

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA  
CURSO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**TEREZA LONGARAY RODRIGUES**

**ACETILAÇÃO DE COMPOSTOS LIGNOCELULÓSICOS ORIUNDOS DO  
REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DA OLIVICULTURA**

**Bagé  
2021**

**TEREZA LONGARAY RODRIGUES**

**ACETILAÇÃO DE COMPOSTOS LIGNOCELULÓSICOS ORIUNDOS DO  
REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO DA OLIVICULTURA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gabriela Silveira da Rosa

Coorientador: Prof. Dr. Marcilio Machado Morais

**Bagé  
2021**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

R696a Rodrigues, Tereza Longaray

Acetilação de compostos lignocelulósicos oriundos do  
reaproveitamento de resíduo da olivicultura / Tereza  
Longaray Rodrigues.

70 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2021.  
"Orientação: Gabriela Silveira da Rosa".

1. Biopolímero. 2. Síntese. 3. Deslignificação. I.  
Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
Universidade Federal do Pampa

**TEREZA LONGARAY RODRIGUES**

**ACETILAÇÃO DE COMPOSTOS LIGNOCELULÓSICOS ORIUNDOS DO REAPROVEITAMENTO  
DE RESÍDUO DA OLIVICULTURA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 13 de maio de 2021.

Banca examinadora:

---

Profa. Dra. Gabriela Silveira da Rosa  
Orientadora  
Unipampa

---

Prof. Dr. Marcilio Machado Morais  
Coorientador  
Unipampa

---

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida  
Unipampa

---

Profa. Dra. Catarina Motta Moura  
Unipampa

---

Dra. Thamiris Renata Martiny  
Eletrobras CGTEE



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/05/2021, às 10:08, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCILIO MACHADO MORAIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/05/2021, às 12:24, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/05/2021, às 14:51, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **CATARINA MOTTA DE MOURA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/05/2021, às 15:03, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Thamiris Renata Martiny, Usuário Externo**, em 13/05/2021, às 17:35, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0522932** e o código CRC **57EE00A4**.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus, pela vida, cuidado e seu inexplicável amor.

Um agradecimento mais do que especial à minha família, principalmente ao meu pai, Joel Barros Rodrigues, e à minha irmã, Brenda Longaray Rodrigues Silva, por todo suporte, amor, orações e compreensão durante todos os anos de graduação. Vocês certamente foram parte fundamental de tudo o que foi construído até aqui. Aos demais familiares, pelo apoio e momentos de diversão que tornaram essa jornada mais leve.

À professora Gabriela Silveira da Rosa e ao professor Marcilio Machado Morais, por toda paciência, oportunidades oferecidas, atenção, disponibilidade, parceria, suporte e outras tantas palavras que seriam insuficientes para expressar a minha gratidão pela orientação que me foi oferecida. Sem vocês a realização deste trabalho não teria sido possível.

Aos amigos, por todo apoio, parceria e momentos de descontração.

Ao professor Marcilio Machado Morais, mais uma vez, pela realização da análise granulométrica a laser.

Ao professor André Ricardo Felkl de Almeida, pela realização das análises termogravimétricas.

Ao professor Tales Leandro Costa Martins, por ter sido meu primeiro orientador na iniciação científica, ensinando-me os primeiros passos nessa caminhada.

À professora Denise Aparecida Moser pela paciência, disponibilidade e contribuição na revisão e formatação deste trabalho.

Aos técnicos de laboratório da Engenharia Química da Unipampa, campus Bagé, por todo suporte.

“Eu o instruirei e o ensinarei no caminho que  
você deve seguir; eu o aconselharei e  
cuidarei de você”.

Salmos 32:8

## RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi realizar a obtenção e caracterização de um novo material acetilado, o qual foi desenvolvido a partir do reaproveitamento dos compostos lignocelulósicos do caroço de azeitona proveniente do bagaço da olivicultura. A metodologia experimental foi baseada na separação do caroço bruto (CB) contido no bagaço de azeitona, seguida da obtenção do caroço purificado (CP) através da deslignificação, e posterior reação de acetilação, obtendo-se o material acetilado (MAC). Foram realizadas análises de caracterizações dos materiais através de ensaios de teor de lignina, cinzas, análise granulométrica, análise termogravimétrica e teste de solubilidade. Observou-se que cerca de 80% das partículas do CB apresentaram diâmetro inferior a 50  $\mu\text{m}$ , com teor de lignina correspondente a 46,92 % e 0,48 % de cinzas. A reação de deslignificação realizada via metodologia *organossolve* promoveu uma redução no teor de lignina presente no CB em cerca de 76%. A análise de TGA indicou um aumento na temperatura de degradação do CB após a sua deslignificação, em que esse resultado pode ser associado a uma elevação na estabilidade térmica da celulose em decorrência do aumento da sua pureza. A análise térmica do MAC indicou que o material sintetizado possui elevada temperatura de degradação. Testes de solubilidade do MAC foram realizados, utilizando diferentes solventes orgânicos e os resultados indicaram que a reação de acetilação não resultou na formação de compostos solúveis em solventes organoclorados, como esperado para di e triacetato de celulose. Sendo assim, os resultados sugerem a necessidade de um estudo mais aprofundado quanto aos processos de purificação do material precursor, bem como a respeito das condições ideais para a reação de acetilação do caroço de azeitona purificado.

**Palavras-chave:** Biopolímero. Síntese. Deslignificação.

## ABSTRACT

The present work aimed to obtain and characterize a new acetylated material, which was developed from the reuse of lignocellulosic compounds from the olive stone from olive pomace. The experimental methodology was based on the separation of the olive stones (OS) contained in the olive pomace, followed by the obtaining of the purified stone (PS) through delignification, and subsequent acetylation reaction of the acetylated material (ACM). Characterization analyzes of the materials were carried out through tests of lignin content, ash, granulometric analysis, thermogravimetric analysis and solubility test. It was observed that about 80% of the OS particles had a diameter of fewer than 50  $\mu\text{m}$ , with a lignin content corresponding to 46.92% and 0.48% ash. The delignification reaction, carried out using the organosolve methodology, promoted a reduction in the lignin content, present in the OS, by about 76%. The TGA analysis indicated an increase in the degradation temperature of the OS after its delignification, this result can be associated with an increase in the thermal stability of the cellulose, due to the increase in its purity. The thermal analysis of the ACM indicated that the synthesized material has a high degradation temperature. ACM solubility testes were performed using different organic solvents and the results indicated that the acetylation reaction did not result in the formation of soluble compounds in organochlorine solvents, as expected for cellulose di and triacetate. Therefore, the results suggested the need for a deeper study regarding the purification processes of the precursor material, as well as regarding the ideal conditions for the acetylation reaction of the PS.

**Keywords:** Biopolymer. Synthesis. Delignification.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de blocos da extração do azeite de oliva.....	19
Figura 2 – Corte transversal da oliva.....	21
Figura 3 – Reação de acetilação homogênea da celulose.....	28
Figura 4 – Resumo da metodologia experimental.....	33
Figura 5 – Leito de jorro.....	34
Figura 6 – Etapas do procedimento de deslignificação.....	35
Figura 7 – Sistema utilizado na deslignificação.....	36
Figura 8 – Etapas do procedimento da acetilação do CP.....	37
Figura 9 – Bagaço de azeitona antes (A) e após (B) a secagem.....	42
Figura 10 – Caroço de azeitona antes e após a moagem.....	42
Figura 11 – Análise granulométrica do caroço de azeitona moído.....	43
Figura 12 – Caroço de azeitona antes (CB) e após (CP) a deslignificação.....	46
Figura 13 – Intermediários obtidos durante a reação de acetilação do CP.....	46
Figura 14 – Material gelatinoso obtido após a acetilação.....	47
Figura 15 – Precipitação do material acetilado.....	48
Figura 16 – Material acetilado antes e após a moagem.....	49
Figura 17 – Aspecto visual das amostras após o teste de solubilidade.....	50
Figura 18 – Curvas termogravimétricas.....	52
Figura 19 – Derivada das curvas termogravimétricas.....	53

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Resíduos gerados na produção de azeite de oliva.....	21
Quadro 2 – Composição de diferentes resíduos lignocelulósicos.....	23
Quadro 3 – Composição química do caroço de azeitona.....	25
Quadro 4 – Aplicações dos resíduos da olivicultura.....	26
Quadro 5 – Solubilidade e o grau de substituição a 25°C.....	29
Quadro 6 – Aplicações do Triacetato de Celulose.....	31
Quadro 7 – Relação entre os materiais e análises de caracterização.....	39

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor de lignina e cinzas no CB.....	44
Tabela 2 – Teor de lignina antes e após a deslignificação.....	44
Tabela 3 – Teste de solubilidade.....	50

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	16
2.1 Objetivo geral .....	16
2.2. Objetivos específicos.....	16
<b>3 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	17
3.1 Olivicultura.....	17
3.1.1 A olivicultura no Rio Grande do Sul .....	17
3.1.2 Produção de azeite de oliva e geração de resíduos.....	18
3.2 Resíduos lignocelulósicos .....	22
3.3 Acetato de celulose.....	27
3.3.1 Síntese.....	27
3.3.2 Propriedades .....	29
3.4 Desenvolvimento e potenciais aplicações de biopolímeros .....	30
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	33
4.1 Preparo da matéria-prima .....	33
4.2 Metodologia experimental .....	35
4.2.1 Pré-tratamento do caroço (deslignificação).....	35
4.2.2 Reação de acetilação do caroço purificado.....	37
4.3 Caracterização dos materiais .....	38
4.3.1 Análise granulométrica a laser .....	39
4.3.2 Composição do caroço do bagaço de azeitona .....	39
4.3.3 Teste de solubilidade.....	41
4.3.4 Análise termogravimétrica .....	41
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	42
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	55
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	56
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	57

## 1 INTRODUÇÃO

A olivicultura consiste em uma atividade responsável pela produção de azeitonas, em que o cultivo do fruto no Estado do Rio Grande do Sul tem sido intensificado nos últimos anos, devido às características climáticas, conhecimento técnico e, principalmente, por conta dos incentivos, financeiros e de capacitação, oferecidos pelo governo estadual através de projetos (WREGGE *et al.*, 2015; ALBA; FLORES; WREGGE, 2013).

No ano de 2019, a safra de azeitonas no estado gaúcho atingiu um novo recorde, onde foram colhidas 1,55 mil toneladas de azeitonas para produção de azeite, gerando cerca de 188 mil litros de azeite extravirgem (SCARTON, 2020). Os cultivares empregados na produção de azeite que, até então, melhor se adaptaram às condições climáticas da região foram: Arbequina, Koroneiki, Arbosana e Picual (TERAMOTO; BERTONCINI; PANTANO, 2010).

A intensificação no cultivo de azeitonas com a finalidade de produzir azeite de oliva gera, conseqüentemente, uma maior quantidade de resíduos. A produção de azeite de oliva pode ser realizada através de diferentes métodos, tais como: prensagem, extração em duas e três fases. Atualmente, a técnica mais empregada consiste na extração em duas fases, a qual promove a geração de uma quantidade inferior de compostos agressivos ao meio ambiente quando comparada aos outros métodos (BÖHMER, 2018; AZBAR *et al.*, 2004; JÚLIO, 2015).

Assim, os resíduos gerados pela extração em duas fases consistem no bagaço e em águas residuais, onde o bagaço representa cerca de 70% do volume total (CENTRE D'INITIATIVE POUR LA PRODUCTION PROPRE, 2000). Este, por sua vez, é composto por casca, polpa e caroço (endocarpo), onde o último representa entre 30 e 35% do volume total do bagaço (BÖHMER, 2018). A composição do caroço de azeitona é descrita majoritariamente por celulose (20,1-40,4%), hemicelulose (18,5-32,2%) e lignina (16,23-48,4%). A abundância de cada composto no caroço depende de fatores como o cultivar, aspectos agrônômicos, regime de irrigação, métodos de processamento, condições climáticas e estado de desenvolvimento e maturação do fruto na colheita (NOGUEIRA, 2012).

Devido à sua disponibilidade e composição, o resíduo da olivicultura tem sido empregado no desenvolvimento de alternativas a fim de aumentar seu valor

agregado, como a produção de açúcares via hidrólise enzimática (BARROS, 2019), compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) reforçados com pó de cortiça e caroço de azeitona (FERREIRA, 2013), geração de energia através da gaseificação (VERA *et al.*, 2013), produção de farinha de bagaço (QUADROS *et al.*, 2020), extração dos compostos ativos para uso em embalagens alimentícias (PEREIRA, 2019), desenvolvimento de materiais adsorventes (BIRON, 2016) e produção de acetato de celulose (HAMED *et al.*, 2014).

O Triacetato de Celulose (TAC) consiste em um derivado da celulose, que se destaca dentro da classe dos ésteres de celulose, devido ao fato de ser um polímero termoplástico biodegradável com alto fluxo de comercialização, assim como por conta de suas propriedades versáteis que permitem aplicações diversas (PINTO *et al.*, 2013). Diversas pesquisas têm sido desenvolvidas nesse sentido, propondo aplicações que vão desde a produção de aerogéis até membranas para osmose (ZAFIRO *et al.*, 2020; MAGALHÃES, 2012).

Ainda, desde 2014, o Grupo de Pesquisa Engenharia de Processos em Sistemas Particulados e o Laboratórios dos Olivais, da Universidade Federal do Pampa, vem desenvolvendo pesquisas na área de reaproveitamento de resíduos vegetais da olivicultura e elaboração de matrizes poliméricas substitutas de produtos sintéticos e que não são biodegradáveis (ROSA *et al.*, 2020; PEREIRA, 2019; MOREIRA, 2019; MARTINY *et al.*, 2020). Assim, o presente trabalho se justifica no sentido de propor o reaproveitamento de resíduos da olivicultura, a fim de promover um aumento no seu valor agregado.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O presente trabalho propôs estudar a obtenção e caracterização de um novo material acetilado obtido a partir da modificação química dos compostos lignocelulósicos contidos no caroço do bagaço de azeitona.

### 2.2. Objetivos específicos

- Separar o caroço bruto (CB), proveniente do bagaço de azeitona de uma agroindústria local, através das operações de secagem, peneiramento e transporte pneumático-ciclonação.
- Caracterizar o caroço bruto (CB) quanto ao conteúdo de lignina, cinzas, granulometria e análise termogravimétrica.
- Deslignificar o caroço bruto (CB) através do processo *organossolve* e caracterizar o caroço purificado (CP) através das análises de lignina, cinzas e análise termogravimétrica.
- Realizar a síntese de um novo material através da modificação química por acetilação da celulose presente no CP.
- Caracterizar o material acetilado (MAC) através de teste de solubilidade e análise termogravimétrica.

### 3 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Olivicultura

##### 3.1.1 A olivicultura no Rio Grande do Sul

O crescente desenvolvimento da olivicultura no Rio Grande do Sul tem ocorrido pelas suas condições climáticas favoráveis assim como os incentivos oferecidos pelo governo do Estado. De acordo com Harder (2015), oficialmente a olivicultura foi introduzida no Rio Grande do Sul em 1948, através da criação do órgão especializado da Secretaria da Agricultura. Apesar do estímulo do governo, na época a falta de conhecimento técnico levou à produção de pomares de qualidade inferior ao esperado (WREGGE *et al.*, 2015; ALBA; FLORES; WREGGE, 2013).

No ano de 2015, o governo do Estado lançou o Programa Estadual de Desenvolvimento da Olivicultura (Pró-Oliva), tendo como objetivo a intensificação da cooperação e das ações envolvendo instituições municipais, estaduais e federais, tendo como base subprogramas que envolvem 1) mudas de qualidade e defesa sanitária, 2) pesquisa e assistência técnica, 3) industrialização de azeites e de conservas e 4) crédito e financiamentos (PINTO, 2020).

O Censo Agropecuário de 2017 indicou que os estados brasileiros que mais produziram azeitona foram Rio Grande do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Santa Catarina, Paraná e Pernambuco, onde o estado do Rio Grande do Sul representa cerca de 43,7% da produção nacional de azeite e azeitonas em conserva. Neste mesmo ano, o valor da produção nacional foi correspondente a 3,3 milhões de reais. No ano de 2019, a safra de azeitonas no Rio Grande do Sul atingiu um recorde, chegando a 1,55 mil toneladas de azeitonas para produção de azeite, gerando 188 mil litros do produto extravirgem (SCARTON, 2020).

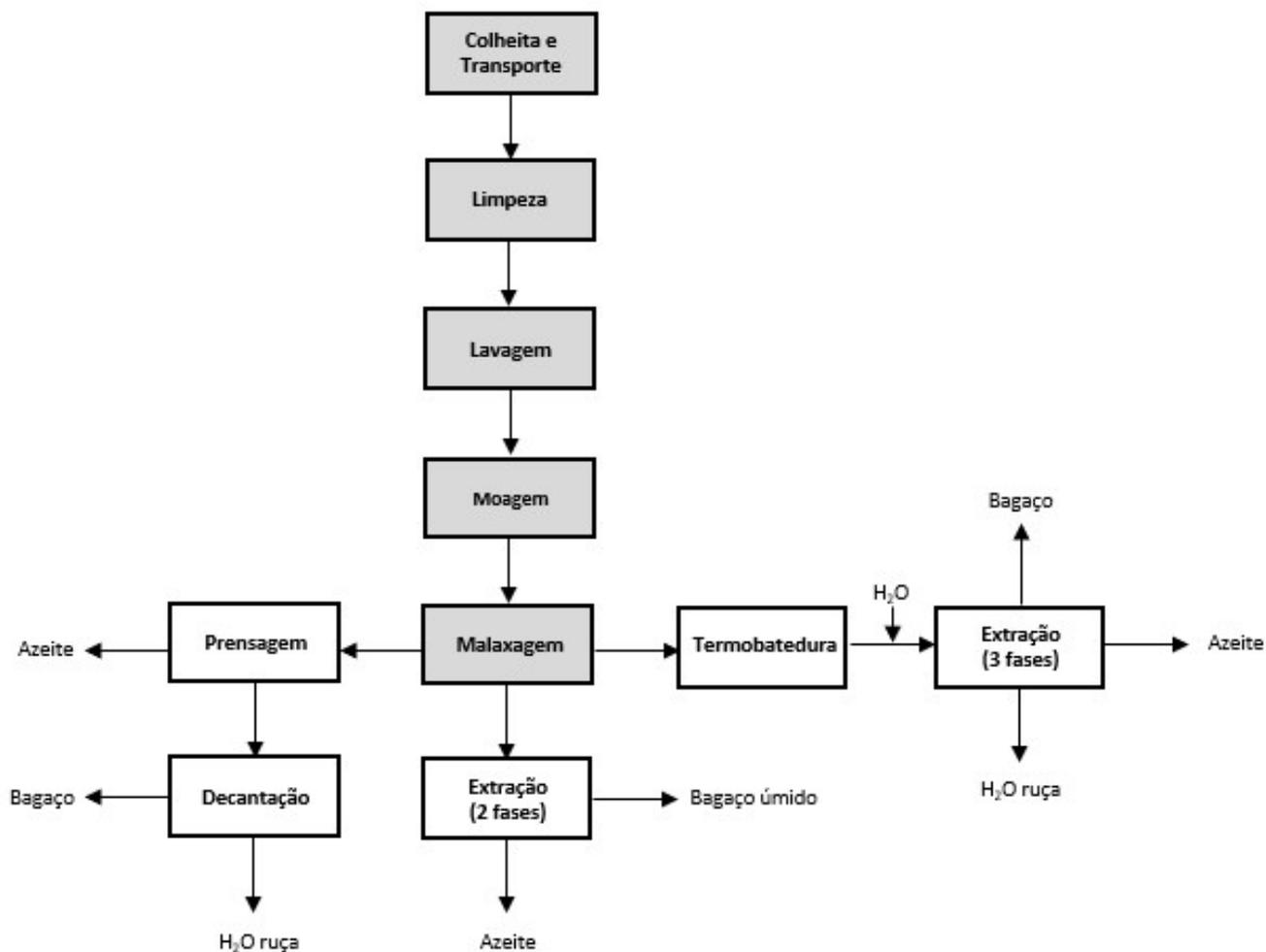
Os cultivares que melhor se adaptaram à região, até então, foram Arbequina, Koroneiki, Arbosana e Picual (na produção de azeite), Manzanilla, Cordovil de Sêrpa e Carolea (em relação à azeitona de mesa) e o cultivar Galega utilizado para a produção de ambos produtos (TERAMOTO; BERTONCINI; PANTANO, 2010).

### 3.1.2 Produção de azeite de oliva e geração de resíduos

O período de safra de azeitonas no Brasil inicia em março, podendo ser estendido até o mês de junho, por conta da maturação dos frutos que ocorre gradualmente, de forma a não prejudicar a qualidade do produto final. Após a colheita dos frutos, estes são encaminhados para uma tremonha de alimentação, onde os frutos passam por limpeza a fim de remover folhas e materiais estranhos que possam danificar o maquinário ou contaminar o produto final. Na sequência as azeitonas são lavadas em água corrente de forma a remover sujidades remanescentes (COUTINHO, 2009; KAPELLAKIS *et al.*, 2008).

Posteriormente, os frutos são moídos, formando uma pasta, com o objetivo de facilitar a liberação do óleo presente em seu interior durante a posterior etapa, que consiste na malaxagem, a qual promove a quebra da emulsão e a formação de grandes gotas de azeite através da união de pequenas gotas dispersas na pasta de azeitona; a etapa seguinte consiste na extração do azeite de oliva (PETRAKIS, 2006; BÖHMER, 2018), conforme ilustrado pela Figura 1.

Figura 1 – Diagrama de blocos da extração do azeite de oliva



Fonte: Adaptada de Böhmer (2018)

Existem duas formas para extração do azeite de oliva, sendo estas a prensagem e a extração. A prensagem consiste em um processo descontínuo, durante o qual ocorre o acúmulo de massa de azeitona em pequenas fendas presentes nos discos de prensagem, estes resíduos são difíceis de serem removidos acarretando em processos fermentativos e redução da qualidade do azeite produzido (BÖHMER, 2018).

Os resíduos líquidos provenientes da etapa de prensagem consistem em uma mistura de suco de azeitona e água que contém óleo residual. Posteriormente, o azeite é separado da água através de um processo decantação (AZBAR *et al.*, 2004). O processo descrito é o mais antigo e tradicional, permitindo a obtenção de produto de alta qualidade, no entanto, o seu rendimento é considerado baixo

(RODEGHIERO, 2016), assim atualmente este método foi substituído por processos mais modernos de extração.

Os métodos mais modernos consistem na extração em duas e três fases. Até a década de 1990, o sistema de extração em três fases era o método mais empregado nas indústrias, neste ocorre a adição de cerca de 50 a 100% de água à pasta de azeitona, sendo esta quantidade dada de acordo com a relação entre a umidade inicial e de trabalho. A mistura então é levada a uma centrífuga decantadora, a qual promove a separação do bagaço e da fração líquida (azeite + água ruça), na sequência a mistura azeite + água ruça é encaminhada para uma centrífuga vertical onde estes compostos eram separados (BÖHMER *et al.*, 2018).

De acordo com Martins (2016), a composição da água ruça consiste em água (83 a 94%), sais minerais (0,4 a 2,5 %) e matéria orgânica (4 a 18%), sendo a última composta majoritariamente por lipídeos, açúcares, poliálcoois, polifenóis, ácidos voláteis e pectinas. A presença destes compostos afeta negativamente o solo e as plantas quando descartados na natureza, reduzindo a demanda bioquímica de oxigênio, por exemplo, o que os torna impróprios para aplicação direta na agricultura (AZBAR *et al.*, 2004). Assim, como este método promove a geração de resíduos que uma vez depositados na natureza mostram-se altamente poluentes devido às altas quantidades de compostos orgânicos, desenvolveu-se o sistema em duas fases (JÚLIO, 2014).

O sistema contínuo em duas fases faz uso de centrífugas, as quais separam o azeite dos resíduos sem a necessidade de adição de água, assim, ao fim do processo são obtidos dois componentes o azeite de oliva e o *alpeorujo*, uma mistura do bagaço e a água da vegetação (ALBUQUERQUE *et al.*, 2006; JÚLIO, 2014). Em média, para produzir 1 kg de azeite de oliva, são necessários 10 kg de azeitonas, a depender do sistema de extração empregado. Assim, o seu processamento é responsável pela geração de um volume abundante de resíduos sólidos e líquidos, conforme ilustrado no Quadro 1.

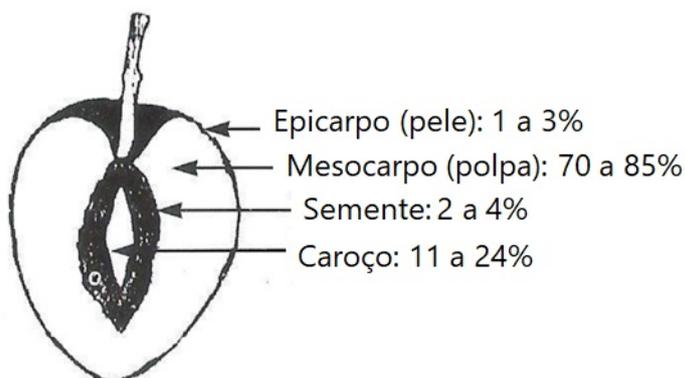
Quadro 1 – Resíduos gerados na produção do azeite de oliva

Resíduo <sup>1</sup>	Sistema de extração		
	Prensagem	Duas fases	Três fases
Bagaço (kg)	40	70	55
Águas residuais (kg)	40	10	100

Fonte: Centre d'Initiative Pour La Production Propre (2000)

De acordo com Böhmer (2018), o bagaço gerado através do sistema contínuo de duas fases contém até 80% de tegumento de azeitona. A azeitona (Figura 2) é formada basicamente por casca (1-3%), polpa (70-85%), semente (2-4%) e caroço (11-24%). A composição química do bagaço de azeitona é dada por carboidratos, lipídeos (óleo residual), fenóis e vários compostos inorgânicos, possuindo pH médio entre 4,8 e 5,2 (ROMERO-GARCÍA *et al.*, 2014).

Figura 2 – Corte transversal da oliva



Fonte: Adaptada de Ramalheiro (2009)

Considerando a composição do bagaço de azeitona, este consiste em um material com elevado potencial de contaminação ambiental quando descartado de forma inadequada (HOCH, 2017), assim, tem se tornado alvo de diversas pesquisas, que vão desde o desenvolvimento de adsorventes até materiais biodegradáveis, a fim de promover alternativas quanto ao seu emprego, as quais têm como objetivo

<sup>1</sup>Dado em base de 100 kg de matéria-prima.

desenvolver produtos de maior valor agregado a partir de uma matéria-prima disponível e abundante, da mesma forma que outros resíduos lignocelulósicos.

### **3.2 Resíduos lignocelulósicos**

O crescente desenvolvimento das agroindústrias promoveu um aumento proporcional na geração de resíduos lignocelulósicos. Estes, por sua vez, são considerados materiais orgânicos abundantes, representando aproximadamente 60% da biomassa vegetal disponível. Uma vez depositado na natureza, estes resíduos orgânicos podem passar por um processo de fermentação, acarretando na geração de ácido orgânicos, como o chorume, o qual reduz a disponibilidade de oxigênio no solo (SIQUEIRA *et al.*, 2017; JÚLIO, 2015).

De acordo com Siqueira *et al.* (2017), alguns desses resíduos são empregados de forma secundária, como, por exemplo, na cobertura de solos. Contudo, por meio do emprego da biotecnologia, podem ser destinados para a obtenção de outros produtos ou subprodutos com valor agregado mais elevado. É importante destacar que a composição química de um determinado tipo de resíduo pode determinar a aplicação mais conveniente para a obtenção de produtos com valor agregado, como, por exemplo, a conversão de biomassa em energia, biocombustíveis e bioprodutos (KOMURA, 2015; LINO, 2015).

Os resíduos lignocelulósicos, ou fibras vegetais, são aqueles os quais têm como constituintes majoritários três polímeros estruturais: lignina, hemicelulose e celulose, conforme indicado no Quadro 2. No entanto, outros compostos podem ser encontrados em menor quantidade, tais como extrativos, amido, proteínas, cinzas e ácidos graxos, variando de acordo com a espécie, disposição e sazonalidade da planta de origem (KOMURA, 2015; OLIVEIRA; LIMA, 2006; OLIVEIRA, 2015).

Quadro 2 – Composição de diferentes resíduos lignocelulósicos

Fibras vegetais	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Impurezas (%)	Fonte
Sisal	51-78	-	7-14	2,0	Santos (2016)
Coco	36-53	0,15-0,25	39-49	-	
Algodão	79-87	3-10	4-6	0,6	
Palha de trigo	30	50	15	5	
Bagaço de cana-de-açúcar	38-50	25-30	20-30	5-20	Ribeiro (2012)
Cânhamo	70	22	6	2	Santos (2016)
Palha de milho	32,32	29,39	19	-	Ribeiro (2013)
Palha de sorgo	43,3	23,8	21,7	-	Soares (2019)
Cana de bambu	38,8	24,9	23,9	-	
Casca de arroz	36,7-37,7	16,7-17,3	21,3-22,1	-	
Bagaço de azeitona	20,1 <sup>2</sup> -40,4 <sup>3</sup>	18,5 <sup>3</sup> -32,2 <sup>3</sup>	16,23 <sup>4</sup> -48,4 <sup>5</sup>	-	Ver Quadro 3

Fonte: Autora (2021)

<sup>2</sup>Hernández *et al.* (2014)

<sup>3</sup>Romero-García *et al.* (2014)

<sup>4</sup>Biron (2016)

<sup>5</sup>Demirbas (2002)

A lignina é o segundo polímero natural mais abundante, sendo esta amorfa com estrutura tridimensional, insolúvel em água e altamente ramificada. Consiste em um polímero de estrutura complexa, o qual é formado por unidades de fenilpropano que, por sua vez, são conectados entre si através de diferentes ligações químicas. Conforme Winnacker e Weingaertner (1961), a lignina consiste em um polímero em estado amorfo que se mistura com a hemicelulose em uma camada ao redor da celulose nas plantas. Após ser recuperada da matriz celular, a lignina pode ser empregada na produção de óleos, ácido acético, vanilina, resinas fenol-formaldeído e gás de síntese (KOMURA, 2015).

De acordo com Shimizu (2018), a hemicelulose representa até 35% da composição do material lignocelulósico, pertencendo à classe dos carboidratos. Sua composição e estrutura variam de acordo com a variedade da planta. A hemicelulose é empregada na produção de enzimas, ração para animais, revestimentos, adesivos, remédios, aditivos plásticos, impressões têxteis e nanopartículas (GUERRIERO *et al.*, 2015).

A celulose corresponde ao componente majoritário da parede celular vegetal sendo um dos mais importantes polímeros naturais. Consiste em um biopolímero com cadeia rígida linear composta por unidades de glicose interligadas através de ligações glicosídicas  $\beta(1,4)$ , onde a cada unidade de glicose há três grupos de hidroxila livres, as quais estão conectadas aos carbonos 2, 3 e 6 do anel (CRUZ *et al.*, 2011; MEIRELES, 2007).

Conforme citado por Meireles (2007), a disponibilidade das hidroxilas faz com que as macromoléculas de celulose formem ligações de hidrogênio intermoleculares (com moléculas de glicose vizinhas) e intramoleculares (com a mesma molécula de glicose). Tais características conferem importantes propriedades químicas e físicas, principalmente, devido à sua alta massa molecular e a ausência de ramificações em sua estrutura (RIBEIRO, 2013).

De acordo com Santos (2016), a celulose pode ser utilizada como matriz principal, dispersa em outra matriz polimérica ou ainda na forma de um de seus derivados. Atualmente é empregada na produção de polpas celulósicas, revestimentos, laminados, filmes ópticos, membranas, aditivos de materiais de construção, adsorventes, combustíveis, produtos farmacêuticos, alimentos,

cosméticos e obtenção de fibras naturais como algodão, *rayon* e Tencel (CRUZ *et al.*, 2011; KOMURA, 2015).

De acordo com Siqueira *et al.* (2017), os resíduos lignocelulósicos podem ser empregados na produção de alimentos, combustíveis, insumos químicos, enzimas e bens de consumo, e a sua composição determina a aplicação. Apesar da necessidade de tratamento do resíduos através de hidrólise ácida ou enzimática, este requer pequeno investimento econômico e está abundantemente disponível. Conforme apresentado na subseção 3.2, um dos resíduos gerados a partir da olivicultura é o bagaço, o qual é composto por casca, polpa e caroço de azeitona, onde o caroço representa entre 30 e 35% do volume total do bagaço. A sua composição varia de acordo com fatores como: cultivar, aspectos agrônômicos, regime de irrigação, métodos de processamento, condições climáticas e estado de desenvolvimento e maturação no fruto na colheita (NOGUEIRA, 2012), conforme ilustrado no Quadro 3.

Quadro 3 – Composição química do caroço de azeitona

Quantidade (%)					
Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Cinzas	Referência
21,69	20,19	16,23	-	-	Biron (2016)
24,0	23,60	48,40	9,4	3,3	Demirbas (2002)
28,1-40,4	18,5-32,2	25,3-27,2	-	-	Romero-García <i>et al.</i> (2014)
20,1	29,92	38,87	10,54	0,57	Hernández <i>et al.</i> (2014)
34,2	25,0	33,5	-	0,75	Cuevas <i>et al.</i> (2010)
36,4	26,8	26	-	-	Soares (2019)

Fonte: Autora (2021)

O elevado volume, disponibilidade e composição dos resíduos gerados na olivicultura vem despertando o interesse no desenvolvimento de alternativas com o objetivo de aumentar seu valor agregado. Desta forma, a literatura informa o emprego de folhas de oliveira (FO), bagaço de azeitona (BA) e do caroço de azeitona (CA) na produção de diversos materiais (Quadro 4).

Quadro 4 – Aplicações dos resíduos da olivicultura

Resíduo	Aplicação	Referência
FO	Biofilmes com efeito antimicrobiano para proteção de alimentos	Alves (2015)
FO	Filmes biodegradáveis a base de gelatina e carragenanas das algas vermelhas incorporados com extrato fluido	Martiny (2017)
BA	Bioetanol de segunda geração por autohidrólise	Fernandes <i>et al.</i> (2012)
BA	Farinha de bagaço	Júlio (2015)
BA	Avaliação do potencial antimicrobiano e antitumoral dos compostos fenólicos	Böhmer (2018)
BA	Extração de compostos fenólicos	Pereira (2019)
BA e CA	Produção de açúcares por via enzimática	Barros (2019)
CA	Produção de oligossacarídeos e açúcares por auto-hidrólise e hidrólise enzimática	Cuevas <i>et al.</i> (2010)
CA	Compósitos de PEBD reforçados com pó de cortiça e caroço de azeitona	Ferreira (2013)
CA	Geração de energia através da gaseificação	Vera <i>et al.</i> (2013)
CA	Produção de carvão ativado com ácido fosfórico	Yakout e El-Deen (2011)
CA	Adsorção de Fe <sup>3+</sup>	Nieto <i>et al.</i> (2010)
CA	Adsorção de corante Violeta cristal	Biron (2016)
CA	Produção de Acetato de Celulose a partir de resíduo da olivicultura	Hamed <i>et al.</i> (2014)

Fonte: Autora (2021)

A composição e disponibilidade dos resíduos da olivicultura permitem a sua aplicação na extração de compostos, assim como na produção de materiais, conforme indicado através do Quadro 4. A literatura reporta o emprego de outros resíduos lignocelulósicos como o bagaço de cana-de-açúcar, caroço de manga, casca de arroz, palha de feijão e palha de milho na extração de celulose, através de tratamentos alcalinos, e posterior produção de Triacetato, Diacetato e Acetato de Celulose por meio da acetilação da celulose (BRITES, 2015; BRUM *et al.*, 2012; CRUZ *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2013; RIBEIRO, 2013). Desta forma, uma alternativa para o reaproveitamento de resíduo da olivicultura consiste na produção de Triacetato de Celulose, a partir da acetilação da celulose proveniente do caroço presente no bagaço de azeitona.

### **3.3 Acetato de celulose**

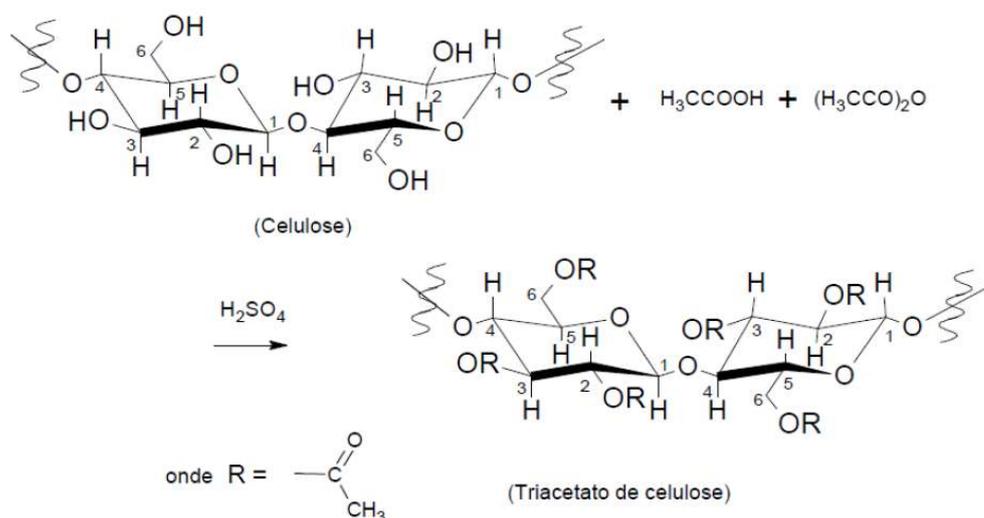
#### **3.3.1 Síntese**

O Acetato de celulose (AC) consiste em um derivado da celulose, o qual se destaca dentro da classe dos ésteres de celulose por ser um polímero termoplástico biodegradável amplamente comercializado devido à sua aplicação que vai desde a produção de filtros para cigarros até filmes fotográficos. É muito versátil no que se refere a aplicações, uma vez que apresenta baixa toxicidade, boa estabilidade, elevada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), compatibilidade com vários agentes ativos, habilidade para a formação de micro e nanopartículas e promove a produção de filmes resistentes (PINTO *et al.*, 2013; CRUZ *et al.*, 2011).

A sua síntese é realizada através de uma reação de acetilação da celulose (Figura 3), ocorrendo a substituição dos grupos hidroxilas (OH) da celulose por grupos acetila ( $\text{COCH}_3$ ). Neste processo, utiliza-se ácido acético como solvente, ácido sulfúrico como catalisador e anidrido acético como agente acetilante. A acetilação pode ocorrer pelo método homogêneo ou heterogêneo. A principal diferença entre esses métodos consiste no fato de que, na reação de acetilação heterogênea, adiciona-se um agente não inchante, geralmente o tolueno, que tem como função manter a estrutura fibrosa da celulose, enquanto que, na acetilação

homogênea, a celulose fica solubilizada no meio reacional e ocorre alteração na morfologia das fibras da celulose (SANTOS, 2016; MEIRELES, 2007).

Figura 3 – Reação de acetilação homogênea da celulose



Fonte: Meireles (2011, p. 29)

A primeira etapa da produção de Triacetato de Celulose a partir de resíduos lignocelulósicos consiste no seu pré-tratamento, uma vez que a presença de lignina, a qual possui um arranjo complexo, dificulta o acesso à celulose. Assim, inicialmente realiza-se um procedimento de forma a tornar a lignina mais exposta e frágil, separando-a da matriz sólida, permitindo o desenvolvimento das etapas seguintes. A escolha do tipo de pré-tratamento mais adequado depende da composição do material, bem como da sua finalidade. Estes, por sua vez, podem ser classificados como físicos (moagem da biomassa), biológicos (micro-organismos decompositores) e químicos (pré-tratamento hidrotérmico, polpação organossolve, oxidação úmida, pré-tratamento em meio ácido ou básico), podendo ser possível ainda uma combinação entre alguns dos processos citados (SILVA, 2014).

Após a deslignificação, que tem como função a remoção da lignina de forma a tornar o acesso à celulose mais fácil, dá-se prosseguimento com a reação de acetilação na presença de ácido sulfúrico. Esta permite a obtenção de materiais com diferentes graus de substituição GS, referente à quantidade de grupos acetil ligados a cada unidade de glicose, que pode variar entre zero e três, onde o primeiro grau

corresponde à celulose, e os graus 1, 2 e 3 correspondem a acetato, diacetato e triacetato de celulose, respectivamente (CERQUEIRA, 2010).

### 3.3.2 Propriedades

O grau de substituição consiste em um parâmetro diretamente relacionado às propriedades do material, influenciando diversas características como a cristalinidade do material, potencial de biodegradabilidade e sua solubilidade em diversos solventes (Quadro 5), bem como outras propriedades que definem a aplicação do material produzido. O Triacetato de Celulose, por exemplo, apresenta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) correspondente a 190°C, e temperatura de degradação e fusão de aproximadamente 250°C (BAO, 2015; SILVA, 2014; RIBEIRO, 2012; CERQUEIRA, 2010).

Quadro 5 – Solubilidade e o grau de substituição a 25°C

Solvente	Grau de substituição		
	2,09	2,60	2,92
Ácido acético	-	Solúvel	-
Acetona	Solúvel	Solúvel	-
Acetronitrila	-	Solúvel	-
Água	-	Solúvel	-
Clorofórmio	-	-	Solúvel
Diclorometano	-	-	Solúvel
Dimetilsulfóxido	-	-	Solúvel
Tetraidrofurano	Solúvel	-	-

Fonte: Adaptado de Cerqueira (2010) e Jong (2018)

### 3.4 Desenvolvimento e potenciais aplicações de biopolímeros

O consumo desenfreado de materiais poliméricos, adotado pela sociedade atual, promove um problema ambiental relacionado ao grande volume de resíduos gerados, os quais apresentam um lento processo de degradação. De acordo com o relatório da World Wide for Nature Foundation (2019), apresentado na Assembleia das Nações Unidas em 2019, o Brasil ocupa a 4ª posição no ranking dos países que mais produzem lixo plástico, cerca de 11,36 milhões de toneladas/ano, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, China e Índia. O Brasil consiste em um dos países que menos investe na reciclagem deste tipo de material, sendo que apenas 1,2% do lixo gerado é reaproveitado. Assim, considerando a dependência humana em relação aos materiais poliméricos, é de suma importância o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, de forma a reduzir a quantidade de polímeros não biodegradáveis na natureza, diminuindo o impacto ambiental gerado.

Pesquisas têm sido desenvolvidas nesse sentido, tais como a de Wróblewska-Krepsztul *et al.* (2018) que afirmam a existência de vários materiais biodegradáveis os quais vêm sendo estudados, tais como alginato, celulose, quitosana, carragenana colágeno, zeína de milho, soja e amidos, estando disponíveis com baixo preço, propriedades mecânicas interessantes e que podem ser descartados no solo, visto que a sua degradação biológica produz apenas dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, e outros compostos em menor quantidade.

Considerando-se a obtenção de materiais através da acetilação da celulose, no Quadro 6 será dada ênfase às aplicações tecnológicas do Triacetato de Celulose (TAC), visto que este tem sido alvo de diversas pesquisas, por conta de suas propriedades, para a produção de diversos materiais que vão desde compósitos até membranas aplicadas em sistemas de osmose e dessanilização, conforme ilustrado no Quadro 6.

Quadro 6 - Aplicações do Triacetato de Celulose (TAC)

Aplicação	Fonte
Compósito com nanoargila	Sobahi, Abdeleaal e Salam (2020)
Incorporação de Bromelaína em membranas produzidas via <i>electrospinning</i>	Brites <i>et al.</i> (2020)
Filme ativo incorporado com nanosuspensão de curcumina	Carvalho <i>et al.</i> (2017)
Membrana de Acetato de Celulose/Triacetato de Celulose para osmose	Chen e Lee (2018)
Microesferas para adsorção de corantes têxteis	Fan <i>et al.</i> (2010)
Filme para separação de gases	Genduso e Pinnau (2020)
Membranas para recuperação de Lantânio (III) de soluções aquosas	Makowka e Pospiech (2019)
Bionanocompósito à base de TAC modificado com nanopartículas de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mendoza <i>et al.</i> (2019)
Nanofibras para liberação controlada de fármacos	Nista (2012)
Nanoenchimentos orgânicos utilizados na dessanilização e pervaporização	Prihatiningtyas, Volodin e Bruggen (2019)
Membranas incorporadas com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para pervaporização e dessanilização de soluções supersalinas	Prihatiningtyas, Gebreslase e Bruggen (2020)
Nanocompósito de Triacetato de Celulose com Nanocelulose	Santos (2016)
Aerogel para liberação controlada de fármacos	Wang e Okubayashi (2019)
Aerogel para absorção de composto oleoso	Wang e Okubayashi (2020)
Nanocompósito incorporado com nanofibras de celulose	Wu, Danh e Nakagaito <i>et al.</i> (2020)

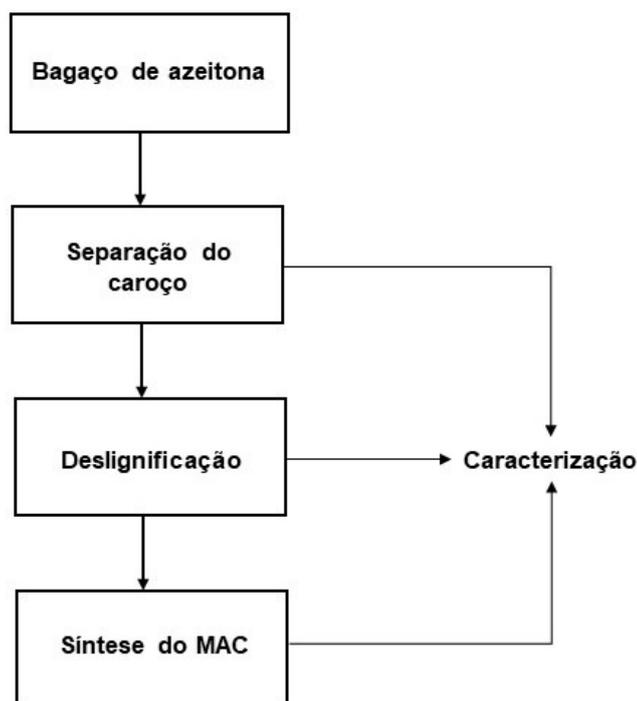
Fonte: Autora (2020)

Conforme pode ser observado no Quadro 6, a literatura reporta uma quantidade interessante de aplicações do TAC na produção de diversos biomateriais, tais como os biofilmes. O emprego dos ésteres de celulose na produção de filmes é bastante vantajoso por conta de suas propriedades mecânicas, estabilidade química, características de permeação, propriedades hidrofílicas, baixa tendência à adsorção de solutos, estabilidade em água, alta resistência ao cloro livre, resistência ao intemperismo, estabilidade à radiação ultravioleta e serem biodegradáveis. Desta forma, a literatura indica a aplicação de filmes de TAC na produção de embalagens ativas através da incorporação de compostos ativos, membranas de ultrafiltração e membranas para liberação controlada de fármacos (CARVALHO *et al.*, 2017; ENGEL, 2011; GLERIANI, 2016; JONG, 2018; MEIRELES, 2007; RIBEIRO, 2012; RIBEIRO, 2013; RIBEIRO, 2014).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção descreve as metodologias utilizadas para o desenvolvimento do trabalho. A Figura 4 representa um resumo da metodologia experimental, desde o preparo da matéria-prima (bagaço de azeitona) até a obtenção do material oriundo do processo de acetilação do CP.

Figura 4 – Resumo da metodologia experimental



Fonte: Autora (2021)

### 4.1 Preparo da matéria-prima

O bagaço de azeitona utilizado para o desenvolvimento do presente trabalho foi cedido pela Empresa de Azeites Batalha, a qual está localizada no município de Pinheiro Machado (-31°30'01.4"S, -53°30'39.6"W), na Região da Campanha Gaúcha. O material foi mantido congelado, a -20°C, até ser utilizado.

A fim de promover a redução da umidade do bagaço de azeitona e posterior separação do caroço bruto do restante do material seco, o bagaço de azeitona foi descongelado e então encaminhado ao processo de secagem em estufa com circulação forçada na temperatura de 40°C, durante 48h. O material seco foi macerado com o auxílio de gral e pistilo para redução prévia do tamanho das

partículas. Na sequência, realizou-se a separação do caroço do restante do bagaço seco, via transporte pneumático de materiais leves contidos junto com o caroço. A operação foi realizada em um leito de jorro, ilustrado pela Figura 5, na qual podem ser destacados: A) Soprador centrífugo, responsável pelo fornecimento do ar de arraste; B) Manômetro de tubo U, conectado a uma Placa de Orifício para medir a vazão de ar; e C) Ciclone tipo *Lapple* para coleta de finos.

Figura 5 – Leito de jorro utilizado na separação do caroço seco presente no bagaço de azeitona



Fonte: Autora (2021)

O bagaço de azeitona seco foi colocado no leito de jorro através da cavidade superior. Na sequência, o ar (temperatura ambiente,  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) fornecido pelo soprador centrífugo promoveu o arraste das partículas mais leves ao aplicar uma vazão correspondente a  $0,123 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , as quais foram coletadas no ciclone *Lapple*. Após a remoção dessas partículas, realizou-se um aumento na vazão de ar a fim de promover a remoção do material mais denso (caroço). Alguns fragmentos de polpa remanescentes foram removidos manualmente.

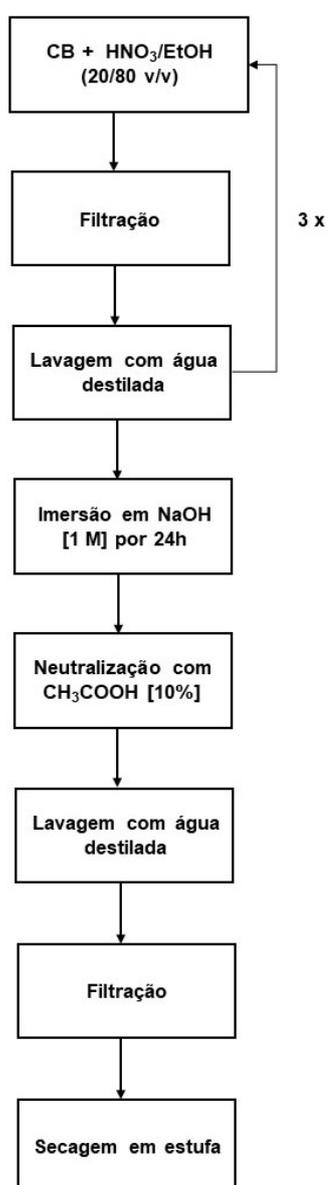
O caroço de azeitona obtido foi triturado com o auxílio de um moinho analítico do tipo hélice (IKA, A11, Darmstadt, Alemanha) e teve granulometria padronizada, em jogo de peneiras, sendo que as partículas de diâmetro inferior a  $0,375 \text{ mm}$  foram denominadas caroço bruto (CB) e utilizadas no presente trabalho.

## 4.2 Metodologia experimental

### 4.2.1 Pré-tratamento do caroço (deslignificação)

A deslignificação do caroço bruto de azeitona (CB) (Figura 6) foi realizada de acordo com metodologia adaptada de Souza (2016), em que ácido nítrico em solução alcoólica tem a função de agir como um oxidante da lignina, provendo a sua fragmentação e dissolução no meio reacional (CRUZ, 2010).

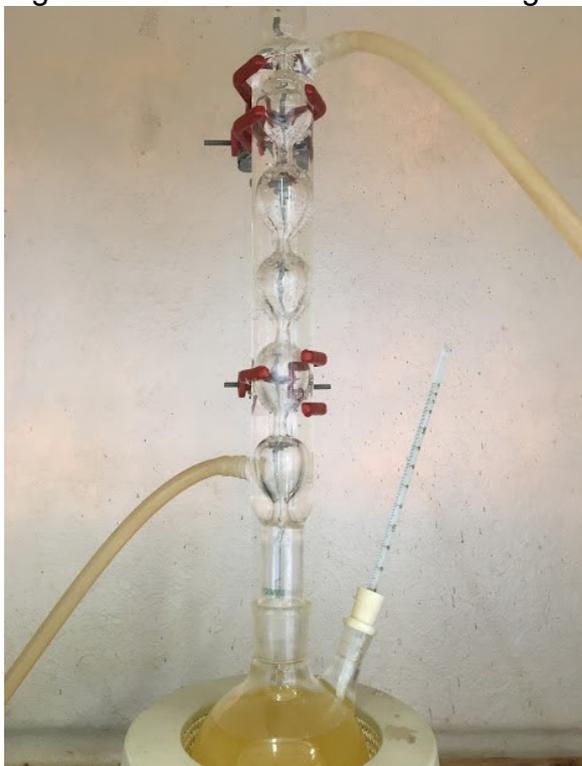
Figura 6 – Etapas do procedimento de deslignificação do CB



Fonte: Autora (2021)

A fim de promover uma redução no teor de lignina do pó do CB, adicionou-se, a um balão, 3,0 g de amostra juntamente com 30 mL de uma solução HNO<sub>3</sub>/Etanol (20:80 v/v). Na sequência, acoplou-se ao sistema um condensador, e deixou-se o material em refluxo durante 3 h a 80°C. A cada uma hora de reação, efetuou-se a filtração a vácuo do material contido no balão, seguida da adição de uma nova solução de solvente na mesma proporção que a inicial, retornando ao sistema de refluxo (Figura 7). Observou-se que a cada nova adição de solvente a coloração do material tornou-se mais clara, indicando a deslignificação.

Figura 7 – Sistema utilizado na deslignificação do CB



Fonte: Autora (2021)

Ao findar do tempo de reação, procedeu-se com a etapa de mercerização a fim de remover a lignina remanescente. Assim, o conteúdo do balão foi filtrado, em um sistema de filtração simples, e transferiu-se a fração sólida para um recipiente ao qual adicionou-se aproximadamente 250 mL de solução aquosa de NaOH (4% m/v), de forma a promover a remoção de resíduos remanescentes. O material foi mantido em repouso durante 24 h. Ao fim do referido período, observou-se uma alteração na coloração do material, o qual tornou-se mais claro, quando comparado ao CB, devido à remoção de parte da lignina. O material foi filtrado e lavado com ácido

acético [10%] até atingir a neutralidade. Na sequência, encaminhou-se a fração sólida para secagem em estufa, com convecção forçada de ar, por 3 h a 100°C, sendo este material denominado caroço purificado (CP).

#### 4.2.2 Reação de acetilação do caroço purificado

A reação de acetilação do CP foi desenvolvida de acordo com a metodologia descrita por Reis (2019), conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Etapas do procedimento da acetilação do CP



Fonte: Autora (2021)

Adicionou-se a um *erlenmeyer* 1 g de caroço purificado e 25 mL de ácido acético (P.A.), de forma a dissolver o CP, mantendo-se mistura sob agitação semi-vigorosa por 30 min em temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ). As ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, presentes na molécula da celulose, promovem uma acessibilidade reduzida de reagentes e de solventes às suas hidroxilas. Assim, a fim de permitir que ocorra a acetilação do material, realizou-se a sua ativação através da adição de ácido acético (solvente) e ácido sulfúrico (catalisador). Desta forma, na sequência, foi adicionada uma solução com 9 mL de ácido acético (P.A.) e 0,08 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (99%) em que a agitação foi mantida por mais 25 min em temperatura ambiente.

Adicionou-se então 32 mL de anidrido acético (P.A.) à mistura, mantendo-a sob agitação por 30 min. Ao adicionar o anidrido acético, este foi consumido desintegrando as fibras do material no meio reacional, o que permitiu a acetilação do material. A reação deve ocorrer em meio a um excesso de anidrido acético sem a presença de água, de forma a evitar a reação inversa em que ocorre a hidrólise da molécula acetilada (MEIRELES, 2011; STEINMEIER, 2004). A mistura foi encaminhada ao banho termostático a  $32 \pm 2^\circ\text{C}$ , estando sob agitação durante 80 min. Com o término do período, adicionou-se cerca de 300 mL de água destilada em um béquer e, na sequência, verteu-se o conteúdo do *erlenmeyer* ao mesmo recipiente para a precipitação do material acetilado.

O conteúdo do béquer foi encaminhado para centrifugação durante 10 min a 3000 rpm, de forma a precipitar o material acetilado, seguido de filtração e lavagem com solução de carbonato de sódio (10% m/v), a fim de promover a neutralização do meio. Subsequentemente, a fração sólida foi encaminhada para secagem na estufa a  $30^\circ\text{C}$ , e posterior moagem em moinho analítico do tipo hélice (IKA, A11, Darmstadt, Alemanha) obtendo o material acetilado (MAC).

### **4.3 Caracterizaçãodos materiais**

A etapa de caracterização da matéria-prima, material intermediário e produto final foi realizada conforme indicado na Quadro 7, onde CB, CP e MAC correspondem, respectivamente, a caroço bruto, caroço purificado e material acetilado.

Quadro 7 – Relação entre os materiais e as análises de caracterização

Análise	CB	CP	MAC	Referência
Análise granulométrica a laser	X	-	-	-
Teor de cinzas	X	X	-	TAPPI 211 om-02
Teor de lignina	X	X	-	TAPPI 222 om-02
Solubilidade			X	Howard e Parikh (1963)
Análise termogravimétrica	X	X	X	Ribeiro (2014)

Fonte: Autora (2021)

#### 4.3.1 Análise granulométrica a laser

Realizou-se a análise granulométrica do CB moído em um granulômetro a laser (CILAS, 1190 Líquido, França), em que foi obtida a distribuição granulométrica das partículas e o seu respectivo diâmetro médio em volume. O granulômetro possui uma faixa analítica de diâmetros entre 0,04 e 2,500  $\mu\text{m}$ , com o auxílio de dois lasers. Em cada amostra analisada, foram consideradas 3 medidas consecutivas realizadas pelo equipamento.

#### 4.3.2 Composição do caroço do bagaço de azeitona

##### 4.3.2.1 Remoção dos extrativos oleosos (apolares)

Para a determinação do teor de lignina, realizou-se a remoção dos extrativos, visto que estes podem atuar como interferentes na determinação deste parâmetro. A metodologia utilizada foi de acordo com o procedimento adotado por Sousa (2012). Inicialmente adicionou-se 5 g de amostra seca a um cartucho de *Sohxlet*, colocando um pedaço de algodão para cobrir a amostra. O cartucho foi colocado dentro de um aparato de *Sohxlet*, o qual foi conectado a um sistema de refluxo e a um balão de fundo redondo com 200 mL de hexano. O sistema foi mantido sob refluxo pelo período de 4 h. No prosseguimento, o cartucho foi encaminhado para secagem em estufa a 30°C até massa constante durante aproximadamente 3 h e, posteriormente, resfriado em dessecador e pesado em balança analítica.

### 4.3.2.2 Teor de lignina *Klason*

A determinação do teor de lignina *Klason* (insolúvel em ácido sulfúrico) foi realizada de acordo com a norma TAPPI T222 om-98 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 2006). Após o preparo da amostra (remoção dos extrativos apolares), na etapa anterior, esta foi transferida para um béquer de 100 mL juntamente com 15 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% (m/m) e mantida em repouso em temperatura ambiente durante 2 h, com homogeneização periódica da mistura de forma manual. Após as 2 h, ocorreu a transferência da mistura para um *erlenmeyer* de 1 L, adicionando 560 mL de água destilada e submetendo o sistema ao aquecimento até a ebulição por 4 h sob refluxo, mantendo-se o volume de líquido constante. Posteriormente, ao término da sedimentação completa da lignina, a solução foi filtrada e a fração sólida contendo a lignina *Klason* foi seca em estufa com circulação forçada de ar a 105°C durante 24 h. Na sequência, depositou-se a amostra em um dessecador a fim de promover o seu resfriamento, com a sua subsequente pesagem em balança analítica.

A fim de realizar a determinação do teor de cinzas, adotou-se a metodologia descrita na norma TAPPI T211 om-02 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 2007) em que, após a secagem e pesagem do material obtido na etapa anterior, este foi encaminhado para a mufla a 525°C durante 4h. Na sequência, o sólido remanescente foi encaminhado para um dessecador de forma a resfriá-lo e pesá-lo. O teor de cinzas foi determinado de acordo com a Equação 1, e o teor de lignina *Klason* foi calculado conforme indicado pela Equação 2:

$$\%Cinzas = \frac{m_i}{m_f} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\%Lignina = \frac{(m_{as} - m_{cz})}{m_i} \cdot 100 \quad (2)$$

em que  $m_i$  e  $m_f$  correspondem à massa inicial e massa final,  $m_{as}$  corresponde à massa da amostra seca e  $m_{cz}$  à massa de cinzas.

### 4.3.3 Teste de solubilidade

O teste de solubilidade foi realizado conforme metodologia adaptada de Howard e Parikh (1968), tendo como objetivo caracterizar o material sintetizado, visto que materiais com diferentes graus de acetilação apresentam solubilidade em diferentes solventes. Assim, os solventes testados foram acetona, diclorometano, clorofórmio, etanol, ácido acético e água, em que se utilizaram as seguintes proporções de massa de MAC (g) e volume de solvente (mL), respectivamente, 1:50, 1:100, 1:150 e 1:200. A fim de promover a dissolução do material nos solventes, realizou-se uma agitação magnética semi-vigorosa em temperatura ambiente durante 20 min.

### 4.3.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento modelo TGA-50 da Shimadzu. Inicialmente utilizou-se entre 3 e 7 mg de amostra e uma atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de gás de  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Foi aplicada uma taxa de aquecimento de  $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  até atingir a temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , a fim de promover a remoção de umidade da amostra, em que se manteve esta temperatura durante 30 minutos. Após, a uma taxa de  $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , ocorreu um aumento na temperatura até atingir  $650^\circ\text{C}$ , a qual foi mantida durante 30 minutos. O equipamento forneceu os resultados de perda de massa (TGA) e derivada da perda de massa (DrTGA) da amostra em função da temperatura durante a análise.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o descongelamento do bagaço de azeitona, realizou-se a sua secagem, em que foi possível observar um escurecimento na coloração do material após essa operação, conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Bagaço de azeitona antes (A) e após (B) a secagem



Fonte: Autora (2021)

A fim de realizar a separação do caroço de azeitona presente no bagaço utilizou-se o equipamento leito de jorro. Após a obtenção do caroço, este foi submetido à etapa de moagem, promovendo a obtenção do pó do caroço bruto (CB), o qual pode ser observada na Figura 10.

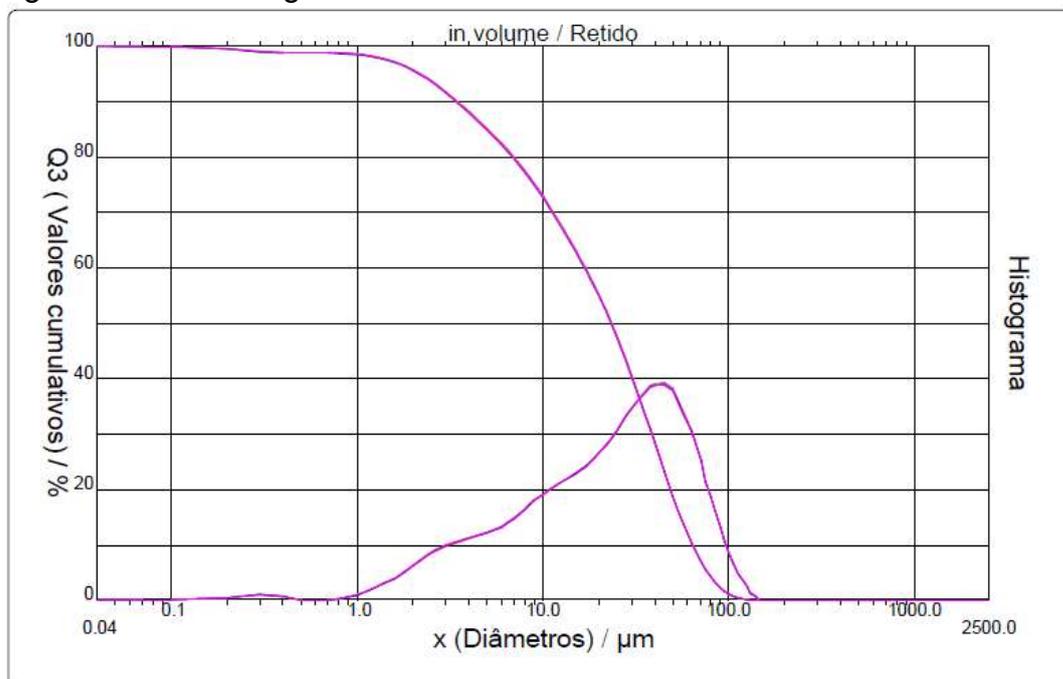
Figura 10 – Caroço de azeitona antes e após a moagem



Fonte: Autora (2021)

Após a padronização da granulometria, utilizando o peneiramento, realizou-se a análise granulométrica do CB no granulômetro Cilas, conforme ilustra a Figura 11.

Figura 11 – Análise granulométrica do CB



Fonte: Autora (2021)

Analisando a curva diferencial foi possível observar que as partículas apresentaram uma distribuição unimodal com uma faixa de variação de diâmetros entre 1 e 150  $\mu\text{m}$ , em que aproximadamente 25% das partículas apresentam diâmetro inferior a 10  $\mu\text{m}$ , 45% entre 10 e 40  $\mu\text{m}$ , e 30% superior a 40  $\mu\text{m}$ . Determinou-se que o diâmetro volumar da partícula corresponde a 29,27  $\mu\text{m}$ .

A Tabela 1 apresenta os teores de lignina e cinzas obtidos para o CB, no presente trabalho, comparados com os valores indicados na literatura em que também foram analisadas amostras de caroço de azeitona.

Tabela 1 – Teor de lignina e cinzas no CB

Lignina (%)	Cinzas (%)	Referência
46,92±0,03	0,48±0,001	Autora (2021)
42±0,01	0,57	Soares (2019)
48,4	3,3	Demirbas (2002)
38,87	0,57	Hernández <i>et al.</i> (2014)
20,63-25,11	0,01-0,68	Heredia-Moreno <i>et al.</i> (1987)

Fonte: Autora (2021)

De acordo com os dados apresentados, o teor de lignina no CB foi próximo ao obtido por Soares (2019) e Demirbas (2002) enquanto que em relação ao teor de cinzas, o valor obtido se aproximou do indicado por Soares (2019) e Hernández *et al.* (2014). As diferenças entre os valores obtidos no presente trabalho e os indicados na literatura podem ser atribuídas a alguns fatores como o cultivar da planta e condições de cultivo (HANNACHI *et al.*, 2020; HEREDIA-MORENO *et al.*, 1987; NOGUEIRA, 2012). Em linhas gerais pode-se inferir que o CB possui um baixo teor de cinzas (inferior a 0,5%) e é rico em lignina, o que justifica a sua deslignificação para facilitar o processo de acetilação da celulose.

O processo de deslignificação do CB foi realizado via polpação *organossolve*, em que se obteve uma redução do teor de lignina de aproximadamente 75,89%. Esse valor é inferior ao obtido por outros autores, conforme ilustrado pela Tabela 2, nos quais a faixa de teor de lignina removida ficou entre 83,86 e 99,25%. (CERQUEIRA, 2009; CRUZ, 2010; RIBEIRO, 2012; SOUZA, 2016).

Tabela 2 – Teor de lignina antes e após a deslignificação

Material	Lignina <sub>inicial</sub> (%)	Lignina <sub>final</sub> (%)	Referência
Caroço do bagaço azeitona	46,92±0,03	11,31±4,32	Autora (2021)
Bagaço de cana-de-açúcar	23,8	3,84	Cerqueira (2009)
	23,0	0,41	Ribeiro (2012)
	25,6	2,3	Souza (2016)
Caroço de manga	26,6	0,2	Cruz (2010)

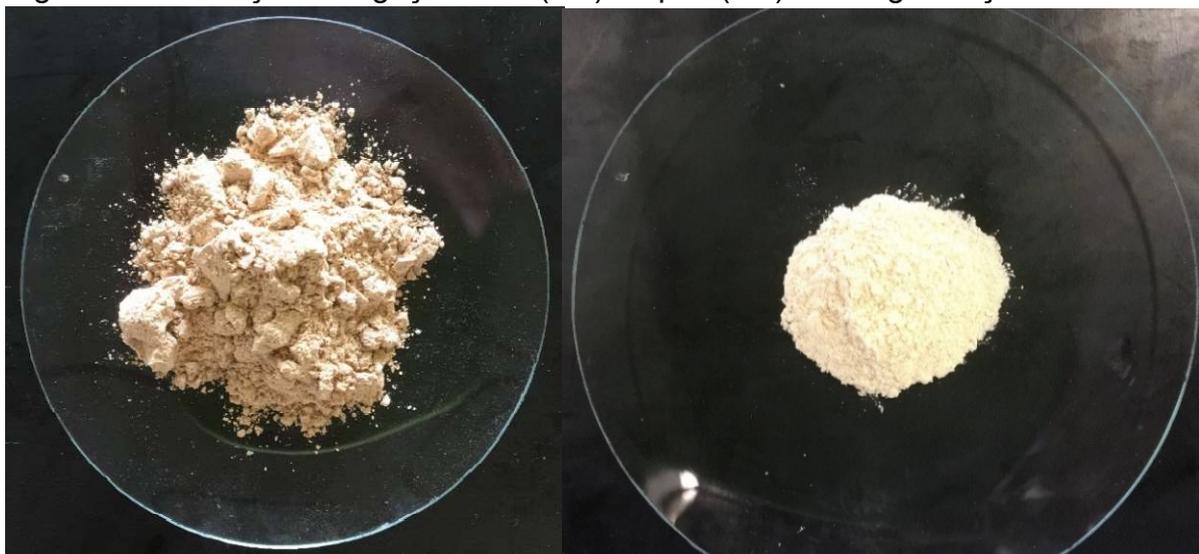
Fonte: Autora (2021)

As diferenças entre os valores obtidos no presente trabalho e os encontrados na literatura podem ser justificadas devido à diferença na natureza dos materiais precursores, bem como também é possível ser relacionada à granulometria do caroço bruto, visto que o CB utilizado é composto por partículas com diâmetro menor que 150  $\mu\text{m}$ . De acordo com Silva (2019), quanto menor o tamanho das partículas do material precursor, maior será o grau de dificuldade para a realização extração da lignina. Este efeito ocorre visto que as partículas de menor diâmetro apresentam um grau de inchamento inferior na presença do ácido nítrico e do etanol, indicando que a extração da lignina está diretamente relacionada com a morfologia do material precursor (SILVA, 2019).

Observou-se, ainda que outro fator que pode ter afetado o processo de deslignificação, o qual consiste no teor inicial de lignina na amostra, visto que, conforme indicado na Tabela 2, os teores deste compostos materiais precursores utilizados pela literatura eram inferiores a 30%, enquanto que no presente trabalho este teor foi correspondente a  $46,92 \pm 0,03\%$ , sugerindo que a quantidade de deslignificante pode não ter sido suficiente a fim de promover uma remoção mais intensa da lignina. Ainda foi possível observar que o teor de cinzas foi pouco afetado pelo processo de deslignificação.

A Figura 12 apresenta o aspecto visual do CB e do caroço purificado (CP), em que se observou uma alteração na coloração do material após a deslignificação, tal como notado no estudo de Cruz (2010). De acordo com o mesmo autor, esta alteração se deve à remoção de lignina e resíduos da hemicelulose que, segundo Soares (2019), referem-se às xilanas, as quais são responsáveis pela coloração do material.

Figura 12 – Carvão do bagaço antes (CB) e após (CP) a deslignificação



Fonte: Autora (2021)

O CP foi submetido à modificação química para proporcionar a acetilação da celulose presente. A Figura 13 apresenta imagens dos intermediários obtidos nas diferentes etapas de acetilação do CP.

Figura 13 – Intermediários obtidos durante a reação de acetilação do CP



Fonte: Autora (2021)

Observou-se inicialmente que, logo após a dissolução do CP em ácido acético (conforme indicado na Figura 8), o meio reacional apresentou um aspecto mais turvo (A). Após a adição do anidrido acético, a solução tornou-se cada vez mais translúcida (B) até atingir o fim do processo. Verificou-se ainda que parte do material se mostrou insolúvel mesmo após a finalização da reação de acetilação (C). Além disso, foi possível analisar que os processos de filtração foram dificultosos durante o procedimento experimental. Esse fato pode estar relacionado com a presença

remanescente de hemicelulose, assim como compostos interferentes, tais como a lignina e lipídeos (CRUZ, 2010; STEINMEIER, 2004).

Meireles (2011) observou que, ao fazer ensaios com dois materiais diferentes, caroço de manga e jornal, cada um deles se adaptou melhor a um determinado tempo de reação. O mesmo autor utilizou diferentes tempos reacionais para cada amostra e ainda informou que ao empregar um tempo de reação correspondente a 2 h, no caso do caroço de manga, o material resultante apresentava aspecto gelatinoso de difícil lavagem, o qual não se mostrou solúvel nos solventes utilizados.

Essa constatação também foi observada no presente trabalho, conforme a Figura 14, podendo-se inferir que parte da celulose presente não tenha sido acetilada, o que sugere a necessidade de um estudo mais detalhado a respeito das condições experimentais mais adequadas para o material precursor utilizado.

Figura 14 – Material gelatinoso obtido após a acetilação

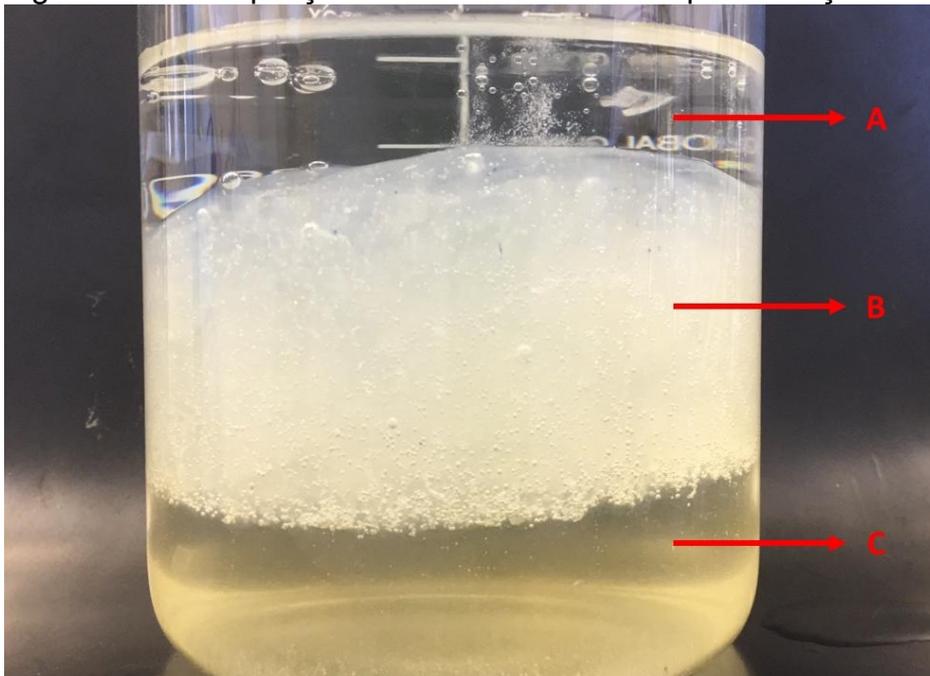


Fonte: Autora (2021)

Silva (2019) ainda indicou outro fator que pode ter influenciado na acetilação parcial, sugerindo que quanto menor a granulometria da celulose maior a heterogeneidade da reação. O mesmo autor realizou a reação de acetilação com três diferentes frações de celulose compostas por partículas com diâmetro igual ou menor a 0,841 mm, 0,5 mm e 0,25 mm. Observou-se que, ao empregar as amostras com diâmetro igual ou menor a 0,5 e 0,25 mm, houve a formação de três fases ao

adicionar a água destilada ao final do procedimento de acetilação, e não duas conforme esperado. No presente trabalho, utilizou-se a fração de partículas com diâmetro inferior ou igual a 0,25 mm, podendo justificar a formação das três fases (A, B e C), observadas na Figura 15, em que a fase B é constituída pelo MAC, conforme sugerido por Silva (2019).

Figura 15 – Precipitação do material acetilado após a reação de acetilação



Fonte: Autora (2021)

Após a secagem do material sintetizado (MAC), obteve-se um material composto por cristais com formato semelhante a “pequenas agulhas”, o qual foi moído. A Figura 16 ilustra o material acetilado antes e após a sua moagem. Em relação ao rendimento da reação, foi possível perceber que a cada 1 g de CP foram produzidos cerca de  $9,58 \pm 2,43$  g de material acetilado. Esse aumento na massa do material, após a reação de acetilação, também foi observado por Cerqueira *et al.* (2010), visto que de acordo com Oliveira *et al.* (2007), os grupos OH presentes na celulose, lignina e hemicelulose são substituídos durante a reação de acetilação por grupos  $\text{CH}_3\text{CO}-$ , os quais apresentam massa molecular mais elevada.

Figura 16 – Material acetilado antes e após a moagem



Fonte: Autora (2021)

Conforme indicado por Alves (2015), a presença de resíduos de hemicelulose e lignina no CP faz com que estes venham a agir como interferentes, competindo com a celulose durante o processo de acetilação, o que promove um impacto negativo na reação, promovendo a síntese de compostos indesejados (STEINMEIER, 2004). Estes resíduos também podem ser acetilados devido à presença de grupos OH na celulose e nos resíduos supracitados (OLIVEIRA *et al.*, 2007). Assim, considerando que no presente trabalho não foi quantificado o teor de hemicelulose contido no caroço purificado, foi possível sugerir que a reação de acetilação pode ter sido afetada negativamente em decorrência da possível presença de resíduos de lignina e hemicelulose, promovendo a acetilação de outros compostos, além da celulose (BARBIERI; SCOPEL; REZENDE, 2020).

No presente estudo, adotou-se como metodologia procedimentos adotados pela literatura ao trabalhar com materiais ricos em fibras e sem lipídeos em sua composição. No entanto, de acordo com Soares (2019), os tipos de pré-tratamentos empregados dependem do material utilizado e da finalidade proposta para utilização das frações lignocelulósicas, evitando assim a formação de subprodutos indesejados.

Em se tratando de materiais desenvolvidos a fim de serem acetilados, é importante considerar que estes devem apresentar baixo teor de impurezas, tais como resinas, ceras e sais, aliado a um alto teor de celulose (STEINMEIER, 2004). O caroço de azeitona apresenta aproximadamente 5,53% de óleo em sua composição, a depender do cultivar (HEREDIA-MORENO *et al.*, 1987). Assim, é

possível sugerir que a eficiência no processo de deslignificação, abaixo do obtido em outros trabalhos, pode estar relacionada à presença de interferentes já citados e, também, do emprego de condições não otimizadas para a acetilação do CB.

Realizou-se ainda um teste de solubilidade do material acetilado em seis solventes: 1 (acetona), 2 (diclorometano), 3 (clorofórmio), 4 (etanol), 5 (ácido acético) e 6 (água), conforme indicado na Figura 17 e Tabela 3.

Figura 17 – Aspecto visual das amostras após o teste de solubilidade



Fonte: Autora (2021)

Tabela 3 – Teste de solubilidade

Solvente	Solubilidade
Acetona	Insolúvel
Diclorometano	Insolúvel
Clorofórmio	Insolúvel
Etanol	Insolúvel
Ácido acético	Parcialmente solúvel
Água	Insolúvel

Fonte: Autora (2021)

Constatou-se que, mesmo variando a proporção de massa de MAC e volume de solvente, não ocorreu alteração em relação à solubilidade nos solventes

orgânicos. Observou-se que o único dos solventes testados em que o material acetilado apresentou solubilidade foi o ácido acético, sendo apenas parcialmente solúvel. De acordo com Cerqueira (2010) e Jong (2018), o Triacetato de Celulose, por exemplo, tem como principal característica a solubilidade em solventes organoclorados, tais como o clorofórmio e o diclorometano. Desta forma, a solubilidade parcial em ácido acético sugere que o grau de acetilação do material produzido foi inferior ao esperado, visto que geralmente materiais diacetilados são solúveis neste solvente.

Conforme citado por Barbieri, Scopel e Rezende (2020), o fato de o material produzido não ser completamente solúvel nos solventes convencionais, também pode sugerir que a hipótese de acetilação dos demais componentes, tais como a lignina e a hemicelulose, é válida, corroborando com a suposição de que as etapas de deslignificação e mercerização não foram suficientes para promover a remoção de todos interferentes contidos no material precursor, afetando as propriedades do material produzido.

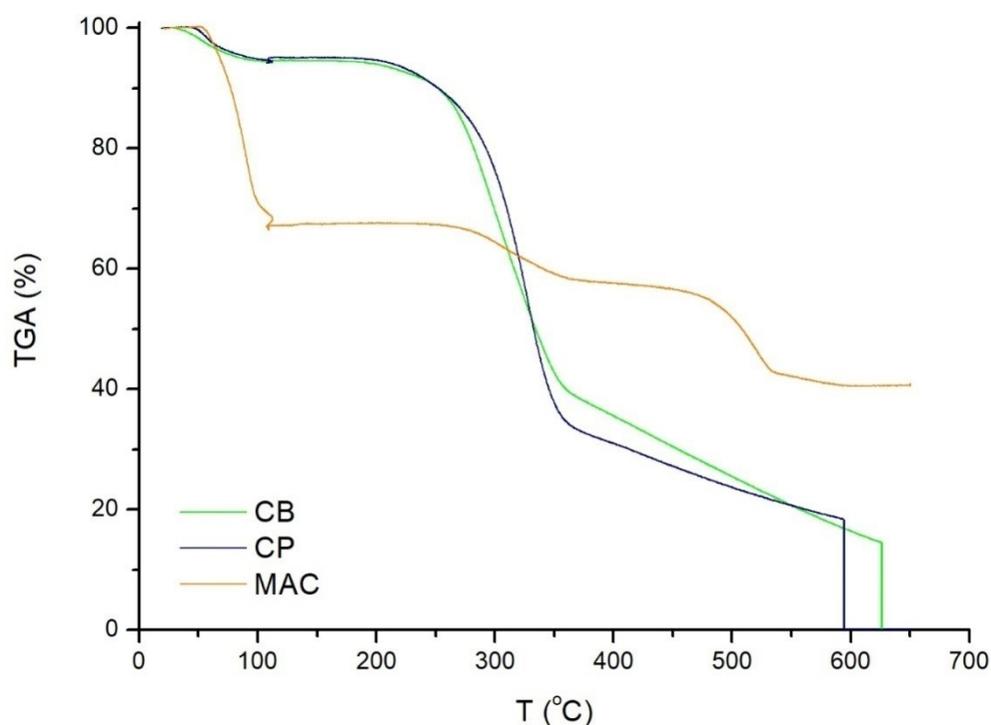
A solubilidade de um polímero em um determinado solvente depende de alguns fatores como a massa molecular do polímero, o grau e a natureza da substituição da cadeia polimérica e o seu grau de cristalinidade. Geralmente o acetato de celulose, com apenas uma hidroxila substituída pelo grupo acetil, é solúvel em solventes como a água, devido à presença de duas hidroxilas na estrutura, as quais são solvatadas permitindo a solubilidade do material em água. No caso de um diacetato de celulose, com duas hidroxilas substituídas por grupos acetil, a solubilidade em água é reduzida em decorrência de uma menor quantidade de grupos hidroxila, tornando-se solúvel em solventes como a acetona, acetato de etila e fenol. Se tratando da celulose triacetilada, ocorre uma redução na solubilidade em acetona, até ser capaz de solubilizar-se apenas em solventes ácidos, como o clorofórmio ou o tetracloreto, os quais são capazes de formar ligações de hidrogênio (HOWARD; PARIKH, 1968).

Ainda de acordo com Howard e Parikh (1968), a solubilidade do Triacetato de Celulose é dada na seguinte ordem tricloroetano>clorofórmio>ácido acético. Tal constatação se deve ao fato do tricloroetano apresentar dois átomos de hidrogênio livres, o clorofórmio um átomo e o ácido acético um átomo, sendo a diferença de solubilidade entre os dois últimos solventes devido a sua nuvem eletrônica, bem

como em decorrência de sua estereoquímica quando comparadas entre si. Howard e Parikh (1968) ainda sugeriram que materiais acetilados de maior peso molecular seguem essa regra de solubilidade. No entanto, o material acetilado produzido no presente trabalho mostrou-se mais solúvel em ácido acético do que em clorofórmio, não respeitando a predisposição indicada pela literatura. Assim, é possível supor que devido à presença de impurezas como a hemicelulose, estas teriam sido acetiladas enquanto que apenas uma pequena parcela da celulose passou pelo processo, justificando a solubilidade do material denominado MAC em ácido acético, visto que o CP se dissolveu bem no solvente, o qual também era ácido acético.

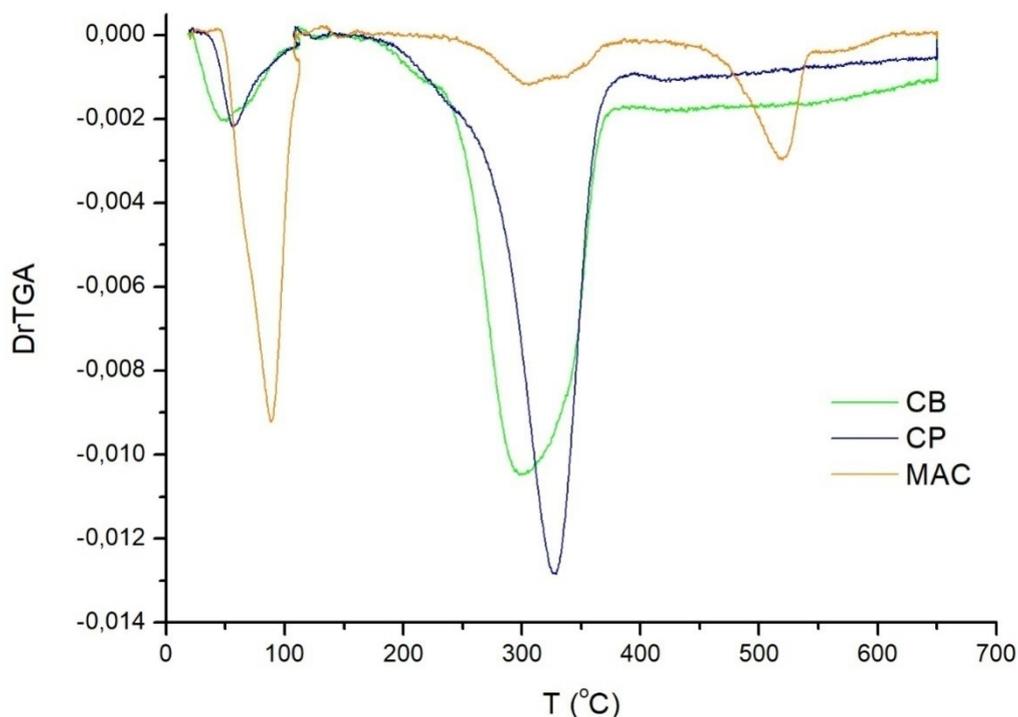
As curvas termogravimétricas e suas derivadas referentes às amostras CB, CP e MAC são ilustradas através das Figuras 18 e 19. O resultado para CB, CP e MAC indica uma perda pouco abaixo de 100°C, estando relacionada à perda de umidade (ROVANI *et al.*, 2016), correspondente a um teor inferior a 5%, no caso das amostras CB e CP, e 32% na MAC.

Figura 18 – Curvas termogravimétricas



Fonte: Autora (2021)

Figura 19 – Derivada das curvas termogravimétricas



Fonte: Autora (2021)

De acordo com Yang *et al.* (2007), a faixa em que ocorre a degradação da celulose, hemicelulose e lignina corresponde a 315-400°C, 220-315°C e 150-900°C, respectivamente. Observou-se uma perda de massa de aproximadamente 50% entre 300 e 330°C, na análise das amostras CB e CP, a qual pode ser atribuída à degradação térmica de compostos lignocelulósicos.

Conforme indicado por Cunha (2020), considerando a ampla faixa de temperatura de degradação dos compostos indicados, sugere-se que pode ter ocorrido uma sobreposição dos seus respectivos picos durante a análise. Foi possível perceber um leve deslocamento deste pico, ao comparar os resultados obtidos para CB e CP, o qual sugere um pequeno aumento na temperatura de degradação, também associado a uma elevação na pureza do material em termos de celulose (REN *et al.*, 2007; CABALLERO; MARCILLA; CONESA, 2017; CARVALHO, 2009). Analisou-se ainda uma redução neste pico, em aproximadamente 83%, após a reação de acetilação (Figura 19), sugerindo um possível consumo destes compostos durante o procedimento reacional.

De acordo com Stepan (2013) e Ren *et al.* (2007), a modificação química promove um aumento na temperatura de degradação do material, o que foi

observado em trabalhos a respeito da acetilação da celulose e de outros polissacarídeos. Rodrigues Filho *et al.* (2008) indicaram que a faixa de degradação de materiais como o acetato de celulose fica localizada entre 330 e 500°C, devido à decomposição das cadeias do material, como a quebra do anel glicosídico e a volatilização do grupo acetil.

Analisando o DrTGA da amostra MAC, ainda é possível observar que mesmo após o fim da análise cerca de 40,8% do material não foi termicamente degradado, indicando a produção de um composto com elevada estabilidade térmica. Desta forma, sugere-se que, no presente trabalho, foi possível acetilar compostos lignocelulósicos, sendo necessário realizar análises complementares, de forma a promover a identificação de quais compostos passaram por este processo (CERQUEIRA, 2009; REN *et al.*, 2007).

## 6 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, constatou-se que a aplicação do leito de jorro, a fim de promover a separação do caroço bruto, proveniente do bagaço de azeitona, mostrou-se eficiente. A análise granulométrica do caroço do bagaço de azeitona (CB) indicou que as partículas apresentam uma distribuição unimodal, sendo que a maioria das partículas apresentou diâmetro inferior a 100  $\mu\text{m}$ , em que o diâmetro médio de partícula foi correspondente a 29,27  $\mu\text{m}$ . O teor de lignina presente no material foi correspondente a 46,92%. A análise termogravimétrica indicou a presença de hemicelulose em sua composição e sugeriu picos sobrepostos relativos a outros compostos como a lignina e extrativos.

Realizou-se o procedimento de deslignificação do caroço de azeitona moído, obtendo redução no teor de lignina de aproximadamente 75,89%. A análise termogravimétrica do CP indicou a presença de um pico relacionado a compostos lignocelulósicos com estabilidade térmica mais elevada do que no CB, associado a uma elevação na pureza da celulose.

Foi realizada a síntese de um novo material através da modificação química por acetilação. Os resultados indicaram que ocorreu a acetilação não apenas da celulose, mas também dos outros componentes lignocelulósicos presentes do CP. Por meio da análise de TGA, observou-se um consumo de compostos lignocelulósicos durante a reação de acetilação, bem como a produção de um material não identificado com elevado teor de umidade, estabilidade térmica e solubilidade parcial em ácido acético.

Os resultados indicaram a necessidade do emprego de mais etapas de purificação do material precursor antes da sua acetilação, bem como a quantificação do seu teor de celulose e hemicelulose, e estudo mais detalhado a respeito das condições utilizadas na deslignificação e acetilação do material.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Elencam-se as seguintes propostas para futuros estudos:

- analisar a composição centesimal do bagaço de azeitona;
- realizar um estudo a respeito dos tipos de pré-tratamentos mais adequados à amostra de trabalho;
- avaliar métodos e condições de deslignificação do caroço bruto, de modo a se ter uma remoção mais elevada da lignina presente no material;
- realizar uma avaliação da influência da faixa granulométrica utilizada em cada etapa do procedimento experimental;
- realizar análises de teor de celulose e hemicelulose a fim de avaliar a eficiência da etapa de deslignificação;
- fazer um planejamento experimental a fim de identificar as melhores condições para a reação de acetilação;
- estudar as condições experimentais de acetilação de modo a se obter Triacetato de Celulose (TAC) a partir do CB;
- avaliar os materiais acetilados com relação à cristalinidade, potencial de biodegradabilidade e solubilidade em diversos solventes;
- estimar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão dos materiais acetilados;
- aplicar o Triacetato de Celulose, proveniente do CB, na produção de filmes biodegradáveis.

## REFERÊNCIAS

- ALBA, J. M. F.; FLORES, C. A.; WREGGE, M. S. **Zoneamento edafoclimático da olivicultura para o Rio Grande do Sul**. Brasília: Embrapa, 2013. 70 p. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/994782/zoneamento-edafoclimatico-da-olivicultura-para-o-rio-grande-do-sul>. Acesso em: 25 jan. 2020.
- ALBUQUERQUE, J. A. *et al.* Measuring detoxification and maturity in compost made from-alperujoll the solid by-product of extracting olive oil by the two-phase centrifugation system. **Chemosphere**, [S. l.], v.64, n.3, p. 470-477, 2006. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505012853?casa\\_token=p2kXhC6wc0IAAAAA:4hszhR7QOgHGxj5F3tqspe0rvi25gghUYSNMqSnjPbdnX3kkNR6u5hu7EcP-4EQgUksxaW9FN\\_YS6w](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505012853?casa_token=p2kXhC6wc0IAAAAA:4hszhR7QOgHGxj5F3tqspe0rvi25gghUYSNMqSnjPbdnX3kkNR6u5hu7EcP-4EQgUksxaW9FN_YS6w). Acesso em: 25 out. 2020.
- ALVES, R. C. **Análise do efeito antimicrobiano de extrato de folhas de oliveira (*Olea europaea* L.) e aplicação em biofilmes para proteção de alimentos**. 2015. 67 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2015.
- AZBAR, N. *et al.* A review of waste management options in olive oil production. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 34, n. 3, p. 209-247, May 2004. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/248944507\\_A\\_Review\\_of\\_Waste\\_Management\\_Options\\_in\\_Olive\\_Oil\\_Production](https://www.researchgate.net/publication/248944507_A_Review_of_Waste_Management_Options_in_Olive_Oil_Production). Acesso em: 11 abr. 2020.
- BAO, C. Y. **Cellulose acetate/plasticizer systems: structure, morphology and dynamics**. 2015. 199 f. These (Doctorat Materiaux) - Université Claude Bernard, Lyon, 2015. Disponível em: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01186696/document>. Acesso em: 10 jan. 2021.
- BARBIERI, H. C. R.; SCOPEL, E.; REZENDE, C. A. Investigação da influência de lignina e hemicelulose nas propriedades de filmes de acetato de celulose. *In*: CONGRESSO VIRTUAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICAMP, 28., Campinas, 2020. **Resumos**. Campinas: Unicamp, 2020. p. 1-4. Disponível em: <https://www.prp.unicamp.br/inscricao-congresso/resumos/2020P16342A34233O2578.pdf>. Acesso em: 2 maio 2021.
- BARROS, J. G. L. **Produção de açúcares por via enzimática, a partir de bagaço e de caroço de azeitona**. 2019. 67 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) - Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2019. Disponível em: <https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/19526/1/Jorge%20Barros%20tese%20de%20mestrado%20definitiva.pdf>. Acesso em: 23 abr. 2020.

BIRON, C. **Caroço de azeitona (*Olea europaea* L.):** preparação, caracterização e sua aplicação como biossorbente na remoção do corante violeta de metila de solução aquosa. 2016. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Pampa. Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Bagé, 2016. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/bitstream/riui/1942/1/Camille%20Biron%20-%202016.pdf>. Acesso em: 23 abr. 2020.

BÖHMER, B. W. **Potencial antimicrobiano e antitumoral de compostos fenólicos extraídos do bagaço oriundo da obtenção de azeite de oliva (*Olea europaea* L.).** 2018. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Pelotas. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimento, Pelotas, 2018. Disponível em: <http://guaiaca.ufpel.edu.br:8080/handle/prefix/4134>. Acesso em: 27 abr. 2020.

BRITES, M.de M. **Desenvolvimento de membrana de nanofibras a base de acetato de celulose do bagaço de cana-de-açúcar produzidas por eletrofiação para a incorporação de enzimas.** 2015. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Ciências, São Paulo, 2015. Disponível em: [https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/100/100133/tde-07122015-233822/publico/mariana\\_brites.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/100/100133/tde-07122015-233822/publico/mariana_brites.pdf). Acesso em: 23 abr. 2020.

BRITES, M. de M. Bromelain immobilization in cellulose triacetate nanofiber membranes from sugarcane bagasse by electrospinning technique. **Enzyme and Microbial Technology**, [S. l.], v. 132, p. 1-14, Jan. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014102291930122X>. Acesso em: 25 abr. 2020.

BRUM, S. S. *et al.* Síntese de acetato de celulose a partir da palha de feijão utilizando N-bromossuccinimida (NBS) como catalisador. **Polímeros**, [S. l.], v. 22, n. 5, p.447-452, 11 out. 2012. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282012000500009](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000500009). Acesso em: 24 abr. 2020.

CABALLERO, J. A.; MARCILLA, A.; CONESA, J. A. Thermogravimetric analysis of olive stones with sulphuric acid treatment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S. l.], v. 44, p. 75-88, Sep. 1997. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165237097000685>. Acesso em: 18 abr. 2020.

CARVALHO, D. M. *et al.* Filme ativo de acetato de celulose incorporado com nanosuspensão de curcumina. **Polímeros**, [S. l.],v. 27, p. 70-76, 16 jan. 2017. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/po/v27nspe/0104-1428-po-0104-14282232.pdf>. Acesso em: 29 abr. 2020.

CARVALHO, L. C. **Obtenção de acetato de celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar e avaliação de sua aplicação em sistemas de difusão controlada**. 2009. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campinas, 2009. Disponível em: [http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/267180/1/Carvalho\\_LisaCaroline\\_M.pdf](http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/267180/1/Carvalho_LisaCaroline_M.pdf). Acesso em: 7 maio 2021.

CENTRE D'INITIATIVE POUR LA PRODUCTION PROPRE. **Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive**. Barcelona: CIPPP, 2000. Disponível em: [http://www.cprac.org/docs/oli\\_fr.pdf](http://www.cprac.org/docs/oli_fr.pdf). Acesso em: 20 jun. 2020.

CERQUEIRA, D. A. *et al.* Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por 1H-RMN. **Polímeros**, [S. l.], v. 20, n. 2, p. 85-91, 2010. Disponível em: [https://www.scielo.br/pdf/po/v20n2/aop\\_0569.pdf](https://www.scielo.br/pdf/po/v20n2/aop_0569.pdf). Acesso em: 5 maio 2020.

CERQUEIRA, D. A. **Síntese e caracterização de misturas poliméricas contendo acetato de celulose**: aproveitamento de resíduos da cana-de-açúcar. 2009. 108 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17493>. Acesso em: 27 abr. 2020.

CHEN, G.; LEE, D. Synthesis of asymmetrical cellulose acetate/cellulose triacetate forward osmosis membrane: optimization. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taiwan, v. 96, p. 299-304, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1876107018306357>. Acesso em: 13 mar. 2020.

COUTINHO, E. F. *et al.* **Cultivo de oliveira (*Olea europaea* L.)**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2009. 122 p. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/783494/1/sistema16.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2020.

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. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17326/1/Diss%20Alisson.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2020.

CRUZ, A. C. *et al.* Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para a produção de sistemas microparticulados. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p.385-389, 7 jan. 2011. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422011000300004](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000300004). Acesso em: 15 maio 2020.

CUEVAS, M. *et al.* Determination of optimal pre-treatment conditions for ethanol production from olive-pruning debris by simultaneous saccharification and fermentation. **Fuel**, [S. l.], v. 89, n. 10, p. 2891-2896, Oct. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236110000542>. Acesso em: 15 maio 2020.

CUNHA, I. F. **Análise térmica e pirólise analítica de sabugo de milho**. 2020. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/30161/1/Ana%cc%81liseTe%cc%81rmicaPiro%cc%81lise.pdf>. Acesso em: 4 maio 2021.

DEMIRBAS, A. Fuel characteristics of olive husk and walnut, hazelnut, sunflower, and almond shells. **Energy Sources**, [S. l.], v. 24, n. 3, p. 215-221, Mar. 2002. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/263154223\\_Fuel\\_Characteristics\\_of\\_Olive\\_Husk\\_and\\_Walnut\\_Hazelnut\\_Sunflower\\_and\\_Almond\\_Shells](https://www.researchgate.net/publication/263154223_Fuel_Characteristics_of_Olive_Husk_and_Walnut_Hazelnut_Sunflower_and_Almond_Shells). Acesso em: 9 set. 2020.

ENGEL, A. B. **Síntese e caracterização de membranas compostas de Triacetato de Celulose através da técnica de *electrospinning***. 2011. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/36897>. Acesso em: 9 set. 2020.

FAN, X. *et al.* Preparation and application of cellulose triacetate microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], Xangai, v. 177, n. 1-3, p. 452-457, May 2010. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20060644/>. Acesso em: 16 nov. 2020.

FERNANDES, M. C. *et al.* The effect of autohydrolysis pretreatment on the production of second generation bioethanol from extracted olive pomace. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENGINEERING FOR WASTE AND BIOMASS VALORIZATION, 4., Porto, 2012. **Anais [...]**. Porto: 2012. p. 1-6. Disponível em: <https://bityli.com/NSYpX>. Acesso em: 15 nov. 2020.

FERREIRA, J. D. T. **Preparação e caracterização de compósitos de PEBD reforçados com pó de cortiça e de caroço de azeitona, para aplicações na construção civil**. 2013. 62 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2013. Disponível em: [https://run.unl.pt/bitstream/10362/10132/1/Ferreira\\_2013.pdf](https://run.unl.pt/bitstream/10362/10132/1/Ferreira_2013.pdf). Acesso em: 5 maio 2020.

GENDUSO, G.; PINNAU, I. Quantification of sorption, diffusion, and plasticization properties of cellulose triacetate films under mixed-gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> environment. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 610, p. 1-27, Sep. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738820308474>. Acesso em: 6 maio 2020.

GLERIANI, S. M. de S. **Elaboração de fita ativa de acetato de celulose incorporada com ácido graxo ômega-3**. 2016. 40 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Viçosa, 2016. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/11719/1/texto%20completo.pdf>. Acesso em: 14 maio 2020.

GUERRIERO, G. *et al.* Lignocellulosic biomass: biosynthesis, degradation, and industrial utilization. **Engineering in Life Sciences**, [S. l.], v. 16, n. 1, p. 1-16, Oct. 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/elsc.201400196>. Acesso em: 26 abr. 2021.

HAMED, O. A. *et al.* Cellulose acetate from biomass waste of olive industry. **The Japan Wood Research Society**, [S. l.], v. 61, p. 45-52, Nov. 2014. Disponível em: <https://jwoodscience.springeropen.com/track/pdf/10.1007/s10086-014-1442-y.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2020.

HANNACHI, H. *et al.* Amino and fatty acids composition of olive stones for the discrimination of *Olea europaea* subsp. *europaea* varieties. **Mediterranean Botany**, [S. l.], v. 41, n. 2, p. 163-172, Sep. 2020. Disponível em: <https://revistas.ucm.es/index.php/MBOT/article/download/65609/4564456554279>. Acesso em: 2 maio 2021.

HARDER, J. **Análise da viabilidade técnica e econômica do cultivo de *Olea europaea* L. no Paraná**. 2015. 68 f. Monografia (Especialização em Agronegócio) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/42349/R%20-%20E%20-%20JONATHAN%20HARDER.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 2 maio 2020.

HEREDIA-MORENO, A. *et al.* Olive stones as a source of fermentable sugars. **Biomass**, [S. l.], v. 14, n. 2, p. 143-148, Jan. 1987. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0144456587900163>. Acesso em: 3 maio 2020.

HERNÁNDEZ, V. *et al.* Techno-economic and environmental assessment of an olive stone based biorefinery. **Resources, Conservation and Recycling**, [S. l.], v. 92, p. 145-150, Nov. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921344914001980>. Acesso em: 5 maio 2020.

HOCH, G. C. **Silagens de alimentos alternativos para ruminantes**. 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) - Universidade Federal do Pampa. Programa de Pós-Graduação em Ciência Animal, Uruguaiana, 2017. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/jspui/bitstream/rii/1744/1/GABRIELA%20CERATTI%20HOCH.pdf>. Acesso em: 2 maio 2020.

HOWARD, P.; PARIKH, R. S. Solution properties of Cellulose triacetate: solubility and viscosity studies. **Journal of Polymer Science**, [S. l.], v. 6, p. 537-546, Aug. 1967. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1968.150060310>. Acesso em: 22 set. 2020.

JONG, N. R. **Scale-up de produção de filme ativo de acetato de celulose incorporado com carvacrol por tape-casting**. 2018. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/189091>. Acesso em: 23 set. 2020.

JÚLIO, L. R. C. **Tratamento, caracterização química e estudo *in vivo* do bagaço de azeitona resultante da extração do azeite de oliva**. 2015. 145 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Lavras, 2015. Disponível em: <https://bitly.com/KLoCB>. Acesso em: 10 set. 2020.

KAPPELLAKIS, I. E. *et al.* Olive oil history, production and by-product management. **Environmental Science Biotechnology**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 1-26, Apr. 2008. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/226797258\\_Olive\\_oil\\_history\\_production\\_and\\_by-product\\_management](https://www.researchgate.net/publication/226797258_Olive_oil_history_production_and_by-product_management). Acesso em: 11 set. 2020.

KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da lignina proveniente da biomassa lignocelulósica**. 2015. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de São Paulo, Guaratinguetá, 2015. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/139116/000865474.pdf?sequencia=1>. Acesso em: 30 maio 2020.

LINO, A. G. **Composição química e estrutural da lignina e lipídios do bagaço e palha da cana-de-açúcar**. 2015. 108 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Viçosa, 2015. Disponível em: <https://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/8522/texto%20completo.pdf?sequencia=1>. Acesso em: 6 mar. 2020.

MAGALHÃES, R. M. F. **Atividade antimicrobiana de óleos essenciais e incorporação em filme de acetato de celulose na conservação de carne resfriada de frango**. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia) - Universidade Federal de Goiás. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia, 2012. Disponível em: [https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/71/o/RENATA\\_MARTINS\\_FERREIRA\\_MAGALH%C3%83ES\\_-\\_Disserta%C3%A7%C3%A3o\\_2012.pdf](https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/71/o/RENATA_MARTINS_FERREIRA_MAGALH%C3%83ES_-_Disserta%C3%A7%C3%A3o_2012.pdf). Acesso em: 24 out. 2020.

MAKOWKA, A.; POSPIECH, B. Synthesis of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate for recovery of Lanthanum (III) from aqueous solutions. **AUTEX Research Journal**, [S. l.], v. 19, n. 3, Sep. 2019. Disponível em: <https://bitly.com/Sd9oC>. Acesso em: 15 jun. 2020.

MARTINS, D. A. O. **Valorização de resíduos da indústria do azeite: análise do potencial da recuperação de antioxidantes e de água.** 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016. Disponível em: <https://estudogeral.uc.pt/bitstream/10316/37917/1/Daniela%20Martins.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2020.

MARTINY, T. R. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base de gelatina e carragenanas das algas vermelhas *Gigartinaskottsbergii* incorporados com extrato fluido de folhas de oliveira.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Pampa. Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Alegrete, 2017.

MARTINY, T. R. *et al.* A novel biodegradable film based on k-carrageenan activated with olive leaves extract. **Food Science and Nutrition**, [S. l.], v. 8, n. 7, p. 3147-3156, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/fsn3.1554>. Acesso em: 24 nov. 2020.

MEIRELES, C. S. **Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal.** 2011. 94 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17504>. Acesso em: 16 jun. 2020.

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 de plástico descartados.** 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17456/1/CSMeirelesDISPRT.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2020.

MENDOZA, J. G. *et al.* Flexible photochromic cellulose triacetate based biocomposites modified with sol-gel synthesized V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 208, p. 50-58, Dec. 2018. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/329722790\\_Flexible\\_photochromic\\_cellulose\\_and\\_triacetate\\_based\\_bionanocomposites\\_modified\\_with\\_sol-gel\\_synthesized\\_V2O5\\_nanoparticles](https://www.researchgate.net/publication/329722790_Flexible_photochromic_cellulose_and_triacetate_based_bionanocomposites_modified_with_sol-gel_synthesized_V2O5_nanoparticles). Acesso em: 17 jun. 2020.

MOREIRA, F. S. **Biofilmes produzidos a partir de fécula de mandioca e extrato de butiá para utilização como embalagem para alimentos.** 2019. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019.

NIETO, L. M. *et al.* Adsorption of iron on crude olive stones. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 32, n. 3, p. 467-471, Nov. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669010001676>. Acesso em: 15 set. 2020.

NISTA, S. V. G. **Desenvolvimento e caracterização de nanofibras de acetato de celulose para liberação controle de fármacos**. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campinas, 2012. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/266779>. Acesso em: 14 set. 2020.

NOGUEIRA, F. A. M. **Contribuição para a caracterização de "azeitonas de mesa mistas ao natural" produzidas de forma tradicional em Trás-os-Montes: aspectos morfológicos, químicos e microbiológicos**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar) - Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2012. Disponível em: <https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/7713/1/Tese%20Filipa%20Nogueira%200definitiva.pdf>. Acesso em: 13 jun. 2020.

OLIVEIRA, L. K.; BIANCHI, M. L.; BRUM, S. S. Reatividade da holocelulose, celulose e lignina em reações de acetilação utilizando NBS como catalisador. *In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 30, Lavras, 2007. **Resumos**. Lavras: SBQ, 2007. p 1-2. Disponível em: <http://sec.s bq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T1653-2.pdf>. Acesso em: 2 maio 2021.

OLIVEIRA, R. B.; LIMA, E. M. Polímeros na obtenção de sistemas de liberação de fármacos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 29-35, 2006. Disponível em: <https://revistas.ufg.br/REF/article/view/2072>. Acesso em: 3 out. 2020.

OLIVEIRA, F. C. **Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado**. 2015. 199 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Ciências, Lorena, 2015. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-05082015-153217/pt-br.php>. Acesso em: 25 nov. 2020.

PEREIRA, P. S. **Otimização da extração de compostos fenólicos proveniente do bagaço de oliveira (*Olea europaea* L.) para aplicação em biofilme ativo**. 2019. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2019.

PETRAKIS, C. Olive oil extraction. *In: BOSKOU, D. (ed.). Olive oil: chemistry and technology*. 2<sup>nd</sup> ed. Illinois: AOCS Press, 2006. p. 191-224.

PINTO, B. *et al.* Obtenção de acetato de celulose a partir da casca de arroz (*Oryza sativa*). **Liberato**, Novo Hamburgo, v. 14, n. 21, p. 7-20, jun. 2013. Disponível em: [http://revista.liberato.com.br/ojs\\_lib/index.php/revista/article/view/194/pdf](http://revista.liberato.com.br/ojs_lib/index.php/revista/article/view/194/pdf). Acesso em: 6 abr. 2020.

PRIHATININGTYAS, I.; VOLODIN, A.; BRUGGEN, B. V. Cellulose nanocrystals as organic nanofillers for cellulose triacetate membranes used for desalination by pervaporation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 58, n. 31, p. 14340-14349, Jul. 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.9b02106>. Acesso em: 7 abr. 2020.

PRIHATININGTYAS, I.; GEBRESLASE, G. A.; BRUGGEN, B. V. Incorporation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  into cellulose triacetate membranes to enhance the performance of pervaporation for desalination of hypersaline solutions. **Desalination**, [S. l.], v. 474, p. 114198-114208, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916419316595>. Acesso em: 8 abr. 2020.

QUADROS, J. S. *et al.* Análise colorimétrica de pão com adição de farinha de bagaço de azeitona. *In*: SIMPÓSIO NACIONAL DE SEGURANÇA ALIMENTAR, 7., Bento Gonçalves, 2020. **Anais [...]**. Bento Gonçalves: Schen, 2020. p. 1-4. Disponível em: [http://schenautomacao.com.br/ssa7/envio/files/trabalho3\\_174.pdf](http://schenautomacao.com.br/ssa7/envio/files/trabalho3_174.pdf). Acesso em: 16 nov. 2020.

RAMALHEIRO, J. P. S. C. **Contribuição para a caracterização bioquímica do estado de maturação de azeitonas de diferentes variedades**. 2009. 51 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009. Disponível em: <https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/1940/1/Tese%20de%20Mestrado.pdf>. Acesso em: 13 jun. 2020.

REIS, F. V. **Comportamento de tensão-deformação de filmes poliméricos produzidos de Triacetato de Celulose obtido através da palha de milho Zeamays**. 2019. 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Industrial) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/25407/1/ComportamentoTens%c3%a3oDeforma%c3%a7%c3%a3o.pdf>. Acesso em: 19 fev. 2021.

REN, J. L. *et al.* Acetylation of wheat straw hemicelluloses in ionic liquid using iodine as a catalyst. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 70, p. 406-414, May 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861707002354>. Acesso em: 26 set. 2020.

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. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17389/1/Elaine%20Angelica.pdf>. Acesso em: 25 set. 2020.

RIBEIRO, E. A. M. *et al.* Caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose produzidas a partir do aproveitamento do resíduo da palha de milho para uso em ultrafiltração. **Química Nova**, [S. l.], v. 37, n. 3, maio 2014. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422014000300001](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000300001). Acesso em: 18 set. 2020.

RIBEIRO, S. D. **Síntese e caracterização de membranas de Triacetato de Celulose a partir do aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar para a liberação controlada de drogas**. 2012. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17371/1/Sintesecharacterizacaomembranas.pdf>. Acesso em: 18 set. 2020.

RODRIGUES FILHO, G. *et al.* Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 73, p. 74-82, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861707005619>. Acesso em: 19 set. 2020.

SCARTON, S. Governo participa de abertura oficial da colheita de oliva, em Caçapava do Sul. **Secretaria de Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural**, Porto Alegre, 6 mar. 2020. Disponível em: <https://www.agricultura.rs.gov.br/governo-participa-da-abertura-oficial-da-colheita-de-oliva-em-cacapava-do-sul>. Acesso em: 27 maio 2020.

PINTO, E. Instituições se alinham para potencializar pesquisar em olivicultura. **Secretaria de Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural**. Porto Alegre, 3 fev. 2020. Disponível em: <https://www.agricultura.rs.gov.br/instituicoes-se-alinham-para-potencializar-pesquisas-em-olivicultura>. Acesso em: 27 maio 2020.

RODEGHIERO, J. M. **Caracterização físico-química e atividade antioxidante de azeites de oliva produzidos no Rio Grande do Sul**. 2016. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Pelotas. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Pelotas, 2016. Disponível em: [http://dctaufpel.com.br/ppgcta/manager/uploads/documentos/dissertacoes/dissertacao\\_rodeghiero,\\_janice\\_de\\_moura.pdf](http://dctaufpel.com.br/ppgcta/manager/uploads/documentos/dissertacoes/dissertacao_rodeghiero,_janice_de_moura.pdf). Acesso em: 30 maio 2020.

ROMERO-GARCÍA, J. M. *et al.* Biorefinery based on olive biomass. State of the art and future trends. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 159, p. 421-32, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852414003678>. Acesso em: 25 nov. 2020.

ROSA, G. S. *et al.* Development of biodegradable films with improved antioxidant properties based on the addition of carrageenan containing olive leaf extract for food packaging applications. **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 28, p. 123-130, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-019-01589-7>. Acesso em: 24 nov. 2020.

ROVANI, S. *et al.* Synthesis and characterization of activated carbon from agroindustrial waste - preliminary study of 17 $\beta$ -estradiol removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 2128-2137, Jun. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343716301099>. Acesso em: 25 nov. 2020.

SANTOS, F. C. **Nanocompósito de acetato de celulose com nanocelulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. 2016. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos dos Goytacazes, 2016. Disponível em: <https://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/Disserta%C3%A7%C3%A3o-Final-Frirllei-Cardozo-dos-Santos.pdf>. Acesso em: 14 set. 2020.

SHIMIZU, F. L. **Remoção de lignina e hemicelulose: influência na acessibilidade à celulose e sacarificação enzimática**. 2018. 76 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Aplicada) - Universidade Estadual Paulista. Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Aplicada, Rio Claro, 2018. Disponível em: [https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/153394/shimizu\\_fl\\_me\\_rcla.pdf;jsessionid=2507F133296631733F81782A0F46257E?sequence=5](https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/153394/shimizu_fl_me_rcla.pdf;jsessionid=2507F133296631733F81782A0F46257E?sequence=5). Acesso em: 30 maio 2020.

SILVA, J. O. **Obtenção de acetato de celulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar e análise de degradação *in vitro***. 2019. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Sorocaba, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/11441>. Acesso em: 30 set. 2020.

SILVA, V. L. **Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de açúcar para obtenção do acetato de celulose**. 2014. 119 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, 2014. Disponível em: [https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/19598/1/ValdicLuizDaSilva\\_DISSERT.pdf](https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/19598/1/ValdicLuizDaSilva_DISSERT.pdf). Acesso em: 15 out. 2020.

SIQUEIRA, F. G. *et al.* Bioeconomia: resíduos lignocelulósicos agroindustriais pré-tratados por basidiomicetos para nutrição animal. *In*: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE COGUMELOS NO BRASIL. 9., São José dos Campos, 2017. **Anais [...]**. São José dos Campos: Embrapa, 2017. p. 91-102. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1083019/bioeconomia-residuos-lignocelulosicos-agroindustriais-pre-tratados-por-basidiomicetos-para-nutricao-animal>. Acesso em: 12 fev. 2020.

- SOARES, B. M. **Pré-tratamentos aquosos do bagaço e caroço de azeitona para obtenção de compostos de valor acrescentado**. 2019. 59 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Alimentar) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2019. Disponível em: <https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/18372/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20Mestrado%20Final.pdf>. Acesso em: 18 jun. 2020.
- SOBAHI, T. R.; ABDELEAAL, M. Y.; SALAM, A. A. Structure and physical properties of cellulose triacetate/nanoclay nanocomposites. **Indian Journal of Chemical Technology**, [S. l.], v. 27, p. 85-89, Jan. 2020. Disponível em: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/54021>. Acesso em: 10 jun. 2020.
- SOUSA, V. R. **Extração e caracterização de óleo de sementes de frutos**. 2012. 62 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade do Algarve, Faro, 2012. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/216321902.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2021.
- SOUZA, G. P. **Síntese de hidrogel de acetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. 2019. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Industrial) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: [https://quimica.saomateus.ufes.br/sites/quimica.saomateus.ufes.br/files/field/anexo/sintese\\_do\\_hidrogel\\_de\\_acetato\\_de\\_celulose\\_a\\_partir\\_do\\_bagaco\\_de\\_cana-de-acucar\\_gesiane\\_pinha\\_compressed\\_1.pdf](https://quimica.saomateus.ufes.br/sites/quimica.saomateus.ufes.br/files/field/anexo/sintese_do_hidrogel_de_acetato_de_celulose_a_partir_do_bagaco_de_cana-de-acucar_gesiane_pinha_compressed_1.pdf). Acesso em: 24 set. 2020.
- STEINMEIER, H. Acetate manufacturing, process and technology: chemistry of cellulose acetylation. **Macromolecular Symposia**, [S. l.], v. 208, p. 49-60, 2004. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/masy.200450405>. Acesso em: 25 jan. 2021.
- STEPAN, A. M. **Bioplastics from biomass**: acetylation of xylans with green chemistry. 2013. 80 f. Thesis (Doctor of Philosophy) - Chalmers University of Technology, Göteborg, 2013. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/70603298.pdf>. Acesso em: 3 maio 2021.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 211 om-02**: ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Georgia: TAPPI, 2007.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 222 om-02**: acid-insoluble lignin in wood and pulp. Georgia: TAPPI, 2006.
- TERAMOTO, J. R. S.; BERTONCINI, E. I.; PRELA-PANTANO, A. P. Histórico da introdução da cultura da oliveira no Brasil. **Infobibos**, Campinas, 2010. Disponível em: [http://www.infobibos.com/Artigos/2010\\_4/HistoricoOliveira/index.htm](http://www.infobibos.com/Artigos/2010_4/HistoricoOliveira/index.htm). Acesso em: 23 maio 2020.

VERA, D. *et al.* Study of a downdraft gasifier and gas engine fueled with olive oil industry wastes. **Applied Thermal Engineering**, [S. l.], v. 51, n. 1-2, p. 119-129, Mar. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359431112006242>. Acesso em: 25 maio 2020.

WANG, C.; OKUBAYASHI, S. 3D aerogel of cellulose triacetate with supercritical antisolvent process for drug delivery. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S. l.], v. 148, p. 33-41, Feb. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S089684461830874X>. Acesso em: 26 maio 2020.

WANG, C.; OKUBAYASHI, S. Preparation of cellulose triacetate aerogel via non-solvent impacted thermally induced phase separation for oil absorption. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 137, n. 47, p. 1-10, Jun. 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.49565>. Acesso em: 27 maio 2020.

WINNACKER, K.; WEINGAERTNER, E. **Tecnologia química**. Barcelona: Gustavo Gili, 1961. v. 5.

WREGGE, M. S. *et al.* Distribuição potencial de oliveiras no Brasil e no mundo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, [S. l.], v. 37, n. 3, p. 656-666, set. 2015. Disponível em: <https://bit.ly/2SwNjBP>. Acesso em: 5 mar. 2020.

WRÓBLEWSKA-KREPSZTUL, J. *et al.* Recent progress in biodegradable polymers and nanocomposit-based packaging materials for sustainable environment. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, [S. l.], v. 23, p. 383-395, 2018. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/324553072\\_Recent\\_progress\\_in\\_biodegradable\\_polymers\\_and\\_nanocomposite-based\\_packaging\\_materials\\_for\\_sustainable\\_environment](https://www.researchgate.net/publication/324553072_Recent_progress_in_biodegradable_polymers_and_nanocomposite-based_packaging_materials_for_sustainable_environment). Acesso em: 05 mar. 2020.

WORLD WIDE FUND FOR NATURE. **Solucionar a poluição plástica: transparência e responsabilização**. Genebra: Dalberg, 2019. Disponível em: [https://jornalimosocioambiental.files.wordpress.com/2019/03/plastic\\_report\\_02-2019.pdf](https://jornalimosocioambiental.files.wordpress.com/2019/03/plastic_report_02-2019.pdf). Acesso em: 5 out. 2020.

WU, C. M.; DANH, K. S.; NAKAGAITO, A. N. Effects of cellulose nanofiber on the thermal, mechanical, and optical properties of triacetate cellulose nanocomposites. **Express Polymer Letters**, [S. l.], v. 14, n. 5, p. 467-476, Jan. 2020. Disponível em: <https://bityli.com/beSPW>. Acesso em: 6 out. 2020.

YAKOU, S. M.; EL-DEEN, G. S. Characterization of active carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. **Arabian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 9, p. 1155-1162, Nov. 2016. Disponível em: <https://bityli.com/TMvB9>. Acesso em: 4 dez. 2020.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, [S. l.], v. 86, p. 1781-1788, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001623610600490X>. Acesso em: 6 dez. 2020.

ZAFIRO, M. B. R. *et al.* Hidrogel de acetato de celulose e EDTAD: liberação controlada de sinvastatina para regeneração tecidual óssea. *In*: CASTRO, L. H. A.; MORETO, F. V. C.; PEREIRA, T. T. (org.). **Ações de saúde e geração de conhecimento nas ciências médicas**. Ponta Grossa: Atena, 2020. p. 89-101, v. 6. Disponível em: <https://www.finersistemas.com/atenaeditora/index.php/admin/api/artigoPDF/37449>. Acesso em: 4 dez. 2020.