



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQUFU
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

FELIPE VIEGAS DOS REIS

**Comportamento de tensão-deformação de filmes poliméricos
produzidos de triacetato de celulose obtido através da palha de milho
*Zea mays***

Uberlândia – MG

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQUFU

FELIPE VIEGAS DOS REIS

Comportamento de tensão-deformação de filmes poliméricos produzidos de triacetato de celulose obtido através da palha de milho *Zea mays*

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Monografia apresentada ao curso de graduação Bacharelado em Química Industrial da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para obtenção de créditos para a disciplina Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056).

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

Co-Orientadora: Dra. Betina Royer

Uberlândia – MG

2019

FELIPE VIEGAS DOS REIS

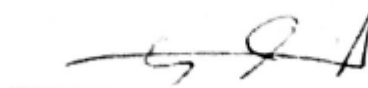
**COMPORTAMENTO DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO DE FILMES
POLIMÉRICOS PRODUZIDOS DE TRIACETATO DE CELULOSE OBTIDOS
ATRAVÉS DA PALHA DE MILHO *ZEAMAYS***

Monografia apresentada ao curso de graduação Bacharelado em Química Industrial da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para obtenção de créditos para a disciplina Trabalho de Conclusão de Curso (GQB056).

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

Co-Orientadora: Dra. Betina Royer

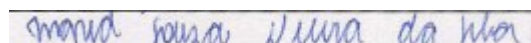
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

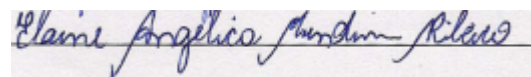
Orientador

Instituto de Química – UFU (IQUFU)



Me. Ingrid Souza Vieira da Silva

Instituto de Química – UFU (IQUFU)



Dra. Elaine Angélica Mundim Ribeiro

Profª. Escola Técnica de Saúde -ESTES
(IQUFU)

**UBERLÂNDIA
2019.**

AGRADECIMENTOS

À toda minha família. Em especial à minha mãe Andrea, ao meu pai Milton, e a minha irmã Ana Carolina por todo apoio e carinho durante a jornada.

À minha esposa, Sandy, por toda compreensão e todo apoio durante todos altos e baixos que se passaram durante a graduação.

À minha filha, Luíza, por todo o amor e carinho.

Aos meus amigos Rayssa, Raquel e João, por todo companheirismo e apoio em todos os momentos.

À Associação Atlética Acadêmica Exatas, por ter sido uma motivação a mais para chegar conclusão do curso.

Ao professor Guimes que me concedeu esta oportunidade.

À minha co-orientadora Betina, pelo apoio e amizade, além de toda orientação desde a Iniciação Científica.

À todos os amigos pesquisadores do Labrepol. Em especial à Mariana, Ingrid, Cléo, Maria Caroline e demais.

Aos integrantes da banca examinadora.

À Universidade Federal de Uberlândia pelos recursos oferecidos para a pesquisa.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
1.1.	Palha de milho	11
1.2.	Acetato de celulose	14
1.3.	Filmes Poliméricos	17
1.4.	Plastificantes	17
1.5.	Ensaio mecânicos	18
2.	OBJETIVOS	20
2.1.	Objetivo geral	20
2.2.	Objetivos específicos	20
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.1.	Designificação da palha de milho	20
3.2.	Acetilação da celulose	20
3.4.	Produção dos filmes de triacetato de celulose via casting	22
3.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura	22
3.6.	Ensaio Mecânico	22
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
4.1.	Avaliação dos resíduos agroindustriais	23
4.2.	Ensaio mecânico (tração)	24
4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
5.	CONCLUSÃO	31
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

RESUMO

A palha de milho (PM) é considerada um resíduo agrícola, geralmente incinerada ou utilizada como cama nos criadouros de aves nas propriedades rurais brasileiras, sendo um material abundante, porém pouco aproveitado de forma a gerar renda, exceto quando destinado à produção do artesanato. Nesse trabalho, foi utilizado o resíduo de PM para a produzir triacetato de celulose (TAC) e filmes poliméricos do mesmo, com adição de plastificante – glicerol – a fim de testar suas propriedades mecânicas. Para a obtenção da celulose, a PM passou por um processo de deslignificação por refluxo em solução de ácido nítrico/etanol (20/80% v/v) e posteriormente foi mantida em uma solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} e depois lavada para obter pH neutro. Em seguida, a obtenção do TAC foi feita a partir da acetilação da celulose utilizando metodologia *casting*, utilizando ácido acético e anidrido acético. Os filmes de TAC foram produzidos utilizando diclorometano como solvente e o glicerol como plastificante nas porcentagens de 10, 20 e 30% m/m em relação à massa de TAC. As imagens de MEV dos filmes mostraram que o plastificante se aderiu à matriz e modificou sua superfície em relação à amostra pura, provocando o aparecimento de poros. Os ensaios mecânicos mostraram que os filmes contendo o plastificante, tiveram resultados maiores de tensão de ruptura, alongação na ruptura, Módulo de Young e tenacidade, em relação ao filme sem o aditivo. Além disso, foi possível comparar os resultados com outros trabalhos do grupo utilizando o caroço de manga como fonte de celulose. Os resultados do ensaio mecânico indicaram que os filmes feitos a partir do triacetato de celulose advindo da palha de milho apresentaram melhores propriedades mecânicas, indicando que as características dos resíduos tais como porcentagem de celulose, lignina e massa molar viscosimétrica influenciam diretamente nas propriedades do polímero produzido.

PALAVRAS-CHAVE: Triacetato de celulose, palha de milho, resíduos agroindustriais, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Corn straw (CS) is considered as an agricultural residue, usually incinerated or used as a bed in poultry farms on Brazilian farms, being an abundant material, but little used in order to generate income, except when destined to the production of handicrafts. In this work, the CS residue was used to produce cellulose triacetate (CTA) and polymer films of the same, with addition of plasticizer - glycerol - in order to test its mechanical properties. To obtain the cellulose, the corn straw underwent a process of delignification by reflux in nitric acid / ethanol solution (20/80% v/v) and then it was kept in a solution of sodium hydroxide 1 mol L^{-1} and then washed to obtain neutral pH. Then, the CTA was obtained from acetylation of the cellulose using acetic acid and acetic anhydride. CTA films were produced using dichloromethane as the solvent and glycerol as plasticizer in percentages of 10, 20 and 30% w / w relative to the mass of CTA. The SEM images of the films showed that the plasticizer adhered to the matrix and modified its surface in relation to the pure sample, causing the appearance of pores. The mechanical tests showed that the films containing the plasticizer had better results of tensile strength, elongation at break, Young's modulus and toughness, in relation to the film without the additive. In addition, it was possible to compare the results with other studies in the group using mango as a source of cellulose. Results from the mechanical assay indicated that the films made from corn straw presented better mechanical properties, indicating that the characteristics of the residues such as percentage of cellulose, lignin and viscosimetric molar mass directly influence the properties of the polymer produced.

KEY WORDS: Cellulose triacetate, corn straw, agroindustrial residues, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da cadeia linear de celulose.	12
Figura 2: Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares (A) e intramoleculares (B) na estrutura da celulose.	13
Figura 3: Representação esquemática do mecanismo proposto para a acetilação da celulose.	16
Figura 4: Estrutura da molécula de glicerol.	18
Figura 5: Representação esquemática de um corpo de prova submetido à carga de tração.	19
Figura 6: Imagem dos corpos de prova dos filmes de TAC utilizados no ensaio de tração (1) sem a adição de plastificante, (2) com 10% de glicerol, (3), com 20% de glicerol e (4) com 30% de glicerol.	23
Figura 7: Curvas do ensaio de tração dos filmes de TAC sem a adição e com a adição de glicerol nas porcentagens de 10, 20 e 30% m/m, em relação à massa do TAC.....	25
Figura 8: Imagens de MEV, ampliadas em 10000 vezes, para os filmes de TAC (a) sem a adição de plastificante, (b) com 10% m/m de glicerol, (c) com 20% m/m de glicerol e (d) com 30% m/m de glicerol, em relação à massa de triacetato.	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proporção de massa para a produção dos filmes de TAC.....	22
Tabela 2: Composição química dos resíduos agroindustriais.	24
Tabela 3: Valores de tensão máxima na ruptura, elongação na ruptura e Módulo de Young obtidos no ensaio de tração para os filmes de TAC.....	26
Tabela 4: Propriedades mecânicas dos filmes de monoacetato de celulose.	29
Tabela 5: Valores de tenacidade obtidos para os filmes de TAC.....	30
Tabela 6: Valores de tensão máxima na ruptura e Módulo de Young obtidos para os filmes de TAC produzidos através de palha de milho e caroço de manga.....	31

LISTA DE ABREVIATURAS

σ : Tensão máxima suportada

ϵ : Elongação na ruptura

CM: Carvão de manga

E: Módulo de elasticidade ou Young

K_{IC} : Tenacidade

MM_v : Massa molar viscosimétrica média

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

PM: Palha de milho

TAC: Triacetato de celulose

CONAB: Companhia Nacional de Abastecimento

PVC: Policloreto de Vinila

GS: Grau de Substituição

1. INTRODUÇÃO

Recentemente GONÇALVES et al. (2019) estudaram as propriedades estruturais e funcionais de filmes de acetato de celulose aos quais o glicerol foi incorporado. A finalidade dos autores foi a de estudar as possíveis mudanças que o plastificante ocasionaria nas propriedades funcionais para que o material pudesse atuar como embalagens. As propriedades mecânicas também foram avaliadas com redução no Módulo de Young e na Tensão e Deformação ocorrendo apenas para a concentração de 50% de glicerol. Os resultados, segundo os autores sugerem que existe uma interação entre o glicerol e o acetato de celulose demonstrando que os filmes têm potencial para o uso em embalagens para a indústria de alimentos.

Neste trabalho foram estudadas as propriedades mecânicas e a morfologia de filmes de Triacetato de Celulose (TAC) aos quais foram incorporados o glicerol nas proporções de 10, 20 e 30% m/m, em relação à massa do TAC. O filme controle (0% de glicerol) também foi produzido para o estabelecimento de uma base de estudos.

1.1. Palha de milho

O milho representa um produto estratégico para a segurança alimentar da população mundial sendo utilizado para a nutrição humana e alimentação animal, principalmente na avicultura, suinocultura e bovinocultura (de corte e de leite). Além dessas finalidades, o milho é cultivado para a produção do bioetanol, principalmente nos Estados Unidos, e também é utilizado na indústria química e alimentícia, de onde se obtém mais de quinhentos derivados. A produção de milho, no Brasil tem-se caracterizado pela divisão da produção em duas épocas de plantio.

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), o país produziu na safra 2017/2018 cerca de 229,75 milhões de toneladas de grãos em uma área plantada de 61,6 milhões de hectares. Dessa produção, cerca de 37%, que resulta em 85 milhões de toneladas considerando a primeira e segunda safra, provêm da produção do milho (CONAB, 2018).

Os plantios de verão, ou primeira safra, são realizados na época tradicional, durante o período chuvoso, que varia entre fins de agosto, na região Sul, até os meses de

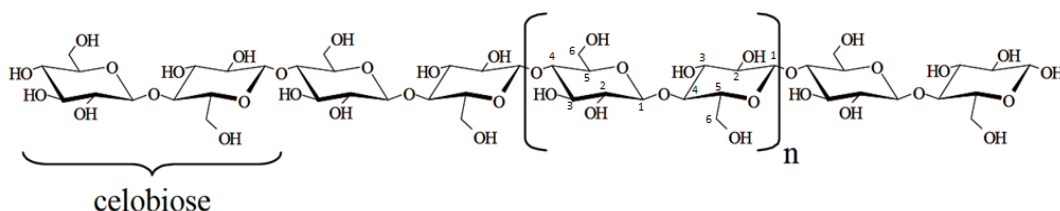
outubro/novembro, no Sudeste e Centro-Oeste, sendo que no Nordeste, esse período ocorre no início do ano.

Após a colheita do milho no campo, os principais resíduos gerados são o caule, a palha e o sabugo. A palha de milho (PM) é considerada um resíduo agrícola, geralmente incinerada ou utilizada como cama nos criadouros de aves nas propriedades rurais brasileiras, sendo um material abundante, porém pouco aproveitado de forma a gerar renda, exceto quando destinado à produção do artesanato.

A PM representa cerca de 10% do peso da espiga seca, o que permite a estimativa da produção brasileira, se na safra de 2017/2018 produziu cerca de 85 milhões de toneladas, aproximadamente 8,5 milhões de toneladas são resíduos (CONAB, 2018). Este resíduo lignocelulósico é constituído por aproximadamente 38,9 % de celulose e outros carboidratos complexos como hemicelulose e lignina (RIBEIRO, 2013).

A celulose, respondendo isoladamente por aproximadamente 40% de toda a reserva de carbono disponível na biosfera, é a fonte mais abundante deste elemento, base dos componentes orgânicos. Está presente em todas as plantas, desde árvores altamente desenvolvidas até em organismos mais primitivos e seu conteúdo nestas espécies varia de 20 a 99% (RABELO, 2007). A celulose constitui a fonte polimérica renovável mais abundante do planeta sendo ainda a maior constituinte das plantas. É um homopolímero linear composto de unidades de anidro-glicose, as quais são ligadas entre si através de ligações β – (1-4) glicosídicas. As ligações glicosídicas são do tipo 1-4, pois estes são os únicos carbonos não ligados a grupos hidroxila e por isso disponíveis para a formação de pontes entre as unidades glicosídicas (KLEMM, et al., 2005). O polímero é denominado como sendo anidro pelo fato de haver eliminação de água da unidade de glicose, no momento de sua condensação para formá-lo.

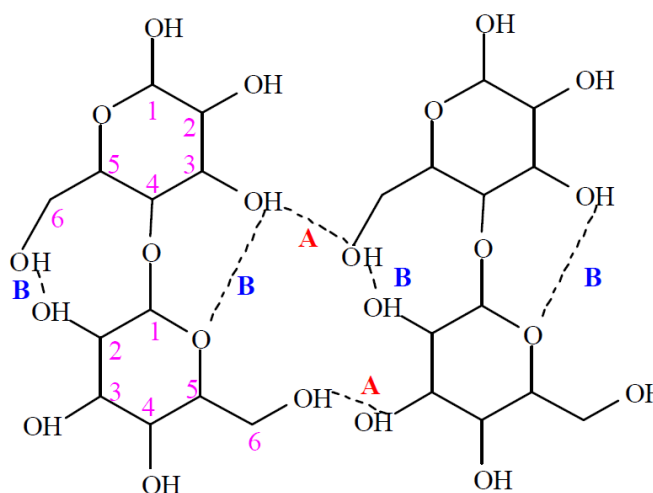
Figura 1: Representação da cadeia linear de celulose.



Fonte: (Pitarelo, 2007).

Como pode ser visto na Figura 1, na macromolécula de celulose, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Devido à disponibilidade destes grupos hidroxila, a celulose tende a formar ligações de hidrogênio de dois tipos: intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glicose a mesma molécula), conforme Figura 2. Essas interações são extremamente importantes para as características químicas e físicas da celulose (VIEIRA, 2004; MEIRELES, 2011). Sendo que suas propriedades físicas resultam de sua massa molecular bastante alta (cerca de 3000 unidades de glicose) e devido ao fato de não possuir ramificações (RIBEIRO, 2012).

Figura 2: Representação das ligações de hidrogênio intermoleculares (A) e intramoleculares (B) na estrutura da celulose.



Fonte: (ALMEIDA, 2009).

As ligações intramoleculares conferem à celulose uma significativa rigidez, enquanto as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (D'ALMEIDA, 1988).

A lignina, depois da celulose, é a macromolécula orgânica mais abundante dentre os materiais lignocelulósicos (RABELO, 2007). É um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de

fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. Apesar de todos os estudos realizados até hoje sobre a lignina, muitos pontos, relativos principalmente à sua estrutura, permanecem em dúvida. Isto decorre da grande diversidade da estrutura das ligninas quando se passa de uma espécie vegetal para outra ou, até mesmo, dentro da mesma espécie, quando são analisadas partes diferentes do vegetal. A lignina é de constituição difícil de ser estabelecida, por causa não somente da complexidade de sua formação, baseada em unidades de fenilpropanóides interligadas por diferentes tipos de ligações, como também porque sofre modificações estruturais durante seu isolamento das paredes celulares (SALIBA, et al., 2001). A lignina pode reagir com uma série de agentes químicos, formando derivados solúveis. Geralmente, quando a lignina é submetida ao ataque ácido em meio a solventes orgânicos, tem-se como produtos solúveis, as ligninas denominadas organossolúveis.

As hemiceluloses são uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão associados intimamente à celulose nos tecidos das plantas. Consiste de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos de cinco carbonos (como xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (como galactose, glucose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. Diferem de celulose por apresentarem várias unidades de diferentes açúcares que formam polímeros de cadeia mais curta e ramificada e também pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas. A estrutura ramificada da hemicelulose diminui as energias de ligações e também a cristalinidade, tornando-a mais facilmente hidrolisada que a celulose (GURGEL, 2007). As hemiceluloses são classificadas em A e B, elas se diferenciam devido à sua complexa composição e também pela diferença de solubilidade em solução alcalina. A hemicelulose A é solúvel em solução aquosa de KOH 5% e a B em 24%. Essa diferença de concentração é devido à diferença estrutural dos açúcares. A hemicelulose A possui uma estrutura mais amorfa que a B, portanto se dissolve em soluções menos concentradas (BLAKE, et al., 1970; LIMA, et al., 2007).

1.2.Acetato de celulose

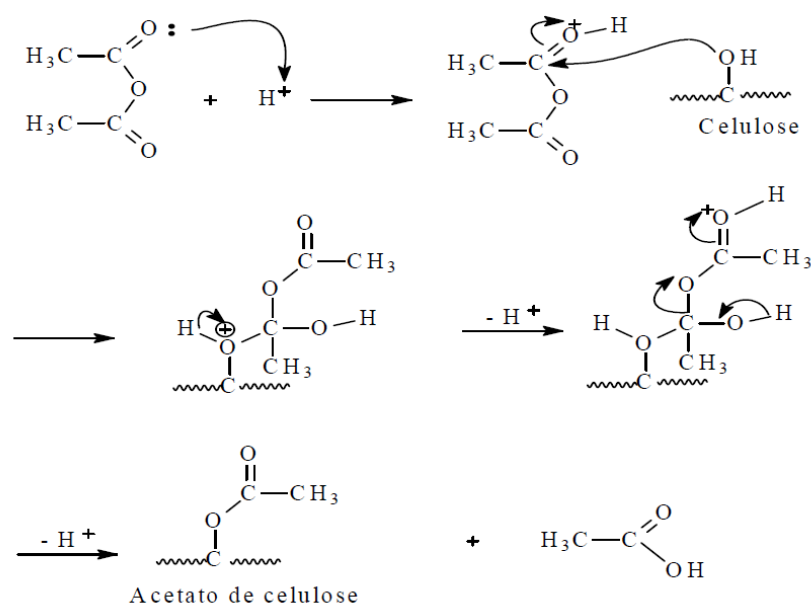
O acetato de celulose é um polímero biodegradável de grande importância comercial, devido a sua larga aplicação em fios para a indústria têxtil, filtros, filmes fotográficos transparentes, pigmentados, materiais plásticos, cápsulas para a indústria

farmacêutica, entre outros (SENNA, et al., 2011). Para a sua produção, as hidroxilas livres das unidades de glicose, presentes na celulose, sofrem reação de esterificação com anidrido acético. Nessa reação, também são empregados o ácido acético como solvente e ativador para reação e um ácido forte como catalisador como, por exemplo, o ácido sulfúrico (FRIGONI, et al., 2008). Suas propriedades térmicas, físicas, mecânicas e químicas estão em função da extensão e do grau de substituição dos grupos hidroxilas. No triacetato de celulose, são substituídas as três hidroxilas presentes na cadeia polimérica por grupos acetila, no diacetato de celulose substituem-se apenas duas, já no monoacetato de celulose, é substituído apenas um grupo hidroxila. Em relação às propriedades desses materiais, verifica-se que o triacetato é solúvel em solventes clorados, enquanto que o diacetato apresenta maior facilidade de processamento, é solúvel em solventes comuns, como a acetona, e possui maior utilização industrial. Sendo assim, é de extrema importância o conhecimento do grau de substituição, pois o mesmo influencia nas propriedades dos derivados da celulose.

O acetato de celulose pode ser obtido a partir de uma reação de acetilação da celulose pelo método homogêneo ou heterogêneo. Ambos os métodos se constituem na reação da celulose com uma mistura de ácido acético e anidrido acético, na presença de ácido sulfúrico ou perclórico como catalisador. A principal diferença entre os dois métodos é que na acetilação heterogênea utiliza-se um agente não inchante, como o tolueno, que mantém a estrutura fibrosa da celulose. Na acetilação homogênea não se utiliza o tolueno e o acetato formado é solubilizado no meio reacional, o que causa mudanças na morfologia das fibras (SASSI & CHANZY, 1995; RODRIGUES FILHO et al., 2008).

A Figura 3 apresenta o mecanismo proposto de reação de acetilação da celulose.

Figura 3: Representação esquemática do mecanismo proposto para a acetilação da celulose.



Fonte: (MEIRELES, et al., 2010)

O acetato de celulose pode ser obtido a partir de uma reação de acetilação da celulose pelo método homogêneo ou heterogêneo. Ambos os métodos se constituem na reação da celulose com uma mistura de ácido acético e anidrido acético, na presença de ácido sulfúrico ou perclórico como catalisador. A principal diferença entre os dois métodos é que na acetilação heterogênea utiliza-se um agente não inchante, como o tolueno, que mantém a estrutura fibrosa da celulose. Na acetilação homogênea não se utiliza o tolueno e o acetato formado é solubilizado no meio reacional, o que causa mudanças na morfologia das fibras (SASSI & CHANZY, 1995; RODRIGUES FILHO et al., 2008).

Na literatura encontram-se diferentes metodologias para a obtenção do acetato de celulose a partir da celulose de madeira e de resíduos agroindustriais (SATO, et al., 2003; BISWAS, et al., 2006). O Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia vem demonstrando a viabilidade de produzir acetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar, caroço de manga e jornal pós-uso pela metodologia homogênea (MEIRELES, et al., 2007; RODRIGUES FILHO, et al., 2008; CERQUEIRA, et al., 2009; MEIRELES, et al., 2010).

1.3. Filmes Poliméricos

Os filmes poliméricos são pequenos filmes preparados a partir de polímeros e solventes, com adição facultativa de plastificantes. A produção ocorre na presença de macromoléculas, para formar uma rede polimérica com os componentes utilizados, esse processo geralmente envolve associações inter e intramoleculares ou ligações cruzadas de cadeias de polímeros formando uma rede tridimensional semi-rígida que retém o solvente (RINDLAV-WESTLING, et al., 2002).

Existe um grande interesse em reduzir ou substituir os filmes sintéticos por filmes biodegradáveis, o que favorece o investimento em pesquisas para a produção de filmes poliméricos a partir de materiais biológicos. Além disso, a produção destes filmes a partir de resíduos urbanos também contribui para a utilização de matéria-prima abundante e renovável, principalmente proveniente de produtos agrícolas.

Além de atuarem como uma alternativa mais sustentável e biodegradável a plásticos sintéticos, os filmes poliméricos também podem atuar como uma barreira a elementos externos tais como umidade, óleo e gases, conferindo maior proteção ao produto recoberto. Também podem ser aplicados em materiais orgânicos que incluem ótica integrada, sensores, recobrimentos para redução de fricção, agentes de superfície para orientação de camadas e em dispositivos de heterojunções, como diodos emissores de luz (ULMAN, A., 1991). A aplicabilidade dos filmes poliméricos produzidos depende de propriedades funcionais, como propriedades de barreira e mecânicas (KROCHTA, 2002).

1.4. Plastificantes

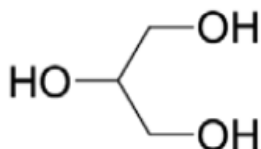
Os plastificantes vêm sendo utilizados há muitos anos na produção de policloreto de vinila (PVC) flexível para uma grande variedade de aplicações. O nível e o tipo de plastificante utilizado são selecionados para se obter as características necessárias para cada aplicação. Eles são em geral líquidos incolores e inodoros, relativamente não voláteis e que exibem baixa solubilidade em água. São em sua grande maioria ésteres ou poliésteres, incluindo outros com base em ácidos adípicos, fosfóricos, sebáceos, trimetílicos ou azeláticos.

Basicamente a ação do plastificante consiste em diminuir a intensidade de ligação entre as moléculas do polímero. O plastificante diminui estas forças, reduzindo a atração intermolecular e por consequência aumentando a flexibilidade da cadeia polimérica e provocando interferências nas condições de processamento e propriedades do produto final, tais como dureza, temperatura de amolecimento, flexibilidade, dentre outras.

Para se selecionar um plastificante para determinada aplicação, deve-se considerar algumas características importantes, como a miscibilidade, que depende principalmente da configuração das moléculas incluindo sua polaridade e peso molecular;

Neste trabalho foi utilizado o glicerol como plastificante, devido à sua compatibilidade com a matriz utilizada. O glicerol é um álcool com características hidrofílicas, altamente miscível em água e que atualmente tem sua maior fonte proveniente da indústria de Biodiesel (BEATRIZ, et al., 2011). Ele interage com as cadeias do triacetato de celulose, aumentando a mobilidade molecular e, consequentemente, a hidrofiliidade e a flexibilidade dos filmes plastificados (MALI, et al., 2004).

Figura 4: Estrutura da molécula de glicerol.



Fonte: (BEATRIZ, et al., 2011)

1.5. Ensaios mecânicos

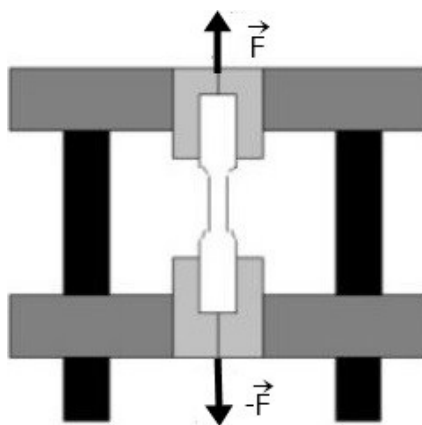
As propriedades mecânicas dos materiais são verificadas pela execução de ensaios cuidadosamente programados, que reproduzem o mais fielmente possível as condições de serviço. Dentre os fatores a serem considerados nos ensaios incluem-se a natureza da carga aplicada, a duração de aplicação dessa carga e as condições ambientais. A carga pode ser de tração, compressão ou cisalhamento, e a sua magnitude pode ser constante ao longo do tempo ou então flutuar continuamente. O tempo de

aplicação pode ser de apenas uma fração de segundo ou pode se estender por um período de muitos anos (CALLISTER, 2007).

As propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas por muitos dos mesmos parâmetros que são usados para os metais. Para muitos materiais poliméricos, através do ensaio tensão-deformação é possível estimar esses parâmetros. [Norma ASTM 638, “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.”] As características mecânicas dos polímeros em sua maioria, são altamente sensíveis a taxa de deformação.

Um dos ensaios mecânicos de tensão-deformação mais usados é executado sobre carga de tração. O ensaio de tração consiste na aplicação gradativa de carga de tração uniaxial nas extremidades de um corpo de prova especificado, conforme a Figura 5.

Figura 5: Representação esquemática de um corpo de prova submetido à carga de tração.



Fonte: (GARCIA, A., 2000).

Tensão é definida genericamente como a resistência interna de uma força externa aplicada sobre um corpo, por unidade de área.

Deformação é definida como a variação de uma dimensão qualquer desse corpo, por unidade da mesma dimensão, quando submetido a um esforço qualquer.

Se uma carga é estática ou se ela se altera de maneira relativamente lenta com o tempo, e é aplicada uniformemente sobre uma seção reta ou superfície de um componente, o comportamento mecânico pode ser verificado mediante ensaios de tensão-deformação, os quais são normalmente realizados para metais à temperatura ambiente. Neste tipo de ensaio mede-se a variação no comprimento (l) como função da carga (F) aplicada (CALLISTER, 2007).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Produzir e caracterizar filmes poliméricos de acetato de celulose obtido através da PM.

2.2. Objetivos específicos

- i) Remover componentes não celulósicos da PM através de uma deslignificação da palha de milho;
- ii) Produzir o acetato de celulose através da acetilação homogênea;
- iii) Produção de filmes de acetato de celulose com diferentes porcentagens de plastificante (glicerol) e caracterização dos mesmos através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- iv) Estudar as propriedades mecânicas dos filmes nas diferentes porcentagens de plastificante através dos ensaios mecânicos de tração.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.Deslignificação da palha de milho

Para a obtenção da celulose, a partir da palha de milho, foram feitos dois refluxos sucessivos, com duração de uma hora cada, utilizando 100 g de palha de milho limpos, e uma solução de ácido nítrico/etanol (20/80 %, v/v). A mistura reacional foi trocada a cada hora e a palha de milho foi lavada antes do refluxo seguinte até atingir uma coloração mais clara. Em seguida, a PM foi mantida em uma solução de hidróxido de sódio de concentração 1 mol/L por 24 horas. E, posteriormente, foi feita a lavagem do material até o mesmo atingir pH neutro. Após a deslignificação, o material foi seco em temperatura ambiente.

3.2. Acetilação da celulose

A síntese do TAC foi feita pela rota homogênea utilizando o anidrido acético como acetilante, o ácido acético como solvente e o ácido sulfúrico como catalisador.

Foram adicionados 250 mL de ácido acético glacial em 10 g de palha de milho

deslignificada e a mistura foi mantida em agitação por 30 minutos em temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionada à mistura 0,8 mL de ácido sulfúrico concentrado e 90 mL de ácido acético glacial. A agitação foi mantida por mais 25 minutos em temperatura ambiente. Posteriormente, foram adicionados 320 mL de anidrido acético à mistura e a mesma permaneceu em agitação por mais 30 minutos. Em seguida a solução foi colocada em banho termostático a 32 ° C por 80 minutos. Após a reação, o material foi precipitado em água destilada, lavado até atingir pH neutro e seco à temperatura ambiente.

3.3. Grau de Substituição (GS):

O grau de substituição (GS) foi determinado através de um titulação ácido-base (RODRIGUES FILHO, et. al., 2008). Adicionou-se 5,0 mL de NaOH (0,25 mol L⁻¹) e 5,0 mL de etanol a 0,1000 g de acetato de celulose e deixou-se a mistura em repouso. Após 24 horas adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico (0,25 mol L⁻¹) e deixou-se em repouso por mais 30 minutos, em seguida, a solução foi titulada com uma solução de NaOH previamente padronizada com biftalato de potássio utilizando fenolftaleína como indicador. O grau de acetilação (%GA) foi calculado de acordo com a Eq. 1.

$$\%GA = \frac{[(Vb_i + Vb_t)\mu_b - (V_a \cdot \mu_a)] M \cdot 100}{m_{AC}} \quad (1)$$

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

Com o resultado obtido com o %GA, o GS foi calculado a partir da Eq. 2.

$$GS = \frac{162 \cdot \%GA}{M \cdot 100 - 42 \cdot \%GA} \quad (2)$$

O GS encontrado foi de 2,78 ± 0,04, o que caracteriza o material como um triacetato de celulose.

3.4. Produção dos filmes de triacetato de celulose via casting

Os filmes foram produzidos através da dissolução do triacetato de celulose (TAC) utilizando diclorometano como solvente, em agitação constante por 22 horas. Seguindo as proporções encontradas na Tabela 1.

Tabela 1: Proporção de massa para a produção dos filmes de TAC.

Filmes de TAC	Massa de TAC (g)	Massa de Glicerol (g)	Volume de Solvente (mL)
0%	10	0	150
10%	9	1	150
20%	8	2	150
30%	7	3	150

Fonte: O autor.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Para esta análise os filmes foram fixados no suporte de porta- amostra e revestidos com uma camada de ouro de (1-10 nm de espessura), e em seguida observados com uma tensão de aceleração de 5 kV. As amostras foram analisadas em um equipamento VEGA3 TESCAN e suas dimensões foram determinadas pela análise das micrografias utilizando o software VEGA3. O microscópio utilizado pertence ao Laboratório Multiusuário da UFU (LMIQ-UFU) alocado no Instituto de Química da UFU.

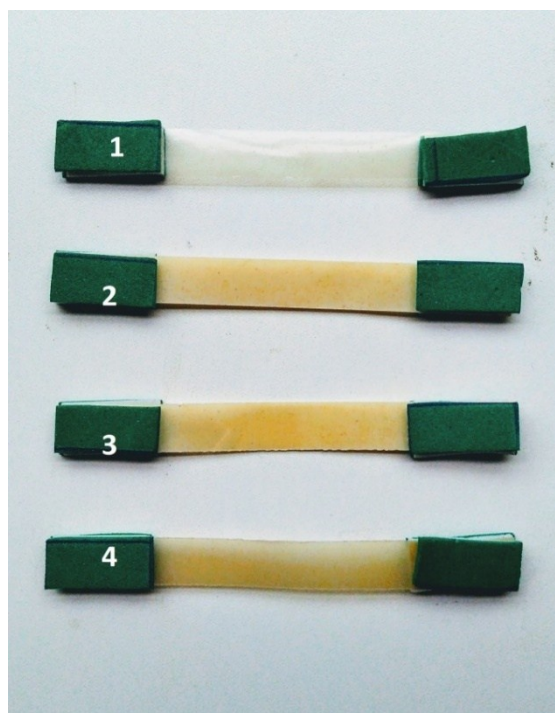
3.5. Ensaio Mecânico

A partir dessa técnica foi possível determinar os parâmetros de Tensão na ruptura (σ) e alongação na ruptura (ϵ) dos filmes de TAC, assim como extrair o módulo de Young (E). As medidas de espessura dos filmes submetidos ao ensaio mecânico foram realizadas com um micrômetro digital ZAAS com precisão de 0,001 mm. Sendo medida em 5 pontos e seu valor médio utilizado no ensaio. As amostras foram cortadas em tiras retangulares de dimensões (1 x 9 cm) com o auxílio de um cortador de lâmina

de marca Vonter e acondicionadas a temperatura ambiente (25 °C) por 24 horas. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente (25 °C) utilizando um equipamento Instron modelo 5982 a uma velocidade de estiramento de 25 mm/min e distância entre as garras de 5 cm de acordo com a norma ASTM D 882-02, e, célula de carga de 5,0 kN.

Os corpos de prova das amostras usadas nos ensaios mecânicos foram preparados usando fita dupla face e E.V.A. nas extremidades, conforme Figura 6, para evitar erros de medida devido à ruptura causada pela pressão das garras do equipamento nos filmes poliméricos. Foram ensaiadas 10 amostras para cada formulação e os resultados médios foram apresentados. Algumas medidas sofreram influência da fita dupla face, que saiu do lugar na hora do ensaio e alterou o resultado final, no entanto, essas medidas foram eliminadas automaticamente dos resultados obtidos.

Figura 6: Imagem dos corpos de prova dos filmes de TAC utilizados no ensaio de tração (1) sem a adição de plastificante, (2) com 10% de glicerol, (3), com 20% de glicerol e (4) com 30% de glicerol.



Fonte: O autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Avaliação dos resíduos agroindustriais

A partir de estudos anteriores realizados pelo grupo do laboratório de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia, é possível ver a composição química de vários tipos de resíduos agroindustriais, conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Composição química dos resíduos agroindustriais.

Resíduos	Lignina (%)	Celulose (%)	Massa Molar Viscosimétrica (M_v)
Palha de Milho bruto	16,50 + 2,10	30,10 + 1,01	101.745,12
Palha de Milho Purificada	8,61 + 0,021	85,60 + 1,02	
Caroço de manga bruto	28,67 ± 2,0	68,77 ± 1,4	82.263
Caroço de manga purificado	0,8 ± 0,06	84,20 ± 1,6	

Fonte: (LACERDA, 2017); (ROYER, 2017).

Conforme pode ser visto na Tabela 2, a palha de milho apresenta um teor de celulose ligeiramente menor que o caroço de manga, porém o caroço de manga possui um teor de lignina ligeiramente maior, sendo assim, a porcentagem de celulose disponível após a deslignificação do material tende a ser praticamente a mesma para os dois tipos de resíduo. Por outro lado, a palha de milho apresenta massa molar viscosimétrica elevada, fator que interfere diretamente na massa molar do polímero produzido. Nesse sentido, optou-se pela utilização do resíduo de PM para a produção do TAC visando obter uma melhor recuperação de celulose para o posterior processo de acetilação.

Além disso, também foi avaliada a abundância dos resíduos lignocelulósicos em questão, a disponibilidade e a necessidade de pré-tratamentos. Visto que a cultura de milho é produzida durante todo ano, a palha de milho é um resíduo facilmente obtido na agricultura. Além disso, o uso deste resíduo é direto, apenas necessita-se passar por um processo de moagem para a utilização, diferentemente dos outros resíduos, no caso do caroço de manga a dificuldade é maior, uma vez que apenas o tegumento, ou seja a parte externa do caroço, é que pode ser utilizado.

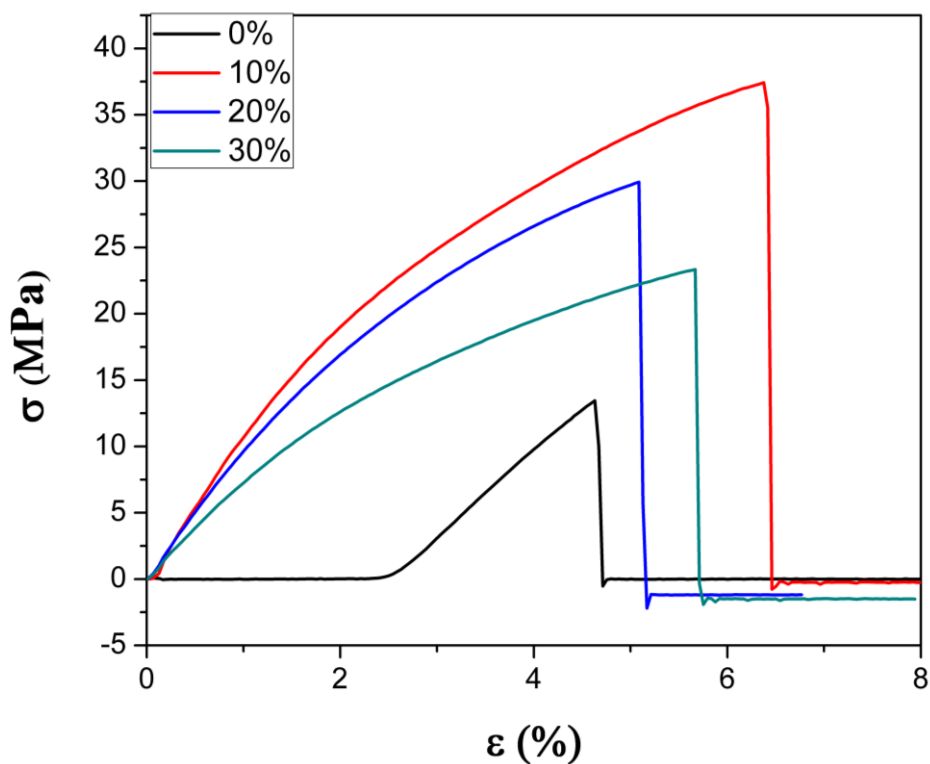
4.2. Ensaio mecânico (tração)

A tensão máxima na ruptura (σ) é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura. A elongação na ruptura (ϵ) trata-se da forma como o material pode deformar-se até a ruptura. O módulo de elasticidade, também conhecido como módulo

de Young (E) é um indicador da rigidez do filme. Quanto maior for o módulo, menor será deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão (CALLISTER, 2007).

A Figura 7 mostra as curvas tensão-deformação obtidas do ensaio de tração para os filmes de TAC.

Figura 7: Curvas do ensaio de tração dos filmes de TAC sem a adição e com a adição de glicerol nas porcentagens de 10, 20 e 30% m/m, em relação à massa do TAC.



Fonte: O autor.

A Tabela 3 mostra os valores de tensão na ruptura (σ), alongação na ruptura (ϵ) e Módulo de elasticidade ou de Young (E), para os filmes de TAC com e sem a adição de glicerol.

Tabela 3: Valores de tensão máxima na ruptura, alongação na ruptura e Módulo de Young obtidos no ensaio de tração para os filmes de TAC.

Amostras	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
0% glicerol	12,9681 $\pm$ 2,6372	4,8 $\pm$ 2,1	776,33 $\pm$ 119,62
10% glicerol	37,5430 $\pm$ 5,1565	6,5 $\pm$ 2,4	2.097,41 $\pm$ 240,34
20% glicerol	30,2905 $\pm$ 3,009	5,2 $\pm$ 1,9	1.455,02 $\pm$ 158,43
30% glicerol	22,5691 $\pm$ 3,6474	5,8 $\pm$ 1,7	1.443,45 $\pm$ 138,04

Fonte: O autor.

Como pode ser visualizado na Figura 7, todas as curvas apresentaram perfil semelhante. É possível observar que a incorporação de glicerol ao triacetato causou um aumento na resistência à tração dos filmes se comparados à amostra pura, no entanto é possível observar que a amostra contendo 30% m/m apresentou o menor valor de tensão máxima suportada, em relação aos filmes contendo glicerol, conforme Tabela 3.

A literatura relata que a presença de plastificante leva ao desarranjo da rede polimérica, dando maior flexibilidade ao material e consequentemente levando à redução da resistência à tração (LIU et al., 2013; MOORE et al., 2006). No entanto, quando a quantidade final de plastificante no polímero é baixa ou alta, pode haver poucas interações ou interações excessivas, respectivamente, entre a rede polimérica e o plastificante modificando a flexibilidade dos filmes (REIS et al., 2015).

Nesse caso, as quantidades de 10 e 20% m/m de glicerol são relativamente baixas nos filmes, portanto há poucas interações entre o glicerol e o polímero fazendo com que a resistência à tração seja aumentada. Já no caso da amostra contendo 30% m/m, a quantidade de glicerol é alta, inclusive considerada excessiva, como já discutida anteriormente, portanto as interações entre o glicerol e o TAC são altas, causando a redução da resistência à tração, conforme descrito na literatura.

De acordo com os dados mostrados na Tabela 3, as amostras contendo o plastificante apresentaram um aumento na alongação na ruptura, se comparadas à amostra sem adição de plastificante, indicando que a presença do glicerol, atuou

aumentando sua capacidade de deformação. Como já discutido, esse efeito é causado pela ação do plastificante que interage com a matriz e entra em meio às cadeias poliméricas separando-as e dando mais mobilidade ao polímero. Nesse caso, a amostra que apresentou maior elongação na ruptura foi o filme contendo 10% m/m de glicerol seguido do filme contendo 30% m/m, mostrando que o aumento da proporção do plastificante não implica necessariamente no aumento da capacidade de deformação, uma vez que a quantidade em excesso do plastificante não resultou em uma absorção significativa, o que resultou em filmes com propriedades mecânicas inferiores aos filmes com o 10% m/m em proporção do plastificante.

Em relação ao Módulo de Young, novamente os filmes com 10% m/m de glicerol apresentaram um valor de E maior, seguidos pelos filmes com 20% m/m, o que indica que a presença do plastificante produziu mobilidade nas cadeias poliméricas de tal forma que deve ter aumentado a cristalinidade do acetato de celulose, fazendo com que as amostras suportem uma tensão maior que as demais, antes de sofrer uma deformação plástica ou permanente.

A Tabela 4 a seguir apresenta os resultados obtidos por GONÇALVES et. al. (2019) para os ensaios mecânicos.

Tabela 4: Propriedades mecânicas dos filmes de acetato de celulose (AC).

Amostras	σ (N)	E (MPa)	ε (%)
0% glicerol	46,56 $\pm$ 2,08	5,00 $\pm$ 0,28	6,80 $\pm$ 0,63
5% glicerol	51,16 $\pm$ 2,69	5,51 $\pm$ 0,61	8,99 $\pm$ 1,48
10% glicerol	56,28 $\pm$ 2,31	6,42 $\pm$ 0,24	8,18 $\pm$ 1,70
20% glicerol	57,57 $\pm$ 1,69	6,62 $\pm$ 0,21	7,83 $\pm$ 0,71
30% glicerol	51,28 $\pm$ 7,03	5,78 $\pm$ 0,56	8,49 $\pm$ 2,46
50% glicerol	39,04 $\pm$ 0,63	3,87 $\pm$ 0,68	6,86 $\pm$ 1,23

Fonte: (GONÇALVES, et al., 2019).

Comparando-se os resultados das Tabelas 3 e 4 em relação aos materiais de partida, sem glicerol, é possível observar que os filmes utilizados nesse trabalho são

mais rígidos, já que se utilizou o triacetato de celulose ($GS = 2,78$), enquanto que os autores trabalharam com monoacetato de celulose ($GS = 1,48$). Portanto, o material utilizado aqui seria mais semicristalino do que o dos autores, o que confere a maior rigidez encontrada na Tabela 3.

Por outro lado, o acetato de celulose dos autores apresenta maior tensão de deformação, o que também é explicado pelo mesmo fator, ou seja, pelo grau de substituição, sendo que no caso do material trisubstituído o enfraquecimento das ligações de hidrogênio pela presença dos grupos acetatos levou ao resultado observado. Quando o glicerol é adicionado, observa-se fundamentalmente as mesmas características que os autores no sentido de que 10% é o valor em que as propriedades do material são aumentadas pela presença do plastificante.

No entanto, os filmes utilizados nesse trabalho continuam ainda sendo muito mais rígidos (maior deformação plástica) em comparação aos resultados obtidos para os materiais na literatura citada. Como os autores não informaram a Massa Molar do polímero utilizado, não é possível fazer uma discussão nessa direção.

A partir da integração das curvas tensão-deformação obtidas dos filmes de TAC, calculou-se o valor da tenacidade (K_{IC}), que representa a energia que o material absorve até a fratura. Os valores encontrados são exibidos na Tabela 5.

Tabela 5: Valores de tenacidade obtidos para os filmes de TAC.

Amostras	$K_{IC} (J m^{-3})$
0% glicerol	$4,6 \pm 1,2$
10% glicerol	$56,4 \pm 13,5$
20% glicerol	$59,5 \pm 12,8$
30% glicerol	$37,1 \pm 20,8$

Fonte: O autor.

Com base dos dados na Tabela 5, observa-se que a adição do plastificante aumentou a tenacidade dos filmes, assim como nas demais propriedades mecânicas, em

relação à amostra sem o aditivo. As amostras contendo 10 e 20% m/m de glicerol apresentaram um valor de tenacidade parecido, sendo o de 20% ligeiramente maior. Esse comportamento é atribuído à ação do plastificante nos filmes poliméricos conforme discutido anteriormente. Entretanto, a amostra com 30% m/m de glicerol apresentou um valor menor que as demais contendo o plastificante, esse comportamento é devido ao fato de que nesse caso, o plastificante está em excesso, portanto parte dele está apenas adsorvido na superfície do filme e não se aderiu à matriz polimérica, sendo perdido durante seu armazenamento por exsudação do filme.

Com base em outros trabalhos realizados pelo grupo, que utilizaram de forma similar outro tipo de resíduo agroindustrial (LACERDA, 2017), é possível fazer uma comparação entre as propriedades mecânicas dos filmes de TAC obtidos através da palha de milho e do caroço de manga, conforme a Tabela 6.

Tabela 6: Valores de tensão máxima na ruptura e Módulo de Young obtidos para os filmes de TAC produzidos através de palha de milho e caroço de manga.

Amostras	σ (MPa)	E (MPa)
Palha de milho 10% glicerol	$37,5 \pm 5,2$	$2.097,41 \pm 240,34$
Palha de milho 20% glicerol	$30,3 \pm 3,0$	$1.455,02 \pm 158,43$
Caroço de manga 10% glicerol	$25,1 \pm 3,9$	$766,6 \pm 128,2$
Caroço de manga 20% glicerol	$22,2 \pm 1,9$	$589,5 \pm 34,2$

Fonte: O autor, (LACERDA, 2017).

Conforme os dados da Tabela 6, os filmes produzidos através da PM obtiveram resultados melhores de σ e E, do que os filmes produzidos a partir do CM. As propriedades mecânicas dos polímeros são dependentes da mobilidade molecular que é influenciada pela natureza química das macromoléculas, pela massa molecular entre outros fatores (RUDIN, 1982).

Sendo assim, observa-se que esse comportamento está relacionado aos dados mostrados na Tabela 2, onde foi visto que a palha de milho possui massa molar viscosimétrica média maior que o caroço de manga, portanto o TAC produzido através da palha de milho possui uma M_v diferente do produzido através do CM, provavelmente

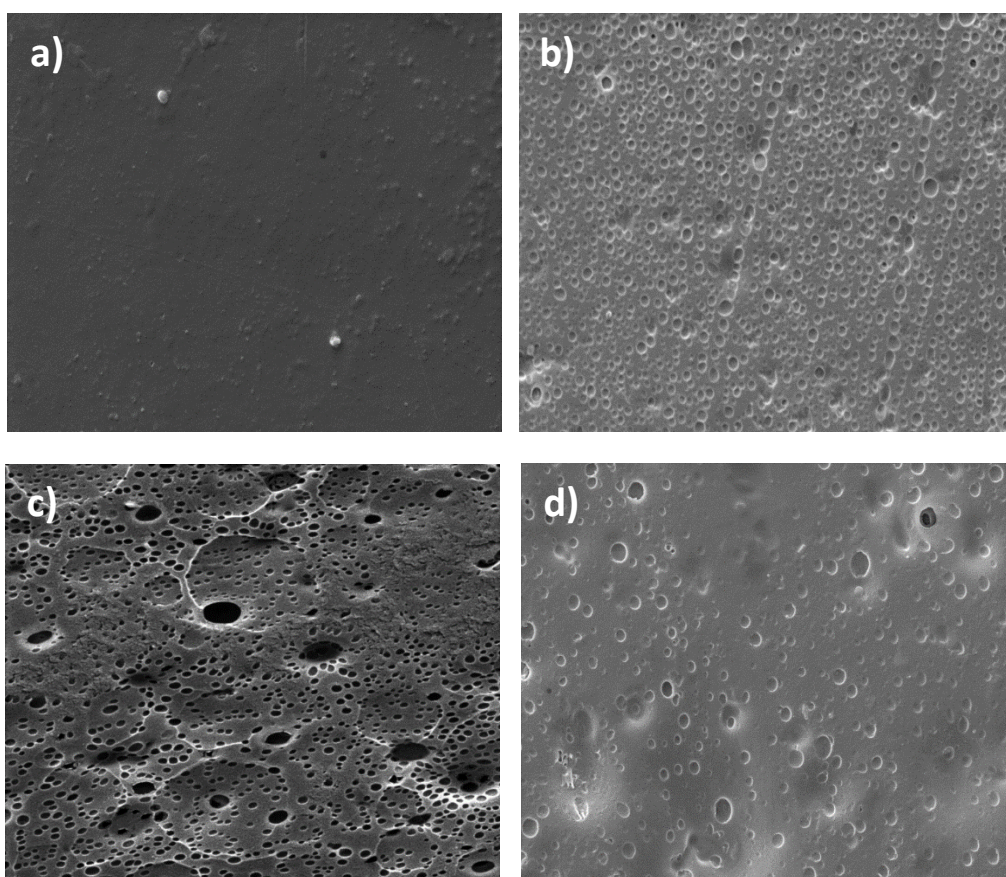
maior, o que influenciou diretamente nas propriedades mecânicas dos filmes produzidos podendo ter aumentado sua capacidade de deformação e tensão suportada.

Outros trabalhos ainda feitos pelo grupo do laboratório de reciclagem de polímeros, como o de (VIEIRA, 2018), utilizando o diacetato de celulose (DAC) mostram como a presença do glicerol e outros aditivos como o ácido fosfórico alteram as propriedades mecânicas dos filmes poliméricos.

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o objetivo de avaliar a estrutura superficial dos filmes poliméricos sem e com a adição de glicerol. As micrografias de superfície das amostras são apresentadas na Figura 8.

Figura 8: Imagens de MEV, ampliadas em 10000 vezes, para os filmes de TAC (a) sem a adição de plastificante, (b) com 10% m/m de glicerol, (c) com 20% m/m de glicerol e (d) com 30% m/m de glicerol, em relação à massa de triacetato.



Fonte: O autor.

A micrografia do filme de TAC sem a adição de plastificante ilustrado na Figura 8(a) mostra o filme com uma superfície homogênea sem a presença de nenhum poro

aparente. Já as imagens que ilustram os filmes com a presença de glicerol mostram a presença de poros, que podem estar relacionados com o comportamento do plastificante no filme polimérico, pois estudos na literatura indicam que a adição do glicerol promove o aumento da permeabilidade aos gases nos filmes, já que este plastificante liga-se as moléculas do biopolímero, aumentando a mobilidade nas cadeias poliméricas e diminuindo a densidade entre suas moléculas, facilitando a passagem dos gases através do material (McHUGH, T. H; KROCHTA, J. M, 1994).

É possível observar na Figura 8(c) que o filme contendo 20% m/m de glicerol aparenta ter mais poros em sua superfície do que o filme contendo 30% m/m do plastificante, ilustrado na Figura 8(d). Isso pode ser explicado devido ao fato de que no filme com 30% m/m de glicerol, o plastificante aparenta não ter se aderido à matriz polimérica, deixando o filme com exsudação. Sendo assim, podemos concluir que com a porcentagem de 30% m/m de glicerol, já se tem um excesso de plastificante no filme e, portanto não é viável de ser utilizada.

5. CONCLUSÃO

A partir do resíduo de PM foi possível produzir o TAC, e com a presença de glicerol como plastificante foram produzidos filmes desse polímero.

As imagens de MEV mostraram que o plastificante foi absorvido pela matriz e modificou sua superfície em relação à amostra pura, provocando o aparecimento de poros. No entanto, foi possível observar que na porcentagem de 30% m/m em relação à massa de TAC, o glicerol não foi totalmente absorvido pela matriz, ficando somente adsorvido em sua superfície, sendo perdido no processo de transpiração do filme.

Os resultados do ensaio mecânico mostraram que o filme contendo 10% m/m de glicerol apresentou os maiores valores de tensão máxima na ruptura, alongação na ruptura e Módulo de Young, e juntamente com o filme contendo 20% m/m do plastificante, apresentou o maior valor de tenacidade. Assim, podemos concluir que a adição do plastificante melhorou as propriedades mecânicas dos filmes em relação à amostra pura, e a porcentagem de 10% m/m de glicerol se mostrou a quantidade ótima a ser utilizada nessa matriz.

Foi possível comparar os resultados obtidos no ensaio mecânico com os resultados de outros trabalhos do grupo, onde o resíduo utilizado para a produção do TAC foi o caroço de manga. As amostras feitas a partir da PM apresentaram valores de tensão máxima na ruptura e Módulo de Young superiores as do CM, mostrando que a diferença da massa molar viscosimétrica dos dois resíduos pode interferir nas propriedades mecânicas dos filmes produzidos. Sendo assim, a palha de milho pode ser considerada uma boa fonte de celulose para a produção de TAC, a ser utilizado em diversas aplicações, sendo um ótimo caminho para o reaproveitamento de um resíduo agroindustrial tão abundante.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, E. V. R. Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose. Tese (Doutor em Ciências – Físico-Química). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

BEATRIZ, A., ARAÚJO, Y.J.K., LIMA, D.P. Glicerol: Um Breve Histórico e Aplicação em Sínteses Estereosseletivas. Quim. Nova, Rio de Janeiro, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BISWAS, A., SAHA, B. C., LAWTON, J. W., SHOGREN, R. L., WILLET, J. L. Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products. Carbohydrate Polymers, v. 64, p. 134-137, 2006.

BLAKE, J. D., MURPHY, P. T., RICWRDS, G. N. Isolation and a/b classification of hemiceluloses. Carbohydrate Research, v. 16, p. 49-57, 1970.

CALLISTER, W.D. Materials Science and Engineering- An Introduction. 7ª ed, New York, John Wiley and Sons, p. 721, 2007.

CERQUEIRA, D. A., VALENTE, A. J. M., RODRIGUES FILHO, G., BURROWS, H. D. Synthesis and properties of polyaniline-cellulose acetate blends: The use of sugarcane bagasse waste and the effect of the substitution degree. Carbohydrate Polymers, v. 78, n. 3, p. 402-408, 2009.

CONAB. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. v. 5 - Safra 2017/18, n. 9 - Nono levantamento, junho 2018.

D'ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo, IPT, 1988.

FRIGONI, E. S. et al. Síntese e caracterização de sulfato de acetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar para utilização como aditivo para a construção civil. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 7., 2008, Uberlândia: UFU, 2008.

GONÇALVES, S. M., SANTOS, D. C., MOTTA, J. F. G., SANTOS, R. R., CHÁVEZ, D. W. H., MELO, N. R. Structure and functional properties of cellulose acetate films incorporated with glycerol. *Carbohydrate Polymers*, v. 209, p. 190-197, 2019.

GURGEL, L. V. A. Mercenização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

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

KROCHTA, J. M. Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status and opportunities. In: GENNADIOS, A. *Protein-Based Films and Coatings*. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, p. 672, 2002.

LACERDA, A. F. Reciclagem química do caroço de manga, *Mangifera Indica L*, variação Ubá, para a produção de recipientes biodegradáveis. Relatório PIBIC/UFU. Universidade Federal de Uberlândia, 2017.

LIMA, S. R., OLIVEIRA, G. S., MORAIS, S. A. L., NASCIMENTO, E. A., CHANCG, R. Estudos dos constituintes moleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de candeia – *Moquinia polymorpha* (LESS.) DC. *Ciência Florestal*, v. 17, p. 145-155, 2007.

LIU, H., ADHIKARI, R., GUO, Q., & ADHIKARI, B. Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering*, 116, p. 588–597, 2013.

MALI, S., SAKANAKA, L. S., YAMASHITA, F., GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 60, p. 283-289, 2005.

MARINCEK, A. M. Produção de filmes de triacetato de celulose a partir da celulose extraída de fonte lignocelulósica alternativa. Trabalho de conclusão do Curso de Química Industrial, Universidade Federal de Uberlândia, 2017.

McHUGH, T. H, KROCHTA, J. M. Sorbitol- vs glycerol – plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.

MEIRELES, C. S., RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., ZENI, M., MELLO, K. Blend compatibility of waste materials-cellulose acetate (from sugarcane bagasse) with polystyrene (from plastic cups): Diffusion of water, FTIR, DSC, TGA and SEM study. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 104, n. 2, p. 909-914, 2007.

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

MEIRELES, C. S. Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

MOORE, G. R. P., MARTELLIA, S. M., GANDOLFOA, C., SOBRALB, P. J. A., LAURINDO, J. B. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films. *Food Hydrocolloids*, v. 20, p. 975–982, 2006.

NASCIMENTO, B. Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

OGEDA, T. L., PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. *Química Nova*, v. 33, n.7, São Paulo, 2010.

PITARELO, A. P. Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

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

REIS, L. C. B., SOUZA, C. O., SILVA, J. B. A., MARTINS, A. C., NUNES, I. L., DRUZIAN, J. I. Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product. *Food and Bioproducts Processing*, v. 94, p. 382–391, 2015.

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

RIBEIRO, S. D. Síntese e caracterização de membranas de triacetato de celulose a partir do aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar para a liberação controlada de drogas. Dissertação de Pós-Graduação. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

RINDLAV-WESTLING, A., STADING, M., GATENHOLM, P. Crystallinity and morphology in films of starch, amylose and amylopectin blends. *Biomacromolecules*, v. 3, p. 84-91, 2003.

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

ROYER, B. Produção de recipientes biodegradáveis a partir de resíduos agroindustriais. Relatório técnico-científico. Uberlândia, 2016.

RUDIN, A. *The Elements of Polymer Science and Engineering*, London, Academic Press, 1982.

SALIBA, E. O. S., RODRIGUEZ, N. M., MORAIS, S. A. L., VELOSO, D. P. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência Rural*, v.31, p. 917-928, 2001.

SASSI, J. F., CHANCY, H. Ultrastructural Aspects of the Acetylation of Cellulose. *Cellulose*, v. 2, n. 2, p. 111-127, 1995.

SATO, H., URAKI, Y., KISHIMOTO, T., SANDO, Y. New process for producing cellulose acetate from wood in concentrated acetic acid. *Cellulose*, v. 10, n. 4, p. 397-404, 2003.

SENNA, A. M., MENEZES, J., BOTARO, V. R. Estudo da densidade de ligações cruzadas em géis superabsorventes obtidos do acetato de celulose. *Rev. Polímeros*, v. 23, n. 1, p. 59-64, 2011.

SOUZA, E. E., VALE, R., VIEIRA, J. G., RIBEIRO, S. D., FILHO, G. R., MARQUES, F. A., ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., BARUD, H. S. *Química Nova*, v. 38, n. 2, 2015.

ULMAN, A., An introduction to ultrathin films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly, 1a ed. Boston: Academic Press, 440p, 1991,

VIEIRA, M. C. M. Recipientes de acetato de celulose comercial aplicados na produção de mudas vegetais: estudo de preparação e caracterização. Trabalho de conclusão do curso de Química Industrial, Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

VIEIRA, R. G. P. Síntese e caracterização da metilcelulose a partir da metilação heterogênea do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.