et al.*, 2008).

O girassol é hospedeiro com mais de 35 microrganismos patogênicos, sendo os fungos a maioria e os mais importantes, que podem levar à redução significativa do rendimento e da qualidade do produto (CASTRO *et al.*, 1996). Testes de sanidade realizados em sementes de girassol, em diversas partes do mundo demonstraram que os principais fungos patogênicos encontrados com frequência são: *Alternaria helianthi*, *A. zinniae*, *A. tenuis*, *Sclerotinia sclerotiorum* e *Verticillium dahliae*. Sendo que o primeiro pode ser disseminado pela semente, confinado a casca ou em fragmentos de plantas presentes nos lotes. A disseminação de *S. sclerotiorum* pode ocorrer tanto através de micélio dormente quanto por esclerócios misturados às sementes, os quais podem permanecer viáveis no solo por cerca de oito anos. Enquanto, para *V. dahliae* a disseminação a longa distância pode se dar pelas sementes das plantas afetadas (GOMES *et al.*, 2006; MENEZES; MARCHEZAN, 1991).

Existem outros patógenos que invadem sementes e grãos em geral, sendo divididos em dois grupos: fungos do campo, que infectam as sementes ainda no campo e fungos de armazenamento, que invadem as sementes pouco antes ou durante o armazenamento. A diferença entre fungos de campo e de armazenamento não é baseada na classificação taxonômica, mas com as condições ambientais e/ou ecológicas que favorecem o desenvolvimento dos mesmos (MÁRCIA; LÁZZARI 1998; PEZZINI *et al.* 2005).

Os fungos do campo requerem um teor de umidade em equilíbrio, com uma umidade relativa de 90-100% para crescerem. Os principais gêneros são *Cephalosporium*, *Fusarium*, *Gibberella*, *Nigrospora*, *Helminthosporium*, *Alternaria* e *Cladosporium* que invadem grãos e sementes durante o amadurecimento e o dano é causado antes da colheita. Estes fungos não se desenvolvem normalmente durante o armazenamento (MÁRCIA; LÁZZARI 1998; PEZZINI *et al.* 2005).

Os fungos de armazenamento *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus* e *Mucor* são encontrados em grande número em armazéns, moinhos, silos, moegas, elevadores, equipamentos e lugares onde são armazenados, manuseados e processados os produtos agrícolas. Causam danos ao produto somente se as condições de armazenagem forem impróprias à manutenção da qualidade do produto. Os fungos do gênero *Aspergillus* (*A. halophilicus*, *A. restrictus*, *A. glaucus*, *A. candidus*, *A. alutaceus* (*A. ochraceus*) e *A. flavus*) e os do gênero *Penicillium* (*P. viridicatum*, *P. verrucosum*) são os indicadores de deterioração em sementes e grãos causando danos no

germe, descoloração, alterações nutricionais, perda da matéria seca e os primeiros estágios da deterioração microbiológica (MÁRCIA; LÁZZARI 1998; PEZZINI et al. 2005).

O emprego de polímeros para revestimento das sementes pode reduzir a presença destes fungos, para esta finalidade, o revestimento deve apresentar propriedades que não impeçam as trocas gasosas e o transporte de água e nutrientes para as sementes. Diante do exposto, neste trabalho filmes de celulose regenerada serão caracterizados através de técnicas físico-químicas para emprego como revestimento de sementes de girassol.

## CAPÍTULO 3– OBJETIVOS

### 3.1- Objetivo geral

Produzir e caracterizar filmes de celulose regenerada utilizando celulose extraída da bucha vegetal (*Luffa Cylindrica*) e do tegumento do caroço de manga (*Mangifera Indica L.*), como fontes lignocelulósicas alternativas, para atuar como película protetora para sementes.

### 3.2- Objetivos específicos

1. Avaliar o tegumento do caroço de manga e a bucha vegetal para extração de celulose;
2. Produzir filmes de celulose regenerada a partir da celulose do tegumento do caroço de manga e da bucha vegetal;
3. Empregar na formação dos filmes dois aditivos com a intenção de modificar a morfologia dos filmes formados e avaliar estas alterações nas propriedades do revestimento da semente;
4. Caracterizar os filmes de celulose regenerada em relação a estrutura química, propriedades de transporte, grau de cristalinidade e estabilidade térmica;
5. Aplicar filmes de celulose regenerada no tratamento e revestimento de semente de girassol, buscando minimizar problemas ambientais decorrentes do tratamento com fungicidas e inseticidas;
6. Avaliar a qualidade fisiológica e sanitária das sementes tratadas, já que a solução de sulfato de cobre produzida durante o processo de regeneração do filme de celulose na superfície da semente pode atuar como tratamento alternativo contra a contaminação de patógenos.

## CAPÍTULO 4– PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE CELULOSE REGENERADA

Neste capítulo é apresentado a produção dos filmes de celulose regenerada a partir da celulose extraída do tegumento do Carço de Manga (MI) e da Bucha Vegetal (LC) utilizando hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre(II) para dissolver a celulose para posterior regeneração em solução de ácido sulfúrico. E também são apresentadas neste capítulo as diferentes técnicas empregadas na caracterização do tegumento do Carço de Manga (MI), da Bucha Vegetal (LC) e dos filmes de celulose regenerada produzidos; sendo apresentados os resultados, discussões e a conclusão.

### 4.1- Materiais

A Bucha vegetal (LC) foi cedida pela Fábrica de Bucha Vegetal Supremo e o caroço de manga (MI) foi cedido pela empresa Viveiros Flora Brasil Ltda. Além da matéria prima foram utilizados reagentes e solventes como citados a seguir: ácido sulfúrico (95,0- 98,0 %, P.A., Vetec), hidróxido de bis(etilenodiamina) cobre (II) (Dinâmica); hidróxido de sódio (99% P.A., Vetec); ácido clorídrico (37, 25% P.A., Isotar); pentóxido de fósforo (98,5 %; Sigma-Aldrich); clorito de sódio (P.A., Neon); N,N-Dimetilacetamida (99% P.A., Riedel de Haen) e Dietilenoglicol (99 % P.A., Vetec).

### 4.2- Procedimento experimental

#### 4.2.1 – Determinação da lignina, hemiceluloses e celulose do caroço de manga e da bucha vegetal.

##### 4.2.1.1 - Quantificação da lignina - Lignina Klason.

Para determinação da lignina foi seguido o procedimento padrão TAPPI T 222 om-98. Consiste no tratamento da amostra, livre de extrativos, com ácido sulfúrico a 72% (v/v).

Transferiu-se para um balão 2,00 g de amostra, sem extrativos, adicionou-se 15 mL de ácido sulfúrico a 72% (v/v), lentamente e sob agitação. A amostra foi então, mantida durante 2 horas em um banho termostático à temperatura de 25 °C, sob agitação. Ao conteúdo do balão foi adicionado 560 mL de água destilada, para diluir a solução do ácido sulfúrico para 3%. O sistema permaneceu sob fluxo a uma temperatura de 100°C, para que não ocorresse perda de água por evaporação e, conseqüentemente, alteração na concentração da solução do ácido. 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 tarada 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.

#### 4.2.1.2- Obtenção da holocelulose, hemicelulose e celulose.

O teor de celulose foi determinado a partir da obtenção da holocelulose (celulose + hemicelulose) de acordo com procedimento padrão TAPPI T 235 cm-00. Para determinar o teor de celulose, utilizou-se a holocelulose, que é composta de hemicelulose e celulose, como material de partida. No procedimento para obtenção da holocelulose, pesou-se 5,00 g da amostra seca, livre de extrativos, transferiu-se para um balão e adicionou-se 100 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho-maria, à temperatura de 75°C. 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 seco em estufa a 105°C por 6 horas, colocado no dessecador e pesado para quantificar o rendimento da holocelulose.

Procedimento para obtenção da celulose conforme Vieira et al. (2007): Transferiu-se 3,00 g de holocelulose para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de solução de KOH a 5% (m/v), e borbulhou-se o 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.

Na sequência, a mistura foi filtrada em funil de placa porosa, lavada com 50 mL de solução de KOH a 5% (m/v) e em seguida, com 100 mL de água destilada. O filtrado foi 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 as hemiceluloses A.

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

partes iguais de ácido acético. A solução foi deixada em descanso por 24h e filtrada para obtenção das hemiceluloses B.

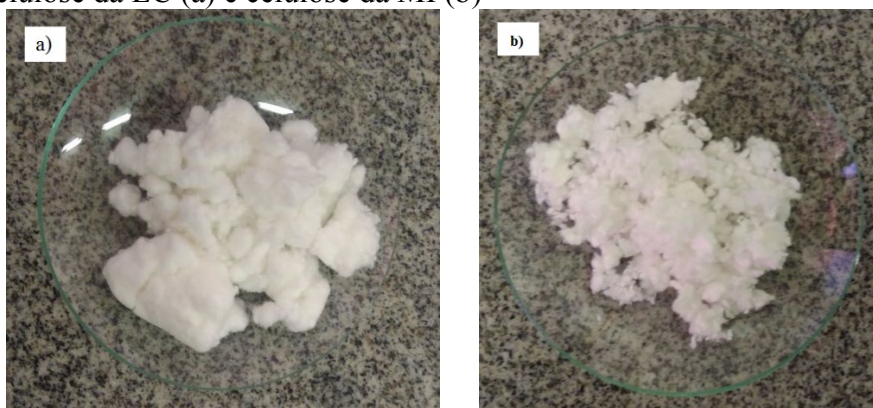
Após a extração dos componentes solúveis em soluções de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi lavado com 50 mL de acetona, seco a 105 °C e pesado. Esse resíduo foi denominado como celulose purificada.

#### 4.2.2- Deslignificação do caroço de manga e da bucha vegetal.

A deslignificação da fonte lignocelulósica foi adaptada do procedimento de Henrique *et al.* (2015). A bucha vegetal foi tratada com uma solução de hidróxido de sódio a 10% (m/m) durante 4 horas a 60°C em refluxo. Em seguida, foram lavadas várias vezes com água destilada até que o álcali fosse completamente removido, e finalmente secou-se a 50°C durante 12 horas numa estufa de ar circulante. Após este tratamento, o material foi branqueado com uma solução constituída por partes iguais (v/v) de tampão de acetato (preparado com 27 g de NaOH e 75 mL de ácido acético glacial, diluído para 1L de água destilada) e clorito de sódio aquoso (preparado com 1,7% em peso de NaClO<sub>2</sub> em água). Este tratamento de branqueamento foi realizado a 80°C durante 4 horas em refluxo. O material branqueado foi lavado repetidamente com água destilada até que o pH do material tornou-se neutro. Em seguida, secou-se a 50°C durante 12 horas em estufa de ar circulante. O material resultante, após a purificação, é a celulose, figura 15. A massa molar média viscosimétrica da celulose extraída, foi determinada através da viscosimetria das soluções em hidróxido de bis(etilenodiamina) cobre (II).

Após a deslignificação foi feita a quantificação dos teores de lignina de acordo com RIBEIRO *et al.*(2014).

Figura 15- Celulose da LC (a) e celulose da MI (b)



Fonte: A autora.

#### 4.2.3- Determinação da massa molar média viscosimétrica.

A Massa molar média viscosimétrica ( $M_v$ ) da celuloses extraídas foi determinada através do grau de polimerização (GP) como demonstrado na equação (1)(CAUX, *et al.*, 2010).

$$M_v = 162 \cdot GP \quad (1)$$

O GP das amostras de celulose foram calculados de acordo com as normas SCAN-C15: 62 e TAPPI T 230 OS-76 modificadas, pois houve, uma diminuição nos valores de massas e dos volumes da solução utilizada como solvente. O GP foi calculado a partir do valor da viscosidade intrínseca  $[\eta]$  usando a equação (2) proposta por Inmergut, Shurtz e Mark (SCAN-C15: 62, 1962).

$$GP^{0,905} = 0,75[\eta] \quad (2)$$

Onde 0,905 e 0,75 são constantes características do sistema polímero-solvente, e  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca ( $\text{mL g}^{-1}$ ). As viscosidades intrínsecas  $[\eta]$  das amostras foram obtidas medindo o tempo de escoamento do solvente e das soluções num viscosímetro Cannon-Fenske. O solvente utilizado foi uma mistura com parte iguais de hidróxido de bis(etilenodiamina) cobre (II) (CUEN) e água deionizada.

As viscosidades intrínsecas  $[\eta]$  foram determinadas a partir da equação (3) (SOLOMON; CIUTA, 1962).

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})}}{c} \quad (3)$$

Onde  $\eta_{rel}$  é a viscosidade relativa dada pela razão do tempo de fluxo da solução da amostra e o tempo de fluxo do solvente da amostra,  $\eta_{sp}$  é a viscosidade específica dada por  $\eta_{rel} - 1$ , e  $c$  é a concentração da solução da amostra em  $\text{g mL}^{-1}$

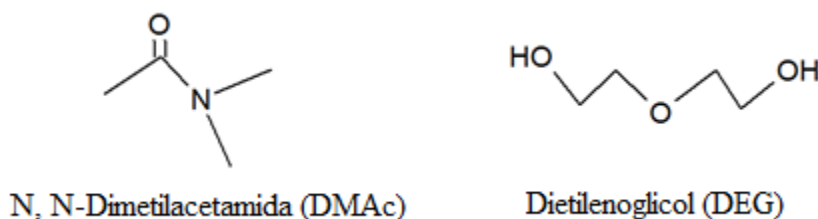
#### 4.2.4- Preparação dos filmes de celulose regenerada.

Para a preparação dos filmes de celulose regenerada foi adicionado em um Erlenmeyer de 50 mL, 0,5g de celulose e 8 mL de água destilada. A mistura foi atritada com bastão de vidro para aumentar o processo de inchamento da estrutura da fibra. Logo em seguida, a mistura foi homogeneizada por 5 minutos, utilizando um agitador magnético. Em seguida, foi adicionado 10 mL de hidróxido de bis(etilenodiamina) cobre (II) (nome comercial Cuproetilenodiamina) para a dissolução da celulose. A solução azul foi homogeneizada sob agitação. Na sequência, a solução foi purgada com nitrogênio gasoso por 10 minutos, a solução foi vedada e submetida à agitação magnética por 15 minutos. Após o período de 2 horas, a 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 com a espessura 600  $\mu\text{m}$ . As placas com os filmes foram colocadas em estufa com circulação de ar. Após a secagem da solução, as placas foram colocadas em um banho com solução diluída de ácido sulfúrico  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , para que a reação ocorresse lentamente, evitando a liberação rápida de gás e a degradação do material obtido, até a regeneração da celulose que foi observada pela descoloração azul da solução do complexo de cobre. Sendo, os filmes de celulose regenerada produzidos, os quais foram lavados 6 vezes com água destilada em uma bandeja, secos a temperatura ambiente (SOUZA, 2009).

Foram também preparados filmes de celulose regenerada pela adição de 0,2 mL ou (1% m/m) de aditivos separadamente: N, N-Dimetilacetamida (DMAc) e Dietilenoglicol (DEG), como plastificantes, a estrutura química das substâncias é apresentada na figura 16. Nestes casos, o mesmo procedimento foi realizado e os aditivos foram adicionados após a dissolução da celulose com inserção do cuproetilenodiamina. A tabela 03 apresenta de forma resumida a formulação dos filmes produzidos.

Figura 16- Estrutura química dos aditivos utilizados



Fonte: A autora.

Tabela 3– Formulação dos filmes de celulose regenerada.

Componentes da solução				
Amostras	Celulose/g	H <sub>2</sub> O/mL	CUEN/mL	DEG/DMAc/mL
<b>FLC</b>	0,5	8	10	0
<b>FLC- DMAc</b>	0,5	8	10	0,2
<b>FLC-DEG</b>	0,5	8	10	0,2
<b>FMI</b>	0,5	8	10	0
<b>FMI-DMAc</b>	0,5	8	10	0,2
<b>FMI-DEG</b>	0,5	8	10	0,2

FLC – Filme de Celulose Regenerada da Bucha Vegetal, FLC- DMAc – Filme de Celulose Regenerada da Bucha Vegetal com a adição de Dimetilacetamida (DMAc), FLC–DEG Filme de Celulose Regenerada da Bucha Vegetal com a adição de Dietilenoglicol (DEG), FMI – Filme de Celulose Regenerada do Carço de Manga, FMI-DMAc– Filme de Celulose Regenerada do Carço de Manga com a adição de Dimetilacetamida (DMAc), FMI-DEG – Filme de Celulose Regenerada do carço de manga com a adição de Dietilenoglicol (DEG)

Fonte: A autora.

#### 4.2.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

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

#### 4.2.6- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Foram feitas em pastilhas das amostras com KBr (1:100 m/m). As análises foram realizadas utilizando-se um equipamento IR Prestige-Shimadzu. Foram feitas 32 varreduras com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.2.7- Análise Termogravimétrica (TGA).

A análise de TGA foi realizada em um equipamento DTG-60H da Shimadzu, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em fluxo contínuo de gás nitrogênio de 30 mL min<sup>-1</sup>. A variação de massa foi registrada a partir da temperatura ambiente até 600°C.

#### 4.2.8- Difração de Raios-X (DRX).

Os difratogramas de raios-X das amostras, foram obtidos a temperatura 21°C, com intervalo de 2θ de 5° a 40°, velocidade de varredura de 4°min<sup>-1</sup> e resolução de 0,02°, em um aparelho Difrátômetro XRD-6000 da Shimadzu, operando a uma potência de 40kV com 30mA de corrente e radiação de Cu Kα (1,5046Å). Para a determinação do índice de cristalinidade, os difratogramas das amostras foram deconvoluídos em picos e halos referentes às regiões cristalinas e amorfas, respectivamente. Utilizando a função Pseudo-Voigt 1 do Origin® 8.0 .

Os índices de cristalinidade foram determinados a partir da seguinte equação:

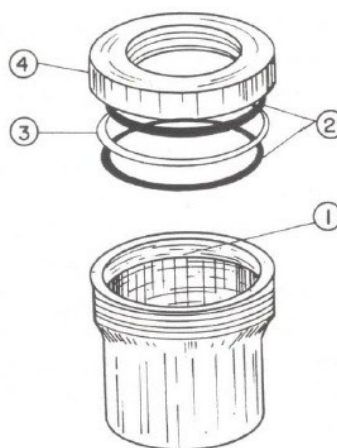
$$CR (\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (4)$$

Em que A<sub>c</sub> e A<sub>a</sub> são as áreas sob os picos cristalinos e halos amorfos, respectivamente (VIEIRA, 2012).

#### 4.2.9- Medidas de transporte.

Os ensaios de fluxo de água através dos filmes de celulose regenerada foram realizados em triplicata. Os filmes foram recortados em forma de círculos com diâmetros de 3,1 cm cada e sua espessura medida em três pontos diferentes para cada amostra. O sistema para medida do fluxo de água funciona da seguinte maneira: o filme de celulose regenerada é selado no topo de um copo, denominado Copo de Payne, e o esquema está apresentado na figura 17.

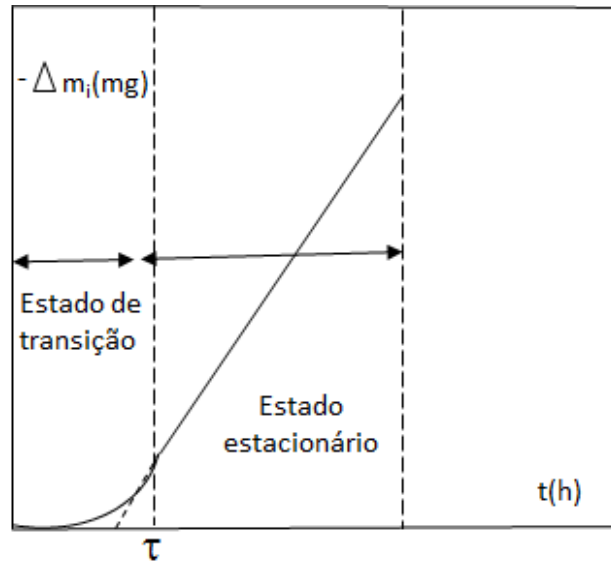
Figura 17- Célula de pesagem (Copo de Payne) para as medidas de transporte de vapor de água.  
1) Borda interna para selagem do filme polimérico; 2) Anéis de borracha; 3) Anel de alumínio; 4) Tampa do copo



Fonte: Morelli, (2009).

Segundo Morelli, (2009), no copo de Payne foram adicionados 10 mL de água, ou seja até a metade do copo, sendo fechado com o filme polimérico, e na ordem um anel de borracha, um anel de metal e um anel de borracha. O copo, após montado, foi colocado no dessecador (umidade relativa constante), tendo em seu interior um agente dessecante, no caso o óxido de fósforo (pentóxido) que gera uma gradiente de pressão, permitindo 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 e assim a quantidade de água ou variação da massa ( $\Delta m$ ) perdida que passa através do filme é diretamente proporcional a perda de água que flui através do filme, e é determinada pela pesagem do sistema. A figura 18, 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. E o estado estacionário é definido como o tempo necessário para que o sistema atinja uma constância, ou seja, o fluxo de permeante (equação 5) através do material é constante.

Figura 18- Representação teórica de variação da massa ( $\Delta m$ ) perdida em função do tempo (t) para uma amostra qualquer



Fonte: Morelli,( 2009).

Para se obter o valor de  $\Delta m/\Delta t$  traça-se uma linha nos pontos onde se encontra a fase estacionária e dela obtém-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)(MORELLI, 2009):

$$(\Delta m/\Delta t) \cdot 1/A = J \quad (5)$$

Onde  $\Delta m$  é a variação massa,  $\Delta t$  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 e PAULA, 2006), obteve-se a relação do fluxo (J) com a permeabilidade, dada na equação 6.

$$J = PH \cdot \frac{[\Delta PV(T)]}{L} \quad (6)$$

Onde novamente J é o fluxo, PH é a permeabilidade do material em relação ao vapor d'água,  $\Delta PV(T)$  é a diferença da pressão de vapor em uma dada temperatura e L é a espessura da amostra. Para obter uma unidade expressa em  $\text{cm}^2/\text{s}$  foi necessário utilizar a equação dos gases ideais, para corrigir o termo  $\Delta PV$  por  $\Delta PV/RT$ . Assim, a equação 6 é expressa pela equação 7, onde T é  $25,0 \pm 1,0$  °C,  $\Delta PV$  é 23,76 mmHg e R é  $62,32 \times 1003 \text{ mmHg cm}^3 / \text{K mol}$  (MORELLI, 2009).

$$J = PH. \frac{[\Delta PV(T)]}{RTL} \quad (7)$$

Todos os resultados foram apresentados com os valores médios das medidas obtidas das triplicatas realizadas para cada amostra de filme.

#### 4.2.10- Estudo do intumescimento.

A massa total inicial de uma amostra cortada do filme, de  $2,5 \times 2,5$  cm, foi quantificada ( $m_o$ ) e o material imerso em água destilada sob leve agitação, a 25 °C. Em determinados períodos de tempo, a amostra foi retirada da água, o excesso de umidade superficial das amostras foi removido, colocando o filme entre duas folhas de papel de filtro, sua massa total ( $m_u$ ) determinada e a amostra retornava à água. O grau de intumescimento (GI) foi calculado pela relação  $(m_u - m_o) / (m_o)$ . Essas determinações foram realizadas em triplicata para cada formulação de filme. O intumescimento dos filmes foi avaliado gravimetricamente em relação ao tempo (TURBIANI; KIECKBUSCH; GIMENES, 2011). O grau de intumescimento (GI) foi calculado segundo a equação (8) (BIGI, 2004).

$$GI = (m_u - m_o) / (m_o) \times 100 \quad (8)$$

Onde  $m_o$  é a massa inicial da amostra e  $m_u$  a massa da amostra após o contato com a água.

#### 4.2.11- Espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS).

Uma amostra de 0,25 g dos filmes seccionados em pequenas áreas foi adicionada em um béquer de 100 mL juntamente com 20 mL de ácido clorídrico concentrado (37%), adicionados de 5 em 5 mL. Aqueceu-se então, a solução em uma chapa elétrica por 20 minutos. Após o resfriamento a solução foi filtrada com filtro PES com poro de 0,45  $\mu$ m e o filtrado adicionado a um balão volumétrico de 100 mL que foi completado com água destilada. A análise do teor de cobre através de absorção atômica foi realizada em um espectrofotômetro de absorção atômica Shimadzu modelo AA-7000 (SOUZA, *et al.*, 2014).

#### 4.3- Resultados e discussão

As fontes lignocelulósicas foram caracterizadas no sentido de se mensurar a porcentagem dos componentes macromoleculares majoritários na bucha vegetal e no tegumento do caroço de manga, principalmente relacionado a porcentagem de celulose que será empregada na confecção dos filmes de celulose regenerada. Os dados obtidos estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4- Caracterização da LC e do MI quanto á sua composição lignocelulósica.

Amostras	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)	Massa molar média viscosimétrica Mv (g mol <sup>-1</sup> )	GP
LC	67,76 ±0,04	16,68±0,20	11,51±0,02	2,47±0,20	190.550,21	1176,00
MI	58,60± 0,05	18,80±0,21	19,31±0,01	3,20±0,01	85.263,79	526,00

Fonte: A autora.

A celulose é a espécie majoritária em massa nas duas fontes lignocelulósicas estudadas, com cerca de 67,76 % para LC e cerca de 58,60% para MI, conforme dados apresentados na tabela 4. Para a LC, a porcentagem de celulose obtida no ensaio apresenta valores muito próximos aos encontrados por Siqueira e colaboradores, (2010), cuja porcentagem de celulose na LC é de 65,00%. Para o MI os valores obtidos no ensaio foram próximos aos encontrados por Cruz e colaboradores, (2011), em que a porcentagem de celulose no MI foi de 59,98%. Após a extração e branqueamento, a celulose extraída da LC apresentou 0,70%±0,001 de lignina e 11,12±0,79 de hemiceluloses, enquanto que a celulose extraída do MI apresentou 2,66%±0,004 de lignina e 14,192±0,23 de hemiceluloses. As baixas porcentagens de lignina e hemiceluloses tornam o material mais adequado à produção de celulose regenerada e outros derivados celulósicos, uma vez que as pastas celulósicas empregadas para este fim têm alta pureza (RODRIGUES FILHO; ASSUNÇÃO, 1993).

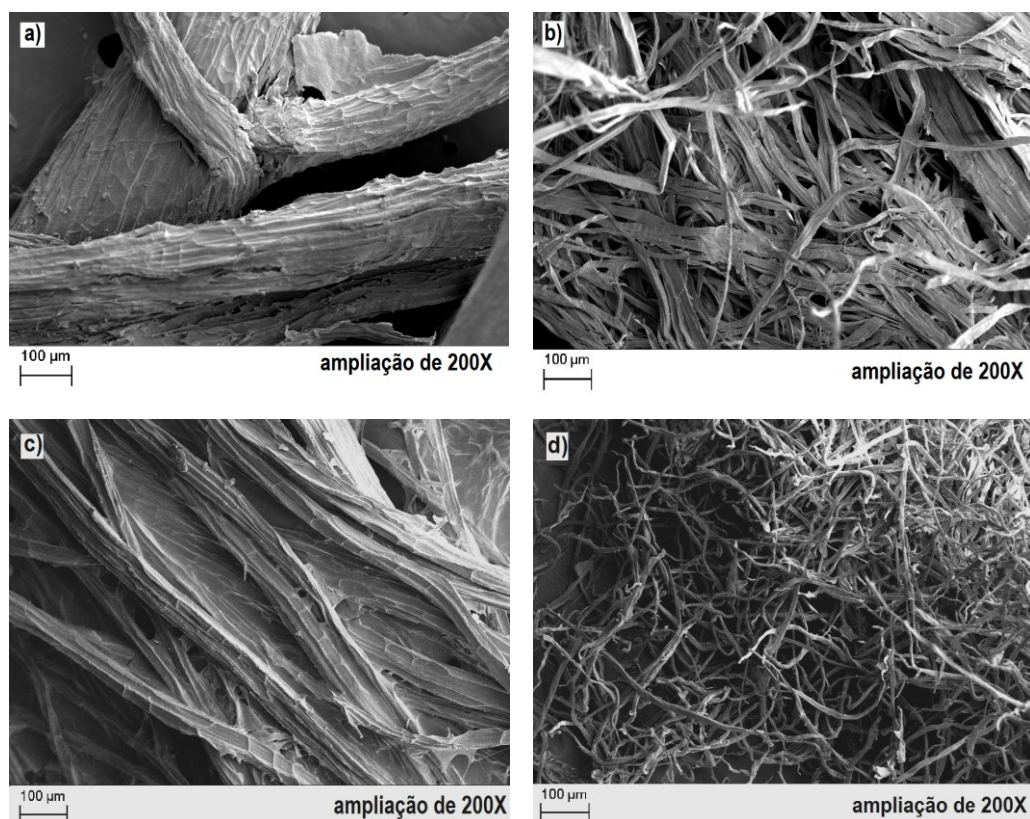
Observa-se na tabela 4, que valores do GP das celulosas extraídas da LC e MI, neste trabalho estão dentro da faixa esperada para polpas celulósicas comerciais, são valores que variam entre 300 e 1700, demonstrando que as celulosas são adequadas à formação de filmes, já que a qualidade do emaranhamento físico das moléculas influenciam na formação do material final (OGEDA; PETRI, 2010; PEREIRA RAMOS, 2003; SOARES; ROSSELL, 2004). Com relação a Mv das amostras de celulose, verificou-se que a Mv da celulose extraída LC (CLC) é bem superior que da celulose extraída MI (CMI). A diferença observada pode ser atribuída as fontes lignocelulósicas empregadas na obtenção da celulose uma vez que os valores de grau de

polimerização e como consequência da massa molar variam com a origem e tipo de tratamento da matéria prima (KLEMM *et al.*, 2005).

O processo de deslignificação e branqueamento leva a uma remoção da lignina e das hemiceluloses que modifica a estrutura da fibra lignocelulósica. Este processo pode ser observado nas micrografias MEV mostradas na Figura 19 (a) e (b), para LC e CLC, bem como para um MI e CMI na figura 19 (c) e (d).

Na figura 19 (a) e 19 (c), é possível observar a estrutura das fibras LC e MI, a superfície da fibra é formada por linhas paralelas e parcialmente coberta por um material residual denominada de cutícula, identificada como cera (KARMAKER; YOUNGQUIST, 1996). Após a purificação de LC e MI resultou em feixes de fibras que exibem estrutura independente quando comparada à matéria-prima, como mostrado na figura 19 (b) e 19 (d). A mudança observada nas imagens da MEV mostra a remoção e separação dos feixes das fibras originais devido à remoção de lignina e hemiceluloses, confirmando novamente que o processo de deslignificação e branqueamento foi suficiente.

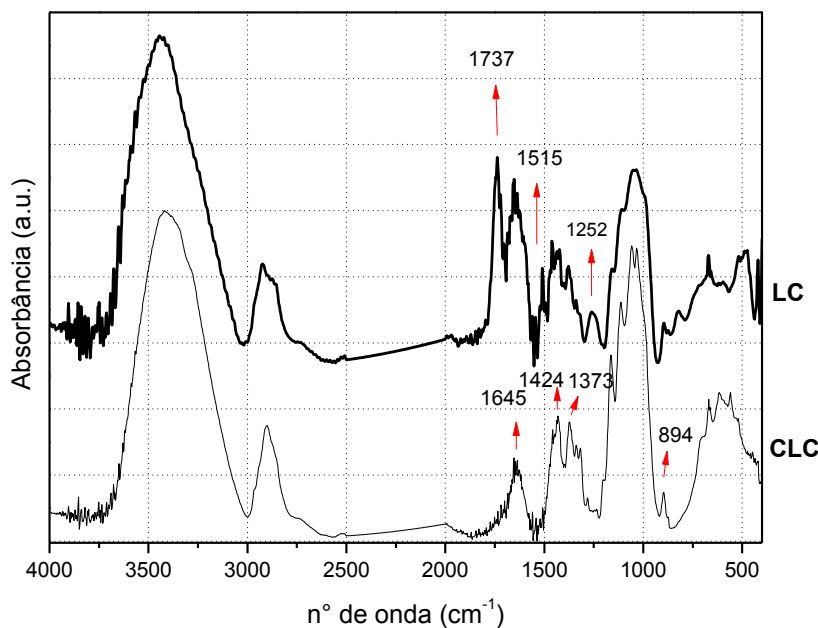
Figura 19- Micrografias da LC(a), da CLC (b), da MI(c) e CMI(d).



Fonte: A autora.

A remoção de lignina e hemiceluloses também foi verificada por espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros de infravermelho estão apresentados nas figuras 20 e 21.

Figura 20- Espectros de FTIR da LC e da celulose LC (CLC).



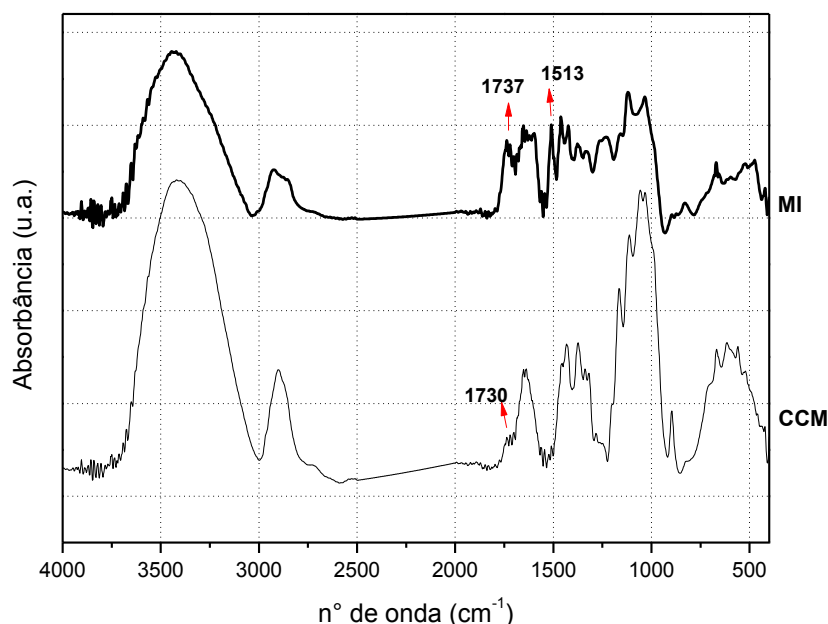
Fonte: A autora.

Na figura 20 são apresentados os espectros na região do infravermelho para a matéria prima (LC) e para a celulose purificada (CLC). Ao comparar os espectros da LC e CLC, é possível comprovar a eficiência do processo de deslignificação, devido ao desaparecimento da das seguintes bandas presentes apenas para a fibra natural: em bandas  $1737\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{O}$  de grupos carboxílicos alifáticos ou ésteres arílicos ou insaturados presentes na lignina e nas hemiceluloses e pectinas; da banda em  $1515\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento das ligações  $\text{C}=\text{C}$  dos anéis aromáticos na lignina e da banda em  $1250\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação do anel de guaiacil usado com o alongamento da ligação  $\text{C}-\text{O}$  (TEODORO *et al.*, 2011).

Para os espectros na região do infravermelho de materiais lignocelulósicos, as principais bandas observadas são: em  $3430\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação  $\text{O}-\text{H}$ , associada a estrutura dos anéis glicosídicos da celulose, no material purificado. Na matéria prima bruta está banda pode estar associada também a outros açúcares presentes nas hemiceluloses e a ligação  $\text{O}-$

H de grupo fenol na lignina; em  $2930\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento da ligação C–H; em  $1645\text{ cm}^{-1}$ , atribuído a deformação angular das moléculas de água; em  $1424\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a deformação angular  $\text{CH}_2$ /deformação O–H; em  $1373\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a deformação da ligação C–H; em  $1169\text{ cm}^{-1}$ , associado a estiramento assimétrico (C5–O–C1), em  $1072\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento O–H/C–O; e em  $895\text{ cm}^{-1}$ , atribuído estiramento (C1–O–C4) da ligação glicosídica (BURGOS; OKIO; SINISTERRA, 2012; FLAUZINO NETO *et al.*, 2016; GUTIÉRREZ *et al.*, 2012; TEODORO *et al.*, 2011).

Figura 21- Espectros de FTIR da MI e da celulose MI (CMI).

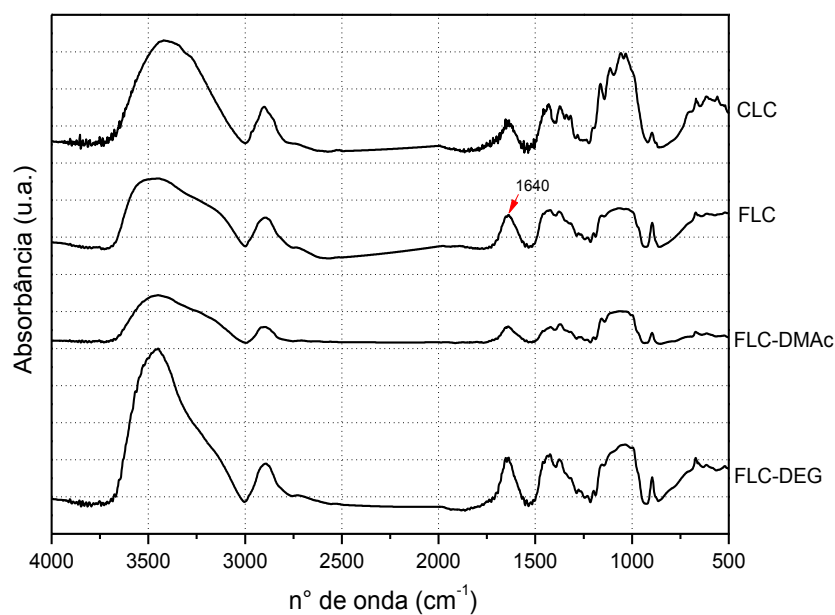


Fonte: A autora.

O mesmo conjunto de bandas e atribuições pode ser observado para MI e CMI na figura 21 ao comparar com a figura 20 para a LC e CLC. A principal diferença é a presença de uma banda de baixa intensidade a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C=O, no material deslignificado e branqueado do MI (CMI). A banda observada no espectro indica a presença de resíduos de hemiceluloses e/ou fragmentos de lignina na CMI, o que pode prejudicar a formação dos filmes de celulose regenerada (RODRIGUES FILHO; ASSUNÇÃO, 1993).

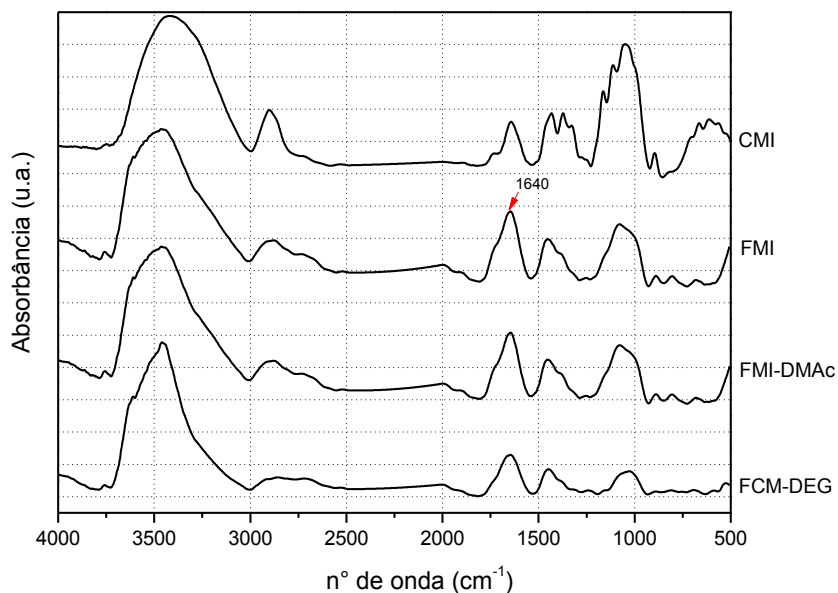
O processo de dissolução e regeneração de celulose altera as propriedades de celulose nativa, como índice de cristalinidade e solubilidade, este aspecto pode ser observado nos espectros de FTIR das celuloses extraídas e dos filmes produzidos, figuras 22 e 23, e também nos padrões de difratogramas de raios-X mostrados nas figuras 31 e 32.

Figura 22- Espectros na região do infravermelho para a CLC, FLC, FLC-DMAc e FLC-DEG.



Fonte: A autora.

Figura 23- Espectros na região do infravermelho para a CMI, FMI, FMI-DMAc e FMI-DEG.



Fonte: A autora.

As bandas observadas nos espectros da celulose e dos filmes produzidos, para as duas fontes lignocelulósicas, são próprias do esqueleto molecular da celulose apresentando poucas

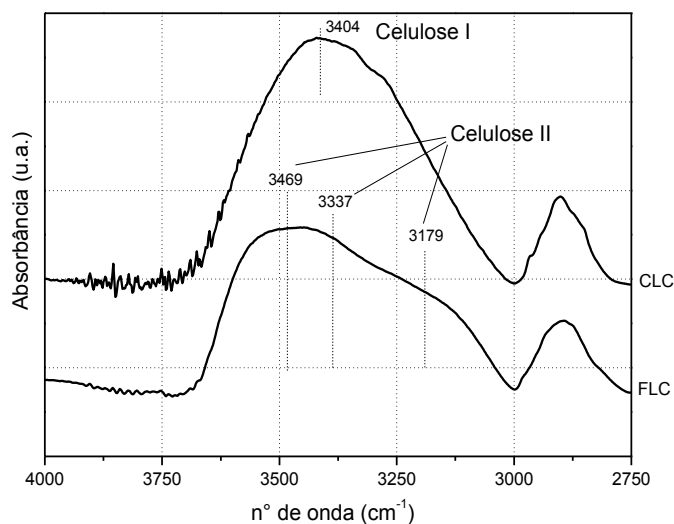
alterações de uma fonte para outra.

Os espectros de FTIR dos filmes de celulose regenerada, produzidos a partir das duas fontes lignocelulósicas, não apresentam diferenças significativas entre os filmes formados na presença dos aditivos e o filme original sem aditivo. Observa-se uma pequena diferença no perfil da banda atribuída ao estriamento da ligação OH para o filme com DEG. Essa mudança do padrão da banda pode estar associada a realização de ligações de hidrogênio inter-cadeias celulósicas na formação da estrutura da celulose II, em que o grupos OH são mais acessíveis, com os grupos hidroxilas da estrutura do aditivo DEG (NELSON; O'CONNOR, 1964).

Em ambos os espectros da figura 22 e 23, existem uma banda em aproximadamente  $1640\text{ cm}^{-1}$  atribuído à deformação angular da molécula de água adsorvida na estrutura da celulose extraída das fontes e dos filmes produzidos com essas celuloses (BURGOS; OKIO; SINISTERRA, 2012).

Para os filmes de celulose regenerada, observou-se uma alteração no perfil da banda atribuída ao estiramento da ligação O-H, em comparação com a mesma banda da celulose original, em  $3404\text{ cm}^{-1}$ , figura 22 e 23. A mudança no perfil desta banda está associada à dissolução e regeneração de celulose. A dissolução da celulose numa solução aquosa do complexo de cuproetilenodiamina conduz a ruptura das ligações de hidrogênio inter-cadeias (SEGER; BURCHARD, 1994). Neste caso, o mecanismo proposto para a dissolução de celulose ocorre através da desprotonação inicial das hidroxilas seguido pela ligação de íons cobre às hidroxilas ligadas aos carbonos C2 e C3 das unidades de glicose da celulose (KLEMM *et al.*, 2005; MEDRONHO *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2016).

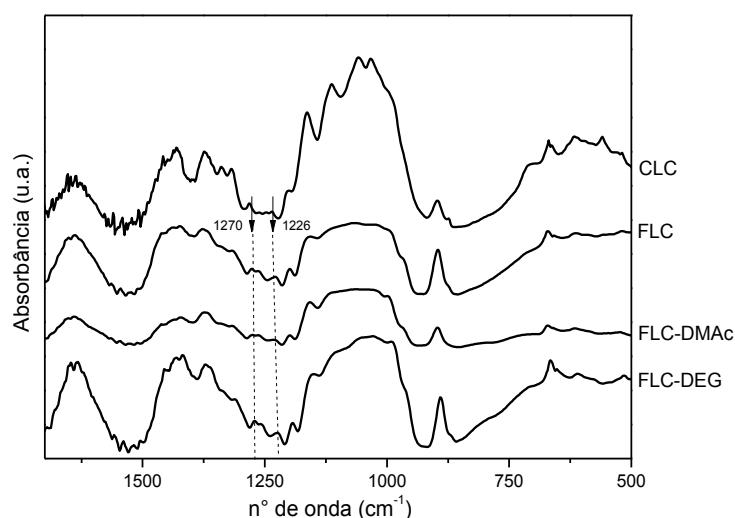
Figura 24- Espectros na região do infravermelho para a CLC e FLC – região de  $4000$  a  $2750\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: A autora.

A principal dificuldade em analisar as bandas OH, nos filmes produzidos, surge das regiões espectrais cristalinas e não cristalinas sobrepostas. De acordo com Nelson e O'Connor, (1964) e Carrillo *et al.*, (2004), ocorre com aparecimento de novos picos que se sobrepõem em  $3469\text{ cm}^{-1}$ ,  $3337\text{ cm}^{-1}$  e  $3179\text{ cm}^{-1}$  estão associados ao alongamento da ligação O-H na estrutura de celulose II, em que altera o perfil geral da banda nesta região, figura 24. Essas bandas estão relacionadas à mercerização da celulose que ocorre devido à alcalinidade do solvente usado na dissolução. Do mesmo modo, é possível observar alterações nos espectros na região entre  $1700$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  para os filmes produzidos com a celulose da LC após a regeneração (dissolução em CUEN e a precipitação em meio ácido), em comparação a celulose extraída do CLC, na figura 25. Comportamento relacionado a conversão da celulose I para II, em que nem todas as ligações intermoleculares de hidrogênio são novamente formadas da mesma forma que a anteriormente. Para Reddy, Bhaduri e Sen, (1990), a presença dos dois picos próximos a  $1270$  e a  $1226\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a mudança de celulose I para celulose II, uma vez que, a celulose nativa apresenta na mesma região uma banda pouco definida e de baixa intensidade em  $1230\text{ cm}^{-1}$ . Porém, a origem destas absorções não é muito clara, mas assume-se que estas são devido ao estiramento da ligação C-O-C e deformações no plano OH na estrutura da celulose II, respectivamente (BURGOS, OKIO; SINISTERRA, 2012; LENGOWSKI *et al.*, 2013; ROSA *et al.*, 2010; SOUZA, 2009). O mesmo comportamento foi observado para filmes de celulose regenerados de MI obtidos de CMI.

Figura 25- Espectros na região do infravermelho para a CLC, FLC, FLC-DMAc e FLC-DEG – região de  $1700$  a  $500\text{ cm}^{-1}$

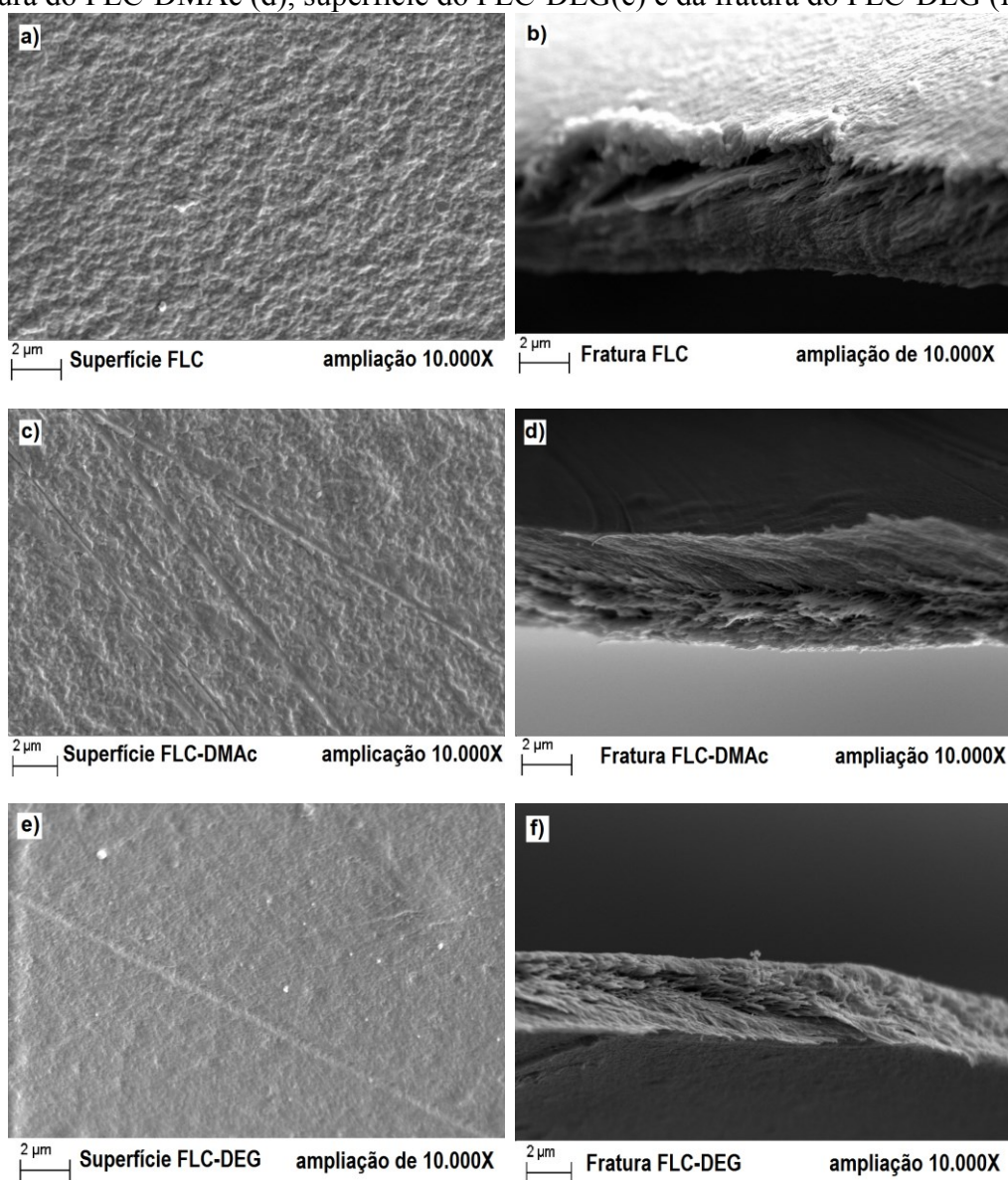


Fonte: A autora.

Embora, não tenha sido possível avaliar o efeito da presença dos aditivos nos filmes de celulose regenerada através da análise dos espectros na região do infravermelho, a adição destas substâncias promoveu mudanças morfológicas que foram observadas das micrografias de microscopia eletrônica de varredura, apresentadas nas figuras 26 e 27.

Nas imagens de MEV dos filmes de celulose regenerada da celulose da LC, apresentados na figura 26 (a), (c) e (e), superfície e (b), (d) e (f) fratura, observam-se para todas as amostras que a superfície é rugosa e sem poros aparentes, aspecto que pode indicar a separação de fases. Na espessura, corte transversal (fratura), observa-se uma reestruturação das fibras de celulose de forma uniforme e bem orientadas.

Figura 26- Micrografias da superfície do FLC (a), fratura do FLC(b), superfície do FLC-DMAc (c), fratura do FLC-DMAc (d), superfície do FLC-DEG(e) e da fratura do FLC-DEG (f).



Fonte: A autora.

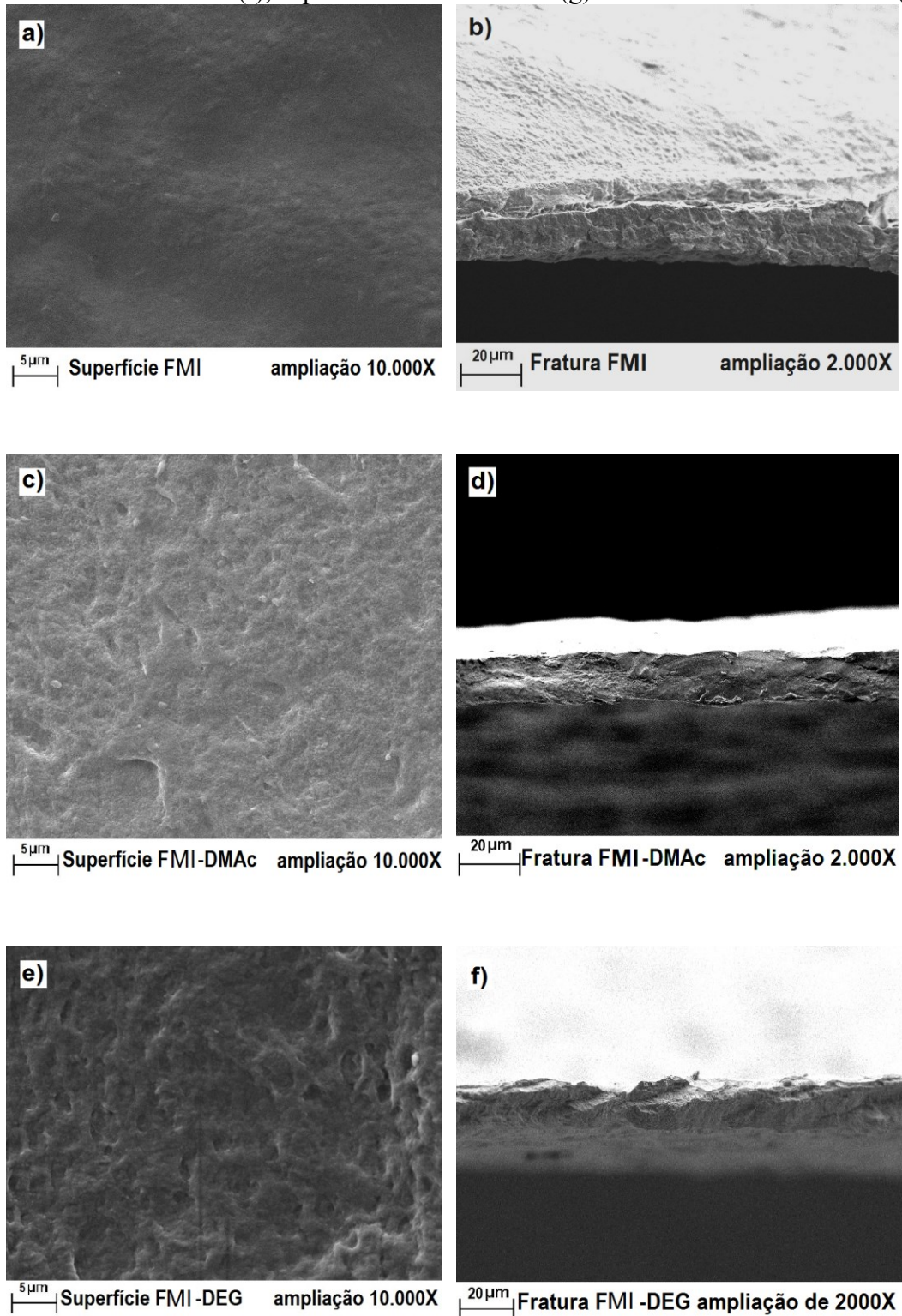
Uma possível explicação para a morfologia observada na superfície dos filmes é a ocorrência de separação de fase durante a coalescência da solução para formação dos filmes. A separação de fase é possível com a existência de oligômeros das hemiceluloses e fragmentos de lignina. Como a porcentagem de lignina presente nos materiais é pequena este efeito pode ser pouco significativo, mas é possível com o tipo de processo de deslignificação empregado que parte das hemiceluloses permaneceram na polpa celulósica obtida. Na formação do filme a celulose coalesce primeiro e os fragmentos de hemiceluloses ainda solúveis no meio se acumulam em regiões do filme criando regiões de baixa densidade com separação de fase (RODRIGUES FILHO; ASSUNÇÃO, 1993).

Para os filmes com aditivo, este efeito é minimizado pela compatibilização das duas fases favorecida pelas interações dos aditivos com a celulose e com os fragmentos de hemiceluloses, sendo mais efetivo este efeito para o filme formado com DEG.

Na figura 27, (a), (c) e (e) superfície e (b), (d) e (f) fratura dos filmes produzidos com MI. Observa-se que a amostra sem aditivo, figura 27(a), apresenta superfície praticamente lisa e corte transversal (fratura) é denso aparentemente sem poros, figura 27(b); para as amostras com aditivos, a superfície apresenta rugosidades, figura 27(c), e no corte transversal (fratura), apresenta-se densa também, figura 27(e). Aparentemente, com separação de fase.

O comportamento observado para os filmes produzidos com a celulose do tegumento do caroço de manga é justamente o oposto do observado na figura 26 para os filmes de celulose regenerada obtidos da bucha vegetal. Alguns fatores podem influir na formação das soluções e coalescência dos filmes, como as características do material de origem, a presença de outras macromoléculas, a concentração das soluções e a porcentagem de aditivo utilizada. Como a mesma porcentagem de aditivo foi utilizada na preparação de todos os filmes, uma possível explicação para este comportamento é que devido a menor massa molar da celulose MI em comparação com a LC, a dissolução da celulose e a compatibilização com as hemiceluloses foi eficiente mesmo sem a adição de aditivos. Sendo que a adição destes neste sistema levou a separação de fase (RODRIGUES FILHO; ASSUNÇÃO, 1993). Para uma possível explicação deste comportamento será importante estudar em trabalhos futuros os diagramas de fase ternário onde a composição do sistema e a solubilidade dos componentes poderá ser melhor avaliada.

Figura 27- Micrografia da superfície do FMI (c), fratura dos FMI (d), superfície dos FMI-DMAc (e), fratura dos FMI-DMAc (f), superfície dos FMI- DEG(g) e da fratura dos FMI-DEG (h).

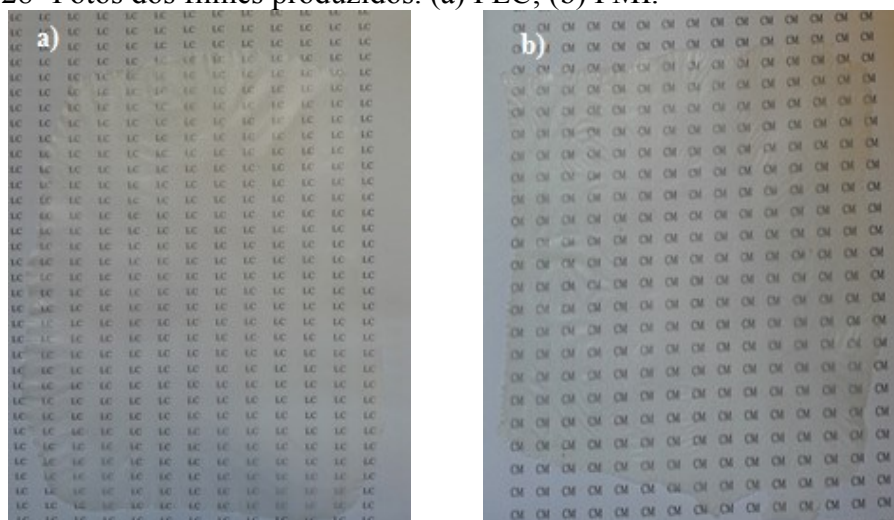


Fonte: A autora.

Outros fatores também podem ser responsáveis pela separação de fase da superfície, como a existência de fragmentos de lignina, hemiceluloses (ABDULKHANI *et al.*, 2013) e a concentração de agente coagulante (solução de ácido sulfúrico) durante a formação do filme (ZHANG *et al.*, 2005).

Os filmes produzidos com a celulose da LC e com a celulose do MI, visualmente são translúcidos, conforme pode ser observado na figura 28, e flexíveis quando manuseados.

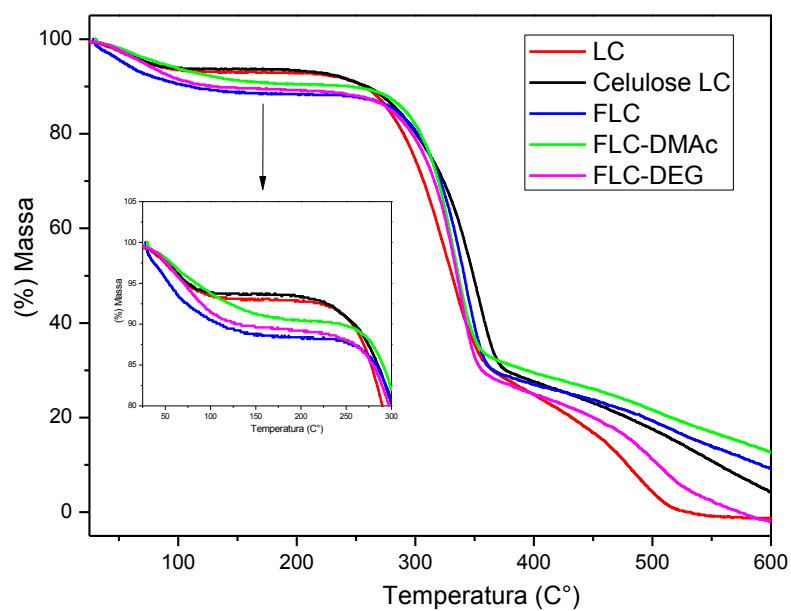
Figura 28- Fotos dos filmes produzidos. (a) FLC; (b) FMI.



Fonte: A autora.

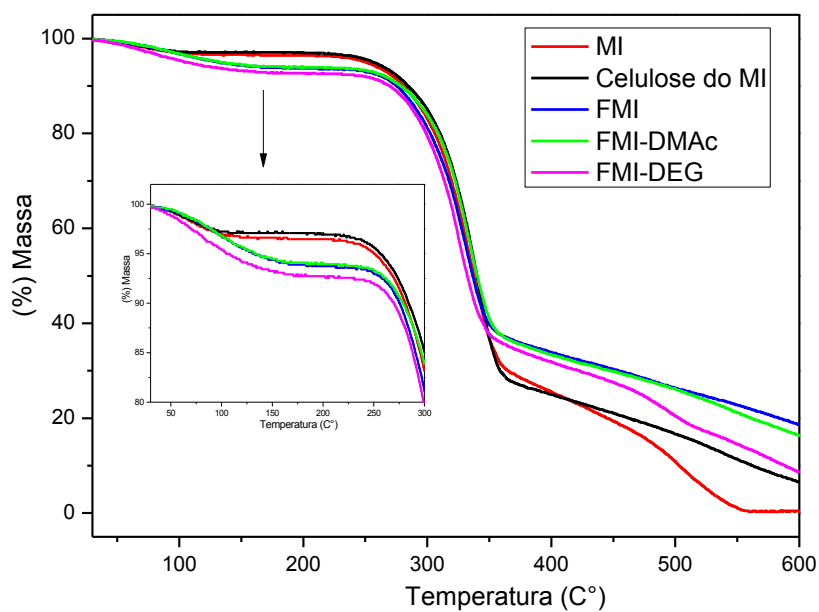
Nas curvas termogravimétricas apresentadas nas figuras 29 e 30 são observados o comportamento térmico da celulose e dos filmes de celulose regenerada. Para as amostras de celulose produzidas a partir da LC e o MI são observados 3 eventos térmicos típicos de perda de massa. O primeiro evento apresenta uma perda de massa de aproximadamente 7%, que é referente à desidratação das fibras que ocorre à temperatura próxima a 100°C. O segundo evento se inicia em torno de 200°C, com uma perda de massa de aproximadamente 55%, com término em aproximadamente 350°C e está associado a decomposição de celulose e hemiceluloses, e o terceiro evento, ocorre posteriormente, para temperaturas superiores a 350°C e está relacionado à volatilização de fragmentos das cadeias que foram decompostos em moléculas menores e formação de sólidos carbonosos como massa residual. As fibras originais de LC e da MI apresentam menor estabilidade térmica que as demais uma vez que possui todos os componentes macromoleculares, como lignina, celulose e hemiceluloses, que possuem diferentes estabilidades térmicas decorrentes das diferenças estruturais das três macromoléculas. As hemiceluloses são menos estáveis, tendo seu processo de decomposição iniciado antes, seguido da decomposição da celulose. A lignina se decompõe mais lentamente neste evento e continua até 550°C (OLIVEIRA, 2013; YANG *et al.*, 2007).

Figura 29- Curvas termogravimétricas da decomposição térmica da LC, celulose da LC e dos filmes da LC.



Fonte: A autora.

Figura 30- Curvas termogravimétricas da decomposição térmica da MI, celulose da MI e dos filmes da MI.

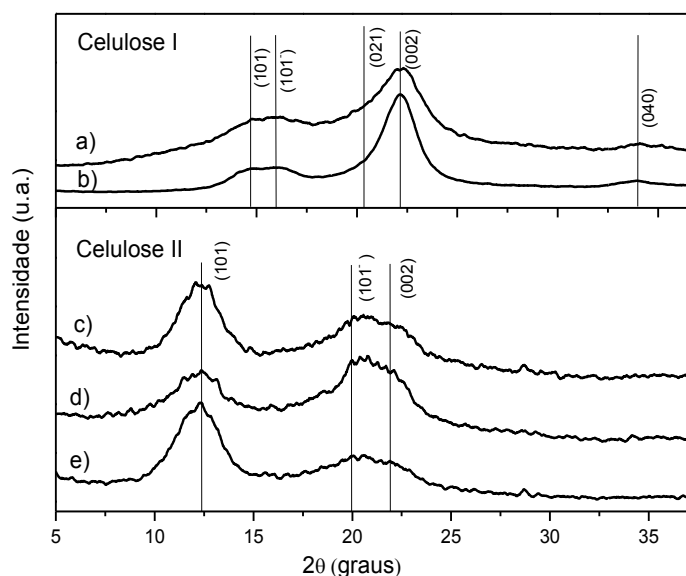


Fonte: A autora.

Em relação aos filmes de celulose regenerada alguns aspectos chamam a atenção: apresentam estabilidade térmica semelhante das celuloses extraídas, aspecto que mostra que o processamento não muda de forma significativa as propriedades do material celulósico e apresentam maior porcentagem de água absorvida que as amostras de celulose originais. O aumento da absorção de água nos filmes de celulose regenerada está relacionado a mudança da estrutura da celulose I para celulose II, uma vez que o novo arranjo reorganiza a posição das hidroxilas e favorece as ligações de hidrogênio com as moléculas de água (LENGOWSKI *et al.*, 2013).

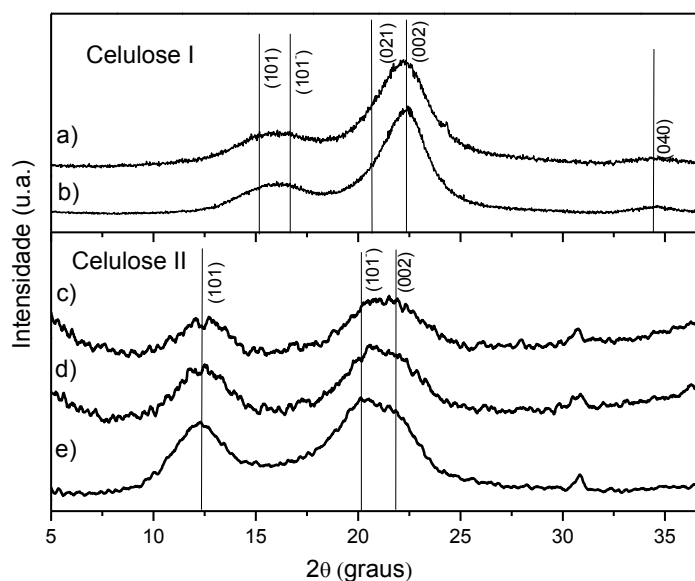
Como discutido anteriormente, o aumento da quantidade de água absorvida está relacionado à mudança da estrutura da celulose de I para II durante o processo de regeneração que pode ser confirmado nos difratogramas de raios-X apresentados nas figuras 31 e 32.

Figura 31- Difratogramas de raios-X da LC (a), Celulose da LC (b) e dos FLC (c), FLC-DMAc (d) e FLC-DEG (e).



Fonte: A autora.

Figura 32- Difratomogramas de raios-X da MI(a), Celulose da MI (b), FMI (c), FMI-DMAc (d) e FMI-DEG (e).



Fonte: A autora.

Os valores dos índices de cristalinidade obtidos a partir do cálculo das áreas dos picos e do halo amorfo separados por deconvolução são apresentados na tabela 5.

A celulose é um polímero semicristalino constituído de regiões cristalinas, altamente ordenadas, e amorfas, desordenadas (LENGOWSKI *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2009). Em geral, a resistência de um filme polimérico está relacionada à cristalinidade e a massa molar do polímero. Nas figuras 31 e 32, observa-se nitidamente a diferença nos difratogramas de raios-X dos filmes em relação à LC, celulose da LC, MI e celulose do MI, que apresentam perfis de estrutura de celulose I (nativa) com o halo amorfo e o pico cristalino compatível com os ângulos de difração em  $2\theta$  de 14,8°; 16,3; 22,4°; 20,6° e 34,4° nos planos 101, 101<sup>-</sup>, 021, 002 e 040 (PARK *et al.*, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2010), apresentando os seguintes índice de cristalinidade para a LC de 42,4%, para a celulose da LC de 62,8%, e já para o MI o índice de cristalinidade determinado foi 59,3% e para a celulose da MI o índice de cristalinidade foi de 65,3%.

Na produção dos filmes, a celulose I dissolvida em CUEN, um solvente alcalino, se converte em celulose II, conforme os perfis dos difratogramas de raios-X apresentados nas figuras 31 e 32 dos filmes, ocorrendo o aparecimento dos ângulos de difração 12,4°; 20,2° e 21,8° com o plano 101<sup>-</sup> sobreposto ao plano 002 e separado do plano 101 (LENGOWSKI *et al.*, 2013; TANG *et al.*, 2012), apresentando para os filmes produzidos com a celulose da LC o índice de cristalinidade de 60,2% para FLC, 63,2% para FLC-DMAc e 76,4% para a FLC-DEG e no caso

dos filmes produzidos pela a celulose do MI apresentaram o índice de cristalinidade de 54,7% para a FMI, 86,1% para a FMI-DMAc e de 64,1% para o FMI-DEG.

**Tabela 5-** Índice de cristalinidade produzido pelos diferentes tratamentos da celulose.

	IC(%)	IC(%) da Celulose	IC(%) do filme de celulose	IC(%) do filme de celulose com DMAc	IC(%) do filme de celulose com DEG
<b>LC</b>	42,4	62,8	60,2	63,2	76,4
<b>MI</b>	59,3	65,3	54,7	86,1	64,1

Fonte: A autora.

A mudança de celulose I para celulose II leva a uma alteração no padrão das ligações de hidrogênio e, portanto, da estrutura cristalina da celulose, que impacta no aumento da absorção de água dos filmes de celulose regenerada. Na celulose I algumas ligações intermoleculares de hidrogênio são rompidas com o tratamento alcalino provocando uma mistura das cadeias internas da fibra, levando à formação de uma nova estrutura cristalina durante o processo do rearranjo da estrutura, a celulose II, resultando na energia livre dessa conformação menor e as ligações mais fáceis de serem rompidas. Isto implica em uma estrutura mais estável termodinamicamente que da celulose I (FINK *et al.*, 2001; LENGOWSKI *et al.*, 2013; ZHANG, RUAN; ZHOU, 2001).

Embora os padrões de raios-x sejam distintos em intensidade dos picos, a posição de 2 $\theta$  é semelhante, o que mostra que os filmes produzidos de ambas as fontes lignocelulósicas apresentam mudanças de celulose I para celulose II. A presença dos aditivos não modifica o padrão observado, aspecto que mostra que estas substâncias não penetram as regiões cristalinas apenas interagem com as regiões amorfas. As pequenas diferenças observadas nos padrões podem estar associadas às possíveis interações dos aditivos com a macromolécula nas regiões amorfas (LENGOWSKI *et al.*, 2013).

Para avaliar as propriedades de transporte dos filmes de celulose regenerada foram realizadas medidas de fluxo de água e a permeação ao vapor de água. Estas medidas são fundamentais para viabilizar o uso destes filmes como recobrimento de sementes, uma vez que estes recobrimentos não devem impedir o desenvolvimento das sementes. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6- Valores de fluxo de vapor de água dos filmes de LC e MI pelo método do copo de Payne, a temperatura de 21°C e pressão de vapor de 18,662 mmHg.

Material	Espessura (cm)	$\Delta m/\Delta t$ (g/h)	J (g/h.cm <sup>2</sup> )	PH (10 <sup>-5</sup> .cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
FLC	0,0039	0,0120	0,0016	$9,6502 \pm 6,5051 \times 10^{-6}$
FLC-DMAc	0,0019	0,0123	0,0017	$4,9293 \pm 7,8302 \times 10^{-5}$
FLC-DEG	0,0019	0,0116	0,0016	$3,0643 \pm 7,8302 \times 10^{-5}$
FMI	0,0049	0,0080	0,0011	$7,0295 \pm 8,1271 \times 10^{-6}$
FMI-DMAc	0,0029	0,0080	0,0011	$4,8328 \pm 3,4296 \times 10^{-6}$
FMI-DEG	0,0029	0,0083	0,0011	$3,4416 \pm 2,9883 \times 10^{-5}$

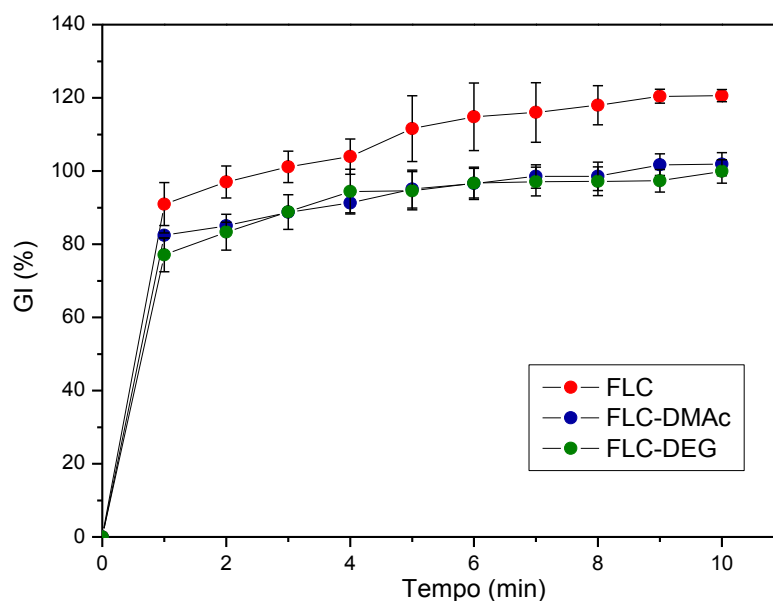
Fonte: A autora.

Na medida da espessura dos filmes de celulose regenerada para determinar o fluxo de vapor de água e a permeabilidade, constatou-se que os filmes com aditivo apresentaram menor espessura, como observa-se na tabela 6, mesmo com o mesmo procedimento tendo sido realizado na produção de todos os filmes. Este efeito é o observado para os filmes produzidos a partir da celulose de LC e do MI. A presença dos aditivos pode ter favorecido a aproximação das cadeias poliméricas levando a um fechamento do enovelamento físico com redução de volume livre devido as interações intermoleculares da estrutura. Embora a presença destes aditivos possa alterar a estrutura do polímero de forma benéfica dependendo da aplicação desejada, a redução da capacidade de transportar água não é desejada no desenvolvimento das sementes. Assim, além do dado de mudança de espessura, foi investigada a permeação ao vapor de água.

Constatou-se nitidamente que os filmes sem aditivos apresentam maior valor de permeação ao vapor de água, que está de acordo com o observado na mudança da espessura dos filmes. Observou-se que os filmes, ao serem imersos em água, interagem com o meio e incham. Este comportamento é justificado uma vez que o filme é muito hidrofílico, devido à presença de volume livre entre as cadeias poliméricas (ALMEIDA *et al.*, 2013). Onde a absorção de água inicia-se nas regiões amorfas, que são mais acessíveis (LENGOWSKI *et al.*, 2013).

As figuras 33 e 34 apresentam o Grau de Intumescimento dos filmes de celulose regenerada em função do tempo de contato com a água.

Figura 33- Grau de Intumescimento (GI) de equilíbrio dos FLC em água.

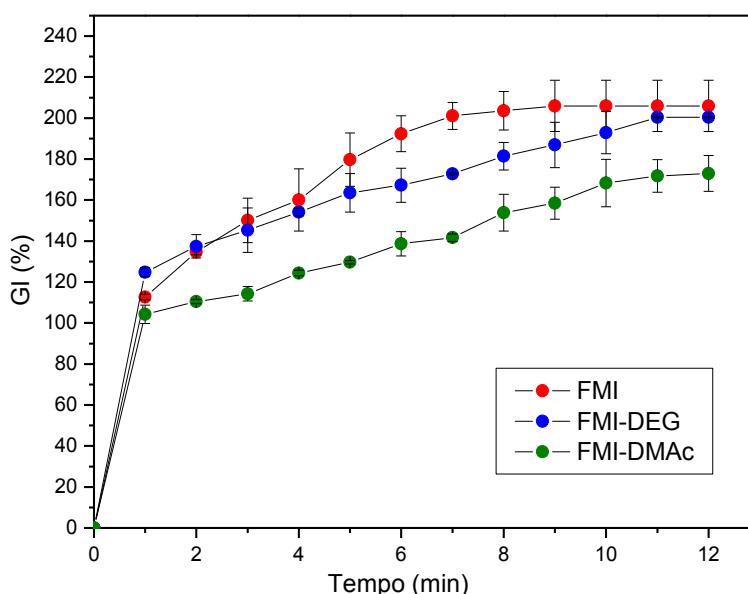


Fonte: A autora.

Nos ensaios observou-se nitidamente um rápido intumescimento nos minutos iniciais com cerca de 80% de absorção de água. Com o tempo de contato, a porcentagem de inchamento aumenta em uma velocidade menos acentuada até que o processo atinja a condição de equilíbrio, sendo possível calcular o GI de equilíbrio no instante em que as variações gravimétricas não mais são significativas (ALMEIDA *et al.*, 2013; BORTOLIN *et al.*, 2012; BRITO *et al.*, 2013).

Os valores do GI de equilíbrio dos filmes da LC estudados são apresentados na figura 33, foram alcançadas, em torno de 8 minutos após o contato entre os filmes e a água, resultados de 120% para a FLC, 101% para FLC-DEG e 97% para FLC-DMAc. Para os filmes de celulose regenerada produzidos a partir do caroço de manga, apresentados na figura 34, o GI foram alcançados, em torno de 11 minutos após o contato entre os filmes e a porcentagem de água absorvida, com resultados de 205% para a FMI 198% para FMI-DEG e 172% para FMI-DMAc. O resultado do GI de equilíbrio é importante para avaliar o uso destes materiais no revestimento de sementes, já que, os primeiros 5 minutos de absorção de líquido são essenciais para a entrada de água, através das membranas das sementes, podendo causar danos ou prejuízos no processo de germinação da semente, caso esta embebição seja muito rápida ou não ocorra (KARAM, MAGAHÃES; PADILHA, 2007).

Figura 34- Grau de Intumescimento (GI) de equilíbrio dos FMI em água



Fonte: A autora.

Outro aspecto que deve ser levado em consideração é a integridade do filme formado, altos valores de GI podem levar a um colapso do filme de celulose regenerada. Assim os resultados obtidos para os filmes com a bucha vegetal, são os mais adequados a aplicação que se destina.

Idealizando a aplicação dos filmes no revestimento de sementes de girassol, foi determinado o teor de cobre através da espectroscopia de absorção atômica de chama, uma vez que o solvente para preparação da celulose regenerada foi o CUEN. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 7, sendo possível constatar que o teor de cobre presente nos filmes de celulose regenerada é baixo, fato importante porque a presença do cobre em alta concentração no solo pode causar danos a diversas formas de vida e poluição no ecossistema (ANTONIOLLI *et al.*, 2010; KIRKBY; RÖMHELD, 2007; LUCHESE *et al.*, 2004). Entretanto, pequenas quantidades de Cobre são desejadas uma vez que este é um micronutriente, exigido em pequena quantidade pelas plantas, para que as mesmas completem seu ciclo vegetativo, visto que o cobre atua na viabilidade dos grãos de pólen, o que resultam em maiores produções devido à melhor qualidade da semente (SANTOS *et al.*, 2008).

Tabela 7- Teor de cobre presente em 0,25g de filmes secos produzidos.

<b>Amostras</b>	<b>Teor de Cobre (% m/m)</b>
<b>FLC</b>	0,00370
<b>FLC- DMAc</b>	0,01430
<b>FLC-DEG</b>	0,00372
<b>FMI</b>	0,00562
<b>FMI-DMAc</b>	Abaixo do limite de detecção
<b>FMI-DEG</b>	0,0139

Fonte: A autora.

#### 4.4-Conclusão parcial

Os filmes de celulose regenerada são produzidos eficientemente a partir das duas fontes lignocelulósicas avaliadas neste trabalho, a celulose da bucha vegetal (LC) e do tegumento do caroço de manga (MI). As diferenças observadas na morfologia, na estabilidade térmica, nos padrões de raios-X, nos ensaios de permeação a vapor de água e no grau de intumescimento, podem estar relacionadas a diferença de massa molar das amostras de celulose e possivelmente ao processamento dos filmes de celulose regenerada quanto ao teor dos componentes da solução inclusive devido a possível presença de hemiceluloses. Uma investigação do diagrama de fase ternário poderia fornecer informações relevantes no estudo posterior destes sistemas. No MEV observa-se uma desfibrilação mais extensiva da celulose MI que a celulose LC que pode estar ligado ao tamanho das fibras e neste sentido ao tipo de matéria prima.

Os dados de espectroscopia na região do infravermelho exibem a eficiência do processo de deslignificação e mostram a formação da celulose II a partir da formação dos filmes de celulose regenerada. As curvas de TGA evidenciam que a celulose LC e a celulose MI absorvem menos água que os filmes de celulose regenerada, o que pode ser visto pela volatilização da mesma nas curvas TGA. O perfil dos difratogramas mostram efetivamente a mudança da cela unitária da celulose, de celulose I para celulose II.

Os resultados dos ensaios de fluxo e permeação ao vapor de água, mostram que os filmes de celulose regenerada sem aditivo apresentam maiores valores de permeação ao vapor de água. Este resultado é desejável uma vez que para aplicação como revestimento de sementes, o filme formado deve apresentar bom fluxo de vapor de água assim como elevada permeação. Neste caso, ambos os filmes produzidos com a celulose MI ou LC são adequados. Em relação ao GI, os filmes sem aditivo apresentam maiores valores de inchamento. Entretanto, os filmes

produzidos com a celulose da bucha, LC, absorvem uma quantidade menor de água que os filmes da celulose do MI. Este aspecto é importante pois o inchamento extensivo pode levar a perda de estabilidade dos filmes com diminuição da proteção das sementes em um prazo antes do previsto para seu desenvolvimento.

Considerando os aspectos expostos acima, os filmes de celulose regenerada preparados com a celulose da bucha vegetal foram os escolhidos para serem aplicados como películas protéticas no tratamento de sementes de girassol.

## CAPÍTULO 5– APLICAÇÃO DOS FILMES DE CELULOSE REGENERADA NO REVESTIMENTO DE SEMENTES DE GIRASSOL

Neste capítulo foram avaliados os filmes de celulose regenerada da LC como revestimentos de sementes de girassol.

As sementes de girassol foram revestidas com os filmes de celulose regenerada extraída da LC, tratadas ou não com fungicida, sendo as mesmas avaliadas quanto à germinação, emergência das plântulas e a presença de patógenos. Para avaliação foram realizados os seguintes ensaios experimentais: teste padrão de germinação, teste de emergência em areia e o teste de sanidade de sementes. Estes experimentos foram conduzidos no Laboratório de Bacteriologia Vegetal, Laboratório de Sementes e na Casa de Vegetação, do Instituto de Ciências Agrárias da UFU, sob a orientação da professora Dra. Nilvanira Donizete Tebaldi.

Para os ensaios experimentais, as amostras foram divididas da seguinte forma:

- 1) Sementes não tratadas (testemunha ou branco).
- 2) Sementes tratadas com o fungicida;
- 3) Sementes tratadas com o filme de celulose regenerada;
- 4) Sementes tratadas com o filme de celulose regenerada e com o fungicida;

### 5.1– Materiais

Bucha vegetal (*Luffa cylindrica*), cedida pela Fábrica de Bucha Vegetal Supremo. Sementes de Girassol (*Helianthus annuus*), cedida pela empresa Heliagro Agricultura e Pecuária Ltda, ácido sulfúrico (95,0- 98,0 %, Vetec), hidróxido de bis(etilenodiamina) cobre (II).

### 5.2- Procedimento experimental

#### 5.2.1- Revestimento das sementes

Para o revestimento das sementes, foram utilizadas 105 sementes de girassol revestidas com 1,5 mL de solução polimérica contendo aproximadamente 0,096g de íons cobre, presentes no solvente CUEN, um complexo de cobre (II) conforme descrito no capítulo 4. Após o revestimento as sementes foram secas em estufa com circulação de ar na temperatura ambiente. Em seguida, as sementes foram imersas por 30 segundos na solução de ácido sulfúrico a 0,4 mol L<sup>-1</sup>, sendo retiradas e lavadas com água destilada e secas novamente em estufa com circulação de ar na temperatura 25°C por 24 horas, obtendo sementes revestidas com celulose regenerada conforme apresentado na figura 35.

Figura 35- Sementes tratadas e revestidas com celulose regenerada



Fonte: A autora.

#### 5.2.2- Tratamento químico das sementes com fungicida

No tratamento químico foi utilizado Derosal Plus®, fungicida que possui o Carbendazim 150 g L<sup>-1</sup> e o Tiram 350 g L<sup>-1</sup>, como princípios ativos. As sementes foram tratadas com o fungicida segundo recomendações do fabricante, diluindo-se 120 µl de Derosal Plus® em 240 µl de água e foi aplicado sobre 20g de sementes.

#### 5.2.3- Teste padrão de germinação

Conforme descrito na literatura das regras para a análise de sementes, foram utilizadas como substrato três folhas de papel “germitest”, umedecidas com água destilada no volume de 2,5 vezes a massa do papel seco. Foram realizadas quatro repetições de 50 sementes para cada tratamento, organizados em forma de rolo e mantidos em sacos de plásticos no germinador à temperatura de 20-30 °C. A primeira contagem foi iniciada no quarto dia, consecutivamente até contagem final, no décimo dia após a instalação do teste, avaliando as plântulas normais, conforme a figura 36, (BRASIL, 2009).

Figura 36- Teste de germinação



Fonte: A autora.

#### 5.2.4- Teste de emergência em areia

O teste de emergência em areia foi realizado com quatro repetições de 50 sementes em bandejas plásticas com dimensões de 25 cm x 20 cm. No substrato as sementes foram colocadas a uma profundidade de 2,5 cm, sendo adicionada água até atingir 60% da capacidade de campo (BRASIL, 2009). A contagem final das plântulas emergidas foi feita no décimo dia após a semeadura, como apresentado na figura 37. O índice de velocidade de emergência foi calculado pela equação 9:

$$IVE = G1/N1 + G2/N2 + \dots + Gn/Nn \quad (9)$$

Onde:

G1, G2, Gn = número de plântulas na primeira contagem, segunda e última contagem.

N1, N2, Nn = números de dias a primeira, segunda e última contagem.

Figura 37- Teste de emergência em areia



Fonte: A autora.

#### 5.2.5- Teste de Sanidade de Sementes

O ensaio foi realizado no Laboratório de Bacteriologia Vegetal do Instituto de Ciências Agrárias. As sementes foram colocadas sobre duas folhas de papel mata-borrão, previamente umedecidas com água destilada em caixas plásticas, tipo gerbox, sendo utilizadas oito repetições de 25 sementes por caixa, para cada tratamento, conforme a figura 38. Em seguida, as caixas foram incubadas à temperatura de 20°C em uma câmara incubadora utilizada para determinação de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), por um período de sete dias, avaliando a incidência dos fungos em porcentagem, com auxílio de microscópio (HENNING, 1994).

Figura 38-Teste de Sanidade de Sementes



Fonte: A autora.

#### 5.2.6- Estudo estatístico

O estudo estatístico dos dados foi realizado para avaliar os seguintes testes: germinação, emergência e de sanidade das sementes tratadas em relação às sementes sem tratamento (testemunha). As médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, com auxílio do software SISVAR (FERREIRA, 2008).

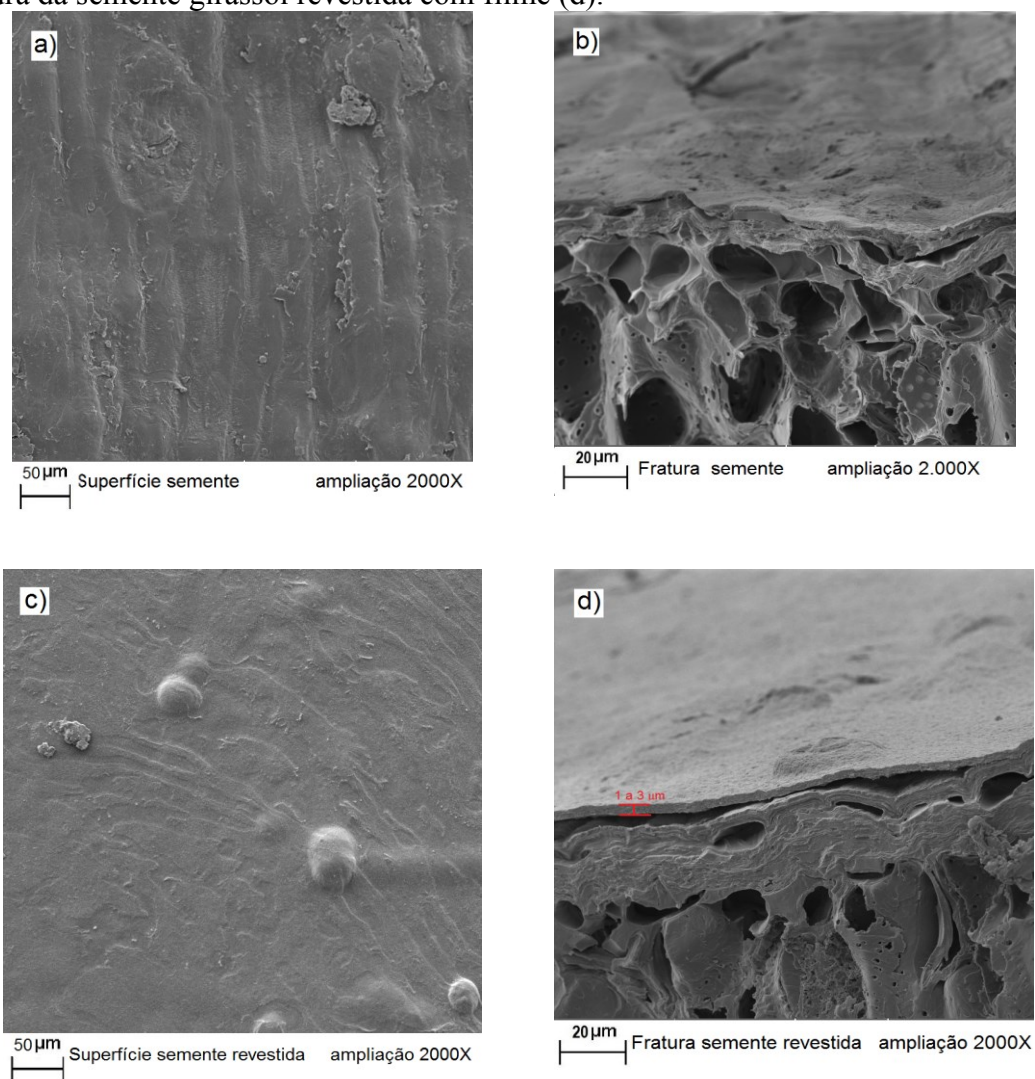
#### 5.3- Resultados e discussão

No revestimento das sementes de girassol, foi utilizada a técnica de peliculização, onde foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentada na Figura 39. Para esta análise foram avaliadas a morfologia das sementes de girassol sem revestimento e as sementes revestidas.

As sementes de girassol sem revestimento figura 39(a) apresentam um tegumento com uma superfície rugosa com algumas linhas de orientação. A espessura é porosa para permitir o transporte de gases e nutrientes para toda semente. Este aspecto é modificado nas amostras revestidas, figura 39 (b), onde o revestimento atenua a rugosidade da superfície da semente original sem modificação da estrutura interna das sementes nas quais é possível observar a mesma estrutura porosa. Observa-se que existe uma pequena diferença na espessura das amostras na figura 39 (c) e figura 39 (d), devido a visualização de uma fina camada na superfície do tegumento das sementes revestidas com uma espessura que varia entre 1 a 3  $\mu\text{m}$ , este aumento na espessura leva ao aumento do peso da semente próximo a 2%, dentro dos valores esperados

para o processo de peliculização, que geralmente varia de 2% a 5% do peso da semente (TAYLOR *et al.*, 2001).

Figura 39- Micrografias da semente de girassol com a superfície sem revestimento (a), fratura da semente de girassol sem revestimento (b), superfície da semente de girassol revestida com filme (c) e fratura da semente girassol revestida com filme (d).



Fonte: A autora.

Na análise preliminar a olho nu, do teste de sanidade das sementes de girassol após uma semana de incubação a temperatura de 20°C, detectou-se a presença de fungos saprófitas, microrganismos que crescem rapidamente durante alguns testes e podem apodrecer plântulas que dariam origem a plantas saudáveis, dificultando a interpretação dos resultados (BRASIL, 2009; HENNING, 1994). Porém, verificou-se que ocorreu a diminuição da incidência após o tratamento com fungicida, com o revestimento dos filmes e com os filmes associados com fungicida, como observa-se na figura 40.

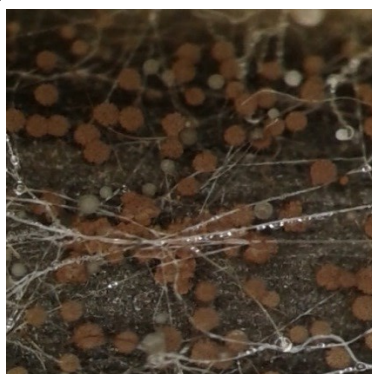


A presença apenas dos filmes é suficiente para reduzir a incidência dos fungos. Este resultado mostra que o revestimento das sementes cria uma barreira à proliferação dos microorganismos que é ainda melhorada no caso da adição conjunta com o fungicida. Os fungos foram identificados nas amostras por microscópio óptico sendo identificados na testemunha: *Aspergillus sp.*, *Penicillium sp.*, *Alternaria sp.*, *Cladosporium sp.*, *Alternaria sp* e *Rhizopus sp.*, como pode se certificar na figura 41. Apesar da presença do *Rhizopus sp.*

Figura 41- Imagem observada no microscópio óptico na identificação dos principais fungos presentes nas sementes de girassol



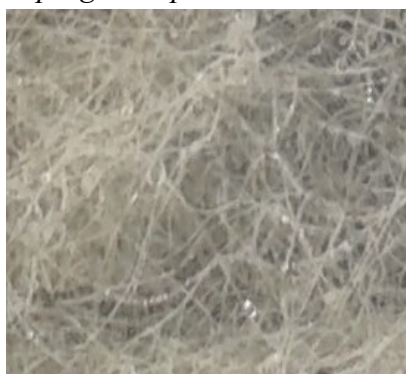
*Aspergillus sp.*



*Aspergillus sp.*



*Penicillium sp.*



*Alternaria sp.*



*Cladosporium sp.*



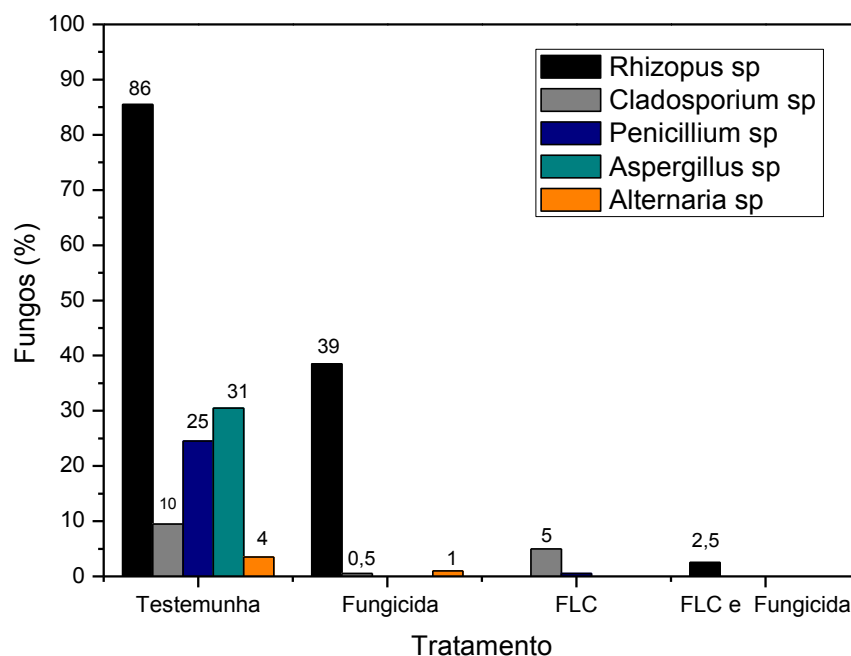
*Rhizopus sp.*

Fonte: A autora.

No teste de sanidade das sementes revestidas com FLC (figura 42), observou-se a diminuição na incidência dos fungos *Penicillium sp.* de 0,5 % e *Cladosporium sp.* de 5 % e a erradicação dos fungos *Alternaria sp.*, *Aspergillus sp.* e *Rhizopus sp.*, principais fungos disseminados pelas sementes. Nas sementes tratadas com fungicida houve diminuição na incidência dos fungos *Rhizopus sp.* de 38,5%, *Cladosporium sp.* de 0,5 % e *Alternaria sp* de 1%. Sendo erradicado a presença dos fungos *Penicillium sp.* e *Aspergillus sp.* Por fim, nas sementes tratadas com o filme de celulose regenerada e com o fungicida verificou-se a presença do fungo

*Rhizopus sp.* de 2,5% e a erradicação dos demais fungos.

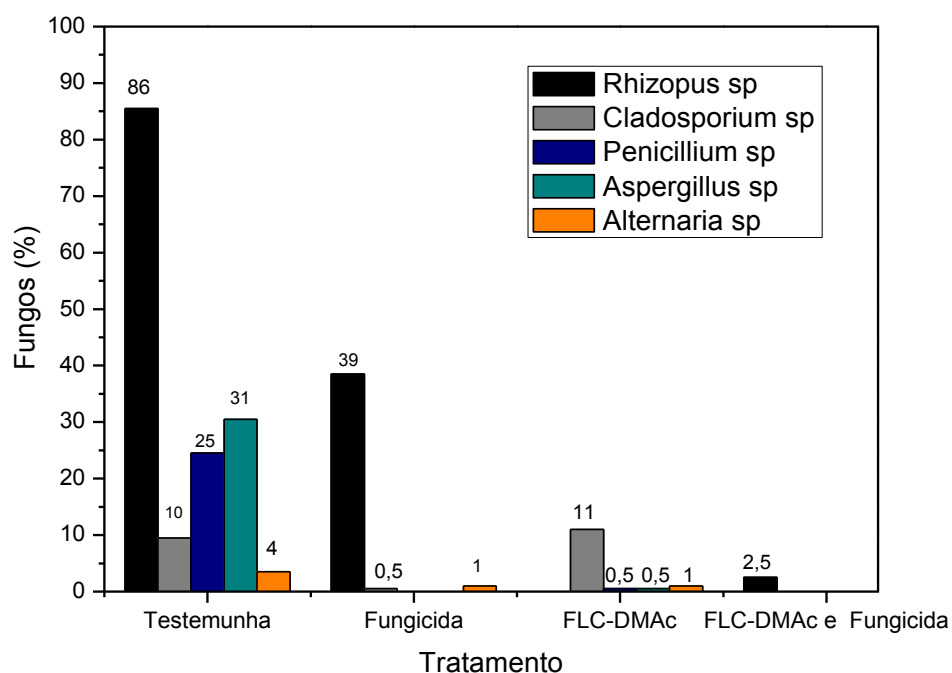
Figura 42- Gráfico do teste de sanidade das sementes revestidas com FLC.



Fonte: A autora.

Geralmente, as pragas associadas às sementes iniciam o ataque ainda no campo, antes da colheita. Caso não sejam controladas nessa fase, afetam, inevitavelmente, o poder germinativo das sementes e podem, com os fungos, inviabilizar a semente durante o armazenamento (GOMES *et al.*, 2008; MACHADO *et al.*, 2006). Motivo que demonstra a necessidade da utilização de produtos que visam a diminuição ou a eliminação destes patógenos.

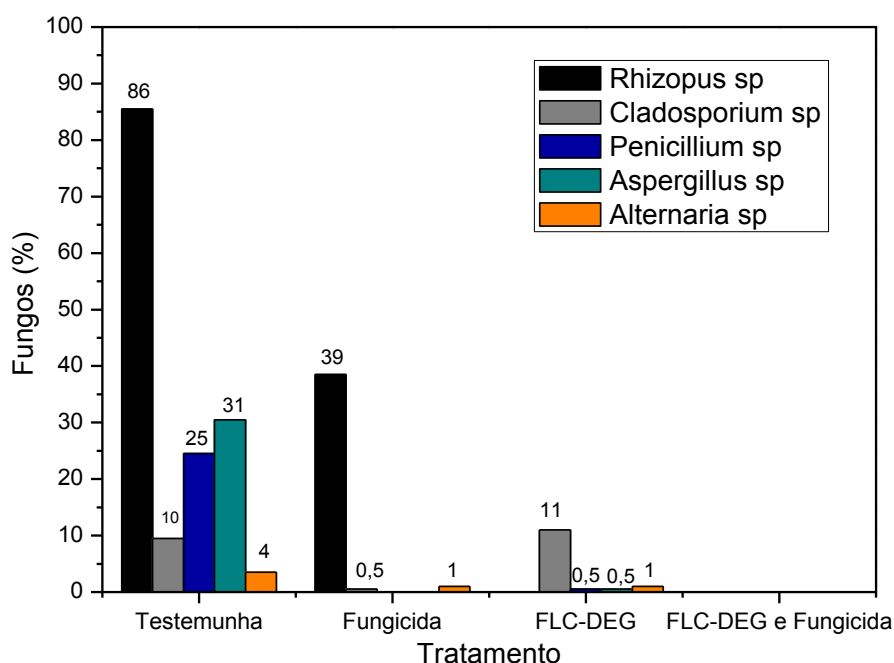
Figura 43- Gráfico do teste de sanidade das sementes revestidas com FLC-DMAc.



Fonte: A autora.

Já para as sementes revestidas com FLC-DMAc (figura 43), os dados mostraram também diferenças significativas na incidência de fungos, com a diminuição de todos os fungos, com exceção *Cladosporium sp.* (11 %) e a erradicação do *Rhizopus sp.* Nas sementes revestidas com FLC-DMAc e tratadas com fungicida houve a erradicação de todos os fungos com exceção *Rhizopus sp.* (2,5%).

Figura 44- Gráfico do teste de sanidade das sementes revestidas com FLC-DEG.



Fonte: A autora.

No entanto, no teste de sanidades das sementes revestidas com FLC-DEG (figura 44), observou-se a diminuição de todos os fungos e a erradicação do *Rhizopus sp*. E nas sementes revestidas com FLC-DEG e tratadas com fungicida houve a erradicação de todos os fungos. Um resultado satisfatório, no controle da incidência dos fungos presentes, porém, que não confirma o revestimento das sementes com FLC-DEG como tratamento viável. Motivando a necessidade de outros estudos que avaliem a influência do filme na germinação e na emergência nas sementes revestidas.

No geral, os resultados do teste de sanidade demonstraram que todos os tratamentos com os filmes reduziram a incidência dos fungos. O revestimento com o filme polimérico e a existência de cobre residual, vindo do solvente CUEN utilizado na dissolução da celulose da LC na produção dos filmes, sejam os responsáveis por essa diminuição. Em relação a presença de cobre, segundo Carvalho, Cunha e Silva (2012), este age formando uma barreira tóxica, que inibi a germinação dos esporos dos fungos.

Com o intuito de avaliar a influência do revestimento dos filmes nas sementes de girassol, foram realizados o teste padrão de germinação e teste de emergência em areia para todos os tipos de filmes utilizados.

Na Tabela 8, são apresentados os resultados do teste padrão de germinação e emergência em areia para as sementes revestidas com FLC comparando a com as sementes tratadas com fungicida e a testemunha. Portanto, considerando o vigor das sementes para este tratamento, não houve diferença significativa entre os tratamentos. No entanto, 97% das sementes revestidas com FLC e 85 % das sementes revestidas com o FLC mais fungicida apresentaram a maior porcentagem de germinação, fato que pode ser esperado devido a escarificação ácida no momento da regeneração da celulose na superfície do tegumento das sementes com ácido sulfúrico (CUSTÓDIO *et al.*, 2011), divergindo significativamente da testemunha que apresentou 39 % de germinação e das sementes tratadas com fungicida que apresentaram 54 % de germinação (G).

Com relação ao teste de emergência em areia, realizado na casa de vegetação, observa-se na tabela 8, que não houve diferença significativa para o índice de velocidade de emergência (IVE) e emergência (E) na contagem das plântulas entre os tratamentos.

Tabela 8- Porcentagem de germinação e emergência das sementes de girassol, revestidas com filme de celulose regenerada e fungicida.

Tratamentos	Germinação (%)		Emergência (%)	
	Vigor	G	IVE	E
Testemunha	21 b	39 b	17 b	91 b
FLC	19 b	97 a	19 b	98 b
Fungicida	25 b	54 b	17 b	89 b
FLC com Fungicida	13 b	85 a	16 b	92 b

Médias seguidas da mesma letra na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Os resultados da tabela 9, demonstraram que o revestimento das sementes com filmes de FLC-DMAc, comprometeu o vigor das sementes, ocorrendo diferença significativa entre os tratamentos, interferindo consideravelmente na germinação, apenas 20% do total das sementes germinaram, e na de emergência, 45% das sementes emergentes. Porém, observou-se que o revestimento associado com o fungicida, provoca uma melhora na germinação de 62% e na emergência de 75%. No índice de velocidade de emergência, observou-se que houve diferença significativa entre as sementes tratadas com FLC-DMAc e FLC-DMAc com fungicida, sendo considerado como de menor potencial fisiológico.

Constatou-se que em todos os tratamentos houveram efeitos significativos a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Tabela 9 - Porcentagem de germinação e emergência das sementes de girassol, revestidas com FLC-DMAc e fungicida.

Tratamentos	Germinação (%)		Emergência (%)	
	Vigor	G	IVE	E
Testemunha	21 a	39 c	18 a	91 a
FLC-DMAc	00 b	20 b	06 c	45 b
Fungicida	25 a	54 ab	17 a	89 a
FLC-DMAc com Fungicida	01 b	62 a	12 b	75 a

Médias seguidas da mesma letra na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Os valores médios do índice de velocidade de emergência e da porcentagem de emergência são apresentados na tabela 10, para as sementes revestidas com FLC-DEG e com FLC-DEG com fungicida. Verifica-se que houve efeito dos tratamentos em relação a essas duas variáveis, o que indica que o revestimento comprometeu vigor, porém sem diferença significativa na emergência das sementes.

Observa-se ainda na tabela 10, que o revestimento da sementes com filmes de FLC-DEG e com FLC-DEG com fungicida, interferiram consideravelmente na germinação, sendo de 10% e 15%, respectivamente. Porém, constatou-se que o revestimento associado com o fungicida, provoca uma melhora na emergência de 92%.

Tabela 10 - Porcentagem de germinação e emergência das sementes de girassol, revestidas com FLC-DEG e fungicida.

Tratamentos	Germinação (%)		Emergência (%)	
	Vigor	G	IVE	E
Testemunha	21 a	39 a	17 a	90 b
FLC-DEG	04 b	10 b	11 b	87 b
Fungicida	25 a	54 a	17 a	89 b
FLC-DEG com Fungicida	03 b	15 b	11 b	92 b

Médias seguidas da mesma letra na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

No entanto, de todos os revestimentos estudados com a celulose regenerada, o que apresentou melhor desempenho na emergência, foram as sementes revestidas com FLC, FLC com fungicida e FLC-DEG com fungicida quando comparadas com a semente não tratada e com o tratamento somente com fungicida.

#### 5.4- Conclusão parcial

O revestimento das sementes com FLC foi suficiente para reduzir a incidência dos fungos, criando uma barreira à proliferação de microorganismos, permitindo a entrada de água através do tegumento das sementes, não influenciando no processo germinativo e na emergência das plântulas.

## CAPÍTULO 6– CONCLUSÃO GERAL

Os filmes de celulose regenerada são produzidos eficientemente a partir das duas fontes lignocelulósicas avaliadas neste trabalho, a celulose da bucha vegetal (LC) e do tegumento do caroço de manga (MI).

As diferenças observadas na morfologia, na estabilidade térmica, nos padrões de raios-X, nos ensaios de permeação a vapor de água e no grau de intumescimento, podem estar relacionadas a diferença de massa molar das amostras de celulose e possivelmente ao processamento dos filmes de celulose regenerada quanto ao teor dos componentes da solução inclusive devido a possível presença de hemiceluloses e lignina.

Os filmes de FLC demonstram boa adesão às sementes, quando observado na micrografia de MEV das sementes revestidas estudadas. O revestimento utilizado neste trabalho apresenta vantagens relevantes, uma vez que são produzidas a partir de fontes renováveis e alternativas, possuindo em sua estrutura uma porcentagem de íons de cobre II resultante do processo de dissolução e regeneração que pode, juntamente com a estrutura polimérica, controlar alguns agentes patogênicos, fornecer íons cobre às sementes como micronutriente, e também servem de suporte no processo de fixação de pesticidas agrícolas, como observado no uso da película de celulose regenerada com fungicida.

No teste de germinação observou-se uma melhora na germinação das sementes devido ao ácido sulfúrico utilizado no processo de regeneração do filme que promove a escarificação do tegumento das sementes. Outro ponto relevante é que o tratamento não interferiu significativamente na emergência das plântulas.

Portanto, a proposta em questão é promissora em termos de redução do uso de agroquímicos nas culturas, redução do risco de contaminação ambiental, fornecendo agricultura sustentável.

## CAPÍTULO 7– FUTUROS TRABALHOS PROPOSTOS

- 1) Estudo do tempo de prateleira e da velocidade biodegradável dos filmes de celulose regenerada no solo, através da análise do índice de cristalinidade dos filmes produzidos.
- 2) Estudos das sementes revestidas com o filme de celulose regenerada em condições de estresse hídrico, no intuito de retardar a germinação das sementes, para que essa ocorra em condições hídricas favoráveis
- 3) Otimização do processo de produção dos filmes de celulose regenerada produzidos com o CUEN, afim de controlar a quantidade de cobre na membrana durante o processo de produção.
- 4) Estudar o diagrama de fase ternário para as soluções visando a melhorar produção dos filmes.
- 5) Estudo das propriedades mecânicas e térmicas dos filmes afim de ampliar a aplicabilidade dos mesmos.
- 6) Produção, caracterização de filmes de TAC a partir da bucha vegetal (*Luffa Cylindrica*) e caroço de manga (*Mangifera Indica L.*), para aplicação no revestimento de sementes.

## REFERÊNCIAS

- ABDULKHANI, A.; HOJATI MARVAST, E.; ASHORI, A.; KARIMI, A. N. Effects of dissolution of some lignocellulosic materials with ionic liquids as green solvents on mechanical and physical properties of composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 57–63, jun. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.040>
- ACCINELLI, C.; ABBAS, H. K.; LITTLE, N. S.; KOTOWICZ, J. K.; MENCARELLI, M.; SHIER, W. T. A liquid bioplastic formulation for film coating of agronomic seeds. **Crop Protection**, v. 89, p. 123–128, nov. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2016.07.010>
- ALEXANDRATOS, N.; BRUINSMA, J. World agriculture towards 2030/2050: the 2012 revision. **FAO, Rome: ESA Working paper**, v. 12, n. 3, p. 154, out. 2012.
- 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. <https://doi.org/10.4322/polimeros.2013.038>
- ALMEIDA, É. V. R. DE. **Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose**. Tese (Doutor em Ciências – Físico-Química). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.
- ANTONIOELLI, Z. I.; SANTOS, L. C. DOS; LUPATINI, M.; LEAL, L. T.; SCHIRMER, G. K.; REDIN, M. Efeito do cobre na população de bactérias e fungos do solo, na associação micorrízica e no cultivo de mudas de eucalyptus grandis w. hill ex maiden, pinus elliottii engelm e peltophorum dubium (sprengel) Taubert. **Ciencia Florestal**, v. 20, n. 3, p. 419–428, 2010. <https://doi.org/10.5902/198050982057>
- ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Atkins'Physical Chemistry**. 8. ed. Nova York: Oxford Press. 2006.
- AVELAR, S. A. G.; SOUSA, F. V. DE; FISS, G.; BAUDET, L.; PESKE, S. T. The use of film coating on the performance of treated corn seed. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 34, n. 2, p. 186–192, jun. 2012. <https://doi.org/10.1590/S0101-31222012000200001>
- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI CG/EM). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035–2041, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000800023>
- BHATT, B.; KUMAR, V. Regenerated cellulose capsules for controlled drug delivery: Part I. Physiological characteristics of membrane formation and the influence of thermal annealing. **Cellulose**, v. 22, n. 5, p. 3237–3250, 4 out. 2015. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0695-y>
- BIGI, A. Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films. **Biomaterials**, v. 25, n. 25, p. 5675–5680, nov. 2004. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0695-y>
- BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. Investigação do processo de absorção de água de hidrogéis de polissacarídeo: efeito da carga iônica, presença de sais, concentrações de monômero e polissacarídeo. **Polímeros**, v. 22, n. 4, p. 311–317, 2012.

<https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000046>

BOUDECHICHE, N.; MOKADDEM, H.; SADAoui, Z.; TRARI, M. Biosorption of cationic dye from aqueous solutions onto lignocellulosic biomass (*Luffa cylindrica*): characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 167–180, 2016. <https://doi.org/10.1007/s40090-015-0066-4>

BRASIL. **Regras para análise de sementes/ Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Brasília: Mapa/ACS, 2009. Disponível em : <[http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/arquivos-publicacoes-insumos/2946\\_regras\\_analise\\_sementes.pdf](http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/arquivos-publicacoes-insumos/2946_regras_analise_sementes.pdf)>. Acesso em jan. de 2018

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 154–169, abr. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.033>

BRITO, C. W. DE Q.; RODRIGUES, F. H. A.; FERNANDES, M. V. DA S.; SILVA, L. R. D. DA; RICARDO, N. M. P. S.; FEITOSA, J. P. A.; MUNIZ, E. C. Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: efeito da constituição de diferentes caulins do nordeste brasileiro. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 40–45, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100008>

BURGOS, A. E.; OKIO, C. K. Y. A.; SINISTERRA, R. D. Preparação do composto de associação entre citrato de ródio(II) e  $\beta$ -ciclodextrina. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 762–765, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000400020>

CARRILLO, F.; COLOM, X.; SUÑOL, J. J.; SAURINA, J. Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 9, p. 2229–2234, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003>

CARVALHO, V. L. DE; CUNHA, R. L. DA; SILVA, N. R. N. Alternativas de controle de doenças do cafeeiro. **Coffee Science**, v. 7, n. 1, p. 42–49, 2012. Disponível em: <<http://www.sbicafe.ufv.br:80/handle/123456789/7886>>. Acesso em jan. de 2018.

CASTRO, C. DE; VANIA BEATRIZ RODRIGUES CASTIGLIONI; BAILA, A.; LEITE, R. M. V. B. DE C.; KARAM, D.; MELIO, H. C.; GUEDES, L. C. A.; FARIAS, J. R. B. **Cultura do girassol**. Londrina: EMBRAPA - CNPSo.: Circular Técnica 13, 1996. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/77468/1/CNPSo-CIR.-TEC.-13-96.pdf>>. Acesso em fev. de 2017.

CAUX, L. S. DE; AMORIM, S. C.; BARONY, B. A.; FROSSARD, V. A. Limitações da viscosidade da polpa branqueada de eucalipto como determinante para sua qualidade. **O Papel**, v. 71, n. 6, p. 43–55, 2010. Disponível em: <[http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1312220490\\_3229d2849959d06713a62fab85b0c0c6\\_1910664760.pdf](http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1312220490_3229d2849959d06713a62fab85b0c0c6_1910664760.pdf)>. Acesso em jan. de 2018.

CHAKRABORTY, T.; DAS, M. K. De Novo Approach to Utilize Mango (*Mangifera indica* L.) Seed Kernel Lipid in Pharmaceutical Lipid Nanoformulation. **Journal of Pharmaceutical Innovation**, v. 12, n. 3, p. 226–237, 11 set. 2017. <https://doi.org/10.1007/s12247-017-9284-y>

CHEN, H.-Z.; WANG, N.; LIU, L.-Y. Regenerated cellulose membrane prepared with ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as solvent using wheat straw. **Journal of**

**Chemical Technology & Biotechnology**, v. 87, n. 12, p. 1634–1640, dez. 2012.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.3802>

CONAB. **GIRASSOL Período : Junho de 2016**. Disponível em:  
[http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16\\_07\\_13\\_09\\_54\\_06\\_girassol\\_-\\_conjuntura\\_mensal\\_-\\_junho\\_de\\_2016.pdf](http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_07_13_09_54_06_girassol_-_conjuntura_mensal_-_junho_de_2016.pdf)>. Acesso em fev. de 2017

CRUZ, A. C. DA; SILVA MEIRELES, C. DA; 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.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300004>

CRUZ, S. F. DA. **Síntese e caracterização da metilcelulose produzida a partir do caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassas**. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.  
 Disponível em: <http://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17505>> Acesso em fev. de 2017

CUSTÓDIO, C. C.; AMBIEL, A. C.; RODRIGUES, D. Z.; AGOSTINI, E. A. T. DE; FACTUR, V. D.; PAVANELLI, L. E. Peliculização de sementes intactas e escarificadas de *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A. Rich.) Stapf. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 41, n. 3, p. 314–321, 6 jul. 2011. <https://doi.org/10.5216/pat.v41i3.9146>

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D'ALMEIDA, J. R. M. Acetilação da fibra de bucha (*Luffa cylindrica*). **Polímeros**, v. 15, n. 1, p. 59–62, mar. 2005.  
<https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000100013>

DAN, L. G. M.; GOULART, M. M. P.; DAN, H. D. A.; SILVA, A. G. DA; BARROSO, A. L. D. L.; BRACCINI, A. D. L. E.; MENEZES, J. F. S. Desempenho de sementes de girassol tratadas com inseticidas sob diferentes períodos de armazenamento. **Revista Trópica - Ciências Agrárias e Biológicas**, v. 6, n. 1, p. 30–37, 2012. Disponível em:  
<http://www.periodicoseletronicos.ufma.br/index.php/ccaatropica/article/view/127>> Acesso em mar. de 2017.

DIAS, N. A.; XAVIER, M. P. C.; MALAQUIAS, N. G.; SANTOS, E. P.; SILVA, M. L. C. P. DA. **Isolamento da celulose de bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) via diferentes tratamentos químicos para geração de material de reforço** Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais...** São Paulo: Editora Edgard Blücher, fev. 2015 Disponível em:  
<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/18441>>. Acesso em fev. de 2018.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin, New York, New York: DE GRUYTER, 1989.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Científica Symposium**, v. 6, n. 2, p. 36–41, 2008. Disponível em:  
<http://www.dex.ufla.br/~danielff/meusarquivospdf/art63.pdf>> Acesso em mar. de 2017

FINK, H. P.; WEIGEL, P.; PURZ, H. J.; GANSTER, J. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 26, n. 9, p. 1473–1524, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00025-9)

FLAUZINO NETO, W. P.; MARIANO, M.; SILVA, I. S. V. DA; SILVÉRIO, H. A.;

- PUTAUX, J.-L.; OTAGURO, H.; PASQUINI, D.; DUFRESNE, A. Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with high aspect ratio cellulose nanocrystals isolated from soy hulls. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, n. July, p. 143–152, nov. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.073>
- GADOTTI, CLA.; PUCHALA, B. Recobrimento de Sementes. **Informativo ABRATES**, v. 20, n. 3, p. 70–71, 2010.
- GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775–4800, jul. 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.088>
- GOMES, D. P.; BRINGEL, J. M. M.; MORAES, M. F. H.; GOMES, J. J. A.; LEITE, R. M. V. B. DE C. Qualidade fisiológica e sanitária de sementes de girassol produzidas na região de Timon, Maranhão. **Summa Phytopathologica**, v. 32, n. 3, p. 291–292, set. 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-54052006000300016>
- GOMES, D. P.; LEITE, R. M. V. B. D. C.; MORAES, M. F. H.; KRONKA, A. Z.; TORRES, S. B. Sanity Quality of Sunflower Seeds From Three Regions the State of Maranhão. **Caatinga**, v. 21, n. 1, p. 55–63, 2008. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/96096/1/Sanidade-de-sementes-de-girassol-provenientes-de-tres-municipios-do-estado-do-Maranhao.pdf>. Acesso em jul. de 2015.
- GRISI, P. U.; SANTOS, C. M. DOS; FERNANDES, J. J.; SÁ, A. DE. Qualidade das sementes de girassol tratadas com inseticidas e fungicidas. **Bioscience Journal**, v. 25, n. 4, p. 28–36, 2009. Disponível em: <http://www.seer.ufu.br/index.php/biosciencejournal/article/viewArticle/6948>. Acesso em nov. de 2015.
- GUTIÉRREZ, M. C.; ROSA, P. D. T. V. E.; PAOLI, M.-A. DE; FELISBERTI, M. I. Biocompósitos de acetato de celulose e fibras curtas de Curauá tratadas com CO<sub>2</sub> supercrítico. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 295–302, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000037>
- HEINZE, T.; KOSCHELLA, A. Solvents applied in the field of cellulose chemistry: a mini review. **Polímeros**, v. 15, n. 2, p. 84–90, jun. 2005. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000200005>
- HENNING, A. A. **Patologia de sementes**. Londrina: EMBRAPA-CNPSo, 1994. 43p.
- HENRIQUE, M. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; MARTINS, D. F.; GURGEL, L. V. A.; BARUD, 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, dez. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.048>
- IBGE. **Produção agrícola municipal - Culturas temporárias e permanentes**. Disponível em: [ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao\\_Agricola/Producao\\_Agricola\\_Municipal\\_\[anual\]/2013/pam2013.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_Agricola_Municipal_[anual]/2013/pam2013.pdf). Acesso em: 31 maio. 2017.
- KARAM, D.; MAGALHÃES, P. C.; PADILHA, L. Efeito da Adição de Polímeros na Viabilidade, no Vigor e na Longevidade de Sementes de Milho. **Embrapa Milho e Sorgo**,

**Circular Técnica 94**, p. 6, 2007. Disponível em: <

[https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPMS/20486/1/Circ\\_94.pdf](https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPMS/20486/1/Circ_94.pdf)>. Acesso em jan. de 2018.

KARMAKER, A. C.; YOUNGQUIST, J. A. Injection molding of polypropylene reinforced with short jute fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, n. 8, p. 1147–1151, 21 nov. 1996. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961121\)62:8<1147::AID-APP2>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961121)62:8<1147::AID-APP2>3.0.CO;2-I)

KEIJSERS, E. R. P.; YILMAZ, G.; DAM, J. E. G. VAN. The cellulose resource matrix. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 9–21, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.110>

KIM, H. J.; TRIPLETT, B. A. Cotton fiber growth in planta and in vitro. Models for plant cell elongation and cell wall biogenesis. **Plant physiology**, v. 127, n. 4, p. 1361–1366, 2001. <https://doi.org/10.1104/pp.010724>

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. Micronutrientes na fisiologia de plantas- Funções, Absorção e Mobilidade. **Informações agronômicas**, v. 118, n. 2, p. 1–24, 2007. Disponível em: <[www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/.../\\$FILE/Encarte-118.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/.../$FILE/Encarte-118.pdf)>, Acesso em set. de 2018.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.-P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 30 maio 2005. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>

KONTTURI, E.; TAMMELIN, T.; ÖSTERBERG, M. Cellulose—model films and the fundamental approach. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1287–1304, 2006. <https://doi.org/10.1039/B601872F>

KRIETER, D. H.; CANAUD, B. High permeability of dialysis membranes: What is the limit of albumin loss? **Nephrology Dialysis Transplantation**, v. 18, n. 4, p. 651–654, 2003. <https://doi.org/10.1093/ndt/gfg054>

LABAFZADEH, S. R. **Cellulose-based materials**. Academic Dissertation - Faculty of Science, University of Helsinki, Helsinki, 2015. Disponível em: <<https://helda.helsinki.fi/handle/10138/153410>>. Acesso em dez. de 2017.

LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ DE, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 41, n. 98, p. 185–194, 2013. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/87065/1/Wash-avaliacao-de-metodos-de-obtencao-de-celulose-com-diferentes-graus-de-cristalinidade.pdf>>. Acesso em jan. de 2017.

LUCHESI, A. V.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; LUCHESI, E. B.; BRACCINI, M. D. C. L. Emergência e absorção de cobre por plantas de milho (*Zea mays*) em resposta ao tratamento de sementes com cobre. **Ciência Rural**, v. 34, n. 6, p. 1949–1952, dez. 2004. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782004000600044>

LUDWIG, M. P.; FILHO, O. A. L.; BAUDET, L.; DUTRA, L. M. C.; AVELAR, S. A. G.; CRIZEL, R. L. Qualidade de sementes de soja armazenadas após recobrimento com aminoácido, polímero, fungicida e inseticida. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 33, n. 3, p. 395–406, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0101-31222011000300002>

LUDWIG, M. P.; LUCCA FILHO, O. A.; BAUDET, L.; DUTRA, L. M. C.; AVELAR, S. A. G.; CRIZEL, R. L.; OLIVEIRA, S. DE. Eficiência do recobrimento de sementes de soja em equipamento com sistema de aspersão. **Ciência Rural**, v. 41, n. 4, p. 557–563, abr. 2011. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782011005000023>

MACEIÓ, R. *et al.* Desempenho de sementes peliculizadas de feijão-caupi durante o armazenamento. **Revista Científica a Barriguda**, v. 6, n. 1, p. 84–96, 2016.

MACHADO, J. C. .; WAQUIL, J. M. .; SANTOS, J. P. .; REICHENBACH, J. W. Tratamento de sementes no controle de fitopatógenos e pragas. Embrapa Milho e Sorgo-Artigo – ALICE. **Informe Agropecuário**, v. 27, n. 232, p. 76–87, 2006.

MALUCELLI, L. C.; LACERDA, L. G.; DZIEDZIC, M.; SILVA CARVALHO FILHO, M. A. DA. Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agro-industrial residues: a review of recent research. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 16, n. 1, p. 131–145, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9423-4>

MÁRCIA, B. A.; LÁZZARI, F. A. MONITORAMENT OF FUNGI IN CORN, GRITS AND CORN MEAL. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 4, p. 1–9, out. 1998. <https://doi.org/10.1590/S0101-20611998000400001>

MEDRONHO, B.; ROMANO, A.; MIGUEL, M. G.; STIGSSON, L.; LINDMAN, B. Rationalizing cellulose (in)solubility: Reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. **Cellulose**, v. 19, n. 3, p. 581–587, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9644-6>

MENEZES, N. L. DE; MARCHEZAN, E. QUALIDADE DE SEMENTES DE GIRASSOL. **Ciência Rural**, v. 21, n. 3, p. 337–351, dez. 1991. <https://doi.org/10.1590/S0103-84781991000300003>

MENTEN, J. O.; MORAES, M. H. D. Tratamento De Sementes: Histórico, Tipos, Características E Benefícios. **Informativo ABRATES**, v. 20, n. 3, p. 52–53, 2010.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, maio 2006. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>

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**, v. 29, n. 3, p. 461–470, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622005000300014>

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9145-9>

MORELLI, F. C. **Nanocompósito de PP/PP-g-AM/argila organofílica: Processamento, propriedades mecânicas, termomecânicas e de permeação a gás.** [s.l.] Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos

2009. Disponível em : <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6451?show=full>>. Acesso em mai. de 2017.

NELSON, M. L.; O'CONNOR, R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 8, n. 3, p. 1325–1341, maio 1964. <https://doi.org/10.1002/app.1964.070080323>

OBERLERCHNER, J.; ROSENAU, T.; POTTHAST, A. Overview of Methods for the Direct Molar Mass Determination of Cellulose. **Molecules**, v. 20, n. 6, p. 10313–10341, 4 jun. 2015. <https://doi.org/10.3390/molecules200610313>

OBOH, O., E.; ALUYOR, I. O. Luffa cylindrica - an emerging cash crop. **African Journal of Agricultural Research**, v. 4, n.8 August, p. 684–688, 2009. Disponível em : <<http://www.academicjournals.org/journal/AJAR/article-full-text-pdf/7F7A6C137750>>. Acesso out. de 2016.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE BIOMASSA. **Quim. Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549–1558, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000700023>

OLIVEIRA, A. F. DE; SOLDI, V.; COELHO, C. M. M.; MIQUELOTO, A.; COIMBRA, J. L. M. Preparação, caracterização e propriedades de filmes poliméricos com potencial aplicação no recobrimento de sementes. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1845–1849, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700030>

OLIVEIRA, M. PÍCANÇO. **Avaliação complementar das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos poliméricos reforçados por fibras de bucha**. Dissertação (Mestrado), Instituto Militar de Engenharia -Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <[http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/Michel\\_Picanco\\_Oliveira.pdf](http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/Michel_Picanco_Oliveira.pdf)>. Acesso em mai. de 2017

PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, n. 1, p. 10, 2010. Disponível em: <<http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/10>>. Acesso em ago. de 2015.

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, p. 1201–1208, dez. 2005. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542005000600014>

PEREIRA, C. E.; OLIVEIRA, J. A.; GUIMARÃES, R. M.; VIEIRA, A. R.; EVANGELISTA, J. R. E.; OLIVEIRA, G. E. Tratamento fungicida e peliculização de sementes de soja submetidas ao armazenamento. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 1, p. 158–164, fev. 2011. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542011000100020>

PEREIRA RAMOS, L. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 863–871, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000600015>

PEZZINI, V.; VALDUGA, E.; CANSIANI, R. L. Incidência de fungos e micotoxinas em grãos de milho armazenados sob diferentes condições. v. 64, n. 1, p. 91–96, 2005. Disponível em:

<<http://revistas.bvs-vet.org.br/rialutz/article/view/23897/24743>>. Acesso em mar. de 2017

PICANÇO, M.; FALEIRO, F. G.; FILHO, Â. P.; MATIOLI, A. L. Perdas na produtividade do tomateiro em sistemas alternativos de controle fitossanitário. **Horticultura Brasileira**, v. 15, n. 2, p. 88–91, 1997.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A. DE; MORAIS, S. A. L. DE. **Isolamento e análise estrutural de ligninas** *Química nova*, 1993. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol16No5\\_435\\_v16\\_n5\\_\(9\).pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol16No5_435_v16_n5_(9).pdf)>. Acesso em out. de 2017.

QIU, J.; WANG, R.; YAN, J.; HU, J. Seed film coating with uniconazole improves rape seedling growth in relation to physiological changes under waterlogging stress. **Plant Growth Regulation**, v. 47, n. 1, p. 75–81, 2005. <https://doi.org/10.1007/s10725-005-2451-z>

REDDY, S. S.; BHADURI, S. K.; SEN, S. K. Infrared spectra of alkali treated jute stick. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 41, n. 12, p. 329–336, 1990. <https://doi.org/10.1002/app.1990.070410125>

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. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140070>

RIBEIRO, E. A. M.; SOUZA, F. R. B. DE; AMARAL, F. A. DO; RODRIGUES FILHO, G.; SOUSA, R. M. F. DE; VIEIRA, J. G.; COSTA, T. F. DE R.; THOMPSON JUNIOR, J. P.; ASSUNÇÃO, R. M. N. DE; CANOBRE, S. C. Utilização de hemiceluloses catiônicas, obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial. **Química Nova**, v. 40, n. 1, p. 17–24, 19 ago. 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160147>

ROBANI, H. Film-coating of Horticultural Seed. **HortTechnology**, v. 4, n. 2, p. 104–105, 1994. Disponível em: <<http://horttech.ashspublications.org/content/4/2/104.2.full.pdf>>. Acesso em nov. de 2015.

RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N. DE. Application of the cuprammonium process (process for the production of regenerated cellulose membranes for hemodialysis) to sugar-cane bagasse. **Journal of Membrane Science**, v. 82, n. 1–2, p. 43–49, jul. 1993. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85091-A](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85091-A)

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83–92, maio 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>

SALIBA, E. DE 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, out. 2001. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782001000500031>

SANJAY, M. R.; ARPITHA, G. R.; YOGESHA, B. Study on Mechanical Properties of Natural - Glass Fibre Reinforced Polymer Hybrid Composites: A Review. **Materials Today**:

**Proceedings**, v. 2, n. 4–5, p. 2959–2967, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.264>

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. DE; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M. POTENCIAL DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR PARA PRODUÇÃO DE ETANOL. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>

SANTOS, F. C.; OLIVEIRA, J. A.; PINHO, ÉDILA VILELA DE RESENDE GUIMARÃES, R. M. VON; VIEIRA, A. R. Tratamento Químico, Revestimento e Armazenamento de Sementes de *Brachiaria brizantha* cv. Marandu. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 32, n. 3, p. 69–78, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0101-31222010000300008>

SANTOS, H. C.; VIANA, J. S.; GONÇALVES, E. P.; BRUNO, R. DE L. A.; FRAGA, V. DA S. Physiological Quality of Sorghum Seeds in Response To Copper. **Caatinga (Mossoró, Brasil)**, v. 21, p. 64–70, 2008.

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

SEGER, B.; BURCHARD, W. Structure of cellulose in cuoxam. **Macromolecular Symposia**, v. 83, n. 1, p. 291–310, maio 1994. <https://doi.org/10.1002/masy.19940830124>

SILVA, D. D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel (Brazil)**, v. 70, n. 7, p. 34–52, 2009. Disponível em: <[http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1311883542\\_1b4f1881c01129ce934b0cb4b4ebb9ab\\_343315426.pdf](http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1311883542_1b4f1881c01129ce934b0cb4b4ebb9ab_343315426.pdf)>. Acesso em mar. de 2016.

SILVA, J. B. C.; SANTOS, P. E. C.; NASCIMENTO, W. M. Desempenho de sementes peletizadas de alface em função do material cimentante e da temperatura de secagem dos péletes. **Horticultura Brasileira**, v. 20, n. 1, p. 67–70, mar. 2002. <https://doi.org/10.1590/S0102-05362002000100013>

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química De polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300010>

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728–765, 2010. <https://doi.org/10.3390/polym2040728>

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose, and cellulose nanocrystals. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 727–740, 2010. Disponível em: <[http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_05\\_2\\_0727\\_\\_Siqueira\\_BD\\_Luffa\\_lignocel\\_MFC\\_nanocryst/554](http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_05_2_0727__Siqueira_BD_Luffa_lignocel_MFC_nanocryst/554)>. Acesso em mar. de 2017.

SOARES, P. A.; ROSSELL, C. E. V. Conversão da Celulose pela tecnologia Organosolv. **Vol. 3 Nova Séries**, v. 3, p. 29, 2004. Disponível em: <[http://www.novacana.com/pdf/estudos/hidrolise\\_organoslov\\_NAIPPE.pdf](http://www.novacana.com/pdf/estudos/hidrolise_organoslov_NAIPPE.pdf)>. Acesso em fev. de 2016.

SOLOMON, O. F.; CIUTA, I. Z. Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 6, p. 683-686, 1962. <https://doi.org/10.1002/app.1962.070062414>

SOUZA, D. T. DE; CARVALHO, L. A.; VALADARES, L. F. **Celulose: Pontos de vista**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2015.

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**. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra). Instituto de Química. Universidade Federal de Uberlândia. 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. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140299>

SWATLOSKI, R. P.; SPEAR, S. K.; HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D. Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 18, p. 4974–4975, 2002. <https://doi.org/10.1021/ja025790m>

TAKASHI, A. **Tecnologia na produção de sementes de forrageiras**. Disponível em: <<http://boiapasto.com.br/noticias/tecnologia-na-producao-de-sementes-de-forrageiras/171/1#.WmsI6LynHbh>>. Acesso em mai. de 2017

TANG, S.; BAKER, G. A.; RAVULA, S.; JONES, J. E.; ZHAO, H. PEG-functionalized ionic liquids for cellulose dissolution and saccharification. *Green Chemistry*, v. 14, n. 10, p. 2922, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2gc35631g>

TANOBE, V. O. A.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; MUNARO, M.; AMICO, S. C. A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*). *Polymer Testing*, v. 24, n. 4, p. 474–482, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.12.004>

TAYLOR, A. G.; ECKENRODE, C.J.; STRAUB, R.W. Seed Coating Technologies and Treatments for Onion : Challenges and Progress. *HortScience*, v. 36, n. 2, p. 199–205, 2001. Disponível em: <<http://hortsci.ashspublications.org/content/36/2/199.full.pdf+html>>. Acesso em mar. de 2016.

TAYLOR, A. G.; KWIATKOWSKI, J.; BIDDLE, A. J. Polymer film coating decrease water uptake and water vapour movement into seeds and reduce imbibitional chilling injury. In: International symposium Seed treatment challenges and opportunities, 2001. **Proceedings...** [S.l.: s.n.], 2001. p. 215-220.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - SCAN - Standard test viscosity of pulp (capillary viscometer method). Atlanta, 1999. **NORMA TAPPI T 230 om-04**.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T222 om-98**: acid-insoluble lignin in wood and pulp. Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T235 cm-00:** alkali solubility of pulp at 25 °C. Atlanta, 2000.

TEIXEIRA, E. D. M.; OLIVEIRA, C. R. DE; MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 264–268, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000046>

TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. D. M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A. DE; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 280–285, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000048>

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. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000034>

VIDA, J. B.; ZAMBOLIM, L.; TESSMANN, D. J.; BRANDÃO FILHO, J. U. T.; VERZIGNASSI, J. R.; CAIXETA, M. P. Manejo de doenças de plantas em cultivo protegido. **Fitopatologia Brasileira**, v. 29, n. 4, p. 355–372, ago. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/fb/v29n4/a01v29n4>>. Acesso em jan. de 2017.

VIEIRA, J. G. **Produção da metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar usando dois agentes metilantes: sulfato de dimetila e iodometano, para aplicação como aditivo na formulação de argamassas**. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra). Instituto de Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17513/.../ProducaoMetilcelulosePartir.pdf>>. Acesso em jun. de 2015.

VIEIRA, P. A. F.; QUEIROZ, J. H.; VIEIRA, B. C.; MENDES, F. Q.; BARBOSA, A. A.; MULLER, E. S.; SANT'ANA, R. C. O.; MORAES, G. H. K. Caracterização Química Do Resíduo Do Processamento Agroindustrial Da Manga (*Mangifera Indica* L.) Var. Ubá. **Alimentos e Nutrição**, v. 20, p. 617–623, 2009. Disponível em: <<http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewFile/1240/867>>. Acesso em set. de 2017.

VIERA, R. G. P.; FILHO, G. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N. DE; S. MEIRELES, C. DA; VIEIRA, J. G.; OLIVEIRA, G. S. DE. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 2, p. 182–189, jan. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.05.007>

WANG, Q.; SHEN, F.; YANG, G.; ZHANG, Y.; DENG, S.; HU, Y.; ZHANG, J.; SONG, C.; ZENG, Y. Pretreating luffa sponge (*Luffa cylindrica* L.) with concentrated phosphoric acid and subsequent enzymatic saccharification. **BioResources**, v. 11, n. 1, p. 899–912, 2016. Disponível em: <[http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_11\\_1\\_899\\_Wang\\_Pretreating\\_Luffa\\_Sponge\\_Saccharification](http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_11_1_899_Wang_Pretreating_Luffa_Sponge_Saccharification)>. Acesso em jul. de 2017.

YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, p. 651–671, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8)

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, ago. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001623610600490X>>. Acesso em set. de 2017.

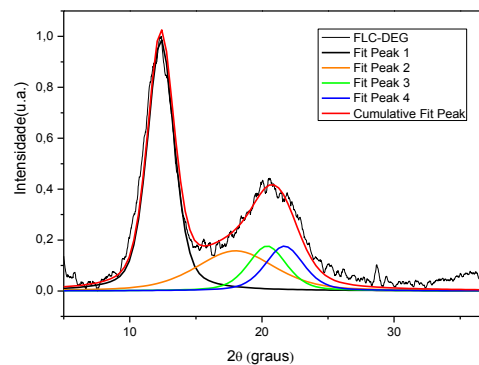
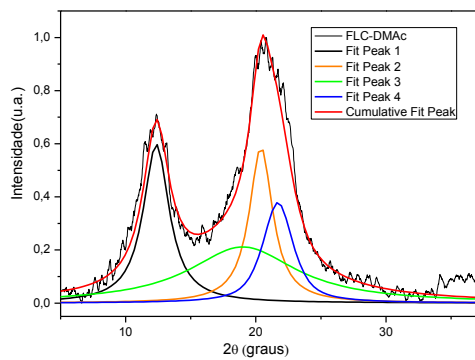
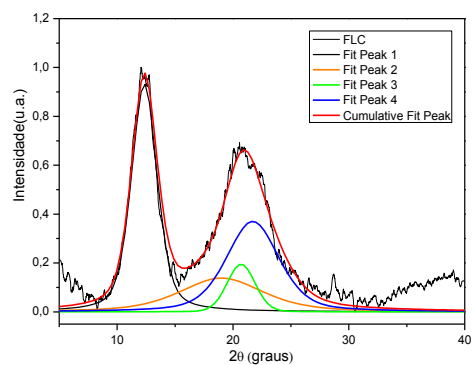
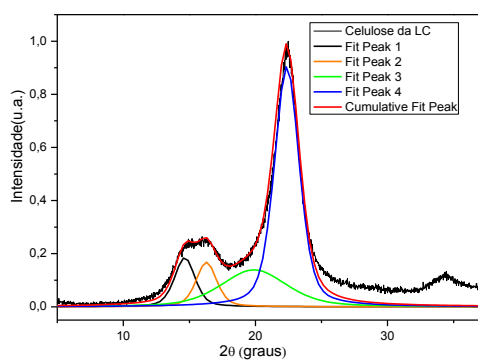
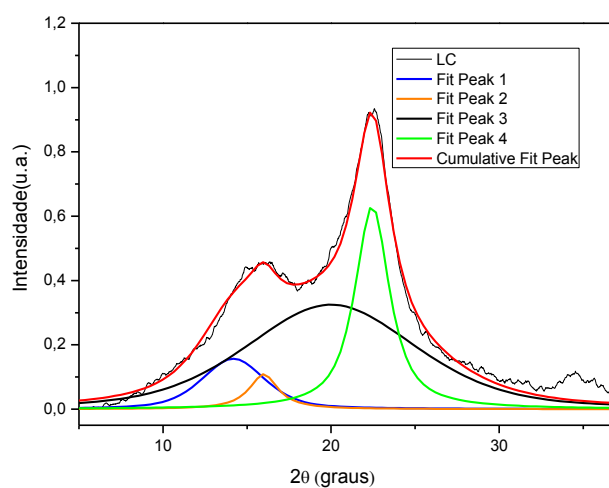
ZHANG, H.; WU, J.; ZHANG, J.; HE, J. 1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose. **Macromolecules**, v. 38, n. 20, p. 8272–8277, 2005. <https://doi.org/10.1021/ma0505676>

ZHANG, L. N.; RUAN, D.; ZHOU, J. P. Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in NaOH/Urea aqueous solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 25, p. 5923–5928, 2001. <https://doi.org/10.1021/ie0010417>

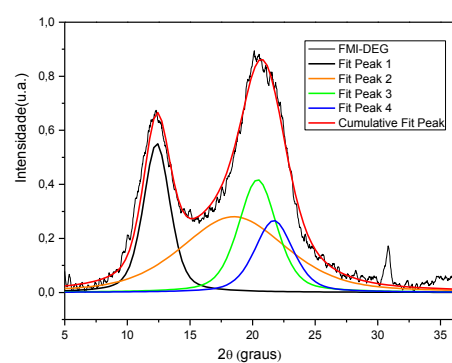
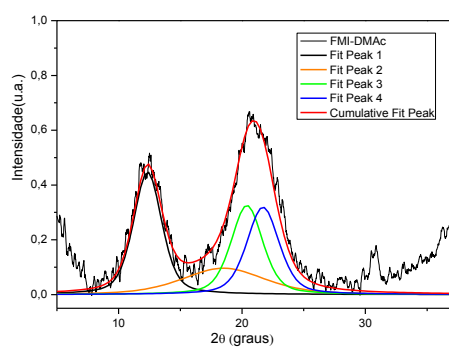
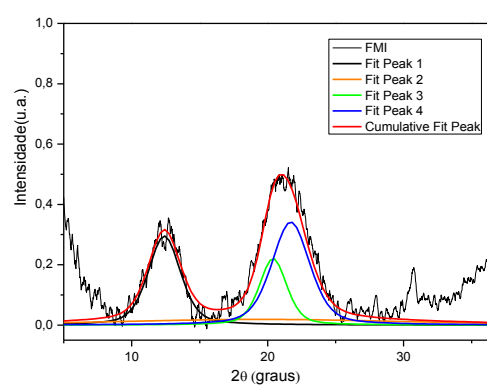
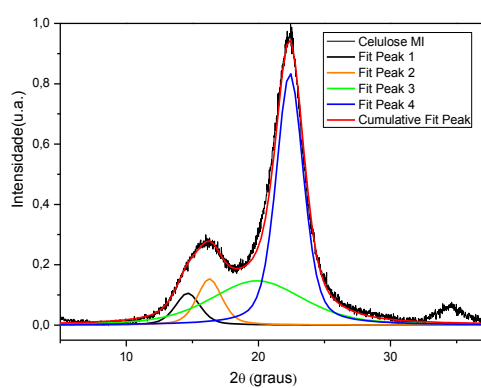
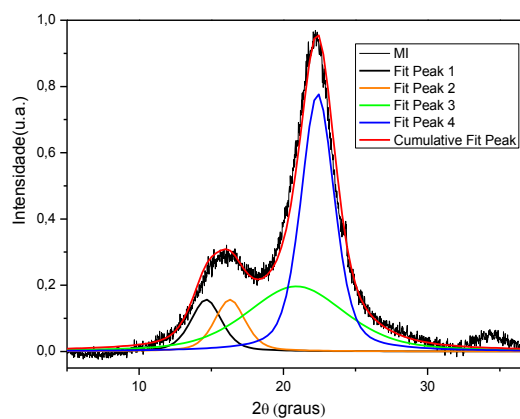
ZHANG, L.; YANG, G.; FANG, W. Regenerated cellulose membrane from cuoxam/zinc oxene blend. **Journal of Membrane Science**, v. 56, n. 2, p. 207–215, fev. 1991. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80809-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80809-1)

## APÊNDICE

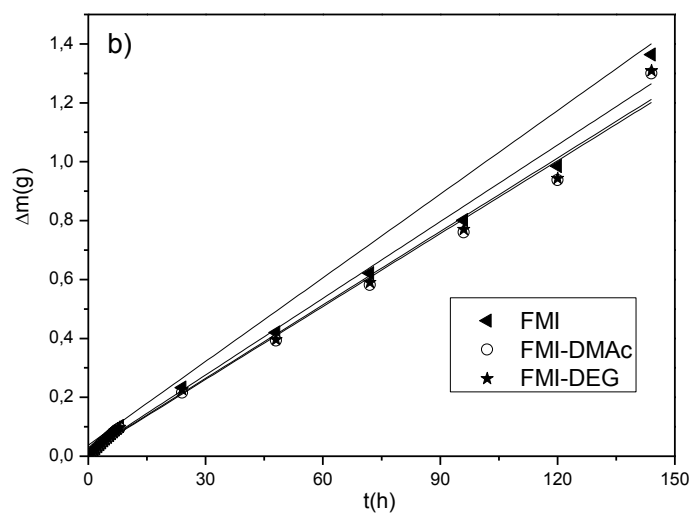
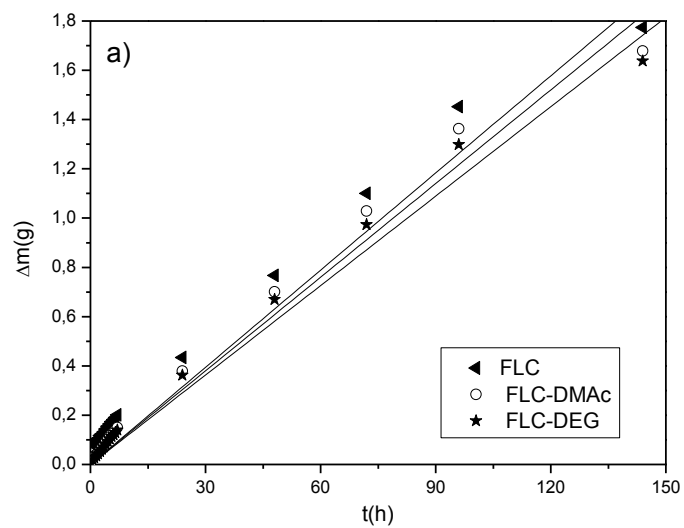
Procedimento matemático de deconvolução de picos do DRX da LC, celulose da LC e dos filmes produzidos, utilizados programa Origin 8.0.



Procedimento matemático de deconvolução de picos do DRX da MI, celulose do MI e dos filmes produzidos, utilizados programa Origin 8.0.



A seguir são apresentadas as curvas de Fluxo para os filmes de celulose regenerada da LC(a) e para filmes de celulose regenerada da MI (b).



# Determinação de cobre (C) Espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS)

Cu

sexta-feira, 18 de novembro d

## Cu (324.8nm)

File Comment:

Comment:

FlameCont

### Instrument Information

Device Name: AA

Type	Model Name	ROM Version	S/N
AA	AA-7000	1.03	A30945100376
ASC	ASC-7000	1.02	A30965100455
GFA			

### Optics Parameters

Element: Cu  
 Socket #: 2  
 Lamp Current Low(Peak) (mA): 8  
 Wavelength(nm): 324.8  
 Slit Width(nm): 0.7  
 Lamp Mode: BGC-D2

### Atomizer/Gas Flow Rate Setup

Fuel Gas Flow Rate(L/min): 1.8  
 Support Gas Flow Rate (L/min): 15.0  
 Flame Type: Air-C2H2  
 Burner Height (mm): 7.0  
 Burner Lateral Pos.(pulse): 0  
 Burner Angle(degree): 0

### Measurement Parameters

Order: 1st  
 Zero Intercept: Pass  
 Conc. Unit: mg/L  
 Repetition Sequence: SM-M-M-...  
 Pre-Spray Time (sec): 12  
 Integration Time (sec): 5  
 Response Time: 1

	Num Reps.	Max Reps.	RSD Limit	SD Limit
Blank	2	3	2.00	0.0000
Standard	2	3	2.00	0.0000
Sample	2	3	2.00	0.0000
Reslope	2	3	2.00	0.0000

### QA/QC Parameters

IDL 0.0000  
 CRDL 0.0000  
 TV Method Calibration Curve  
 Order 1st  
 Zero Intercept: Pass  
 Conc. Unit: mg/L

	Auto	Frequency	Pos.
Blank Condition	OFF	20	1
Reslope Condition	OFF	20	1

Cu

sexta-feira, 18 de novembro d

<u>Action</u>	<u>Sample ID</u>	<u>True Value</u>	<u>Pos.</u>
STD	0,05	0.0500	R1
STD	0,08	0.0800	R2
STD	0,1	0.1000	R3
STD	0,4	0.4000	R4
STD	0,8	0.8000	R5
STD	1,0	1.0000	R6
STD	1,5	1.5000	R7
STD	2,0	2.0000	R8

Auto Dilution &amp; Remeasurement No

<u>QC Type</u>	<u>Judge Calc.</u>	<u>Criteria</u>	<u>Retry</u>	<u>Out of Ctrl Action</u>
----------------	--------------------	-----------------	--------------	---------------------------

	<u>Pos.</u>
ICV/CCV Prep. Param.	1
ICB/CCB Prep. Param.	1

Sample Group	1
Weight Factor	1.000000
Vol.Factor	1.00
Dil.Factor	1.00
Corr.Factor	1.000000
Actual Conc. Unit	mg/L

	<u>SA Conc.</u>
UNK Prep. Param.	
Spike Prep. Param.	0.0000

<u>Action</u>	<u>Sample ID</u>	<u>Pos.</u>
UNK	MC	1
UNK	MCPG	2
UNK	MCDG	3
UNK	MCDMAC	4
UNK	MB	5
UNK	MBPG	6
UNK	MBDG	7
UNK	MBDMAC	8

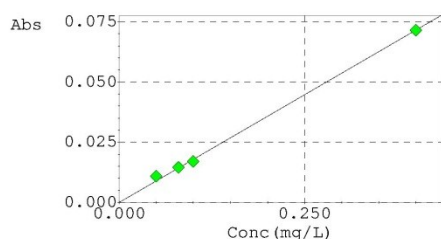
<u>QC Type</u>	<u>Judge Calc.</u>	<u>Criteria</u>	<u>Retry</u>	<u>Out of Ctrl Action</u>
SPK	%R	85.0% to115.0%	OFF	Mark and Continue
PDS	%R	85.0% to115.0%	OFF	Mark and Continue
DUP	%R	20.0%	OFF	Mark and Continue

	<u>True Value</u>	<u>Pos.</u>
LCS Prep. Param.	0.0000	1
PB Prep. Param.		1

Cu

sexta-feira, 18 de novembro d

## Calibration Curve (C# : 01)



Conc (mg/L)	Abs
0.0500	0.0109
0.0800	0.0146
0.1000	0.0170
0.4000	0.0715

$$\text{Abs} = 0.17894 \text{Conc} + 0.00000$$

$$r = 0.9992$$

## 0,05 : STD

X	True Value	Conc.	Abs.	BG	Date
X	0.0500	0.0564	0.0101	0.0007	18/11/2016

Time 11:11:25(-0300) User Name System Administrator Device Name AA

X	True Value	Conc.	Abs.	BG	Date
X	0.0500	0.0609	0.0109	0.0005	18/11/2016

Time 11:12:06(-0300) User Name System Administrator Device Name AA

X	True Value	Conc.	Abs.	BG	Date
X	0.0500	0.0609	0.0109	0.0008	18/11/2016

Time 11:12:12(-0300) User Name System Administrator Device Name AA

## 0,05 : STD Average

True Value	Conc.	Abs.	BG	Pos.
0.0500	0.0609	0.0109	0.0006	R1
%RSD	SD	C#		
0.00	0.0000	01		

## 0,08 : STD

X	True Value	Conc.	Abs.	BG	Date
X	0.0800	0.0827	0.0148	0.0017	18/11/2016

Time 11:12:21(-0300) User Name System Administrator Device Name AA

sexta-feira, 18 de novembro d

Cu	
0.000	0.000
5.000	0.000
True Value	Conc.
0.0800	0.0810
Abs.	BG
0.0145	0.0021
Date	18/11/2016
Time	User Name
11:13:04(-0300)	System Administrator
Device Name	AA

**0,08 : STD Average**

True Value	Conc.	Abs.	BG	Pos.
0.0800	0.0816	0.0146	0.0019	R2
%RSD	SD	%R	C#	
1.45	0.0002	80.0	01	

**0,1 : STD**

0.000	0.000
5.000	0.000
True Value	Conc.
0.1000	0.0956
Abs.	BG
0.0171	0.0037
Date	18/11/2016
Time	User Name
11:13:13(-0300)	System Administrator
Device Name	AA

0.000	0.000
5.000	0.000
True Value	Conc.
0.1000	0.0939
Abs.	BG
0.0168	0.0039
Date	18/11/2016
Time	User Name
11:13:56(-0300)	System Administrator
Device Name	AA

**0,1 : STD Average**

True Value	Conc.	Abs.	BG	Pos.
0.1000	0.0950	0.0170	0.0038	R3
%RSD	SD	%R	C#	
1.25	0.0002	100.0	01	

**0,4 : STD**

0.000	0.000
5.000	0.000
True Value	Conc.
0.4000	0.3990
Abs.	BG
0.0714	0.0056
Date	18/11/2016
Time	User Name
11:14:05(-0300)	System Administrator
Device Name	AA

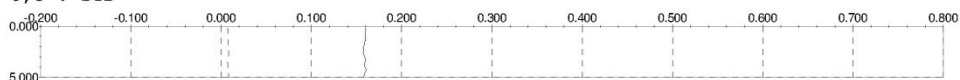
0.000	0.000
5.000	0.000
True Value	Conc.
0.4000	0.4001
Abs.	BG
0.0716	0.0059
Date	18/11/2016
Time	User Name
11:14:47(-0300)	System Administrator
Device Name	AA

**0,4 : STD Average**

True Value	Conc.	Abs.	BG	Pos.
0.4000	0.3996	0.0715	0.0058	R4
%RSD	SD	%R	C#	
0.20	0.0001	100.0	01	

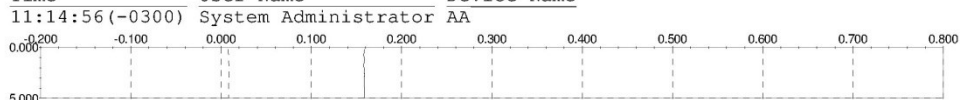
Cu

sexta-feira, 18 de novembro d

**0,8 : STD**

X	True Value	Conc.	Abs.	BG	Date
X	0.8000	0.8891	0.1591	0.0078	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
11:14:56(-0300)	System Administrator	AA



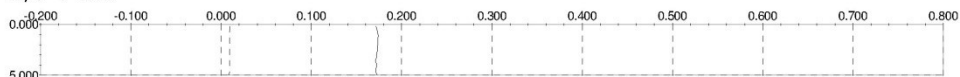
X	True Value	Conc.	Abs.	BG	Date
X	0.8000	0.8869	0.1587	0.0084	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
11:15:39(-0300)	System Administrator	AA

**0,8 : STD Average**

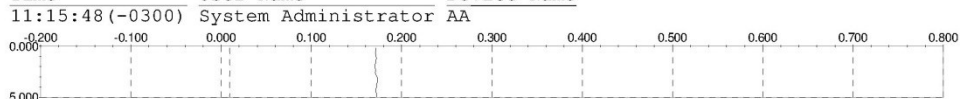
X	True Value	Pos.
X	0.8000	R5

C# 01

**1,0 : STD**

X	True Value	Conc.	Abs.	BG	Date
X	1.0000	0.9651	0.1727	0.0094	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
11:15:48(-0300)	System Administrator	AA



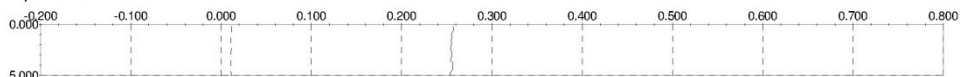
X	True Value	Conc.	Abs.	BG	Date
X	1.0000	0.9601	0.1718	0.0095	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
11:16:30(-0300)	System Administrator	AA

**1,0 : STD Average**

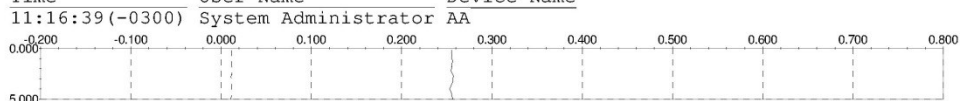
X	True Value	Pos.
X	1.0000	R6

C# 01

**1,5 : STD**

X	True Value	Conc.	Abs.	BG	Date
X	1.5000	1.4284	0.2556	0.0111	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
11:16:39(-0300)	System Administrator	AA



X	True Value	Conc.	Abs.	BG	Date
X	1.5000	1.4289	0.2557	0.0115	18/11/2016

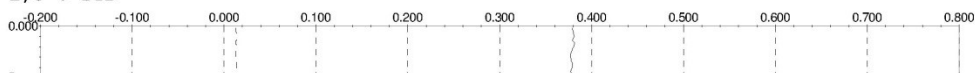
Time	User Name	Device Name
11:17:22(-0300)	System Administrator	AA

Cu

sexta-feira, 18 de novembro d

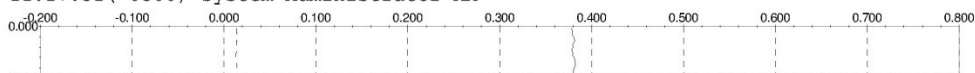
**1,5 : STD Average**

X True Value \_\_\_\_\_ Pos. \_\_\_\_\_  
 X 1.5000 R7 \_\_\_\_\_  
 C# \_\_\_\_\_  
 01 \_\_\_\_\_

**2,0 : STD**

X True Value Conc. Abs. BG Date  
 X 2.0000 2.1185 0.3791 0.0133 18/11/2016

Time User Name Device Name  
 11:17:31(-0300) System Administrator AA

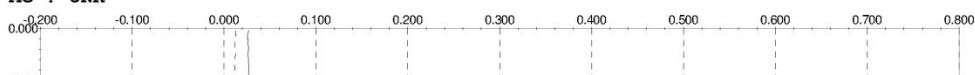


X True Value Conc. Abs. BG Date  
 X 2.0000 2.1253 0.3803 0.0136 18/11/2016

Time User Name Device Name  
 11:18:14(-0300) System Administrator AA

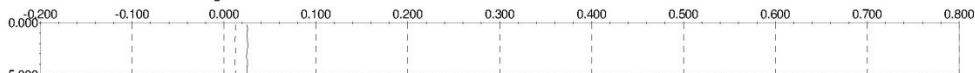
**2,0 : STD Average**

X True Value \_\_\_\_\_ Pos. \_\_\_\_\_  
 X 2.0000 R8 \_\_\_\_\_  
 C# \_\_\_\_\_  
 01 \_\_\_\_\_

**MC : UNK**

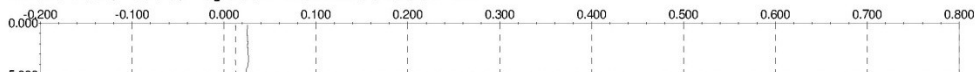
X Conc. Abs. BG ActualConc. Date  
 X 0.1475 0.0264 0.0123 0.1475 18/11/2016

Time User Name Device Name  
 11:18:23(-0300) System Administrator AA



Conc. Abs. BG ActualConc. Date  
 0.1414 0.0253 0.0123 0.1414 18/11/2016

Time User Name Device Name  
 11:19:05(-0300) System Administrator AA



Conc. Abs. BG ActualConc. Date  
 0.1431 0.0256 0.0126 0.1431 18/11/2016

Time User Name Device Name  
 11:19:11(-0300) System Administrator AA

**MC : UNK Average**

Conc.	Abs.	BG	Pos.	WF	VF	DF	CF
0.1419	0.0254	0.0124	1	1.000000	1.00	1.00	1.000000
ActualConc.	Actual Conc. Unit	%RSD	SD	C#	SG#		
0.1419	mg/L	0.83	0.0002	01	1		

Cu

sexta-feira, 18 de novembro d

**MCPG : UNK**

0.000 0.200 0.400 0.600 0.800  
 0.000 0.100 0.200 0.300 0.400 0.500 0.600 0.700 0.800  
 5.000  
 X Conc. Abs. BG ActualConc. Date  
 X -0.0235 -0.0042 0.0129 -0.0235 18/11/2016

Time User Name Device Name  
 11:19:20(-0300) System Administrator AA  
 0.000 0.200 0.400 0.600 0.800  
 0.000 0.100 0.200 0.300 0.400 0.500 0.600 0.700 0.800  
 5.000  
 X Conc. Abs. BG ActualConc. Date  
 X -0.0246 -0.0044 0.0134 -0.0246 18/11/2016

Time User Name Device Name  
 11:20:01(-0300) System Administrator AA  
 0.000 0.200 0.400 0.600 0.800  
 0.000 0.100 0.200 0.300 0.400 0.500 0.600 0.700 0.800  
 5.000  
 X Conc. Abs. BG ActualConc. Date  
 X -0.0274 -0.0049 0.0136 -0.0274 18/11/2016

Time User Name Device Name  
 11:20:07(-0300) System Administrator AA

**MCPG : UNK Average**

X Pos. WF VF DF CF  
 X 2 1.000000 1.00 1.00 1.000000  
 Actual Conc. Unit C# SG#  
 mg/L 01 1

**MCPG : UNK**

0.000 0.200 0.400 0.600 0.800  
 0.000 0.100 0.200 0.300 0.400 0.500 0.600 0.700 0.800  
 5.000  
 X Conc. Abs. BG ActualConc. Date  
 X -0.0291 -0.0052 0.0143 -0.0291 18/11/2016

Time User Name Device Name  
 11:20:16(-0300) System Administrator AA  
 0.000 0.200 0.400 0.600 0.800  
 0.000 0.100 0.200 0.300 0.400 0.500 0.600 0.700 0.800  
 5.000  
 Conc. Abs. BG ActualConc. Date  
 -0.0302 -0.0054 0.0144 -0.0302 18/11/2016

Time User Name Device Name  
 11:20:58(-0300) System Administrator AA  
 0.000 0.200 0.400 0.600 0.800  
 0.000 0.100 0.200 0.300 0.400 0.500 0.600 0.700 0.800  
 5.000  
 Conc. Abs. BG ActualConc. Date  
 -0.0307 -0.0055 0.0144 -0.0307 18/11/2016

Time User Name Device Name  
 11:21:04(-0300) System Administrator AA

**MCPG : UNK Average**

Conc. Abs. BG Pos. WF VF DF CF  
 -0.0302 -0.0054 0.0144 2 1.000000 1.00 1.00 1.000000  
 ActualConc. Actual Conc. Unit %RSD SD C# SG#  
 -0.0302 mg/L 1.30 0.0001 01 1

Cu

sexta-feira, 18 de novembro d

MCDG : UNK

0.000	-0.200	-0.100	0.000	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800
5.000											

X	Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
X	0.3325	0.0595	0.0157	0.3325	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
11:21:13(-0300)	System Administrator	AA

0.000	-0.200	-0.100	0.000	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800
5.000											

Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
0.3498	0.0626	0.0161	0.3498	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
11:21:55(-0300)	System Administrator	AA

0.000	-0.200	-0.100	0.000	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800
5.000											

Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
0.3482	0.0623	0.0161	0.3482	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
11:22:00(-0300)	System Administrator	AA

MCDG : UNK Average

Conc.	Abs.	BG	Pos.	WF	VF	DF	CF
0.3487	0.0624	0.0161	3	1.000000	1.00	1.00	1.000000

ActualConc.	Actual Conc.	Unit	%RSD	SD	C#	SG#
0.3487	mg/L		0.34	0.0002	01	1

MCDMAC : UNK

0.000	-0.200	-0.100	0.000	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800
5.000											

Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
-0.0531	-0.0095	0.0161	-0.0531	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
11:22:09(-0300)	System Administrator	AA

0.000	-0.200	-0.100	0.000	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800
5.000											

X	Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
X	-0.0514	-0.0092	0.0161	-0.0514	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
11:22:51(-0300)	System Administrator	AA

0.000	-0.200	-0.100	0.000	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800
5.000											

Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
-0.0536	-0.0096	0.0166	-0.0536	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
11:22:57(-0300)	System Administrator	AA

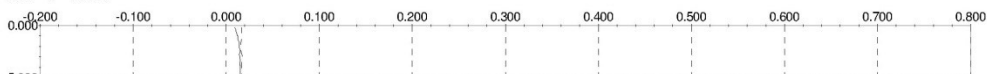
MCDMAC : UNK Average

Conc.	Abs.	BG	Pos.	WF	VF	DF	CF
-0.0536	-0.0096	0.0164	4	1.000000	1.00	1.00	1.000000

ActualConc.	Actual Conc.	Unit	%RSD	SD	C#	SG#
-0.0536	mg/L		0.74	0.0001	01	1

Cu

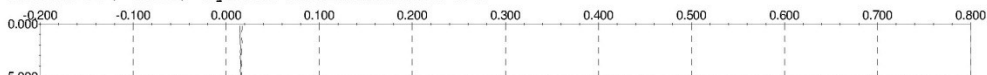
sexta-feira, 18 de novembro d

**MB : UNK**

X	Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
X	0.0771	0.0138	0.0166	0.0771	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
------	-----------	-------------

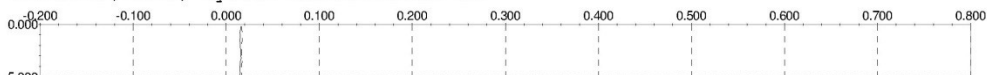
11:23:06(-0300)	System Administrator	AA
-----------------	----------------------	----



Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
0.0855	0.0153	0.0167	0.0855	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
------	-----------	-------------

11:23:48(-0300)	System Administrator	AA
-----------------	----------------------	----



Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
0.0849	0.0152	0.0169	0.0849	18/11/2016

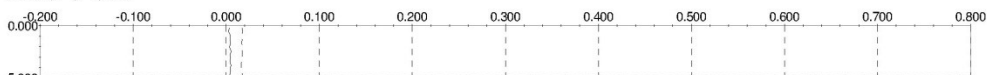
Time	User Name	Device Name
------	-----------	-------------

11:23:53(-0300)	System Administrator	AA
-----------------	----------------------	----

**MB : UNK Average**

Conc.	Abs.	BG	Pos.	WF	VF	DF	CF
0.0849	0.0152	0.0168	5	1.000000	1.00	1.00	1.000000

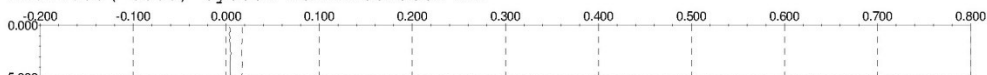
ActualConc.	Actual Conc. Unit	%RSD	SD	C#	SG#
0.0849	mg/L	0.46	0.0001	01	1

**MBPG : UNK**

Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
0.0240	0.0043	0.0171	0.0240	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
------	-----------	-------------

11:24:03(-0300)	System Administrator	AA
-----------------	----------------------	----



Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
0.0240	0.0043	0.0172	0.0240	18/11/2016

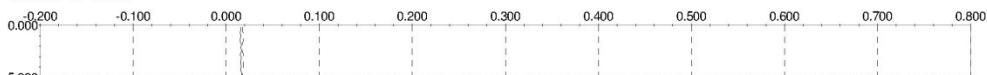
Time	User Name	Device Name
------	-----------	-------------

11:24:44(-0300)	System Administrator	AA
-----------------	----------------------	----

**MBPG : UNK Average**

Conc.	Abs.	BG	Pos.	WF	VF	DF	CF
0.0240	0.0043	0.0172	6	1.000000	1.00	1.00	1.000000

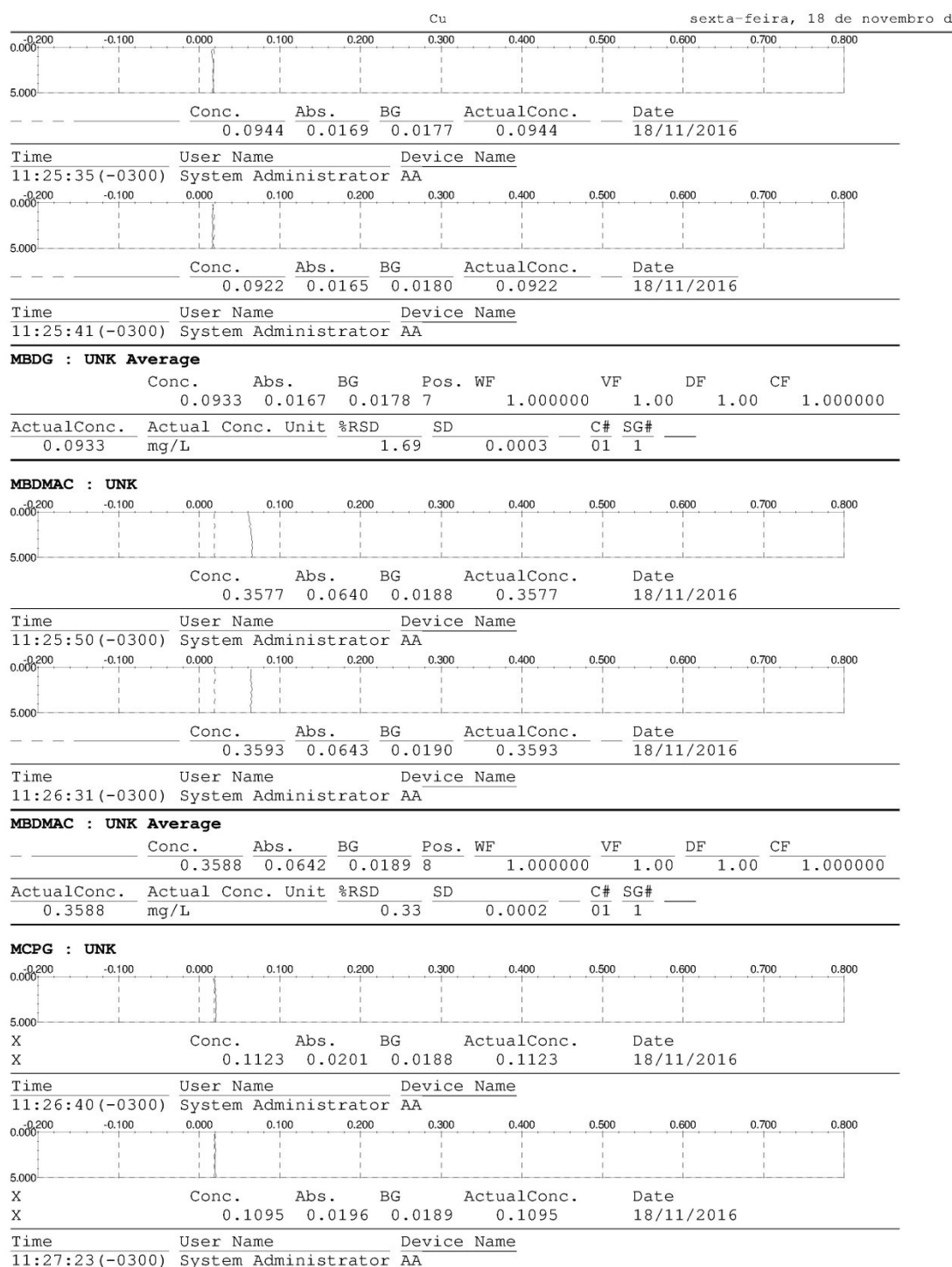
ActualConc.	Actual Conc. Unit	%RSD	SD	C#	SG#
0.0240	mg/L	0.00	0.0000	01	1

**MBDG : UNK**

X	Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
X	0.0883	0.0158	0.0179	0.0883	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
------	-----------	-------------

11:24:53(-0300)	System Administrator	AA
-----------------	----------------------	----



Cu

sexta-feira, 18 de novembro d

**MCPG : UNK Average**

X	Pos.	WF	VF	DF	CF
X	1	1.000000	1.00	1.00	1.000000

Actual Conc. Unit C# SG#  
mg/L 01 1

**MCDMAC : UNK**

Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
-0.0492	-0.0088	0.0188	-0.0492	18/11/2016

Time User Name Device Name  
11:27:32 (-0300) System Administrator AA

Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
-0.0464	-0.0083	0.0189	-0.0464	18/11/2016

Time User Name Device Name  
11:28:14 (-0300) System Administrator AA

Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
-0.0481	-0.0086	0.0191	-0.0481	18/11/2016

Time User Name Device Name  
11:28:20 (-0300) System Administrator AA

**MCDMAC : UNK Average**

X	Pos.	WF	VF	DF	CF
X	9	1.000000	1.00	1.00	1.000000

Actual Conc. Unit C# SG#  
mg/L 01 1

**MCPG : UNK**

Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
-0.0486	-0.0087	0.0191	-0.0486	18/11/2016

Time User Name Device Name  
11:28:30 (-0300) System Administrator AA

Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
-0.0497	-0.0089	0.0195	-0.0497	18/11/2016

Time User Name Device Name  
11:29:11 (-0300) System Administrator AA

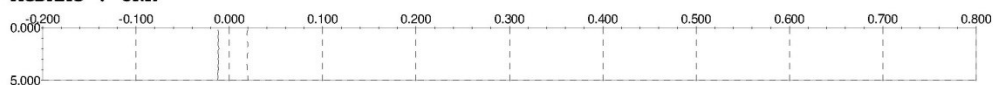
**MCPG : UNK Average**

Conc.	Abs.	BG	Pos.	WF	VF	DF	CF
-0.0492	-0.0088	0.0193	9	1.000000	1.00	1.00	1.000000

ActualConc. Actual Conc. Unit %RSD SD C# SG#  
-0.0492 mg/L 1.61 0.0001 01 1

Cu

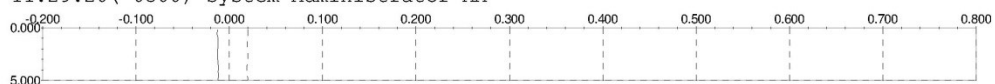
sexta-feira, 18 de novembro d

**MCDMAC : UNK**

Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
-0.0659	-0.0118	0.0195	-0.0659	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
------	-----------	-------------

11:29:20 (-0300)	System Administrator	AA
------------------	----------------------	----



Conc.	Abs.	BG	ActualConc.	Date
-0.0676	-0.0121	0.0195	-0.0676	18/11/2016

Time	User Name	Device Name
------	-----------	-------------

11:30:02 (-0300)	System Administrator	AA
------------------	----------------------	----

**MCDMAC : UNK Average**

Conc.	Abs.	BG	Pos.	WF	VF	DF	CF
-0.0671	-0.0120	0.0195	10	1.000000	1.00	1.00	1.000000

ActualConc.	Actual Conc. Unit	%RSD	SD	C#	SG#
-0.0671	mg/L	1.78	0.0002	01	1