



SÍNTESE DE TRIACETATO DE CELULOSE A PARTIR DE PALHA DE MILHO: EFEITOS DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO NA ACETILAÇÃO

Kelly B. Santos (G)^{1*}, Marcos V. Ferreira(PD)², Rosana M. Nascimento (PQ)^{1,2}

¹ Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, UFU; ² Instituto de Química UFU

*kelly_borges@ufu.br

RESUMO

O crescente volume de resíduos agroindustriais gerados no Brasil, como a palha de milho, tem impulsionado pesquisas voltadas à valorização desses materiais como fontes alternativas de compostos de alto valor agregado. A palha de milho, rica em celulose, pode ser aproveitada para a síntese de triacetato de celulose (TAC), um polímero termoplástico com amplas aplicações como membranas em processos de separação, monolitos para remoção de contaminantes ambientais, entre outros. Neste trabalho, foi investigada a produção de TAC a partir da celulose extraída da palha de milho, com ênfase nos efeitos da variação da concentração de ácido sulfúrico durante a acetilação. A comparação entre diferentes concentrações demonstrou que menores volumes do catalisador favorecem a preservação da estrutura celulósica, sem comprometer a formação do produto final. A abordagem propõe uma rota mais eficaz para a obtenção do derivado TAC a partir de resíduos agrícolas, promovendo o reaproveitamento de biomassa e a redução do uso de reagentes corrosivos.

Palavras-chave: Triacetato de celulose, palha de milho, ácido sulfúrico, massa molecular viscosimétrica média

Introdução

O crescimento da produção agrícola no Brasil tem intensificado a geração de resíduos agroindustriais, entre os quais se destaca a palha de milho, frequentemente subutilizada ou descartada de forma inadequada. Esse resíduo lignocelulósico é constituído majoritariamente por celulose, além de hemicelulose e lignina, e pode ser aproveitado como matéria-prima alternativa para a produção de compostos de alto valor agregado, contribuindo com práticas sustentáveis e redução de impactos ambientais (1).

A celulose é o biopolímero natural mais abundante do planeta, formando cadeias altamente organizadas que conferem ao material grande resistência mecânica e ampla reatividade química (1). A modificação química da celulose, por meio da acetilação, permite a obtenção de derivados como o triacetato de celulose (TAC), um polímero termoplástico de grande interesse tecnológico com GS de 2,7 a 3,0 (3).

O TAC apresenta características atrativas como resistência térmica, boa capacidade de formação de filmes, boa estabilidade química e biodegradabilidade moderada (inferior ao acetato de celulose e a celulose), o que o torna adequado para aplicações diversas, incluindo membranas, filmes poliméricos e sistemas de liberação controlada de fármacos (2). Dentre as fontes alternativas de celulose, a palha de milho tem se mostrado promissora na síntese de triacetato, com resultados comparáveis aos obtidos a partir de fontes comerciais ou de outros resíduos agrícolas, como o bagaço de cana-de-açúcar (2). Portanto, a produção de TAC a partir da palha de milho representa uma estratégia alinhada aos princípios da sustentabilidade, uma vez que promove o reaproveitamento de resíduos e o desenvolvimento de novos materiais funcionais para aplicações farmacêuticas, biomédicas e ambientais.

Experimental

Para a extração da holocelulose, 5,0 g de palha de milho seca e triturada foram adicionadas a 100 mL de água destilada em um Erlenmeyer de 250 mL, mantido a 75 °C. Foram acrescentados 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio, com o recipiente fechado para evitar a perda de gases. Após 1 hora, essa adição foi repetida mais duas vezes. Em seguida, a mistura foi resfriada a 10 °C, filtrada em funil de vidro sinterizado nº4, lavada com água fria até que o resíduo fibroso ficasse esbranquiçado e o pH do filtrado igual ao da água. O resíduo foi seco a 105 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para o cálculo do rendimento da holocelulose. Para determinar a α -celulose, 3,0 g da holocelulose seca foram tratadas com 100 mL de solução de KOH 5% sob atmosfera inerte com argônio durante os primeiros 10 minutos, sendo mantidas em agitação por 4 horas. A mistura foi filtrada e o resíduo lavado com mais KOH 5% e água destilada. Em seguida, o resíduo foi submetido a novo tratamento com 100 mL de KOH 24%, também sob argônio por 10 minutos e agitado por 2 horas. O material foi lavado sequencialmente com KOH 24%, água destilada, ácido acético 10% e novamente água destilada. Após isso, o resíduo foi lavado com acetona, seco a 105 °C por 6 horas e pesado. O teor de α -celulose foi calculado com base na massa inicial da amostra e no rendimento da holocelulose. Para a síntese do triacetato de celulose, utilizou-se celulose purificada da palha de milho. No primeiro procedimento, foram usados 1 g de celulose, 25,0 mL de ácido acético glacial e 0,08 mL de ácido sulfúrico concentrado, que foram misturados e agitados à temperatura ambiente em etapas que totalizaram 16 horas. Após filtração e adição de 32,0 mL de anidrido acético, a mistura foi mantida em agitação, seguida de precipitação do triacetato com água, lavagem e secagem a 70 °C por 2 horas. Na segunda pesquisa, o procedimento foi idêntico, porém com o dobro



da quantidade de ácido sulfúrico (0,16 mL), mantendo-se todas as demais condições constantes para avaliar o efeito da variação da concentração do catalisador.

Resultados e Discussões

Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

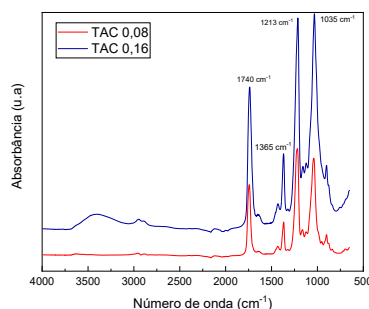


Figura 1- FTIR das amostras TAC-0,08 e TAC-0,16

Todos os espectros mostram as mesmas bandas de absorção, características do TAC, como o estiramento do C=O do éster na banda de absorção próxima a 1740 cm⁻¹, o estiramento C-H do metil próximo ao éster em torno de 1365 cm⁻¹, e o estiramento C-O do grupo acetil na banda de absorção em um número de onda de 1213 cm⁻¹.

Análise Termogravimétrica (TGA)

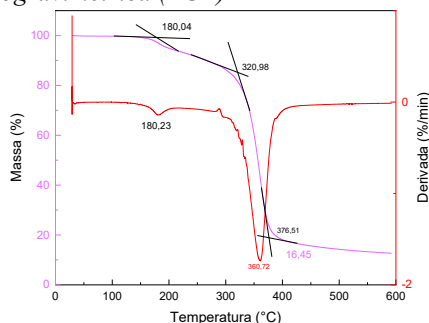


Figura 2 - TGA da amostra TAC-0,08

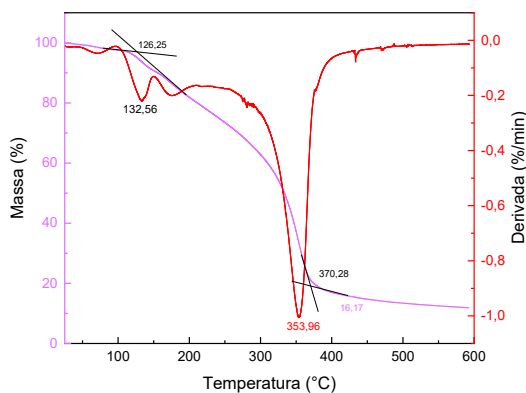


Figura 3- TGA da amostra TAC-0,16

Ao analisar o TGA de ambas as amostras, nota-se que 0,08 apresenta maior estabilidade térmica do que o 0,16 que começou a se decompor em 119 °C, enquanto a primeira inicia a decomposição em 180 °C. Além disso, a TAC 0,16 apresenta mais pronunciada de massa (17%), neste evento térmico.

Grau de Substituição (GS)

Através da análise de FTIR pode-se avaliar o grau de substituição (GS) do TAC. A razão entre as absorbâncias das bandas em 1740 cm⁻¹ e 1032 cm⁻¹ permite a determinação através da equação descrita a seguir: (3)

$$GS = 1,6219 + 0,0515 * R + 1,0155 * R^2$$

Por meio da razão entre as absorbâncias (R), o GS obtido para o TAC 0,08 e 0,16 mL de H₂SO₄ está dentro da faixa esperada, obtendo-se 2,7 em ambas as reações. Isso mostra que a quantidade de H₂SO₄ não impactou na produção do TAC, sendo obtido grau de substituição próximos e na faixa do TAC, ou seja, foi possível produzir o triacetato em ambos os métodos.

Massa Molecular Viscosimétrica Média

Para determinação da massa molecular viscosimétrica média utilizou-se um viscosímetro capilar de Ostwald e obteve-se valores diferentes entre as diferentes concentrações de H₂SO₄, sendo eles 1049,15 g mol⁻¹ para o TAC-0,16 e 2038,87 g mol⁻¹ para o TAC-0,08.

Conclusões

A principal vantagem da redução da concentração de ácido sulfúrico foi a maior preservação da cadeia celulósica. Observa-se que, na condição com 0,08 mL de ácido sulfúrico, a massa molecular viscosimétrica média foi superior à obtida com 0,16 mL. Além disso, a amostra com 0,08 mL apresentou maior estabilidade térmica. A diminuição da quantidade de ácido sulfúrico não comprometeu a formação do produto, que foi obtido de forma semelhante em ambos os testes. No entanto, a maior massa molecular observada na condição com menor concentração ácida indica uma preservação mais eficiente da estrutura da celulose.

Agradecimentos

Ao CNPQ, PROPP, RELAM-UFU, FINEP (INF13 01.130371.00) e a UFU.

Referências

1. ALVES, Janainne Nunes. Produção e caracterização de matrizes modelo de triacetatos de celulose obtidos da palha de milho e diacetato comercial para liberação controlada de naproxeno. 2015. 146 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
2. RIBEIRO, Daiane Rodrigues. Obtenção do triacetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar para revestimento de micropartículas de goma gelana contendo ibuprofeno. 2016. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.
3. SILVA, Poliana Sousa. Síntese e caracterização de triacetato de celulose a partir da palha de milho para aplicação na liberação de ibuprofeno. 2021. 148 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2021.