

Obtenção de acetato de celulose a partir da casca de arroz (*Oryza sativa*)

Bruna Pinto¹

Greice Calloni²

Schana Andréia da Silva³

Resumo

No presente trabalho, estudou-se a síntese e a caracterização de acetato de celulose, um plástico biodegradável, a partir da casca de arroz, uma fonte alternativa de matéria-prima celulósica. Além da produção do polímero, o objetivo deste estudo foi gerar benefício econômico e ambiental por meio da agregação de valor a um resíduo agrícola e sua transformação em bens de consumo. Foram testados diferentes métodos de purificação e de acetilação da casca de arroz, a fim de obter o plástico desejado. A técnica utilizada para a caracterização do material produzido foi Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier. Os resultados foram comparados com o produto comercial e, assim, confirmou-se a obtenção de acetato de celulose a partir da casca de arroz. Procurou-se, também, otimizar o processo de produção desse polímero através da recuperação de resíduos. Essas implicações demonstram o desenvolvimento de uma rota alternativa para a obtenção de acetato de celulose.

Palavras-chave: Casca de arroz. Plástico biodegradável. Acetato de celulose.

Abstract

In the present work, it was studied the synthesis and the characterization of cellulose acetate, a biodegradable plastic, from rice husk, an alternative source of cellulosic raw material. Besides the production of the polymer, the objective of this study was to generate economic and environmental benefit by adding value to an agricultural waste and turning it into consumer goods. It was tested different methods of purification and acetylation of rice husk, in order to obtain the desired plastic. The technique used to characterize the material produced was Fourier Transform Infrared Spectrometry. The results were compared with the commercial product, and that way, it was confirmed the production of cellulose acetate from rice husk. It was also sought to optimize the production process of this polymer through the use of the residues. These implications demonstrate the development of an alternative route for obtaining cellulose acetate.

Keywords: Rice husk. Biodegradable plastic. Cellulose acetate.

¹ Aluna do curso Técnico em Química pela Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha (FETLSVC), Novo Hamburgo, RS, Brasil. E-mail: brunanpinto@gmail.com

² Aluna do curso Técnico em Química pela Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha (FETLSVC), Novo Hamburgo, RS. E-mail: callonigreice@gmail.com

³ Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS e professora da Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha (FETLSVC), Novo Hamburgo, RS. E-mail: schana.silva@liberato.com.br

1 Introdução

O estudo em torno da produção biotecnológica de materiais poliméricos, a partir de fontes alternativas de matéria-prima, tem se tornado cada vez mais importante, por figurar uma tecnologia menos agressiva ao meio ambiente. Os resíduos lignocelulósicos agroindustriais possuem baixo valor econômico e sua transformação em bens de consumo contribui para o desenvolvimento sustentável.

O arroz é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, caracterizando-se como principal alimento para mais da metade da população (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2007). O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de arroz o qual é cultivado em todas as regiões, sob diversos ecossistemas, tanto em terras altas como em várzeas (IBGE, 2012). Durante o beneficiamento desse cereal, são gerados grandes quantidades de casca, já que essa representa cerca de 22% do peso do grão. O acúmulo de tais resíduos pode acarretar em problemas de origem ambiental, uma vez que, por sua lenta biodegradação, permanecem inalterados na natureza por longos períodos de tempo (NETTO, 2006).

No que se refere à composição da casca de arroz, ela apresenta um teor de cinzas de 13,2 a 21,0%. Essas cinzas geralmente contêm 80-90% de sílica (SiO_2), e o restante são compostos inorgânicos. Contudo, os principais componentes orgânicos são a celulose, a hemicelulose e a lignina, representando um teor de 34,5 a 45,9%. O material remanescente é composto por proteínas, gorduras e carboidratos. Entre suas características, está a abrasividade, a fibrosidade e o baixo teor de nutrientes em sua composição (NITZKE; BIEDRZYCKI, 2012).

A forma de destino mais aplicada à casca de arroz é a compostagem, ou seja, sua deposição em solos. No entanto, esse método representa um problema, tanto pelo

tempo necessário para a decomposição da casca, cerca de 5 anos, quanto pelo grande volume de metano (CH_4) emanado durante esse processo, o qual contribui para o efeito estufa. Além disso, a casca apresenta baixa densidade, necessitando de uma grande área para sua disposição (MAYER; HOFFANN; RUPPENTHAL, 2006). Outro destino dado à casca de arroz é a queima, emitindo grandes quantidades de CO e CO_2 e gerando cinzas que, de acordo com a FEPAM (2011), são caracterizadas como fonte de poluição e contaminação, vindo a impactar o meio ambiente e a saúde pública da população, quando passíveis de ações inadequadas de gerenciamento.

Souza (2012) desenvolveu estudos relacionados à utilização da casca de arroz para confecção de chapas aglomeradas. No entanto, o emprego desse material proporcionou redução da resistência física e mecânica das chapas. Há estudos relacionados ao aproveitamento das cinzas da casca de arroz, ou seja, do material inorgânico, formado basicamente por sílica, resultante da combustão da casca. Thashima *et al.* (2011) relatam a utilização das cinzas na construção civil.

Com a intenção de melhorar o aproveitamento da casca de arroz, através do aproveitamento da celulose contida nesse material, o presente trabalho visa agregar valor a esse resíduo agrícola pela sua transformação em bens de consumo, de forma que constitua uma alternativa sustentável. Desse modo, foi estudado a obtenção de um plástico, o acetato de celulose, a partir da casca de arroz.

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; MENEZES; BOTARO, 2011). A forma mais comum de produzir o acetato de celulose é a partir da madeira. Porém, o uso dessa matéria-prima

apresenta inconvenientes como o elevado custo de processamento industrial, o tempo necessário para que as árvores estejam em condições adequadas para produção de celulose, além dos danos causados ao meio ambiente pela geração de efluentes e desmatamento (FRADE, 2011). A figura 1 apresenta a estrutura da unidade química repetida do polímero acetato de celulose.

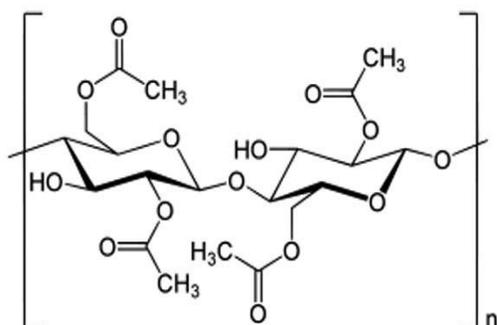


Figura 1: Estrutura do acetato de celulose
Fonte: Wikipedia (2009).

Para a produção do acetato de celulose, 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). O acetato de celulose pode ser obtido através da reação de acetilação da celulose pelo método homogêneo ou heterogêneo. Ambos os métodos utilizam os reagentes citados acima. A diferença principal entre os métodos é que o meio heterogêneo utiliza um agente não inchante, como o tolueno, que mantém a estrutura fibrosa da celulose. Já a acetilação homogênea não utiliza esse agente, e a celulose é solubilizada no meio reacional, o que causa mudanças na morfologia das fibras da celulose (SASSI; CHANZY, 1995 *apud* FRIGONI, 2008).

Segundo Senna, Menezes e Botato (2013), o acetato de celulose é o éster orgânico de maior importância produzido a partir da

celulose. 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, já no diacetato de celulose substituem-se apenas duas. 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 nos derivados de celulose.

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais utilizados

A casca de arroz é da safra 2010/11, concedida pela Cooperativa Rizícola Pitangueiras Ltda. (CORIPIL), Rio Grande do Sul, Brasil. Os reagentes empregados, todos com qualidade P.A., foram anidrido acético, ácido acético glacial, ácido sulfúrico (95-99%), álcool etílico (95%), ácido nítrico (65%), acetona, hexano e lentilhas de hidróxido de sódio (98%). Essas substâncias foram fornecidas pela Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha em Novo Hamburgo.

2.2 Métodos

2.2.1 Purificação da casca

Foram testados cinco métodos de purificação da casca de arroz. Os métodos inicialmente testados visavam identificar se seria possível obter acetato de celulose sem a remoção da lignina presente na casca, de forma que a mesma ficasse incorporada ao polímero. Os dois últimos métodos de purificação da casca de arroz executados obje-

tivavam a remoção da lignina e de outros extrativos. Os métodos empregados estão abaixo descritos em ordem crescente de eficiência quanto à retirada de impurezas.

2.2.1.1 Purificação I

Este método consiste apenas em realizar uma lavagem com água destilada e posterior secagem em estufa a 105°, durante 2 horas.

2.2.1.2 Purificação II

Este método consiste na lavagem do material com água e posterior secagem do mesmo em estufa, assim como na purificação I, citada anteriormente. Em seguida, a casca foi submetida a refluxo, utilizando hexano em volume suficiente, para cobrir toda a massa de casca. Foi testada a utilização de hexano, a fim de remover substâncias apolares presentes na casca, como lipídios, por exemplo. O procedimento foi executado em balão de fundo chato, sob aquecimento, juntamente com uma coluna de condensação. Feito isso, a casca foi filtrada, lavada e seca em estufa a 100°C, durante 2 horas.

2.2.1.3 Purificação III

Este método foi efetuado em duas etapas. A primeira etapa refere-se ao mesmo procedimento descrito na Purificação II. Após a etapa do refluxo, adicionou-se à casca solução aquosa de hidróxido de sódio 1,00 M e, em seguida, o material foi levado à autoclave por 45 minutos. O uso dessa solução tem como finalidade remover a lignina, silicatos solúveis, pectinas (heteropolissacarídeos) e outras impurezas presentes na casca (KALIA *et al.*, 2011). A casca foi filtrada, lavada com água e seca em estufa a 100°C, durante cerca de 2 horas.

2.2.1.4 Purificação IV

O método descrito a seguir foi baseado em Meirelles (2007). Adicionou-se água destilada à casca seca e deixou-se em repouso por 1 hora. Depois de transcorrido o tempo,

o sistema foi filtrado. Adicionou-se solução de hidróxido de sódio 0,25 M e, após 18 horas, removeu-se a solução do meio. Em seguida, a casca foi colocada em refluxo com três porções sucessivas de uma mistura de 20% v/v de ácido nítrico e etanol, com quantidade suficiente para cobrir toda a massa presente. A cada hora, a mistura reacional foi trocada, removendo-se o líquido sobrenadante e adicionando os reagentes puros. Nessa etapa, a mistura ácida tem a função de eliminar os extrativos presentes na casca, como carboidratos, ácidos, ligninas, cinzas e açúcares (CANILHA *et al.*, 2007). Ao término da realização dos refluxos, a casca foi lavada com água deionizada e colocada para secar em estufa a 100°C por cerca de 2 horas.

2.2.1.5 Purificação V

O método de purificação foi baseado em Meireles (2007) e Reis *et al.* (2009). Primeiramente, fez-se uma simples lavagem da casca de arroz com água e filtrou-se a mesma. Foi adicionada solução de hidróxido de sódio 1,25 M, e o sistema foi colocado em autoclave, sob pressão de 2 atmosferas por 45 minutos. Em seguida, retirou-se o líquido sobrenadante e a casca foi colocada em refluxo com três porções sucessivas de uma mistura de 20% v/v de ácido nítrico e etanol, com quantidade suficiente para cobrir toda a massa presente. A cada hora, a mistura reacional foi trocada, removendo-se o líquido sobrenadante e adicionando os reagentes puros. Ao término da realização dos refluxos, a casca foi lavada com água deionizada e colocada para secar em estufa a 100°C por cerca de 2 horas.

2.2.2 Obtenção do acetato de celulose

Foram testados três métodos de obtenção de acetato de celulose, sendo uma das reações para obtenção do derivado diacetilado e as demais para o derivado triacetilado. Verificou-se a eficiência quanto ao rendimento

e à qualidade do polímero formado. A diferença entre eles consiste na adição de diferentes quantidades de reagentes e no tempo de reação.



2.2.2.1 Síntese do Acetato de Celulose adaptado de Bühner (Obtenção A)

Pesou-se 1g da casca de arroz purificada e adicionou-se 9,5 mL de ácido acético glacial, 4,6 mL de anidrido acético e, finalmente, adicionou-se lentamente 2,7 mL de ácido sulfúrico concentrado. O sistema foi colocado no agitador orbital, sob rotação de 170 rpm e temperatura de 25°C. Depois de completadas 6 horas de reação, foi adicionada água deionizada, até que não houvesse mais a formação de precipitado. Filtrou-se a mistura a vácuo, lavando com água destilada, para retirar o excesso de ácido remanescente. O material foi seco em estufa 45°C por cerca de 6 horas. Esse método de obtenção foi baseado em Bühner (1966).

2.2.2.2 Síntese do Acetato de Celulose adaptado de Meireles (Obtenção B)

Para a produção do triacetato de celulose, adicionou-se 15 mL de ácido acético glacial a 1 g de casca purificada. Agitou-se por 30 minutos, usando um agitador orbital, sob rotação de 170 rpm e temperatura de 25°C. Em seguida, adicionou-se uma solução contendo 0,1 mL de H₂SO₄ concentrado em 6,6 mL de ácido acético glacial, e agitou-se por 15 minutos nas mesmas condições. Retirou-se o líquido sobrenadante e a esse se adicionou 15 mL de anidrido acético, agitou-se e retornou-se ao frasco inicial com a casca. A solução foi agitada por mais 30 minutos e deixada em repouso. Após 24 horas, adicionou-se água destilada ao meio reacional até que não houvesse mais a formação de precipitado. Filtrou-se a mistura a vácuo, lavando com água destilada para remoção de ácido residu-

A equação da reação química (1), para obtenção de acetato de celulose, é exibida abaixo e está de acordo com Shreve e Brink (1997, p. 553):

al. O material foi seco em estufa 45°C por cerca de 6 horas. O procedimento aplicado, para obtenção do triacetato de celulose, foi baseado em método descrito por Meireles (2007).

2.2.2.3 Produção do diacetato de celulose

Para produzir o diacetato de celulose, utilizou-se uma variação do procedimento de produção do triacetato de celulose. Antes da etapa de adição de água, para parar a reação, adicionou-se, lentamente, uma mistura contendo 10 mL de ácido acético, 10 mL de água e 0,75 mL de ácido sulfúrico ao meio reacional. O frasco foi imerso em um banho de água a 80 °C por 10 minutos, e, após esse período, adicionou-se água à mistura, para precipitar o diacetato de celulose, o qual foi filtrado e lavado para remover o excesso de ácidos e, então, seco em estufa a 45°C por cerca de 6 horas. Esse método foi realizado de acordo em Cerqueira *et al.* (2010).

2.2.3 Recuperação dos resíduos

Uma vez determinado, entre os métodos testados, o mais adequado para purificação da casca de arroz e obtenção de acetato de celulose, foi realizado um estudo para a recuperação dos resíduos gerados. Foram avaliados os resíduos provenientes do método de purificação V e do método de obtenção B.

O primeiro resíduo gerado é o líquido resultante da autoclavagem da casca com a solução de hidróxido de sódio, o qual é composto, principalmente, por lignina, sílica e água. Essa mistura foi colocada em estufa a 105°C, durante 3 horas. Com o material sólido resultante, foi realizada a análise de poder

calorífico superior, a fim de verificar a possibilidade de sua utilização como combustível. A análise foi realizada no Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), localizada em Porto Alegre – RS, e o equipamento utilizado foi Bomba Calorimétrica da marca IKA, modelo C2000 Basic.

Com a solução resultante do refluxo, com ácido nítrico e etanol, foi realizada uma destilação para recuperação do etanol. O destilado obtido foi analisado, através de medição de pH em potenciômetro marca Bel, modelo W3B, a fim de verificar a quantidade de ácido nítrico recuperado e, assim, propor a correta reutilização dessa solução. Foi testado o uso do solvente recuperado na mesma etapa em que é empregado inicialmente, isto é, após a purificação de casca de arroz pelo processo de autoclavagem com hidróxido de sódio.

A solução ácida é proveniente da filtração do sistema que contém o polímero. Essa solução é uma mistura composta por ácido acético, água e ácido sulfúrico, uma vez que o anidrido acético, que, por ventura, não foi consumido na reação, transforma-se em ácido acético pela adição de água. Verificou-se na literatura (SHREVE; BRINK, 1997), que esse resíduo é recuperado durante o processo industrial de fabricação do acetato de celulose, sendo desnecessário testar sua recuperação.

2.3 Caracterizações

2.3.1 Determinação do teor de celulose na casca de arroz

A análise foi conduzida nos laboratórios de Química da Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha. O procedimento empregado, o qual permite quantificar o teor de celulose e cinzas presentes na casca de arroz, está baseado em Rodrigues (2010). Foi adicionado reagente ácido (72,73% de ácido acético glacial, 18,18% de água destilada e

9,09% de ácido nítrico concentrado) em um tubo de ensaio contendo, aproximadamente, 1 g de casca de arroz seca. O tubo de ensaio foi levado ao banho-maria, durante 30 minutos, para fazer a digestão e, em seguida, adicionou-se álcool etílico e deixou-se esfriar. Após a realização da filtração a vácuo, o sólido foi lavado com etanol quente, tolueno quente e, finalmente, com éter sulfúrico. Em seguida, o material (amostra e papel de filtro) foi transferido para um cadinho previamente calcinado. Esse sistema foi levado à estufa a 105°C, para secar durante 4 horas. Depois de transcorrido o tempo, o conjunto (cadinho + celulose + minerais + papel de filtro) foi pesado. E, finalmente, incinerou-se em forno mufla a 550°C. A análise foi executada em triplicata. Foi possível determinar o percentual de celulose e de cinzas, aplicando-se a equação 2:

$$\text{Celulose \%} = \frac{[(M_i - P - M_f)] \times 100}{m_A} \quad (2)$$

onde,

- M_i = massa do cadinho + papel + amostra,
- P = massa do papel de filtro (papel quantitativo),
- M_f = massa do cadinho + cinzas,
- m_A = massa da amostra.

2.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Essa análise foi realizada no equipamento Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System do laboratório de Química da empresa PPG Industrial do Brasil, Gravataí – RS. Foram confeccionadas pastilhas do material em estudo, com brometo de potássio (KBr), as quais foram analisadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

3 Resultados e discussões

3.1 Determinação da composição da casca de arroz

Os valores encontrados experimentalmente, para a composição da casca de arroz,

estão dispostos na figura 2. Os resultados estão dentro do esperado, uma vez que foram semelhantes aos encontrados na literatura. De acordo com Mussatto e Roberto (2002),

a casca de arroz consiste em cerca de 44% de celulose e 11% de cinzas. A composição da casca apresenta variações, pois sofre influência das condições climáticas e de plantio.

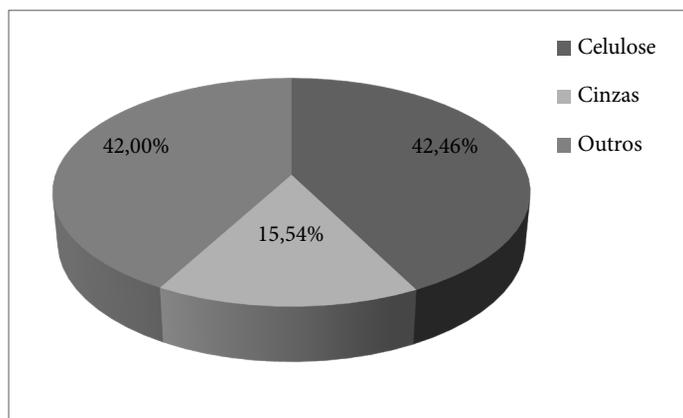


Figura 2: Composição da casca de arroz
Fonte: As autoras (2012).

3.2 Processos de purificação da casca de arroz e obtenção de acetato de celulose

Os resultados para os diferentes métodos aplicados, para purificação da casca de arroz e obtenção do acetato de celulose, estão descritos na tabela 1.

Tabela 1: Resultados obtidos com a utilização de diferentes métodos de transformação da casca de arroz em acetato de celulose (AC)

Processo de purificação da casca de arroz \ Método de produção de AC	Obtenção A	Obtenção B
Purificação I	Não produzido AC	Não testado
Purificação II	Não produzido AC	Não testado
Purificação III	Não produzido AC	Não testado
Purificação IV	Produzido AC	Produzido AC
Purificação V	Produzido AC	Produzido AC

Fonte: As autoras (2012).

Os métodos de purificação I, II e III demonstraram ser ineficientes para purificação da casca de arroz, já que não foi possível obter acetato de celulose, a partir de sua utilização. Pode-se atribuir esse resultado ao fato de que esses processos não propiciam a remoção da lignina, substância que confere rigidez à casca e mantém as cadeias celulósicas unidas. Segundo Souza (2007), no processamento da

madeira para obtenção de celulose, a etapa que dissolve a lignina envolve uma solução aquosa alcalina, contendo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), pressões altas e temperatura entre 110 e 120°C. Além disso, segundo o mesmo autor, faz-se necessário uma etapa adicional, para oxidar o residual de lignina que ainda persiste. Essa etapa é chamada de branqueamento, a qual

causa maior impacto ambiental, principalmente, no que diz respeito aos efluentes líquidos. Usualmente, tem-se empregado compostos de cloro, como o dióxido de cloro. As purificações IV e V apresentam condições semelhantes ao procedimento utilizado na polpa da madeira e foram as que demonstraram os melhores resultados, uma vez que, através dos métodos de obtenção A

e B, conseguiu-se sintetizar o polímero desejado. Os métodos de purificação empregados neste trabalho possuem, em relação aos métodos convencionais de obtenção de celulose, a vantagem de não utilizarem reagentes tão prejudiciais ao meio ambiente, como substâncias cloradas e sulfuradas.

A figura 3 mostra a casca de arroz em diferentes estágios da purificação.

(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3: Casca de arroz ao longo da purificação. (a) Casca de arroz *in natura*; (b) casca de arroz, após adição de NaOH e autoclavagem; (c) casca de arroz, após imersão por 18 h em NaOH e refluxo com HNO_3 /etanol (purificação IV); (d) casca de arroz, após autoclave com NaOH e refluxo com HNO_3 /etanol (purificação V).

Fonte: As autoras (2012).

Na figura 3, pode-se observar que a purificação V produz casca com coloração mais branca do que a purificação IV. Desse modo, verifica-se que a purificação V é mais adequada, pois promove maior remoção de componentes indesejáveis da casca, resultando um material com maior quantidade de celulose.

A obtenção B é avaliada como mais apropriada, pois proporcionou maior formação de polímero em relação à obtenção A. Além disso, no método A, foi observado que a casca utilizada não foi completamente acetilada, uma vez que, após o tempo previsto, a mesma não se apresentou completamente solúvel no meio.

Na figura 4, estão apresentadas as quantidades de casca purificada e de acetato de celulose com diferentes graus de acetilação, produzidas, a partir de 1 tonelada de casca de arroz. Essas quantidades foram obtidas, empregando-se o método de purificação V e o de obtenção B.

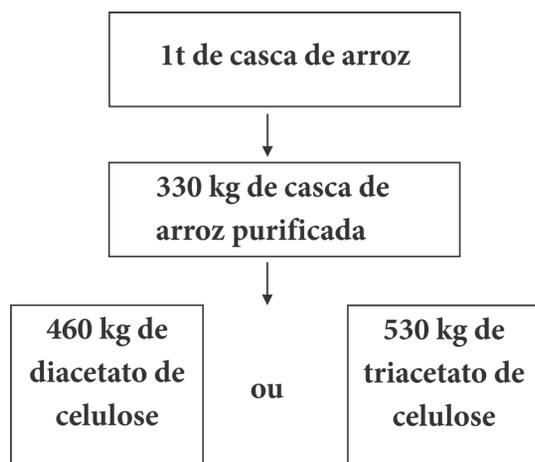


Figura 4: Transformação da casca de arroz em acetato de celulose
Fonte: As autoras (2012).

Considerando-se o percentual de celulose presente na casca de arroz e que a casca purificada é composta basicamente por celulose, o rendimento para o processo de purificação da casca, empregando-se o método V, é cerca de 77,7%. A perda de massa de celulose

(22,3%) pode ser atribuída, principalmente, ao processamento em autoclave com solução de hidróxido de sódio (NaOH), pois as condições dessa etapa (pressão, temperatura, meio alcalino) facilitam a degradação das fibras celulósicas.

O rendimento encontrado para a obtenção do triacetato de celulose, através do método B, foi de 90,3% e, para a produção do diacetato de celulose, foi 97,9%. Esses valores são considerados satisfatórios e demonstram a eficiência do procedimento aplicado para produção desses polímeros.

É interessante ressaltar que, além da vantagem ambiental da utilização da casca de arroz, para produção de acetato de celulose, há o benefício econômico. O quadro 1 apresenta, para produção de acetato de celulose, os dados comparativos entre o custo da matéria-prima que utiliza madeira por método convencional e o custo que utiliza a casca de arroz.

Quadro 1: Preço da tonelada de celulose produzida, utilizando madeira e casca de arroz

	Madeira	Casca de arroz
Preço da tonelada	R\$ 80,00	R\$ 8,50
Rendimento da produção de celulose	40%	33%
Preço da tonelada de celulose produzida	R\$ 200,00	R\$ 25,76

Fonte: As autoras (2012).

Assim, verifica-se que, utilizando casca de arroz para obtenção de celulose, há uma economia de cerca de 87% com custos da matéria-prima principal. Comparando esses valores e considerando que as etapas de purificação e acetilação precisam ser feitas para ambas as matérias-primas, é bastante provável que o acetato de celulose obtido a partir da casca de arroz tenha um custo final inferior ao obtido da madeira.

3.3 Análise através da Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier.

A figura 5 representa o espectro obtido pela análise em infravermelho da amostra de diacetato de celulose.

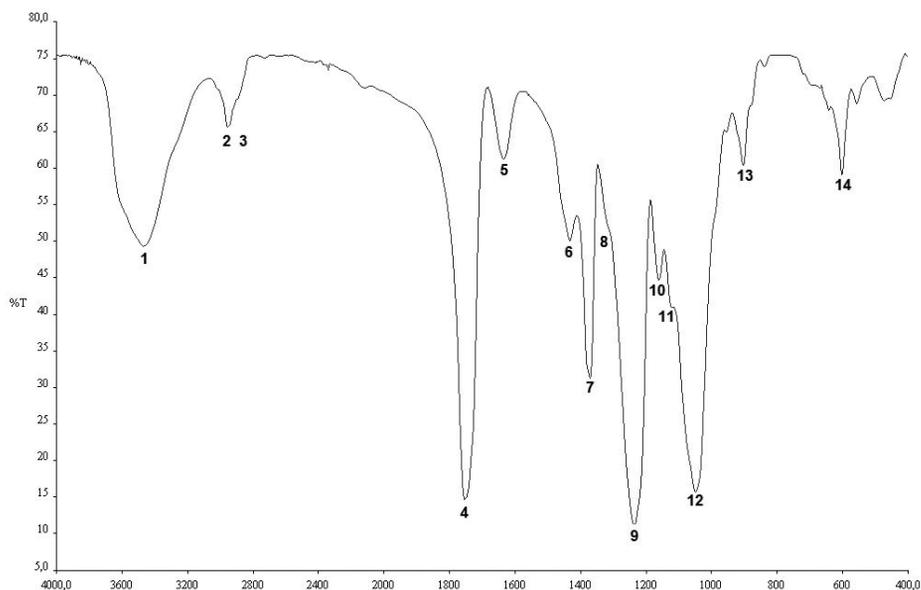


Figura 5: Espectro em infravermelho do diacetato de celulose obtido a partir da casca de arroz
Fonte: As autoras (2012).

As principais atribuições das bandas desse espectro estão apresentadas na tabela 3. Na figura 6, é apresentada a estrutura do acetato de celulose com indicação - através dos números das bandas - dos grupos funcionais identificados no espectro infravermelho da amostra.

Tabela 3: Atribuições das principais bandas do espectro infravermelho, para a amostra de acetato de celulose obtido da casca de arroz

Nº da banda	Posição da banda (cm ⁻¹)	Atribuições
1	3500-3400	Estiramento O-H celulósico
2	3000-2900	Estiramento assimétrico CH ₃
3	2900-2800	Estiramento simétrico CH ₃
4	1800-1700	Estiramento de carbonila de éster
5	1700-1600	Deformação angular da água
6	1500-1400	Deformação assimétrica CH ₂
7	1400-1300	Deformação simétrica CH ₃
8	1400-1300	Deformação CH ₂
9	1300-1200	Estiramento C-O de acetato
10	1200-1100	Estiramento C-O
11	1200-1100	Estiramento C-O
12	1100-1000	Estiramento C-O
13	1000-900	Deformação externa (oscilação) CH ₂
14	700-600	C-O dos grupos acetilas

Fonte: Meireles (2007).

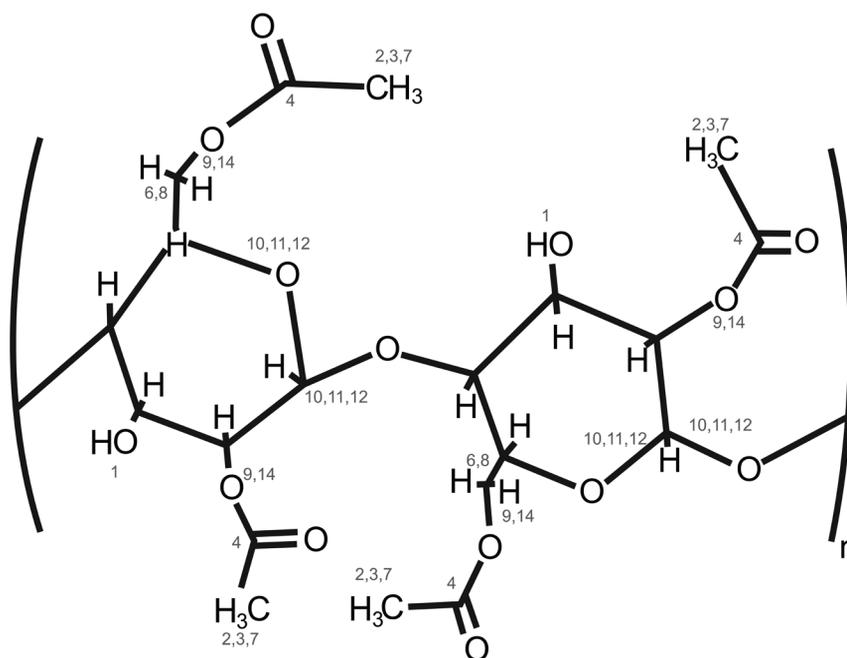


Figura 6: Identificação das ligações químicas do acetato de celulose verificadas através do espectro infravermelho
Fonte: As autoras (2012).

Todas as atribuições observadas na figura 5 e tabela 3, exceto a deformação (1700-1600), devida à presença de água na amostra, caracterizam o material como acetato de celulose, principalmente o aparecimento das bandas entre 1800 e 1700 cm^{-1} (estiramento carbonila de éster) e entre 1300 e 1200 (estiramento C-O de acetato). A primeira banda do espectro (3500-3400 cm^{-1}), devido a sua largura, pode ser atribuída ao estiramento O-H celulósico. Como o acetato de celulose é higroscópico, a água é facilmente absorvida. A presença de grupamentos O-H celulósico livres sugere a formação de diacetato de celulose.

3.4 Recuperação dos resíduos

O resíduo resultante da primeira etapa da purificação da casca, o qual é composto, basicamente, por solução aquosa de hidróxido de sódio, lignina e sílica, teve a água evaporada. O material sólido resultante, de acordo com a análise, apresenta poder calorífico igual a 887 cal/g. Desse modo, foi possível comprovar que essa substância pode ser

utilizada como combustível, possibilitando, portanto, o aproveitamento do resíduo para geração de energia. Ressaltamos que a secagem do resíduo, realizada em estufa, teve o objetivo de preparar o material para análise do poder calorífico, mas que se esse método fosse aplicado em nível industrial, o mais adequado seria dispor o material em leito de secagem ou outro método que não dispense energia.

Através de destilação, recuperou-se 85,53% de álcool etílico do resíduo oriundo da segunda etapa da purificação da casca de arroz. O uso do álcool, recuperado em uma nova purificação, mostrou resultado equivalente ao reagente puro.

O ácido acético, presente na solução ácida resultante da filtração do sistema contendo o polímero, também poderia ser recuperado para ser utilizado novamente no processo, de acordo com Shreve e Brink (1997, p. 557). Industrialmente, segundo os mesmos autores, para cada 1 kg de acetato de celulose produzido, pode recuperar-se 4 kg de ácido acético.

4 Considerações finais

Ao término deste trabalho, foi possível definir um método para purificação da casca de arroz e para obtenção de acetato de celulose, comprovado através de análise qualitativa por espectroscopia de infravermelho, em que se observou a presença dos grupos característicos do acetato de celulose. O rendimento da etapa de purificação foi de 77,7%, considerando a quantidade de celulose presente na amostra. O rendimento da reação de acetilação foi de 90,3% na obtenção do diacetato de celulose e 97,9% na obtenção do triacetato de celulose, o que pode ser considerado satisfatório, embora poderia ainda ser otimizado, através de modificação nas variáveis do procedimento, como tempo, temperatura e pressão em autoclave.

Ademais, se estudou possibilidades de utilização dos resíduos gerados, com o objetivo de propor um método de baixo impacto ambiental. O resíduo sólido de extração da lignina apresentou um poder calorífico de 887 cal/g e, através de destilação, recuperou-se cerca de 85,53% do etanol utilizado. Dessa forma, o resíduo gerado na extração da lignina pode ser utilizado como combustível, o álcool etílico utilizado pode ser recuperado por destilação e usado novamente, e a bibliografia indica que o ácido acético é recuperado no processo industrial.

Por fim, é importante ressaltar a diferença de custo da matéria-prima celulósica, utilizada neste trabalho, em comparação com a utilizada industrialmente, que é a madeira. A casca de arroz é um resíduo agrícola gerado em grandes volumes e pouco explorado, o que resulta em baixo valor de mercado, que pode contribuir com menor custo final do acetato de celulose obtido.

Referências

BÜHRER, N. E. **Química e tecnologia dos plásticos**. 2. ed. Curitiba: UFPR, 1966.

CANILHA, L. *et al.* **Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol**. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/11/11-570-713.htm>>. Acesso em: 12 set. 2012.

CERQUEIRA, D. A. *et al.* Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por H-RM. **Polímeros**, v. 20, n. 2, abr./jun. 2010.

FEPAM - FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. **Gestão de resíduos caracterizados como casca de arroz e cinzas resultantes do processo de queima da casca**. Diretriz Técnica N° 002/2011 – DIRTEC. Porto Alegre, 2011. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/Diret_Tec_02_2011.pdf>. Acesso em: 25 out. 2012.

FRADE, V. M. F. **Estudo do aumento de escala do processo enzimático de hidrólise da celulose obtida a partir de resíduos lignocelulósicos do bagaço da cana (*Saccharum officinarum* L.)**. 2011. 40 f. Projeto de iniciação científica, Laboratório de Química, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2011. Disponível em: <http://portal.fei.edu.br/pt-BR/ensino/pos_graduacao/mestrado/programa_mestrado_administracao/Documents/relatorio%20Final%20Veronica%20Frade.pdf>. Acesso em: 30 abr. 2012.

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. **Anais...** Uberlândia: UFU, 2008. 7 p. Disponível em: <<https://ssl4799.website-seguro.com/swge5/seg/cd2008/PDF/IC2008-0424.PDF>>. Acesso em: 30 abr. 2012.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GE-

- OGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=2065&id_pagina=1>. Acesso em: 29 set. 2012.
- KALIA, S. *et al.* Cellulose fibers: Bio- and Nano- polymer composites: a review. **International Journal of Polymer Science**, v. 2011, p. 1-35, 2011. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/ijps/2011/837875/>>. Acesso em: 25 out. 2012.
- MEIRELES, C. S. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço da cana de açúcar, e blendas de acetato de celulose e poliestireno de copos plásticos descartáveis**. 2007. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, 2007.
- MAYER, F. D.; HOFFANN, R.; RUPPEN-THAL, J. E. Gestão energética, econômica e ambiental do resíduo casca de arroz em pequenas e médias agroindústrias de arroz. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO - SIMPEP, 13., 2006, Bauru. **Anais...** 2006. Disponível em: <http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/124.pdf>. Acesso em: 12 out. 2012.
- MUSSATTO, S. I. ROBERTO, I. C. Produção biotecnológica de xilitol a partir da palha de arroz. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, n. 28, p. 34-39, set./out. 2002. Disponível em: <http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio28/28_produ.pdf>. Acesso em: 12 out. 2012.
- NETTO, R. M. **Materiais pozolânicos**. 2006. 148 f. Dissertação (Especialização em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.
- NITZKE, J. A.; BIEDRZYCKI, A. **Terra de arroz**. 2012. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/alimentus/terraearroz/index.htm>>. Acesso em: 30 abr. 2012.
- REIS, N. G. *et al.* **Extração e purificação de celulose da testa de soja**. Porto Alegre, 2009. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2009/trabalhos/9/9-200-6639.htm>>. Acesso em: 4 maio 2012.
- RODRIGUES, R. C. **EMBRAPA - Métodos de análise bromatológica de alimentos: métodos físicos, químicos e bromatológicos**. Pelotas: EMBRAPA, 2010. Disponível em: <http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/documentos/documento_306.pdf>. Acesso em: 10 set. 2012.
- SASSI, J. F.; CHANZY, H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. **Cellulose**, v. 2, p. 111-127, 1995.
- SENNA, A. M.; MENEZES, J.; BOTARO, V. R. Estudo da densidade de ligações cruzadas em géis superabsorventes obtidos do acetato de celulose. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 59-64, 2011.
- SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. J. **Indústria de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1977.
- SOUZA, A. H. C. B. **Papel e celulose: guia técnico ambiental da indústria de papel e celulose**. São Paulo, 2007.
- SOUZA, J. T. **Aproveitamento da casca de arroz para fabricação de chapas aglomeradas**. 2012. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.
- THASHIMA, M. K. *et al.* Reaproveitamento da cinza da casca de arroz na construção civil. **HOLOS Environment**, v. 11, n. 1, p. 81-89, 2011.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. Arroz: composição e características nutricionais. **Ciências Rural**, v. 38, n. 4, 2007.

WIKIPEDIA. **Acetato de celulose**. 2009. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Acetato_de_celulose>. Acesso em 6 abr. 2012.