

INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE PRODUZIDO A PARTIR DE CELULOSE NÃO PURIFICADA

LAÍSE VERGARA NÖRNBERG¹; MARCO ANTÔNIO MUNIZ FERNANDES²;
CÍNTIA BOLDT SOUZA²; GABRIEL VALIM CARDOSO³

¹Universidade Federal de Pelotas – laisenornberg@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – tstmarcofernandes@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – cboldt397@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – gabriel.valim.cardoso@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, o setor de árvores plantadas totaliza 7,84 milhões de hectares e desse total 35% pertencem a empresas do setor de celulose e papel. Além disto, a produção de celulose atingiu 19,5 milhões de toneladas, colocando o país como o segundo maior produtor mundial de celulose (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2018).

Entre os produtos oriundos da celulose, o acetato de celulose tem grande importância comercial devido a sua larga aplicação em fibras, plásticos, filmes fotográficos, filtros para cigarros, dentre outros. Ele é produzido por meio de uma reação de acetilação da celulose através de uma mistura de ácido acético e anidrido acético, na presença de ácido sulfúrico ou ácido perclórico como catalisador, onde se dá a substituição dos grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila (MEIRELES, 2007).

Considerando como sendo o grau de substituição o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica, podem-se obter materiais com diferentes graus de substituição, variando de zero para a celulose e três para um material tri-substituído (RIBEIRO, 2013). De acordo com CERQUEIRA et al. (2007), esta propriedade é um parâmetro importante a ser avaliado, pois ela influencia na solubilidade do material em diferentes solventes.

Na literatura encontram-se diferentes metodologias para a produção do acetato de celulose, como as reportadas por SASSI; CHANZY (1995) e CERQUEIRA et al. (2007), que se baseiam na produção a partir de celulose purificada e em diferentes tempos de reação de acetilação.

Levando em consideração as informações expostas anteriormente, o presente estudo tem como objetivo avaliar a influência do tempo de reação de acetilação no grau de substituição do acetato de celulose produzido através de celulose branqueada comercial não purificada.

2. METODOLOGIA

O processo de obtenção do acetato de celulose e a determinação do grau de substituição (GS) foi uma adaptação do processo utilizado por CRUZ (2010). Além disto, a celulose branqueada utilizada no processo é produzida a partir da madeira de *Eucalyptus* sp. por uma empresa localizada no Estado do Espírito Santo.

Para dar início ao procedimento adicionou-se 20 mL de ácido acético glacial a 1,0 g absolutamente seco de celulose não purificada e, em temperatura ambiente, manteve-se em agitação por 30 minutos. Após adicionou-se uma solução de 10 mL de ácido acético glacial e 0,2 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitou-se por mais 15 minutos e, então, filtrou-se a mistura. Ao

filtrado adicionou-se 20 mL de anidrido acético, agitou-se brevemente e retornou-se o filtrado ao frasco inicial contendo o material. A solução foi agitada por mais 30 minutos e deixada em repouso nas condições específicas de tempo que podem ser observados na Tabela 1. Em seguida, adicionou-se água destilada ao meio reacional até que não houvesse mais a formação de precipitado. Filtrou-se a mistura lavando com água destilada e neutralizando com uma solução de bicarbonato de sódio a 4%. Logo após o material foi seco por cerca de 48h.

Tabela 1 – Delineamento experimental.

Condição	Tempo de reação de acetilação (horas)
C1	4
C2	8
C3	14

Para a determinação do grau de substituição adicionou-se 5,0 mL de hidróxido de sódio 0,25 mol/L e 5 mL de etanol a 0,10 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 e deixou-se em repouso por mais 30 minutos, em seguida a solução foi titulada com hidróxido de sódio, utilizando-se o indicador fenolftaleína. Este procedimento foi feito em triplicata para, então, calcular-se o porcentual de grupos acetilas de acordo com a Equação 1:

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

Onde: %GA = porcentagem de grupos acetila; Vb_i = volume de hidróxido de sódio adicionado no início do processo; Vb_t = volume de hidróxido de sódio obtido na titulação; μ_b = molaridade do hidróxido de sódio; Va = volume de ácido clorídrico adicionado; μ_a = molaridade do ácido clorídrico; M = massa molar dos grupos acetila; m_{ac} = massa de acetato de celulose utilizada.

A partir do resultado obtido de %GA, o GS pôde ser calculado por meio da Equação 2.

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nota-se, a partir da Tabela 2, que o grau de substituição aumentou a medida que houve o acréscimo de tempo na reação, o que também foi observado por CERQUEIRA et al. (2007) para a produção de acetato de celulose através do bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 2 – Valor médio do grau de substituição para as diferentes condições aplicadas ao processo de acetilação.

Condições aplicadas	Grau de Substituição
C1	1,73

C2	2,01
C3	2,62

Ainda em relação a variável de tempo, percebe-se que as condições C1 e C2 originaram acetatos mono-substituídos, enquanto que a condição C3 originou um acetato di-substituído, considerando que, de acordo com HEINZE; LIEBERT (2001), diacetatos possuem GS entre 2,2 e 2,7. Isso mostra que o tempo de reação de acetilação ideal, em termos comerciais, seria o de 14h, uma vez que RIBEIRO (2013) relata que no Brasil são comercializados acetatos com GS médio de 2,45, ou seja, caracterizado como diacetatos.

Ademais, os valores mostraram-se semelhantes, ou mais altos, aos encontrados por SILVA (2014), onde os acetatos apresentaram GS de $1,55 \pm 0,03$ e $2,30 \pm 0,03$, para os tempos de reação de acetilação de, respectivamente, 8h e 16h, mesmo que este autor tenha utilizado celulose altamente purificada.

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que o grau de substituição do acetato de celulose se mostra crescente a medida que se extende o tempo de reação, conferindo, assim, uma melhor característica comercial ao acetato produzido através da reação de acetilação de maior tempo.

Além disso, os acetatos oriundos de celulose não purificada apresentaram graus de substituição similares aos valores encontrados em literatura referentes àqueles gerados a partir de celulose altamente purificada, sugerindo que sejam realizados estudos mais aprofundados sobre as características do acetato de celulose, e dos seus derivados, quando produzidos por meio de celulose não purificada.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; MEIRELES, C. S. Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 579-582, 2007.

CRUZ, A. C. **Síntese e caracterização de partículas de acetato de celulose, a partir do caroço de manga, para produção de matrizes de liberação controlada de drogas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Progress in Polymer Science**. v. 26, p. 1689-1762, 2001.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório 2018**. Acessado em 28 ago. 2019. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/digital-sumarioexecutivo2018.pdf>.

MEIRELES, C. S. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia.

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.** 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia.

SASSI, J. F.; CHANZY, H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. **Cellulose**, v. 2, p. 111-127, 1995.

SILVA, V. L. **Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar para obtenção do acetato de celulose.** 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.