



## Investigação da influência de lignina e de hemicelulose nas propriedades de filmes de acetato de celulose

Helena C. R. Barbieri, Eupídio Scopel, Camila A. Rezende

### Resumo

O acetato de celulose (CA) é um biopolímero obtido a partir da acetilação de substratos celulósicos. Porém, os filmes de CA são quebradiços e requerem aditivos plastificantes. O objetivo deste projeto foi acetilar substratos lignocelulósicos (contendo celulose, mas também hemicelulose e lignina) para que estes outros componentes da biomassa vegetal pudessem atuar como plastificantes internos na obtenção de filmes de CA. Extrações ácido-base sequenciais removeram parcialmente hemicelulose e lignina da biomassa *in natura* e resultaram em sólidos mais ricos em celulose (entre 68 e 80% m/m). Tratamentos ácidos e alcalinos também foram aplicados separadamente, sendo que os tratamentos ácidos extraíram principalmente hemicelulose e os tratamentos alcalinos extraíram principalmente lignina. Comparativamente, tratamentos hidrotérmicos pouco modificaram a composição química, mas alteraram a morfologia da biomassa. A análise dos substratos acetilados por FTIR indicou as bandas referentes à vibração das ligações de carbonilas e ésteres em  $1250\text{ cm}^{-1}$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e o grau de substituição (GS entre 1,7 e 2,2) mostrou a formação de diacetatos. Os ensaios de análise térmica (TGA) indicaram que as amostras com maiores teores de lignina e hemicelulose apresentaram maior temperatura de degradação equiparando-se ao de diacetato de celulose de alta massa molecular. Assim, substratos celulósicos não totalmente purificados puderam ser utilizados na preparação de CA neste trabalho, sem que hemicelulose e lignina prejudicassem o processo. Além disso, hemicelulose e lignina presentes em CA podem atuar como plastificantes.

**Palavras-chaves:** biomassa, capim elefante, biopolímero.

### 1. Introdução

A substituição dos plásticos convencionais por materiais provenientes de fontes renováveis é importante para a redução dos impactos ambientais e da dependência em relação às fontes petrolíferas. No entanto, isso depende da obtenção de materiais com propriedades similares ou superiores aos obtidos a partir do petróleo, utilizando métodos que sejam ambientalmente corretos, com redução de energia e de reagentes<sup>1</sup>. Um desses possíveis substituintes é o acetato de celulose, que é utilizado em embalagens de alimentos e membranas para processos de separação<sup>2</sup>. Embora tenha alto potencial para a produção de bioplásticos, o CA é bastante quebradiço e requer a adição de plastificantes<sup>3</sup>, muitas vezes, de origem não renovável<sup>4</sup>, para melhorar as propriedades mecânicas dos seus filmes. A obtenção deste polímero consiste na obtenção de um sólido celulósico altamente purificado por métodos químicos e a posterior

esterificação das hidroxilas para grupos acetato<sup>5</sup>, o que leva à subutilização dos demais componentes da biomassa, especialmente hemicelulose e lignina. Deste modo, a motivação desse projeto foi avaliar a utilização de hemicelulose e lignina como plastificantes internos para reduzir etapas na síntese desse bioplástico e obter CA com propriedades aprimoradas na preparação de filmes poliméricos. A estratégia utilizada foi a utilização de diferentes tratamentos químicos para a obtenção de sólidos com diferentes teores de cada componente, avaliando o efeito da presença de hemicelulose e lignina nos substratos para a preparação do derivado celulósico. Para essa abordagem, foi utilizado o capim elefante como fonte de celulose, que é uma biomassa tradicionalmente utilizada para alimentação bovina, que possui alta produtividade e adaptabilidade a diferentes climas e solos<sup>6</sup>.



## 2. Resultados e discussão

### 2.1 Extração dos componentes

Os cinco tratamentos utilizados para obter substratos com diferentes teores de hemicelulose e lignina estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1-** Tratamentos utilizados para obter substratos com diferentes teores de hemicelulose e lignina em capim elefante.

Amostra	Tratamento
HYD	Hidrotérmico (121°C por 40 min)
AC	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1% v/v (121 °C por 40 min)
B121	NaOH 2% m/v (121 °C por 40 min)
AB85	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1% v/v (121 °C por 40 min) + NaOH 2% m/v (85 °C por 40 min)
AB121	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1% v/v (121 °C por 40 min) + NaOH 2% m/v (121 °C por 40 min)

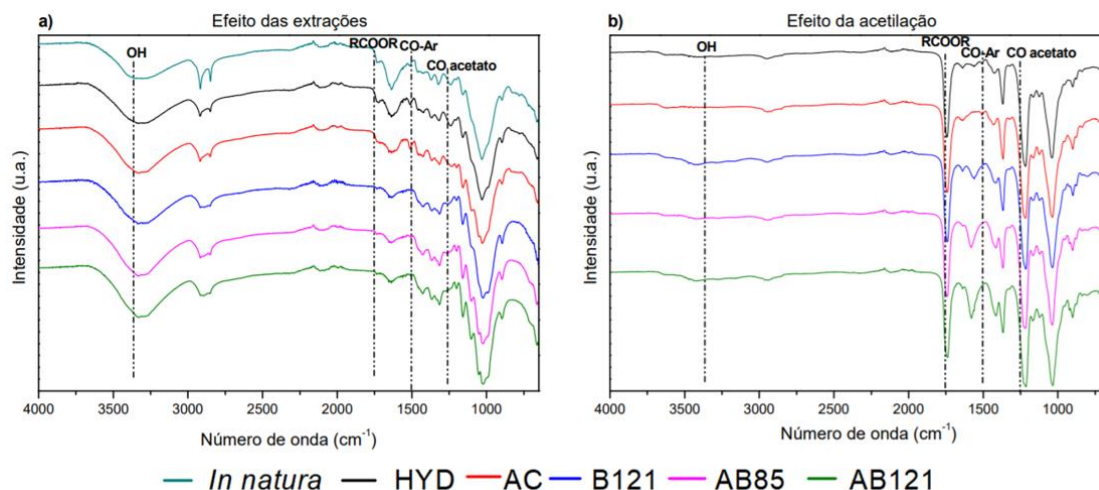
A composição dos sólidos lignocelulósicos foi determinada pela metodologia empregada pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL)<sup>7</sup>. De acordo com a Tabela 2, os tratamentos com etapas únicas (HYD, AC e B121) resultaram em substratos celulósicos com maiores teores de lignina e hemicelulose residuais e maior massa remanescente. Já os tratamentos com etapas sequenciais (AB85 e AB121), resultaram em substratos celulósicos mais purificados e com menor massa remanescente. Maiores massas remanescentes são desejáveis, uma vez que o sólido não consumido nos tratamentos será utilizado para a conversão a acetato de celulose.

**Tabela 2-** Composição dos sólidos após os tratamentos químicos em (% m/m), junto da massa remanescente.

Amostra	Composição dos componentes majoritários (%)			Massa de sólido remanescente após a extração (%)
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	
HYD	39,3 ± 2,6	34,7 ± 1,3	27,4 ± 0,7	83,3
AC	52,7 ± 3,1	13,5 ± 0,3	30,7 ± 0,6	54,2
B121	53,8 ± 1,8	21,2 ± 1,9	16,7 ± 1,8	44,3
AB85	67,9 ± 1,4	10,4 ± 0,1	20,1 ± 0,3	33,8
AB121	80,2 ± 1,8	9,6 ± 0,1	13,6 ± 0,6	25,0

### 2.2 Acetilação

Os sólidos obtidos foram acetilados de acordo com trabalhos da literatura<sup>5,8</sup>, utilizando anidrido acético como agente acetilante, ácido acético como solvente e ácido sulfúrico como catalisador. O tempo de acetilação foi definido retirando-se alíquotas do acetato de celulose, insolúvel em água, e precipitando-o em um béquer com água. As análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) dos sólidos acetilados (Figura 1) evidenciaram a redução no estiramento da banda em 3400 cm<sup>-1</sup>, que é referente aos grupos hidroxilas. Comparando os sólidos após as extrações (Figura 1a) e após a acetilação (Figura 1b), também é possível notar a presença da banda em 1750 cm<sup>-1</sup>, referente à vibração da ligação de grupos ésteres dos grupos acetilas, indicando a acetilação.

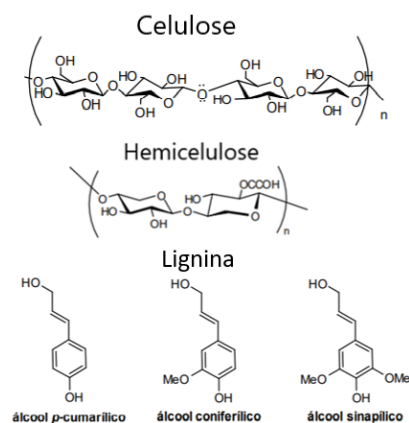


**Figura 1-** Espectro de FTIR das amostras acetiladas com grupos funcionais em destaque nas linhas pontilhadas.



A Tabela 3 apresenta o tempo de acetilação para cada amostra, os valores calculados para porcentagem de grupos acetilados (%GA), o grau de substituição (GS) e uma estimativa da quantidade de material acetilado que pode ser obtida a partir de 1 kg de biomassa, considerando os rendimentos do processo. Os diferentes tempos de acetilação estão relacionados à exposição das hidroxilas à acetilação, à composição química e à estruturação do substrato. Amostras submetidas a tratamentos sequenciais (AB85 e AB121) são mais ricas em celuloses e mais purificadas, estando mais facilmente acessíveis ao agente acetilante, o que diminuiu o tempo de acetilação.

O mecanismo de acetilação das hidroxilas<sup>9</sup> é conhecido para a celulose, mas pode ocorrer também em lignina e hemicelulose, que apresentam esse mesmo grupo funcional (Figura 2). Deste modo, as hipóteses são que esses componentes possam: i) ser acetilados juntamente com a celulose; ii) ser dissolvidos no meio reacional (ácido) de acetilação; ou iii) que ambos os fenômenos estejam ocorrendo simultaneamente e em diferentes proporções.



**Figura 2-** Componentes majoritários da parede celular vegetal e sua estrutura química: celulose, hemicelulose e monômeros da lignina, respectivamente. **Adaptada de Scopel (2019)<sup>10</sup>.**

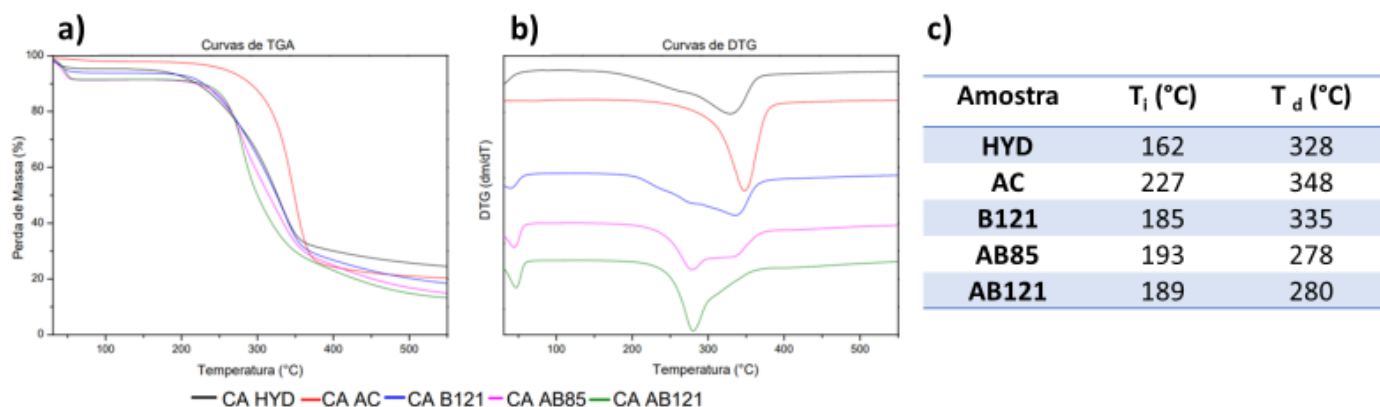
O GS, que mede o número médio de grupos hidroxilas que foram substituídos por grupos acetilados, permite diferenciar entre diacetato e triacetato, visto que existem apenas três hidroxilas disponíveis para acetilação na estrutura da celulose<sup>11</sup>. O GS dos acetatos obtidos foi determinado por via química (reação de saponificação e retitulação)<sup>12</sup> e encontrou-se na faixa de 1,7 a 2,2, indicando, portanto, a formação de diacetato de celulose.

Todavia, como o cálculo para determinação de GS considera apenas a formação de acetato de celulose<sup>13</sup>, a presença de lignina e hemicelulose residuais acetiladas pode influenciar esse valor. Outro fato que corrobora com a hipótese de acetilação dos demais componentes é que, apesar de diacetato de celulose ser solúvel em acetona<sup>14</sup>, o material obtido não foi solúvel nesse solvente. Segundo Suzuki e colaboradores<sup>15</sup>, acetato de xilano não é solúvel em acetona, o que corrobora com a hipótese de que ao menos a hemicelulose foi acetilada juntamente à celulose. No entanto, tais resultados são significativos para este projeto, pois demonstraram que é possível obter acetato de celulose mesmo em substratos com altos teores de lignina e de hemicelulose e em quantidades significativamente altas (Tabela 3). Esses componentes podem atuar como plastificantes internos na preparação de filmes poliméricos, resultando na obtenção de materiais com propriedades aprimoradas.

**Tabela 3-** Rendimento da conversão de celulose a acetato (%GA), grau de substituição decorrente da acetilação (GS) e massa de acetato produzida a partir de 1kg de biomassa *in natura* para as diferentes amostras acetiladas.

Amostra	Tempo de acetilação (h)	%GA	GS	Massa de acetato de celulose produzida a partir de 1 kg de biomassa <i>in natura</i> (g)
HYD	24	34,2	1,9 ± 0,1	148,4 ± 41,2
AC	24	36,6	2,2 ± 0,3	138,9 ± 27,8
B121	4	31,5	1,7 ± 0,2	428,7 ± 5,3
AB85	2	34,3	2,0 ± 0,1	194,2 ± 4,9
AB121	2	33,7	1,9 ± 0,1	194,5 ± 9,1

O comportamento térmico dos sólidos acetilados foi avaliado por TGA (Figura 3) e permitiu a visualização de dois eventos térmicos majoritários: liberação de água entre 55 e 110°C e degradação entre 155 e 350 °C (Figura 3c). A maior estabilidade térmica das amostras com maiores teores de lignina e de hemicelulose pode estar relacionado com o maior tempo de acetilação. Além disso, as temperaturas de degradação no máximo da curva ( $T_d$ ) dessas amostras se assemelham à  $T_d$  do diacetato de celulose de alta massa molecular<sup>16</sup>.



**Figura 3-** Curvas de TGA (a), DTG (b) e faixa de temperatura em que ocorre a degradação das amostras acetiladas (c), onde  $T_i$  é a temperatura inicial de degradação e  $T_d$  é a temperatura de máxima taxa de degradação.

### 3. Conclusões

A investigação dos diferentes tratamentos utilizados indicou que é possível obter sólidos acetilados mesmo em amostras com alto teor de hemicelulose e lignina. Esses componentes residuais no sólido acetilado podem atuar como plastificantes e contribuir para a obtenção de filmes poliméricos menos quebradiços, sem a necessidade de adição de plastificantes de origem não renovável. As amostras AB85 e B121 destacam-se por apresentar GS satisfatório, alto rendimento, redução no número de etapas e na temperatura de tratamento. Deste modo, a utilização de capim elefante para obter acetato de celulose é promissora e pode contribuir para a obtenção de materiais de fontes renováveis que apresentem propriedades aprimoradas por meio de tecnologias mais verdes e economicamente vantajosas.

### Agradecimentos

Ao CNPq (projeto 420031/2018-9) e pela bolsa PIBIC (projeto 119587/2019-0) e à Fapesp (projeto 2018/23769-1).

### Referências

- (1) Ragauskas, A. J. *et al.*, *Science*, **2006**.
- (2) Jalajjerdi, R. *et al.*, *Journal of Nanostructures*, **2012**.
- (3) Shenvi, S. *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**.
- (4) Bendaoud, A. *et al.*, *Carbohydrate Polymers*, **2014**.
- (5) Scopel, E.; Meireles, C.; Dalmaschio, C. J., Incorporação de nanopartículas de óxido de zircônio em acetato de celulose para a valorização de resíduos agroindustriais, Editora Atena, **2019**.
- (6) Scopel, E. *et al.*, *Journal of Cleaner Production*, **2020**.
- (7) Sluiter, A. *et al.*, *Laboratorial Analytical Procedure*, **2008**.
- (8) Meireles, C. *et al.*, *Carbohydrate Polymers*, **2010**.
- (9) Bruice, P., *Química Orgânica*, 4ª ed., Pearson Prentice Hall, **2006**, Vol. 2.
- (10) Scopel, E., Instituto de Química, Unicamp, **2019**.
- (11) Puleo, A. *et al.*, *Journal of Membrane Science*, **1989**.
- (12) Cerqueira, D. *et al.*, *Polímeros*, **2010**.
- (13) Norma ASTM D871-96, *Standard Test Methods of Testing Cellulose Acetate*, Pennsylvania, **2004**.
- (14) Zugenmaier, P., *Macromolecular Symposia*, **2004**.
- (15) Suzuki, S. *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**.
- (16) Huang, M. *et al.*, *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**.