



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
FACULDADE DO GAMA - FGA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA

HEMICELULOSE DE FIBRAS DE CURAUÁ (*Ananas erectifolius*):
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS

MARIANA ROLDI DE OLIVEIRA

ORIENTADORA: Prof.^a Dr.^a Sandra Maria da Luz

BRASÍLIA, 2017



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
FACULDADE DO GAMA - FGA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA
ENGENHARIA

HEMICELULOSE DE FIBRAS DE CURAUÁ (*Ananas erectifolius*): OBTENÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS

MARIANA ROLDI DE OLIVEIRA

Dissertação submetida ao curso de pós-graduação em Integridade de Materiais da Engenharia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestra, aprovada por:



Prof.ª Dr.ª Sandra Maria da Luz, UnB/ FGA
Orientadora



Prof.ª Dr.ª Sarah Silva Brum, UnB
Membro convidado



Dr. Leonardo Fonseca Valadares, Embrapa
Membro convidado

Brasília, 18 de agosto de 2017.

FICHA CATALOGRÁFICA

Mariana Roldi de Oliveira

Hemicelulose de fibras de curauá (*Ananas erectifolius*): obtenção e caracterização de películas poliméricas, Brasília, 2017. 67 f. (FGA/FT/UnB, mestra, Integridade de Materiais da Engenharia). Dissertação de mestrado – Universidade de Brasília, Publicação 50A/2017 – agosto/2017. Faculdade UnB/Gama. Programa de Pós-graduação em Integridade de Materiais da Engenharia.

1. Hemicelulose
2. Fibras de curauá
3. Película polimérica
4. Planejamento experimental
5. Caracterização térmica
6. Caracterização espectrométrica
7. Propriedades morfológicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ROLDI-OLIVEIRA, M. Hemicelulose de fibras de curauá (*Ananas erectifolius*): obtenção e caracterização de películas poliméricas. 2017, 67 f. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia), Publicação 50A/2017, Faculdade Gama/FT, Universidade de Brasília – UnB.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTORA: Mariana Roldi de Oliveira

TÍTULO: Hemicelulose de fibras de curauá (*Ananas erectifolius*): obtenção e caracterização de películas poliméricas.

GRAU: Mestre

ANO: 2017

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente com propósitos acadêmicos e científicos. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autora.

Mariana Roldi de Oliveira

mroldi.arq@gmail.com

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Majella e Mírian, por despertarem em mim, desde a infância, o interesse pelos estudos; À minha irmã, Laís, por alegrar os meus dias;

Ao meu noivo, Leandro, por ser o meu amparo, sem o qual este trabalho não teria o mesmo êxito;

À minha orientadora, professora Sandra, por toda a confiança, motivação e amizade. Faltam palavras para descrever toda a minha gratidão por fazer com que esta experiência no mestrado tenha sido a melhor possível;

À Bruna, pela parceria e, principalmente, pela amizade;

À Márcia, à Rosi e à Flávia, pelo apoio e pela amizade;

Aos colegas, Janaíne e Vítor, por toda a colaboração;

À professora Maria Alzira, pela inspiração e apoio com o planejamento experimental;

Ao professor Sandro Amico, ao Maikson e à Rafaela pela gentileza de me receberem na Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS e auxiliarem nos ensaios mecânicos;

À CAPES, pelo apoio financeiro concedido durante toda a realização deste trabalho. À FAP-DF e ao DPP-UnB pelos recursos financeiros concedidos para os trabalhos publicados durante a realização desta dissertação.

Todos foram muito importantes durante essa jornada.

Muito obrigada!

TRABALHOS PUBLICADOS

1. OLIVEIRA, R. M.; LUZ, S. M. **The influence of alkali concentration, temperature and time on hemicelluloses extraction from curauá fibers.** XV Simposio Latinoamericano de Polímeros e XIII Congreso Iberoamericano de Polímeros – SLAP, 2016, Cancun, México.
2. ROLDI-OLIVEIRA, M.; LUZ, S. M. **Efeitos de algumas variáveis sobre o rendimento e comportamento térmico de hemicelulose extraída das fibras de curauá.** 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPOL, 2017, Águas de Lindóia, Brasil.
3. SILVA, M. A. R.; ROLDI-OLIVEIRA, M.; CARVALHO, L. R.; LUZ, S. M. **Extração e caracterização térmica de hemiceluloses provenientes de diferentes biomassas.** 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPOL, 2017, Águas de Lindóia, Brasil.
4. LIBERA JUNIOR, V. D.; OLIVEIRA, M. R.; LUZ, S. M. **Non-isothermal kinetics of the thermal degradation of hemicellulose extracted from curauá fibers by alkali treatment.** Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica – COBEM, 2017, Curitiba, Brasil.

RESUMO

HEMICELULOSE DE FIBRAS DE CURAUÁ (*Ananas erectifolius*): obtenção e caracterização de películas poliméricas

Com a crescente preocupação ambiental e busca por materiais naturais que possuam baixo impacto, os materiais poliméricos renováveis se apresentam como alternativa interessante na substituição de materiais sintéticos, que não contribuem com a política da sustentabilidade. Nesse cenário encontra-se a hemicelulose, um polímero natural presente nas fibras vegetais e, portanto, abundante na natureza. Além da abundância do material, a hemicelulose é um polímero biodegradável e de fácil obtenção. Sendo assim, foram extraídas hemiceluloses de fibras de curauá por meio de um procedimento de extração alcalina utilizando KOH e empregando um planejamento experimental para avaliar o efeito de 3 variáveis sobre as propriedades do material extraído: concentração alcalina, temperatura e tempo. Após a obtenção de hemicelulose, foram realizados ensaios para caracterizar suas propriedades térmicas, químicas e morfológicas. A partir dos dados dos ensaios, juntamente com o resultado estatístico identificou-se que a metodologia que melhor respondeu ao procedimento foi a que utilizou concentração 10% (m/v), temperatura ambiente e tempo de 3 horas. Utilizando esta metodologia, foi realizada a produção da película de hemicelulose, que também teve suas propriedades térmicas, químicas e morfológicas determinadas, assim como suas propriedades mecânicas. A película de hemicelulose apresentou boa estabilidade térmica, alta capacidade de alongação e um aumento do módulo de armazenamento em função da temperatura.

Palavras-chave: Hemicelulose; fibras de curauá; película polimérica; planejamento experimental; caracterização térmica; propriedades morfológicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas.

ABSTRACT

HEMICELLULOSE FROM CURAUÁ FIBERS (*Ananas erectifolius*): obtainment and characterization of polymeric sheets

With the growing environmental awareness and the search for natural materials of low impact cause, renewable polymers are presented as an interesting alternative on substitution of synthetic materials that do not contribute to the environmental policies. In this context is the hemicellulose, a natural polymer present in plant fibers and, therefore, abundant in nature. In addition, hemicellulose is a biodegradable and easy to obtain polymer. Thus, hemicelluloses from curauá fibers were obtained by alkaline extraction using KOH and an experimental design was performed in order to investigate the influence of the variation of alkali concentration, temperature and time on on properties of the extracted material. After obtaining hemicellulose, tests were carried out to characterize its thermal, chemical and morphological properties. By performing statistical analysis of the test data, it was identified that the methodology that best answered the procedure of obtaining the polymer was the one that used 10% (w/v) concentration, ambient temperature and time of 3h. Using this methodology, the hemicellulose sheet was produced, which also had its thermal, chemical and morphological properties determined, as well its mechanical properties. The hemicellulose sheet presented good thermal stability, high elongation capacity and an increase of the storage modulus as a function of temperature.

Keywords: Hemicellulose; curauá fibers; polymer sheet; experimental design; thermal characterization; morphological, mechanical and dynamic-mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação geral de fibras, adaptado.....	3
Figura 2 - Classificação das fibras vegetais, adaptado.....	4
Figura 3 - A planta curauá (<i>Ananas erectifolius</i>).....	4
Figura 4 - Estrutura da fibra vegetal.....	5
Figura 5 - Estrutura da fibra vegetal.....	6
Figura 6 - Interação entre os três principais componentes das fibras vegetais.....	7
Figura 7 - Açúcares que compõem as unidade de hemiceluloses.....	8
Figura 8 - Hemicelulose extraída com solução KOH 20% (m/v) precipitando em solução de etanol e ácido acético.....	16
Figura 9 - Curvas de TGA e DTG de cada amostra de hemicelulose.....	18
Figura 10 - Curvas de TGA e DTG das fibras de curauá <i>in natura</i> e resultantes dos tratamentos de extração da hemicelulose.....	21
Figura 11 - Curvas de DSC de cada amostra de hemicelulose.....	23
Figura 12 - Espectros com maior intensidade de absorvância dentro da faixa de degradação da hemicelulose obtidos nas temperaturas indicadas para as 8 amostras extraídas pelos diferentes métodos.....	24
Figura 13 - Espectro com maior intensidade de absorvância dentro da faixa de degradação da hemicelulose obtido à temperatura de 311 °C para a amostra do ensaio 1 (10%_amb_3h).....	24
Figura 14 - Micrografias com aproximação de 200x da superfície característica dos 8 tipos de hemicelulose.....	27
Figura 15 - Micrografias de fibras de curauá <i>in natura</i> (A) e fibras de curauá residuais da extração de hemicelulose 10%_amb_3h (B).....	28
Figura 16 - Película de hemicelulose produzida via water casting.....	32
Figura 17 - Corpo de prova de película de hemicelulose para ensaios de tração.....	33
Figura 18 - Corpo de prova de película de hemicelulose para ensaios de DMA.....	33
Figura 19 - Ensaio de DMA para o modo de tensão.....	34
Figura 20 - Curvas TGA/DTG para a película de hemicelulose sob diferentes atmosferas..	34
Figura 21 - Curvas DSC para a película de hemicelulose sob diferentes atmosferas.....	36
Figura 22 - Curvas TGA e DTG para fibras de curauá.....	37

Figura 23 - Comparação entre as colorações da película de hemicelulose de fibras de curauá produzida (A) e uma película de hemicelulose de espiga de milho contaminada com lignina (B).....	38
Figura 24 - Curvas TGA/DTG de películas de hemicelulose a diferentes taxas de aquecimento.....	38
Figura 25 - linhas de tendência da energia de ativação da hemicelulose contida nas películas ensaiadas com diferentes taxas de aquecimento.....	39
Figura 26 - Microscopia confocal de uma amostra da película com aproximação de 50x....	40
Figura 27 - Imagens de microscopia confocal da película de hemicelulose indicando a presença de fibrilas de celulose em 2D (A) e 3D (B).....	40
Figura 28 - Microscopia da película com aproximação de 200x (A) e 1000x (B).	41
Figura 29 - Microscopia da película com aproximação de 200x (A) e pontos da partícula analisados por EDS (B).	41
Figura 30 - Gráfico apresentado pelo ponto 1 da partícula analisada por EDS.	42
Figura 31 - Gráfico de EDS característico da película de hemicelulose.	42
Figura 32 - Comportamento tensão vs deformação em tração para a película de hemicelulose.....	43
Figura 33 - Curvas do ensaio de DMA para amostra de película de hemicelulose.	44
Figura 34 - Recuperação de etanol por destilação fracionada.....	53

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Etapas do procedimento de extração adotado.	12
Quadro 2 - Procedimento de extração adotado para a produção das películas.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das fibras de curauá em comparação com outras fibras vegetais	5
Tabela 2 - Planejamento fatorial 2 ³	14
Tabela 3 - Matriz de planejamento.	14
Tabela 4 - Matriz de planejamento com rendimentos.	17
Tabela 5 - Valores dos efeitos principais e suas interações.....	17
Tabela 6 - Dados da degradação térmica das hemiceluloses extraídas pelos diferentes métodos.....	19
Tabela 7 - Absorbâncias de componentes identificados no espectro de maior intensidade obtido para cada amostra de hemicelulose em sua faixa de degradação.	25
Tabela 8 - Composição da região da película analisada por EDS.	26
Tabela 9 - Propriedades térmicas da película de hemicelulose sob diferentes atmosferas..	35
Tabela 10 - Energia de ativação da hemicelulose das películas sob diferentes taxas de aquecimento.	39
Tabela 11 - Composição da região da película analisada por EDS.	42
Tabela 12 - Propriedades mecânicas de películas poliméricas.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	– American Society for Testing and Materials
ATM	– Atmosfera
DMA	– Análise dinâmico-mecânica
DSC	– Calorimetria exploratória diferencial
DTG	– Análise termogravimétrica derivada
EDS ou EDX	– Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
FTIR	– Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
KOH	– hidróxido de potássio
MCVL	Microscopia de confocal fluorescência varredura laser
MEV	– Microscopia eletrônica de varredura
TGA	– Análise termogravimétrica ou termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	–	Grau Celsius
µm:	–	Micrômetro
% (m/v)	–	Concentração de percentual massa por volume
amb	–	Ambiente
g	–	Grama
h	–	Hora
He	–	Hélio
Hz	–	Hertz
K	–	Potássio
KeV	–	Mil elétrons-volt
m	–	Metro
min	–	Minuto
mL	–	Mililitro
mm	–	Milímetro
MPa	–	Mega Pascal
N	–	Newton
N₂	–	Nitrogênio
NaOH	–	Hidróxido de sódio
pH	–	Potencial Hidrogeniônico
Rpm	–	Rotações por minuto
S/I	–	Sem informação
T_g	–	Temperatura de transição vítrea

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – DESCRIÇÃO GERAL DO TRABALHO

1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.3.1 Fibras	3
1.3.2 Hemicelulose	7

CAPÍTULO 2 – INVESTIGAÇÃO E DEFINIÇÃO DA METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO DE HEMICELULOSE DE FIBRAS DE CURAUÁ

2.1 INTRODUÇÃO.....	10
2.2 METODOLOGIA	11
2.2.1 Determinação da umidade das fibras de curauá	11
2.2.2 Extração de hemicelulose.....	12
2.2.3 Planejamento fatorial completo 2 ³	13
2.2.4 Caracterização térmica, química e morfológica das amostras	14
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
2.3.1 Umidade das fibras e efeitos dos fatores investigados.....	16
2.3.2 Termogravimetria (TGA/DTG)	18
2.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	21
2.3.4 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos gases liberados durante a termogravimetria	23
2.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	25
2.4 CONCLUSÃO	28

CAPÍTULO 3 – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA PELÍCULA DE HEMICELULOSE

3.1 INTRODUÇÃO.....	29
3.2 METODOLOGIA	30
3.2.1 Produção da película de hemicelulose.....	30

3.2.2 Caracterização térmica.....	31
3.2.3 Caracterização morfológica	32
3.2.4 Caracterização mecânica	32
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.4 CONCLUSÃO	45
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
APÊNDICE A – Recuperação do etanol utilizado na obtenção de hemicelulose	52

CAPÍTULO 1

DESCRIÇÃO GERAL DO TRABALHO

1.1. INTRODUÇÃO

No que diz respeito à produção de materiais, há uma dependência muito grande por fontes de recursos não renováveis [1]. Nas últimas décadas, com as exigências legislativas que se estabeleceram e com a progressiva preocupação acerca do meio ambiente e as consequências das atitudes tomadas atualmente pelo homem, tornou-se crescente a busca por materiais de baixo impacto ambiental que possam substituir materiais de maior impacto ambiental, amplamente utilizados atualmente, como fibras de vidro e de carbono [2].

Em busca de uma alternativa, visando materiais que ofereçam vantagens ao meio ambiente, é crescente a pesquisa na utilização de materiais lignocelulósicos devido às boas características que estes materiais apresentam, como biodegradabilidade, baixa densidade, baixo custo, não apresentam toxicidade, possuem baixa abrasividade durante seu processamento e possuem possibilidade de reciclagem [3,4]. Ainda, por serem provenientes de recursos renováveis, estão disponíveis em grandes quantidades na natureza, contribuindo ainda mais para o interesse no estudo desses materiais.

Dentro desse contexto, tem-se o curauá (*Ananas erectifolius*), uma planta monocotiledônea nativa da região amazônica, semelhante à planta do abacaxi e, como todo material lignocelulósico, é constituída por três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina [1]. Dentre tais componentes, a hemicelulose consiste em um material ainda pouco estudado, um polímero amorfo parcialmente solúvel em água [3] e fortemente ligado às fibrilas de celulose, possuindo a função de proporcionar estabilidade e flexibilidade às fibras [5], sendo o principal objeto de estudo deste trabalho. Ainda, por ser proveniente de recursos renováveis, a hemicelulose está disponível em grandes quantidades na natureza, contribuindo ainda mais para o interesse no estudo desse material. Entretanto, suas aplicações são ainda pouco estudadas e o gargalo principal para uma maior aplicação está relacionado à sua separação dos demais componentes macromoleculares das fibras lignocelulósicas, preservando as características poliméricas da hemicelulose [6].

Com o desenvolvimento de uma metodologia eficiente para a obtenção de hemicelulose e com a realização de sua caracterização em diversos aspectos, espera-se impulsionar o avanço de estudos relacionados às suas aplicações, apresentando um material que atenda às demandas tecnológicas e solucione, ainda que parcialmente, a questão dos impactos causados à natureza.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é obter e caracterizar películas poliméricas produzidas a partir da hemicelulose extraídas de fibras de curauá. Os objetivos específicos são:

- a) Investigar uma metodologia/procedimento adequado para extração de hemicelulose;
- b) Realizar a extração de hemicelulose e produzir as películas poliméricas¹;
- c) Determinar as propriedades das películas poliméricas de hemicelulose, como sua estabilidade térmica, morfologia, módulo de elasticidade, etc., submetendo as amostras de hemicelulose e seus produtos intermediários a análises termogravimétricas (TGA/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de infravermelho, microscopia confocal, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de tração, análises dinâmico-mecânicas (DMA) e reologia.

¹ Películas são corpos com espessura entre 0,25 mm e 1 mm. Membranas com espessura inferior 0,25 mm são denominadas filmes [7].

1.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.3.1. Fibras

Fibras são estruturas alongadas e de pouca espessura que podem ser classificadas como naturais e artificiais ou produzidas pelo homem, sendo subdivididas em outras categorias, conforme a Figura 1.

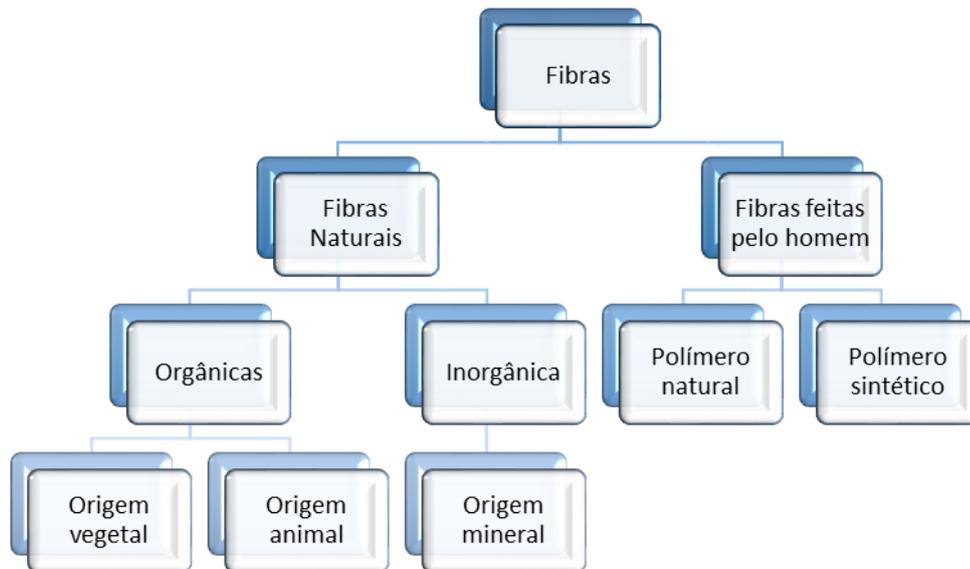


Figura 1 - Classificação geral de fibras, adaptado [2].

O uso de fibras vegetais apresenta diversas vantagens em relação ao uso de fibras sintéticas, como baixa densidade, baixo custo, biodegradabilidade, não toxicidade e não abrasividade durante seu processamento e reciclagem [3]. Também apresentam algumas desvantagens, como a absorção de umidade, variações de qualidade e baixa estabilidade térmica [8], o que não impede de serem utilizadas em diversas aplicações, dependendo da sua composição e propriedades físicas [9].

As fibras naturais, orgânicas e de origem vegetal podem ser classificadas conforme a estrutura da sua planta de origem, como indicado na Figura 2. As fibras utilizadas neste trabalho foram extraídas das folhas da planta *Ananas erectifolius*, Figura 3, uma monocotiledônea cultivada em condições semi-áridas e popularmente conhecida como curauá.

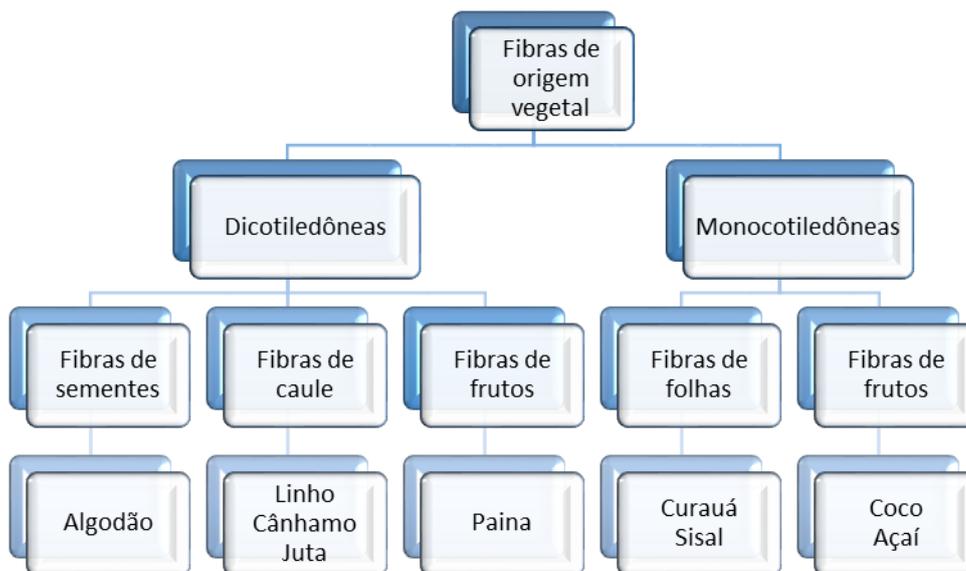


Figura 2 - Classificação das fibras vegetais, adaptado [2].



Figura 3 - A planta curauá (*Ananas erectifolius*) [10].

As fibras vegetais, também chamadas de fibras lignocelulósicas, são constituídas por três componentes principais: celulose (40-60% da massa), hemicelulose (20-40%) e lignina (10-25%) [3]. Assim, fibras de curauá são essencialmente compostas por esses três componentes [3], sendo que as fibras utilizadas neste trabalho tiveram sua caracterização lignocelulósica realizada [11] conforme os procedimentos para análise lignocelulósica da EMBRAPA [12], e apresentaram os resultados quantitativos contidos na Tabela 1, juntamente com a composição de outras fibras amplamente utilizadas atualmente.

Tabela 1 – Composição das fibras de curauá em comparação com outras fibras vegetais [12,13].

Composição	Fibras de curauá (%)	Bagaço de cana (%)	Palha de arroz (%)	Espiga de milho (%)	Fibras de coco (%)
Holocelulose	76,89	64,00	60,00	80,00	S/I
α Celulose	61,87	40,0	35,0	45,0	S/I
Hemicelulose	15,02	24,0	25,0	35,0	00,3
Lignina	6,83	25,0	12,0	15,0	46,0
Umidade	5,80	S/I	S/I	S/I	S/I
Cinzas	0,56	S/I	S/I	S/I	2,00
Outros	9,92	S/I	S/I	S/I	S/I

S/I: Sem informação.

Observa-se que, com exceção da fibra de coco, todas as biomassas comparadas ao curauá possuem maior concentração de hemicelulose em suas composições. No entanto, as fibras de curauá possuem uma quantidade de lignina consideravelmente inferior, fator que pode facilitar a extração de hemicelulose.

Como indica a Figura 4, os materiais lignocelulósicos possuem também pequenas porcentagens de extrativos, proteínas, amido, materiais inorgânicos, carboidratos simples, resinas, gomas, gorduras e graxas, entre outras substâncias que podem ser extraídas com solventes orgânicos ou até mesmo com água, dependendo de sua polaridade e solubilidade [5, 14,15].

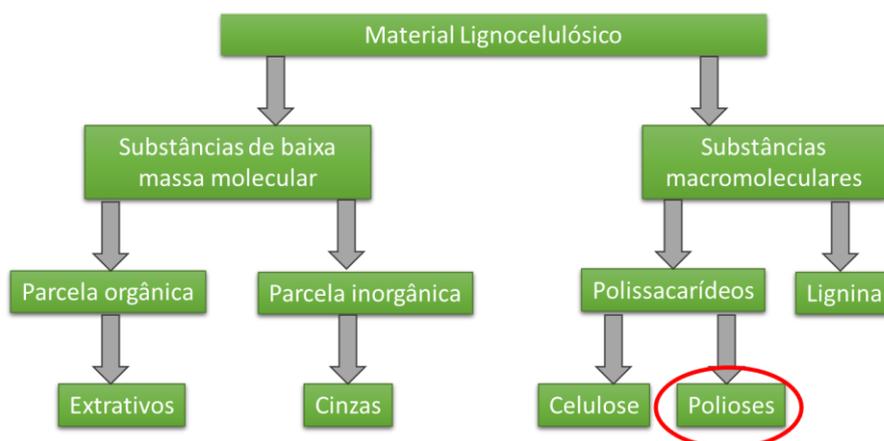


Figura 4 – Esquema da composição das fibras vegetais.

Os materiais lignocelulósicos *in natura*, devido às suas propriedades, não admitem fácil acessibilidade aos seus componentes. Vários fatores comprometem a hidrólise dos resíduos lignocelulósicos, como a porosidade do material, a cristalinidade da celulose e os elevados conteúdos de lignina e hemicelulose [15].

Como ilustra a Figura 5, as fibras são estruturalmente compostas por um feixe de células individuais denominadas fibrilas, que, por sua vez, compõem-se de microfibrilas dispostas em camadas de diferentes espessuras e ângulos de orientação. Cada fibrila é composta por diversas paredes celulares [16] que determinam as propriedades mecânicas, físicas e químicas da fibra [17]. As camadas das paredes celulares são conhecidas por lamela média, parede primária e parede secundária. Essas camadas são formadas por microfibrilas de celulose semi-cristalina impregnada por uma matriz com variados teores de hemicelulose e lignina. As moléculas de hemicelulose estão ligadas às microfibrilas de celulose por meio de ligações de hidrogênio formando uma rede de hemicelulose e celulose, enquanto a lignina é geralmente distribuída nos espaços entre as microfibrilas atuando como agente aglutinante das microfibrilas e fibrilas [16,17].

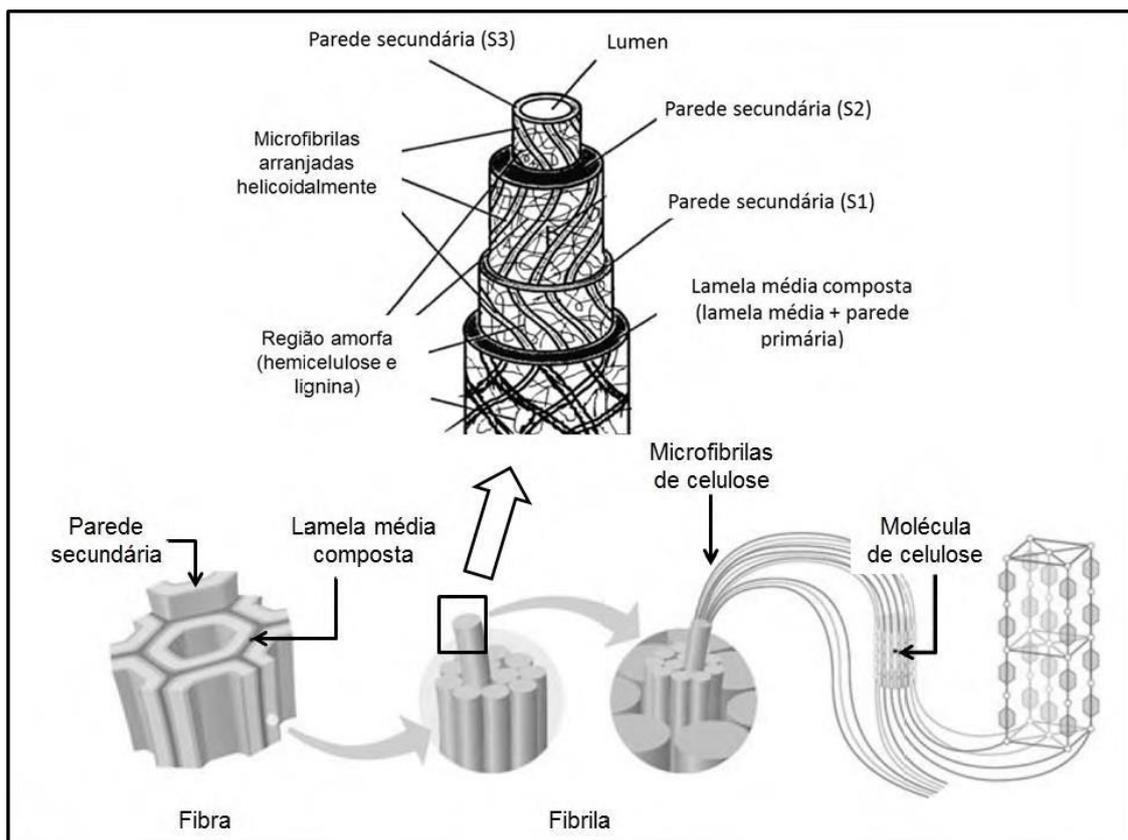


Figura 5 - Estrutura da fibra vegetal [18].

A celulose é o principal componente da parede celular da fibra vegetal e o polissacarídeo mais abundante na natureza [13]. A molécula da celulose pertence à função química dos carboidratos, mais especificadamente, dos glicídios, um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar, a glicose

[19]. Possui elevada massa molecular e um considerável grau de cristalinidade e insolubilidade em água [20]. Já a lignina é o terceiro componente fundamental das plantas, um polímero totalmente amorfo ligado quimicamente às hemiceluloses [19].

1.3.2. Hemicelulose

O termo hemicelulose, ou poliose, refere-se a um dos polissacarídeos que formam as paredes vegetais que está ligado à lignina e à celulose [21], conforme a Figura 6.

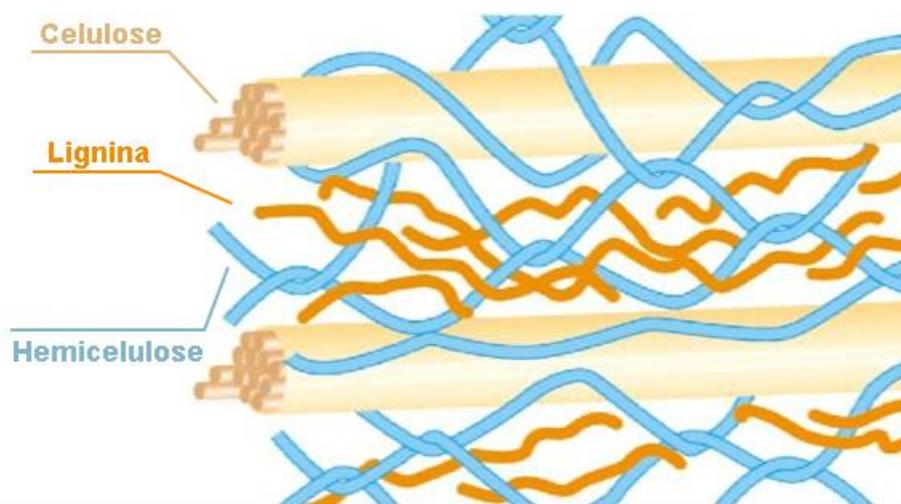


Figura 6 - Interação entre os três principais componentes das fibras vegetais [22].

A hemicelulose é um polímero natural ainda pouco estudado [3]. No entanto, por ser proveniente de recursos renováveis, está disponível em grandes quantidades na natureza, sendo o segundo polissacarídeo mais abundante [3,13]. São polímeros ramificados, amorfos, possuem uma massa molar expressivamente inferior à da celulose e, por conter muitos grupos hidroxila e acetila em sua estrutura, a hemicelulose é higroscópica e parcialmente solúvel em água [3]. Além da água, CO₂ e ácidos carboxílicos são os principais produtos de degradação deste polímero [13].

Hemiceluloses, em geral, são constituídas de 80 a 200 unidades de resíduos de açúcar, dos quais se destacam as pentoses (xilose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose) e ácidos urônicos (ácidos 4-O-metil glucurônico e ácido galactorônico) [21,23], como ilustrado na Figura 7. Os polímeros de hemicelulose podem ter sua cadeia formada por um único tipo de monossacarídeo ou por mais unidades, dependendo do tipo de tecido vegetal e da espécie de planta a qual pertence [21].

A hemicelulose difere da celulose por conter esses vários tipos de unidades de açúcares não cristalinos [21,24] e por suas moléculas serem muito menores que as da celulose [13]. Ainda, apresenta maior reatividade devido à sua maior acessibilidade pelos reagentes [21] e não é quimicamente homogênea como a celulose [13].

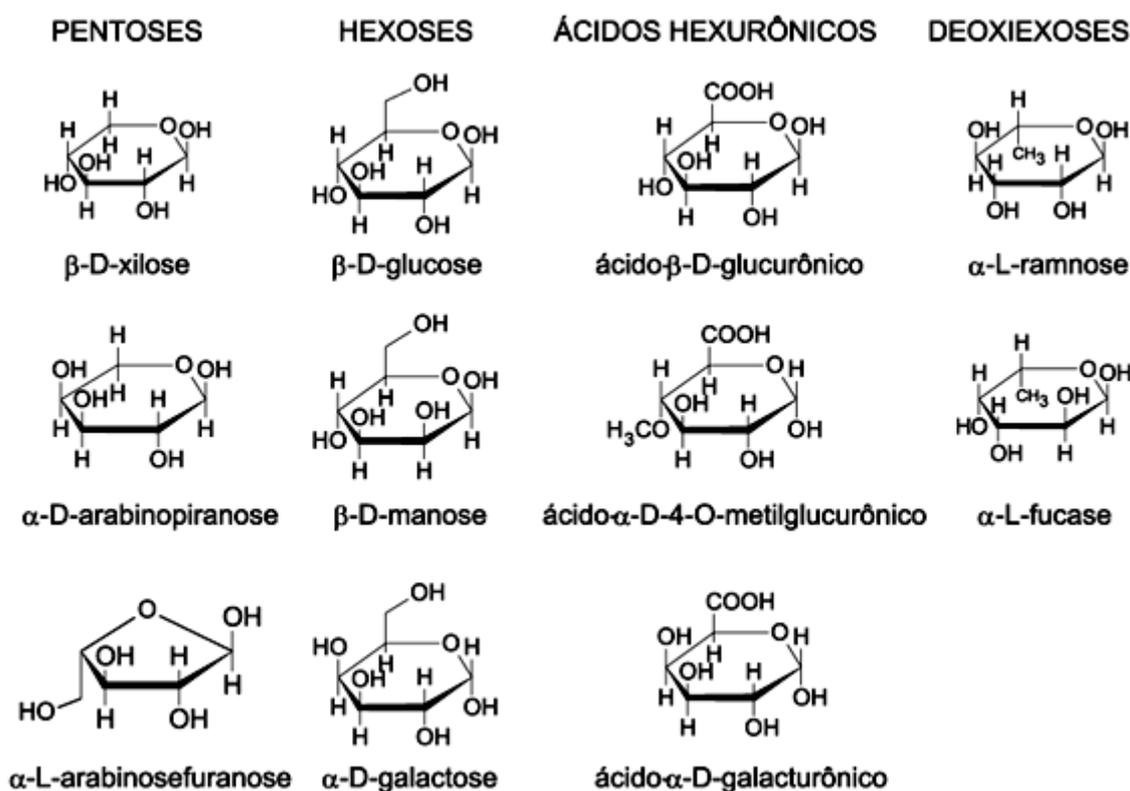


Figura 7 – Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses [21].

As ramificações da cadeia principal da hemicelulose determinam a solubilidade e a conformação física das moléculas com os demais componentes lignocelulósicos [25]. Xiloglucanas e mananas são as hemiceluloses mais comumente encontradas. A primeira é encontrada em paredes celulares primárias e tecidos de reserva, a segunda, geralmente, em tecidos de reserva [26].

Como a hemicelulose está ligada à celulose e à lignina na parede celular da planta, são necessários procedimentos de isolamento detalhados para separar estes componentes da matéria-prima vegetal [24]. Uma solução muito alcalina, por exemplo, pode despolimerizar a hemicelulose [27]. Assim como a lignina, a hemicelulose é um polímero amorfo e essencialmente termoplástico para o qual o principal ponto de amolecimento é a transição vítrea [28].

A hemicelulose possui diversas aplicações, sendo empregada na composição de biofilmes utilizados em embalagens de alimentos, por exemplo [24]. Esta área tem interesse crescente, pois a baixa permeabilidade ao oxigênio, a resistência mecânica e a flexibilidade da hemicelulose são propriedades muito importantes para tal aplicação e fornecem uma alternativa sustentável aos plásticos sintéticos, que atualmente são amplamente utilizados como materiais de embalagem de alimentos [24,29].

Dentre os polissacarídeos hemicelulósicos, a xilana se destaca devido ao seu elevado potencial de ser utilizada, não somente em embalagens e revestimentos alimentícios, mas também em produtos biomédicos [30]. Por apresentarem um comportamento pegajoso, xilanas também são utilizadas como adesivos, espessantes e aditivos para plásticos [31]. Outra aplicação está em sua utilização como emulsionante, já que apresenta capacidade de estabilização da emulsão [29,32]. Ainda, a hemicelulose é aplicada em fins terapêuticos, no encapsulamento de fármacos, na produção de xilitol, possui potencial de aplicação para produção de etanol, ácido láctico, entre outros [24, 27, 33]. O xilitol, uma das principais aplicações já comercializadas da hemicelulose, é um açúcar não-calórico que possui aplicações em produtos farmacêuticos e alimentícios devido ao seu alto poder de edulcoração [33].

CAPÍTULO 2

INVESTIGAÇÃO E DEFINIÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE HEMICELULOSE DE FIBRAS DE CURAUÁ

2.1. INTRODUÇÃO

Considerando que a hemicelulose ainda é um material pouco estudado e que todas as características apresentadas indicam um grande potencial de utilização deste polímero como um material de engenharia, este capítulo busca investigar um procedimento para extração de hemicelulose por meio alcalino. Os dois principais solventes alcalinos usados para a extração de hemicelulose são soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) e de hidróxido de potássio (KOH). O KOH é preferível por ocasionar menos resíduos à amostra extraída. O poder de dissolução do hidróxido de potássio é diferente em várias concentrações. Uma solução de KOH a 5%, por exemplo, remove as xilanas e galactoglucomannanas mais solúveis. Um dos principais métodos de recuperação do polímero é por precipitação fracionada por acidificação e adição de solventes orgânicos como etanol, metanol ou acetona, ou seja, as soluções alcalinas são neutralizadas com ácido acético e tratadas com um excesso de etanol [21].

A metodologia de extração adotada utilizou como principal reagente o KOH, por esse interagir mais com a hemicelulose que com os outros componentes e, dessa forma, extraí-la sem causar sua despolimerização [34].

Tem-se o objetivo de analisar a influência de alguns fatores do procedimento de extração no rendimento e nas características do material obtido, a fim de determinar o método otimizado para extração dos polímeros de hemicelulose. Tal objetivo será alcançado por meio de um planejamento experimental, que consiste em uma ferramenta estatística que analisa o efeito de duas ou mais variáveis, onde, em cada experimento, todas as combinações possíveis dos fatores foram investigadas [34]. Também foram utilizadas as técnicas de caracterização por termogravimetria e sua curva derivada (TGA/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A TGA é uma técnica de análise térmica que examina a variação de massa de uma amostra em função da temperatura. Essa técnica é utilizada, principalmente, para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica de materiais em uma variedade de condições [35]. Traçando a curva derivada da TGA (DTG) é possível compreender mais claramente as reações sobrepostas. A DTG representa graficamente a variação de massa em relação à temperatura ou do tempo [35]. O DSC também é uma técnica de análise térmica, na qual é medida a diferença de energia fornecida à amostra e a uma referência, em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura, taxa de aquecimento, tipo e fluxo de gás etc. [36]

Visto que a amostra é aquecida nos ensaios de TGA/DSC, a técnica de FTIR acoplada consiste em captar os produtos voláteis que saem do forno durante esses ensaios, sendo direcionados para uma célula gasosa aquecida, onde os produtos voláteis são analisados pelo FTIR [37].

Por sua vez, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas mais versáteis disponíveis para análises de caracterização da morfologia da microestrutura e da composição química de um material [38]. A formação de imagem no MEV ocorre por meio da aquisição de sinais produzidos a partir das interações do feixe de elétrons e da amostra [38].

2.2. METODOLOGIA

2.2.1. Determinação da umidade das fibras de curauá

As fibras de curauá foram fornecidas pela CEAPAC –Santarém/Pará em longos feixes de 80 cm, pós-colheita e secagem, sem nenhum tratamento prévio. Para determinar a umidade das fibras de curauá conforme o procedimento descrito pela Embrapa [12], colocou-se em cada pesa-filtro cerca de 1 g de fibra, realizando o procedimento em triplicata. As fibras foram secas em estufa à temperatura de 105 °C por 24 h e após serem resfriadas em dessecador, foram pesadas até a massa constante. O teor de umidade foi calculado utilizando a Equação 1, onde H é o teor de umidade, $C_{\text{úmido}}$ é a massa do conjunto recipiente/amostra úmido, C_{sec} é a massa do conjunto recipiente/amostra após secagem em estufa e $A_{\text{úmido}}$ é a massa da amostra úmida.

$$H = \frac{C_{\text{úm}} - C_{\text{sec}} \times 100}{A_{\text{úm}}} \quad (\text{Equação 1})$$

2.2.2. Extração de hemicelulose

As fibras foram penteadas para a remoção das cascas e das impurezas de sua superfície e, para facilitar o manuseio e a posterior absorção da solução de extração, estas foram cortadas em pedaços entre 15 e 20 mm e moídas até segregação das fibras em feixes menores. O procedimento de extração adotado foi adaptado [40] e é apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 – Etapas do procedimento de extração adotado.

1	Inserir 10 g de fibras em 200 mL de água durante 1h à temperatura ambiente e filtrar;
2	Inserir o material em 100 mL de KOH, a determinada concentração, levar à agitação magnética em temperatura e tempo determinados e, em seguida, filtrar;
3	Ajustar o pH do licor para 4,8 utilizando ácido acético;
4	Centrifugar o licor durante 5 min à velocidade de 1000 rpm e temperatura de 20 °C.
5	Adicionar ao licor 250 mL de uma solução de precipitação 1:10 de ácido acético e etanol e, após 24h, filtrar;
6	Secar a hemicelulose em estufa a 60 °C durante 72h, resfriar e pesar, secar por mais 5h e pesar novamente;
7	Lavar a porção celulósica com 200 mL de água destilada por 3 vezes e secá-la em estufa a 60 °C por 24h.

Cada ensaio foi realizado utilizando 10 g de fibras de curauá. O material foi imerso em água destilada por 1 h à temperatura ambiente, a fim de retirar impurezas da fibra e facilitar a absorção da solução de extração, adicionada às fibras logo após a filtração da água, que foi realizada em filtro de papel e com auxílio de vácuo. Assim, os 10 g de fibras foram inseridos em 100 mL de solução de KOH (Vetec, 85%) e após determinado tempo, filtrados nas mesmas condições anteriores.

Em seguida, utilizando ácido acético, ajustou-se o pH do licor para 4,8, de modo a deixá-lo ácido para que a solução de precipitação – que é básica – tivesse efeito. A fim de separar qualquer porção insolúvel, o licor foi centrifugado a 1000 rpm durante 5 min, à temperatura de 20 °C em uma centrífuga Legend XTR (Thermal Analysis).

A fração insolúvel foi separada e ao licor foram adicionados 250 mL de uma solução 1:10 de ácido acético glacial (Synth) e etanol (Dinâmica, 95% v/v). Tal

solução teve como função precipitar a hemicelulose, que é insolúvel no solvente. Todo o etanol utilizado no processo foi recuperado, conforme descrito no Apêndice A.

Para conhecer a massa de hemicelulose obtida em cada ensaio, o material foi levado à estufa para que fossem removidos os resíduos de etanol e ácido acético. Assim, as amostras foram secas a 60 °C durante 72 h e, após resfriadas, foram pesadas. Em seguida, repetiu-se o procedimento, porém durante apenas 5 h. Como após esta última pesagem não foram observadas variações, as amostras tiveram sua massa determinada.

As porções celulósicas residuais foram lavadas com água destilada, na proporção de 1 parte de fibra para 20 partes de água, a fim de retirar o excesso de resíduos de KOH, etanol e ácido acético presentes no material, que foi armazenado para estudos futuros.

2.2.3. Planejamento fatorial completo 2^3

A fim de avaliar a influência de alguns fatores no processo de extração, assim como determinar o melhor método de extração de hemicelulose, foi elaborado um planejamento fatorial completo 2^3 , onde são variados 3 fatores em 2 níveis.

Para esse planejamento, a resposta foi o rendimento final da extração, cujas reações químicas variaram a concentração do reagente (KOH), a temperatura e o tempo de reação. Na linguagem estatística, diz-se que o objetivo foi descobrir como a resposta (o rendimento da reação) dependeu de três fatores determinados: da concentração do reagente, da temperatura da reação e do tempo de exposição da matéria-prima à reação.

Dessa forma, o planejamento fatorial completo necessitou da realização de $2^3=8$ ensaios. Como os experimentos foram feitos em duplicata, foram realizados 16 ensaios de extração. Escolheu-se os níveis 10% e 20% para a concentração, temperatura ambiente (média aproximada de 25 °C) e 50 °C, e 3h e 5h para o tempo, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Planejamento fatorial 2³.

Nível	Concentração (% m/v)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
-	10	Ambiente	3
+	20	50	5

A listagem dessas combinações, denominada matriz de planejamento, é apresentada na Tabela 3. A matriz de planejamento lista os ensaios na ordem padrão. Todas as colunas começam com o nível inferior (-) e os sinais vão se alternando: na primeira coluna, de um em um; na segunda, de dois em dois e, por fim, de quatro em quatro na terceira coluna.

Tabela 3 – Matriz de planejamento.

Amostra	Concentração (% m/v)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (g)		Média (g)
1	-	-	-	R1 ₁	R1 ₂	R1
2	+	-	-	R2 ₁	R2 ₂	R2
3	-	+	-	R3 ₁	R3 ₂	R3
4	+	+	-	R4 ₁	R4 ₂	R4
5	-	-	+	R5 ₁	R5 ₂	R5
6	+	-	+	R6 ₁	R6 ₂	R6
7	-	+	+	R7 ₁	R7 ₂	R7
8	+	+	+	R8 ₁	R8 ₂	R8

É importante mencionar que, a fim de normalizar os dados, evitando resultados tendenciosos e aumentando a eficiência das análises, a realização dos 16 ensaios foi aleatorizada utilizando o *website* gratuito gerador de números aleatórios Random Number Generator.

Por meio dos valores de rendimentos, calculou-se os efeitos dos três fatores, os efeitos das quatro interações entre os fatores e a média. Assim, em cada cálculo são utilizados todos os resultados obtidos.

Para determinar, com 95% de confiança, se os efeitos foram significativos, multiplicou-se o valor de *t* correspondente a 8 graus de liberdade (2,306) pelo valor do erro, obtendo-se o valor mínimo que cada efeito deveria apresentar para ser considerado significativo.

2.2.4. Caracterização térmica, química e morfológica das amostras

Foram realizados ensaios de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para as amostras de hemicelulose e de algumas fibras de curauá em um analisador térmico simultâneo TGA/DSC, modelo SDT Q600 (TA Instruments), em cadinho de alumina, sob atmosfera de nitrogênio (N₂) com fluxo de 50 mL/min, à taxa de aquecimento de 10 °C/min, iniciando à temperatura ambiente até 950 °C para as hemiceluloses e, até 1000 °C, para as fibras. As massas utilizadas variaram entre 10 e 12,2 mg para as amostras de hemicelulose e entre 6,5 e 8 mg para as fibras.

Simultaneamente às análises térmicas, os gases liberados durante a degradação das amostras foram coletados por um espectrômetro Nicolet iS10 (Thermo Scientific) acoplado ao analisador térmico. Os espectros foram coletados na faixa entre 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 128 varreduras durante todo o tempo de análise resultando em a espectros. A linha de transferência e a célula de gás foram aquecidas a uma temperatura interna de 195 e 200 °C, respectivamente.

Para a caracterização da morfologia, as amostras foram metalizadas com ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-7001F, com tensão de aceleração de 15 kV e aumentos de 20x, 50x, 100x, 200x e 1000x, utilizando elétrons secundários. Ainda, para conhecer a composição química das amostras, algumas regiões foram analisadas por de MEV com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Umidade das fibras e efeitos dos fatores investigados

Conforme o procedimento de determinação por pesagem anteriormente descrito, o teor de umidade encontrado para as fibras de curauá foi de 8,93% (m/m), um pouco além dos 5,80% determinados na composição lignocelulósica das fibras (pelo mesmo método de pesagem), mas muito próximo dos 8% encontrados na literatura [40].

Nos ensaios de obtenção de hemicelulose, foram investigados os fatores concentração, temperatura e tempo, a fim de conhecer sua influência no rendimento do polímero. No procedimento de extração, durante a etapa de precipitação, é possível observar a olho nu que o polímero tem sua separação iniciada imediatamente após a inserção da solução de precipitação de etanol e ácido acético. No entanto, apenas após algumas horas as partículas de hemicelulose se encontram mais unidas, como na Figura 8.



Figura 8 – Etapa de precipitação da hemicelulose em solução de etanol e ácido acético (1/10_{v/v}).

Observou-se que em todos os ensaios de extração realizados com a concentração de 20% (m/v), a hemicelulose se formou na superfície do licor, enquanto que o polímero extraído com concentração 10% (m/v) se depositou no fundo do béquer. Os resultados dos rendimentos obtidos em cada ensaio, em relação à massa inicial das fibras (10g), são apresentados na Tabela 4.

Os efeitos apresentaram erro padrão de 0,106 e seus valores são indicados na *Média aproximada da temperatura ambiente.

Tabela 5. O valor de T_8 para 95% de confiança (2,306) multiplicado pelo erro (0,106) estabelece 0,243 como o valor mínimo para que os efeitos sejam considerados estatisticamente significativos.

Tabela 4 – Matriz de planejamento com rendimentos.

Amostra	Concentração (% m/v)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Rendimento (g)		Média (g)	Desvio Padrão	Rendimento (%)
1	10	25*	3	1,49	1,43	1,460	± 0,030	16,03
2	20	25*	3	1,35	1,95	1,650	± 0,300	18,11
3	10	50	3	1,43	1,16	1,295	± 0,135	14,22
4	20	50	3	1,40	1,39	1,395	± 0,005	15,31
5	10	25*	5	1,24	1,16	1,200	± 0,040	13,17
6	20	25*	5	1,89	1,46	1,675	± 0,215	18,39
7	10	50	5	1,31	1,60	1,455	± 0,145	15,97
8	20	50	5	1,88	1,92	1,900	± 0,020	20,86

*Média aproximada da temperatura ambiente.

Tabela 5 – Valores dos efeitos principais e suas interações.

Fator	Valor	t	t 95%
Média	1,504	>	0,243
Concentração	0,303	>	0,243
Temperatura	0,015	<	0,243
Tempo	0,108	<	0,243
Concentração/Temperatura	-0,030	<	0,243
Concentração/Tempo	0,158	<	0,243
Temperatura/Tempo	0,225	<	0,243
Concentração/Temperatura/Tempo	0,015	<	0,243

Dos efeitos principais, verificou-se que, além da média, apenas o efeito da concentração apresentou valor maior que 0,243, mostrando-se significativo e obtendo maiores rendimentos em seu nível superior (20%).

Os efeitos de interação entre os fatores estabelecem se os respectivos efeitos principais, como a concentração e a temperatura, devem ser interpretados de forma associada (efeito concentração/temperatura). No entanto, todos os valores obtidos para as interações apresentaram-se inferiores ao mínimo necessário para serem

significantes, indicando que, nesse caso, os efeitos principais não devem ser interpretados de forma associada.

Dessa forma, o planejamento fatorial 2^3 indicou que a concentração é o único fator de influência significativa sobre o rendimento, considerando os níveis estudados. No entanto, observou-se que das 8 amostras, 6 (representando 75%) apresentaram rendimento superior à quantidade de hemicelulose encontrada na caracterização lignocelulósica das fibras de curauá (15,02%), podendo indicar a presença de outros componentes nas amostras, além de hemicelulose. A amostra 8 (20%_50°C_5h), por exemplo, apresentou rendimento quase 6 pontos percentuais, ou seja, quase 39% maior que o percentual de hemicelulose contido nas fibras.

2.3.2. Termogravimetria e derivada termogravimétrica (TGA/DTG)

As curvas obtidas para cada amostra de hemicelulose são apresentadas na Figura 9. Observa-se que todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento, indicando quatro estágios de perda de massa: o primeiro é bem sutil e referente à perda de umidade; o segundo estágio é representado por dois picos, sendo referentes à degradação de hemicelulose [41]; o terceiro expõe a degradação da celulose; e o quarto estágio está relacionado à presença de óxidos de potássio nas amostras.

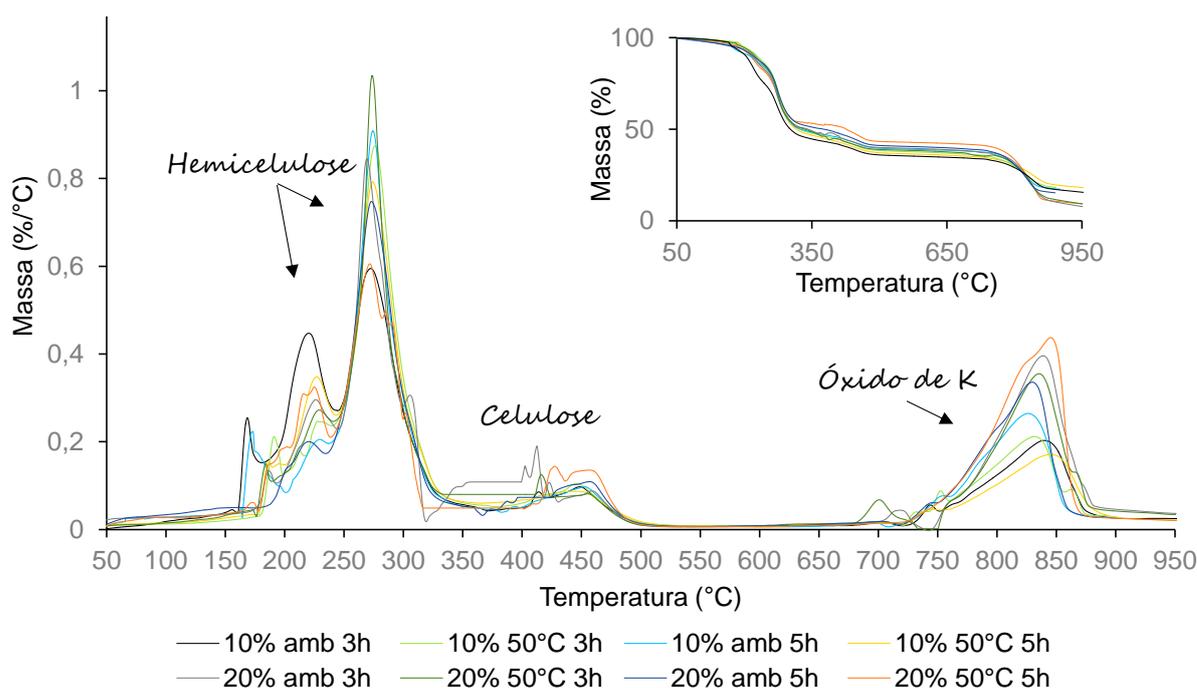


Figura 9 – Curvas de TGA e DTG de cada amostra de hemicelulose.

A perda de umidade correspondeu à média de 6% da massa das amostras e os picos de degradação da hemicelulose ocorreram nas temperaturas apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados da degradação térmica das diferentes amostras de hemicelulose extraídas pelos diferentes métodos.

Amostra/ ensaio	Estabilidade térmica (°C)	Hemicelulose			Celulose		% Resíduo a 900°C
		Pico 1 (°C)	Pico 2 (°C)	Perda massa picos (%)	Pico (°C)	Perda massa (%)	
1 10%_amb_3h	216	220	272	48	448	7	17
2 20%_amb_3h	222	226	269	43	459	11	10
3 10%_50°C_3h	231	230	276	43	446	8	18*
4 20%_50°C_3h	233	229	274	46	455	10	11
5 10%_amb_5h	235	229	272	43	453	7	17
6 20%_amb_5h	234	220	273	41	457	9	15*
7 10%_50°C_5h	224	227	274	49	444	8	19
8 20%_50°C_5h	220	225	272	42	455	11	10

* Amostras testadas apenas até 890°C.

O primeiro pico de degradação de hemicelulose ocorreu a 227 °C, em média, apresentando taxa máxima de perda de massa de 0,60%/°C (amostra 1: 10%_amb_3h); o segundo pico ocorreu, em média, aos 273 °C e apresentou maior intensidade de degradação que o primeiro, com taxas entre 0,60 e 1,04 %/°C. Ao todo, a degradação da hemicelulose correspondeu à média de 44% da massa de cada amostra.

Tipicamente, a degradação da hemicelulose ocorre na faixa de temperatura entre 220 e 315 °C, aproximadamente [41]. No entanto, as amostras tiveram sua degradação ocorrida entre 190 e 325 °C, aproximadamente.

Os dois picos seguintes, nas faixas entre 350 e 500 °C e entre 725 e 875 °C, indicam que as amostras também possuem, respectivamente, frações de celulose e resíduos da solução de KOH, com sua possível conversão em óxido. A degradação da celulose ocorre tipicamente na faixa de temperatura entre 315 e 400 °C [41]. No entanto, a celulose contida nas amostras teve sua temperatura final de degradação deslocada em quase 100 °C. Tal ocorrência pode ser resultante da presença

predominante de hemicelulose nas amostras, retardando a transferência de calor para as porções celulósicas mais internas das amostras, levando à degradação tardia deste polímero. Ainda, em todas as amostras extraídas com concentração 20% (m/v) as temperaturas iniciais de degradação da celulose foram inferiores às demais amostras, sob as mesmas condições de temperatura e tempo. Isso pode indicar que a solução com concentração 20% (m/v) deixa uma maior quantidade de resíduos de KOH nas amostras, já que a presença de minerais reduz a temperatura inicial de degradação da celulose [42]. Para os resíduos de KOH, os menores picos obtidos são referentes às amostras extraídas com concentração 10% (m/v), enquanto as amostras extraídas com concentração 20% (m/v) apresentaram picos maiores.

A estabilidade térmica apresentada foi semelhante entre todas as amostras, apresentando média de 228 °C. A amostra 1 (10% amb 3h) se desviou um pouco das demais, apresentando estabilidade apenas até 217 °C, o que não estabelece uma diferença relevante, podendo até mesmo ser proveniente de um erro aleatório.

Quanto aos resíduos de cada ensaio, as amostras extraídas com concentração 10% (m/v) apresentaram maiores quantidades em comparação com as amostras de mesma temperatura e tempo, mas extraídas com concentração 20% (m/v).

A fim de obter maiores informações sobre os efeitos do procedimento de extração, também foram ensaiadas fibras de curauá *in natura* e as fibras residuais resultantes dos ensaios com os métodos mais extremos da extração: o ensaio 1 (10%_amb_3h) e o ensaio 8 (20%_50°C_5h), conforme a Figura 10.

Na curva de DTG da fibra *in natura* observou-se a ocorrência de uma ondulação ou “ombro” a partir de 250 °C seguido de um grande pico na temperatura de 350 °C e de outro “ombro” até 500 °C, aproximadamente. Tais ocorrências são respectivamente referentes à degradação da hemicelulose, celulose e lignina [43].

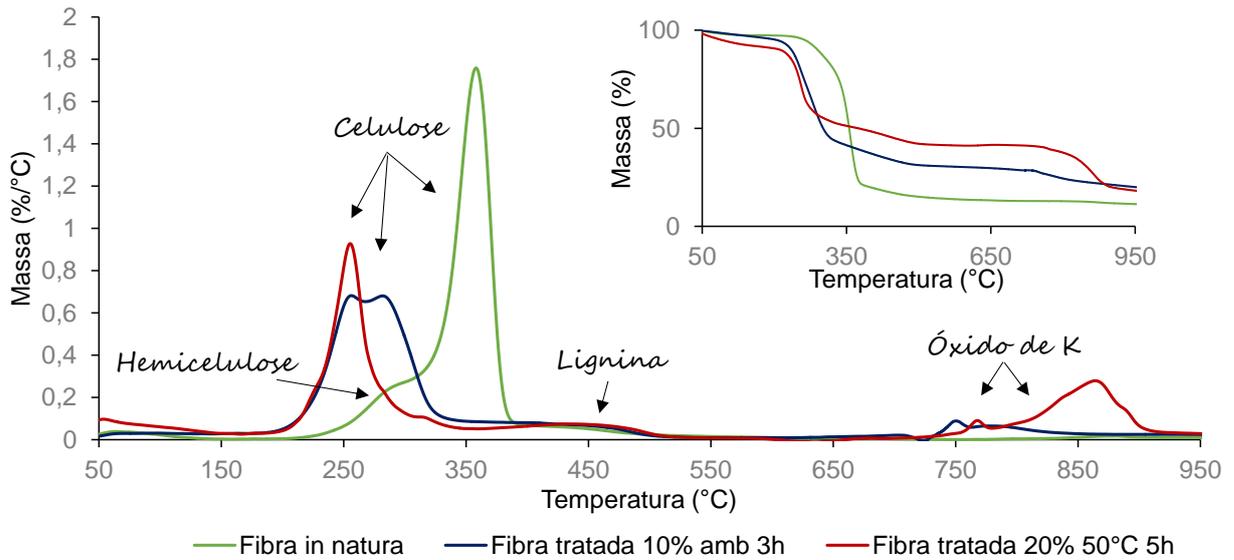


Figura 10 – Curvas de TGA e DTG das fibras de curauá *in natura* e resultantes dos tratamentos de extração da hemicelulose.

Em ambas as fibras tratadas, ou seja, as fibras que passaram pelo processo de extração de sua hemicelulose, a celulose se degradou em temperaturas muito inferiores à sua natural faixa de degradação (315 e 400 °C), indicando que a presença de hemicelulose nas fibras de curauá aumenta sua estabilidade térmica. Ainda, a degradação ocorrida entre 200 e 330 °C das fibras tratadas pelos ensaios 1 e 8 apresentaram, respectivamente, perda de massa de 52% e 38%. Isso demonstra que na fibra tratada com concentração 20% (m/v) restou uma quantidade de celulose inferior à fibra tratada com concentração 10% (m/v), indicando que nos ensaios realizados com concentração 20% (m/v), porções celulósicas também foram extraídas das fibras junto às amostras de hemicelulose.

Ainda, observa-se nas 3 amostras de fibras, que a ondulação referente à degradação de lignina possui curva semelhante entre as amostras, permitindo inferir que as amostras de hemicelulose extraídas destas fibras não apresentam presença de lignina ou, se apresentam, a porcentagem não é significativa.

As fibras *in natura* apresentaram apenas 11% de resíduos, enquanto as fibras tratadas 10%_amb_3h e 20%_50°C_5h os resíduos foram de 17 e 19%, respectivamente. Ainda, na faixa de temperatura entre 727 e 850 °C ocorreu uma pequena perda de massa (6,1%) na amostra de fibra 10%_amb_3h e, entre 700 e 920 °C, uma grande perda de massa (22,2%) na fibra 20%_50°C_5h, enquanto a fibra *in natura* não apresentou nenhuma degradação nessa faixa de temperatura.

Isso indica que a degradação ocorrida nas fibras tratadas tem relação com a quantidade de KOH utilizada em cada método, quanto maior foi a concentração de KOH utilizada, mais resíduo o reagente deixou sobre as fibras.

2.3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A fim de identificar os principais eventos térmicos, foram realizados ensaios de DSC em todas as amostras de hemicelulose. Nas curvas, apresentadas na Figura 11, é possível observar a ocorrência de quatro eventos térmicos em cada amostra. O primeiro evento foi endotérmico e de baixa energia, ocorrendo em 190 °C, em média, pouco antes da faixa de degradação da hemicelulose. A esse pico atribui-se a transição vítrea² da hemicelulose, que ocorre na faixa de 150 °C a 220 °C [28]. Imediatamente em seguida, ocorre uma ondulação entre 200 e 250 °C, faixa típica da transição vítrea da celulose [28].

O terceiro evento é representado por um pico exotérmico mais largo e intenso, na faixa de temperatura entre 250 e 330 °C, aproximadamente, indicando a degradação da hemicelulose [44]. Na sequência, observa-se a ocorrência de ondulações endotérmicas largas e pouco definidas, sem caracterizar picos. Tal evento é atribuído à degradação da porção celulósica presente nas amostras [44]. Observa-se que, para esse evento, a amostra 20%_50°C_5h foi a única que apresentou um pico definido, determinando a necessidade de maior energia no processo de degradação e, assim, confirmando a presença de uma maior quantidade de celulose nessa amostra.

² Transição vítrea é um evento termodinâmico de segunda ordem que permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade [45].

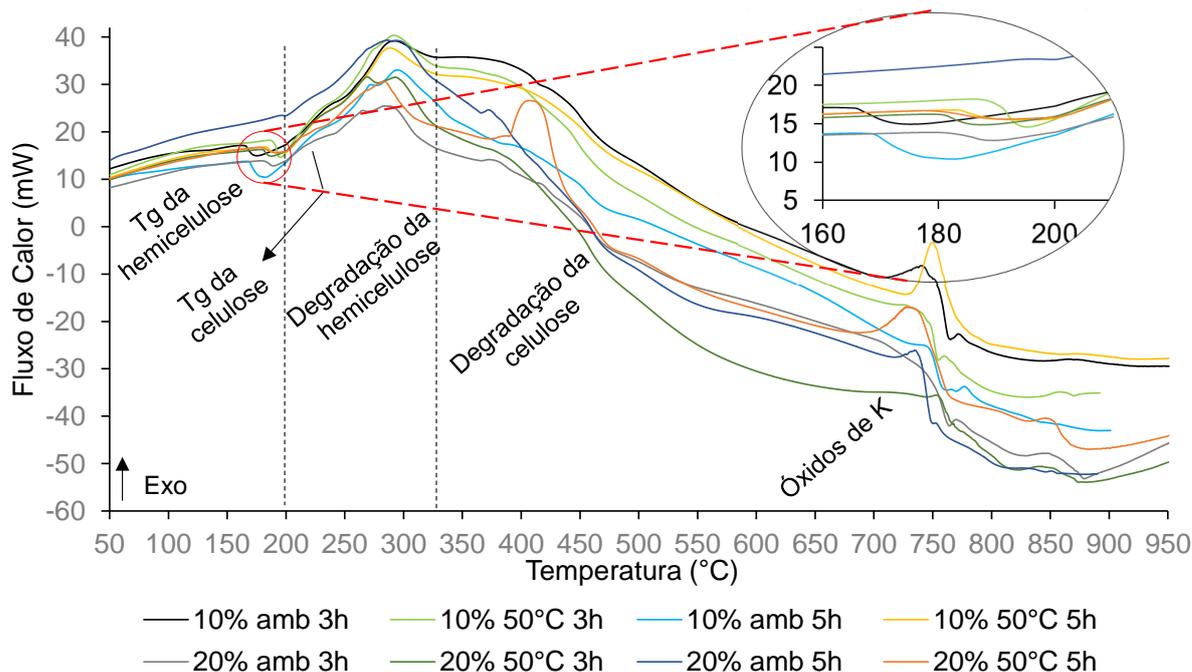


Figura 11 – Curvas de DSC de cada amostra de hemicelulose.

Entre 700 e 800 °C, aproximadamente, ocorre outro evento exotérmico, dessa vez devido a alguma reação referente aos óxidos de potássio residuais da solução de extração presentes nas amostras de hemicelulose. Em temperaturas mais altas são observadas algumas ondulações de baixa energia nas curvas de cada amostra, que podem ser devidas a reações químicas de resíduos carbonosos, extrativos, etc., presentes nas amostras.

2.3.4. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos gases liberados durante a termogravimetria

Os espectros com maior intensidade de absorbância obtidos para cada amostra dentro da faixa de degradação da hemicelulose estão representados na Figura 12.

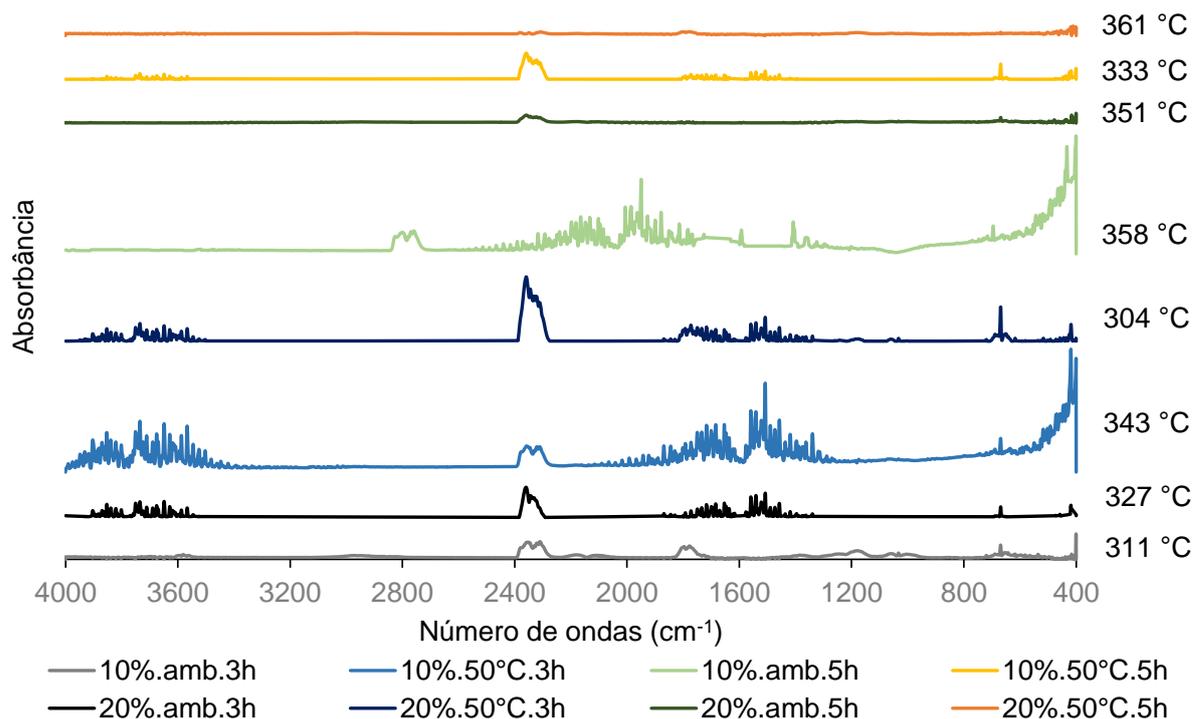


Figura 12 – Espectros com maior intensidade de absorvância dentro da faixa de degradação da hemicelulose obtidos nas temperaturas indicadas para as 8 amostras extraídas pelos diferentes métodos.

Observa-se que todas as amostras apresentaram perfis semelhantes, variando a intensidade de absorvância dos picos. Por meio de uma ampliação do espectro de uma das amostras, a Figura 13 permite uma melhor visualização do perfil dos espectros, indicando os principais componentes liberados durante a degradação das amostras.

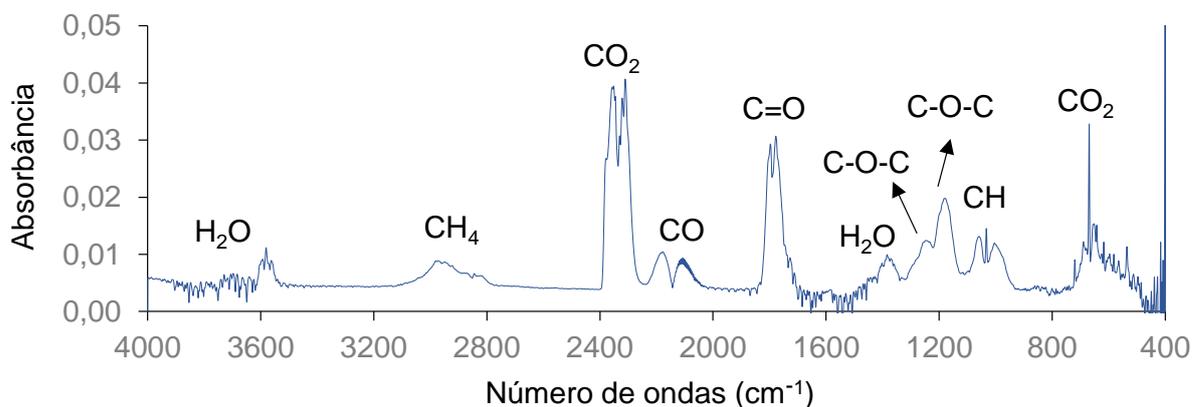


Figura 13 – Espectro com maior intensidade de absorvância dentro da faixa de degradação da hemicelulose obtido à temperatura de 311 °C para a amostra do ensaio 1 (10%_amb_3h).

Como pode ser observado na Tabela 7, as extrações realizadas com concentração 10% (m/v) apresentaram intensidade de absorvância superior às amostras sob as mesmas condições de tempo e temperatura, mas com

concentração 20% (m/v), nas bandas em 2915 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} que correspondem, respectivamente, à liberação de CH_4 e $\text{C}=\text{O}$ do grupo éter da hemicelulose e à ligação $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ do mesmo polímero [46]. Isso indica que a concentração de hemicelulose foi maior nas amostras extraídas com a solução de KOH em seu nível inferior (10% m/v). Na banda 1243 cm^{-1} ocorreu outro pico, também referente à uma ligação $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, mas da cadeia de celulose [47]. A baixa intensidade deste pico confirma pouca concentração de celulose nas amostras.

Tabela 7 – Absorbâncias de componentes identificados no espectro de maior intensidade obtido para cada amostra de hemicelulose em sua faixa de degradação.

Amostra	H_2O 3620-3500 cm^{-1}	CH_4 3150-2740 cm^{-1}	CO_2 2400-2240 cm^{-1}	CO 2230-2000 cm^{-1}	$\text{C}=\text{O}$ 1850-1680 cm^{-1}	H_2O 1500-1340 cm^{-1}	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 1250 cm^{-1}	CO_2 650 cm^{-1}
1 10%_amb_3h	0,01	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,01	0,03
2 20%_amb_3h	0,03	< 0,01	0,07	< 0,01	0,03	0,01	0,00	0,03
3 10%_50°C_3h	0,10	0,01	0,06	0,02	0,11	0,08	0,26	0,08
4 20%_50°C_3h	0,03	< 0,01	0,15	0,01	0,03	0,01	< 0,01	0,08
5 10%_amb_5h	0,09	0,01	0,05	0,02	0,08	0,07	0,01	0,06
6 20%_amb_5h	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01
7 10%_50°C_5h	0,02	0,01	0,07	0,01	0,20	0,10	< 0,01	0,04
8 20%_50°C_5h	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Os picos relativos à liberação de CO_2 (2350 e 650 cm^{-1}) e H_2O (3900-3500 cm^{-1}) geralmente podem ser decorrentes da degradação dos 3 principais componentes das fibras: celulose, hemicelulose e lignina [48].

Pequenos picos que ocorrem a 1520 cm^{-1} (esqueleto de fenilpropano), 1460 cm^{-1} (deformação $\text{C}-\text{H}$ combinada com vibração do anel aromático) e 1330 cm^{-1} (anel de siringilo respirando com alongamento de $\text{C}-\text{O}$) geralmente são atribuídos à presença de lignina [41]. No entanto, tais picos não ocorreram nas amostras, confirmando o resultado anteriormente indicado pelas análises térmicas de que não há presença de lignina.

2.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de hemicelulose apresentaram morfologias semelhantes entre si e típicas de materiais poliméricos, o que pode ser observado na Figura 14.

Algumas imagens indicam a presença de fibrilas de celulose e algumas impurezas, mas tais partículas foram observadas em todas as amostras. Para conhecer a natureza das partículas, a imagem 5 da Figura 14 foi analisada por MEV com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e os resultados da análise estão indicados na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise qualitativa da composição da região da película analisada por EDS.

Carbono (C) (%)	Oxigênio (O) (%)	Potássio (K) (%)	Silício (Si) (%)	Ouro (Au) (%)
3,91	58,67	24,95	0,00	12,48

Além do ouro, presente nas amostras devido à metalização, também foi identificada a presença de carbono e oxigênio, componentes básicos dos materiais lignocelulósicos como celulose e hemicelulose.

Como não foi encontrado silício, as partículas depositadas na superfície das amostras podem ser referentes à resíduos de potássio, provenientes da solução de extração e presentes em cerca de 25% da região analisada ou, ainda, podem ser cristais de celulose ou partículas de hemicelulose cristalizada. Ainda, todas as amostras indicaram variações em suas superfícies, apresentando regiões lisas, com ondulações e outras com pequenas trincas e/ou rachaduras.

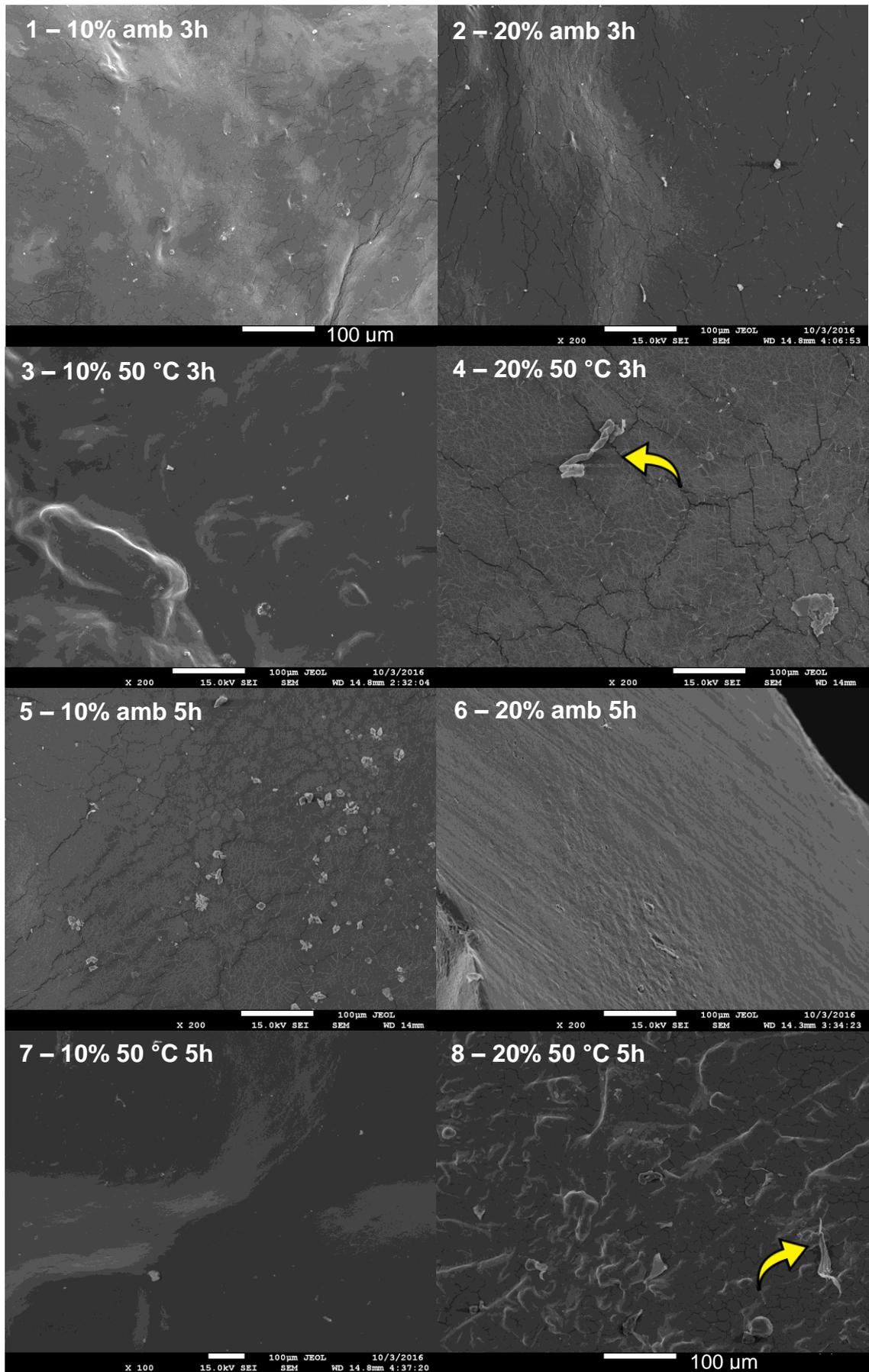


Figura 14 – Micrografias com aproximação de 200x da superfície característica das 8 amostras de hemicelulose.

Algumas fibras de curauá obtidas após o tratamento também foram analisadas por MEV, a fim de identificar alterações em sua morfologia, em relação a fibras de curauá *in natura*, conforme a Figura 15.

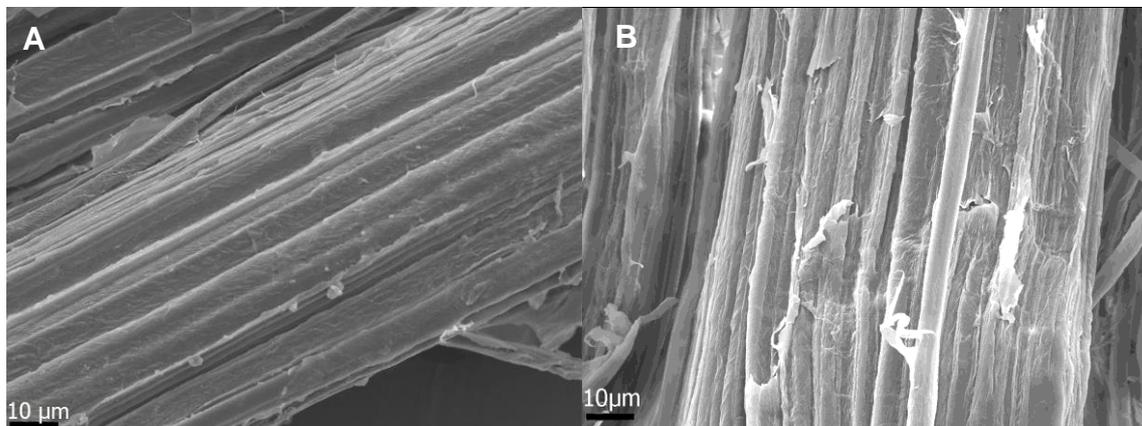


Figura 15 – Micrografias de fibras de curauá *in natura* (A) e fibras de curauá residuais da extração de hemicelulose 10%_amb_3h (B).

Observa-se que o tratamento de extração de hemicelulose aumentou a rugosidade das fibras em relação a fibra *in natura*. O tratamento resultou na escamação da parede mais externa da fibra de curauá, onde se encontram ácidos graxos, resinas e ceras, o que também contribui para uma menor estabilidade térmica. As consequências da remoção desta camada impermeabilizante são observadas nas análises térmicas das fibras (Figura 10), onde a perda inicial de massa das fibras tratadas foi significativamente maior que a fibra *in natura*, devido à absorção de umidade significativamente maior para as fibras tratadas.

2.4. CONCLUSÃO

O procedimento de extração alcalina adotado possibilitou a extração das porções hemicelulósicas presentes nas fibras de curauá. A partir dos resultados obtidos pela estatística, os fatores temperatura e tempo não possuem interferência significativa sobre as propriedades das amostras de hemicelulose. Já o fator concentração apresentou influência negativa quando em seu nível superior (20% m/v), deixando maiores quantidades de resíduos de KOH e partículas de celulose nas amostras de hemicelulose, o que foi indicado pelas análises térmicas e pelos espectros de infravermelho. Ainda, todas as análises confirmaram a ausência de lignina em tais amostras, enquanto a técnica de MEV/EDS não indicou diferenças significativas entre as mesmas.

Dessa forma, admite-se que a metodologia mais adequada para este procedimento de extração consiste em adotar os níveis inferiores para os três fatores investigados: concentração 10% (m/v), temperatura ambiente e tempo de 3h. Tal definição se mostra positiva, pois elege a metodologia que melhor otimiza economia de reagente, energia gasta durante o processo de extração e tempo.

CAPÍTULO 3

OBTENÇÃO DAS PELÍCULAS DE HEMICELULOSE

3.1. INTRODUÇÃO

Apesar da formação de filmes de hemicelulose ter sido relatada pela primeira vez em 1949 [13], suas propriedades ainda são pouco conhecidas, o que motivou esta pesquisa quanto à obtenção e caracterização de películas poliméricas de hemicelulose.

Após a definição do melhor método de extração, descrito no Capítulo 2, tal método foi aplicado na extração precedente à produção da película. Com a hemicelulose obtida, foi produzida uma película polimérica destinada a ser submetida a vários ensaios, a fim de conhecer algumas de suas propriedades.

Assim, este Capítulo tem como objetivo descrever a produção da película e caracterizá-la por meio de análises térmicas (TGA/DTG e DSC), de MEV, microscopia confocal de varredura a laser (MCVL), ensaios de tração e análise dinâmico-mecânica (DMA). As técnicas de caracterização por MCLV e DMA foram realizadas apenas neste Capítulo, para a película, as demais técnicas já foram anteriormente utilizadas e, portanto, descritas no Capítulo 2.

A análise dinâmico-mecânica fornece parâmetros como o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$. O módulo de armazenamento ou módulo de elasticidade se relaciona com a rigidez da amostra e fornece dados quanto a capacidade de um material armazenar energia em resposta a uma força aplicada em determinadas temperaturas, enquanto o módulo de perda determina a energia dissipada [7]. $\tan \delta$, também chamado de fator de perda ou “damping”, é a relação entre os módulos E'' e E' e expressa a capacidade de um material em trocar energia mecânica [49]. Sabe-se que materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico viscoelástico, ou seja, possuem propriedades intermediárias ao comportamento elástico e ao viscoso. Sendo assim, a análise dinâmico-mecânica se mostra ainda mais interessante para a análise da película, pois permite a visualização das contribuições elástica e viscosa de forma separada [49].

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. Produção da película de hemicelulose

O procedimento de extração de hemicelulose já foi anteriormente descrito, no entanto, a produção da película demandou uma grande quantidade do polímero e, assim, um volume de fibras maior que o utilizado em cada ensaio do planejamento experimental. Dessa forma, foram feitas algumas alterações a fim de otimizar o procedimento, descrito no Quadro 2.

Quadro 2 – Procedimento de extração adotado para a produção das películas.

1	Inserir as fibras em água destilada à proporção de 5% (m/v) por 1h à temperatura ambiente e filtrar;
2	Incubar o material em solução de KOH (10%) à proporção de 10% (m/v) em agitação mecânica à velocidade de 50 rpm e em agitação orbital a 150 rpm, simultaneamente, durante 3h à temperatura ambiente e, em seguida, filtrar;
3	Ajustar o pH do licor para 4,8 utilizando ácido acético;
4	Centrifugar o licor durante 5 min à velocidade de 4000 rpm e temperatura ambiente;
5	Adicionar ao licor a solução de precipitação 1:10 de ácido acético e etanol à proporção de 25% (m/v) e, após 24h, filtrar;
6	Secar a hemicelulose em condições ambientais
7	Lavar a porção celulósica com 200 mL de água destilada por 3 vezes e secá-la em estufa a 60 °C por 24h.

Foram utilizados 230 g de fibras de curauá no procedimento e a hemicelulose obtida foi seca em condições ambientais durante 8 dias.

As películas foram produzidas via *water casting* (moldagem por água), utilizando a hemicelulose solubilizada em água destilada à concentração de 33% (m/v), concentração determinada após diversos testes. Após 2 h de agitação magnética a 35 °C, a solução foi centrifugada a 4000 rpm durante 10 min e depositada em uma base de vidro, conforme a Figura 16. A película, produzida nas dimensões aproximadas de 31 x 21 cm, foi seca em condições ambientais e, após 9 dias, retirada manualmente da base de vidro.

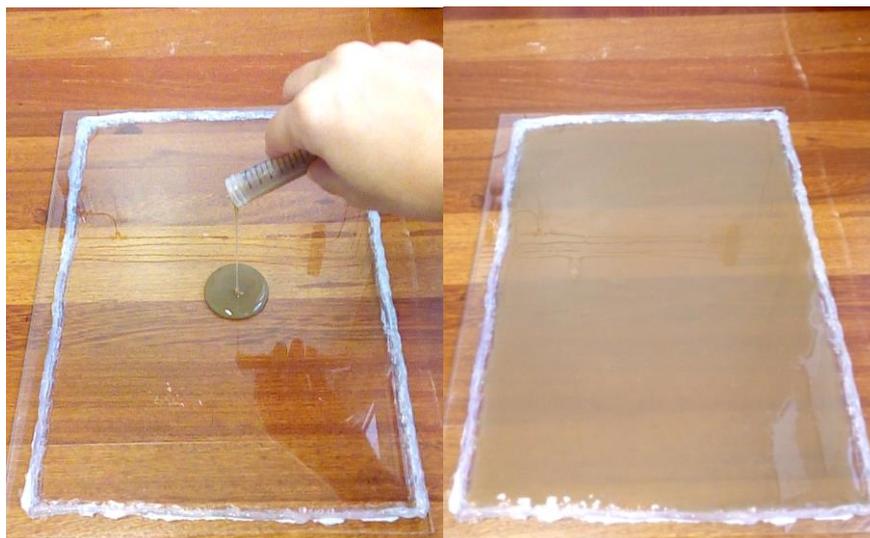


Figura 16 – Película de hemicelulose produzida via *water casting*.

3.2.2. Caracterização térmica

A caracterização térmica da película foi realizada por TGA/DTG e DSC no mesmo equipamento e sob as mesmas condições de análise das amostras de hemicelulose obtidas pelo planejamento fatorial: em cadinho de alumina, à taxa de aquecimento de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente até 950 °C, com fluxo de gás de 50 mL/min. Adicionalmente, foram realizadas análises variando a atmosfera de degradação. Além de N₂ (inerte), utilizou-se o Hélio (He) para submeter a película a outra atmosfera inerte e o ar sintético para uma atmosfera oxidativa. As massas utilizadas variaram entre 8 e 11 mg.

Ainda, para determinar a cinética de reação da hemicelulose das películas, o comportamento da sua degradação térmica foi investigado por TGA/DTG a partir da temperatura ambiente até 600 °C, também sob fluxo de N₂ a 50 mL/min, utilizando taxas de aquecimento de 10, 15, 20, 40 e 60 °C/min. A energia de ativação da hemicelulose foi determinada por equações de cinética de reação para cada taxa de aquecimento. Para isso, empregou-se a equação de Arrhenius (Equação 2), utilizada para determinar a cinética de reação em aplicações relacionadas à decomposição térmica de polímeros [50].

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (\text{Equação 2})$$

3.2.3. Caracterização morfológica

As amostras da película de hemicelulose foram analisadas em um microscópio confocal a laser Olympus, modelo LEXT OLS4100. Também foram realizadas análises de MEV, no mesmo equipamento utilizado para as amostras de hemicelulose, com tensão de aceleração de 15 kV e aumentos de 50x, 100x, 200x e 1000x. Durante as análises de MEV, também foi realizada a espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).

3.2.4. Caracterização mecânica

Para os ensaios mecânicos de resistência à tração, os corpos de prova foram cortados com lâmina nas dimensões de 30 x 1,7 cm, conforme a Figura 17, em conformidade com a norma ASTM D882 – 02 para ensaios de tração em películas poliméricas. A espessura obtida para os corpos de prova foi de 0,30 mm, aproximadamente. Os ensaios foram realizados em ambiente climatizado a 24 °C e 62% de umidade relativa, empregando-se uma máquina universal de ensaio INSTRON EMIC 23-5D, utilizando uma célula de carga de 50 N e velocidade de 5 mm/min.

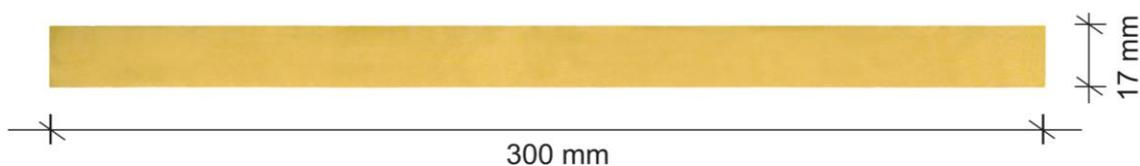


Figura 17 – Corpo de prova de película de hemicelulose para ensaios de tração.

Para os ensaios de DMA, foram utilizados corpos de prova com dimensões de 30 x 6 mm, como ilustra a Figura 18. As condições de ensaio utilizaram temperatura a partir de 35 °C até 130 °C, em atmosfera ambiente, à velocidade de 5mm/min, oscilação de 15 µm e frequência de 1 Hz, para o modo de tensão, conforme a Figura 19.

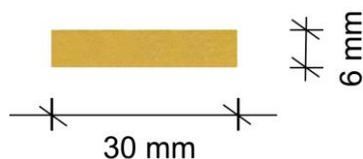


Figura 18 – Corpo de prova de película de hemicelulose para ensaios de DMA.

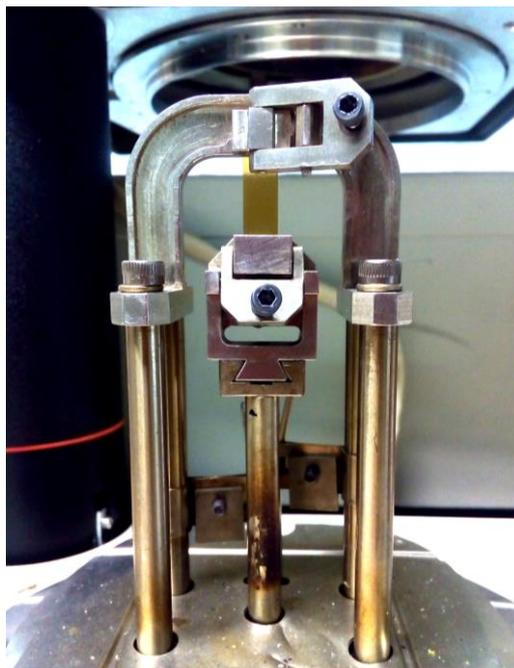


Figura 19 – Ensaio de DMA para o modo de tensão.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme a Figura 20, as curvas de TGA/DTG das películas apresentaram 4 estágios de degradação, assim como as amostras de hemicelulose.

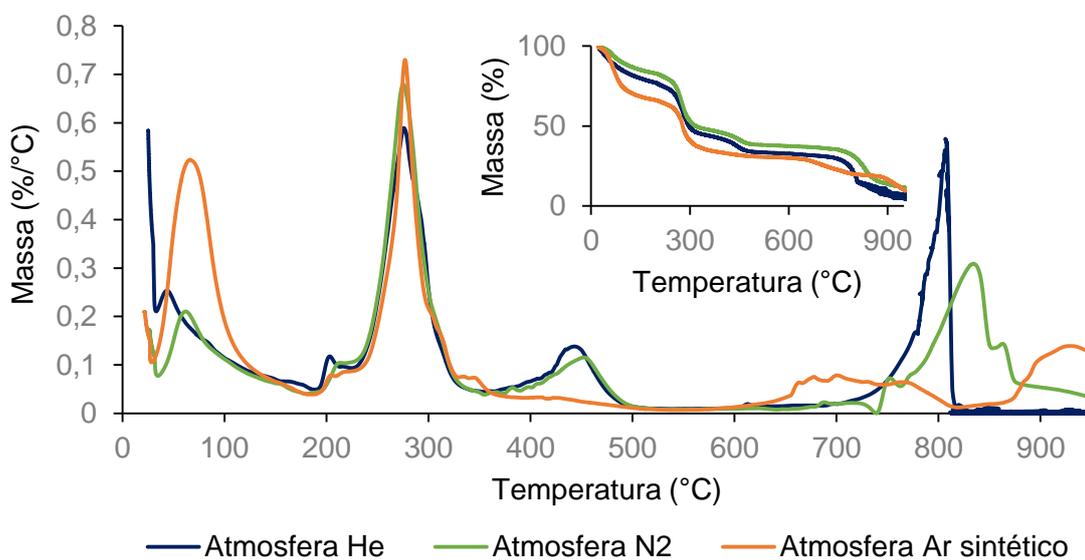


Figura 20 – Curvas TGA/DTG para a película de hemicelulose sob diferentes atmosferas.

Todas as amostras continham muita umidade, cerca de 24%, o que já era esperado devido ao método de moldagem realizado ser a base de água. O perfil das curvas foi semelhante entre as três amostras, mas principalmente entre as duas

atmosferas inertes: He e N₂. A estabilidade térmica apresentada foi praticamente a mesma, em torno de 252 °C. A amostra ensaiada em ar sintético apresentou uma estabilidade 2 °C menor que as atmosferas inertes, diferença pouco significativa, mas que pode ser devida ao caráter oxidativo da atmosfera aplicada.

A transição vítrea da película de hemicelulose ocorreu em torno dos 200 °C, temperatura superior à temperatura de transição vítrea encontrada para as amostras de hemicelulose (190 °C, em média). A degradação da hemicelulose foi responsável pelo maior percentual de perda de massa das amostras – aproximadamente 34% –, o que era previsto e pode ser observado na Tabela 9. No seu estágio de decomposição a película ensaiada sob atmosfera de ar sintético apresentou a maior taxa de degradação (0,73), seguida pelas amostras ensaiadas em N₂ (0,68) e em He (0,59). Tal resultado era esperado, uma vez que a atmosfera oxidativa (ar sintético) auxilia na degradação do material.

Tabela 9 – Temperaturas e propriedades térmicas da película de hemicelulose sob diferentes atmosferas.

Gás da Atmosfera	Estabilidade térmica (°C)	Hemicelulose				Celulose		% Resíduo a 800 °C
		Transição vítrea (°C)	Pico 1 (°C)	Pico 2 (°C)	Perda massa(%)	Pico (°C)	Perda massa(%)	
He	252	203	203	276	33,8	443	10,2	20
N ₂	252	203	213	275	35,8	453	9,5	30
Ar sintético	250	200	221	277	32,3	407	3,5	20

Assim como nas amostras de hemicelulose, as amostras da película também apresentaram porções celulósicas, mas em menor representatividade: em média, 8,9% contra 7,7%, respectivamente.

No estágio de degradação da celulose, as películas ensaiadas em N₂ e He apresentaram curvas praticamente iguais, tanto na largura dos picos, quanto na taxa de degradação. A película ensaiada em atmosfera de ar sintético, no entanto, não apresentou pico definido.

À temperatura de 800 °C as amostras apresentaram o mesmo percentual de resíduos entre si, sendo provavelmente referentes a óxido de K (potássio) e extrativos. Em temperaturas mais elevadas, ocorreram os picos exotérmicos

referentes aos resíduos de potássio presentes nas amostras, como também foi observado nas amostras de hemicelulose e pode ser novamente observado nas curvas de DSC das amostras de película na Figura 21, na faixa de temperatura entre 650 e 800 °C, aproximadamente.

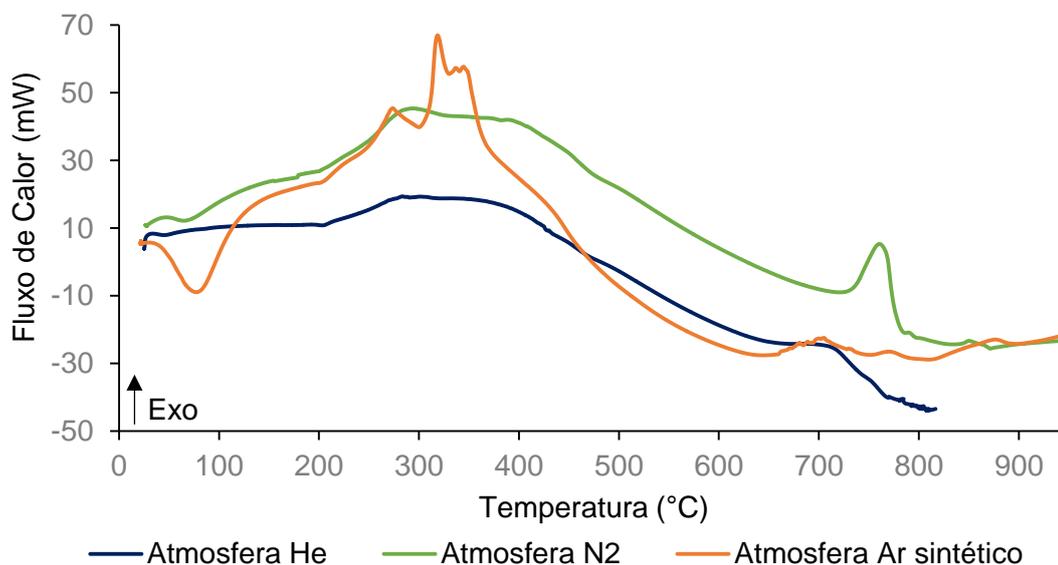


Figura 21 – Curvas DSC para a película de hemicelulose sob diferentes atmosferas.

Após o pico de perda de umidade, observa-se a transição vítrea da hemicelulose, manifestada em um ligeiro desvio da linha base das curvas como um evento endotérmico.

A curva exotérmica correspondente à degradação da hemicelulose se mostrou mais evidente sob a atmosfera de ar sintético. Ambas as amostras ensaiadas sob atmosfera inerte apresentaram um pico largo abrangendo tanto a região de degradação da hemicelulose, quanto da celulose.

Assim como nas análises do planejamento experimental, as fibras residuais do procedimento de extração de hemicelulose também foram analisadas, a fim de comparar suas curvas com as das fibras *in natura* e das fibras residuais dos dois ensaios mais extremos do planejamento experimental. As curvas de TGA/DTG são apresentadas na Figura 22.

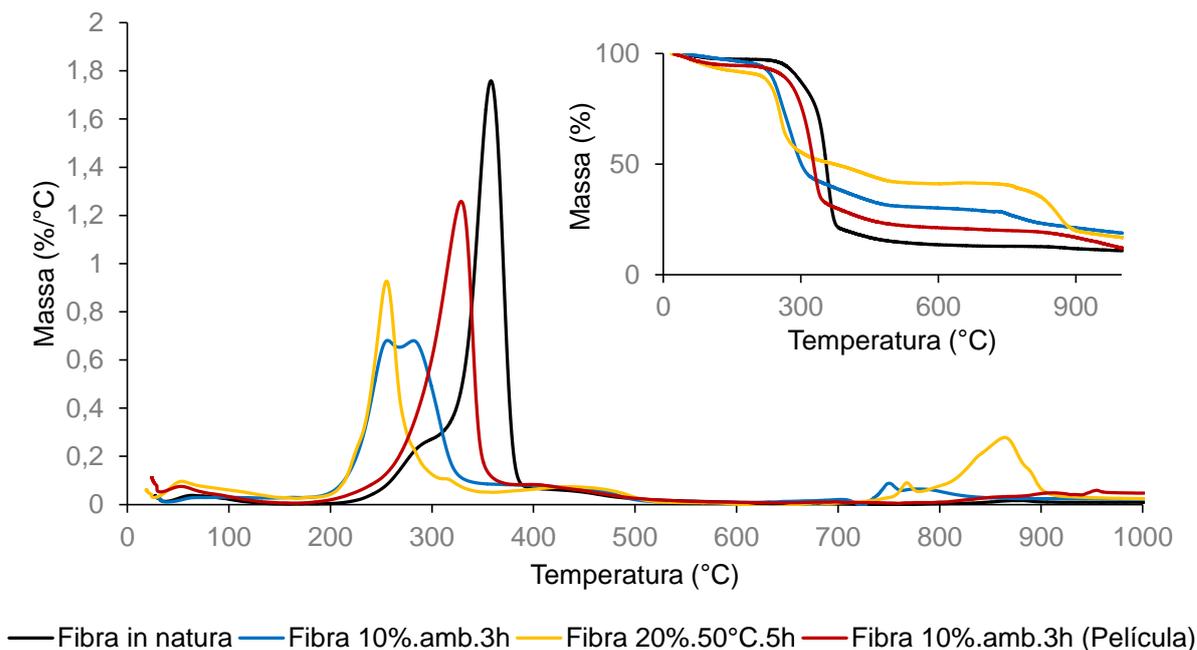


Figura 22 – Curvas TGA e DTG para fibras de curauá.

Dentre as fibras tratadas, a fibra da qual foi extraída a matéria-prima para a película foi a única amostra que apresentou uma ondulação entre 250 e 300 °C, indicando a presença de hemicelulose remanescente nas fibras. Todas as fibras tratadas apresentaram o pico referente à degradação de celulose com menor intensidade do que a fibra *in natura*, confirmando que todas as extrações de hemicelulose envolveram a extração de porções celulósicas. No entanto, o pico de degradação da celulose se apresentou mais próximo da fibra *in natura* que as demais fibras, e, sendo a hemicelulose um fator responsável pela estabilidade da celulose, isso confirma que a extração para produção da película obteve rendimento inferior ao obtido pelo mesmo método no planejamento experimental.

Entretanto, em comparação com as fibras residuais do tratamento anterior, a fibra resultante do processo de produção da película foi a que menos apresentou óxidos de K, o que é observado na baixa intensidade das curvas entre 700 e 900 °C e na baixa quantidade de resíduos: a fibra residual da extração de hemicelulose para a produção da película obteve apenas 12% de material residual, muito próximo dos 11% de resíduos na fibra *in natura* e consideravelmente inferior aos 17 e 19% das fibras 10%_amb_3h e 20%_50°C_5h, respectivamente.

Quanto ao terceiro principal componente dos materiais lignocelulósicos, não foi identificada a presença de lignina na película. Assim como foi identificado nas

análises térmicas das fibras do planejamento experimental, a lignina presente nas fibras que deram origem à película corresponde ao percentual de lignina das fibras *in natura*. Ainda, películas de hemicelulose contaminadas com lignina apresentam coloração castanha, conforme a Figura 23 (B), enquanto películas livres de lignina são transparentes [41]. A película obtida era transparente quando recém-produzida, embora após alguns dias apresentasse uma coloração amarelada, característica do envelhecimento da hemicelulose.

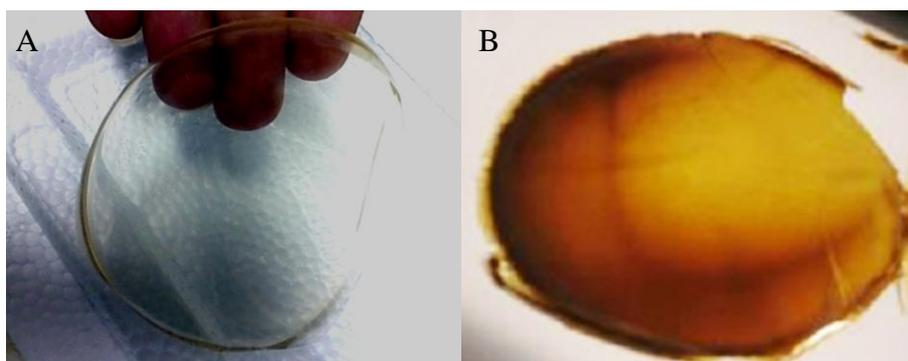


Figura 23 – Comparação entre as colorações da película de hemicelulose de fibras de curauá produzida (A) e uma película de hemicelulose de espiga de milho contaminada com lignina (B) [41].

Na Figura 24, são apresentadas as curvas de TGA/DTG realizada para as películas a fim de obter sua energia de ativação. Observa-se que, com o aumento da taxa de aquecimento, as curvas de degradação apresentaram seus picos mais largos e com menor intensidade, o que era esperado devido ao rápido aquecimento que dificulta a visualização detalhada dos eventos térmicos.

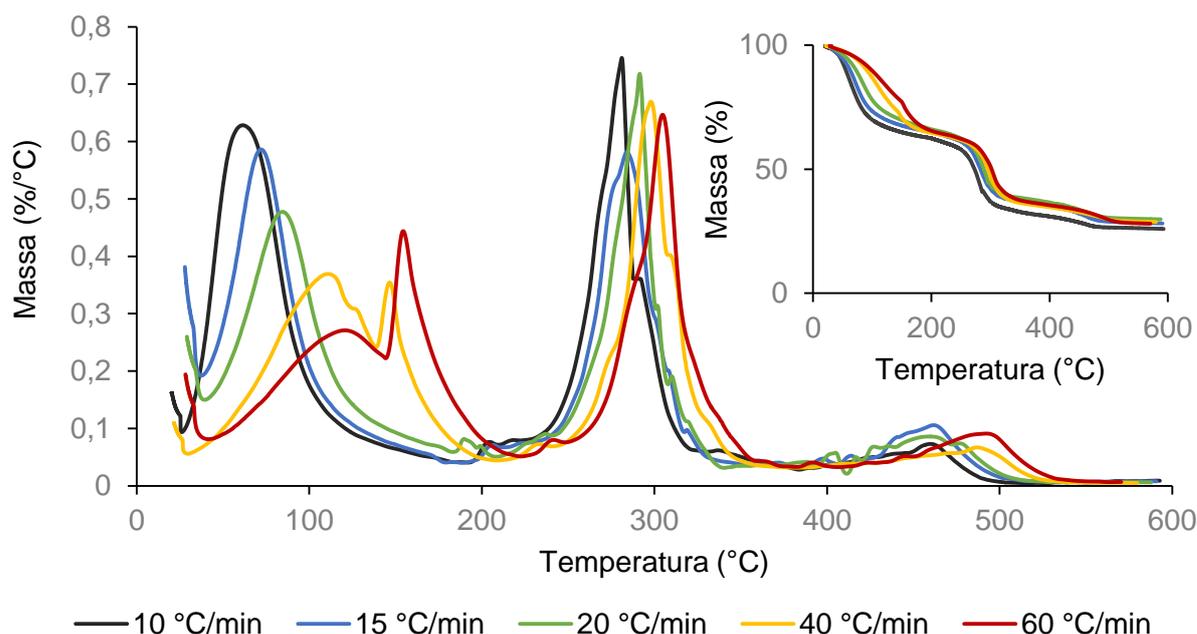


Figura 24 - Curvas TGA/DTG de películas de hemicelulose a diferentes taxas de aquecimento.

A partir das taxas de aquecimento foram obtidas as retas que indicam a energia de ativação da película, como mostra a Figura 25. Os valores de energia de ativação obtidos para cada amostra estão indicados na Tabela 10.

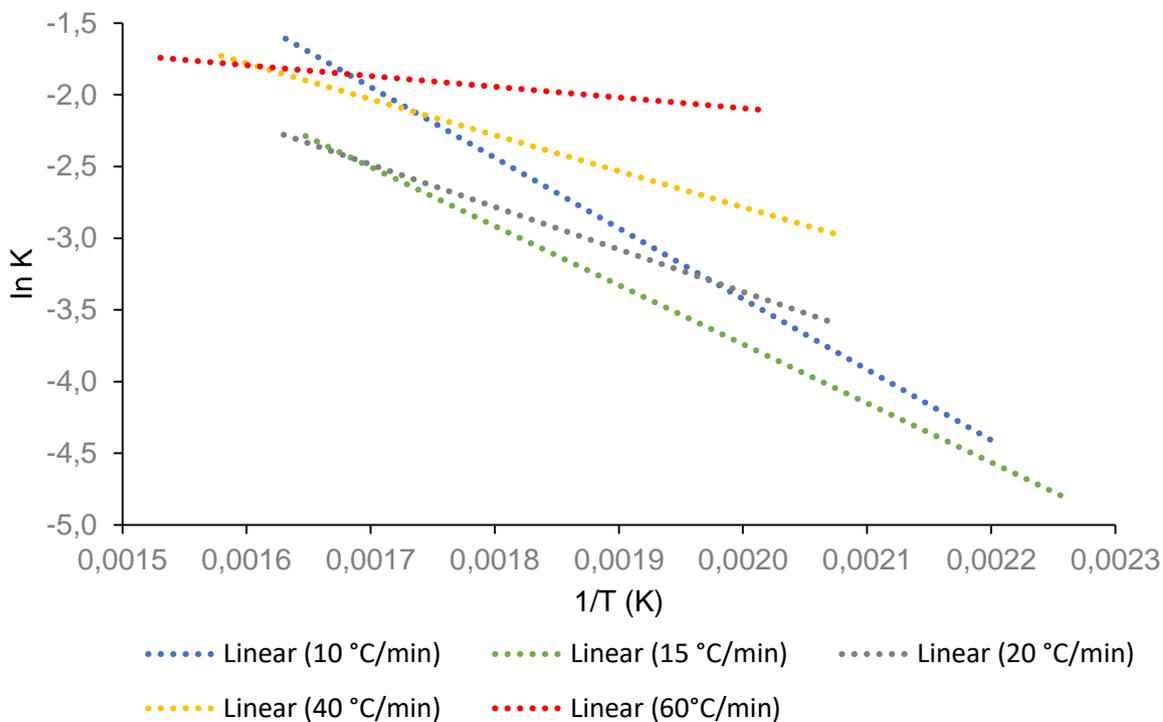


Figura 25 – linhas de tendência da energia de ativação da hemicelulose contida nas películas ensaiadas com diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 10 – Energia de ativação da hemicelulose das películas sob diferentes taxas de aquecimento.

Taxa de aquecimento (°C/min)	10	15	20	40	60
Energia de ativação (J.mol ⁻¹)	40,94	34,21	24,63	20,89	6,25

A quantidade mínima de energia necessária para ativar as moléculas a uma condição em que podem sofrer transformação química ou transporte físico foi menor à taxa de 60 °C/min que às demais taxas de aquecimento. Ainda, observou-se que quanto maior a taxa de aquecimento, menor a energia de ativação da hemicelulose contida nas películas.

As imagens obtidas por microscopia confocal, como a Figura 26, apresentaram uma superfície homogênea com vários pontos reluzentes, possivelmente referentes ao óxido de K resultante do processo de extração.



Figura 26 – Microscopia confocal de uma amostra da película com aproximação de 50x.

Também foi observada uma estrutura saliente correspondente à uma fibrila de celulose, como ilustra a Figura 27.

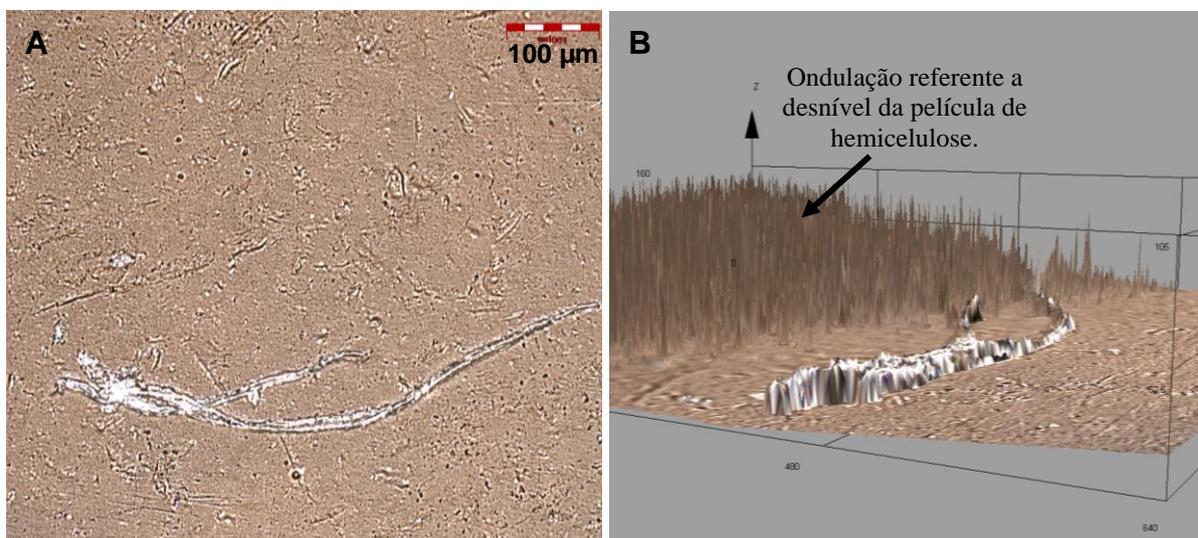


Figura 27 – Imagens de microscopia confocal da película de hemicelulose indicando a presença de fibrilas de celulose em 2D (A) e 3D (B).

Por meio da varredura realizada nas amostras por MEV, foram encontrados alguns cristais, como mostra a Figura 28, que podem ser correspondentes à celulose cristalina, à alguma porção de hemicelulose cristalizada ou, ainda, a resíduos de K, confirmando o cenário visualizado na microscopia confocal.

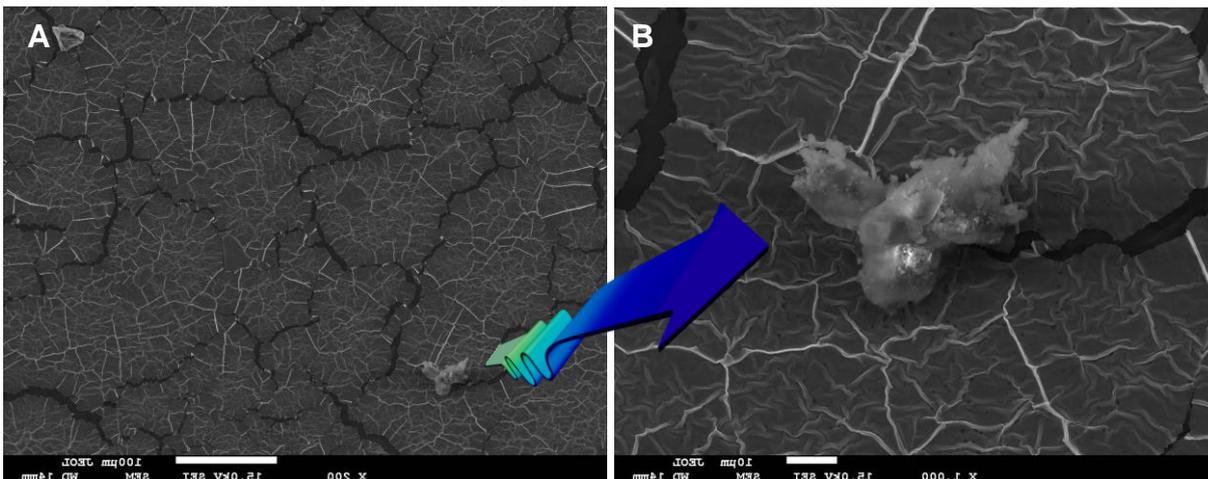


Figura 28 – Microscopia da película com aproximação de 200x (A) e 1000x (B).

Além disso, foi observada a presença de partículas alheias à hemicelulose depositadas em várias regiões da superfície da amostra, conforme a Figura 29. A fim de verificar a natureza das partículas, foi realizado EDS de pontos em algumas regiões de uma das partículas encontradas. Foram selecionados para a possível detecção os elementos potássio (K), proveniente da solução de extração; silício (Si), principal componente da poeira; e ouro (Au), decorrente da metalização da amostra.

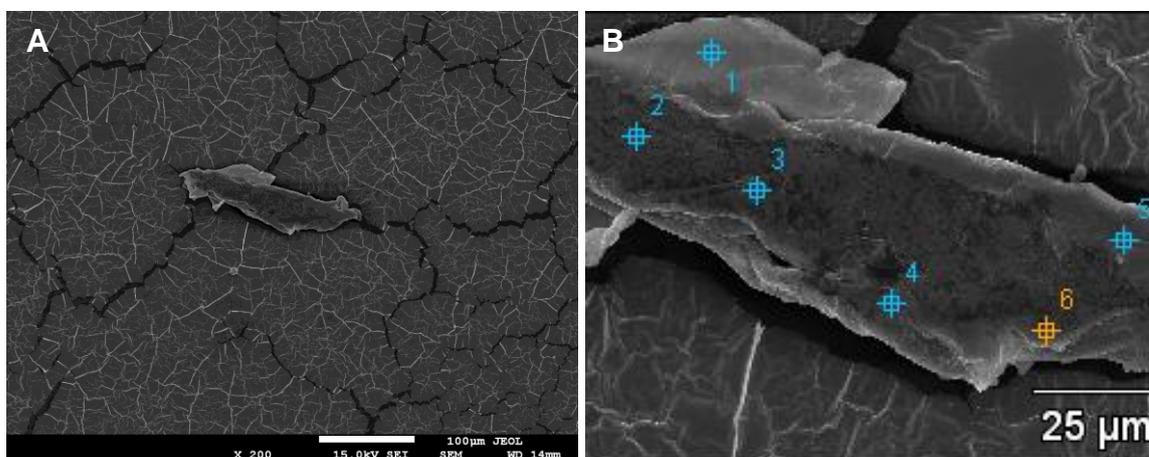


Figura 29 – Microscopia da película com aproximação de 200x (A) e pontos da partícula analisados por EDS (B).

A Figura 30 representa o padrão apresentado pelos seis pontos. Os picos obtidos apresentaram os 3 elementos investigados. O maior pico refere-se ao ouro, o que já era previsto; o silício também foi identificado, mas com uma presença modesta, enquanto o potássio recebeu destaque, sendo indicado por 3 picos e informando que a partícula sobreposta ao filme é proveniente de resíduos da solução de KOH utilizada na extração do polímero, assim como, possivelmente, os pontos brilhantes presentes nas micrografias de MCVL.

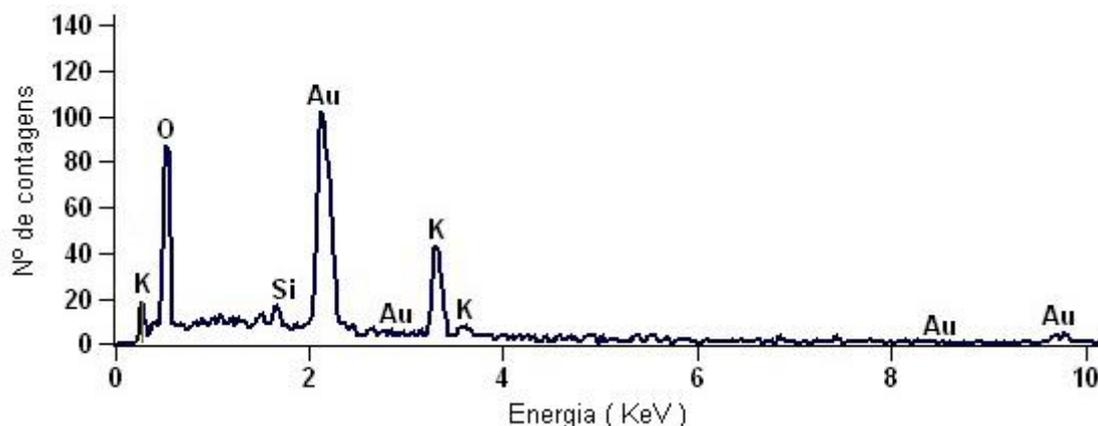


Figura 30 – Gráfico apresentado pelo ponto 1 da partícula analisada por EDS.

Ainda, para caracterizar a composição predominante da superfície da película, algumas regiões foram submetidas ao EDS, apresentando os picos expostos na Figura 31 e a composição contida na Tabela 11.

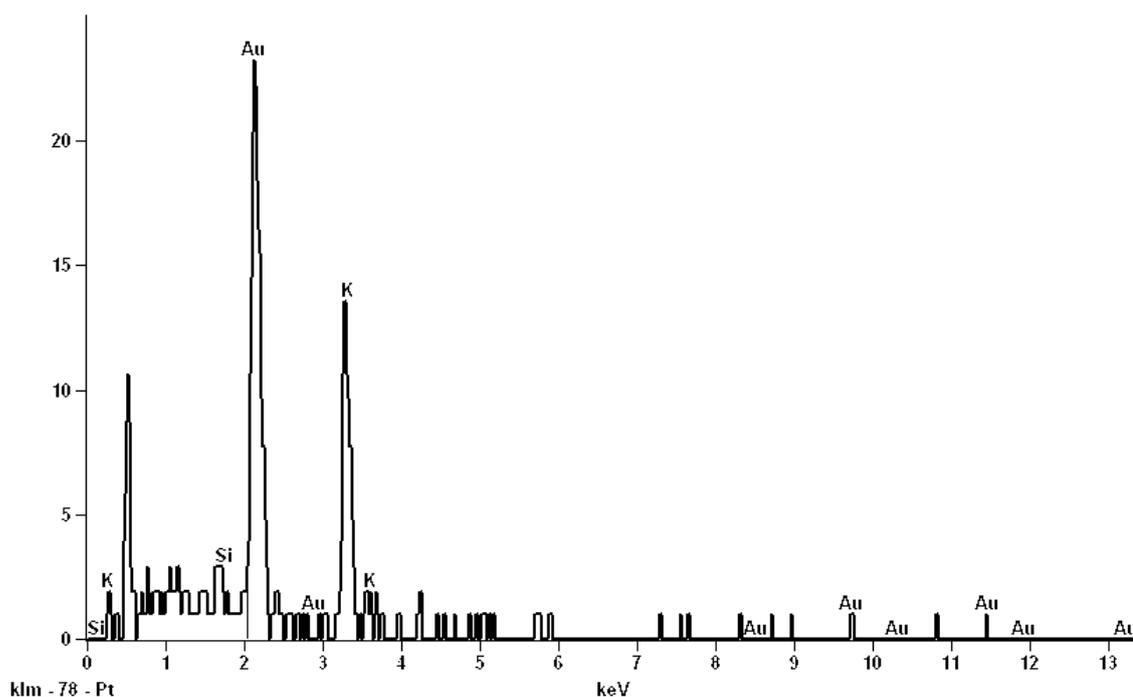


Figura 31 – Gráfico de EDS característico da película de hemicelulose.

Tabela 11 – Análise qualitativa da composição da região da película analisada por EDS.

Potássio (K) (%)	Silício (S) (%)	Ouro (Au) (%)
30,57	0,98	68,45

Também como era previsto, o pico do elemento ouro apresentou maior intensidade, já que ele é responsável pela metalização da amostra. O potássio novamente se destacou, indicando compor cerca de 30% da superfície da amostra.

Para o silício, os quase 1% indicam que a película de hemicelulose recebeu poeira do ambiente, mas em quantidade irrelevante.

As análises de MEV também revelaram a superfície craquelada da película, impossível de ser observada a olho nu e também observada anteriormente nas amostras de hemicelulose.

Sabe-se que polímeros normalmente apresentam comportamento viscoelástico, e não comportamento elástico [51]. Como a transição vítrea (T_g) da hemicelulose ocorre entre 150 e 220 °C [28], os ensaios de tração da película foram realizados com o material em seu estado vítreo (abaixo da T_g), o que conferiu uma resposta elástica às solicitações mecânicas. A Figura 32 apresenta as curvas tensão *versus* deformação para cinco corpos de prova de películas de hemicelulose.

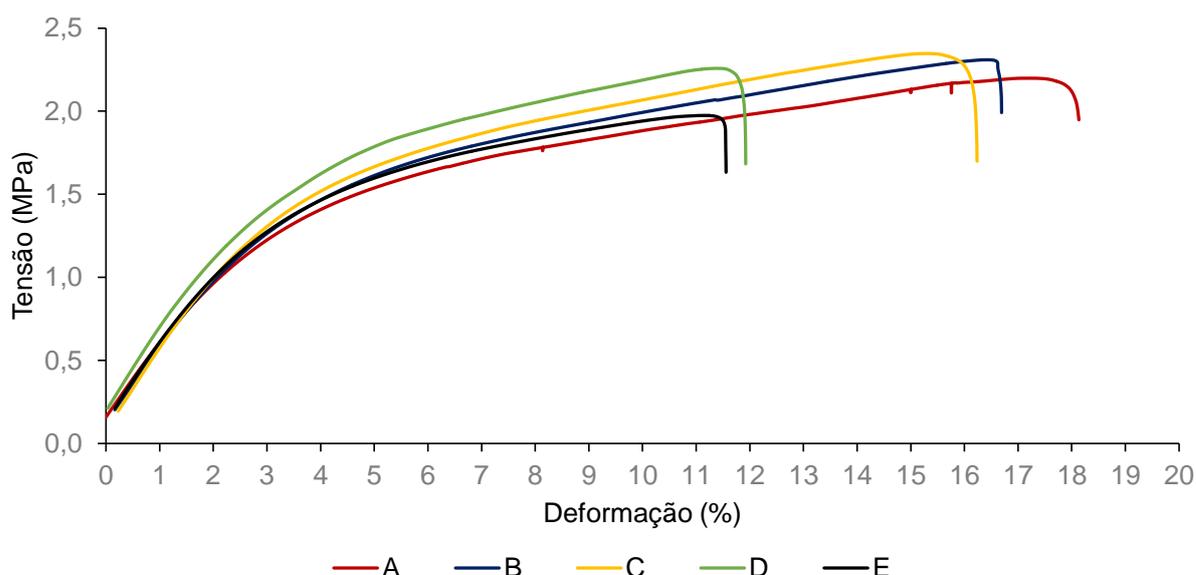


Figura 32 – Comportamento tensão vs deformação em tração para película de hemicelulose.

As películas apresentaram comportamento inicial elástico até a aplicação da tensão de apenas 1 MPa, sofrendo 2% de deformação, em média. Em seguida, o material entrou em um estágio plástico, apresentando limite de resistência de 2,22 MPa. Por não apresentarem patamar de escoamento e alto limite de resistência, as películas demonstraram um comportamento frágil.

As propriedades mecânicas obtidas a partir dos ensaios de tração das películas de hemicelulose estão apresentadas na Tabela 12, juntamente com as

propriedades de outros materiais quando em forma de película, para fins de comparação.

Em relação a outros polímeros, a película de hemicelulose apresentou baixa resistência à tração (σ), sendo mais resistente apenas em comparação à película de polietileno (PE). No entanto, sua elongação (ϵ) obteve o segundo maior valor, atrás apenas da película de PE. Quanto ao módulo de elasticidade, a película de hemicelulose demonstrou ser consideravelmente mais rígida que a película de polipropileno (PP).

Tabela 12 – Propriedades mecânicas de películas poliméricas [7,11,52,53].

Amostra (película)	Resistência à tração (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
Hemicelulose	2,22 ± 0,13	14,9 ± 2,65	4,17 ± 0,36
Polietileno (PE)	1,37 ± 0,03	35 ± 1	S/I
Poliestireno (PS)	27,6 ± 5,10	2,00 ± 0,25	S/I
Polipropileno (PP)	S/I	3,5	2,41

Na Figura 33 são apresentados os resultados da análise dinâmico-mecânica. Observa-se que até a temperatura de 70 °C, aproximadamente, ocorreu um aumento do módulo de armazenamento, o que também foi observado em análises de espumas de aerogel de citrato-quitosano de hemicelulose reticulada [54].

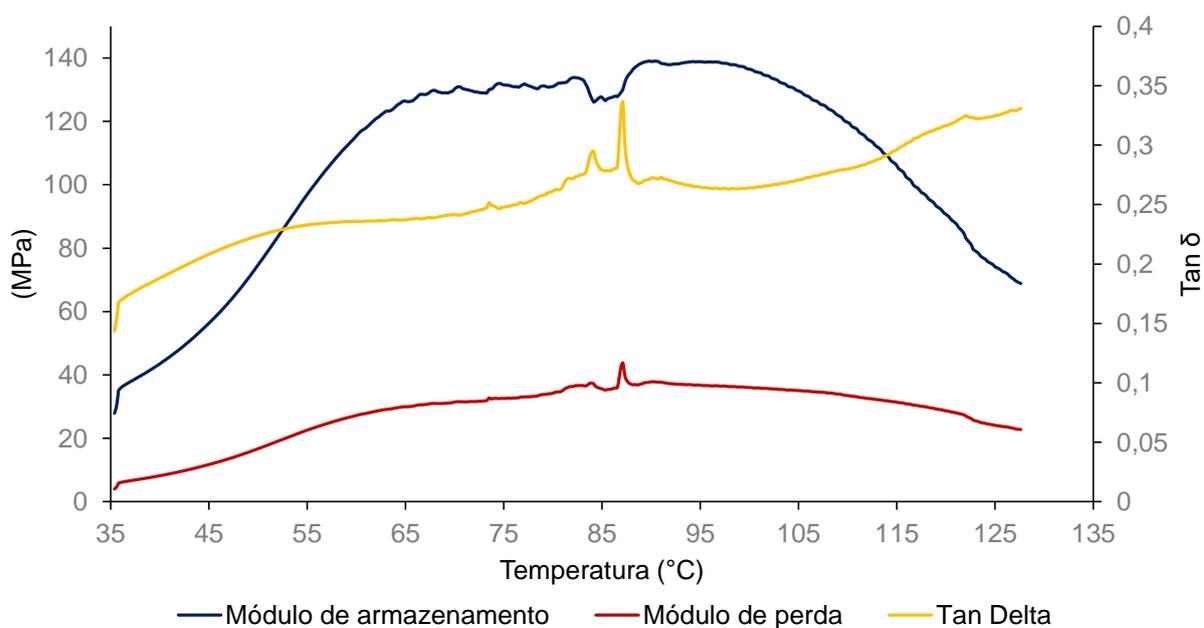


Figura 33 – Curvas do ensaio de DMA para amostra de película de hemicelulose.

Enquanto isso, o módulo de perda apresentou valores baixos, o que é esperado para ensaios de polímeros em baixas temperaturas, quando o material

encontra-se em seu estado vítreo e, portanto, rígido [55]. Na faixa de temperatura de 83 a 90 °C, aproximadamente, o módulo de armazenamento sofreu uma diminuição, enquanto o módulo de perda atingiu seu valor máximo. Isso indica que, nessa faixa de temperatura, a frequência do experimento (1 Hz) foi comparável à frequência dos movimentos internos do material, correspondendo ao seu comportamento viscoelástico [56].

3.4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para a película indicaram que as adaptações realizadas na metodologia de extração tornaram o procedimento mais eficiente que a metodologia utilizada no planejamento experimental. Ainda que, como nas amostras de hemicelulose, as amostras da película também tenham apresentado porções celulósicas e resíduos da solução de KOH em sua composição, isso ocorreu com menor representatividade. As análises indicaram que a película, bem como as fibras residuais do processo de extração não continham lignina, indicando que o componente foi removido das fibras de curauá, mas foi separado da hemicelulose na etapa de centrifugação.

Quanto às suas propriedades, a película demonstrou ser um polímero termoplástico com alta estabilidade térmica e, quanto às propriedades mecânicas, é maleável e se rompe antes de sofrer grandes deformações, caracterizando um material flexível e frágil, respectivamente. Além disso, o material apresentou um alto percentual de alongação e alto módulo de elasticidade em relação a outras películas poliméricas. Ainda, apresentou uma característica atípica de materiais poliméricos: um aumento do módulo de elasticidade em função do aumento da temperatura, característica que pode ser positiva, dependendo da aplicação do material.

Dessa forma, as análises realizadas nas amostras de hemicelulose e de película de hemicelulose forneceram as principais propriedades do material. Tais caracterizações foram de grande importância para o melhor conhecimento do polímero e serão fundamentais em futuros estudos de aplicação para a hemicelulose.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos pelas análises realizadas forneceram informações essenciais para a caracterização inicial da película de hemicelulose obtida a partir de fibras de curauá. No entanto, para um estudo ainda mais aprofundado do polímero, recomenda-se a realização de testes de biodegradabilidade, a fim de prever a durabilidade do material e comprovar seu caráter sustentável. Outros testes interessantes para um maior conhecimento de suas propriedades são o teste de sensibilidade à radiação ultravioleta, medição de permeabilidade ao oxigênio, medição de molhabilidade, determinação do peso molecular e realização de ensaio de DMA em temperaturas superiores à de transição vítrea da hemicelulose (que ocorre entre 150 e 200 °C). A partir de tais análises, juntamente com as propriedades já obtidas, será possível estudar uma nova aplicação para as películas/filmes de hemicelulose.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SILVA, A. M. B. Modificação superficial de fibras de curauá por silanização. 2017, 73. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
2. MUELLER, D. H.; KROBJILOWSKI, A. New Discovery in the Properties of Composites Reinforced with Natural Fibers. **Journal of industrial textiles**, v. 33, p. 112, 2003.
3. SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; PAOLI, M. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate polymers**, v. 77, p. 47-53, 2009.
4. ZHANG, M.; SONG, F.; WANG, X. L.; WANG, Y. Z. Development of soy protein isolate/waterborne polyurethane blend films with improved properties. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 100, p. 16–21, 2012.
5. MONTE, J. R. Sacarificação da polpa celulósica do bagaço de cana-de-açúcar com celulases e xilanases de *Thermoascus aurantiacus*. 2009, 138 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial), Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo.
6. ROLDI-OLIVEIRA, M.; LUZ, S. M. Efeitos de algumas variáveis sobre o rendimento e comportamento térmico de hemicelulose extraída das fibras de curauá. 14º CBPOL. Águas de Lindóia, 2017.
7. ASTM. D882 02: standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. 2010.
8. OKSMAN, K.; SKRIFVARS, M.; SELIN, J. F. Natural Fibres as Reinforcement in Poly(lactic Acid) (PLA) Composites. **Composites science and technology**, v.63, p. 1317-1324, 2003.
9. BRÍGIDA, A. I. S.; CALADO, V. M. A.; GONÇALVES, L. R. B.; COELHO, M. A. Z. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, v.79, p.832–838, 2010.
10. AMARASEKERA, J.; SANTOS, P. A.; GIRIOLLI, J. C.; MORAES, G.; MANO, B.; PAOLI, M. A. The curauá challenge: optimizing natural fibres. **plastics Additives & Compounding**, v.11, p.12-17, 2009.
11. OLIVEIRA, J. M. Obtenção e caracterização de compósitos biodegradáveis de poliácido láctico (pla) reforçados com fibras de curauá. 2016. Dissertação (mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia), Faculdade Gama/FT, Universidade de Brasília - UnB.
12. MORAIS, J. P. S., ROSA, M. F., MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. 2010. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/900898/procedimento-para-analise-lignocelulosica>. Acesso em 04/05/2017.

13. SAHA, B. C. Hemicellulose bioconversion. **Journal of industrial microbiology and biotechnology**, v. 30, p. 279-291, 2003.
14. KUMAR, R.; OBRAI, S.; SHARMA, A. Chemical modifications of natural fiber for composite material. **Pelagia research library: Der Chemica Sinica**, v. 2, n. 4, p. 219-228, 2011.
15. COELHO, T. C. Avaliação das condições de imobilização de células de *Candida guilliermondii* FTI 20037 em bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) visando à produção de xilitol. 90 f. **Dissertação de mestrado** (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2007.
16. CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F.; COSTA, L. M. M.; OLYVEIRA, G. M.; KOTTAISAMY, M.; NAGARAJAN, E. R.; THOMAS, S. Cellulose nanocomposites with nanofibers isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1790–1798, 2011.
17. XU, F. Structure, ultrastructure, and chemical composition. In: Sun R.-C. (Ed). Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. **Elsevier**, Amsterdam, 2010.
18. BARRA, B. N. Funcionalização de fibras vegetais com plasma frio de metano para desenvolvimento de novos produtos em fibrocimento. **Tese de doutorado**, Universidade de São Paulo, 2014.
19. FRANCO, F. J. P. Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco babaçu em compósito com matriz de epóxi: estudo do efeito do tratamento da fibra. 77 f. **Dissertação de mestrado** (Mestrado em engenharia de materiais). UFRGN, Natal, 2010.
20. PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose papel**: tecnologia de fabricação da pasta celulose. São Paulo: 2ª ed., v.1, p. 46, 1998.
21. FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. 2003.
22. ARGENBIO. La biotecnología en la fabricación del papel, nº 97. Disponível em: <http://www.porquebiotecnologia.com.ar/index.php?action=cuaderno&opt=5&tipo=1¬e=97>. Acesso em 03 de maio de 2017.
23. TIMELL, T. E. Wood hemicellulose. Part II: Advances in Carbohydrate Chemistry, v. 19, p. 247-302, 1964.
24. HANSEN, N. M. L.; PLACKETT, D. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: A review. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 1493-1505, 2008.
25. KULKARNI, N.; SHENDYE, A.; RAO, A. Molecular and biotechnological aspects of xylanases. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 23, p. 411-456, 1999.
26. SILVA, G. B. Análise comparada das hemiceluloses de parede celular de frondes de samambaias e licófitas. **Tese de doutorado** (Doutorado em biodiversidade vegetal e meio ambiente). 2009.

27. BRIENZO, M. Extração da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar para produção de xilo-oligossacarídeos. 134 f. **Tese de doutorado** (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2010.
28. FIGUEROA, M. J. M.; MORAES, P. D. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 157-174, 2009.
29. TENKANEN, M.; MIKKONEN, K. Department of food and environmental sciences Hemicellulose research group. University of Helsinki.
30. LI, X.; SHI, X.; WANG, M.; DU, Y. Xylan chitosan conjugate: a potential food preservative. **Food Chemistry**, v. 126, n. 2, p. 520-525, 2011.
31. SILVA, A. E.; MARCELINO, H. R.; GOMES, M. C. S.; OLIVEIRA, E. E.; NAGASHIMA JR, T.; EGITO, E. S. T. Xylan, a promising hemicellulose for pharmaceutical use. In: VERBEEK, C. J. R. **Products and applications of biopolymers**. Intech, 2012. Cap. 4, p. 61-84.
32. EBRINGEROVA, A., HROMADKOVA, Z.; HRIBALOVA, V. Structure and mitogenic activities of corn cob heteroxylans. *International journal of biological macromolecules*, v. 17, n.6, p. 327-331, 1995.
33. MENON, V.; PRAKASH, G.; RAO, M. Value added products from hemicellulose: Biotechnological perspective. *Global Journal of Biochemistry*, v.1, p. 36-67, 2010.
34. SILVA, S. S.; CARVALHO, R. R.; FONSECA, J. L. C.; GARCIA, R. B. Extração e caracterização de xilanas de sabugos de milho. *Polímeros*, v. 8, p. 25-33, 1998.
35. MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. 5 ed. Nova York, 2007.
36. HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science. 2. ed., Nova York, 1999.
37. IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, 1980.
38. BASSILAKIS, R.; CARANGELO, R. M.; WO, M. A. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis. **Fuel**, v. 80, p. 1765-1786, 2001.
39. ZHOU, W.; WANG, Z. L. Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications. **Springer science & business media**, 2007.
40. BAHCEGUL, E.; TORAMAN, H. E.; OZKAN, N.; BAKIR, U. Evaluation of alkaline pretreatment temperature on a multi-product basis for the co-production of glucose and hemicellulose based films from lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 440-445, 2012.
41. CASTRO, D. O.; FROLLINI, E.; MARINI, J.; RUVOLO-FILHO, A. Preparação e caracterização de biocompósitos baseados em fibra de curauá, biopolietileno de

- alta densidade (BPEAD) e polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL). **Polímeros**, v. 23, p. 65-73, 2013.
42. EGÜÉS, I.; ECEIZA, A.; LABIDI, J. Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties. **Industrial crops and products**, v. 47, p. 331, 2013.
43. YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C.; LIANG, D. T. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy & fuels**, v. 20, p. 388-393, 2006.
44. ALÉ, R.; KOTILAINEN, R.; ZAMAN, A. Thermochemical Behavior of Norway Spruce (*Picea abies*) at 180-225 °C. *Wood Science and Technology*, v. 36, n.1, p. 71-163, 2002.
45. YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, 2007.
46. CANEVAROLO Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo, 2ª ed., 2006.
47. BELTRAMI, L. V. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros**, v. 24, p. 388-394, 2014.
48. MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 97, p. 661-665, 2009.
49. JAGANNATH, J. H.; NADANASABAPATHI, S.; BAWA, A. S. Effect of Starch on Thermal, Mechanical, and Barrier Properties of Low Density Polyethylene Film. **Journal of applied polymer science**, v.99, p. 3355-3364, 2006.
50. BLUERIDGE FILMS, INC. Blown polypropylene (PP) film properties. Disponível em: http://www.blueridgefilms.com/blown_polypropylene_properties.html Acesso em: 20 jun 2017.
51. LIU, Q; ZHONG, Z.; WANG, S.; LUO, Z. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, n. 90, p. 213-218, 2011.
52. GOMES, R. O. Caracterização de propriedades mecânicas de plásticos biodegradáveis à base de amido. Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10012464.pdf>. Acesso em: 14 junho 2017.
53. TRINDADE, L. C.; RABELLO, M. S. Influência da extrusão no stress cracking de filmes de poliestireno. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 11, p. 81-88, 2016.
54. SALAMA, A.; VENDITTIA, R. A.; PAWLAKA, J. J.; EL-TAHLAWY, K. Crosslinked hemicellulose citrate-chitosan aerogel foams. *Carbohydrate Polymers*, v. 84, p. 1221-1229, 2011.

55. CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química nova*, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.
56. HUANG, Y.F.; KUAN, W.H.; CHIUEH, P.T. A sequential method to analyze the kinetics of biomass pyrolysis. **Bioresource technology**, v. 102, p. 9241-9246, 2011.
57. HAUGHTON, C. O. Composition and boiling point of acetic acid-styrene azeotrope. **Chemical engineering science**, v. 15, p. 145-146, 1961.
58. _____ . Substâncias: hidróxido de potássio. Universidade Estadual Paulista. Disponível em: http://www6.fcav.unesp.br/intralab/substancias_id.php?recordID=114. Acesso em: 20 dezembro 2016.

APÊNDICE A –

Recuperação do etanol utilizado na obtenção de hemicelulose

Durante os processos de extração de hemicelulose, utilizou-se uma grande quantidade de etanol para a fase de precipitação dos polímeros. A fim de moderar o consumo do solvente, de modo a tornar o processo de extração mais econômico e ambientalmente correto, todo o licor residual das precipitações foi destinado à destilação fracionada em um evaporador rotativo a vácuo da marca Fisatom, como mostra a Figura 34, a fim de recuperar o etanol nele contido. Para isso, utilizou-se banho de aquecimento à temperatura de 70 °C, aproximadamente, uma vez que o ponto de ebulição do etanol ocorre a 78,5 °C, da água a 100 °C, do ácido acético a 118,5 °C [55] e do KOH, a 1327 °C [58], quando submetidos à pressão atmosférica.

Ao longo de todo o processo, foram utilizados e recuperados mais de 10 L de etanol.



Figura 34 – Recuperação de etanol por destilação fracionada.