



# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGEL DE ACETATO DE CELULOSE COM TEORES DE LIGNINA RESIDUAL

Palavras-Chave: Celulose, Hidrogel, Polímeros

Autores:

José Nunes Brandão Júnior – IQ/Unicamp

Eupídio Scopel – IQ/Unicamp

Profa. Dra. Camila Alves de Rezende – IQ/Unicamp

## 1. INTRODUÇÃO

Hidrogéis são redes tridimensionais poliméricas que têm a capacidade de absorver e reter grandes quantidades de água (ou outros líquidos) sem perder sua integridade física<sup>1</sup>. Isso se deve à estrutura porosa dos hidrogéis, que permite a entrada do líquido em seus espaços internos, e à presença de reticulações, que são ligações químicas ou interações físicas que ocorrem entre as cadeias poliméricas e que mantêm unida a rede. Os hidrogéis possuem importantes aplicações cotidianas, em áreas como medicina<sup>2</sup>, agricultura<sup>3</sup>, alimentos<sup>4</sup> e cosméticos<sup>5</sup>.

O acetato de celulose é um polímero derivado da celulose que pode ser utilizado para a produção de hidrogéis, podendo ser obtido a partir de recursos renováveis, como resíduos agroindustriais. Por exemplo, durante o processamento da cana-de-açúcar para produção de açúcar e álcool, é gerado o bagaço de cana-de-açúcar, que é constituído principalmente por celulose, hemicelulose e lignina.

A produção de hidrogéis de acetato de celulose a partir de um substrato *in natura*, como o bagaço de cana, pode ser dividida em três etapas principais, realizadas em sequência: 1) Pré-tratamentos, para a remoção dos componentes não-celulósicos (lignina e hemicelulose), resultando em um sólido com alto teor de celulose; 2) Acetilação da celulose, por meio de uma reação de esterificação com anidrido acético, para a

formação do acetato de celulose; e 3) Preparação do hidrogel por meio de reações de reticulação.

A etapa de pré-tratamento é essencial para remover a hemicelulose e lignina, que podem interferir na acetilação da celulose<sup>6</sup>. Contudo, a completa remoção desses componentes aumenta a complexidade e os custos do processo. Além disso, a presença de lignina residual é pouco explorada, mas pode oferecer oportunidades para hidrogéis com propriedades distintas.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a possibilidade da produção de acetato de celulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar a partir de diferentes métodos para a obtenção de substratos celulósicos. Para isso, foram testadas condições que retirassem diferentes quantidades de lignina para avaliar a presença residual desta macromolécula na síntese do acetato de celulose. Sequencialmente, o acetato de celulose produzido em diferentes condições foi submetido a reações de reticulação. Nessa etapa, os materiais preparados a partir de bagaço de cana foram comparados com acetato de celulose comercial.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Pré-tratamentos

A metodologia utilizada para obter sólidos com diferentes teores de lignina foi selecionada com base em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa<sup>7-9</sup>.



Resumidamente, na etapa ácida, a biomassa *in natura* foi tratada com uma solução 1% (v/v) de ácido sulfúrico em autoclave a 121 °C por 40 minutos. Após esse tempo, o sólido resultante foi filtrado, lavado em água até pH neutro e seco em estufa. Na etapa básica, o sólido seco resultante da etapa ácida foi tratado com uma solução 2% (m/v) de hidróxido de sódio em autoclave a 121 °C por 40 minutos. Ao final desse tempo, o sólido foi filtrado, lavado até pH neutro e seco em estufa, sendo identificado como “Ácido-Alcalino”. Alternativamente, o substrato *in natura* foi submetido a um processo de branqueamento utilizando peróxido de hidrogênio em meio básico a 70 °C por 40 min, sendo identificados como “Branqueado”.

## 2.2. Síntese do acetato de celulose

Essa metodologia pode ser dividida em duas partes: a síntese do triacetato de celulose (TAC) e a síntese do diacetato de celulose (DAC).

### 2.2.1. Síntese do TAC

Em um balão de fundo redondo, cerca de 2,0 g da amostra pré-tratada foram adicionadas juntamente a 40 mL de ácido acético, sob agitação. Após isso, 0,18 mL de ácido sulfúrico foram adicionados ao sistema, deixando sob agitação por 30 minutos. Por fim, 64 mL de anidrido acético foram adicionados e o sistema permaneceu em agitação por 24 horas. Após esse tempo, o conteúdo do balão foi despejado em cerca de 200 mL de água, formando um precipitado branco filamentososo (o TAC), que é insolúvel em água. Por fim, o TAC foi filtrado, lavado com solução de bicarbonato de sódio até pH neutro e seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

### 2.2.2. Síntese do DAC

O TAC sintetizado anteriormente foi dissolvido em 20 mL de ácido acético. Após a dissolução, 2,2 mL de água e 0,16 mL de ácido sulfúrico foram adicionados e o sistema foi colocado em refluxo a 80 °C por 10

minutos. Após esse tempo, a solução é despejada em 100 mL de água, onde um precipitado branco finamente dividido se forma: o DAC. Por fim, o sólido é filtrado, lavado com uma solução de bicarbonato de sódio até pH neutro e seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

## 2.3. Síntese do hidrogel de diacetato de celulose

Cerca de 0,5 g de DAC foram adicionados a 5 mL de acetona sob agitação. Após a dissolução total do DAC, 0,07 g de anidrido piromelítico (PMDA), que é o agente reticulante, foram adicionados com 0,05 mL de trietilamina, que funciona como catalisador. O sistema permanece em agitação até uma mudança brusca na viscosidade, o que indica o fim da reação. Nesta etapa, foi avaliada a preparação de géis a partir de acetato de celulose de diferentes tratamentos (ácido-base, branqueamento e ácido-base seguido de branqueamento) e a partir de DAC comercial.

Após o término da etapa anterior, tem-se um gel em acetona. Tal gel é colocado em estufa a 60 °C por 2 horas e, em seguida, com praticamente toda a acetona seca, 5 mL de etanol foram adicionados ao sistema, que permanece em agitação por 24 horas. Após esse período, tem-se o organogel em etanol, que foi seco em estufa a 60 °C por 2 horas. Por fim, 5 mL de água são adicionados ao sistema, que permanece sob agitação durante 24 horas. Após o término desse tempo, tem-se, finalmente, o hidrogel de diacetato de celulose.

## 2.4. Caracterizações

### 2.4.1. Determinação do teor de lignina no sólido após pré-tratamentos

O teor de lignina residual no sólido foi determinado utilizando o método de brometo de acetila<sup>10</sup>.



## 2.4.2. Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Análises de FTIR foram realizadas para caracterizar as vibrações típicas do acetato de celulose em comparação com amostras comerciais. O acetato de celulose comercial neste projeto utilizado foi Acetato de celulose com massa molar próxima a 50.000 g/mol, da *Sigma-Aldrich*.

## 2.4.1. Grau de acetilação do acetato de celulose

O grau de substituição foi determinado utilizando a metodologia proposta por Cerqueira e colaboradores<sup>6</sup>. Amostras de TAC ou DAC foram adicionadas juntamente a uma solução de NaOH 0,25 mol/L e 5 mL de etanol e o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. Após o tempo de repouso, adicionaram-se 10 mL de uma solução de HCl 0,25 mol/L e o sistema foi novamente deixado em repouso por 30 minutos. Em seguida, o sistema foi titulado utilizando uma solução padronizada de NaOH 0,25 mol/L em três repetições, usando fenolftaleína como indicador. Com os dados obtidos a partir das titulações, calculou-se a porcentagem dos grupos acetila (GA), por meio da equação 1.

$$\%GA = \frac{[(Vb_i + Vb_t)C_b - Va \times C_a](43 \times 100)}{m_{ca}} \quad [1]$$

Em que  $Vb_i$  é o volume adicionado para iniciar a reação de esterificação;  $Vb_t$  é o volume de NaOH gasto na titulação;  $C_b$  é a concentração da solução padronizada de NaOH;  $Va$  é o volume de HCl adicionado ao sistema;  $C_a$  é a concentração padronizada de HCl; e  $m_{ca}$  é a massa seca de acetato de celulose.

A partir dos resultados obtidos com a Eq.1, determinou-se o grau de substituição das amostras de acetato de celulose produzidos por meio da equação 2:

$$GS = \frac{162 \times GA}{(43 \times 100) - (42 \times GA)} \quad [2]$$

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Preparação do acetato de celulose

A Figura 1 mostra o espectro de FTIR de amostras de DAC comercial e dos preparados a partir do bagaço de cana de açúcar submetido a pré-tratamento ácido-base ou a branqueamento. A comparação dos espectros mostra que a síntese do acetato de celulose a partir do bagaço de cana de açúcar foi efetiva, uma vez que os espectros são bastante similares. Além disso, os espectros apresentam as vibrações características de grupos acetato em 1750  $\text{cm}^{-1}$ , referente à região dos ácidos carboxílicos.

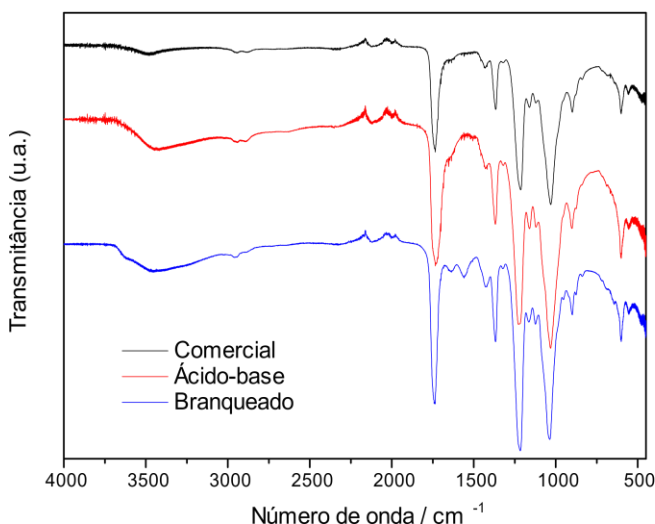


Figura 1. Espectros de FTIR das amostras de DAC comercial e de bagaço de cana de açúcar pré-tratado com tratamento ácido-base ou branqueamento.

A eficiência na acetilação para amostras ácido-base e branqueadas mostra que a quantidade de lignina residual não afetou a reação de esterificação. O substrato



ácido-base possui cerca de 12% de lignina residual, enquanto o substrato branqueado possui 4,8% e ambos foram acetilados. O cálculo do GS após a acetilação (Tabela 1) indica que cerca de 2 a 3 hidroxilas foram acetiladas em cada unidade de anidroglicose.

Tabela 1. Grau de acetilação (GA) e substituição (GS) de acetato de celulose produzidos a partir do bagaço de cana

Amostra	GA (%)	GS
Ácido-base	34 ± 3	1,8 ± 0,3
Branqueado	35,6 ± 0,4	2,2 ± 0,1

### 3.2. Síntese do Hidrogel

Os diferentes substratos foram submetidos à etapa de reticulação. A Figura 2 mostra o aspecto dos géis preparados utilizando o acetato de celulose comercial. A massa seca do hidrogel foi medida na balança de umidade como sendo de 29,5%. Entretanto, as amostras de acetato de celulose preparadas neste trabalho não formaram géis como o material comercial, o que pode ter relação com a massa molar do material.

A formação de géis a partir do material *in natura* continuará a ser investigada durante as próximas etapas do projeto, mas entender como funcionam as etapas de reticulação e troca de solventes ajudam bastante nas investigações para produção do hidrogel do acetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

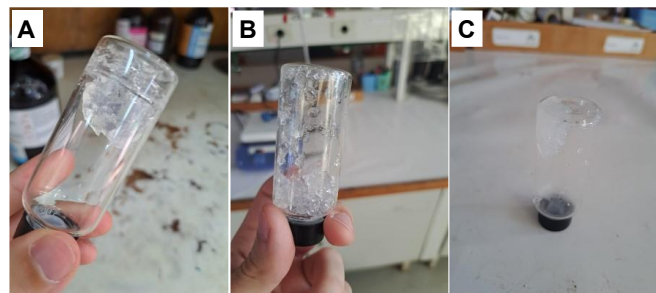


Figura 2. Comparação entre o gel com acetona como solvente (A), com etanol como solvente (B) e água como solvente (C).

### 4. CONCLUSÃO

Acetato de celulose foi sintetizado a partir de substratos de bagaço de cana de açúcar com diferentes teores de lignina, obtidos a partir de substratos ácido-base e branqueados. Entretanto, embora a caracterização química indique a similaridade entre o material sintetizado e o material comercial, os géis foram preparados somente com o material comercial. Isso indica que há outros fatores além do teor de lignina que devem ser considerados na preparação de hidrogéis de acetato de celulose preparados a partir de bagaço de cana.

As próximas etapas para o projeto serão voltadas para entender melhor a síntese do hidrogel a fim de poder replicá-la para o acetato de celulose feito a partir da celulose *in natura*.

### 5. AGRADECIMENTOS

Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp).

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmed, E.M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A Review. *Journal of Advanced Research* **6**, 105-121 (2015).
- Chen, W. *et al.* Nanocomposite Hydrogels in Regenerative Medicine: Applications



- and Challenges. *Macromolecular Rapid Communications*, in press (2023)
3. Kaur, P. *et al.* Hydrogels in Agriculture: Prospects and Challenges. *Journal of Polymer Environmental*, in press (2023)
  4. Liu, L.S. *et al.* Hydrogels from Biopolymer Hybrid for Biomedical, Food, and Functional Food Applications. *Polymers* **4**, 997-1011 (2012).
  5. Aswathy, S.H. *et al.* Commercial hydrogels for biomedical applications. *Heliyon* **6**, 4, e03719 (2020)
  6. Cerqueira, D.A. *et al.* Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydrate Polymers* **69**, 579-582 (2007)
  7. Scopel, E. & Rezende, C.A. Biorefinery on-demand: Modulating pretreatments to recovery lignin, hemicellulose, and extractives as co-products during ethanol production. *Industrial Crops and Products* **163**, 113336 (2021)
  8. Rezende, C.A. *et al.* Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. *Biotechnology for Biofuels* **4**, 54 (2011)
  9. Scopel, E. *et al.* Broadening the product portfolio with cellulose and lignin nanoparticles in an elephant grass biorefinery. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* **17**, 4, 859-872 (2023)
  10. Barnes W.J. & Anderson, C.T. Acetyl Bromide Soluble Lignin (ABSL) Assay for Total Lignin Quantification from Plant Biomass. *Bio Protocol* **7**, 5, e2149 (2017)