

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ROBERTA SOLDERA

**DESENVOLVIMENTO DE FILME POLIMÉRICO À BASE DE HEMICELULOSE
EXTRAÍDA DE SERRAGEM DE *Mezilaurus itauba* E *Pinus eliottii***

CAXIAS DO SUL

2023

ROBERTA SOLDERA

**DESENVOLVIMENTO DE FILME POLIMÉRICO À BASE DE HEMICELULOSE
EXTRAÍDA DE SERRAGEM DE *Mezilaurus itauba* E *Pinus eliottii***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Engenharia Química na Universidade de Caxias do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Matheus Poletto

CAXIAS DO SUL

2023

ROBERTA SOLDERA

**DESENVOLVIMENTO DE FILME POLIMÉRICO À BASE DE HEMICELULOSE
EXTRAÍDA DE SERRAGEM DE *Mezilaurus itauba* E *Pinus eliottii***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Engenharia Química na Universidade de Caxias do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Matheus Poletto

Aprovada em 18/07/2023.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul

Me. Oscar de Almeida Neuwald
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luiz Carlos Soldera e Elizete Marcon Soldera, minhas irmãs, Luciéli e Cristiane Soldera, e ao meu namorado, Marco Antônio Grison, por todo apoio e incentivo durante toda a minha vida, por sempre acreditarem no meu potencial e não me deixarem desistir dos meus sonhos.

Ao meu sobrinho, Leon Soldera Bianchi, que me alegra e acalma apenas por estar no meu colo.

Aos meus amigos, que fizeram parte e me apoiaram em todo o processo da minha graduação, que seja estudando, ouvindo meus desabafos, dividindo as angústias ou comemorando as vitórias, sempre estavam ao meu lado.

Aos meus alunos e mini alunos, que mesmo sabendo da não relação entre a Engenharia Química e o inglês, não duvidaram do meu conhecimento e me ensinaram coisas que nenhuma graduação ensina.

Ao professor Matheus Poletto, por todas as orientações, ideias, correções e ajudas para a conclusão desse trabalho e para o meu desenvolvimento profissional.

A todos os professores que contribuíram na minha formação compartilhando seu conhecimento. Em especial aos professores: Camila Baldasso, Luís Rafael Bonetto, Marcelo Godinho e Rejane Rech, que nos ensinaram muito mais do que apenas os conteúdos de suas aulas.

A banda examinadora, Dr^a. Camila Baldasso e Me. Oscar de Almeida Neuwald, por terem aceito o convite de colaborar com a discussão desse trabalho.

RESUMO

Visando unir a sustentabilidade com o desenvolvimento econômico, é crescente a utilização de matérias-primas de fontes renováveis como alternativa para a produção de biofilmes. Os resíduos gerados no processamento da madeira correspondem à aproximadamente 50 % do seu volume inicial e sendo geralmente destinados a incineração para geração de energia, deixam de ser explorados como fonte de polissacarídeos promissores no desenvolvimento de novos materiais. Representando cerca de 20 % da composição da *Mezilaurus itauba* (ITA), espécie nativa do norte brasileiro utilizada amplamente no ramo madeireiro, e 24 % do *Pinus elliottii* (PIE), espécie amplamente cultivada no sul do Brasil utilizada em indústrias de celulose e de construção civil, a hemicelulose é um polissacarídeo amorfo estudado para aplicação desde a produção combustíveis até o desenvolvimento de filmes e géis. Nesse estudo a hemicelulose foi removida das serragens das madeiras livres de extrativos e caracterizada por FTIR e termogravimetria, onde foi constatada sua presença por meio das bandas e picos de degradação característicos das polioses. O método de extração testado não se mostrou eficiente para a remoção de hemicelulose da ITA, portanto utilizou-se apenas o conteúdo hemicelulósico extraído do Pinus em concentrações de 2 %, 3 % e 4 % (m/v), para o desenvolvimento dos filmes por *casting* depositados em superfície de politetrafluoretileno, que em seguida tiveram suas propriedades morfológicas, físicas, termogravimétricas e mecânicas analisadas. Os filmes apresentaram estrutura densa e sem poros com espessuras médias variando entre 0,1034 e 0,1451 mm, porém com a presença de contaminantes vistos nas microscopias e identificados como cloreto de sódio na análise EDS. Os espectros de FTIR dos filmes foram semelhantes para todas as concentrações de hemicelulose, porém a termogravimetria mostrou maior estabilidade térmica e maior teor de cinzas para o filme de 4 % (m/v). Mecanicamente, os filmes apresentaram alongamentos que variaram de 0,86 % a 2,25 %, e baixa resistência à tração possivelmente devido aos cristais de sal, dado que o filme hemicelulósico mais resistente (4 % (m/v)) suportou uma tração de $0,64 \pm 0,02$ MPa. Apesar da fragilidade dos filmes eles apresentaram a tendência de aumento da espessura, estabilidade térmica e resistência a tração com o aumento do teor da hemicelulose, que podem ser melhorados com o aperfeiçoamento da purificação da hemicelulose extraída. O estudo indicou a possibilidade de uso da hemicelulose extraída das madeiras de ITA e PIE para o desenvolvimento de filmes poliméricos.

Palavras-chave: hemicelulose, madeira, *Mezilaurus itauba*, *Pinus elliottii*, filmes, propriedades.

ABSTRACT

Aiming to link sustainability to economic development, the use of raw materials from renewable sources as an alternative to the production of biofilms is growing. The residues generated in the wood processing correspond to about 50 % of its initial volume and being generally destined to incineration for energy generation, they are no longer explored as a source of polysaccharides that are promising for the development of new materials. Representing about 20 % of the composition of *Mezilaurus itauba* (ITA), a North Brazilian native species largely used in the timber industry, and 24 % of *Pinus elliottii* (PIE), a species widely cultivated in the South of Brazil used in pulp and construction industries, hemicellulose is an amorphous polysaccharide studied for application since the fuel production until the development of films and gels. In this study, hemicellulose was removed from the extractive-free wood sawdust and was characterized by FTIR and thermogravimetry, where its presence was confirmed through the IR bands and degradation peaks characteristic of the polyoses. The extraction method tested was not efficient to remove hemicellulose from ITA, therefore only the hemicellulosic content extracted from Pinus at concentrations of 2 %, 3 % and 4 % (w/v) was used to the development of films by casting placed on polytetrafluoroethylene surface, which had their morphological, physical, thermogravimetric and mechanical properties subsequently analyzed. The films exhibited a dense and pore-free structure with average thicknesses ranging from 0.1034 to 0.1451 mm, but with the presence of contaminants seen in the microscopies and identified as sodium chloride in the EDS analysis. The films' FTIR spectra were similar for all hemicellulose concentrations, but thermogravimetry showed higher thermal stability and higher ash content for the 4 % (w/v) film. Mechanically, the films presented elongations ranging from 0.86 % to 2.25 %, and low tensile strength possibly due to the salt crystals, since the most resistant hemicellulose film (4 % (w/v)) supported a tensile strength of 0.64 ± 0.02 MPa. Despite the fragility of the films, they exhibited a tendency of increasing thickness, thermal stability and tensile strength with increasing hemicellulose content, which can be improved by further purification of the extracted hemicellulose. The study indicated the possibility of utilizing hemicellulose extracted from ITA and PIE woods for the development of polymeric films.

Keywords: hemicellulose, wood, *Mezilaurus itauba*, *Pinus elliottii*, films, properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (A) árvore e (C) seção transversal de uma softwood genérica, (B) árvore e (D) seção transversal de uma hardwood genérica	13
Figura 2 - Composição química da parede celular do pinheiro escocês.	15
Figura 3 – Estrutura química da celobiose.	16
Figura 4 – Monômeros que formam as hemiceluloses.	17
Figura 5 – Estrutura química da glucouranoxilana.	18
Figura 6 – Estrutura química da glucomanana.	18
Figura 7 - Estrutura química da galactoglucomanas.	19
Figura 8 – Estruturas químicas do (1) álcool coniferílico e (2) álcool sinapílico.	20
Figura 9 – (A) Árvore Mezilaurus itauba e (B) sua madeira.	21
Figura 10 – (A) Árvore Pinus elliottii e (B) sua madeira.	22
Figura 11 – Filmes de hemicelulose extraída da cana-de-açúcar.	27
Figura 12 – Película polimérica de hemicelulose extraída da planta curauá.	28
Figura 13 – Resíduos de madeira Mezilaurus itauba antes da separação manual. ..	30
Figura 14 – Fluxograma geral das etapas do trabalho.	31
Figura 15 – Fluxograma representando o método de extração de hemicelulose dos resíduos de madeira.	32
Figura 16 – Remoção dos extrativos dos resíduos de (A) ITA e (B) PIE.	32
Figura 17 – Extração da hemicelulose dos resíduos de (A) ITA e (B) PIE	33
Figura 18 – Espectros de FTIR dos extratos hemicelulósicos obtidos de ITA e PIE .	38
Figura 19 - Curvas termogravimétricas para os extratos hemicelulósicos de ITA e PIE.	40
Figura 20 - Curvas termogravimétricas derivadas para os extratos hemicelulósicos de ITA e PIE.	40
Figura 21 – Micrografias obtidas por meio do MEV das superfícies e seções transversais dos filmes de hemicelulose com aumento de 1000x: (a) e (b) 2 % (m/v); (c) e (d) 3 % (m/v); (e) e e (f) 4 % (m/v).	42
Figura 22 – Micrografia do cristal presente na superfície do filme de 2 % (m/v).	44
Figura 23 – Espectros de EDS dos filmes de hemicelulose de: (a) 2 % (m/v); (b) 3 % (m/v); (c) 4 % (m/v).	44

Figura 24 – (a) Microscopia com presença de cristais na amostra de 2 % (m/v) ; e análises EDS de componente: (b) Cloro; e (c) Sódio.	46
Figura 25 – Curvas termogravimétricas para os filmes de hemicelulose de 2 %, 3% e 4% (m/v) de concentração desenvolvidos.	48
Figura 26 – Curvas termogravimétricas derivadas para os filmes de hemicelulose de 2 %, 3% e 4% (m/v) de concentração desenvolvidos.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Percentuais de extrativos presentes nos resíduos de ITA e PIE.....	37
Tabela 2 – Temperaturas de degradação térmica, pico do DTG e teor de cinzas a 800 °C para os extratos hemicelulósicos.	41
Tabela 3 – Espessura média dos filmes de hemicelulose de PIE.	47
Tabela 4 - Temperaturas de degradação térmica, pico do DTG e teor de cinzas a 800 °C para os filmes de hemicelulose de PIE.....	49
Tabela 5 – Propriedades mecânicas dos filmes de hemicelulose.	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVO GERAL	12
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	MADEIRA	13
2.1.1	Geração de resíduos	14
2.1.2	Composição química da madeira	15
2.1.2.1	Celulose	16
2.1.2.2	Hemicelulose	17
2.1.2.3	Lignina	19
2.1.3	Espécies de madeiras utilizadas para extração da hemicelulose	20
2.1.3.1	<i>Mezilaurus itauba</i>	20
2.1.3.2	<i>Pinus elliottii</i>	22
2.2	EXTRAÇÃO DA HEMICELULOSE DA MADEIRA	23
2.3	BIOPOLÍMEROS	24
2.4	DESENVOLVIMENTO DE FILMES DE BIOPOLÍMEROS	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	MATERIAIS	30
3.2	MÉTODOS	30
3.2.1	Extração da hemicelulose	31
3.2.2	Teor de extrativos dos resíduos de ITA e PIE	34
3.2.3	Caracterização do conteúdo hemicelulósico extraído	34
3.2.3.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	34
3.2.3.2	Termogravimetria (TGA)	35
3.2.4	Obtenção dos filmes de hemicelulose	35
3.2.5	Avaliação dos filmes de hemicelulose	35
3.2.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
3.2.5.2	Espessura	36
3.2.5.3	Termogravimetria (TGA)	36
3.2.5.4	Ensaio mecânicos	36

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1	TEOR DE EXTRATIVOS DOS RESÍDUOS DE ITA E PIE	37
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO CONTEÚDO HEMICELULÓSICO EXTRAÍDO	38
4.2.1	Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	38
4.2.2	Análise dos ensaios de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)	39
4.3	AVALIAÇÃO DOS FILMES DE HEMICELULOSE	42
4.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
4.3.2	Espessura	47
4.3.3	Termogravimetria	47
4.3.4	Ensaio mecânicos	50
5	CONCLUSÃO	52
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	53
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

Devido à crescente extração de madeira no Brasil e seu uso na fabricação de esquadrias e móveis, o setor de madeira em suas mais de 11 mil indústrias emprega 160 mil pessoas, conforme os dados do perfil setorial da indústria divulgados em 2022 (CNI – Confederação Nacional da Indústria, 2022). Porém este crescente desenvolvimento econômico vem acompanhado de uma preocupação ambiental, já que nestas empresas há um desperdício de matéria-prima em forma de serragem em função da fabricação de seus produtos.

Desde a colheita até a sua destinação final, cerca de 50 % do volume inicial da madeira resultam em resíduos que possuem variados destinos, como sua utilização para manutenção de solos, geração de energia, reciclagem, armazenamento na empresa, incineração entre outros (GARCIA *et al*, 2012; PACHECO *et al*, 2019; Instituto Brasileiro de Árvores - IBÁ, 2021)

Pó de serra, aparas e recortes são algumas formas de resíduos madeireiros gerados nas indústrias, porém cerca de 60 % dessa perda são referentes a serragem. Reutilizar a serragem de forma a aumentar o seu valor agregado, pode auxiliar as empresas a se tornarem mais sustentáveis e diminuir os riscos ambientais, sendo de suma importância conhecer e estudar suas características (BARBOSA *et al*, 2014; SILVA *et al*, 2017).

Na composição da parede celular da madeira, estão presentes substâncias poliméricas naturais como a celulose, hemiceluloses e a lignina, em maiores percentuais, e amido, pectina e cinzas, em percentuais menores e variáveis. (SAKA, 2001; TSHABALALA *et al*, 2013).

A *Mezilaurus itauba*, popularmente conhecida como itaúba, é uma das espécies de madeira que possui um alto valor comercial, por apresentar características sensoriais e ser suscetível ao reflorestamento (ACOSTA, 2013). Já o *Pinus elliottii* é plantado nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, sendo a espécie de *Pinus* mais cultivada no Brasil por sua adaptação ao solo brasileiro (EMBRAPA, 2020), é uma madeira fácil de ser trabalhada e muito utilizada em móveis decorativos.

Representando aproximadamente 20 % da composição da madeira de origem amazônica, *Mezilaurus itauba*, (SANTANA; OKINO, 2007) e 24 % do *Pinus elliottii* (BARBOSA *et al*, 2014), a hemicelulose é um importante polissacarídeo que

está ganhando crescente atenção em pesquisas, por estar sendo utilizada desde a produção de combustíveis até o desenvolvimento de géis e filmes (LONGUE JÚNIOR, 2013; MENDES, 2020; KOCABAS *et al*, 2021; OLIVEIRA, 2017; BRAGA, 2018).

Visando alcançar a união entre sustentabilidade e desenvolvimento econômico, a utilização da hemicelulose presente na madeira isolada dos demais constituintes, pode ser uma alternativa para o desenvolvimento de um biopolímero. Esse tipo de polímero tem como matéria-prima fontes renováveis e é um substituto plausível aos polímeros derivados do petróleo, que causam grandes danos ao meio ambiente por seu consumo demasiado e descarte incorreto.

O presente trabalho tem como objetivo extrair e isolar a hemicelulose contida em resíduos de madeira provenientes de madeiras, para posterior avaliação da sua aplicação na produção de biofilmes.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e comparar filmes poliméricos a base de hemicelulose extraída de resíduos de madeira das espécies *Mezilaurus itauba* e *Pinus elliottii* em diferentes percentuais de massa.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Comparar a composição química da hemicelulose obtida das madeiras de *Mezilaurus itauba* (ITA) e *Pinus elliottii* (PIE) por meio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TGA).

Avaliar o efeito da adição de diferentes percentuais em massa de hemicelulose, 2 %, 3 % e 4 % de ambas as espécies de madeira avaliadas, em água para o desenvolvimento dos filmes poliméricos.

Analisar as propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos filmes poliméricos desenvolvidos em relação aos percentuais, por meio de ensaios de espessura, resistência à tração e termogravimetria.

Avaliar o aspecto morfológico dos filmes obtidos utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

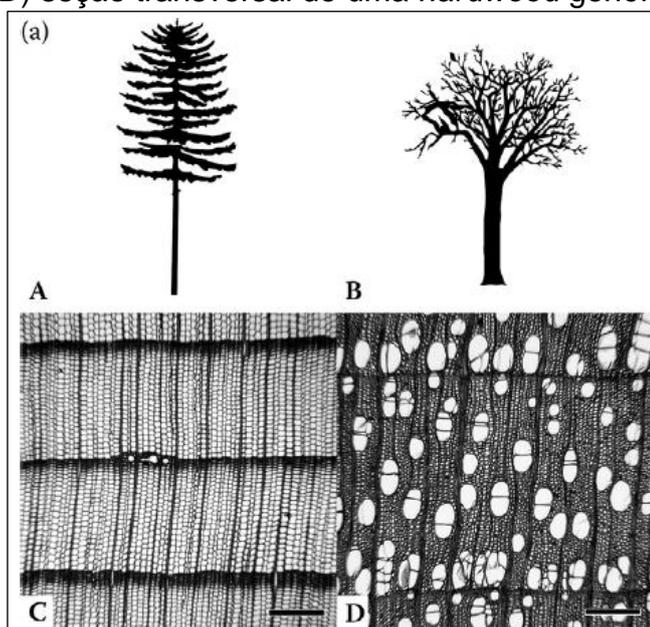
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MADEIRA

A madeira é material de origem vegetal que é usado desde os primórdios da humanidade como combustível de fogueiras, que serviam para manter as pessoas aquecidas e eram fonte de calor para cozinhar (RISBRUDT, 2013). Nos dias atuais, os mais de 9 milhões de hectares de árvores cultivadas em solo brasileiro para fins industriais, são utilizados na construção civil, indústrias moveleiras, fabricação de celulose, papel, produtos de madeira, plástico, dentre outras diversas aplicações (IBÁ, 2021) e representou cerca de 12 milhões de reais do PIB brasileiro em 2019 (CNI, 2022).

Devido à vasta quantidade de espécies de árvores utilizadas na produção da madeira, existirão produtos com diferentes características que determinarão a indicação de seu uso. As coníferas são classificadas como *softwood* ou madeiras “moles”, além de serem resinosas. As dicotiledôneas, também chamadas de *hardwood* são folhosas. Ambas diferem entre si pela ausência e presença de vasos e poros, respectivamente (BAJPAI, 2018). Esta diferença pode ser observada na Figura 1.

Figura 1 - (A) árvore e (C) seção transversal de uma *softwood* genérica, (B) árvore e (D) seção transversal de uma *hardwood* genérica



Fonte: Wiedenhoef, 2013.

A madeira macia provém das plantas capazes de produzir frutos e flores, as Gimnospermas e possuem células com estruturas mais simples. As madeiras duras possuem células com grande complexidade e provém das árvores do grupo Angiosperma (WIEDENHOEFT, 2013). Contudo, tanto as coníferas quanto as folhosas, são utilizadas para o desenvolvimento de bens e utensílios, gerando assim resíduos em todas as etapas do seu beneficiamento.

2.1.1 Geração de resíduos

Desde a colheita, as toras das árvores passam por diversos processos para que a madeira esteja adequada a sua utilização final. Nos processos de descascamento da tora, desdobro, laminação, entre outros, há uma constante geração de resíduos que representam de 50 % a 60 % do volume inicial da madeira, desperdício que muitas vezes é desconhecido pela empresa e que deixa de agregar o devido valor a esse material (BARBOSA *et al*, 2014; GARCIA *et al*, 2012; PACHECO *et al*, 2019).

De acordo com a Lei nº 12.305/2010 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, os resíduos madeireiros não podem ser descartados em lixões, devendo obedecer à seguinte ordem de prioridade de gerenciamento no descarte: “não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos” (BRASIL, 2010, Art. 9º).

Com a lei apresentada, as empresas de serrarias precisam buscar alternativas para a destinação desses resíduos, dentre as opções estão o seu uso como substrato vegetal, forro para a cama de aviários, sua combustão para a produção de energia, briquetagem e produção de painéis aglomerados (CABREIRA, 2011). Porém, há uma dificuldade em encontrar empresas para destinar esses resíduos que fazem o processo de coleta, restando a empresa arcar com todas as despesas e gerando um prejuízo.

Por conta dos possíveis prejuízos atrelados a uma destinação útil dos resíduos de madeira, muitas empresas acabam por deixá-los em seus pátios o que atrapalha a circulação pela empresa, além de deixar de agregar valor à essa serragem. Uma alternativa estudada é a realização da pirólise com a biomassa de serragem para a produção de carvão, sendo posteriormente utilizado para a purificação de água (PACHECO *et al*, 2019; SILVA, 2018).

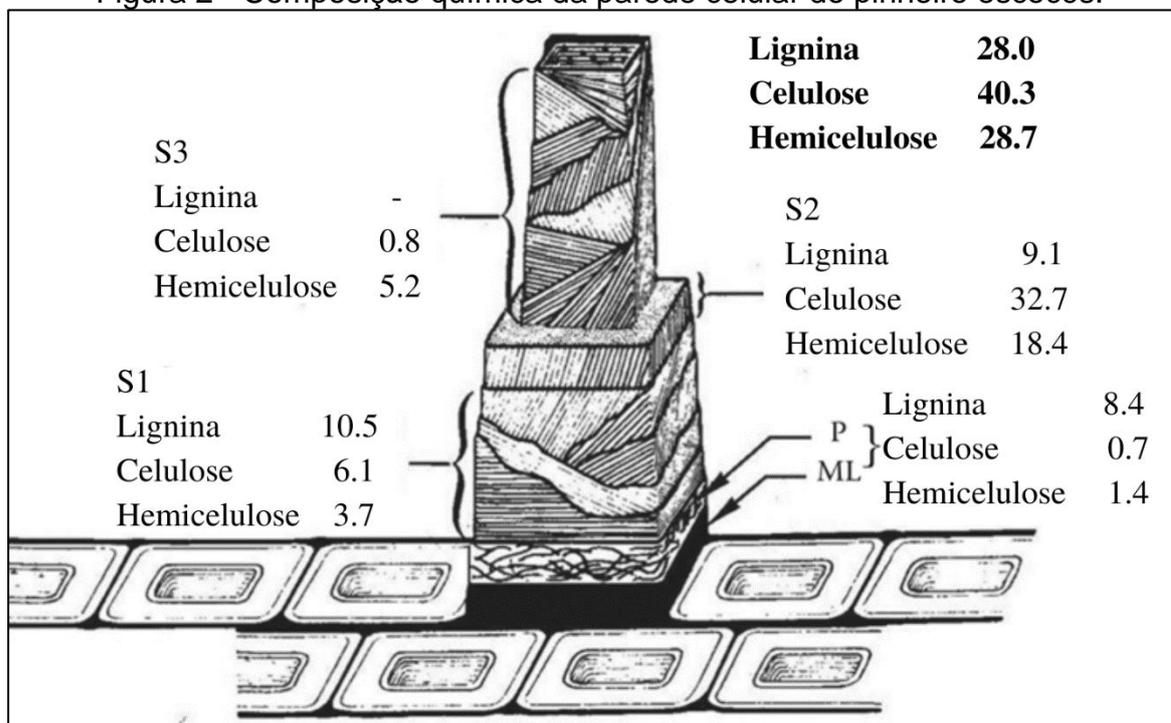
2.1.2 Composição química da madeira

Ao lidar com a madeira, é importante considerar a sua heterogeneidade, uma vez que há uma ampla diversidade de espécies arbóreas e suas características variam não só entre espécies, mas também em diferentes regiões do interior das árvores (PEDRAZZI et al, 2019).

Em geral, o conteúdo de holocelulose é o seu principal constituinte, representando cerca de 60 % a 70 % da massa seca da madeira. Ela é formada pela combinação da celulose e da hemicelulose, que representam respectivamente aproximadamente 50 % e 20 % deste percentual de holocelulose (SANTANA; OKINO, 2007).

Além destes componentes, também estão presentes entre 23 % e 34 % de lignina e de 6 % a 10 % de extrativos (ROWELL; PETTERSEN; TSHABALALA, 2013; PEDRAZZI et al, 2019). Os componentes citados estão distribuídos de forma irregular pela parede celular da madeira, sendo que cada camada da célula apresenta composições diferentes. A composição química da parede celular da espécie *Pinus sylvestris* está representada na Figura 2.

Figura 2 - Composição química da parede celular do pinheiro escocês.

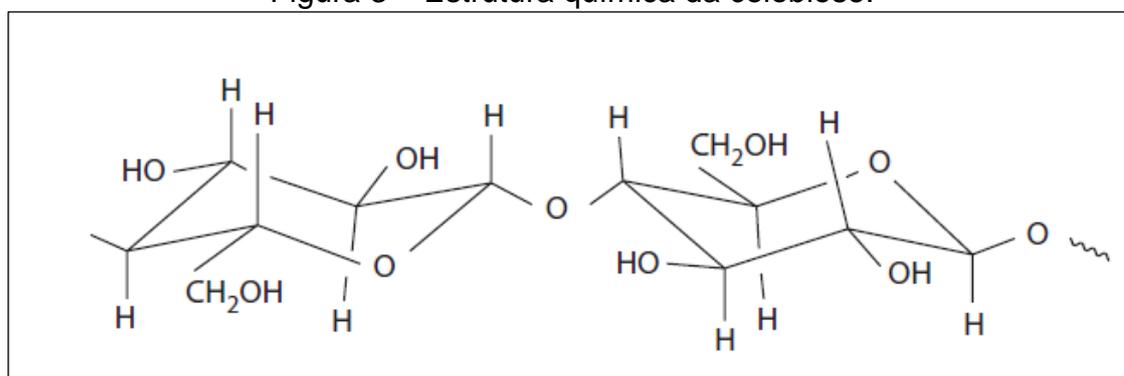


Fonte: Rowel, Pettersen, Tshabalala, 2013.

2.1.2.1 Celulose

Representado cerca de 50 % da composição química da madeira, a celulose é um carboidrato com massa molar elevada, linear e ordenado, responsável pela resistência da madeira (FLOCH; JOURDES; TEISSEDE, 2015). O bloco de repetição para a construção da celulose é a celobiose, que por sua vez é formada por duas unidades de glicose unidas por ligações β (1-4) conforme a Figura 3 (ROWELL; PETTERSEN; TSHABALALA, 2013).

Figura 3 – Estrutura química da celobiose.



Fonte: Rowell; Pettersen; Tshabalala, 2013

Sua fórmula geral é $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo n o seu grau de polimerização, ou seja, a quantidade de glicoses presentes na celulose, que pode variar entre 1000 e 15000. As moléculas de celulose formam ligações de hidrogênio intramoleculares, proporcionando rigidez ao polímero, e ligações intermoleculares com molécula adjacentes, formando a sua fibra vegetal (D'ALMEIDA *et al.*, 2018).

Ao longo da estrutura as moléculas de celulose estão orientadas de forma aleatória. Cerca de 65 % da celulose derivada da madeira se apresenta na forma de regiões cristalinas ou ordenadas, em que as celas unitárias aparecem com dimensões fixas e de forma repetitiva. O restante está presente na forma de regiões amorfas ou desordenadas, que possuem menor densidade de empacotamento (PEDRAZZI *et al.*, 2019; D'ALMEIDA *et al.*, 2018).

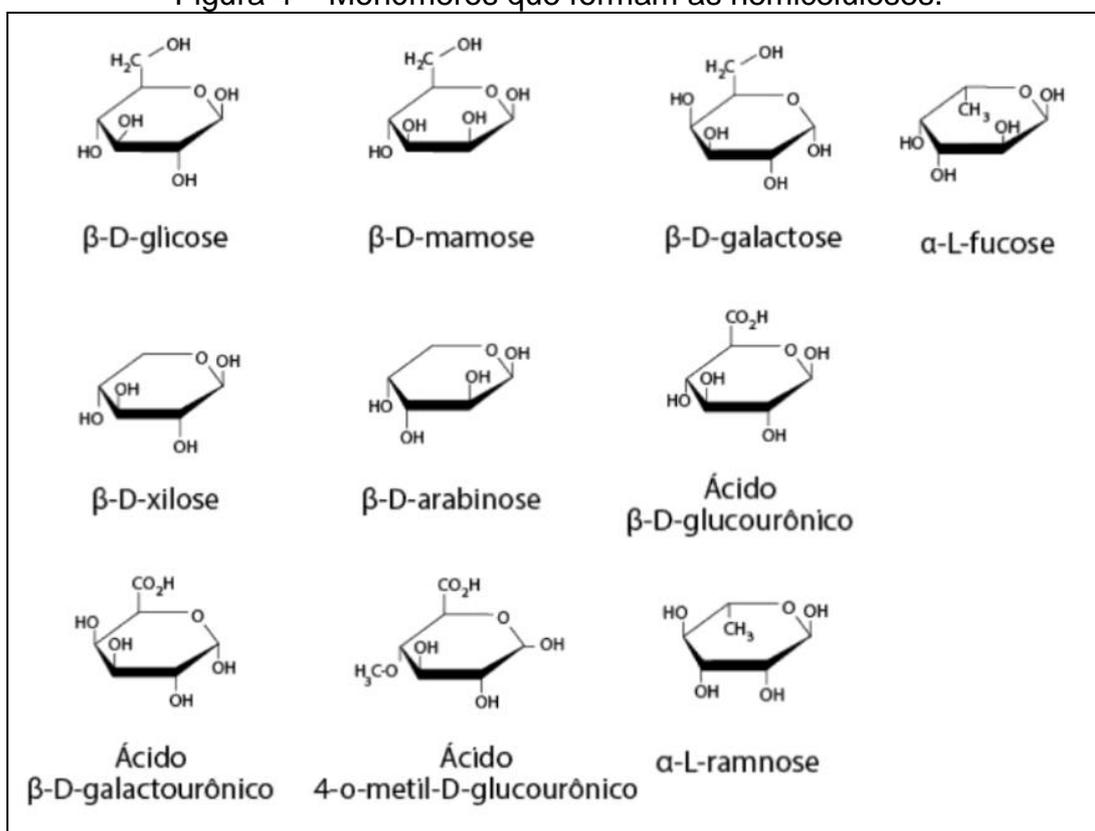
A celulose é insolúvel na grande maioria dos solventes, sendo dissolvida rapidamente apenas em ácidos fortes como ácido sulfúrico (72 %) e ácido fosfórico (85 %), por este motivo e por estar fortemente associada com a lignina e a

hemicelulose, é difícil isolá-la da madeira pura (ROWELL; PETTERSEN; TSHABALALA, 2013).

2.1.2.2 Hemicelulose

Também conhecida como polioses, a hemicelulose, é um polissacarídeo de baixa massa molar constituído não apenas pela glicose, mas por diferentes monômeros como as hexoses, pentoses e ácidos urônicos, como mostrado na Figura 4. Suas cadeias são mais curtas, ramificadas, não possuem regiões cristalinas e não formam estruturas fibrosas (PEDRAZZI *et al*, 2019).

Figura 4 – Monômeros que formam as hemiceluloses.



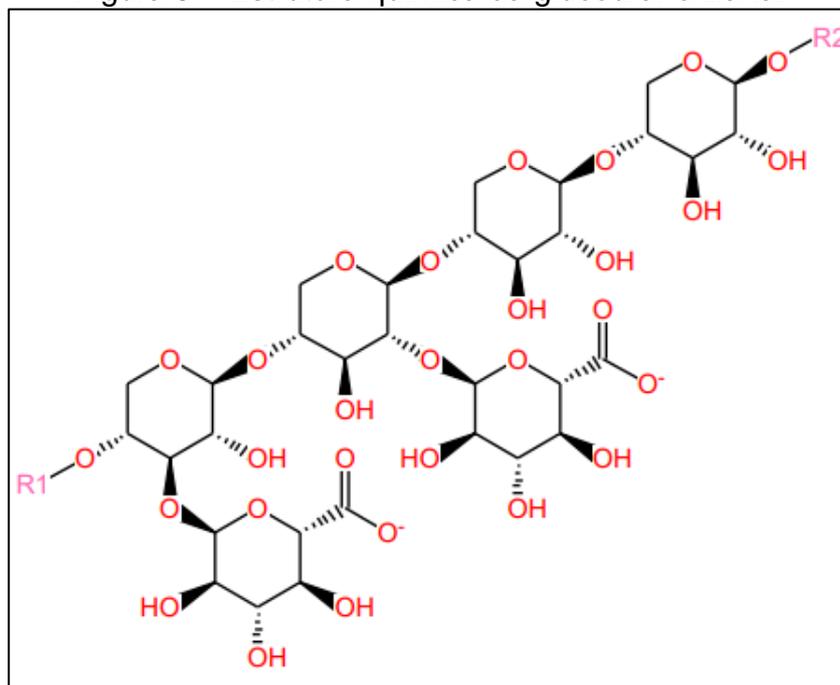
Fonte: Adaptado de D'Almeida *et al*, 2018.

A fração de hemicelulose das madeiras possui grau de polimerização que varia entre 100 e 200 e juntamente com a celulose, contribui para a estabilização da parede celular (ROWELL; PETTERSEN; TSHABALALA, 2013).

Nas árvores folhosas, predominam as hemiceluloses chamadas xilanas, formadas pela união de duas ou mais pentoses por meio de ligações covalentes,

sendo a glucouranoxilana (Figura 5), associação das xiloses com ácido poliglicourônico, a poliose presente em maior percentual nesse tipo de madeira. (KLOCK; ANDRADE, 2013; PEDRAZZI *et al*, 2019).

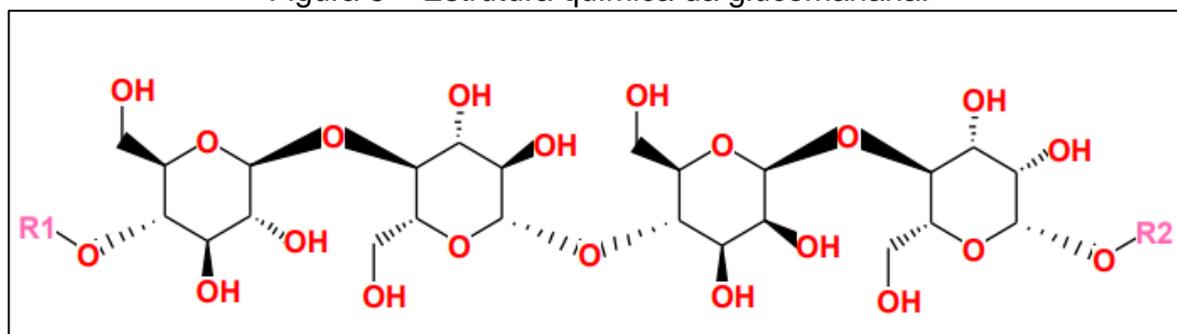
Figura 5 – Estrutura química da glucouranoxilana.



Fonte: MetaCYC, 2022.

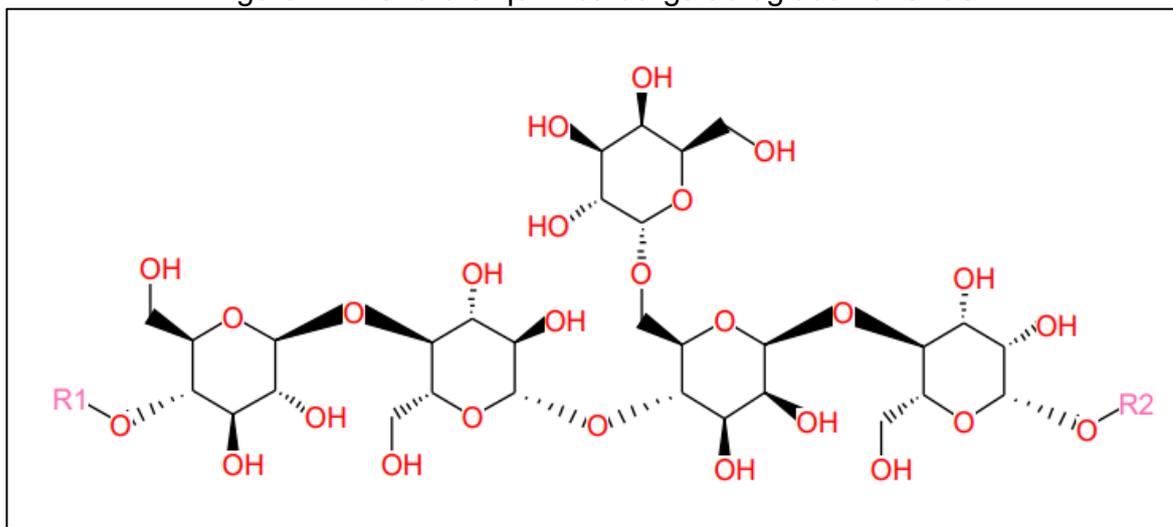
Já nas árvores coníferas a predominância é das mananas, formadas por ligações predominantemente de hexoses. As glucomananas (Figura 6), associação de manose e glucose, são as principais polioses presentes nessa espécie, seguida das galactoglucomananas (Figura 7), associação de manose e glucose (KLOCK; ANDRADE, 2013; PEDRAZZI *et al*, 2019).

Figura 6 – Estrutura química da glucomanana.



Fonte: MetaCYC, 2022.

Figura 7 - Estrutura química da galactoglucomananas.



Fonte: MetaCYC, 2022.

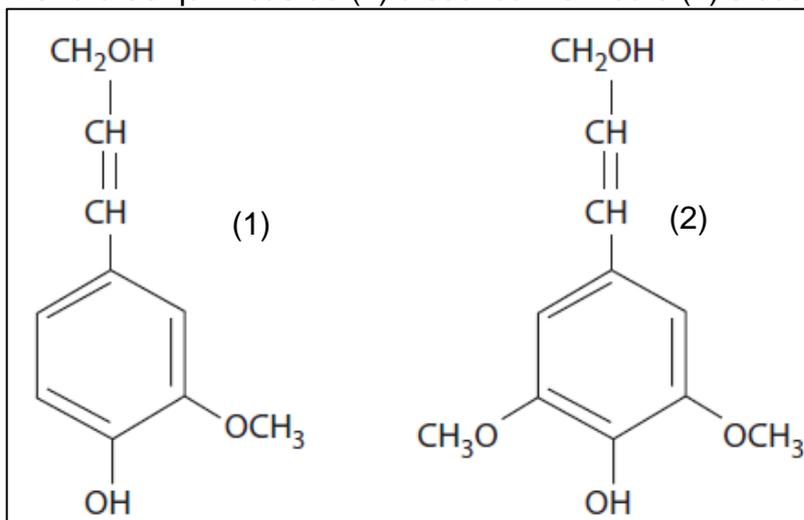
As hemiceluloses são muito mais solúveis que a celulose, sendo solubilizadas em álcali, e hidrolisada por ácidos (BAJPAI, 2018). As hemiceluloses da madeira podem ser fracionadas com a eluição gradiente em diferentes concentrações alcalinas, para em seguida serem precipitadas com a utilização do ácido acético e ao estar neutra ser tratada com álcool etílico para uma melhor precipitação (ROWELL; PETTERSEN; TSHABALALA, 2013).

2.1.2.3 Lignina

Associada à hemicelulose na parede celular por meio de ligações covalentes, a lignina possui como unidade básica estrutural o fenilpropano, formado por um anel aromático e unidades de propano, que deriva do metabolismo secundário das árvores. Sua massa molar é dependente direto do seu método de extração e isolamento, pois durante os processos há alterações na sua estrutura química (PEDRAZZI *et al*, 2019).

Nas árvores coníferas, a predominância é da lignina guaiacila que deriva da síntese do álcool coniferílico, enquanto que nas folhosas a lignina siringila, advinda da síntese do álcool sinapílico, é a principal. As estruturas dos precursores das ligninas guaiacila e siringila, são apresentadas na Figura 8 (ROWELL; PETTERSEN; TSHABALALA, 2013).

Figura 8 – Estruturas químicas do (1) álcool coniferílico e (2) álcool sinapílico.



Fonte: Adaptado de Rowel, Pettersen e Tshabalala, 2013.

Nas madeiras a lignina é a responsável por reduzir a permeabilidade da parede celular à água, proteger do ataque de microrganismos e por manter as suas fibras unidas, aumentando a resistência da árvore à compressão e atribuindo a rigidez à parede celular.

Para seu isolamento pode ser realizada a hidrólise ácida da holocelulose, oxidação dos polissacarídeos ou dissolução em hidróxido de sódio ou ácido clorídrico, entretanto, o uso de temperatura é indispensável, podendo variar de 135°C a 190°C (KLOCK, 2013).

2.1.3 Espécies de madeiras utilizadas para extração da hemicelulose

Para a extração da hemicelulose foram selecionados dois tipos de madeiras provenientes de árvores encontradas em diferentes regiões e com diferentes características, a *Mezilaurus itauba* (angiosperma) e o *Pinus elliottii* (gimnosperma). Detalhes sobre as árvores e suas respectivas madeiras serão abordados nos itens a seguir.

2.1.3.1 *Mezilaurus itauba*

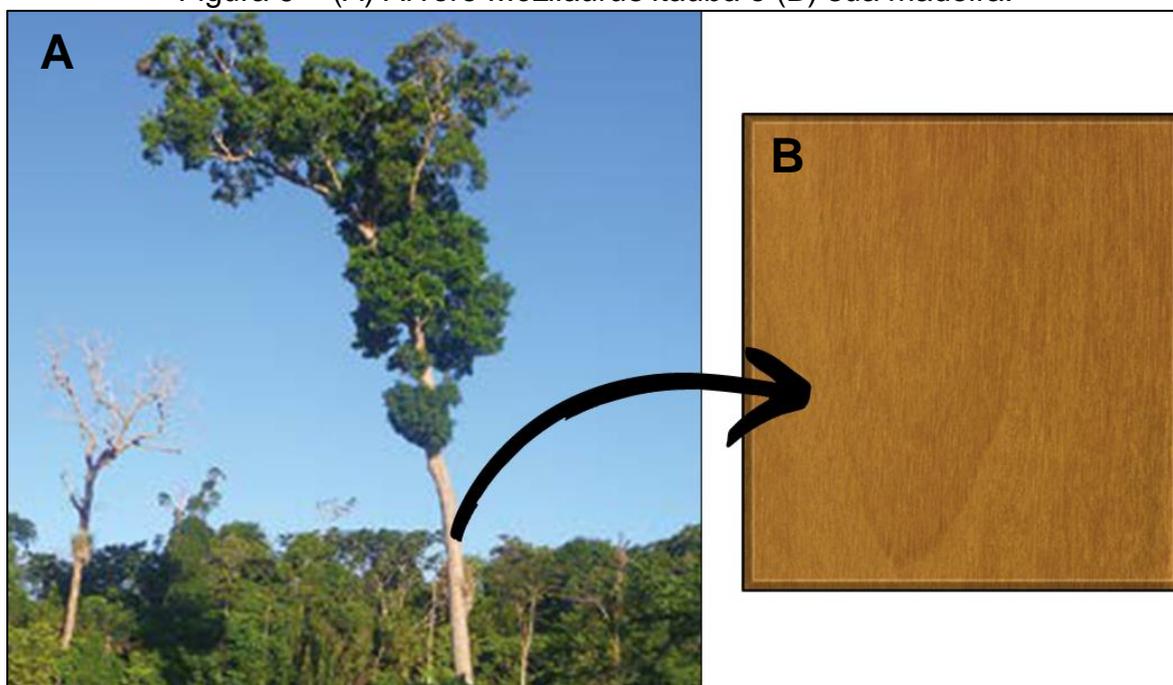
Mais conhecida como Itaúba, essa espécie de angiosperma é encontrada principalmente nos estados do Norte brasileiro, como Acre, Amazonas, Amapá,

Pará, Rondônia e Roraima sendo uma das mais exploradas da região para sua utilização nas mais diversas finalidades (QUINET *et al.*, 2015).

A *Mezilaurus itauba* é uma árvore de grande porte e atinge alturas entre 25 e 30 metros. As árvores desta espécie, mostrada na Figura 9a, tem como características:

Uma copa bastante ramificada, arredondada; tronco reto e mais ou menos cilíndrico, com casca rugosa e cor avermelhada. As folhas são bastante numerosas, grandes, largas, em forma de ovo alongado, distribuídas na ponta dos ramos e com aspecto de couro. CARRERO *et al.*, 2017, p.80

Figura 9 – (A) Árvore *Mezilaurus itauba* e (B) sua madeira.



Fonte: Carrero *et al.*, 2017; IPT, 2022.

Por ter um lento crescimento e ser submetida ao extrativismo, é necessário que sejam tomadas as devidas providências para evitar a sua extinção, uma vez que a árvore já está na lista das espécies da flora brasileira ameaçadas de extinção. (CNCFLORA, 2012; SIBBR – SISTEMA DE INFORMAÇÃO SOBRE A BIODIVERSIDADE BRASILEIRA, 2022).

A madeira proveniente desta árvore, Figura 9b, apresenta coloração que varia entre oliva e castanho escuro, densidade aparente entre 824 e 990 kg/m³ e densidade básica entre 707 e 800 kg/m³ (CORASSA *et al.*, 2019; VIANA *et al.*, 2021; IPT, 2022). Segundo Viana *et al.* (2021), sua composição química corresponde à

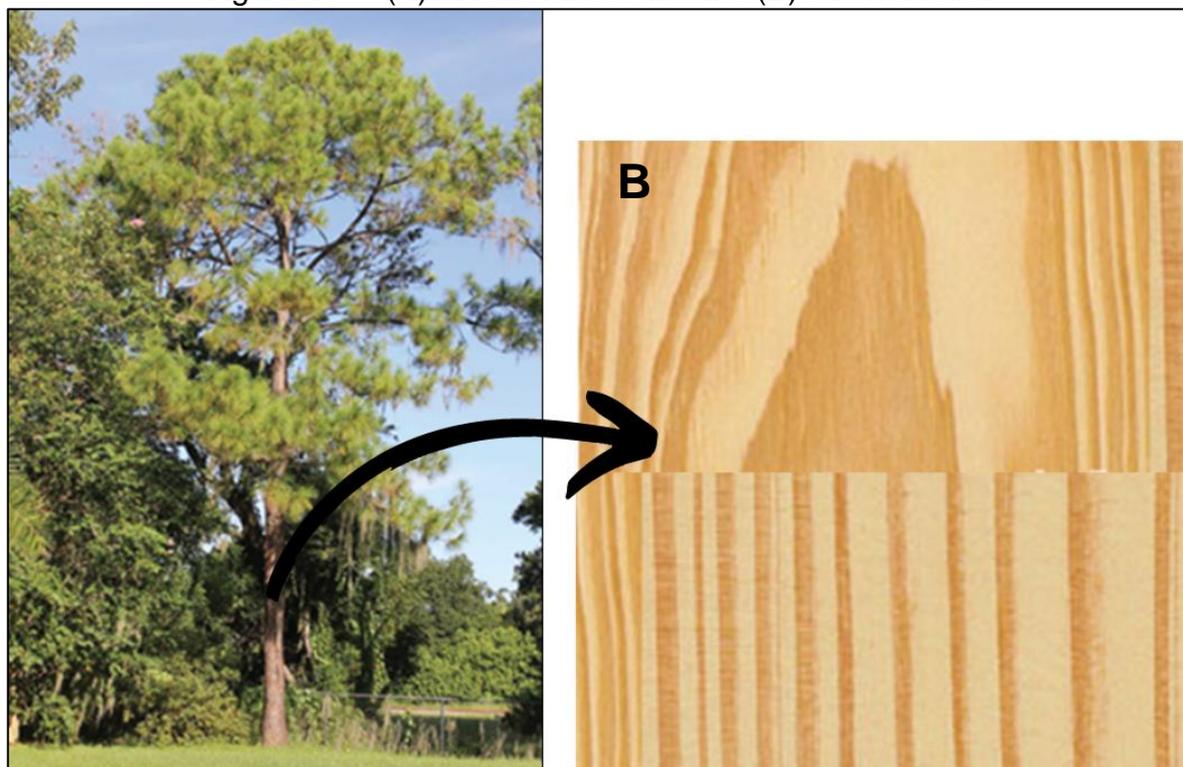
70,23 % de holocelulose, 28,75 % de lignina, 7,73 % de extrativos e 0,73 % de cinzas.

A itaúba é uma das espécies mais encontradas em empresas do ramo madeireiro (PACHECO *et al.*, 2019), possui um bom acabamento superficial e é resistente ao ataque de cupins (CORASSA *et al.*, 2019). Por essas razões, ela é amplamente utilizada na construção civil, na forma de pontes, vigas, janelas, portas, tábuas de assoalho, no mobiliário e em diversas outras aplicações.

2.1.3.2 *Pinus elliottii*

O *Pinus elliottii* é uma Gimnosperma nativa dos estados costeiros dos Estados Unidos da América que possui rápido crescimento e pode alcançar 30 metros de altura, além de troncos de três a quatro metros de diâmetro, como pode ser observado na Figura 10a (GILMAN *et al.*, 2019). No território brasileiro pode ser encontrado principalmente nos estados do Sudeste e Sul, sendo o estado do Paraná o seu maior produtor (ZENNI; SOUZA, 2015; IBÁ, 2021).

Figura 10 – (A) Árvore *Pinus elliottii* e (B) sua madeira.



Fonte: Gilman *et al.*, 2019; IPT, 2022.

Sua destinação é para as indústrias de celulose de fibra longa e papel, geração de vapor e energia por meio do aproveitamento da sua biomassa, extração e oleoresinas e para indústria de madeira serrada. A madeira proveniente desta árvore possui coloração branca-amarelada, Figura 10b, e por ser fácil de trabalhar e possuir um bom acabamento, pode ser utilizada desde partes secundárias da construção civil até materiais de uso diário como cabos de vassoura, palitos e embalagens.

Apesar da sua versatilidade, o *Pinus elliottii* é suscetível aos ataques de fungos, escaravelhos, cupins e brocas de madeira, que diminuem sua durabilidade (GILMAN et al., 2019; IPT, 2022).

Sua composição química é de aproximadamente 61 % de holocelulose, sendo 37 % de celulose e 24 % de hemiceluloses, entre 27 % e 34 % de lignina, cerca de 4 % de extrativos e 1 % de cinzas (BARBOSA et al, 2014; POLETTO, 2016). Sua densidade básica varia entre 402 e 470 kg/m³ e sua densidade aparente à 15 % de umidade é de cerca de 480 kg/m³ (BALLONI, 2009; BARBOSA et al, 2014; IPT, 2022).

2.2 EXTRAÇÃO DA HEMICELULOSE DA MADEIRA

A hemicelulose está presente em uma vasta gama de plantas e assim existem diversas formas de se realizar a sua extração, que pode ser diferente conforme o tipo da planta ou até mesmo ter mais de uma opção em um mesmo material.

No caso da madeira, uma das opções é a realização da sua extração em um digestor de alta pressão com licor de recirculação, seguida de resfriamento em temperatura ambiente e lavagem com água. Posteriormente, para a precipitação da hemicelulose, utiliza-se etanol 95 % e para a filtração, uma membrana de 0,25 µm, obtendo como máxima recuperação 15,2 g de hemicelulose em 100 g de madeira, à uma temperatura de 170°C por 120 minutos, com o pH inicial fixado em 7 (REYES, 2013).

Uma forma mais limpa de realizar a extração de hemicelulose é utilizando água quente, ou também como é conhecida, auto hidrólise ou tratamento hidrotérmico. Nessa extração a temperatura pode variar entre 120°C e 240°C, de

minutos a horas de processo, com a utilização de um reator pré-aquecido em banho de óleo. Os melhores resultados obtidos nessa técnica, utilizaram uma temperatura de 170°C por 60 minutos, sendo o processo de isolamento realizado da mesma forma que citado anteriormente (LI *et al*, 2013).

Em ambas as formas citadas de extração e em outros estudos que utilizaram pressões elevadas, o máximo rendimento foi em temperaturas mais elevadas, em específico 170°C, porém não superiores a 185°C para não ocasionar a formação de subprodutos indesejados. Estudos também indicaram que quanto menores forem os tamanhos das partículas utilizadas, mais eficiente é a extração, enquanto que o valor do pH foi indiferente nos resultados obtidos (GALLINA *et al*, 2016; HOSSEINAEI *et al*, 2012; KROGELL *et al*, 2013, LI *et al*, 2013).

Porém as extrações citadas por serem realizadas em reatores, aumentam o custo e dificultam o processo. Uma alternativa, realizada por Mafei *et al* (2019) conta com a prévia secagem dos materiais para retirada de umidade, seguida de um pré-tratamento que contou com uma extração com etanol em um *Soxhlet*, secagem e adição do material sólido a uma mistura de NaClO₂, CH₃COOH anidro e água deionizada presente em um béquer de polipropileno.

Após o tratamento prévio, o material foi lavado com água e acetona pura, e seco para prosseguir para a extração de hemicelulose em que inicialmente houve o tratamento com EDTA para remoção de metais, lavagem com água deionizada e secagem. Este material tratado, é acondicionado em um béquer com adição de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio para regular o pH, e agitado em 80 rpm a 20°C. Para a precipitação da hemicelulose é utilizado o etanol com prévio ajuste de pH com ácido clorídrico (MAFEI *et al*, 2019).

2.3 BIOPOLÍMEROS

Criado por J. Berzelius em 1832, o termo polímero era inicialmente utilizado para se referir a moléculas de buteno, mudando seu conceito para o que é aceito atualmente apenas em 1922. O primeiro polímero sintético comercializado foi o PVC – policloreto de vinila, em 1927, sendo desenvolvido acidentalmente por B.F. Goodrich (MORAWETZ, 1995 *apud* HAGE, 1998).

Porém, com o uso desenfreado dos polímeros em diversas áreas do nosso cotidiano, apenas em 2020 foram produzidos aproximadamente 367 milhões de

toneladas métricas em todo o mundo. No Brasil, em 2020, a produção de polímeros de resinas e transformados poliméricos representou cerca de 2 % da global, em que 3,8 milhões de toneladas foram utilizadas em produtos de curto ciclo de vida, ou seja, que seriam passíveis de reciclagem (ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico, 2021).

Em 2019 estimou-se que cada pessoa gere em torno de 11 quilos de resíduos poliméricos por ano, sendo sua gestão variável com nível de renda da nação. Grupos de alta renda possuem uma gestão moderna de 99 % dos seus resíduos, com coleta para reciclagem, depósito em aterros regulamentados ou incinerações, enquanto que em grupos de baixa renda, 90 % dos resíduos poliméricos são destinados a aterros sanitários inadequados ou ficam a céu aberto (WWF – *World Wildlife Fund*, 2019; CAIXETA; MORAIS, 2022)

No Brasil em 2020 foram reciclados 23,1 % dos polímeros de vida curta gerados, sendo que desse total, 68,5 % dos resíduos eram referentes à polímeros de uso único, como as embalagens e materiais descartáveis. Alguns fatores que influenciam o relativamente baixo percentual de reciclagem, são os altos custos de reciclagem desde a coleta até o processamento e a presença de substâncias nocivas à saúde que são adicionadas em alguns polímeros (ABIPLAST, 2021; WWF, 2019).

Com o intuito de substituir os polímeros oriundos do petróleo, há uma constante busca para o desenvolvimento de biopolímeros que possuam propriedades térmicas e mecânicas semelhantes aos convencionais. Alguns biopolímeros como o amido, celulose, ágar e lignina, são polímeros provenientes de fontes naturais como a cana-de-açúcar, milho, sorgo, algas marinhas, entre outros, que ao contrário do petróleo, não levam milhares de anos para se formarem (BRAGA, 2018; FARIAS *et al*, 2016).

Por possuírem potencial de compostagem os biopolímeros estão relacionados à sustentabilidade, além disso, possuem propriedades como a não toxicidade e biocompatibilidade, fazendo com que possam ser utilizados em diversas áreas (ARAÚJO *et al.*, 2021). Na área de alimentos podem ser utilizados como aditivos para sua conservação e para o desenvolvimento de embalagens, enquanto que na área farmacêutica e biomédica há a possibilidade de utilizá-los na regeneração tecidual de ossos e cartilagens e como curativos no tratamento de queimaduras (TROVATTI *et al*, 2016).

2.4 DESENVOLVIMENTO DE FILMES DE BIOPOLÍMEROS

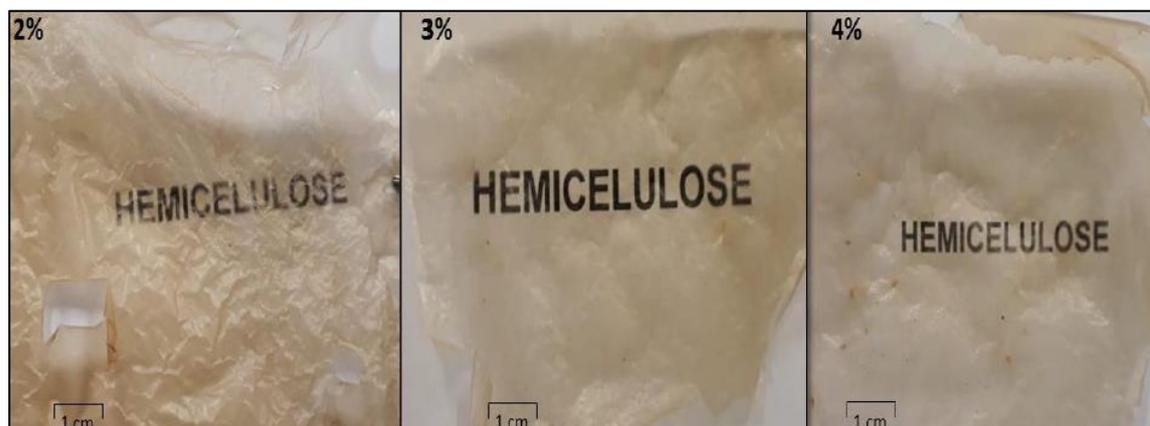
Os filmes biopoliméricos ou biofilmes são filmes finos desenvolvidos a partir de biopolímeros, com a finalidade de barrar a ação de agentes externos como a umidade, gases e óleos. No desenvolvimento de biofilme visa-se alcançar a biossegurança, biocompatibilidade, propriedades de mecânicas e de barreira a gases, transparência e na melhor das hipóteses biodegradabilidade, de forma a alcançar a redução de impactos ambientais tais como, o entupimento de bueiros e poluição das águas e solos (ABDULLAH, 2022).

Uma de suas utilizações mais pesquisadas e difundidas é na forma de embalagens de alimentos, já existindo filmes como o do amido de milho e quitosana, proteína de soro e goma de semente de *psyllium*, amido de batata, glicerol e óleo de oliva, proteína de lentilha e amido, cana-de-açúcar, dentre outros (ABDULLAH, 2022).

A hemicelulose, segundo polissacarídeo mais rico, é um desses materiais poliméricos naturais, que apesar de possuir certa contaminação pela lignina após seu isolamento, gera um filme com alta estabilidade térmica, que apresenta menor rigidez e maior flexibilidade quando comparado a outros biofilmes como o muito utilizado poli (ácido láctico) (PLA) (OLIVEIRA, 2017; ZHAO *et al*, 2020).

Braga (2018) realizou a extração da hemicelulose presente na cana-de-açúcar em *Soxhlet*, com a utilização de etanol 95 % (v/v) durante 6h, seguida de hidrólise, filtração, correção de pH, resfriamento e centrifugação, para então o sólido extraído ser seco e posteriormente serem formulados filmes com base hemicelulósica. Para tal, o extrato de hemicelulose foi dissolvido com agitação mecânica em água destilada com concentrações de 2 %, 3 % e 4 % (m/v) e a solução resultante depositada sobre uma superfície de polipropileno. Os filmes obtidos podem ser visualizados na Figura 11.

Figura 11 – Filmes de hemicelulose extraída da cana-de-açúcar.



Fonte: Braga, 2018.

Os filmes de hemicelulose extraída da cana-de-açúcar obtiveram valores de resistência à tração na ruptura que chegaram a 24 MPa nos filmes com 4 % de concentração de hemicelulose, se apresentaram densos e compactos, com perda de massa a temperaturas próximas de 50°C e solubilidade em água superior a 85 %. Segundo Braga (2018), os resultados obtidos podem ter sido influenciados pela presença de microfibrilas de celulose e alguns contaminantes em suas estruturas, sendo sugerido o seu uso como embalagens de mudas de plantas se não realizadas otimizações em sua formulação.

Já a película polimérica desenvolvida por Oliveira (2017), teve como base a hemicelulose extraída da planta curauá. O processo se iniciou com a eliminação de impurezas por meio da imersão de feixes do material em água destilada e filtração, com sua subsequente imersão em solução de hidróxido de potássio 10 % (v/v) à uma proporção de 10 % m/v em agitações mecânicas e orbitais, correção de pH para 4,8 com a utilização de ácido acético e centrifugação a temperatura ambiente para a separação da porção insolúvel. Para a precipitação de hemicelulose presente no licor, utilizou-se uma solução 1:10 de ácido acético e etanol (95 % v/v) com proporção de 25 % (m/v), o precipitado foi seco em condições ambientais e limpo com água destilada três vezes.

Para a produção da película, Oliveira (2017) utilizou o método de *water casting*, em que a solução de hemicelulose e água destilada 33 % (m/v) previamente agitada e centrifugada foi depositada em uma base de vidro, sendo retirada após nove dias e resultado apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Película polimérica de hemicelulose extraída da planta curauá.



Fonte: Oliveira, 2017.

Após a realização de ensaios de caracterização térmica, morfológica e mecânica o autor concluiu que:

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 (OLIVEIRA, 2017, p. 46).

Apesar de utilizar fibras de juta como matéria-prima para a extração de hemicelulose e posterior obtenção de filmes poliméricos, Mendes (2020) realizou os mesmos procedimentos que Oliveira (2017) previamente citados, diferindo-se apenas pela realização da filtração a vácuo durante os processos, aplicação de um tempo de repouso de 24 horas entre o ajuste de pH e centrifugação e retirada do filme após 3 dias da sua fabricação.

Do farelo de bulgur, cereal produzido a partir do trigo, Kocabas *et al* (2021) extraíram a hemicelulose por uma sequência de processos que se iniciou pela sua limpeza com água destilada em um agitador magnético com uma proporção de 1:20. À fase sólida restante após filtração adicionou-se hidróxido de potássio 24 % c/v, ficando a amostra em uma incubadora agitadora por 24 horas. Em seguida, separou-

se a fase sólida, centrifugou-se o sobrenadante, e assim como os demais métodos, para a precipitação da hemicelulose utilizou-se uma mistura de 1:10 de ácido acético e etanol, sendo o seu volume 2,5 vezes o volume do sobrenadante, que passou por centrifugação e secagem à 45 °C.

Para a preparação dos filmes Kocabas *et al* (2021) determinaram que 81 % (p/p) da hemicelulose era solúvel em água e para atingir a concentração de 1 g de hemicelulose para 20 mL de solução, foram dissolvidas 1,235 g de hemicelulose em 20 mL de volume total que foi agitado por 1 hora a 90 °C e 24 horas em temperatura ambiente, seguida de centrifugação e deposição em uma placa de Petri polimérica.

A diversidade de fontes de hemicelulose, além das propriedades apresentadas pelo seu biofilme fazem com que ela se apresente como uma opção para o desenvolvimento de filmes. Apesar dessas qualidades, ainda é necessário buscar modificações químicas para retardar a sua degradação e modificações físicas para melhorar suas propriedades mecânicas, que ainda não são tão elevadas quanto os polímeros convencionais, como o polietileno, polipropileno e polietileno tereftalato (ZHAO *et al.*, 2020).

Até o presente momento não foram encontrados estudos sobre a extração da hemicelulose das madeiras Itaúba e Pinus para o desenvolvimento de filmes poliméricos, a contribuição desse trabalho será estudar os processos citados com objetivo de agregar valor aos resíduos madeireiros.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a realização do presente trabalho as serragens de *Mezilaurus itauba* e *Pinus elliottii* foram cedidas pela Fábrica de Esquadrias São José, localizada em São Marcos. Os resíduos de madeira mostrados na Figura 13, foram manualmente separados em peneiras, sendo o conteúdo utilizado para a remoção da hemicelulose o passante da malha de 35 *mesh*, equivalente à 0,5 mm (Li *et al*, 2013).

Figura 13 – Resíduos de madeira *Mezilaurus itauba* antes da separação manual.



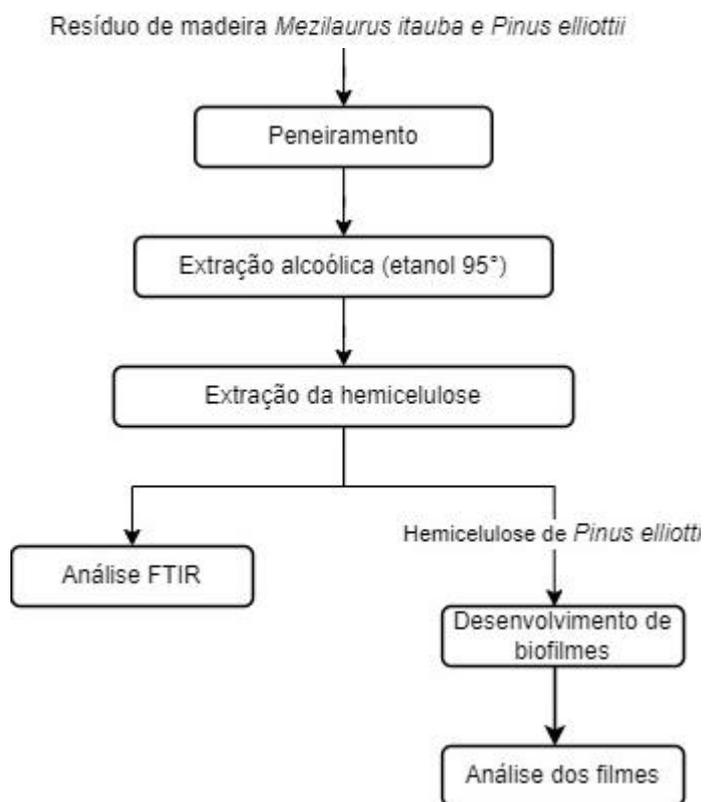
Fonte: A autora, 2023.

Os demais materiais utilizados, etanol (95 % v/v e 70 % v/v), peróxido de hidrogênio (6 % m/v), hidróxido de sódio (2 M) e ácido clorídrico (6 M), foram fornecidos por Neon reagentes químicos.

3.2 MÉTODOS

As etapas desenvolvidas nesse trabalho estão apresentadas na Figura 14.

Figura 14 – Fluxograma geral das etapas do trabalho.

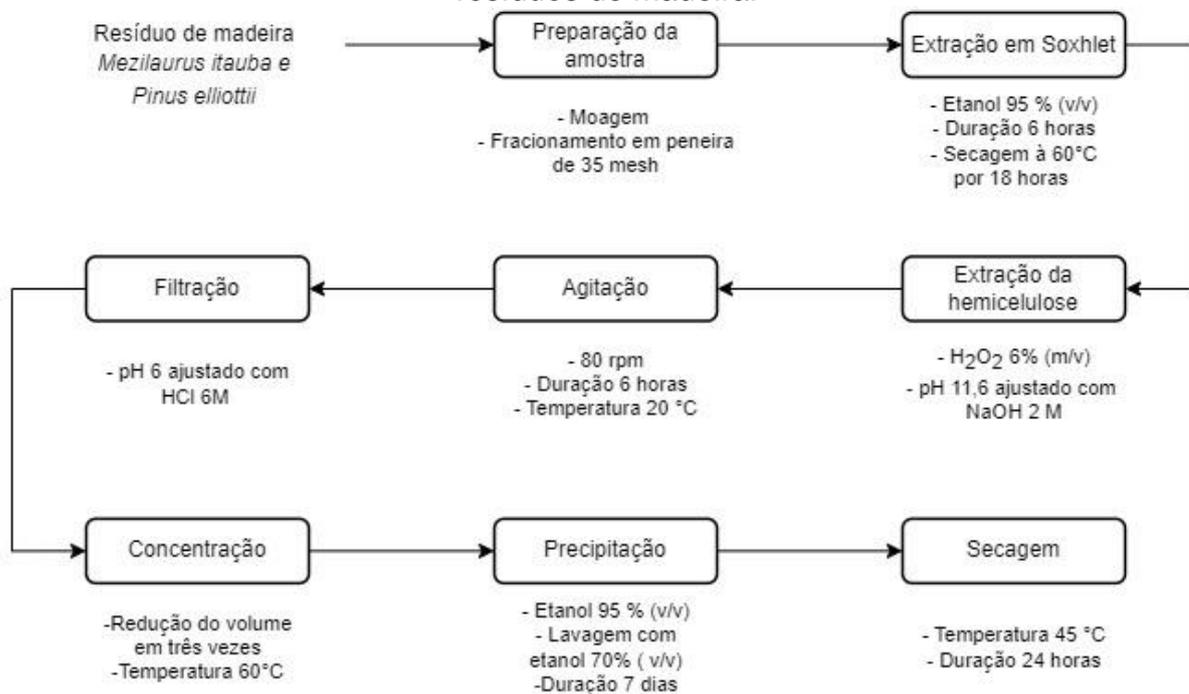


Fonte: A autora, 2023.

3.2.1 Extração da hemicelulose

O método utilizado para extração de hemicelulose dos resíduos das madeiras de *Mezilaurus itauba* e de *Pinus elliottii* foi adaptado de Mafei (2019) e está esquematizado na Figura 15.

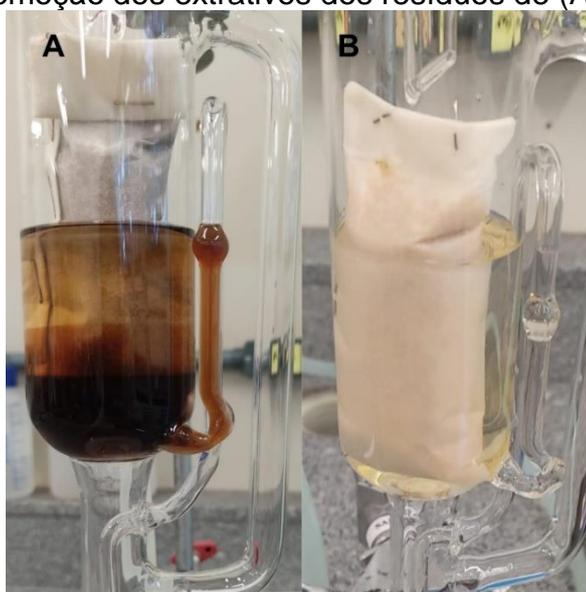
Figura 15 – Fluxograma representando o método de extração de hemicelulose dos resíduos de madeira.



Fonte: A autora, 2023.

Inicialmente amostras de 15 g de Itaúba e 14 g de Pinus foram extraídas em triplicata para a obtenção uma massa razoável de amostra extraída, em aparelho *Soxhlet* com utilização de etanol 95 % (v/v) como solvente durante 6 horas, conforme a Figura 16.

Figura 16 – Remoção dos extrativos dos resíduos de (A) ITA e (B) PIE.

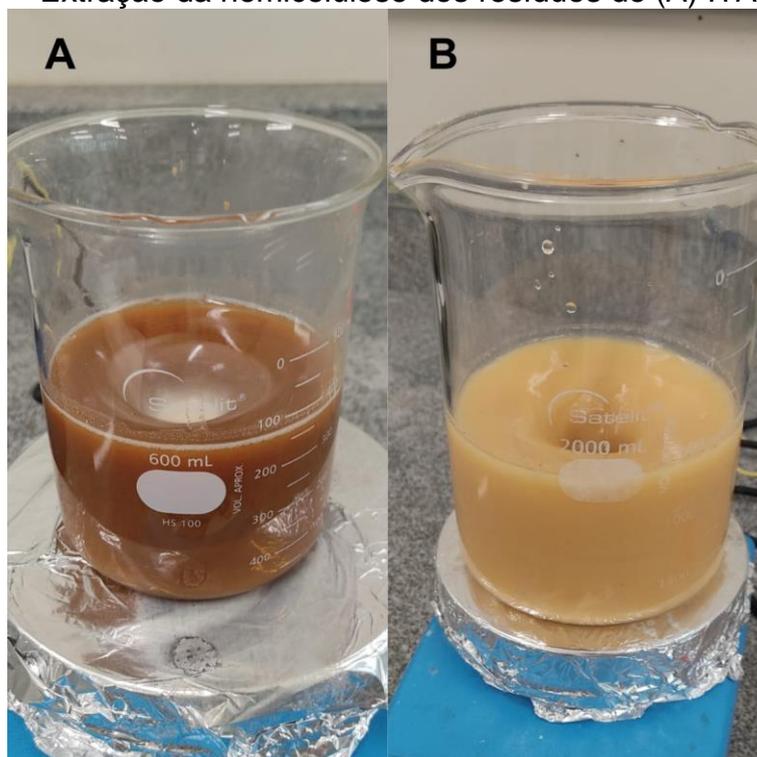


Fonte: A autora, 2023.

Após, o material foi seco em estufa da marca DeLeo Equipamentos para Laboratórios LTDA modelo A3 digital a temperatura de 60°C por 18 horas. O processo de extração da hemicelulose, Figura 17, foi iniciado com 12 g de serragem de ITA e 38 g de serragem de PIE, ambas livres de extrativo, juntamente com 240 e 760 mL de H₂O₂, respectivamente (proporção de 20 mL de H₂O₂ a cada 1 g de biomassa). A massa inicial e tempo de extração inferiores adotados para a serragem de itaúba, foram experimentais visando otimizar o processo.

O pH foi ajustado em 11,6 com a adição de NaOH 2M e em seguida, o sistema reagiu em temperatura ambiente, com agitação de 80 rpm por 4 horas com a madeira ITA e 6 horas com a madeira de PIE.

Figura 17 – Extração da hemicelulose dos resíduos de (A) ITA e (B) PIE



Fonte: A autora, 2023.

Posteriormente, o conteúdo foi filtrado e teve seu pH alterado para 6 com a adição de HCl 6M. Para concentrar o seu volume em 3 vezes, a amostra foi disposta em estufa temperatura de 60°C e após atingir o nível esperado, adicionou-se etanol 95 % (v/v) em uma proporção de 1:3 para a precipitação da hemicelulose. Esse processo durou sete dias por conta do tamanho reduzido das partículas de hemicelulose.

Ao acontecer a sedimentação, o sobrenadante foi retirado e foram realizadas lavagens com etanol 70 % (v/v) na quantidade precipitada até a obtenção de um sobrenadante límpido. Por fim, material separado foi dispenso em uma placa de petri revestida com politetrafluoretileno e seco por 24 horas em uma temperatura de 45°C.

3.2.2 Teor de extrativos dos resíduos de ITA e PIE

O teor de extrativos presentes nos resíduos madeireiros foi calculado pela diferença entre a massa da amostra antes da extração e a massa final após a extração alcoólica, conforme apresentado na Equação 1. A massa final foi definida após as amostras passarem pelo processo de secagem para a eliminação total do etanol utilizado na extração, sendo desconsiderada a massa do cartucho de papel.

$$TE = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times (100 \%) \quad (1)$$

Onde:

TE = Teor de extrativos; M_i = Massa inicial; M_f = Massa final.

3.2.3 Caracterização do conteúdo hemicelulósico extraído

Para a avaliação do conteúdo hemicelulósico extraídos dos resíduos de ITA e PIE foram realizados ensaios de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TGA) no LPOL - Laboratório de Polímeros localizado na Universidade de Caxias do Sul.

3.2.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a realização da análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, utilizou-se o modo de refletância total atenuada (ATR) . A amostra foi caracterizada com a utilização do equipamento Nicolet IS10-*Termo Scientific* e os resultados obtidos com a média de 32 varreduras, realizadas no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.3.2 Termogravimetria (TGA)

A análise de termogravimetria foi realizada a partir da inserção de uma amostra de cerca de 10 mg do conteúdo hemicelulósico em um analisador termogravimétrico da marca *Shimadzu* modelo TGA-50, com o objetivo de obter o seu perfil de decomposição. A amostra foi submetida a um aquecimento de 25 a 800 °C com uma taxa de 10 °C min⁻¹ em uma atmosfera de N₂ a um fluxo de 50 mL min⁻¹.

3.2.4 Obtenção dos filmes de hemicelulose

A metodologia para obtenção dos filmes foi baseada na aplicada por Braga (2018), que empregou o método de *casting*. Para a formulação dos filmes, dissolveu-se em concentrações de 2, 3 e 4 % (m/v) o extrato de hemicelulose obtido em água destilada, sob agitação mecânica a 600 rpm no período de 6 horas. Em uma placa revestida com filme de Teflon dispersou-se a solução que secou por 72 horas em temperatura ambiente e em seguida foi mantida em dessecador.

3.2.5 Avaliação dos filmes de hemicelulose

Para a avaliação dos filmes de hemicelulose formulados foram realizados ensaios mecânicos, de espessura e termogravimetria (TGA) no LPOL - Laboratório de Polímeros e microscopia eletrônica de varredura (MEV) no LCMIC – Laboratório Central De Microscopia, ambos localizados na UCS.

3.2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na análise de microscopia eletrônica de varredura as amostras dos filmes foram analisadas com uma tensão de aceleração de 10 kV, estando fixadas em um suporte de alumínio com fita condutiva de carbono e revestidas com uma fina camada de ouro. Na obtenção das imagens da superfície e espessura da amostra, realizou-se a sua fratura e aplicaram-se aumentos de 250 a 10000 vezes. Para ter mais informações sobre a composição química, realizou-se a Análise por Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS).

As análises mencionadas foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) da marca Tescan modelo Mira3.

3.2.5.2 Espessura

A espessura dos biofilmes foi medida com a utilização de um micrômetro digital *Mitutoyo* 0-25 mm, com precisão de 0,001 mm em dez pontos aleatórios e diferentes da extensão do filme, sendo que seu valor foi definido pela média aritmética dos valores obtidos.

3.2.5.3 Termogravimetria (TGA)

A análise termogravimétrica dos filmes foi realizada seguindo os mesmos procedimentos descritos na Seção 3.2.3.2.

3.2.5.4 Ensaio mecânicos

Os ensaios de resistência a tração foram realizados em triplicata com a utilização da máquina universal de ensaios EMIC modelo DL3000. Os corpos de prova com dimensão de 5,3 mm de largura e 80 mm de comprimento foram fixados no equipamento para a realização do ensaio com uma velocidade de 5 mm min⁻¹ e obtenção de resultados relativos a resistência a tração e alongamento na ruptura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TEOR DE EXTRATIVOS DOS RESÍDUOS DE ITA E PIE

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos para os percentuais de extrativo em cada uma das espécies de madeira.

Tabela 1 - Percentuais de extrativos presentes nos resíduos de ITA e PIE.

	M_i (g)	M_f (g)	TE (%)	Média dos valores obtidos (%)
ITA	15,03	12,07	19,67	19,66 ± 0,06
	15,02	12,05	19,73	
	15,04	12,09	19,59	
PIE	14,02	12,78	8,89	8,98 ± 0,07
	13,99	12,73	8,99	
	14,02	12,75	9,06	

Fonte: A autora, 2023.

Os teores de extrativos das madeiras em análise encontrados em literatura variam com tipo de extração adotada, para comparação dos valores obtidos considerou-se as extrações realizadas com etanol e etanol/tolueno.

Para a ITA os valores documentados variam de 7,73 % (VIANA *et al*, 2021), com valor intermediário de 13,6 % (POLETTTO *et al*, 2012), até 18,04% (SOUZA *et al*, 2020). Já para o PIE os valores apresentam menor variação, sendo a menor porcentagem de 4,5 % (POLETTTO *et al*, 2012), seguida de 5,83 % (VIANA *et al*, 2021) e 6,81 % (SUARDI, 2016). Os percentuais de extrativos obtidos são superiores aos encontrados em literatura. Essa variação pode ter ocorrido devido a origem da madeira, tipo de solo, clima onde foram cultivadas, além da idade da árvore.

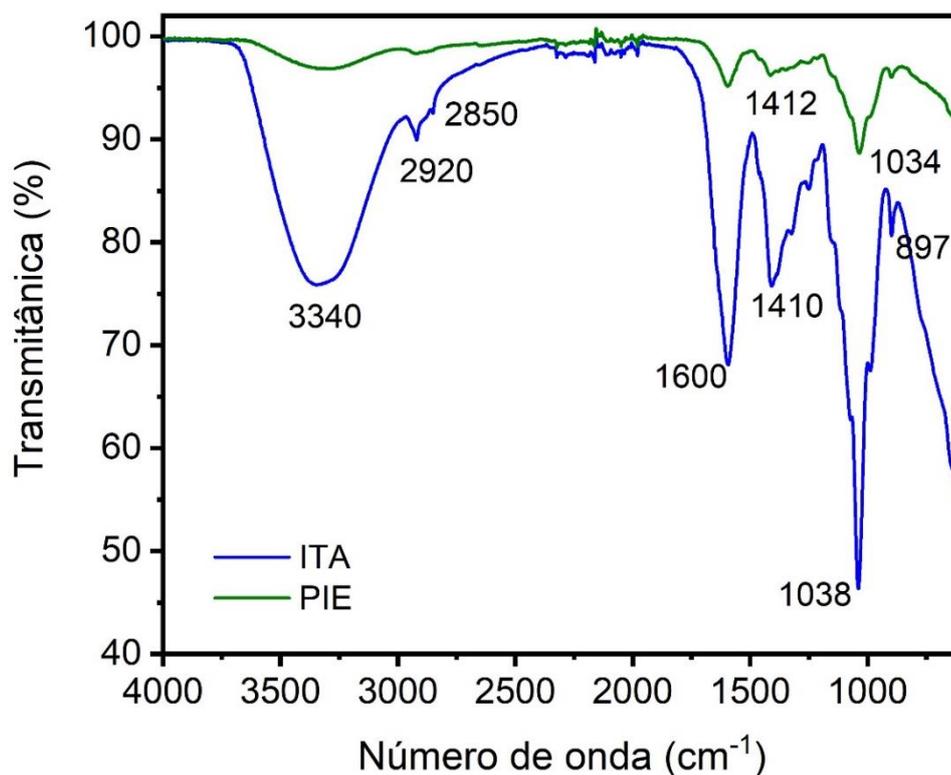
A concentração de extrativos está relacionada com a coloração e odor da madeira (SANSÍGOLO, 1994 *apud* BALLONI, 2009) logo, os teores elevados de extrativos da itaúba justificam a coloração escura de sua madeira e do extrato resultante da sua extração, como pode-se observar na Figura 16(A). A madeira de pinus apresentar percentual de extrativos inferior corrobora com a informação, uma vez que sua coloração e seu extrato são claros, como mostrado na Figura 16(B).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CONTEÚDO HEMICELULÓSICO EXTRAÍDO

4.2.1 Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com a aplicação do método proposto, obteve-se um extrato sólido dos resíduos de ITA e PIE que foram submetidos a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para verificar a presença de hemicelulose. A Figura 18 apresenta os espectros dos conteúdos hemicelulósicos da Itaúba e do Pinus obtidos através do FTIR.

Figura 18 – Espectros de FTIR dos extratos hemicelulósicos obtidos de ITA e PIE



Fonte: A autora, 2023.

Apesar de madeira Itaúba ser proveniente de uma árvore angiosperma e a madeira de Pinus ser de uma árvore gimnosperma, os espectros obtidos para as duas espécies apresentam semelhanças nas bandas inferiores à 1600 cm⁻¹.

A banda larga de média intensidade em 3340 cm⁻¹ está relacionada com o grupo hidroxila (-OH), presente na hemicelulose e nas ligações de hidrogênio da

água residual presente nos resíduos de madeira (ROSSA; SCIENZA; ZATTERA, 2013; SUN, 2004 *apud* BRAGA, 2018). Em seguida, a banda de 2920 cm^{-1} e seu ombro em 2850 cm^{-1} referem-se à deformação axial simétrica e assimétrica de dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$, respectivamente (MENDES, 2020)

A banda em 1600 cm^{-1} pode indicar a presença da carbonila presente na hemicelulose, enquanto que a banda em $1410/1412\text{ cm}^{-1}$ é atribuída às deformações de estiramento do metileno (BRIENZO, 2010; BRAGA, 2018). O ombro em 897 cm^{-1} pode estar associado com as estruturas da xilose, mais especificamente, com as ligações β -glicosídicas C-O-C e com a deformação de C-H (SUN; TOMKINSON, 2002).

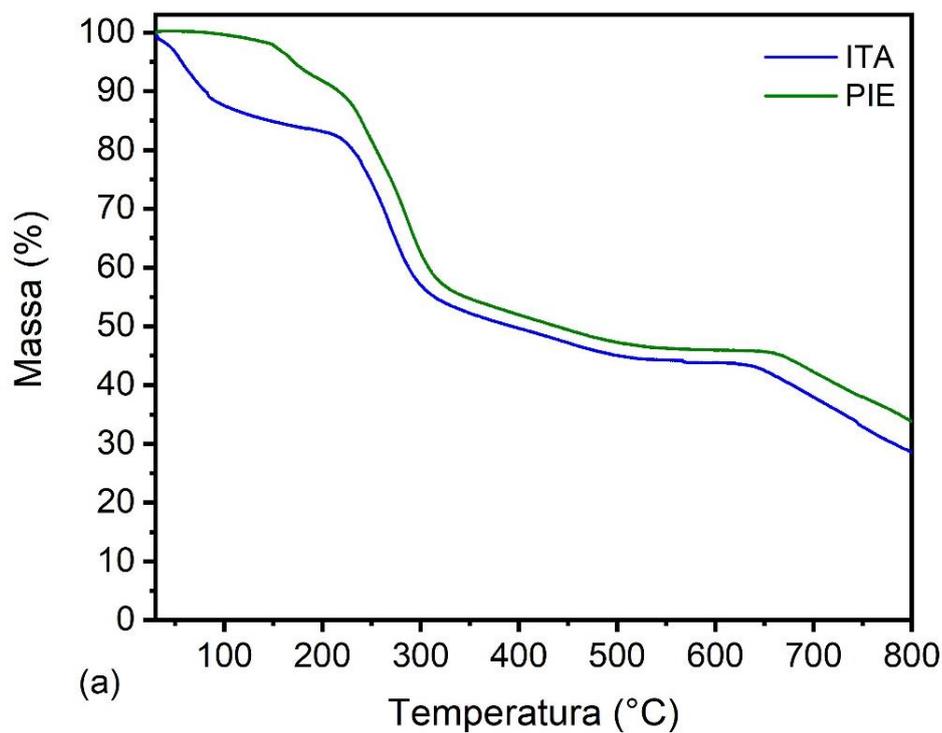
De forte intensidade e fina, a banda em $1038/1034\text{ cm}^{-1}$ está associada as vibrações de C-O, C-C, que estão presentes nas ligações glicosídicas e da deformação angular de C-OH, três grupos presentes na molécula da hemicelulose em suas unidades de xilose (SINGH *et al*, 2013). Esta banda é a mais comumente encontrada em espectros de FTIR de hemicelulose, Mendes (2020) obteve banda em 1036 cm^{-1} na análise da hemicelulose extraída das fibras de juta, enquanto que Braga (2018) também obteve a banda em 1038 cm^{-1} no extrato hemicelulósico da cana de açúcar.

Os espectros de FTIR obtidos para os extratos de ITA e PIE comprovam a presença da hemicelulose, pois apresentam bandas similares as encontradas na literatura para a caracterização química desse polissacarídeo, comprovando que o método de extração proposto é eficaz.

4.2.2 Análise dos ensaios de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

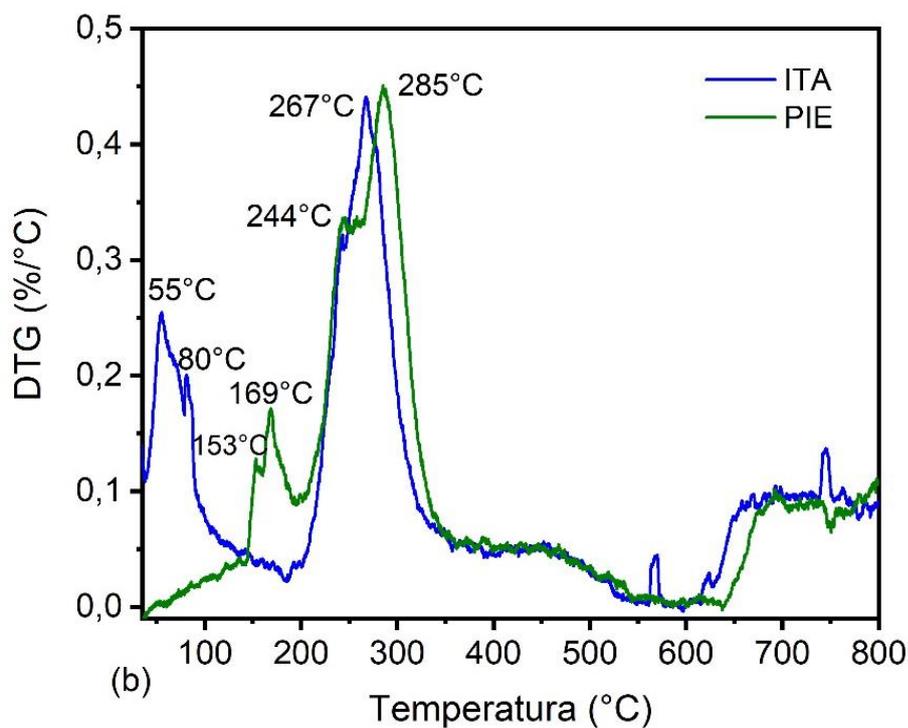
A análise termogravimétrica tem por objetivo avaliar as temperaturas de degradação e comparar a estabilidade térmica dos extratos hemicelulósicos obtidos a partir dos resíduos de ITA e PIE. A Figura 19 apresenta os termogramas, enquanto que as curvas termogravimétricas derivadas são exibidas na Figura 20.

Figura 19 - Curvas termogravimétricas para os extratos hemicelulósicos de ITA e PIE.



Fonte: A autora, 2023.

Figura 20 - Curvas termogravimétricas derivadas para os extratos hemicelulósicos de ITA e PIE.



Fonte: A autora, 2023.

As temperaturas associadas a perda de 3 % de massa das amostras hemicelulósicas de ITA e PIE foram diferentes, sendo de 49 °C e 157° C respectivamente. Essa diferença de temperatura perdurou até a perda de massa equivalente à 10 %, que foram registradas em 81 °C para a Itaúba e 216 °C para o Pinus.

Os resultados obtidos para o primeiro estágio de degradação mostram uma maior estabilidade térmica do extrato hemicelulósico obtido dos resíduos de PIE. A perda de massa próximo a temperaturas de 100 °C está relacionada a perda de água que está presente nas amostras na forma de umidade, sendo esse teor superior no extrato de Itaúba (RAMBO *et al.*, 2015)

A Tabela 2 sintetiza os valores de temperatura obtidos para a degradação de 3 % e 10 %, temperaturas de pico de máxima degradação e teor de cinzas em 800°C para a ITA e PIE.

Tabela 2 – Temperaturas de degradação térmica, pico do DTG e teor de cinzas a 800 °C para os extratos hemicelulósicos.

Amostras	T_{3 % PD} (°C)	T_{10 % PD} (°C)	T pico da DTG (°C)	Teor de cinzas (%) (800 °C)
ITA	49	81	267	28,5
PIE	157	216	285	33,8

Fonte: A autora, 2023.

As temperaturas de pico obtidas são os valores de maior atividade na decomposição térmica e estão relacionadas com a degradação da hemicelulose, que possui uma estrutura química não linear e com diversas ramificações, como foram apresentadas nas Figuras 5, 6 e 7, que possuem baixa estabilidade térmica e volatilizam facilmente (JOHN; THOMAS, 2008; POLETTO *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2020).

As degradações mais lentas e constantes acima das temperaturas de máxima degradação mencionada se referem a degradação majoritária da hemicelulose. Ao final da reação, à 800 °C, o que restam são as cinzas, que representaram 28,5 % e 33,8 %, para ITA e PIE respectivamente, do extrato hemicelulósico da amostra. Os resíduos podem ser referentes aos conteúdos inorgânicos, como o cloreto de sódio formado no processo de extração da

hemicelulose dos resíduos de madeira, que podem estar presentes no extrato (YANG *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2020; RAMBO *et al.*, 2015).

4.3 AVALIAÇÃO DOS FILMES DE HEMICELULOSE

Tempo e massa inferiores empregados para a extração da hemicelulose da madeira de Itaúba, são alguns dos fatores que influenciaram o baixo rendimento do processo que resultou em 0,042 g de hemicelulose extraída por grama de serragem. Possivelmente as diferenças observadas na extração também estão associadas a estrutura celular da madeira. O pinus é uma conífera ou *softwood*, onde a hemicelulose pode estar mais acessível para extração, enquanto a itaúba é uma folhosa ou *hardwood*, o que pode ter dificultado e/ou retardado a extração das polioses dessa espécie de madeira (WIEDENHOEFT, 2013).

Por não haver tempo disponível para uma nova extração, utilizou-se apenas o resultado obtido da extração da madeira de Pinus, que teve rendimento de 0,053 g de hemicelulose por grama de serragem. Os filmes formulados com 2 %, 3 % e 4 % de extrato hemicelulósico de PIE foram transparentes, porém com coloração levemente amarelada similar aos formulados por Braga (2018) e Oliveira (2017), apresentados nas Figuras 11 e 12. Todos os filmes se apresentaram visualmente homogêneos, entretanto muito frágeis.

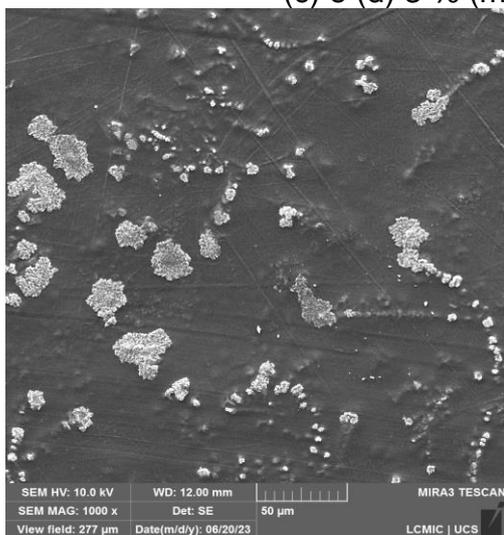
4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Analisando a Figura 21, em que estão apresentadas as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizadas nas superfícies e nas seções transversais dos filmes formulados com o conteúdo hemicelulósico extraído de PIE, percebe-se que eles apresentaram superfícies similares, com estruturas densas, lisas e sem a presença de poros.

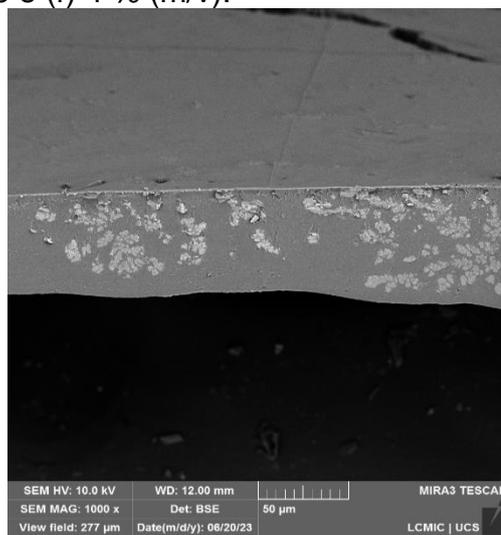
Em contrapartida, em todos os filmes observou-se a presença de cristais em suas superfícies e laterais, estando eles mais dispersos no filme com concentração de 2 % (m/v) de hemicelulose e mais próximos com o aumento da concentração. A Figura 22 apresenta a estrutura do cristal presente na superfície do filme com composição de 2 % (m/v) de hemicelulose com um aumento de 10000x.

Figura 21 – Micrografias obtidas por meio do MEV das superfícies e seções

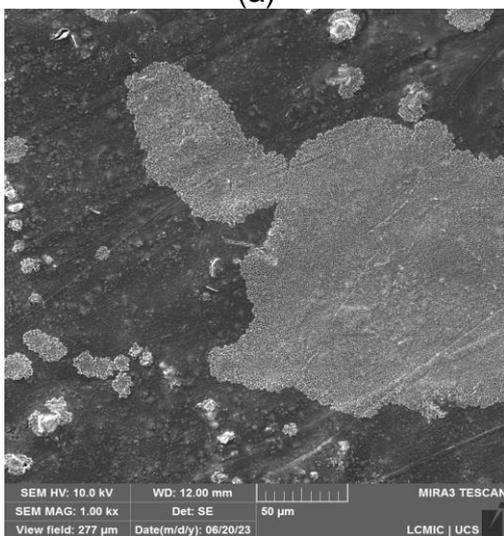
transversais dos filmes de hemicelulose com aumento de 1000x: (a) e (b) 2 % (m/v); (c) e (d) 3 % (m/v); (e) e (f) 4 % (m/v).



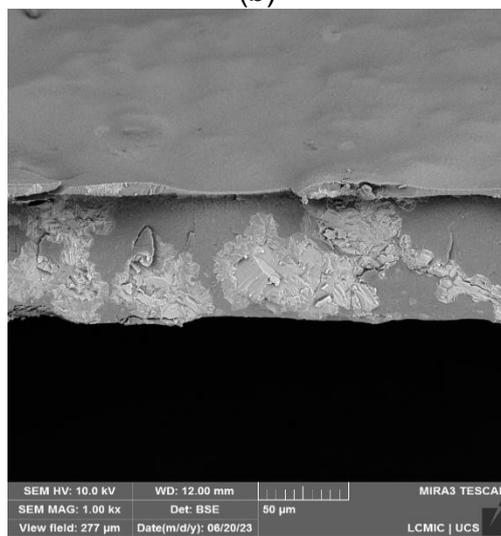
(a)



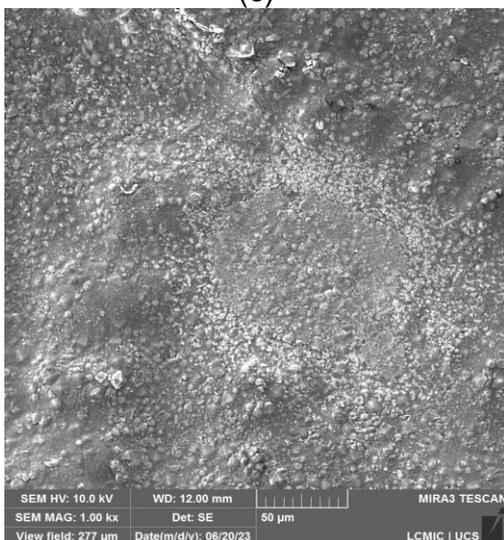
(b)



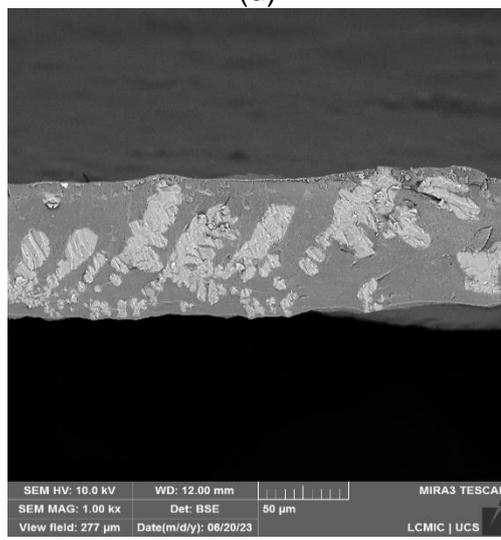
(c)



(d)



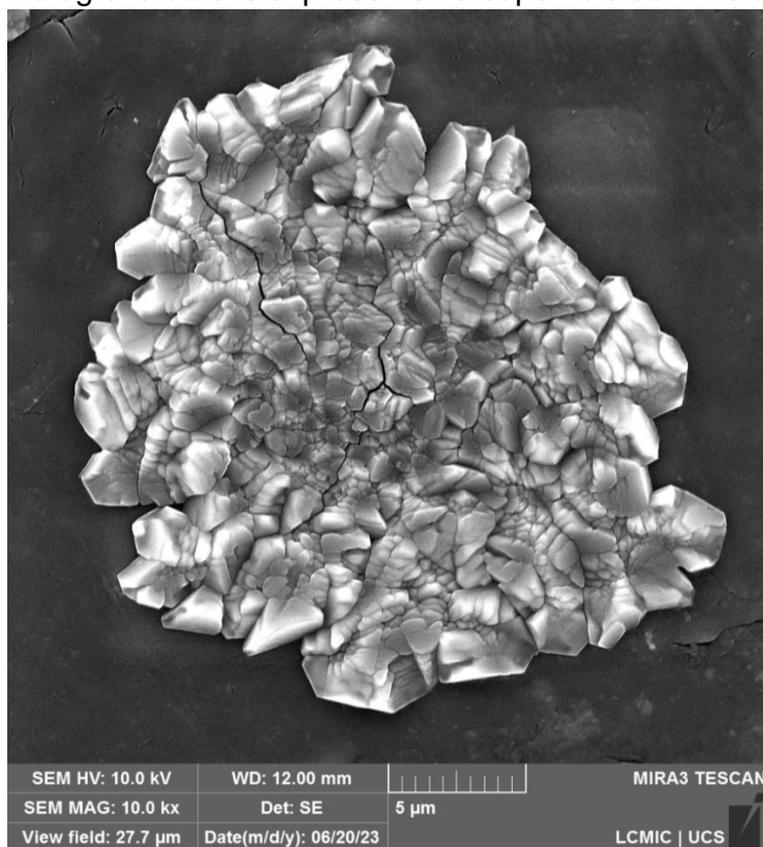
(e)



(f)

Fonte: A autora, 2023.

Figura 22 – Micrografia do cristal presente na superfície do filme de 2 % (m/v).

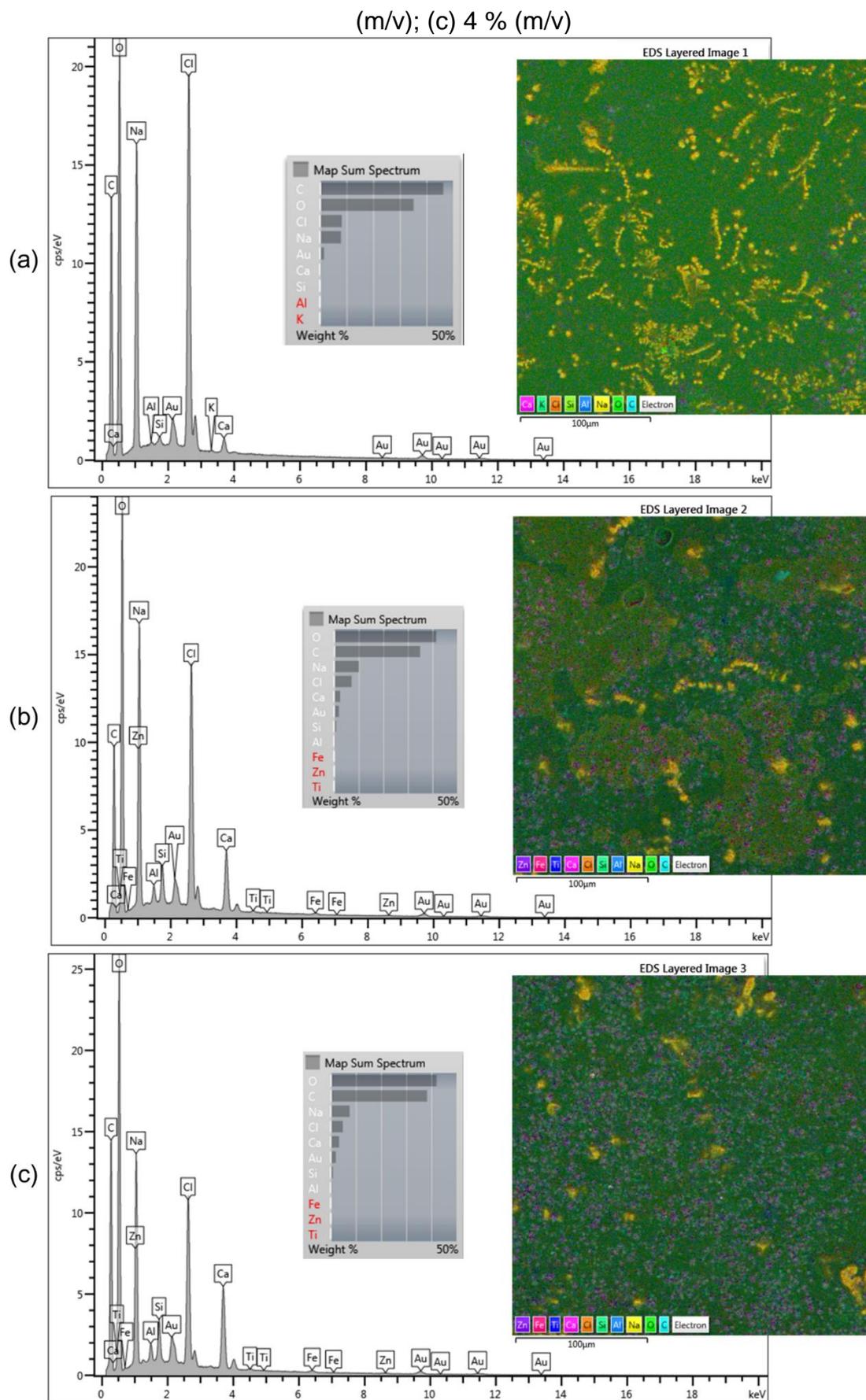


Fonte: A autora, 2023.

A composição dos filmes e dos cristais foi identificada por meio da espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Como mostra a Figura 23, os elementos localizados no espectro além dos constituintes da hemicelulose (carbono e oxigênio) foram o cloro e o sódio, em maior concentração, e cálcio e silício, em intensidades menores.

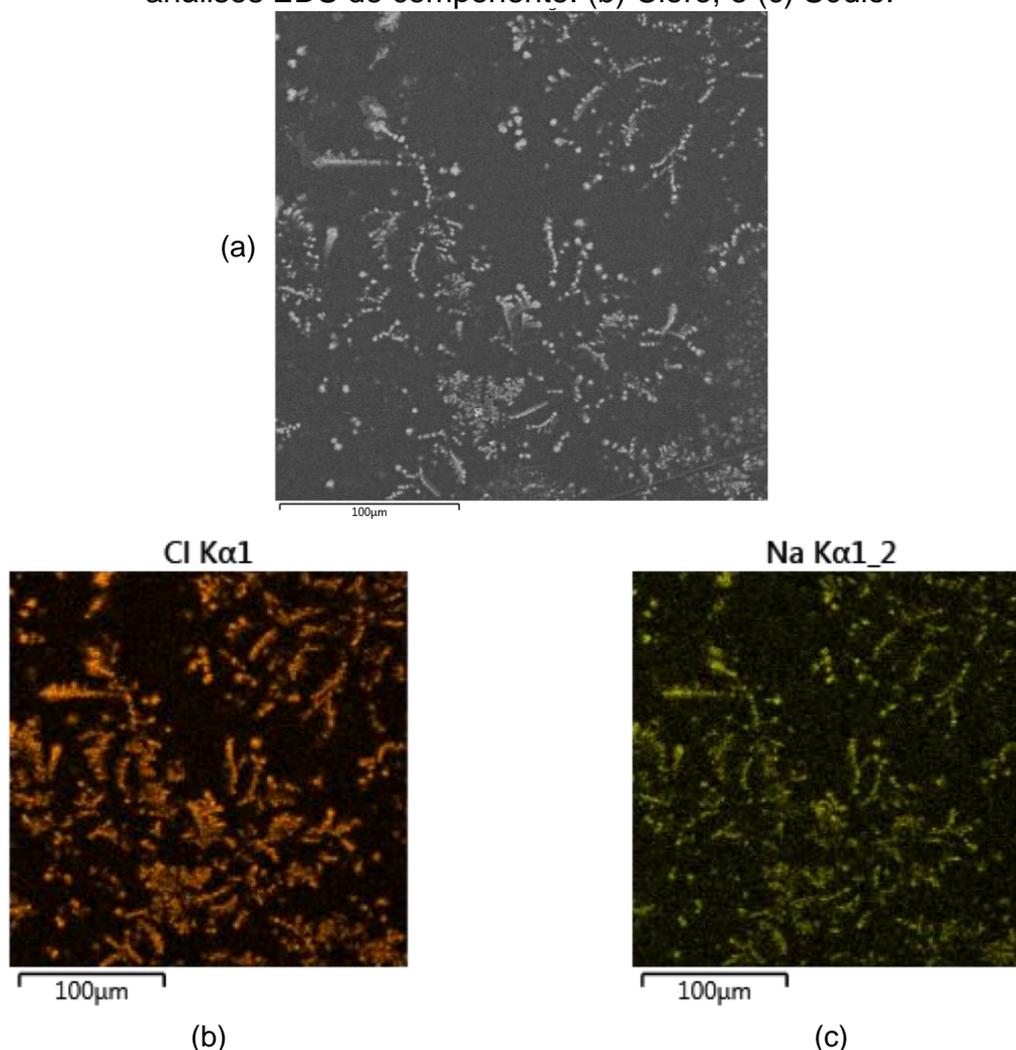
A presença de cloro e sódio na composição do filme, juntamente com o EDS detalhado, Figura 24, confirma que os cristais visualizados nos filmes são de cloreto de sódio. O composto é formado durante o processo de extração da hemicelulose na reação de neutralização entre o hidróxido de sódio, utilizado para aumentar o pH do meio de extração, e o ácido clorídrico utilizado para a redução do pH após a filtração do conteúdo hemicelulósico extraído. Sua presença indica que o processo de purificação com o etanol não foi totalmente efetivo, sendo necessário a realização de mais etapas de lavagem do sobrenadante para remoção total do cloro e sódio em solução.

Figura 23 – Espectros de EDS dos filmes de hemicelulose de: (a) 2 % (m/v); (b) 3 %



Fonte: A Autora, 2023.

Figura 24 – (a) Microscopia com presença de cristais na amostra de 2 % (m/v) ; e análises EDS de componente: (b) Cloro; e (c) Sódio.



Fonte: A autora, 2023.

O silício presente nos filmes indica que a serragem teve uma leve contaminação, possivelmente ocorrido durante as etapas de corte e estoque da madeira. O mesmo composto em proporções similares, também foi encontrado nos filmes de hemicelulose de Braga (2018) e Oliveira (2017), e foi considerado irrelevante para os demais testes.

Por outro lado, o cálcio pode ser um resquício de extrativo presente na serragem de PIE, uma vez que ele está presente na parede celular da madeira na forma de pectato de cálcio. Sua presença nos filmes poliméricos pode aumentar sua rigidez e torná-los mais rígidos, não sendo o ideal para materiais poliméricos (YAMAMOTO *et al.*, 2011; PASSAIA, 2018).

4.3.2 Espessura

As espessuras médias dos filmes variaram de forma crescente com o aumento da concentração de hemicelulose, entre 0,1034 e 0,1451 mm conforme detalhado na Tabela 3.

Tabela 3 – Espessura média dos filmes de hemicelulose de PIE.

Concentração em hemicelulose (%m/v)	Espessura média (mm)
2	0,1034±0,015
3	0,1061±0,011
4	0,1451±0,014

Fonte: A autora, 2023.

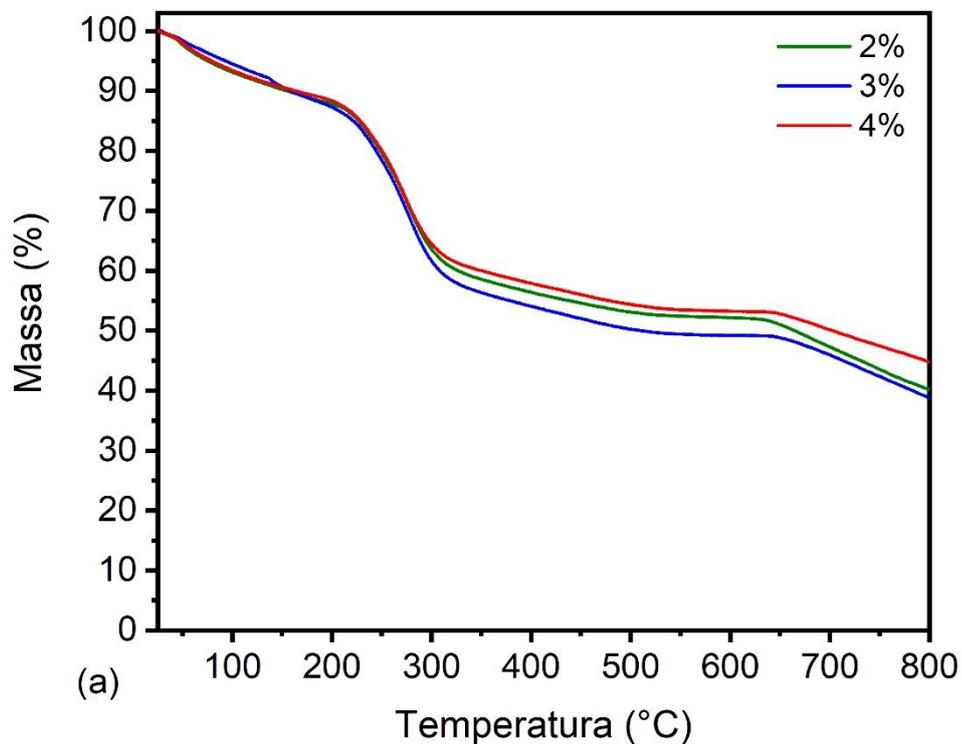
Os resultados obtidos são satisfatórios pois tem espessura uniforme e sem diferença significativa entre as diferentes formulações, além disso são da mesma ordem de grandeza que os filmes formulados em outros estudos, que variaram de 0,036 mm (BRAGA, 2018) e 0,30 mm (OLIVEIRA, 2017).

4.3.3 Termogravimetria

A análise termogravimétrica tem por comparar a estabilidade térmica dos filmes de hemicelulose de PIE desenvolvidos em diferentes concentrações. As três curvas apresentam comportamentos semelhantes, com picos de degradação em torno dos 50 °C, 250°C e 278 °C, conforme apresentam a Figura 25, termogramas, e Figura 26, curvas termogravimétricas derivadas.

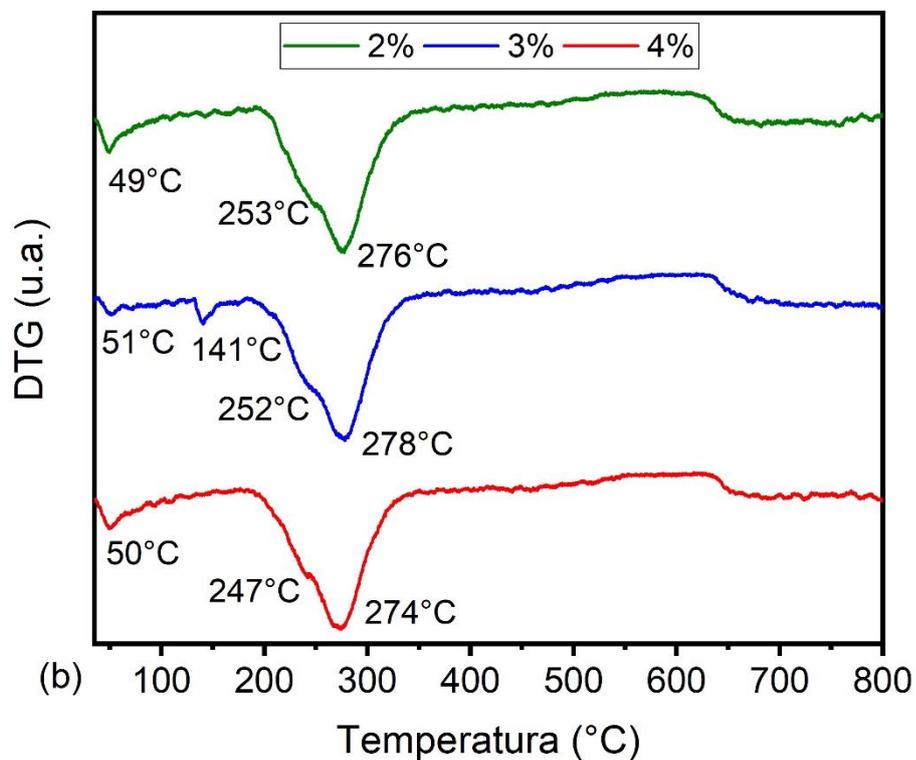
As perdas de 3 % de massa das amostras dos filmes ocorreram nas temperaturas de 55 °C, 67 °C e 58 °C, para as concentrações de 2 %, 3 % e 4 % (m/v) de hemicelulose respectivamente. Essa perda inicial de massa está relacionada com a evaporação da água utilizada no método *casting* para formulação dos filmes, sendo a temperatura superior na amostra com 3 % (m/v) de hemicelulose possivelmente pela presença de uma maior umidade em sua superfície (SHAO *et al.*, 2019).

Figura 25 – Curvas termogravimétricas para os filmes de hemicelulose de 2 %, 3% e 4% (m/v) de concentração desenvolvidos.



Fonte: A autora, 2023.

Figura 26 – Curvas termogravimétricas derivadas para os filmes de hemicelulose de 2 %, 3% e 4% (m/v) de concentração desenvolvidos.



Fonte: A autora, 2023.

A Tabela 4 exibe os valores de temperatura para 3 % e 10 % de perda de massa na amostra, a temperatura de máxima degradação e a os teores de cinza para os filmes hemicelulósicos de 2 %, 3 % e 4 % (m/v) de concentração.

Tabela 4 - Temperaturas de degradação térmica, pico do DTG e teor de cinzas a 800 °C para os filmes de hemicelulose de PIE.

Concentração hemicelulose (%m/v)	T_{3 % PD} (°C)	T_{10 % PD} (°C)	T pico da DTG (°C)	Teor de cinzas (%) (800 °C)
2	55	155	276	40,2
3	67	159	278	38,8
4	58	164	274	44,8

Fonte: A autora, 2023.

As temperaturas obtidas para 10 % de degradação dos filmes, mostram uma tendência de aumento com uma maior concentração de hemicelulose, o que está relacionado com a menor quantidade de água em sua composição. Já as temperaturas de pico por volta dos 275 °C e seu ombro em 250°C, são referentes a degradação da hemicelulose, mais especificamente devido a clivagem das ligações simples e duplas entre o carbono e oxigênio presentes em sua molécula (JOHN; THOMAS, 2008; POLETTO *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2020).

O único pico de degradação que apenas apareceu na curva do filme de 3 % (m/v) de hemicelulose foi em 141°C, que pode estar relacionado a decomposição parcial da hemicelulose ou algum de seus constituintes. Nas temperaturas superiores à de máxima degradação, ocorre a decomposição majoritária da hemicelulose com a separação das ligações entre os átomos de carbono, o que recebe o nome de carbonização (SHAO *et al.*, 2019).

Ao final da análise o que sobram são as cinzas referentes a materiais inorgânicos presentes nos filmes, principalmente proveniente dos cristais de cloreto de sódio visualizados em suas superfícies, como mostrado na Figura 22. Das três formulações o filme com 4 % (m/v) de hemicelulose foi o com maior teor de contaminantes inorgânicos, visto que apresentou teor de cinzas de 44,8 %.

4.3.4 Ensaio mecânicos

Os dados referentes aos ensaios mecânicos de alongamento e resistência a tração dos filmes de hemicelulose formulados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades mecânicas dos filmes de hemicelulose.

Concentração em hemicelulose (%m/v)	Alongamento (%)	Resistência à Tração (MPa)
2	2,25 ± 0,18	0,12 ± 0,08
3	0,86 ± 0,03	0,18 ± 0,02
4	1,21 ± 0,26	0,64 ± 0,02

Fonte: A autora, 2023.

Os resultados obtidos mostram que os filmes desenvolvidos possuem valores de resistência à tração menores quando comparados a outros filmes desenvolvidos a partir da hemicelulose extraída de fontes naturais. Braga (2018), formulou seus filmes hemicelulósicos de cana-de-açúcar com as mesmas concentrações de hemicelulose utilizadas no presente trabalho e obteve valores de resistência à tração de 9,11 MPa, 12,7 MPa e 23,64 MPa, para 2 %, 3 % e 4 % de concentração de hemicelulose respectivamente. A presença dos cristais de cloreto de sódio possivelmente ocasionou a fragilização dos filmes, reduzindo sua resistência à tração.

Sabiha-hanim e Siti-norsafurah (2012) e Oliveira (2017), formularam seus filmes com 10 % (m/v) de hemicelulose de cana-de-açúcar e 33 % (m/v) de hemicelulose de fibras de curauá e alcançaram resultados mais próximos dos encontrados para os filmes de hemicelulose de PIE, de 2 MPa e 2,2 MPa respectivamente. Entretanto, as propriedades mecânicas são superiores quando comparadas com as de biopolímeros desenvolvidos com amido de milho e farinha de palma (SILVA; ARAÚJO, 2022), que obtiveram resistência à tração de 0,010 MPa.

Já os valores obtidos para alongamento são similares aos encontrados por Braga (2018) e inferiores aos demais. Apesar dos resultados obtidos não serem satisfatórios, tem-se a tendência de aumento de resistência com o aumento da

concentração de hemicelulose nos filmes e com o aumento de sua espessura, que ocorre pela maior interação molecular por meio das ligações de hidrogênio.

5 CONCLUSÃO

Com base no estudo realizado verificou-se a possibilidade da extração de hemicelulose dos resíduos de ITA e PIE para posterior desenvolvimento de filmes poliméricos. O êxito na remoção da hemicelulose foi comprovada pelos espectros gerados nas análises de FTIR, que apresentaram bandas em números de onda características desse composto para ambos os tipos de madeira. Do mesmo modo, os termogramas resultantes dos ensaios termogravimétricos foram típicos da degradação da hemicelulose além de indicaram uma maior estabilidade térmica da hemicelulose extraída da madeira de PIE.

Os filmes foram desenvolvidos apenas com o conteúdo hemicelulósico extraído dos resíduos de PIE pelo baixo rendimento da extração de hemicelulose da madeira de ITA. Através da microscopia eletrônica de varredura verificou-se que suas estruturas eram densas e sem a presença de poros. Entretanto, identificou-se a presença de cristais em suas superfícies, que posteriormente foram identificados através de EDS como sendo em sua maioria cloreto de sódio, proveniente da extração da hemicelulose.

Esses contaminantes podem ter influenciado negativamente as propriedades térmicas e mecânicas dos filmes, uma vez que os filmes mostraram resistência à tração variando entre 0,12 e 0,64 MPa e apresentaram teores de cinzas superiores à 38 %. Apesar disso, foi observada uma tendência de aumento de espessura, de estabilidade térmica e de resistência à tração dos filmes quando um maior percentual de hemicelulose foi incorporada em sua composição.

Dentre os filmes formulados, o filme com concentração de 4 % (m/v) de hemicelulose foi o que apresentou as melhores, por ser mais estável a variações de temperatura e suportar uma maior resistência a tração. Os resultados apresentados nesse estudo podem ser utilizados como base para pesquisas futuras, com o objetivo de otimizar a extração da hemicelulose da madeira de ITA e PIE e aprimorar as formulações dos filmes e suas características, ampliando assim as suas possíveis aplicações.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos realizados nesse trabalho provaram a possibilidade de extrair e utilizar a hemicelulose das madeiras ITA e PIE na formulação de filmes. Para trabalhos futuros sugere-se o aperfeiçoamento nos processos de extração e formulação dos filmes como:

- a) melhorar a purificação da hemicelulose após a extração para redução dos contaminantes;
- b) aprimorar a extração e obtenção dos filmes hemicelulósicos da serragem de ITA;
- c) avaliar o desenvolvimento de filmes com diferentes espessuras e concentrações de hemicelulose;
- d) analisar a solubilidade e a biodegradabilidade dos filmes;
- e) avaliar as propriedades mecânicas dos filmes com adição de plastificantes e/ou outros polímeros.

REFERÊNCIAS

- ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **Perfil 2021**. 2021. Disponível em: http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2022/09/PERFIL_2021_PT_FINAL.pdf. Acesso em: 12 out. 2022.
- ABDULLAH; CAI, Jiyang; HAFEEZ, Muhammad Adnan; WANG, Qun; FAROOQ, Shahzad; HUANG, Qingrong; TIAN, Wenni; XIAO, Jie. *Biopolymer-based functional films for packaging applications: A review*. **Frontiers in Nutrition**. 2022.
- ACOSTA, Emanuelle Diz. **Reaproveitamento de resíduos de itaúba (Mezilaurus itauba) por meio de extração com CO2 em estado supercrítico**. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina Centro Tecnológico, Florianópolis, 2013.
- ARAÚJO, Bruna Aline; FREITAS, Lucas Silva de; SARMENTO, Kênia Kelly Freitas; BEZERRA, Vanessa Rosales; LIMA, Carlos Antônio Pereira de; MEDEIROS, Keila Machado de. A aplicação de polímeros biodegradáveis como uma alternativa sustentável. **Research, Society and Development**. vol. 10, n. 9, 2021.
- BAJPAI, Pratima. **Biermann's Handbook of Pulp and Paper**. 3 ed. Elsevier, 2018.
- BALLONI, Carlos José Vespúcio. **Caracterização física e química da madeira de *Pinus elliottii***. 2009. 41 f., Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Industrial Madeireira). UNESP. Itapeva, 2009.
- BARBOSA, L. C.; PEDRAZZI, C.; FERREIRA, E. S., SCHNEID, G. N.; WILLE, V. K. D. Avaliação dos resíduos de uma serraria para a produção de celulose kraft. **Ciência Florestal**. Santa Maria, v. 24, n. 2, p. 491-500, abr.-jun. 2014.
- BRAGA, Roberta da Silva. **Desenvolvimento de filme polimérico à base de hemicelulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar**. 2018, 47 f., Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia química). Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2018.
- BRIENZO, Michel. **Extração de hemiceluloses do bagaço de cana-de-açúcar para obtenção de xilo-oligossacarídeos**. 2010. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências com ênfase em Biotecnologia Industrial). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, 2010.
- BRASIL. **Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, [2010]. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 27 ago. 2022.
- CABREIRA, Mariane Pires. **Classificação de resíduos de serraria e seu potencial de utilização**. 2011. 47 f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Florestal). Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA, São Gabriel, 2011.
- CAIXETA, Danila Soares; MORAIS, Eduardo Beraldo. Panorama mundial de produção de plástico e estratégias de degradação. **Enciclopédia Biosfera**. Jandaia, vol. 19, n. 39, p. 230-248, 2022.

CARRERO, Gabriel Cardoso; PEREIRA, Raylton dos Santos; JACAÚNA, Marcelo do Amaral; VIEIRA, Manuel de Jesus Junior. **Árvores do Sul do Amazonas – Guia de espécies de interesse econômico e ecológico**. 2 ed. Manaus: IDESAM, 2017.

CNCFlora. *Mezilaurus itauba* in Lista Vermelha da flora brasileira versão 2012.2 **Centro Nacional de Conservação da Flora**. Disponível em <http://cncflora.jbrj.gov.br/portal/pt-br/profile/Mezilaurus_itauba>. Acesso em 19 setembro 2022.

CNI – Confederação Nacional da Indústria. **Perfil Setorial da Indústria**. Disponível em: <<https://perfilsetorialdaindustria.portaldaindustria.com.br/categorias/16-madeira/>>. Acesso em: 28 ago. 2022.

CORASSA, Janaína de Nadai; TIESEN, Catiane Micheli Alcantara; DALL’OGLIO Onice Teresinha; MELO, Rafael Rodolfo de. Durabilidade natural de dez madeiras amazônicas sob condições de campo. Sinop, **Nativa**. vol. 7, n. 6, p. 758-762, nov./dez. 2019.

D’ALMEIDA, Maria Luiza Otero; KOGA, Mariza Eiko Tsukuda; FERREIRA, Daniela Colevati; PIGOZZO, Raphael Jaquier Bossler; TOUCINI, Ricardo; REIS, Haroldo Marinho dos; VIANA, Eder Francisco. **Celulose**. SENAI-SP editora, 2018.

FARIAS, Silvana Silveira de; SIQUEIRA, Sônia Maria Costa; CRISTINO, Jéssica Hiade Silva; ROCHA, Jefferson Marçal da. Biopolímeros: uma alternativa para promoção do desenvolvimento sustentável. **Revista Geonorte**. ed. especial 5, vol. 7, n. 26, p. 61-77, 2016.

FLOCH, Alexandra Le; JOURDES, Michael; TEISSEDRE, Pierre-Louis. *Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: composition, interest, assays: a review*. **Carbohydrate Research**, vol. 417, n. 19, p. 94-102, nov. 2015.

GALLINA, Gianluca; CABEZA, Álvaro; BIASI, Pierdomenico; GARCÍA-SERNA, Juan. *Optimal conditions for hemicelluloses extraction from Eucalyptus globulus wood: hydrothermal treatment in a semi-continuous reactor*. **Fuel Processing Technology**. vol. 148, p. 350-360, 2016.

GARCIA, Felipe Manente; MANFIO, Daniel Rubert; SANSÍGOLO, Claudio Angeli; MAGALHÃES, Patrícia Amanda Domingues. Rendimento no desdobro de toras de Itaúba (*Mezilaurus itauba*) e Tauari (*Couratari guianensis*) segundo a classificação da qualidade da tora. **Floresta e Ambiente**, vol.19, n. 4, p. 468-474, 2012.

GILMAN, Edward F.; WATSON, Dennis G.; KLEIN, Ryan W.; KOESER, Andrew K.; HILBERT, Deborah R.; MCLEAN, Drew C. *Pinus elliotii: Slash Pine*. **University of Florida**. 2019.

HAGE, Elias. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, abr./jun. 1998.

HOSSEINAEI, Omid; WANG, Siqun; ENAYATI, Ali Akbar; RIALS, Timothy G. *Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood–plastic composites*. **Composites: Part A**. vol.43, p. 686-694, 2012.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório Anual IBÁ**, 2021. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf>. Acesso em: 10 set. 2022.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas. **Itaúba**, 2022. Disponível em: https://www.ipt.br/informacoes_madeiras3.php?madeira=39. Acesso em: 27 ago. 2022.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas. **Pinus-elioté**. 2022. Disponível em: https://www.ipt.br/informacoes_madeiras3.php?madeira=7#:~:text=Caracter%C3%ADsticas%20sensoriais%3A%20cerne%20e%20alburno,%3B%20gr%C3%A3%20direita%3B%20textura%20fina. Acesso em: 02 set. 2022.

JOHN, Maya Jacob; THOMAS, Sabu. *Biofibres and biocomposites*. **Carbohydrate Polymers**. Vol. 71, p. 343-364, 2008.

KLOCK, Umberto; ANDRADE, Alan Sulato de. **Química da Madeira**. 4 ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2013.

KOCABAS, Didem Sutay; AKÇELİK, Merve Erkoç; BAHÇEGÜL, Ering; ÖZBEK, Hatice Neval. Bulgur bran as a biopolymer source: Production and characterization of nanocellulose-reinforced hemicellulose-based biodegradable films with decreased water solubility. **Industrial Crops and Products**, v. 171, 2021.

KROGELL, Jens; KOROTKOVA, Ekaterina; ERANEN, Kari; PRANOVICH, Andrey; SALMI, Tapio; MURZIN, Dmitry; WILLFOR. *Intensification of hemicellulose hot-water extraction from spruce wood in a batch extractor – Effects of wood particle size*. **Bioresource Technology**. vol. 143, p. 212-220, 2013.

LI, Zongquan; QIN, Menghua; XU, Chunlin; CHEN, Xiaoqian. *Hot water extraction of hemicelluloses from Aspen wood chips of different Sizes*. **Bioresources**. vol. 8, n. 4, 5690-5700, 2013.

LONGUE JÚNIOR, Dalton. **Biorrefinaria da madeira de eucalipto associada à indústria de celulose e papel**. 2013. 118 f. Tese (doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

MAFEI, Thamyres Del Torto; MASARIN, Fernando; NETO, Flávia S. P. P.; PEIXOTO, Guilherme; NETO, Álvaro de Baptista; MONTI, Rubens. *Extraction and Characterization of Hemicellulose from Eucalyptus By-product: Assessment of Enzymatic Hydrolysis to Produce Xylooligosaccharides*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. 2019.

MENDES, Ívia Maria Lourenço. **Obtenção e caracterização de blendas poliméricas de hemicelulose com polímeros biodegradáveis**. 2020, 100 f. Dissertação (Mestrado em Integridade de materiais na engenharia). Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília. Distrito Federal, 2020.

METACYC. **Galactoglucomannan**. 2022. Disponível em: <https://biocyc.org/compound?orgid=META&id=Glucuronoxylans#>. Acesso em: 12 set. 2022.

METACYC. **Glucomanan**. 2022. Disponível em: <https://biocyc.org/compound?orgid=META&id=Glucuronoxylans#>. Acesso em: 12 set. 2022.

METACYC. **Glucuronoxylan**. 2022. Disponível em: <https://biocyc.org/compound?orgid=META&id=Glucuronoxylans#>. Acesso em: 12 set. 2022.

PACHECO, Bruno Domingos; MENDONZA, Zaira Morais dos Santos Hurtado; BORGES, Pedro Hurtado de Mendonza; ELIAS, Maísa Pavani dos Santos; SANTOS, Daniela Magali. Madeira serrada comercializada em dois municípios do estado de mato grosso. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 16, n. 30, p. 394-407, 2019.

PASSAIA, Carolina. **Incorporação de reforço mineral e plastificante de fontes renováveis em filmes de polietileno reciclado**. 2018, 41 f., Trabalho de conclusão de curso (Química Industrial). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química. Porto Alegre, 2018.

PEDRAZZI, Cristiane; DICK, Grasielle; COLDEBELLA, Rodrigo; GENTIL, Marina; GIESBRECHT, Bruna Mohr; ROSA, Rosana Cortelini. **Química da Madeira**. Santa Maria, 1 ed. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2019.

POLETTO, Matheus. Degradação térmica e aspectos morfológicos de quatro espécies de madeira provenientes da indústria madeireira. **Revista Árvore**. Viçosa, vol. 40, n. 5, p. 941-948, 2016.

POLETTO, Matheus; ZATTERA, Ademir; FORTE, Maria; SANTANA, Ruth. *Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size*. **Bioresource Technology**. vol. 109, p. 148-153, 2012.

Portal Embrapa. **Pínus**. 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/florestas/transferecia-de-tecnologia/pinus/perguntas-e-respostas#:~:text=O%20Pinus%20elliottii%20%C3%A9%20uma,papel%20e%20extra%C3%A7%C3%A3o%20de%20resina.>>. Acesso em: 28 ago. 2022.

OLIVEIRA, Mariana Roldi de. **Hemicelulose de fibras de curauá (*Ananas erectifolius*): obtenção e caracterização de películas poliméricas**. 2017, 67 f., Dissertação (Mestrado em Integridade de materiais na engenharia). Faculdade UnB Gama. Distrito Federal, 2017.

OLIVEIRA, Miriam Riccuilli. **Aplicação da análise termogravimétrica na avaliação da interação entre os componentes do bagaço e da palha de cana-de-açúcar**. 2020, 102 f., Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica na área de energia). Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Guaratinguetá, 2020.

QUINET, A.; BAITELLO, J.B.; MORAES, P.L.R. de; ASSIS, L.; ALVES, F.M. 2015 *Lauraceae in Lista de Espécies da Flora do Brasil*. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://floradobrasil2015.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB23376>>. Acesso em: 27 ago. 2022.

RAMBO, Magale K. D.; RAMBO, Michele C. D.; ALMEIDA, Karla J. C. R.; ALEXANDRE, Gerso P. Estudo de análise termogravimétrica de diferentes biomassas lignocelulósicas

utilizando a análise por componentes principais. **Ciência e Natura**. Vol. 37, n. 3, p. 862-868, 2015.

REYES, Pablo; MENDONÇA, Regis Teixeira; AGUAYO, María Graciela; RODRIGUEZ, Jaime; VEGA, Beatriz; FARDIM, Pedro. Extração e caracterização de hemiceluloses de *Pinus radiata* e sua viabilidade para a produção de bioetanol. **Revista Árvore**. Viçosa, vol. 37, n. 1, p. 175-180, 2013.

RISBRUDT, Christopher D. *Wood in Society In*: ROWELL, Roger M. **Handbook of Chemistry and Wood Composites**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013. p. 1-8.

ROSSA, Lilian V.;SCIENZA, Lisete C.; ZATTERA, Ademir J. *Effect of Curauá Fiber Content on the Properties of Poly(hydroxybutyrate-co-valerate) Composites*. **Polymer composites**. p. 450-456, 2013.

ROWELL, Roger M; PETTERSEN, Roger; TSHABALALA, Mandla A. *Cell Wall Properties*. In: ROWELL, Roger M. **Handbook of Chemistry and Wood Composites**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013. p. 33-74.

SAKA, Shiro. *Chemical Composition and Distribution*. In: HON, David N.-S.; SHIRAISHI, Nobuo. **Wood and Cellulosic Chemistry**. 2. ed. Nova Iorque: Marcel Dekker - INC, 2001. p. 51-81.

SALEH SABIHA-HANIM; A.M. SITI-NORSAFURAH. *Physical Properties of Hemicellulose Films from Sugarcane Bagasse*. **Procedia Engineering**. v. 42, p. 1390–1395, 2012.

SANTANA, Marcos Antonio Eduardo; OKINO, Esmeralda Yoshico Arakaki. *Chemical composition of 36 Brazilian Amazon forest wood species*. **Holzforschung**. Berlin; New York, v. 61, p 469-477, jul. 2007.

SHAO, Hui; SUN, Hui; YANG, Biao; ZHANG, Huijuan; Hu, Yu. *Facile and green preparation of hemicellulosebased film with elevated hydrophobicity via crosslinking with citric acid*. **RSC Advances**. Vol. 9, p.2395-2401, 2019.

SIBBR – Sistema De Informação Sobre A Biodiversidade Brasileira. **Lista Oficial de Espécies da Flora Brasileira Ameaçadas de Extinção - Anexo 1 Portaria MMA Nº 148**. 2022. Disponível em: https://specieslist.sibbr.gov.br/speciesListItem/list/drt1657223343158?q=MEZILAUROS+&lang=pt_BR. Acesso: 27 ago. 2022.

SILVA, Cândida Pereira da; VIEIRA, Renato da Silva; SILVA, Iolanda Carvalho; DORNELAS, Aline Silvestre; BARAÚNA, Edy Eime Pereira. Quantificação de Resíduos Produzidos nas Indústrias Madeireiras de Gurupi, TO. **Floresta e Ambiente**. v. 24, 2017.

SILVA, Evanuzia Miranda da. **Obtenção, caracterização e utilização do carvão de serragem como adsorvente para purificação de água**. 2018. 81 f. Dissertação (Mestrado Profissional). Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2018.

SILVA, Maria C. O; ARAÚJO, Luana G. C. Propriedades mecânicas de filmes de amido de milho e farinha de palma. In: **Inovações em ciência e tecnologia de alimentos**. Vol. 1 AgronFood, 2022. p.840-847.

SINGH, Gulab; KUMARI, Anish; MITTAL, Arpana; YADAV, Anita; AGGARWAL, Neeraj K. *Poly β -Hydroxybutyrate Production by Bacillus subtilis NG220 Using Sugar Industry Waste Water.* **BioMed Research Internacional**. vol. 2013, p. 1-10, 2013.

SOUZA, Esther S. C.; MENDOZA, Zaira M. S. H; BORGES, Pedro H; M.; FRANÇA, Gabriella S. Propriedades químicas de madeiras nativas comerciais. **Multitemas**. Campo Grande, vol. 25, n. 59, p. 113-126, 2020.

SUARDI, Luiz Marcio Machado. **Avaliação da qualidade da madeira de cinco espécies de pinus destinadas à produção de celulose**. 2016. 56 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2016.

SUN, Run C.; TOMKINSON, Jeremy. *Characterization of hemicelluloses obtained by classical and ultrasonically assisted extractions from wheat straw.* **Carbohydrate Polymers**. Vol. 50, p. 263-271, 2002.

THSABALALA, Mandla A.; JAKES, Joseph; VANLANDINGHAM, Mark R.; WANG, Shaoxia; PELTONEN, Jouko. *Surface Characterization*. In: ROWELL, Roger M. **Handbook of Chemistry and Wood Composites**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013. p. 217-247.

TROVATTI, Eliane; SANTOS, Aline M. dos; AMARAL, André C.; MENEGUIN, Andréia B.; MATOS, Bruna D. M.; PACHECO, Guilherme; CARVALHO, Renata A. de; LAZARINI, Silmara C.; CARDOSO, Valéria M. O.; LUSTRI, Wilton R.; BARUD, Hernane S. Biopolímeros: aplicações farmacêutica e biomédica. **Eclética Química Journal**. vol. 41, p. 1-31, 2016.

VIANA, Ana Carolina Costa; MORAES, Poliana Dias de; WEINGAERTNER, Walter Lindolfo; PEDRAZZI, Cristiane; CORDEIRO, Igor Peres; FINGER, Matheus Redel. Caracterização física e química das madeiras de pinus e de Itaúba. In: VANGELISTA, Wesley Viana. **Madeiras Nativas e Plantadas do Brasil: Qualidade, Pesquisas e Atualidades**. 1 ed, vol. 2, Editora Científica Digital, 2021.

WIEDENHOEFT, Alex C. *Structure and Function of Wood*. In: ROWELL, Roger M. **Handbook of Chemistry and Wood Composites**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013. p. 9-32.

WWF – *World Wildlife Fund*. **Solucionar a poluição plástica: transparência e responsabilização**. 2019.

YANG, Haiping; YAN, Rong; CHEN, Hamping; ZENG, Chuguan; DONG, Ho Lee; LIANG, David Tee. *In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin*. **Energy and Fuels**. Vol. 20, p. 388-393, 2006.

ZENNI, R.D.; SOUZA, V.C. *Pinaceae in Lista de Espécies da Flora do Brasil*. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. 2015. Disponível em: <<http://floradobrasil2015.jbrj.gov.br/jabot/floradobrasil/FB121866>>. Acesso em 09 set. 2022.

ZHAO, Yuelong; SUN, Hui; YANG, Biao; WENG, Yunxuan. Hemicellulose-based film: potential green films for food packaging. *Polymers*. vol. 12, p. 1775, 2020.