

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 DA SILVA BRAGA

DESENVOLVIMENTO DE FILME POLIMÉRICO À BASE DE HEMICELULOSE
EXTRAÍDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

CAXIAS DO SUL

2018

ROBERTA DA SILVA BRAGA

**DESENVOLVIMENTO DE FILME POLIMÉRICO À BASE DE HEMICELULOSE
EXTRAÍDA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

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

2018

RESUMO

É crescente a utilização de resíduos agrícolas como fonte renovável de biomassa, capazes de originar novos produtos menos poluentes. O bagaço da cana-de-açúcar, resíduo abundante da indústria sucro-alcooleira, normalmente destinado a incineração para geração de energia, apresenta um grande potencial a ser explorado como biomassa fonte de polissacarídeos. O bagaço da cana-de-açúcar é composto de 25 a 30% por hemicelulose, heteropolissacarídeo de elevada massa molar, que pode ser utilizado em diversas aplicações, como na indústria alimentícia, biomédica, cosméticas, têxtil e de papel, especialmente como estabilizante de emulsões, agente viscosificante, gelificante, filme e fibra dietética solúvel. O objetivo desse estudo foi desenvolver filmes poliméricos à base de hemicelulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar, caracterizar o extrato obtido e avaliar as propriedades dos filmes formulados utilizando concentrações de 2%, 3% e 4% (m/v) de hemicelulose. Uma alíquota do bagaço foi primeiramente extraído com etanol, seguido de hidrólise alcalina utilizando hidróxido de sódio. Três volumes de etanol 95% foram utilizados para precipitar o conteúdo hemicelulósico, posteriormente separado por centrifugação e secagem, para posterior caracterização por FTIR. Os filmes foram produzidos, a partir do método *casting*, que consiste na dispersão das soluções filmogênicas, preparadas em diferentes concentrações de hemicelulose, em uma superfície polimérica e secas a temperatura ambiente. Propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e físicas, tais como espessura e solubilidade, dos filmes foram investigadas. Nos espectros de FTIR foram observadas bandas características das ligações presentes em compostos hemicelulósicos. Os filmes, em diferentes concentrações de hemicelulose apresentaram espessuras médias variando de entre 0,0316 e 0,0401 mm e percentuais de solubilidade em água para os filmes de 85,6% a 92,7%. Os perfis de degradação e estabilidade térmica para os filmes estudados em diferentes concentrações de hemicelulose se mostraram semelhantes entre si, sendo o maior teor de cinzas à 800°C obtido para o filme de 3%(m/v). Observou-se que o aumento na concentração de hemicelulose nos filmes ocasiona um aumento na resistência a tração, sendo que o filme contendo 4% (m/v) se mostrou o mais resistente dentre os estudados ($23,64 \pm 2,25$ MPa). Morfológicamente, os filmes apresentaram uma estrutura compacta e densa. Este estudo demonstrou a potencial utilização do bagaço de cana-de-açúcar no desenvolvimento de filmes poliméricos.

Palavras-chave: bagaço de cana-de-açúcar, hemicelulose, filmes, propriedades.

ABSTRACT

The use of agricultural residues as a renewable biomass source, capable of producing new less polluting compounds, is increasing. Sugarcane bagasse, an abundant residue of the sugar-alcohol industry, usually destined to incineration for energy generation, presents a great potential to be exploited as source biomass of polysaccharides. Sugarcane bagasse is composed of 25 to 30% hemicellulose, a heteropolysaccharide with a high molar mass, which can be used in several applications, such as in the food, biomedical, cosmetic, textile and paper industries, especially as a stabilizer emulsifiers, viscosifying agent, gelling agent, film and soluble dietary fiber. The objective of this study was to develop polymeric films based on hemicellulose extracted from sugarcane bagasse, to characterize the extract and to evaluate the properties of the formulated films using concentrations of 2%, 3% and 4% (m / v) of hemicellulose. One hundred grams of bagasse was extracted with ethanol 95% (v / v), followed by hydrolysis with 2,5 L of 0,5 M NaOH. Three volumes of ethanol 95% were used to precipitate the hemicellulosic content, subsequently separated by centrifugation and dried at room temperature for 24 hours, for further characterization by FTIR. The films were produced by the casting method, which consists of the dispersion of the film-forming solutions, prepared in different concentrations of hemicellulose, on a polymer surface and dried at room temperature. Mechanical, thermal, morphological and physical properties, such as thickness and solubility, of the films were investigated. In the FTIR spectra was observed characteristic bands of bonds present in hemicellulosic compounds. The films, with different concentrations of hemicellulose, present average thicknesses ranging from 0,0316 to 0,0401 mm and water solubility percentages from 85,6% to 92,7%. The degradation and thermal stability profiles for the films studied at different hemicellulose concentrations were similar to each other, with the highest residue at 800 °C obtained for the 3% (w/v) film. It was observed that the increase in the hemicellulose concentration in the films causes an increase in the tensile strength, and the film containing 4% (m/v) was the most resistant among those studied ($23,64 \pm 2,25$ MPa). Morphologically, the films presented a compact and dense structure. This study demonstrated the potential use of sugarcane bagasse in the development of polymer films.

Keywords: sugarcane bagasse, hemicellulose, films, properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Disposição dos compostos hemicelulose, celulose e lignina na parede celular vegetal	12
Figura 2 - Principais açúcares que compõe a estrutura hemicelulósica:(a) D-glucose; (b) D-xilose; (c) D-galactose; (d) D- manose; (e) L-arabinose; (f) Ácido D-glucorônico; (g) ácido D-galacturônico; (h) ácido 4-O-metilglucorônico.	13
Figura 3 - Principais aplicações dos biopolímeros e polímeros biodegradáveis no Brasil em 2009	18
Figura 4 - Principais propriedades desejadas para materiais utilizados em embalagens de alimentos	19
Figura 5 - Fluxograma representando esquematicamente o processo de extração de hemicelulose	24
Figura 6 - Fluxograma da formulação do filme	25
Figura 7 - Espectros de FTIR para o extrato obtido a partir do bagaço de cana	28
Figura 8 – Aspectos visuais dos filmes formulados a partir de hemicelulose em diferentes concentrações	29
Figura 9 - Imagens da superfície e seção transversal dos filmes obtidos através da microscopia eletrônica de varredura com aumentos de 250x e 5000x: (a) e (b) filme de 2% (m/v); (c) e (d) filme 3%(m/v); e (e) e (f) filme 4% (m/v) de hemicelulose	30
Figura 10 - Microscopias onde foram observados cristais nos filmes: (a) 2%; (b) 3%; e (c) 4% (m/v) de hemicelulose	31
Figura 11 - Espectros obtidos através de EDS para os filmes de hemicelulose: (a) 2%; (b) 3% e (c) 4% (m/v)	32
Figura 12 - Seção transversal para o filme de 4% (m/v)	33
Figura 13 - Curvas termogravimétricas para os filmes em diferentes concentrações	35
Figura 14 - Curvas termogravimétricas derivadas dos filmes em diferentes concentrações	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de cana-de-açúcar por estado brasileiro na safra 2016/2017 ..	11
Tabela 2 - Ocorrência relativa (%) de polissacarídeos em diferentes fontes de hemicelulose	14
Tabela 3 - Espessura média dos filmes	34
Tabela 4 - Solubilidade dos filmes em água a 25°C	34
Tabela 5 - Temperaturas de degradação térmica e cinzas a 800°C para os filmes estudados.....	37
Tabela 6 - Propriedades de tração dos filmes para as diferentes concentrações de hemicelulose	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	OBJETIVO GERAL.....	9
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1	BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	10
2.2.1	Celulose	11
2.2.2	Lignina	12
2.2.3	Hemicelulose	12
2.3	EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS HEMICELULÓSICOS DO BAGAÇO DE CANA.....	14
2.4	BIOPOLÍMEROS, POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E POLÍMEROS VERDES.....	16
2.5	FILMES POLIMÉRICOS.....	18
2.5.1	Caracterização de filmes poliméricos	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1	MATERIAIS	23
3.2	EXTRAÇÃO DA HEMICELULOSE	23
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO CONTEÚDO EXTRAÍDO ATRAVÉS DE FTIR.....	24
3.4	OBTENÇÃO DOS FILMES.....	24
3.5	AVALIAÇÃO DO FILME	25
3.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	25
3.5.2	Espessura	26
3.5.3	Termogravimetria (TGA)	26
3.5.4	Solubilidade	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.2	AVALIAÇÃO DOS FILMES	29

4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
4.2.2	Espessura	34
4.2.3	Solubilidade	34
4.2.4	Termogravimetria	35
4.2.5	Resistência à tração	37
5	CONCLUSÃO	39
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	40
	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

Materiais de origem polimérica como embalagens e descartáveis causam grande impacto ambiental devido as grandes quantidades geradas mundialmente e ao seu consumo inconsciente. Os custos elevados e a escassez de espaço para criação de novos aterros são problemas enfrentados no gerenciamento destes resíduos poliméricos, levando muitas vezes ao descarte incorreto, o que acarreta em graves problemas ambientais, tanto em ecossistemas terrestres como em marinhos.

Geyer, Jambeck e Law (2017) estimaram que a produção mundial anual de polímeros subiu de 2 milhões de toneladas em 1950 para 400 milhões de toneladas em 2015. Das 6,3 bilhões de toneladas métricas de resíduos poliméricos produzidas nesse período, apenas 9% foram recicladas, 12% terminaram incinerados e 79% estão acumuladas em aterros sanitários ou depositadas no meio ambiente. Este mesmo estudo ainda aponta que, caso as tendências de produção, gestão e consumo desses materiais permaneça inalterada, cerca de 12 bilhões de toneladas métricas de resíduos poliméricos, serão geradas até 2050.

Visando a diminuição desses agravantes ambientais, é crescente a busca por materiais com propriedades semelhantes e que possam ser uma alternativa aos polímeros convencionais, como os biopolímeros. Biopolímeros são polímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como a biomassa.

A biomassa destaca-se por ser uma fonte renovável de matérias-primas que dão origem a novos compostos menos poluentes, com grande potencial para substituir derivados do petróleo (JUAIS, 2009). Por meio do emprego de tecnologias adequadas, é possível isolar constituintes específicos da biomassa, como polissacarídeos, proteínas e lipídios, macromoléculas utilizadas na formulação de biopolímeros. Os polissacarídeos mais aplicados na fabricação de biofilmes incluem derivados de amido e celulose, alginatos, pectinas, quitosanas e algumas gomas (DIAS, 2008).

No Brasil, como biomassa fonte de polissacarídeos e sendo um coproduto da indústria sucro-alcooleira, o bagaço de cana-de-açúcar apresenta grande potencial a ser explorado. O bagaço de cana-de-açúcar é constituído, majoritariamente, por celulose, hemicelulose e lignina.

Hemiceluloses são polissacarídeos de parede celular presentes nas células vegetais e mais suscetíveis à hidrólise quando comparados à celulose, uma vez que

apresentam menor grau de polimerização. A hemicelulose é comumente utilizada na indústria alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, têxtil e de papel tendo aplicações como estabilizante em emulsões, como agente gelificante e na preparação de filmes (MENDES *et al.*, 2017).

Cerca de 650 milhões de toneladas de cana-de-açúcar foram processadas no Brasil entre 2016 e 2017, gerando cerca de 200 milhões de toneladas de bagaço, sendo a maioria deste resíduo destinado a incineração para geração de energia. Uma forma de agregar valor a este resíduo, seria a utilização de seus constituintes isolados na formulação de produtos. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo investigar a extração de hemicelulose, tendo como fonte de biomassa o bagaço de cana-de-açúcar, e posterior aplicação do conteúdo extraído na formulação de biofilmes de interesse para a indústria.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver filmes poliméricos à base de hemicelulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar o extrato hemicelulósico obtido através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações, 2%, 3% e 4% em massa, de hemicelulose na formulação dos filmes.

Avaliar as propriedades mecânicas e térmicas dos filmes produzidos, por meio de ensaios de resistência à tração e termogravimetria.

Analisar a morfologia dos filmes obtidos através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Biomassa é toda matéria-prima orgânica, de origem vegetal, que pode ser obtida a partir de uma variedade de recursos renováveis, como plantas, madeira, excrementos, resíduos agrícolas e domésticos. A grande extensão brasileira oferece excelentes condições para a produção e uso energético da biomassa em larga escala, na produção alcooleira, na queima em fornos e caldeiras e outras aplicações comerciais (VILLELA; FREITAS; ROSA, 2015). Dentre os resíduos agrícolas fontes de biomassa gerados no país, pode-se destacar o bagaço de cana-de-açúcar, a casca de arroz e resíduos provenientes de soja e milho.

O bagaço de cana-de-açúcar é um material lignocelulósico abundante no Brasil, sendo um coproduto da indústria sucro-alcooleira, gerado após extração de sacarose. Como a quantidade gerada é elevada, é grande o interesse em utilizá-lo para outras aplicações, especialmente na forma de seus constituintes isolados (SILVA, 2016). O bagaço é um resíduo resultante da etapa de moagem da cana para a extração do caldo e tradicionalmente utilizado como combustível nas usinas e destilarias do setor, sendo estimado uma produção de até 280 kg de bagaço por tonelada de cana moída (OLIVEIRA, 2007).

Cerca de 40 a 50% do bagaço de cana seco é composto por celulose, de 25 a 35% são hemiceluloses, enquanto que o restante é composto majoritariamente por lignina e quantidades menores de minerais, ceras e outros compostos (SUN *et. al.*, 2004).

No Brasil foram produzidas em torno de 650 milhões de toneladas de cana-de-açúcar entre os anos 2016 e 2017, conforme dados apontados na Tabela 1. O processamento de todo este montante gera cerca de 200 milhões de toneladas de bagaço. Uma parte desse bagaço é incinerado para a geração de energia, sendo que o restante pode ser utilizado como matéria-prima na produção de diversos produtos (LOPES, 2010).

Tabela 1 - Produção de cana-de-açúcar por estado brasileiro na safra 2016/2017

Estado	Produção (mil toneladas)
Acre	64
Alagoas	16.031
Amazonas	261
Bahia	2.367
Ceará	74
Espírito Santo	1.351
Goiás	67.630
Maranhão	1.842
Mato Grosso	16.343
Mato Grosso do Sul	50.292
Minas Gerais	63.516
Pará	718
Paraíba	4.856
Paraná	40.417
Pernambuco	11.826
Piauí	761
Rio de Janeiro	1.553
Rio Grande do Norte	1.975
Rio Grande do Sul	46
Rondônia	137
Santa Catarina	0
São Paulo	365.990
Sergipe	1.706
Tocantins	2.087
Brasil	651.841

Fonte: UNICA – União da Indústria de Cana-de-açúcar (2018).

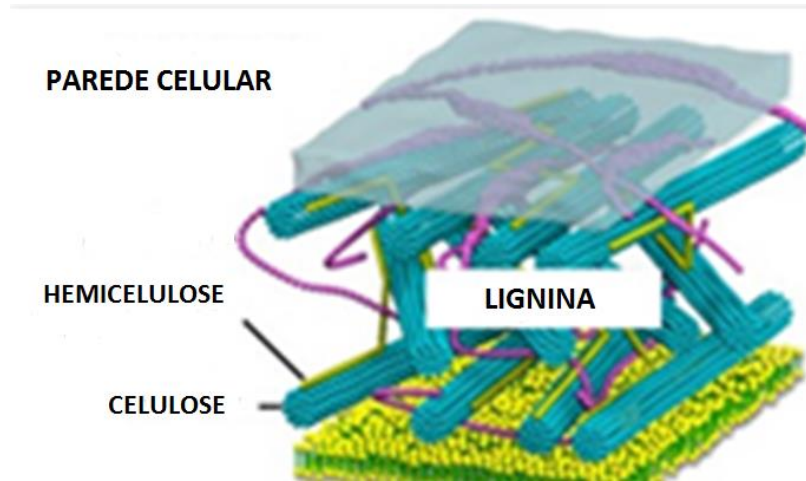
2.2.1 Celulose

A celulose é o polissacarídeo mais abundante na Terra e o principal composto das paredes celulares de plantas. É representada pela fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n representa o grau de polimerização que varia de uma espécie vegetal para outra.

A celulose é um polímero linear, com grau de polimerização elevado, formado por monômeros de glicose unidos por ligações do tipo β -1,4 com papel estrutural, conferindo a célula proteção osmótica e resistência mecânica (MELO, 2010). Devido sua estrutura linear, suas moléculas formam ligações de hidrogênio entre os grupos OH de unidades de glicose adjacentes da mesma molécula de glicose, sendo essa ligação intermolecular responsável pela rigidez de sua estrutura. As moléculas de

celulose se agregam na forma de fibrilas, originando fibras celulósicas, que estão envolvidas por uma matriz de hemicelulose e lignina, como ilustrado pela Figura 1. (CARVALHO, 2014).

Figura 1 - Disposição dos compostos hemicelulose, celulose e lignina na parede celular vegetal



Fonte: Adaptado de Rossetti (2016).

2.2.2 Lignina

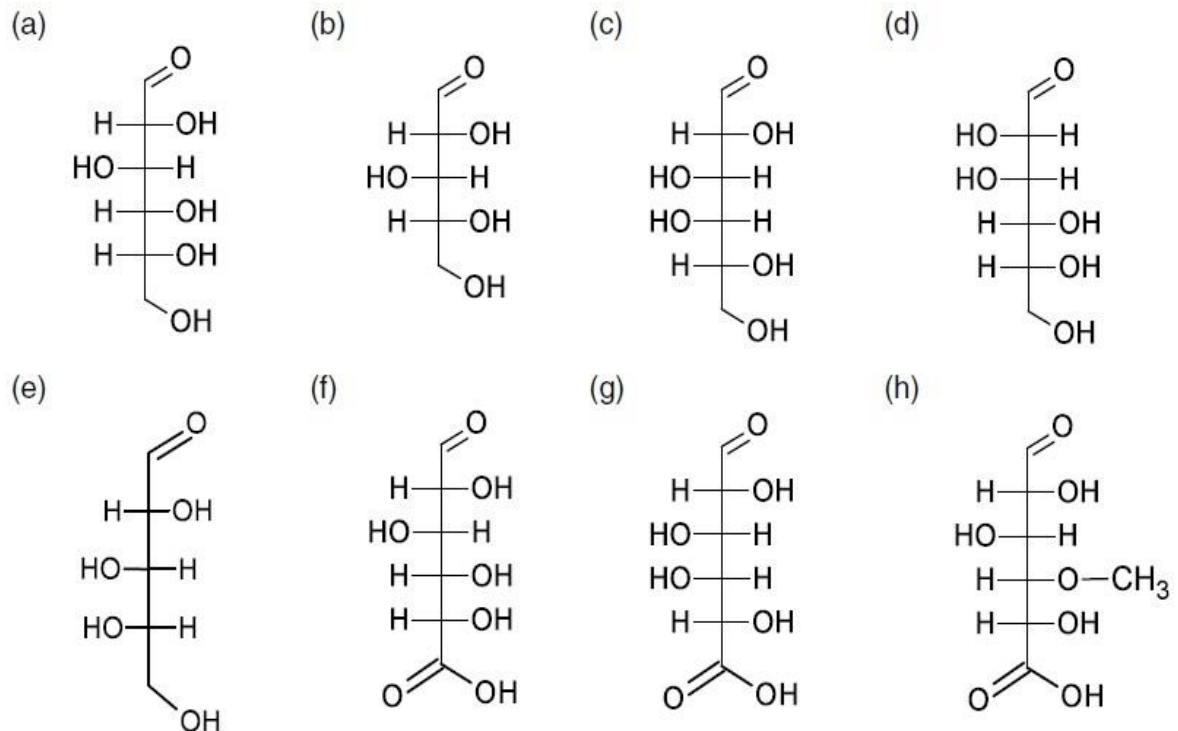
A lignina é uma macromolécula amorfa, altamente complexa, formada pela polimerização de três álcoois precursores que dão origem às unidades fenilpropanóides denominadas siringil, guaiacil e p-hidroxifenil. Está presente na lamela média, parede primária e secundária das células diferenciadas (fibras, traqueídes, esclereídes) onde confere rigidez, resistência à compressão e o caráter hidrofóbico da matriz de polissacarídeos da parede celular (ARAÚJO, 2015).

2.2.3 Hemicelulose

A hemicelulose representa um grupo de heteropolissacarídeos contendo diferentes resíduos de carboidratos, sendo geralmente formadas de 2 a 6 açúcares diferentes unidos por ligações do tipo β -1,4 (SANCHEZ, 2009), presentes na parede celular de vegetais. A hemicelulose é um polímero amorfo, classificado de acordo com os açúcares presentes em sua estrutura, como xilanas, galactanas, mananas, glucanas e galacturanas, podendo também conter outros açúcares em quantidades

menos expressivas, como α -L-ramnose e α -L-fucose (CARVALHO, 2014). A Figura 2 mostra as estruturas dos principais açúcares presentes na hemicelulose.

Figura 2 - Principais açúcares que compõe a estrutura hemicelulósica: (a) D-glucose; (b) D-xilose; (c) D-galactose; (d) D- manose; (e) L-arabinose; (f) Ácido D-glucorônico; (g) ácido D-galacturônico; (h) ácido 4-O-metilglucorônico.



Fonte: Albertsson e Edlund (2011).

A composição da hemicelulose, em termos de determinados componentes e quantidades de açúcar presentes em sua estrutura, varia muito de uma espécie de planta para outra, existindo, muitas vezes, dois ou vários tipos de hemiceluloses na mesma espécie com variações de composição nas diferentes partes macroscópicas da planta (por exemplo, ramos, núcleo, fibras, nós e raízes), podendo também haver diferenças estruturais dentro das diferentes camadas da parede celular (ALBERTSSON; EDLUND, 2011).

A Tabela 2 apresenta uma visão geral da composição típica de açúcares das hemiceluloses encontrados em uma variedade de plantas. Pode-se observar, em especial, a composição de polissacarídeos no bagaço de cana-de-açúcar, formado principalmente por xilose (55%) e glucose (28%). A xilana é a hemicelulose presente em maior proporção no bagaço e o segundo polissacarídeo mais abundante

encontrado na natureza, correspondendo a aproximadamente a um terço da fonte renovável de carbono no planeta (BRIENZO, 2010).

Tabela 2 - Ocorrência relativa (%) de polissacarídeos em diferentes fontes de hemicelulose

Fonte Vegetal	Xilose	Arabinose	Glucose	Galactose	Manose	Ácidos Urônicos
Manana de <i>Spruce</i> (árvore conífera)	-	-	15	1	62	-
Arabinogalacana de pinheiro	-	14	3	69	7	4
Bagaço de cana	55	13	28	2,6	1,5	3
Xilana de palha de trigo	56,9	17,1	12,1	-	5,6	8,3
Xilana de palha de centeio	78,3	12,4	5,9	2,5	0,4	5
Casca de maracujá	29	1	42	15	9	<0,5
Folha de palmeira	75	6,3	0,3	1	-	17
Xilana de linho	83,2	1	2,8	3,4	0,6	9
Manana de linho	7,4	3,9	42,2	8,8	37,8	-

Fonte: Adaptado de Albertsson (2011).

Devido as suas propriedades físico-químicas, tais como elevada massa molar e solubilidade, estes polissacarídeos podem ser utilizados para diversas aplicações, como na indústria alimentícia, biomédica, cosméticas, têxtil e de papel, especialmente como estabilizante de emulsões, agente viscosificante e gelficante, na formulação de filmes e fibras dietéticas solúveis (MENDES, 2015).

2.3 EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS HEMICELULÓSICOS DO BAGAÇO DE CANA

A hemicelulose pode ser obtida a partir de uma ampla variedade de plantas e vegetais, com foco recente para os resíduos de produtos agrícolas.

A fim de viabilizar a utilização de materiais lignocelulósicos como matérias-primas para processos químicos e/ou biotecnológicos, é preciso amenizar a interação existente entre os principais componentes da fitobiomassa, que possui uma estrutura fortemente integrada. Por isso, na maioria dos casos, emprega-se um pré-tratamento

a biomassa, buscando alterar ou remover barreiras estruturais, facilitando a separação e extração de componentes desses materiais (BARBOSA *et al.*, 2015).

Dentre os métodos de extração estudados e aplicados para a extração do conteúdo hemicelulósico, pode-se citar a extração ácida diluída, extração com água quente, explosão a vapor, extração alcalina, auto-hidrólise e extração com solventes (etanol/tolueno/benzeno) (YAO *et. al.*, 2015). A escolha do método mais adequado deve levar em conta a fonte vegetal e sua composição, pois, dependendo do método aplicado, o rendimento pode ser decrescido devido à decomposição das hemiceluloses em unidades livres de açúcar ou a não solubilidade de todos os polissacarídeos desejados em meio aquoso. Muitas vezes, para se obter o resultado desejado, é necessário a utilização de uma combinação de tratamentos.

Tratamentos com ácidos geralmente removem a hemicelulose e tendem também a atacar a celulose e lignina. Entretanto, tratamentos com alcális permitem separar a hemicelulose e lignina da celulose sem deteriorar os polissacarídeos, embora, em condições extremas de temperatura e pressão, esta degradação pode ocorrer (BRIENZO, 2010).

A explosão a vapor é empregada no tratamento de lascas de madeira, no qual os cavacos são impregnados com água e expostos a vapor quente por alguns minutos, gerando uma espécie de pasta contendo material lignocelulósico e frações de polissacarídeos solúveis que podem ser separadas e recuperadas. (ALBERTSSON; EDLUND, 2011). Durante este processo, vapor permeia o material da biomassa e inicia uma reação química de auto-hidrólise, devido ao fato de alguns ácidos orgânicos presentes na biomassa agirem como catalisadores, ajudando a remover a hemicelulose e lignina de sua fonte (ARNI, 2018).

O processo de extração com água quente é realizado a temperaturas de 160 a 240 °C, no qual a pressão do sistema é mantida acima da pressão de saturação, para que a fase líquida se mantenha. É uma maneira mais eficaz e limpa para extrair hemicelulose, em comparação com outros métodos, pois não são usados solventes tóxicos ou corrosivos e não há custos associados à recuperação ou alienação de produtos químicos (GALLINA *et. al.*, 2018). Porém, a extração com água quente é realizada em reatores, o que aumenta a complexidade e custo ao processo.

Brienzo (2010) utilizou peróxido de hidrogênio na extração de material hemicelulósico do bagaço de cana, combinado com o uso de etanol como agente

precipitante, obtendo um rendimento de 86% em hemicelulose, com baixo teor de lignina (5,9%).

Em seu estudo, Cerqueira *et. al.* (2009) isolou galactomananas de sementes de *Adenantha pavonina*, *Caesalpinia pulcherrima*, *Gleditsia triacanthos* e *Sophora japonica*. O autor fez uso de uma metodologia simples utilizando apenas etanol e água como solventes, tendo em vista aplicação na área alimentícia, obtendo rendimentos de galactomanana de 24,73% e 25,70% com as espécies *G. triacanthos* e *C. pulcherrima*, respectivamente.

Egüés, Eceiza e Labidi (2013) extraíram hemicelulose de diferentes resíduos agrícolas (espigas de milho, azeitona, macieira e pimenta), através de extração alcalina direta e sequencial deslignificação, utilizando etanol como precipitante, a fim de avaliar o efeito de hemiceluloses extraídas com e sem lignina na formulação de filmes. Os autores também verificaram que, nas amostras sem a presença de lignina, a capacidade de formação de filme é facilitada, evidenciando a necessidade de separação da lignina e hemicelulose durante o processo de extração.

2.4 BIOPOLÍMEROS, POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E POLÍMEROS VERDES

O interesse em desenvolver materiais biodegradáveis a fim de substituir polímeros tradicionais tem aumentado significativamente nas últimas décadas, devido à preocupação com a contaminação ambiental oriunda do descarte indevido de materiais derivados do petróleo (BALAN, 2013). Visando a redução desses agravantes ambientais, é crescente a busca por materiais de propriedades semelhantes e que possam ser uma alternativa aos polímeros convencionais, como biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes, por exemplo.

A biodegradação é um processo natural e complexo no qual compostos orgânicos, pelo intermédio de mecanismos bioquímicos, são convertidos em compostos mineralizados simples e, então, redistribuídos no meio ambiente, através do ciclo elementar, tal como o do carbono, nitrogênio e enxofre (SALAME, 1986). Em síntese, polímeros biodegradáveis são aqueles capazes de serem degradados pela ação de microrganismos e suas enzimas, que consomem este polímero como fonte de carbono. Os polímeros melhor adaptados à biodegradação completa são os naturais, aqueles hidrolisáveis a CO₂ e H₂O, ou a CH₄ e os polímeros sintéticos que possuam estruturas próximas aos naturais (DIAS, 2008).

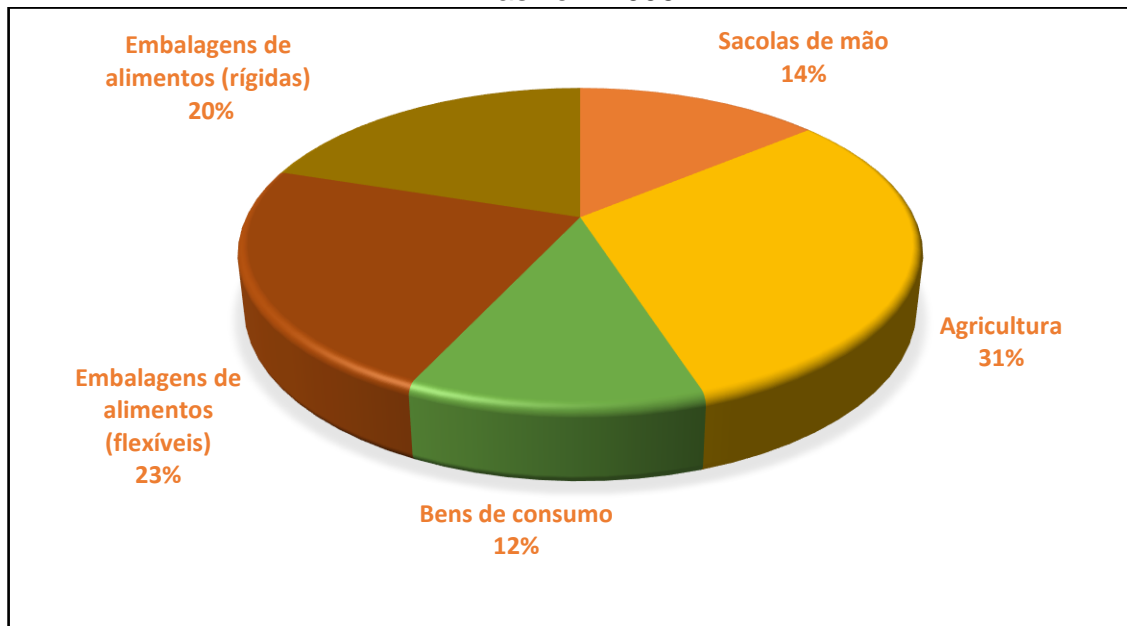
Polímero verde é o termo dado aos polímeros que originalmente eram sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes fósseis, mas que, devido a avanços tecnológicos passaram também a ser sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes renováveis. Exemplos de polímeros verdes são o polietileno verde (PE verde) e o policloreto de vinila verde (PVC verde), que são classificados como biopolímeros (BRITO *et. al.*, 2011). O primeiro polietileno verde (PE verde) a ser produzido em escala industrial, foi fabricado no Brasil, pela empresa Braskem, a partir do etanol da cana-de-açúcar (BRASKEM).

Os biopolímeros são polímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras. As fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis como o petróleo, o qual leva milhares de anos para se formar (BRITO *et. al.*, 2011). Estes são facilmente confundidos com os polímeros biodegradáveis, porém há uma diferença entre eles. Nem todo biopolímero é biodegradável e nem todo polímero biodegradável é um biopolímero. Os biopolímeros biodegradáveis são as melhores opções para o meio ambiente, pois são provenientes de fontes renováveis e também se degradam em menor tempo do que o biopolímero convencional (FUJINO; CAMILLO, 2016).

De modo geral, polímeros obtidos através de recursos renováveis podem ser classificados em três grupos: polímeros naturais, tais como amido, proteína e celulose; polímeros sintéticos de monômeros naturais, tais como poli (ácido láctico); e polímeros produzidos por microrganismos durante fermentação, tal como poli (hidroxibutirato) (YU, 2009).

As principais aplicações dos biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes no Brasil são nos segmentos de embalagens de alimentos (rígidos e flexíveis), sacolas, filmes para agricultura e produtos de consumo (BRITO *et al.*, 2011). A Figura 3 mostra as principais aplicações de biopolímeros e polímeros biodegradáveis, em porcentagem, no Brasil no ano de 2009, onde pode-se destacar a viabilidade e interesse em aplicação destes materiais no mercado de embalagens alimentícias.

Figura 3 - Principais aplicações dos biopolímeros e polímeros biodegradáveis no Brasil em 2009



Fonte: Adaptado de Lancellotti (2010).

O mercado brasileiro ainda se mostra incipiente e possui muitas dificuldades a serem superadas, como a conscientização da utilização destes polímeros em aplicações convencionais, e o alto custo quando comparado às resinas (AZEVEDO *et. al.*, 2016), evidenciando a necessidade pelo desenvolvimento de pesquisas e novas tecnologias nesta área.

2.5 FILMES POLIMÉRICOS

Filmes são materiais que apresentam uma estrutura fina e são utilizados como barreiras para agentes externos, como umidade, gases e óleos. As formulações pelo método *casting*, muito utilizado em escala laboratorial, geralmente envolvem a presença de pelo menos um agente formador de filme (macromolécula), solvente (etanol, água, entre outros), agente plastificantes (polióis) e ajustadores de pH (ácido acético, hidróxido de amônio) (HORN, 2012).

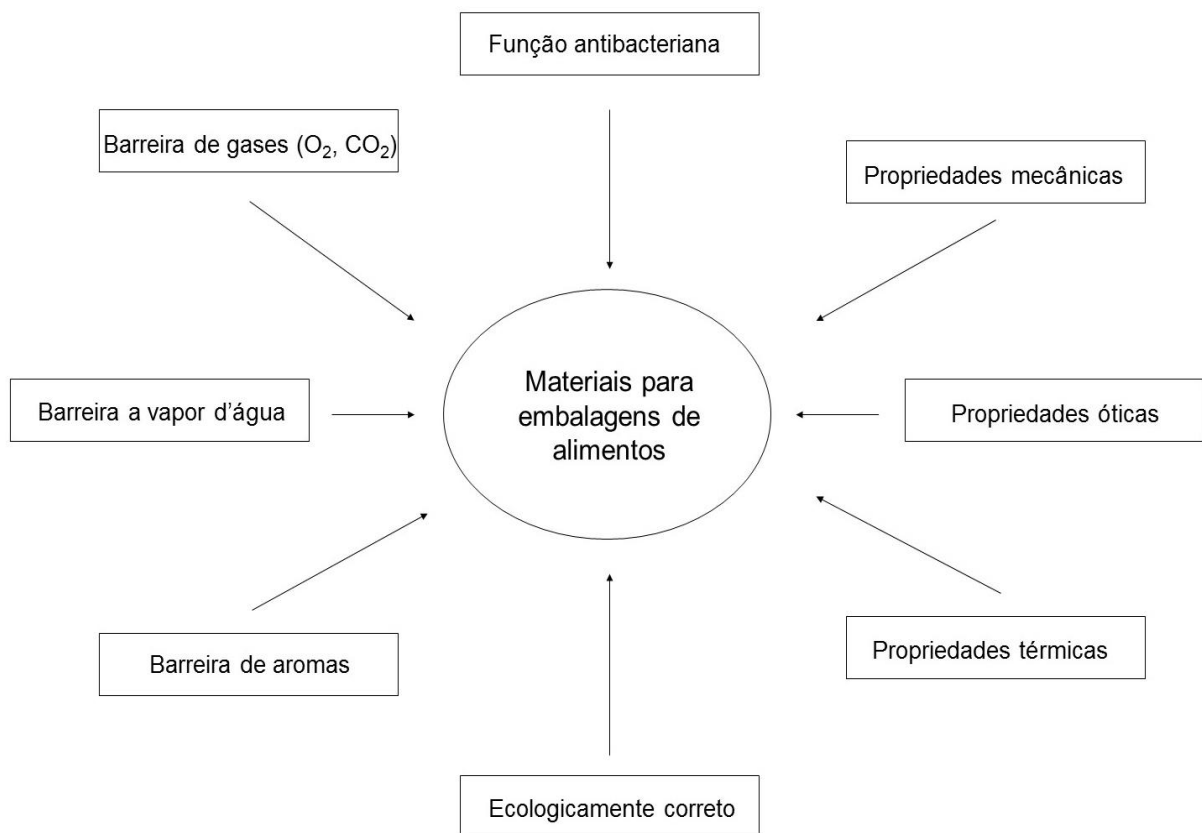
Podem ser denominados como biofilmes aqueles produzidos a partir de biopolímeros, tendo como matéria-prima lipídios, proteínas e polissacarídeos extraídos da biomassa. Uma das principais aplicações destes biofilmes é na utilização como embalagens de alimentos, devido algumas de suas características como baixa permeabilidade ao oxigênio, além de boas propriedades mecânicas em termos de alta

resistência e flexibilidade. Embalagens derivadas de materiais hemicelulósicos foram produzidos com valores de permeabilidade ao oxigênio que se comparam favoravelmente com os de outros biopolímeros como amilase, amilopectina e quitosana (SABIHA-HANIM; SITI-NORSAFURAH, 2012).

As embalagens estão se tornando cada vez mais importantes na indústria alimentícia, visto que o uso de embalagens rígidas e flexíveis são imprescindíveis, agindo como uma barreira entre o ambiente externo e o alimento, preservando o alimento em termos de qualidade, validade e segurança microbiológica (SIRACUSA, et al., 2008).

A Figura 4 evidencia as principais características necessárias para a utilização de materiais na produção de embalagens para alimentos. Por isso, a formulação e preparação dos filmes é de suma importância, para que ele possa ser aplicado, posteriormente, para esse fim.

Figura 4 - Principais propriedades desejadas para materiais utilizados em embalagens de alimentos



Fonte: Viégas (2016).

2.5.1 Obtenção de filmes poliméricos a partir de fontes renováveis

O uso de materiais biodegradáveis em embalagens para alimentos depende, além de parâmetros como custo e disponibilidade, de suas propriedades funcionais como: propriedades mecânicas (resistência e flexibilidade), propriedades de barreira (permeabilidades ao vapor de água), solubilidade em água, propriedades ópticas (opacidade) (BALAN, 2013). Após o processo de secagem, os filmes devem apresentar uma superfície homogênea e contínua, ou seja, com ausência de partículas insolúveis, rupturas e poros.

As principais propriedades mecânicas dos filmes são a resistência à tração e a porcentagem de alongação. A primeira é expressa pela tração máxima desenvolvida pelo filme no teste. A segunda é a habilidade do filme em se estender. Os filmes obtidos devem ser resistentes à ruptura e à abrasão, fazendo com que o alimento não perca sua integridade e proteção por manuseio e transporte. Além disso, ele deve possuir flexibilidade suficiente para adaptar-se a eventuais deformações no alimento sem dano mecânico (BERTAN, 2008).

Mali *et al.* (2004) observou em seu trabalho que as propriedades mecânicas dos filmes dependem fortemente de sua formulação e do método utilizado. Dentro da formulação, o teor de plastificante, por exemplo, é um importante fator capaz de alterar o perfil de propriedades mecânicas do material. Filmes de amido sem plastificantes são resistentes e elásticos e, à medida que se aumenta o teor de plastificante, estes materiais se tornam mais flexíveis e deformáveis.

A permeabilidade dos filmes é a medida obtida através da passagem de um material permeante de um lado do filme para o outro quando ambos são expostos a diferentes concentrações desse permeante em um determinado tempo, sendo ainda importante o conhecimento da área do filme exposto e sua espessura (BATISTA, 2004). Pode-se considerar que o processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares ocorre em três etapas: sorção e solubilização do permeante na superfície do material; difusão do permeante através da superfície do material pela ação de um gradiente de concentração e dessorção e/ou evaporação do permeante na outra superfície do material (SILVA, 2011). Um dos parâmetros relevantes a materiais aplicados na produção de embalagens é a propriedade de barreira contra o vapor d'água e gases, como CO₂ e O₂.

Sabiha-hanim e Siti-norsafurah (2012) investigaram propriedades tais como taxa de transferência de vapor de água, resistência a tração, estrutura superficial e cor em seus filmes à base de hemicelulose do bagaço de cana extraída via rota alcalina, tendo etanol como agente precipitante. A taxa de transferência de vapor de água obtida foi menor para os filmes com maior conteúdo de lignina, sendo desejado taxas elevadas para aplicações em embalagens. Também pôde-se notar que as variações na coloração dos filmes estão relacionadas com a presença de lignina, tendo filmes mais claros nas formulações com menor concentração deste composto. Estes resultados evidenciam a influência dos métodos de extração utilizados e da composição do extrato obtido nas propriedades do filme formado.

Já Mendes (2015) avaliou blendas produzidas a partir de galactomanana e xiloglucana extraídas de *C. pulcherrima* e *T. indica*. Neste estudo, o autor buscou compreender o comportamento reológico das soluções, onde foi constatado que as soluções formadoras de filmes e blendas apresentaram comportamento não-newtoniano. Ainda, análises termogravimétricas, medida de espessura, resistência ao vapor de água e microscopia eletrônica de varredura complementaram a avaliação. Estes filmes apresentaram aspectos transparentes, homogêneos e boa resistência térmica e boa permeabilidade ao vapor d'água, sendo observado que o aumento da concentração de xiloglucana diminuiu significativamente a permeabilidade, quando comparado com os filmes de galactomanana.

Goksu *et. al.* (2007) investigaram as propriedades físicas e mecânicas de filmes feitos à base de xilanas extraídas de talos de algodão. Ensaio de tensão, medição de espessura, solubilidade, cor, taxa de transferência de vapor de água (WVTR) e calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram alguns dos testes realizados. Os autores observaram filmes de espessuras na faixa de 0,29 a 0,38 mm, onde as taxas de transferência de vapor de água diminuíram com o aumento da concentração de xilana e valores de resistência à tração dos filmes com concentração de xilana de 14% foram significativamente superiores aos dos filmes de 8%. A temperatura de transição vítrea (T_g) medida foi em torno de 150°C.

Zhang e Whistler (2004) isolaram arabinoxilanas a partir de casca de milho para produzir filmes contendo de 0 a 20% em massa seca de polissacarídeo, adicionando diferentes plastificantes (glicerol, propilenoglicol ou sorbitol). Os filmes apresentaram espessuras variando entre 0,022 e 0,032 mm e valores de resistência a tração de 10 a 61 MPa, com alongamento de 6 a 12%. Ainda, através das

micrografias eletrônicas de varredura, os autores observaram que os filmes exibem uma estrutura homogênea na superfície e deposição uniforme de arabinosilanas ao longo de sua espessura.

Filmes de xilana extraídas da madeira de videiro combinadas com nanofibras de celulose foram produzidos, com e sem adição de plastificantes, por Hansen *et al.* (2012). Análises de espessura, permeabilidade a oxigênio, taxa de transferência de vapor de água (WVTR), termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para avaliar as propriedades dos filmes. As espessuras dos filmes variaram de 0,015 a 0,035 mm. Os testes de tração revelaram aumentos na resistência à tração com o aumento do conteúdo de nanofibras na xilana. Foi observado pelos autores que a adição de plastificantes acarreta em um aumento na permeabilidade ao oxigênio e redução na taxa de transferência de vapor de água (WVTR), enquanto que a quantidade de nanofibras não interfere nesse parâmetro. Aglomerações de nanofibras ocorreram durante a preparação dos filmes, como pode ser observado pelas análises de microscopia.

Buscando uma forma de agregar valor à resíduos agrícolas, a contribuição deste trabalho foi investigar a formulação filmes obtidos a partir de hemicelulose, tendo como fonte de biomassa o bagaço de cana-de-açúcar.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O bagaço da cana-de-açúcar utilizado foi cedido pela cachaçaria Casa Bucco, localizada no Vale do Rio das Antas, em Bento Gonçalves. O bagaço foi seco em uma estufa de secagem com circulação de ar marca DeLeo Equipamentos para Laboratórios LTDA modelo A3 Digital, a 90 °C por 4 horas. Após, o bagaço foi triturado em moinho de facas Primotécnica, modelo P1001 e separado manualmente em peneira, sendo o conteúdo retido entre peneiras de 20 (0,841 mm) e 25 mesh (0,707 mm) utilizado nos experimentos.

Os demais materiais utilizados nos experimentos foram: álcool etílico 95% PA ACS, fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Indaiatuba, Brasil); hidróxido de sódio PA, fornecido pela Vetec Química Fina LTDA (Duque de Caxias, Brasil); e ácido clorídrico 37% PA ACS, fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Indaiatuba, Brasil).

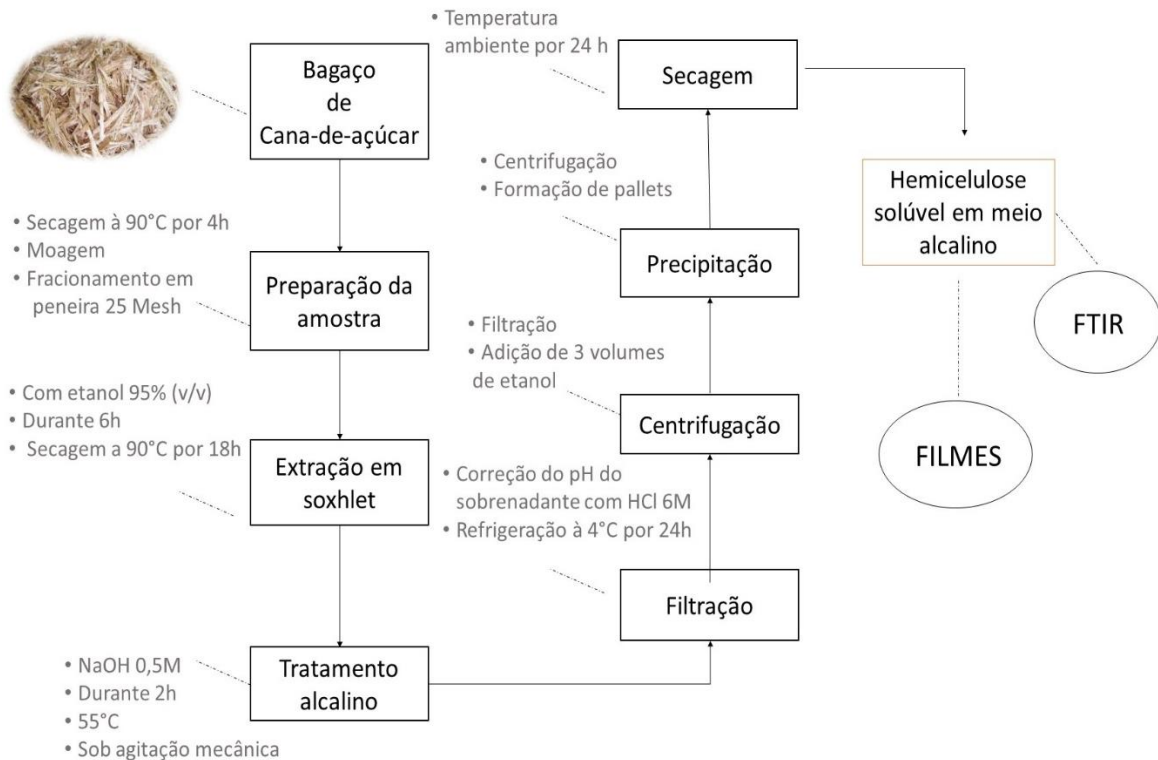
3.2 EXTRAÇÃO DA HEMICELULOSE

O método utilizado para extrair hemicelulose do bagaço de cana foi adaptado de Brienzo (2010) e está ilustrado na Figura 5. Primeiramente uma amostra de bagaço foi extraída em aparelho Soxhlet, utilizando como solvente etanol 95% (v/v), durante 6 h. Em seguida, o material foi seco à 60°C em estufa de circulação à ar da marca DeLeo Equipamentos para Laboratórios LTDA modelo A3 Digital, durante 18 h.

Posteriormente, 100 g do material seco foram hidrolisados com 2,5 L de NaOH 0,5 M durante 2 h à temperatura ambiente, sob agitação magnética. Após essa etapa, o material foi separado por filtração com auxílio de funil e papel filtro e o pH do filtrado foi corrigido para 5,5 com HCl 6 M.

A solução resultante foi mantida à 4°C por 24 h. Em seguida, a mistura foi centrifugada à 4000 rpm por 15 min em centrífuga da marca Sigma modelo 4K15 e filtrada e, ao sobrenadante, foram adicionados 3 volumes de etanol 95%. Após a precipitação, a amostra foi centrifugada novamente para a formação dos pellets. Após a separação, o sólido foi seco à temperatura ambiente por 24h.

Figura 5 - Fluxograma representando esquematicamente o processo de extração de hemicelulose



Fonte: Autora (2018).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CONTEÚDO EXTRAÍDO ATRAVÉS DE FTIR

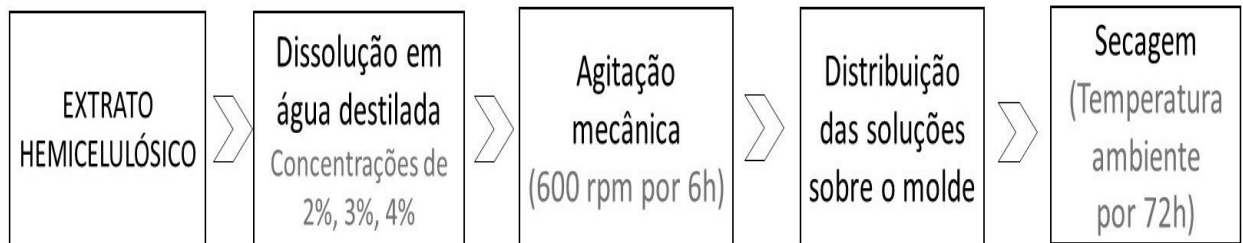
Para a caracterização do extrato obtido, uma alíquota da amostra extraída foi submetida a análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Cerca de um miligrama de amostra foi homogeneizado com 100 mg de KBr e conformado em pastilhas. A análise foi realizada em um equipamento Nicolet IS10-Termo Scientific e o resultado obtido através da média de 32 varreduras, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

3.4 OBTENÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram formulados a partir do método de *casting*, como mostrado na Figura 6. A preparação da amostra foi baseada na metodologia aplicada por Mendes *et. al.* (2017). O extrato hemicelulósico foi dissolvido em água destilada, nas concentrações de 2, 3 e 4% (m/v), sob agitação mecânica a 600 rpm durante 6h.

Cerca de 30 mL das soluções filmogênicas foram distribuídas sobre uma superfície polimérica de polipropileno, e secas à temperatura ambiente por 72h. Após, os filmes foram mantidos em dessecador antes de serem avaliados.

Figura 6 - Fluxograma da formulação do filme



Fonte: Autora (2018).

3.5 AVALIAÇÃO DO FILME

As análises de avaliação das propriedades dos filmes foram realizadas no Laboratório de Polímeros (LPOL), na Universidade de Caxias do Sul, com exceção da análise microscopia eletrônica de varredura, realizada no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC).

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia dos filmes foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV/FEG) Tescan Mira3. As amostras foram fixadas em suporte de alumínio com fita condutiva de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro, e analisadas com tensão de aceleração de 10 kV. As imagens, em diferentes aumentos (250 a 5000 vezes), foram obtidas em relação a superfície das amostras e espessura, após realização de fratura criogênica. Análises por Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS) também foram realizadas, afim de obter informações sobre a composição química das amostras.

3.5.2 Espessura

A espessura dos filmes foi obtida através da média aritmética dos valores de dez pontos aleatórios em diferentes segmentos do filme. A espessura foi medida utilizando um micrômetro digital Mitutoyo 0-25 mm, com precisão de 0,001 mm.

3.5.3 Termogravimetria (TGA)

As análises foram realizadas em analisador termogravimétrico da marca Shimadzu modelo TGA-50, afim de obter um perfil de decomposição para os filmes em estudo. Cerca de 5 mg de cada amostra foram aquecidos de 25 a 800 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹, em atmosfera oxidante de 63 mL min⁻¹, afim de simular condições próximas as que o filme poderá ser aplicado.

3.5.4 Solubilidade

A solubilidade dos filmes em água é uma importante propriedade para determinar a aplicabilidade destes como embalagem, uma vez que a transferência de água entre o produto e o meio externo seja mínima. A matéria solúvel em água foi determinada pelo método utilizado adaptado de Almeida et al. (2009), sendo a análise realizada em triplicata. Uma alíquota do filme, medindo cerca de 2 cm², foi seca por um período de 24h à temperatura de 50°C e posteriormente pesada, para determinação da massa seca inicial. Em seguida, foi imersa em 50 mL de água destilada e agitada lentamente à 60 rpm por 2 h, à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi filtrada e o conteúdo retido seco à temperatura de 105°C por 24 h, obtendo-se a massa seca final. A solubilidade do filme em água foi obtida pelo cálculo das diferenças de massas, como mostra a Equação 1.

$$\text{Solubilidade} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

m_i = massa seca inicial do filme (g);

m_f = massa seca final do filme (g).

3.5.5 Ensaio mecânico

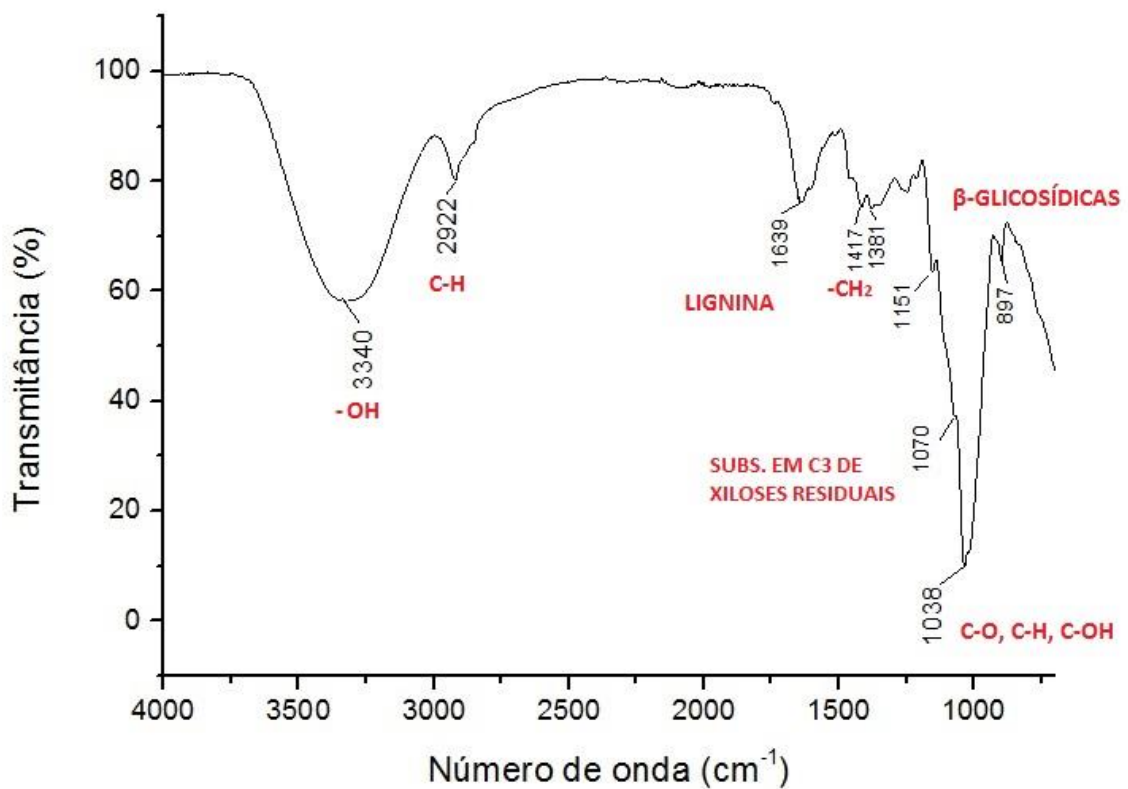
Os ensaios de resistência à tração foram realizados utilizando máquina universal de ensaios EMIC DL2000. Os ensaios foram adaptados da ASTM D882 (ASTM 1995b), com velocidade de ensaio de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Corpos de prova com 5,3 mm de largura foram fixados no equipamento. Os resultados foram expressos em relação à resistência a tração e alongamento na ruptura, obtidos através da média aritmética entre os ensaios em triplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CONTEÚDO HEMICELULÓSICO EXTRAÍDO

Através do método sugerido, foi possível extrair frações hemicelulósicas do bagaço de cana-de-açúcar. A fim de verificar a presença de hemicelulose no extrato, foi realizada a análise de FTIR. Os espectros de FTIR obtidos através da análise do material extraído estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Espectros de FTIR para o extrato obtido a partir do bagaço de cana



Fonte: A autora (2018).

A banda larga em torno de 3340 cm^{-1} representa as vibrações de estiramento das ligações hidroxila presentes na estrutura das hemiceluloses e presença de água, envolvida nas ligações de hidrogênio (SUN *et. al.*, 2004). A banda de menor intensidade em 2922 cm^{-1} é característica do estiramento de ligações C-H.

A banda em 1038 cm^{-1} pode ser atribuída as vibrações das ligações C-O, C-C e C-OH. Sun *et. al.* (2004) obteve uma banda de 1049 cm^{-1} em análise de espectros de frações hemicelulósicas solubilizadas em água destilada e solução de NaOH 0,5 M, enquanto Brienzo (2009) atribuiu bandas em 1050 cm^{-1} aos mesmos tipos de

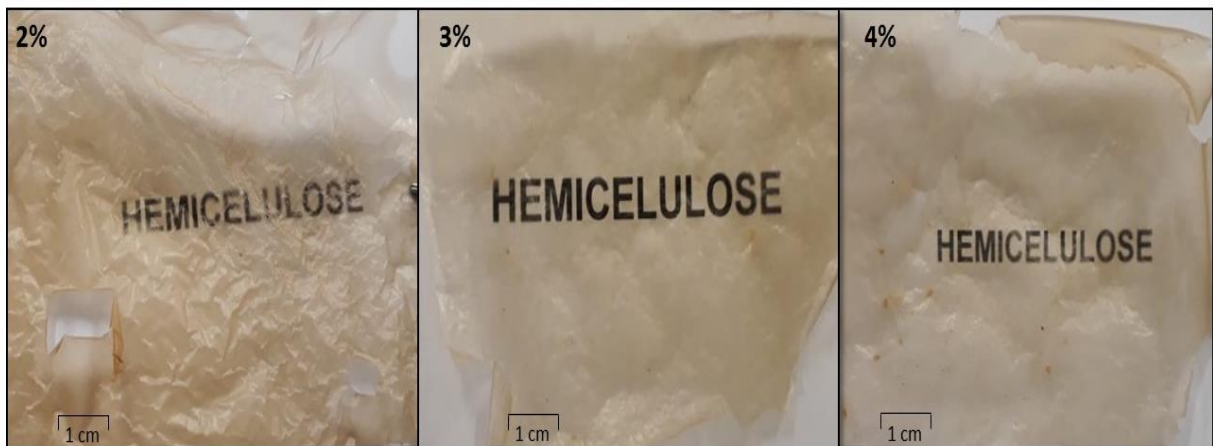
ligações. Bandas relacionadas as vibrações de estiramento -CH_2 foram observadas em 1417 e 1381 cm^{-1} , enquanto a banda em 1639 cm^{-1} pode ser relacionada com a presença de lignina residual na amostra.

O ombro de baixa intensidade em 1070 cm^{-1} pode ser atribuído substituição de arabinose em C-3 das xiloses residuais, uma característica típica de arabinoxilanos substituídos, semelhante aos resultados encontrados por Xu (2005). A banda em 897 cm^{-1} é característica de ligações do tipo β -glicosídicas entre os açúcares presentes (SUN, 1996).

4.2 AVALIAÇÃO DOS FILMES

Os filmes obtidos apresentaram-se transparentes, sendo os filmes nas concentrações de 3 e 4% (m/v) visualmente mais homogêneos, enquanto os filmes de 2% (m/v) apresentaram pontos de cor mais intensa, como pode ser visualizado na Figura 8. Todos os filmes se mostraram quebradiços, havendo uma certa dificuldade na sua retirada dos moldes, o que ocasionou algumas rupturas e descontinuidades em suas estruturas.

Figura 8 – Aspectos visuais dos filmes formulados a partir de hemicelulose em diferentes concentrações

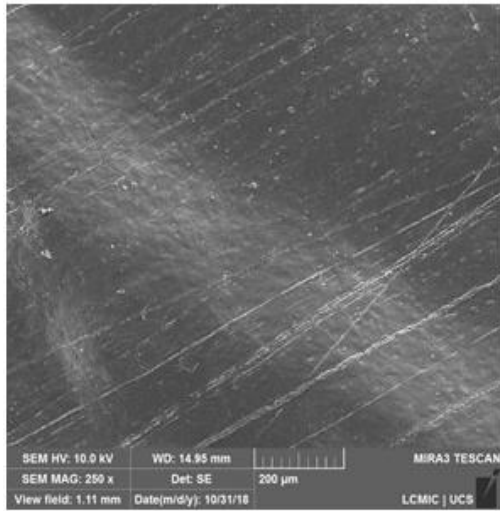


Fonte: Autora (2018).

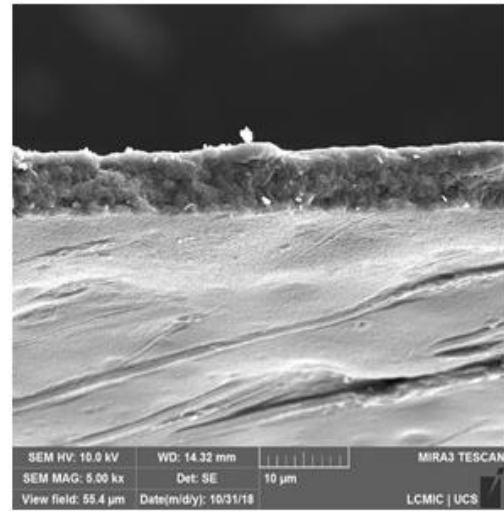
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens obtidas através das análises de microscopia eletrônica de varredura realizadas nas superfícies e nas seções fraturadas dos filmes estão evidenciadas na Figura 9.

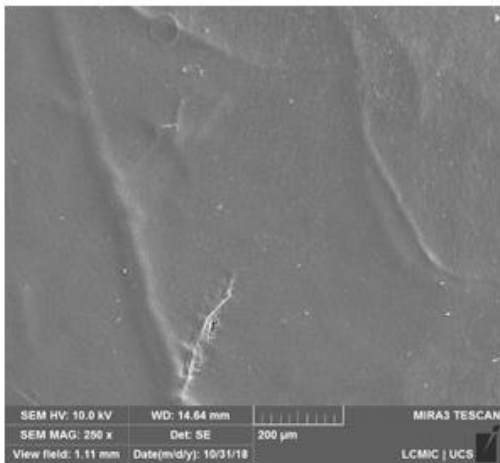
Figura 9 - Imagens da superfície e seção transversal dos filmes obtidos através da microscopia eletrônica de varredura com aumentos de 250x e 5000x: (a) e (b) filme de 2% (m/v); (c) e (d) filme 3%(m/v); e (e) e (f) filme 4% (m/v) de hemicelulose



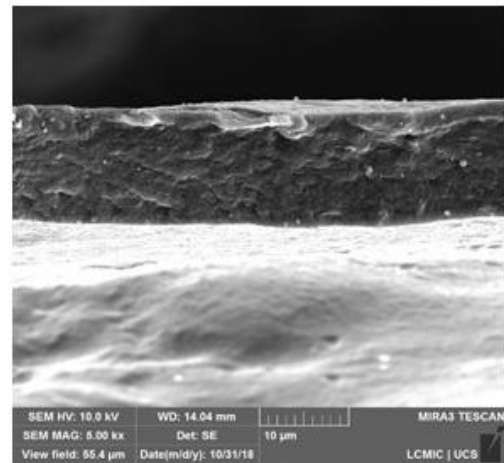
(a)



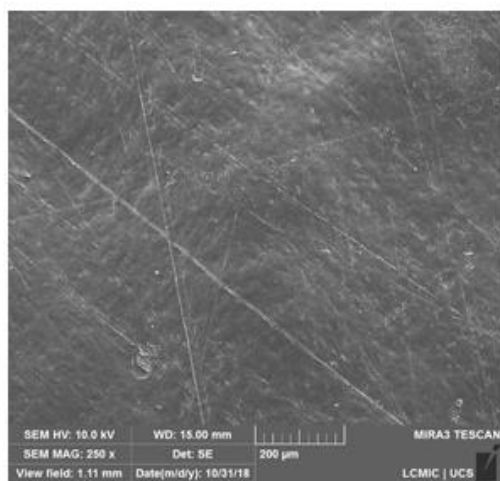
(b)



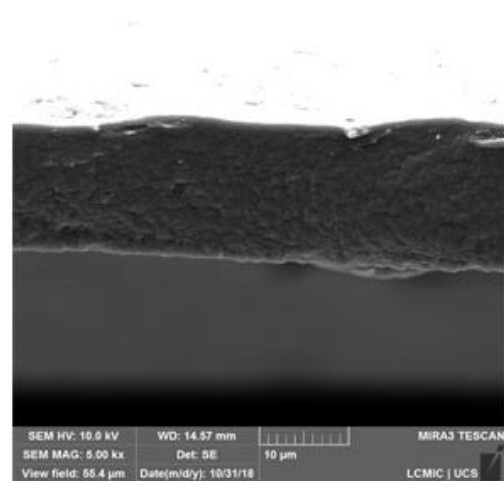
(c)



(d)



(e)



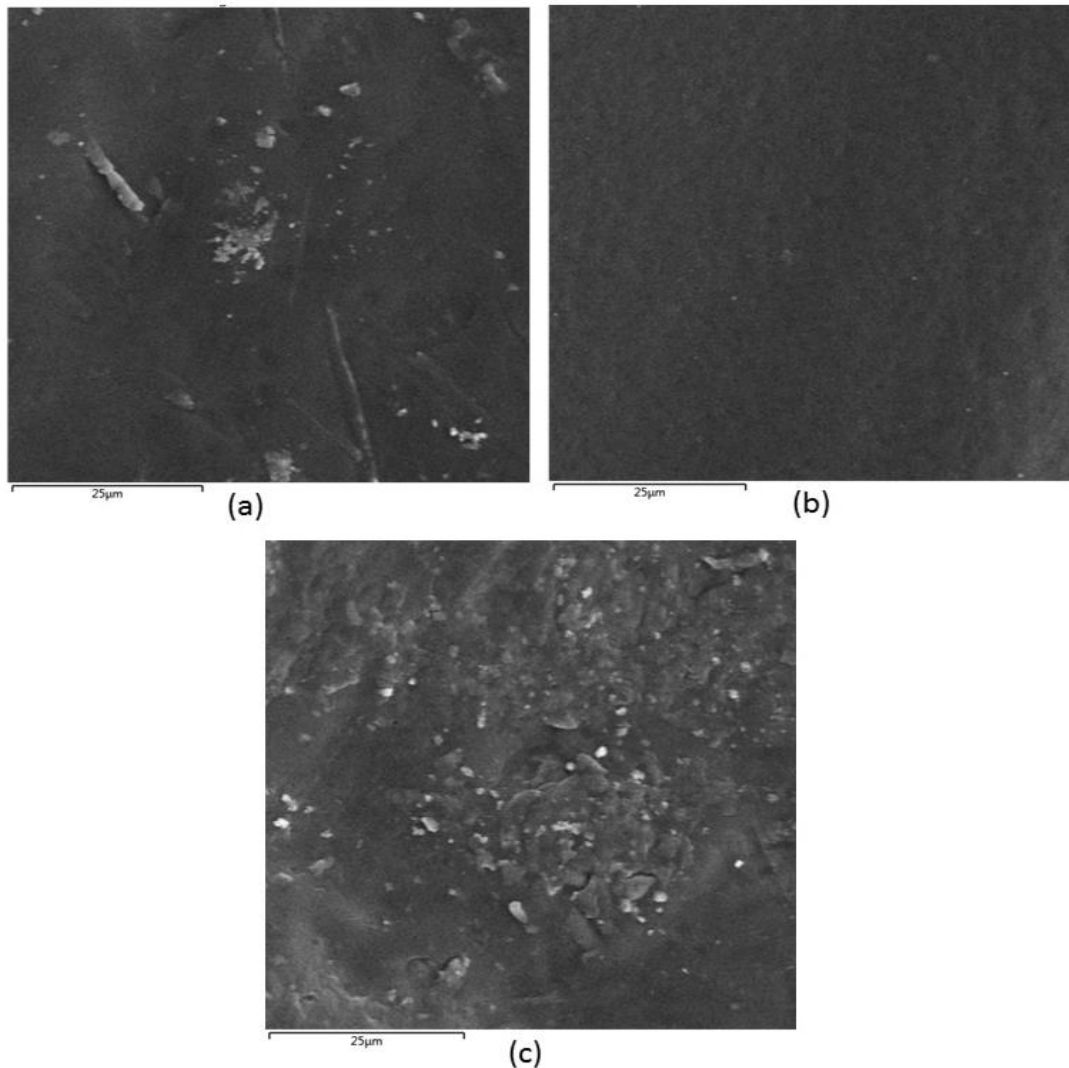
(f)

Fonte: Autora (2018).

Analisando as micrografias das seções transversais, os filmes exibiram uma estrutura compacta e densa. O filme contendo 3% de hemicelulose apresentou uma superfície mais homogênea e com menos imperfeições, quando comparado com os demais. Os traços observados nas micrografias dos filmes de 2% e 4% (Figuras 9(a) e 9(e)) podem ter sido ocasionados por marcas na superfície onde os filmes foram dispostos.

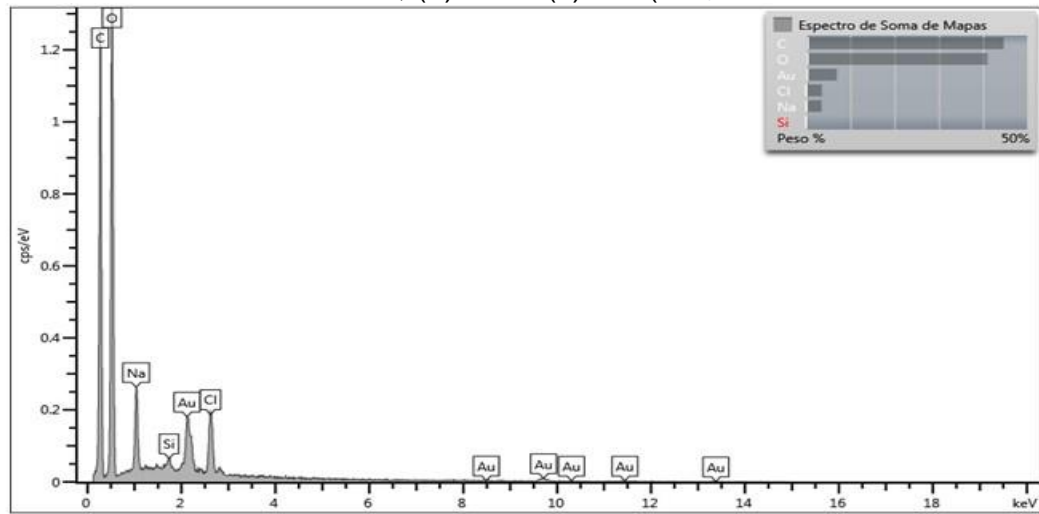
Em algumas regiões da superfície dos filmes foram observados pequenos cristais (Figura 10), posteriormente identificados através da análise de Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS), como mostra a Figura 11.

Figura 10 - Microscopias onde foram observados cristais nos filmes: (a) 2%; (b) 3%; e (c) 4% (m/v) de hemicelulose

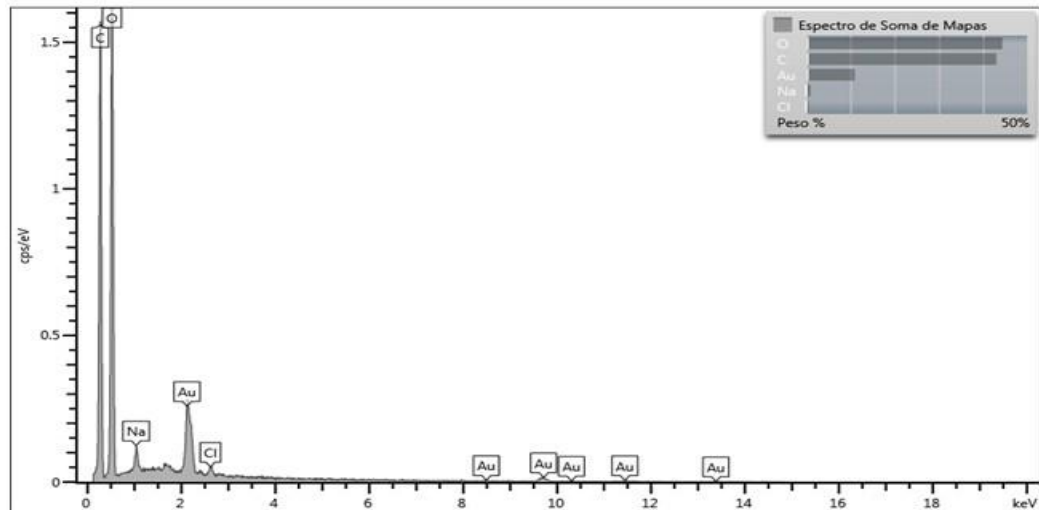


Fonte: Autora (2018).

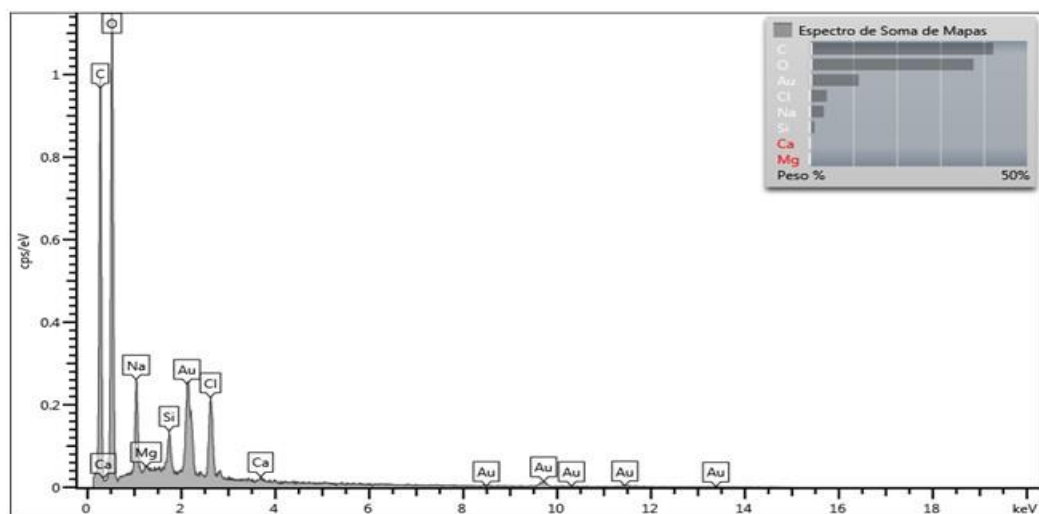
Figura 11 - Espectros obtidos através de EDS para os filmes de hemicelulose: (a) 2%; (b) 3% e (c) 4% (m/v)



(a)



(b)



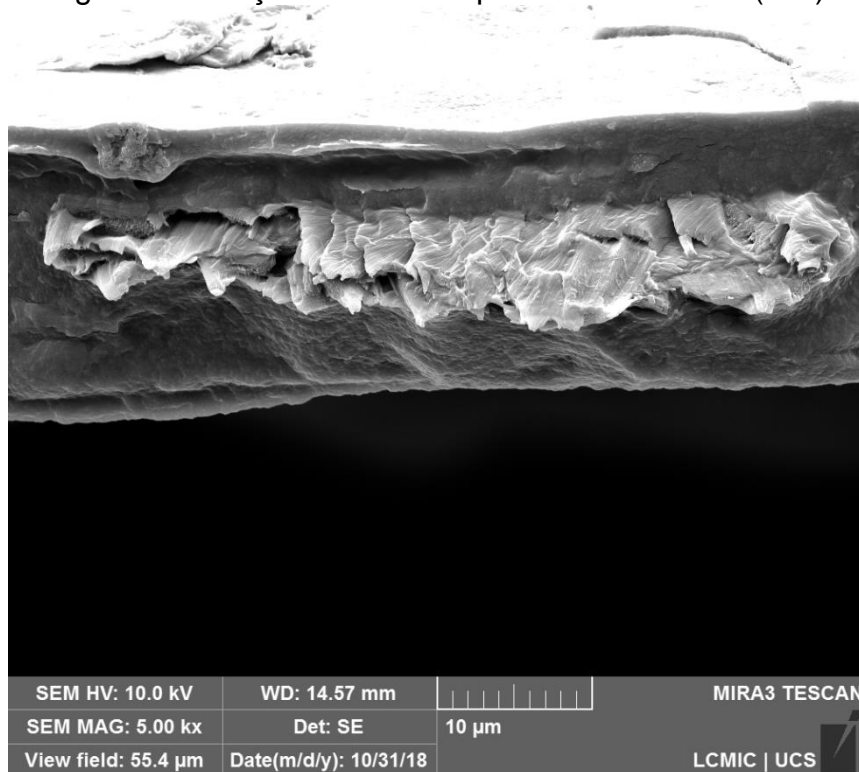
(c)

Fonte: Autora (2018).

Os compostos identificados no espectro, além dos já esperados (carbono, oxigênio e ouro), foram sódio e cloro, íons residuais do processo de extração com NaOH e posterior neutralização com HCl. Além destes compostos, foi observada a presença de silício em intensidades menores, indicando uma possível contaminação dos filmes por estes compostos durante o manuseio, como no armazenamento em dessecadores, por exemplo. A presença desses compostos inorgânicos nos filmes pode ocasionar um aumento do teor de cinzas em análises termogravimétricas.

Na seção fratura da amostra de 4% m/v foi observada a presença de fibras de celulose, como mostra a Figura 12. Estas fibras podem ser oriundas do processo de extração do bagaço de cana, e a presença delas pode acarretar um aumento da resistência a tração. Fibras de celulose têm propriedades que se destacam como sua alta rigidez específica (FAZELI; KELEY; BIAZAR, 2018) que conferem a ela uma resistência elevada. Materiais como celulose regenerada e filmes de compósitos de celulose nanocristalina podem atingir valores de resistência à tração de até 243 MPa (SPENCE *et al.*, 2010).

Figura 12 - Seção transversal para o filme de 4% (m/v)



Fonte: Autora (2018).

4.2.2 Espessura

As espessuras médias dos filmes, em diferentes concentrações, variaram entre 0,0354 e 0,0401 mm, como mostra a Tabela 3.

Os resultados são da mesma ordem de grandeza encontrados em outros estudos. Mendes *et al.* (2017) obteve espessuras entre 0,061 e 0,077 mm para seus filmes produzidos a partir de hemicelulose, pelo método *casting*. O autor ainda ressaltou a importância de se obter filmes uniformes, visto que a espessura possui influência sobre outros parâmetros como propriedades mecânicas e de barreiras. A diferença de espessura obtida entre os filmes de diferentes concentrações, pode ser atribuída a não uniformidade dos filmes produzidos.

Tabela 3 - Espessura média dos filmes

Concentração em hemicelulose (%m/v)	Espessura média (mm)
2	0,0401 ± 0,0062
3	0,0355 ± 0,0046
4	0,0354 ± 0,0108

Fonte: Autora (2018).

4.2.3 Solubilidade

Os percentuais de solubilidade em água para os filmes de 2%, 3% e 4% (m/v) foram, respectivamente, 92,74%, 91,30% e 85,62%, como mostra a Tabela 4. Todos os filmes se mostraram quase totalmente solúveis em água.

Tabela 4 - Solubilidade dos filmes em água a 25°C

Concentração em hemicelulose (%m/v)	Solubilidade (%)
2	92,74 ± 3,51
3	91,30 ± 2,24
4	85,62 ± 8,09

Fonte: Autora (2018).

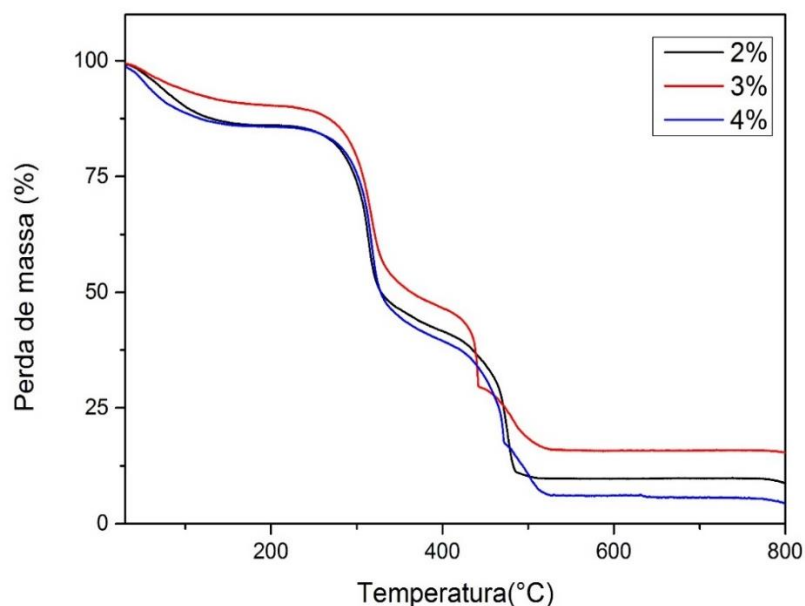
Componentes residuais do processo de extração, como sódio e cloro, presentes na amostra, podem ter influência sobre a solubilidade dos filmes, visto que a presença de resíduos de ácido e base podem alterar o pH das amostras e, conseqüentemente, sua solubilidade. Ainda, as diferenças de espessura entre diferentes segmentos dos filmes, também podem ter influenciado neste parâmetro.

Aplicações potenciais pode exigir baixa solubilidade em água para melhorar a integridade do produto e resistência à água. Uma solubilidade elevada não inviabiliza a utilização do filme, pois essa se faz necessária em algumas aplicações (GOKSU *et al.*, 2007). Como é o caso das embalagens comestíveis, onde é desejado alta solubilidade para que ocorra uma dissolução instantânea no meio, e também na cobertura de sementes agrícolas, que necessitam de rápida germinação no campo (FARIAS *et al.*, 2012).

4.2.4 Termogravimetria

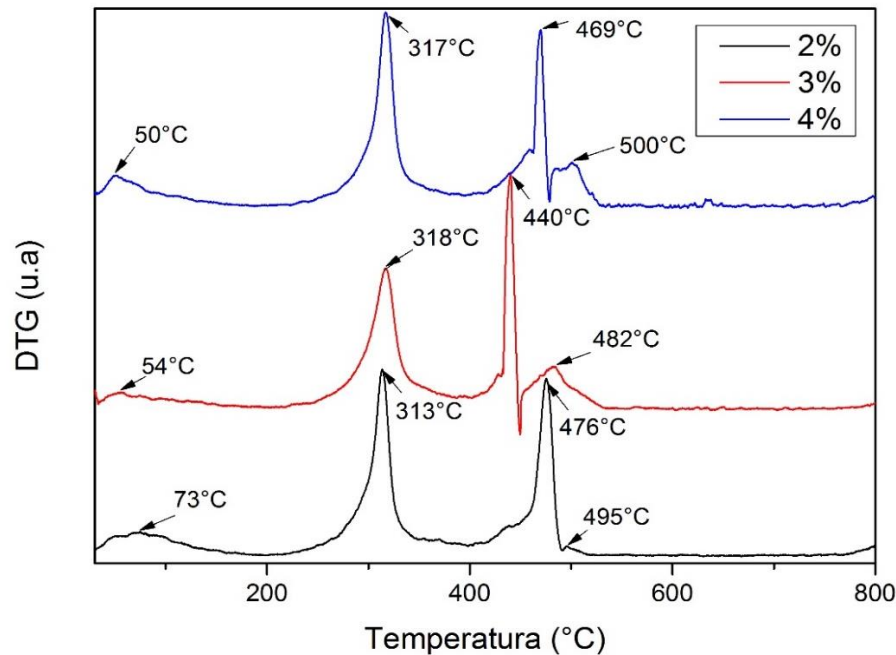
Os perfis de degradação e estabilidade térmica para os filmes estudados em diferentes concentrações de hemicelulose, foram obtidos através de análise termogravimétrica em atmosfera oxidante. A Figura 13 apresenta a perda de massa das amostras em função da temperatura, enquanto que a Figura 14 mostra as curvas termogravimétricas derivada.

Figura 13 - Curvas termogravimétricas para os filmes em diferentes concentrações



Fonte: Autora (2018).

Figura 14 - Curvas termogravimétricas derivadas dos filmes em diferentes concentrações



Fonte: Autora (2018).

As curvas de 3 e 4% apresentam uma pequena perda de massa em torno dos 50°C, enquanto que para a amostra de 2%, essa perda ocorre em 73°C. Isto pode ser atribuído a umidade presente na amostra e eliminação do etanol residual do processo de extração da hemicelulose.

Após, o processo de degradação pode ser dividido em três etapas, evidenciadas pelos picos presentes nas curvas derivadas (Figura 14). O primeiro ocorre em torno de 315°C, para todos os filmes, sendo a perda de massa igual a 38%, 35% e 39% para os filmes de 2%, 3% e 4%, respectivamente, e pode ser atribuído a degradação de cadeias macromoleculares de polissacarídeos, como galactomananas e xiloglucanas (CERQUEIRA et al, 2011; MU et al., 2012; LIYANAGE et al., 2015). O segundo evento, de intensidade semelhante ao primeiro, ocorreu em 476, 440 e 469°C para os filmes de 2, 3 e 4%, com perdas de massa de 39,5%, 32,1% e 43,7%, todas nesta ordem, que também podem ser relacionadas a degradação de celulose residual, que pode ter sido removida junto com a hemicelulose, durante o processo de remoção com a solução de NaOH. A perda de massa em menor intensidade a cerca de 500°C, pode estar associada a estruturas complexas com massa molares mais elevadas, como a lignina (OUAQOUDI *et al.*, 2014; TEH; WU; JUAN, 2014).

A Tabela 5 apresenta as temperaturas de degradação da amostra em 3% de perda de massa, os principais picos das curvas da primeira derivada da perda de massa e o teor de cinzas a 800°C.

Tabela 5 - Temperaturas de degradação térmica e cinzas a 800°C para os filmes estudados

Hemicelulose (%m/v)	T em 3% de perda de massa (°C)	T primeiro pico da DTG (°C)	T segundo pico da DTG (°C)	Cinzas a 800°C (%)
2	53	313	476	8,7
3	55	318	440	15
4	45	317	469	4,1

Fonte: Autora (2018).

Observou-se uma redução na temperatura em 3% de perda de massa para a amostra com 4% (m/v) de hemicelulose. Isso pode ser atribuído a presença de uma maior quantidade de grupos hidroxila na superfície, o que ocasionou um aumento na umidade da amostra.

O teor de cinzas está relacionado a presença de compostos inorgânicos na amostra. O filme contendo 3% (m/v) em hemicelulose apresentou maior quantidade de material inorgânico, quando comparado aos demais, visto que o teor de cinzas da amostra à 800°C foi de 15%. Pode-se atribuir isto a lignina e também a resíduos de cloro e sódio provenientes do processo de extração, que possam estar presentes na amostra.

4.2.5 Resistência à tração

A resistência à tração expressa o estresse máximo desenvolvido em um filme durante um teste de tração. Os resultados da resistência a tração e alongamento na ruptura obtidos através do ensaio de tração estão evidenciados na Tabela 6.

Foi possível observar que, para um aumento na concentração de hemicelulose nos filmes a também um aumento na resistência a tração, sendo que o filme contendo 4% (m/v) se mostrou mais resistente que as demais concentrações estudadas. Quanto maior a concentração de hemiceluloses maior será a quantidade

de água retida (GOKSU et al, 2007), ou seja, haverá um aumento no número de ligações de hidrogênio entre as moléculas. Isto pode ocasionar um aumento na resistência e, conseqüentemente, diminuir o alongamento, devido ao aumento na rigidez do material, como foi observado nos ensaios de tração.

A não uniformidade dos filmes, evidenciada pelas diferenças de espessura (Tabela 3), pode contribuir para variações na resistência a tração e alongamento na ruptura dos filmes. No entanto, com o aumento da concentração de hemicelulose nos filmes, uma maior quantidade de segmentos de cadeia de elevada massa molar, contribuiu para dispersão da carga aplicada gerando um aumento da resistência a tração do material. A presença de fibras de celulose oriundas do processo de extração também pode acarretar no aumento da resistência da tração dos filmes, conforme discutido anteriormente.

Tabela 6 - Propriedades de tração dos filmes para as diferentes concentrações de hemicelulose

Concentração de hemicelulose (%m/v)	Resistência a tração na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
2	9,11 ± 0,92	1,88 ± 1,13
3	12,7 ± 0,83	0,74 ± 0,09
4	23,64 ± 2,25	1,09 ± 0,41

Fonte: Autora (2018).

Os valores de resistência e tração encontrados para todos os filmes foram superiores aos mensurados por Sabiha-hanim e Siti-norsafurah (2012) em seus filmes contendo 10% (m/v) de hemicelulose, extraída do bagaço de cana-de-açúcar, que foram inferiores a 2 MPa. Já Noor Haliza, Fazilah e Mohd Azemi (2006) obtiveram filmes de 10% (m/v) de hemicelulose extraída do óleo de palmeira, com resistência a tração média de 13 MPa e alongamento na ruptura médio de 1,84%, valores semelhantes aos observados neste trabalho.

5 CONCLUSÕES

Por meio deste trabalho, foi possível verificar a viabilidade da utilização de resíduos agrícolas, como o bagaço de cana-de-açúcar, na formulação de filmes poliméricos. A remoção da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar foi comprovada através das análises de FTIR, evidenciando que o método de extração utilizado é capaz de remover a hemicelulose presente nas fibras do bagaço. No entanto, tanto as análises de FTIR quanto de microscopia mostraram a presença de microfibrilas de celulose, provavelmente devido ao caráter agressivo em que as fibras são expostas durante o tratamento alcalino.

Os filmes apresentaram temperaturas de 3% de perda de massa próximas a 50°C, provavelmente devido a presença de umidade na sua superfície, uma vez que a hemicelulose possui uma grande quantidade de grupos hidroxilas na sua estrutura. Os filmes apresentaram resistência à tração variando entre 9 MPa e 24 MPa o que indica que a resistência à tração pode ser aumentada com o aumento do teor de hemicelulose na formulação dos filmes.

Através da microscopia, foi possível visualizar a morfologia dos filmes, que se mostraram densos e compactos, com algumas irregularidades ao longo de sua estrutura. Também foi identificada a presença de microfibrilas e alguns contaminantes, através da análise de EDS, que podem ter influenciado nas propriedades térmicas e mecânicas dos filmes.

Os filmes desenvolvidos também se mostraram promissores para serem utilizados como embalagens. Apesar da elevada solubilidade em água, superior a 85%, os filmes podem ser utilizados como embalagens de mudas, por exemplo, visto que a hemicelulose pode atuar como substrato para o desenvolvimento da planta.

Os resultados aqui apontados podem ser utilizados em estudo futuros, que visem a otimização da extração de hemiceluloses e o aperfeiçoamento da formulação e características dos filmes, bem como suas possíveis aplicações.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estes estudos iniciais evidenciaram o potencial do uso de hemicelulose na formulação de filmes. Apesar, outras análises se fazem necessárias buscando o aperfeiçoamento do material obtido e avaliação do uso dos filmes em aplicações, como em embalagens, por exemplo. Sugere-se:

- a) Avaliar a adição de diferentes plastificantes, como glicerol e sorbitol, na formulação do filme, visando o melhoramento de suas propriedades mecânicas;
- b) Aprimorar o método utilizado na obtenção dos filmes, buscando produzir filmes de espessura e superfície mais regulares;
- c) Avaliar a biodegradabilidade e permeabilidade à gases dos filmes formulados.

REFERÊNCIAS

ALBERTSSON, Ann-christine; EDLUND, Ulrica; VARMA, Indra K.. Synthesis, Chemistry and Properties of Hemicelluloses. In: **Biopolymers - New Materials For Sustainable Films And Coatings**, [s.l.], John Wiley & Sons, 2011. cap n° 7. p.133-150.

ALMEIDA, Denise M. et al. Avaliação de propriedades de biofilmes de celulose bacteriana por modelamento empírico e pela análise de componentes principais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10, 2009. Foz do Iguaçu. **Anais....** Foz do Iguaçu: Abpol, 2009.

ARAÚJO, Ana Clara Caxito de. **Composição química monomérica da lignina da madeira de Eucalyptus spp. para produção de carvão vegetal**. 2015. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

ARNI, Saleh Al. Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: A review. **Industrial Crops And Products**, Arabia Saudita, v. 115, p.330-339, mai. 2018.

AZEVEDO, Joyce B. et al. Biodegradation Evaluation of Composites with Natural Fiber by Weight Loss and CO2 Production. **Revista Virtual de Química**, Salvador, v. 8, n. 4, p.1115-1129, ago. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

BALAN, Geane Cristiane. **Elaboração e aplicação de filme a base de amido na conservação de queijo tipo mussarela**.2013. 49 f. TCC (Graduação em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2013.

BARBOSA, Andreza et al. Hidrólise ácida da holocelulose para obtenção de hidrolisados hemicelulósicos. **Anais do Simpósio Nacional de Bioprocessos**, 5 set. 2015.

BATISTA, Juliana Alves. **Desenvolvimento, Caracterização e Aplicações de Biofilmes a Base de Pectina, Gelatina e Ácidos Graxos em Bananas e Sementes de Brócolos**. 2004. 140 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

BERTAN, Larissa Canhadas. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos à base de polímeros de fontes renováveis e sua aplicação no acondicionamento de pães de forma**. 2008. 188 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BRANDALISE, Elizete Baggio. **Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis de gelatina recuperada de resíduo do couro curtido ao cromo (iii) com tratamento enzimático**. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017.

BRASKEM. **POLIETILENO VERDE I'M GREEN™**. Disponível em: <<http://www.braskem.com/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao>>. Acesso em: 30 abr. 2018.

BRIENZO, M.; SIQUEIRA, A.f.; MILAGRES, A.m.f.. Search for optimum conditions of sugarcane bagasse hemicellulose extraction. **Biochemical Engineering Journal**, v. 46, n. 2, p.199-204, out. 2009.

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.

BRITO, Gustavo et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Universidade Federal de Campina Grande, v. 6, n. 2, p.127-139, set. 2011.

CARVALHO, Fernanda Machado Mendes. **Caracterização ultraestrutural e hidrólise enzimática de cana-de-açúcar e bagaço pré-tratados quimio-mecanicamente**. 2014. 159 f. Tese ((Doutorado em Ciências com ênfase em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

CERQUEIRA, Miguel A. et al. Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. **Carbohydrate Polymers**, Braga, v. 75, n. 3, p.408-414, fev. 2009.

CERQUEIRA, Miguel A. et al. Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 1, p.179-185, jan. 2011.

DIAS, Amanda Borba. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz**. 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

EGÜÉS, Itziar; ECEIZA, Arantxa; LABIDI, Jalel. Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties. **Industrial Crops And Products**, Donostia-san Sebastián, v. 47, p.331-338, mai. 2013.

EL OUAQOUDI, Fatima Zahra *et al.* Study of Humic Acids during Composting of Ligno-Cellulose Waste by Infra-Red Spectroscopic and Thermogravimetric/Thermal Differential Analysis. **Compost Science & Utilization**, v. 22, n. 3, p.188-198, 3 jul. 2014.

FARIAS, Mônica Guimarães et al. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.). **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 35, n. 3, p.546-552, 2012.

FAZELI, Mahyar; KELEY, Meysam; BIAZAR, Esmaeil. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by cellulose nanofibers. **International Journal Of Biological Macromolecules**, v. 116, p.272-280, set. 2018.

FUJINO, Naomi Natalli Iwaya; CAMILLO, Vanessa Cristina Gonçalves. Preparo e caracterização de plásticos biodegradáveis a partir do amido e da gelatina com diferentes proporções de glicerol oriundo do biodiesel. 2016, Bento Gonçalves. **Anais do 5º Congresso Internacional de Tecnologias Para o Meio Ambiente**. 2016.

GALLINA, Gianluca et al. Hemicellulose extraction by hot pressurized water pretreatment at 160 °C for 10 different woods: Yield and molecular weight. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p.716-725, mar. 2018.

GEYER, Roland; JAMBECK, Jenna R.; LAW, Kara Lavender. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v.3, n. 7, American Association for the Advancement of Science (AAAS). jul. 2017.

GOKSU, Emel I. et al. Production and Characterization of Films from Cotton Stalk Xylan. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, v. 55, n. 26, p.10685-10691, dez. 2007.

HANSEN, Natanya M. L. et al. Properties of plasticized composite films prepared from nanofibrillated cellulose and birch wood xylan. **Cellulose**, [s.l.], v. 19, n. 6, p.2015-2031, 23 ago. 2012.

HORN, Marília Marta. **Blendas e filmes de quitosana/amido de milho: estudo da influência da adição de polióis, oxidação do amido e razão amilose/amilopectina nas suas propriedades**. 2012. 147 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

JUAIS, Danielle. **Produção de polímeros derivados de fontes renováveis via catálise enzimática**. 2009. 51 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

LANCELLOTTI, A. Bioplastics in Brazil: Beyond the Green Speech. **Frost & Sullivan**. 2010.

LIYANAGE, Sumedha et al. Chemical and physical characterization of galactomannan extracted from guar cultivars (*Cyamopsis tetragonolobus L.*). **Industrial Crops And Products**, v. 74, p.388-396, nov. 2015.

LOPES, Mateus Schreiner Garcez. **Produção de plásticos biodegradáveis utilizando hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar**. 2010. 1 v. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MALI, Suzana et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Buenos Aires, v. 56, n. 2, p.129-135, jun. 2004.

MALI, Suzana; GROSSMANN, Maria Victória Eiras; YAMASHITA, Fábio. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p.137-156, jan. 2010.

MELO, Guilhermar Ramos de. **Produção de celulases e xilanases pelo fungo termofílico *Humicola grisea* var. *Thermoidea* em diferentes substratos lignocelulósicos**. 2010. 85 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Celular e Molecular) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

MENDES, Francisco Rogênio da Silva. **Blendas e filmes de galactomanana e xiloglucana: caracterização físico-química**. 2015. 94 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

MENDES, Francisco Rogênio da Silva. et al. Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends. **Food Hydrocolloids**, Fortaleza, v. 70, p.181-190, set. 2017.

MU, Changdao et al. Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p.22-29, mai. 2012.

NOOR HALIZA AH, FAZILAH A, MOHD AZEMI MN. Development of hemicelluloses biodegradable films from oil palm frond (*Elais Guineensis*). ICGSI2006 Secretariat, **Energy Management and Conservation Center (EMAC)** 2006; 260-265.

OLIVEIRA, Janaina Garcia de. **Perspectivas para a cogeração com bagaço de cana-de-açúcar: potencial do mercado de carbono para o setor sucro-alcooleiro paulista**. 2007. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

ROSSETTI, Victor. **Aprofundamento em biologia celular: sobre a origem e evolução das organelas**. 2016. Disponível em: <<https://netnature.wordpress.com/2016/02/17/aprofundamento-em-biologia-celular-sobre-a-origem-e-evolucao-das-organelas/>>. Acesso em: 04 nov. 2018.

RIGO, Lisandra Naiara. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. 2006. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2006.

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

SAIÃO, Maria Guadalupe Conde de Melo. **Implementação de uma central a biomassa: análise de sustentabilidade ambiental e económica**. 2009. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

SALAME, M. Barrier polymers. In: **BAKER, M.** The Wiley encyclopedia of packaging technology. New York: Wiley, 1986. p.48-54.

SÁNCHEZ, Carmen. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. **Biotechnology Advances**, [s.l.], v. 27, n. 2, p.185-194, mar. 2009.

SARANTOPOULOS, Claire I. G. L.; TEIXEIRA, Fábio Gomes. Propriedades de barreira. In: **Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades**. 2. ed. Campinas: ITAL/CETEA, 2017. Cap. 11. p. 313-357.

SILVA, Daniele Sporck Gonçalves da. **Isolamento de xilanas do bagaço de cana-de-açúcar integrado à hidrólise enzimática da celulose residual**. 2016. 102 f. Tese (Doutorado em Ciências com ênfase em Biotecnologia Industrial) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

SILVA, Everton Menezes da. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão**. 2011. 43 f. TCC (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SIRACUSA, V. et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v.19, p.634-643, 2008.

SPENCE, Kelley L. et al. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 15, p.5961-5968, ago. 2010.

SUN, J.x *et al.* Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 56, n. 2, p.195-204, jun. 2004.

SUN, R. Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 4, p.325-331, abr. 1996.

TEH, Chee Yang; WU, Ta Yeong; JUAN, Joon Ching. Potential use of rice starch in coagulation–flocculation process of agro-industrial wastewater: Treatment performance and flocs characterization. **Ecological Engineering**, v. 71, p.509-519, out. 2014.

UNICA - União da Indústria de Cana-de-açúcar (São Paulo). **Histórico de Produção e Moagem**. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=31&tipoHistorico=2&acao=visualizar&idTabela=1883&produto=cana&safralni=2016/2017&safraFim=2016/2017&estado=RS,SC,PR,SP,RJ,MG,ES,M S,MT,GO,DF,BA,SE,AL,PE,PB,RN,CE,PI,MA,TO,PA,AP,RO,AM,AC,RR>>. Acesso em: 22 abr. 2018.

VANZ, Georgia. **Preparação e caracterização de filmes de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) incorporados com clorofilina cúprica de sódio**. 2010. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

VIÉGAS, Larissa Paiva. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de amido com quitosana para aplicação em embalagens de alimentos**. 2016. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.

VILLELA, Alberto A.; FREITAS, Marcos A. V.; ROSA, Luiz Pinguelli. **O uso de energia de biomassa no brasil**: Coleção mudanças globais. Vol 4. Rio de Janeiro: Interciência, 2015. 196 p.

YAO, Shuangquan *et. al.* Efficient extraction of bagasse hemicelluloses and characterization of solid remainder. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 185, p.21-27, jun. 2015.

YU, Long. **Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources**. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. 502 p.

XU, F. *et al.* Comparative study of alkali- and acidic organic solvent-soluble hemicellulosic polysaccharides from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Research**, v. 341, n. 2, p.253-261, fev. 2006.

ZHANG, Pingy.; WHISTLER, Roy L. Mechanical properties and water vapor permeability of thin film from corn hull arabinoxy- lan. **Applied Polymer Science v. 93**, p.2896–2902, abr. 2004.