



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
HEMICELULOSES CATIÔNICAS A PARTIR
DO REAPROVEITAMENTO DA PALHA DE
MILHO**

Fúlvio Rafael Bento de Souza

**Uberlândia – MG
2012**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HEMICELULOSES CATIÔNICAS A PARTIR DO REAPROVEITAMENTO DA PALHA DE MILHO

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química, como requisito para a
obtenção do título de **Mestre em
Química** (área de concentração:
Físico-Química).

Aluno: Fúlvio Rafael Bento de Souza

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

Uberlândia, Agosto de 2012



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 143/COPGQ.

DATA: 27/06/2012

DISCENTE: Fúlvio Rafael Bento de Souza

MATRÍCULA: 11012QM007

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese e caracterização da hemicelulose catiônica produzida a partir do aproveitamento da palha de milho.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-Química

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese e caracterização de derivados celulósicos a partir da biomassa residual para a produção de polímeros auxiliares de coagulação para uso em Estações de Tratamento de Esgoto.

Às nove horas do dia vinte e sete de junho do ano dois mil e doze, no Auditório C do Bloco 50, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Carla da Silva Meireles, da Universidade Federal do Espírito Santo, São Matheus – ES; Daniel Pasquini, do Instituto de Química da UFU e Guimes Rodrigues Filho, professor orientador e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa apresentou o candidato e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 01/2010/COPGQ. Em seguida, o presidente da mesa concedeu a palavra ao candidato para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o apresentador. A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o candidato. Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 12 horas e 10 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Profª Dra. Carla da Silva Meireles – UFES

Prof. Dr. Daniel Pasquini – IQUFU

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho – IQUFU

A mente avança até o ponto onde pode chegar; mas depois passa para uma dimensão superior, sem saber como lá chegou. Todas as grandes descobertas realizaram esse salto.

“ALBERT EINSTEIN”

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por estar sempre ao meu lado me guiando e protegendo;

Aos meus pais, João Bento de Souza e Rosemeire de Souza, pelo carinho e dedicação que sempre tiveram;

Ao meu orientador Guimes e todas as pessoas que estiveram envolvidas neste trabalho;

Ao IQ-UFU, pelo uso de sua estrutura.

À FAPEMIG projeto CEX-APQ – 0466/08

SUMÁRIO

Índice de Figuras.....	i
Índice de Tabelas.....	ii
Lista de Símbolos.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
1. Introdução.....	1
1.1. Produção de grãos no Brasil.....	1
1.2. Estrutura dos vegetais – parede celular.....	2
1.3. Componentes da parede celular.....	4
1.4. Modificação química de celulose e das hemiceluloses.....	9
2. Objetivos.....	11
3. Parte experimental.....	12
3.1. Materiais.....	12
3.2. Procedimentos.....	12
3.2.1. Determinação da composição química da palha de milho.....	12
3.2.2. Obtenção das hemiceluloses.....	14
3.2.3. Síntese das hemiceluloses catiônicas.....	15
3.2.4. Determinação do rendimento e grau de substituição (GS).....	16
3.2.5. Caracterização das hemiceluloses catiônicas.....	16
4. Resultados e discussões.....	17
4.1. Determinação da composição química da palha de milho.....	17

4.2. Rendimento e grau de substituição das hemiceluloses catiônicas.....	18
4.3. Ressonância magnética nuclear (RMN).....	21
4.3.1. Ressonância magnética nuclear (RMN) – Materiais no estado sólido.....	21
4.3.2. Ressonância magnética nuclear (RMN) – Materiais em solução aquosa.....	25
4.4. Análise térmica (TG/DTA e DTG).....	27
4.5. Raio-X.....	31
5. Conclusões.....	35
6. Referências.....	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema e microscopia eletrônica de transmissão mostrando uma parede celular completa (Raven et al., 2001).....	3
Figura 2. Modelo dos principais componentes estruturais da parede celular e seu arranjo (Brett et al., 1996).....	4
Figura 3. Formação da cadeia de celulose através da união de unidades de β -D-glicose (D'Almeida, 1998).....	5
Figura 4. Estrutura de Fibras da Celulose (D'Almeida,1998).....	6
Figura 5. Estrutura parcial da molécula de hemicelulose (De Mores et al., 2005).....	7
Figura 6. Monômeros da Hemicelulose (De Moraes et al., 2005).....	7
Figura 7. Modelo de um dos tipos de estrutura química para lignina de folhosas (Browning, 1963).....	9
Figura 8. Mecanismo de quaternização de hemiceluloses.....	19
Figura 9. Ressonância Magnética Nuclear das hemiceluloses naturais no estado sólido.....	22
Figura 10. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 1 no estado sólido.....	22
Figura 11. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 2 no estado sólido.....	23
Figura 12. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 3 no estado sólido.....	23
Figura 13. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 4 no estado sólido.....	24
Figura 14. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 1 em solução aquosa.....	25
Figura 15. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 2 em solução aquosa.....	25
Figura 16. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 3 em solução aquosa.....	26

Figura 17. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 4 em solução aquosa.....	26
Figura 18. Termogramas TG/DTA das hemiceluloses naturais e dos derivados catiônicos, 1 a 4.....	28
Figura 19. Termogramas DTG das hemiceluloses naturais, e dos derivados catiônicos, 1 a 4.....	30
Figura 20. Difratoograma dos derivados catiônicos 1.....	32
Figura 21. Difratoograma dos derivados catiônicos 2.....	33
Figura 22. Difratoograma dos derivados catiônicos 3.....	33
Figura 23. Difratoograma dos derivados catiônicos 4.....	34
Figura 24. Difratoograma das hemiceluloses naturais.....	34

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição química da palha de milho.....	18
Tabela 2. Composição da holocelulose da palha de milho.....	18
Tabela 3. Resultados de análise elementar dos derivados catiônicos.....	20
Tabela 4. Valores de GS dos derivados catiônicos obtidos.....	20

LISTA DE SÍMBOLOS

ETA – Cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio

TGA – Análise termogravimétrica

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

GS – Grau de substituição

DMSO – Dimetilsulfóxido

HN – Hemiceluloses naturais

θ – Ângulo de rotação do Raio-X

RESUMO

O presente trabalho trata da síntese e caracterização das hemiceluloses catiônicas a partir do reaproveitamento da palha de milho. Foi realizada inicialmente a caracterização da palha de milho determinando os teores de cinzas, lignina Klason insolúvel, lignina Klason solúvel, hemiceluloses e celulose. A síntese dos derivados catiônicos de hemiceluloses da palha de milho foi realizada pela reação das hemiceluloses com cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) em solução aquosa de hidróxido de sódio e em dimetilsulfóxido (DMSO) com quantidades catalíticas de hidróxido de sódio. As caracterizações dos derivados catiônicos foram realizadas por análise elementar, TGA, RMN e raio-X. Os derivados catiônicos obtidos em solução aquosa de hidróxido de sódio apresentaram maior grau de substituição (GS) e maior estabilidade térmica. O aumento da concentração de ETA no meio reacional reduziu o GS. A reação de quaternização das hemiceluloses usando água como solvente levou a um maior rendimento quando comparada com a síntese via DMSO. Nos espectros de RMN em solução aquosa foi possível observar, além do sinal em δ próximo de 54,3 ppm, referente a ligação N-metil ($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$), o sinal em δ próximo de 68,3 ppm, referente a ligação N-metileno ($\text{CH}_2\text{-N}^+$). Observa-se sinais em δ 54,2 ppm e δ 68,2 ppm para o derivado 1, δ 54,2 ppm e δ 68,3 ppm para o derivado 2, δ 54,3 ppm e δ 68,1 ppm para o derivado 3 e δ 54,2 ppm e δ 68,3 ppm para o derivado 4, evidenciando a ocorrência da reação química. Os derivados apresentaram menor estabilidade térmica em relação à hemicelulose natural.

ABSTRACT

This paper presents the synthesis and characterization of cationic hemicelluloses based on reuse of corn stover. Initially it was made the characterization of corn stover determining the ash content, Klason lignin insoluble and soluble, hemicelluloses and cellulose. The synthesis of cationic hemicelluloses derived from stover corn was made by the reaction of the hemicelluloses with 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride (ETA) in aqueous solution of sodium hydroxide and in dimethylsulphoxide (DMSO) with catalytic amounts of sodium hydroxide. The characterizations of cationic derivatives were made by elemental analysis, TGA, RMN and X-rays. The cationic derivatives obtained in aqueous solution of sodium hydroxide showed a higher degree of substitution (DS) and higher thermal stability. The concentration increasing of ETA in the reaction resulted in low DS. The quaternization of hemicelluloses using water as solvent gave the highest yield when compared to the synthesis using DMSO. In the NMR spectra in aqueous solution was observed, beyond the signal around δ 54.3 ppm, related to the connection methyl N-((CH₃)₃N⁺), the signal around δ 68.3 ppm, relating to N-methylene link (CH₂-N⁺). It is observed signals at 54.2 ppm and δ 68.2 ppm for the first derivative, δ 54.2 ppm and 68.3 ppm for the second derivative, δ 54.3 ppm and δ 68.1 ppm and δ 54.2 derivative 3 ppm and δ 68.3 ppm for the derivative 4, indicating the occurrence of the chemical reaction. The derivatives showed lower thermal stability compared to natural hemicelluloses.

1. INTRODUÇÃO

1.1. PRODUÇÃO DE GRÃO NO BRASIL

O Brasil mantém sua produção agrícola entre a mais próspera do planeta e uma das atividades que se destacam é a cultura do milho. A importância do milho não está apenas na produção de uma cultura anual, mas em todo o relacionamento que essa cultura tem na produção agropecuária brasileira, tanto no que diz respeito a fatores econômicos quanto a fatores sociais. Pela sua versatilidade de uso, pelos desdobramentos de produção animal e pelo aspecto social, o milho é um dos mais importantes produtos do setor agrícola no Brasil. (Secretaria Estadual de Agricultura, Pecuária e Abastecimento de Minas Gerais, 2011).

Dados divulgados pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) confirmam que Minas Gerais registrou uma safra recorde de grãos em 2011. O estudo de fechamento da safra deste ano mostra que a colheita do Estado alcançou 10,6 milhões de toneladas, volume 5,1% superior ao registrado na safra anterior. Dos 10,6 milhões de toneladas de grãos, 6,5 milhões se referem a grãos de milho. (Secretaria Estadual de Agricultura, Pecuária e Abastecimento de Minas Gerais, 2011).

A produção de milho em Minas Gerais tem o estímulo de uma demanda crescente e de uma boa cotação no mercado internacional. As vendas do grão no exterior, entre janeiro e agosto de 2011, somaram US\$ 59,8 milhões, um aumento de 222,5% na comparação com os resultados de idêntico período do ano passado. (Secretaria Estadual de Agricultura, Pecuária e Abastecimento de Minas Gerais, 2011).

Um dos fatores que contribuíram para o aumento da exportação do milho por Minas Gerais foi a decisão dos Estados Unidos de destinar um grande volume de sua produção à indústria de etanol. Além da participação crescente do milho nas vendas externas do agronegócio estadual, os produtores são beneficiados também pelo aumento do consumo do grão no mercado interno,

principalmente pela avicultura e suinocultura. (Secretaria Estadual de Agricultura, Pecuária e Abatecimento de Minas Gerais, 2011).

Com a expressiva produção de milho no Brasil, e mais especificamente, em Minas Gerais, observa-se, durante a colheita, a geração de grande quantidade de resíduo, a palha do milho. Considerando ser a palha uma fibra natural do tipo lignocelulósica (Bianchi, 1995), tal resíduo é rico principalmente em celulose, hemiceluloses e lignina que são substâncias que possuem potencial reacional químico.

Diante de tal contexto, a busca por diversas aplicações de produtos naturais ou seus derivados, com a finalidade do aproveitamento de recursos renováveis, tem se tornado imprescindível na política mundial de sustentabilidade. Sendo assim, resíduos agroindustriais como bagaço de cana-de-açúcar, sabugo e palha de milho, têm sido estudados para produzir energia através da sua queima, na produção de etanol e obtenção de produtos químicos derivados (Ren et. al., 2007a; Rodrigues Filho et. al., 2009).

1.2. ESTRUTURA DOS VEGETAIS – PAREDE CELULAR

Os vegetais são constituídos por células que possuem características específicas para os mesmos. Tais células formam os tecidos vegetais, tais como, parênquima, colênquima, esclerênquima, xilema, floema, epiderme, periderme e o tecido secretor (Raven et al., 2001).

É característica intrínseca das células vegetais a presença de parede celular, vacúolos e plastídios (Raven et al., 2001). Dentre as três estruturas, torna-se importante o estudo da parede celular, uma vez que, essa é constituída, principalmente de celulose, hemiceluloses, e lignina.

A parede celular se desenvolve em camadas (lamela média, parede primária e parede secundária). A lamela média, Figura 1 é constituída por compostos pécticos e mantém unidas as paredes primárias das células. A parede primária, Figura 1, é a primeira a se formar e é rica em celulose,

hemicelulose e microfibrilas sem orientação definida e por não ter espessamento uniforme, apresenta áreas mais finas chamadas de campos de pontuação primária. A parede secundária, Figura 1 possui em sua constituição a lignina, para as plantas vasculares e, como substância mais abundante, a celulose (Raven et al., 2001).

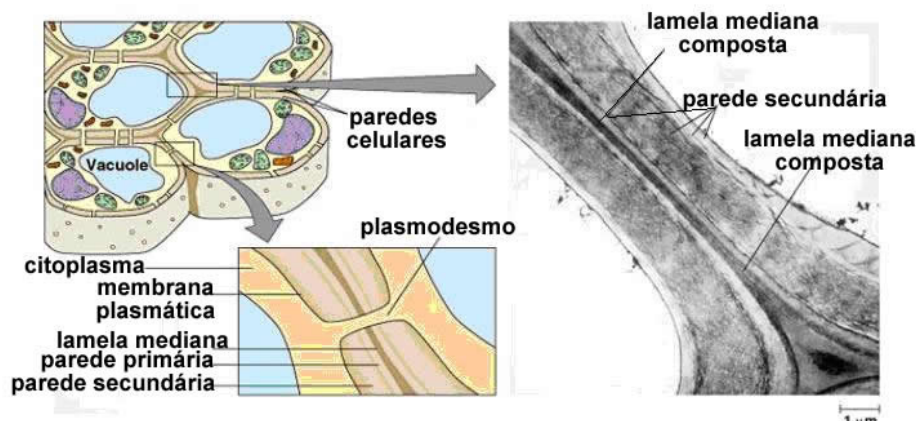


Figura 1. Esquema e microscopia eletrônica de transmissão mostrando uma parede celular completa (Raven et al., 2001).

A parede celular, figura 2 está presente em todos os estágios de desenvolvimento da célula vegetal (O'Neill, 2003). Esta estrutura desempenha um papel fundamental, pois regula a velocidade e a direção do crescimento da célula e exerce grande influência na morfologia da planta. A parede celular apresenta várias funções tais como: estrutural, contém moléculas sinalizadoras que participam da comunicação célula-célula e parede-núcleo, secretam moléculas de defesa e formam uma armadura contra patógenos. Em circunstâncias específicas pode participar do reconhecimento inicial de bactérias simbióticas fixadoras de nitrogênio (Carpita, 2000).

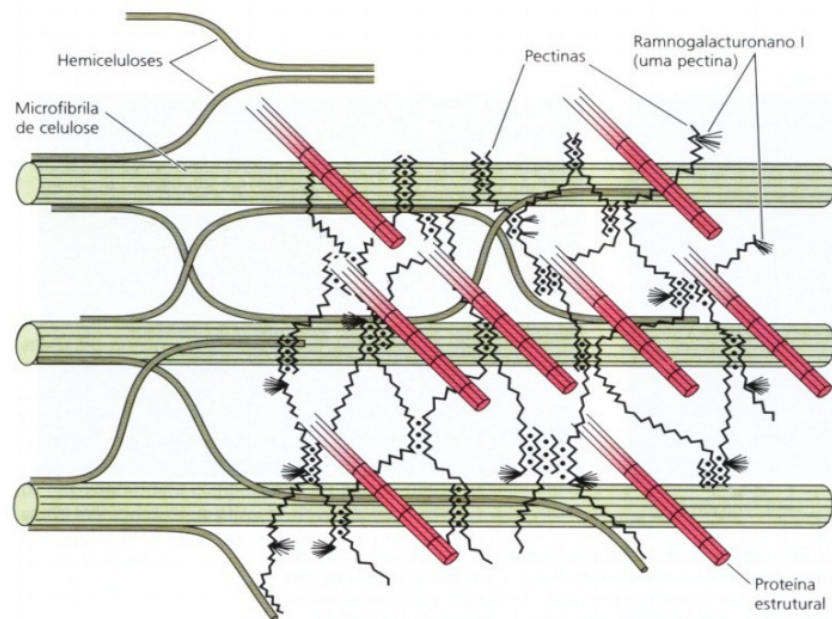


Figura 2. Modelo dos principais componentes estruturais da parede celular e seu arranjo (Brett et al., 1996).

1.3. CONSTITUINTES DA PAREDE CELULAR

A fração péctica é a mistura de polissacarídeos heterogêneos e ramificados, muito hidratados, ricos em ácido D-galacturónico. Tem as funções de conferir porosidade às paredes (que por sua vez afetam o crescimento celular e acesso de enzimas a glucanas para alargar a parede celular), providenciar superfícies com carga que modulam o seu pH e equilíbrio iônico, regulam a adesão inter-celular na lamela média e servem como moléculas que alertam as células da presença de organismos simbióticos, patogênicos e insetos. Os dois constituintes fundamentais das pectinas são a homogalacturonana (HGA) e ramnogalacturonana (RGI) (fração péctica ácida). (Wakabayashi, 2000)

A celulose é o polissacarídeo e a molécula orgânica mais abundante da natureza (Rowell et al, 2005). Sua cadeia é formada por unidades de β -glicose (Figura 3), formando um polímero de alta massa molar (300.000 a 500.000 g mol⁻¹). É o principal componente da parede celular da fibra, com

vestrutura linear e constituída por um único tipo de unidade de açúcar (Penedo, 1980).

As cadeias de celulose nas paredes celulares das plantas são arranjadas compactamente, de modo que suas fibras apresentam regiões nitidamente cristalinas, devido ao elevado número de ligações de hidrogênio que resulta na forte interação entre suas moléculas, embora medidas de raio-X indicarem que, a cada 600 Å de celulose cristalina, a estrutura apresenta regiões amorfas. (Penedo, 1980).

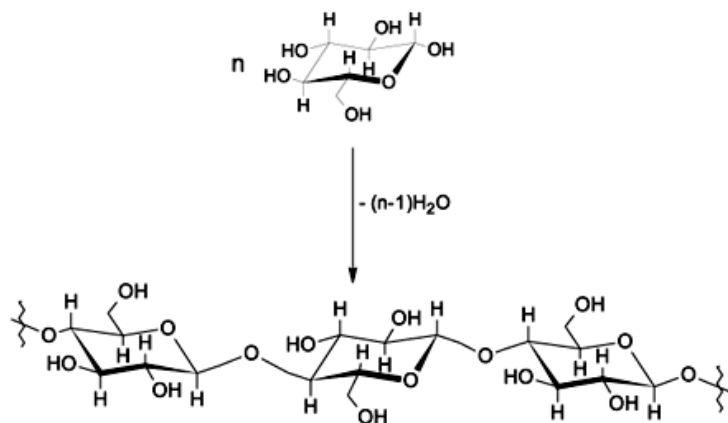


Figura 3. Formação da cadeia de celulose através da união de unidades de β -D-glicose (D’Almeida,1988).

Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento, e à solvatação (absorção de solvente). A resistência à tração na região cristalina é quinze vezes maior do que o valor apresentado na região amorfa, onde a fibra tem sua maior flexibilidade (D’Almeida, 1988).

A estrutura física da fibra celulose (Figura 4) é responsável por suas propriedades e por suas reações não uniformes. Isto é devido à presença de regiões amorfas e cristalinas, nas quais a acessibilidade de agentes químicos normalmente difere, levando a produtos de reação não uniformes. Outro dado importante é que a fração de grupos hidroxila disponível para interagir com a

água é limitada a ponto de tornar a celulose insolúvel nesse meio, apesar de sua polaridade.

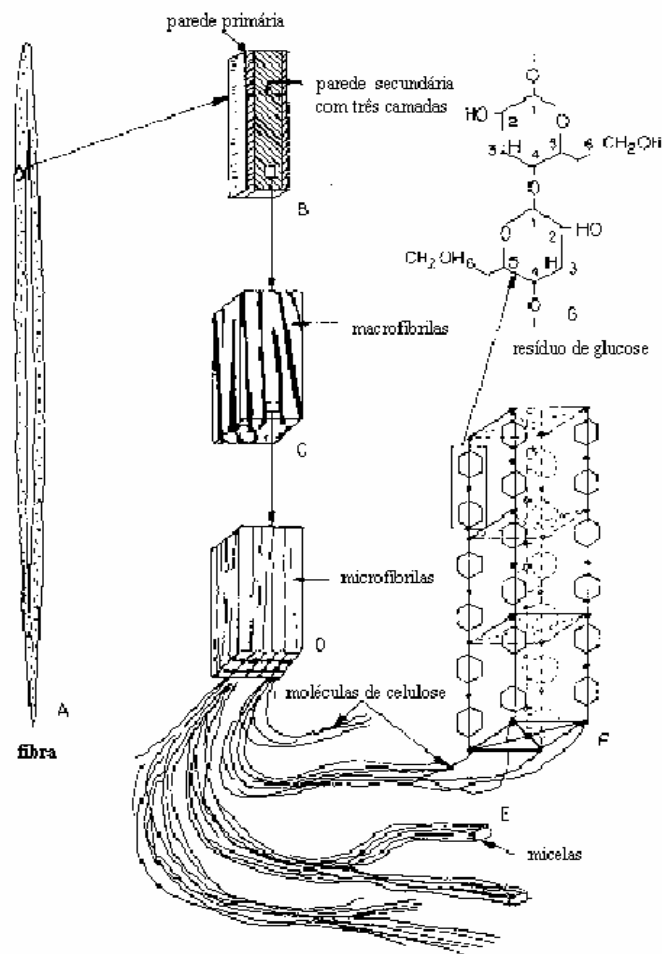


Figura 4. Estrutura de Fibras da Celulose (D'Almeida, 1988).

As hemiceluloses ou polioses são materiais amorfos constituídos de polissacarídeos heterogêneos, com um grau de polimerização que varia entre 80 e 200 (massa molar entre 25.000 e 35.000 g mol⁻¹). Ao contrário da celulose, as hemiceluloses têm uma combinação aleatória de monossacarídeos incluindo principalmente pentoses (β -D-xilose, β -L-arabinose), hexoses (β -D-glicose, β -D-manose, β -D-galactose) e ácidos urônicos (De Moraes et al., 2005) (Figura 6). O

bagaço de cana é constituído de (25-34) % de hemiceluloses (Pandey et al., 2000), a palha do trigo possui uma quantidade de hemiceluloses que varia entre (32-38) % (Sun et al., 1996) e a palha de milho apresenta quantidade desse copolímero natural de cerca de 35 % (Gáspár et al., 2007). Dentre os componentes das hemiceluloses, as xilanas são as mais abundantes formadas por unidades de β -D-xilose na cadeia principal e diferentes carboidratos, tais como ácidos urônicos e seus derivados, L-arabinose e oligossacarídeos em cadeias laterais (Silva et al., 1998; Fengel e Wegener, 1984). A Figura 5 apresenta como exemplo a estrutura de uma xilana.

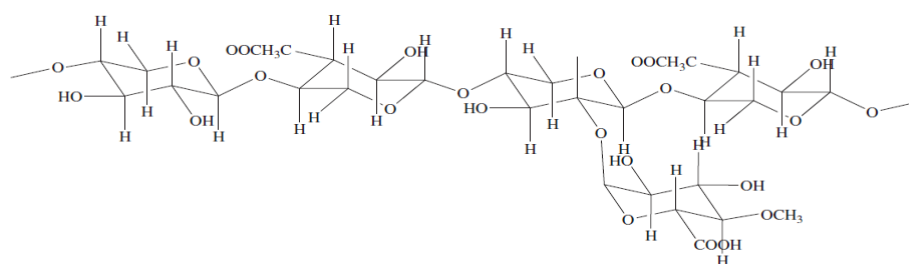


Figura 5. Estrutura parcial da molécula de hemicelulose (xilana) (De Moraes et al., 2005).

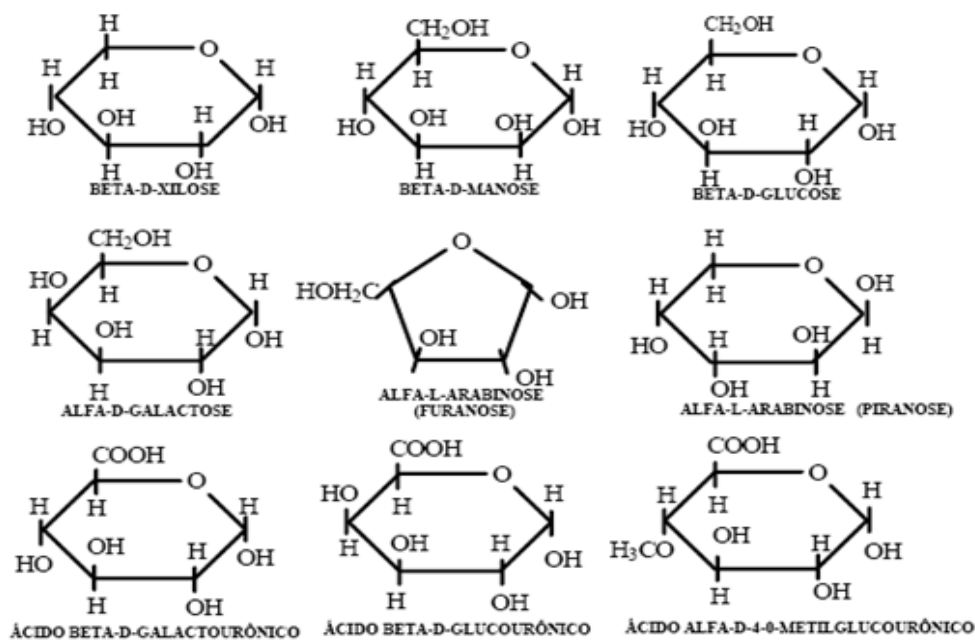


Figura 6. Monômeros das Hemiceluloses (De Moraes et al., 2005).

As ligninas são moléculas amorfas, altamente complexas, formadas principalmente por unidades aromáticas de fenilpropano. As ligninas são consideradas uma substância incrustante. A estrutura das ligninas pode ser diferente, dependendo de sua localização no vegetal, havendo a contribuição de fatores topo-químicos, que influenciam em sua formação. Esses fatores podem afetar a quantidade relativa da ocorrência e a estrutura das ligninas. (Rowell et al, 2005). Tais substâncias estão sempre associadas com as hemiceluloses, não só através da interação física como também de ligações covalentes (Philipp e D'Almeida, 1988).

Sua estrutura tridimensional explica a rigidez e a resistência às forças de compressão, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e quebra ao conferir rigidez à parede da célula, ao agir como um agente permanente de ligação entre as células. Pelo decréscimo que causa na permeação de água através das paredes das células dos tecidos condutores do xilema, a lignina tem uma atuação importante no intrincado transporte interno de água, nutrientes e metabólitos. Tecidos lignificados resistem ao ataque por microorganismos, impedindo a penetração de enzimas destruidoras da parede celular. Existem três tipos de estruturas para ligninas; lignina de coníferas, folhosas e plantas de ciclo anual (Philipp e D'Almeida, 1988). A Figura 7 mostra um modelo da estrutura química para lignina de folhosas.

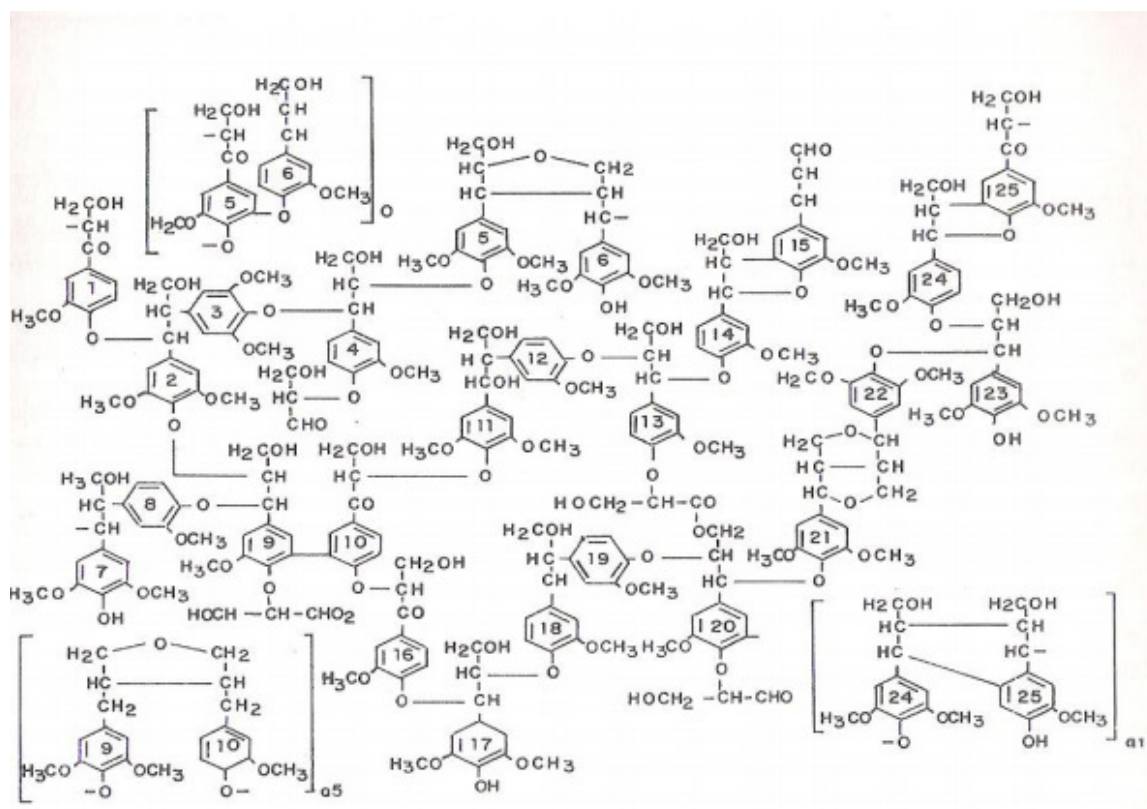


Figura 7. Modelo de um dos tipos de estrutura química para lignina de folhosas (Browning, 1963).

1.4. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE CELULOSE E DAS HEMICELULOSES

Os polímeros naturais possuem hidroxilas que podem sofrer reações de esterificação, eterificação, oxidação e outras reações como hidrólise e reduções. Alguns exemplos de derivados produzidos sejam com a celulose ou com a hemicelulose aparecem na literatura: derivados metílicos (Viera et al., 2007a; Fang et al., 2002), catiônicos (Biswas et al., 2010; Ren et al., 2007a; Seong e KO, 1998) e acetilados (Rodrigues Filho et al., 2009; Meireles et al., 2010), dentre outros.

Várias tentativas foram feitas para modificar a celulose usando compostos contendo grupos catiônicos, como por exemplo, o cloreto de 2,3-etoxipropiltrimetil-amônio. (Schramm, et al., 2002). A celulose modificada obtém cargas de superfície catiônicas e, sendo assim, podem ser usadas para

tratamento de efluentes. (Kongliang Xie et al., 2007). A presença de grupos catiônicos na celulose, por exemplo, pode fornecer propriedades antimicrobianas (Seong e KO, 1998). Foram sintetizados derivados catiônicos de celulose, solúveis em água, contendo grupos amônio quaternário, usados como aditivo em argilas, a fim de evitar o inchaço das mesmas (Zhang, L. M., 2001).

As hemiceluloses apresentam um grande potencial químico reacional devido à presença de cadeias laterais em sua estrutura, característica essa, que confere à mesma uma conformação espacial menos impedida, quando comparada com a estrutura da celulose, para reações químicas nas hidroxilas das unidades de β -D-xilose (Sun et al., 1996).

Extração de hemiceluloses da madeira ou da polpa é feita por ataques alcalinos, sendo que, para extração das hemiceluloses A, utiliza-se hidróxido de potássio 5% e para extração das hemiceluloses B, utiliza-se hidróxido de potássio 24%. Mais especificamente, as arabinogalactanas podem ser retiradas por extração aquosa. (Browning, 1967). Um dos processos que separa a holocelulose da lignina é a deslignificação oxidativa. A extração alcalina da holocelulose remove a maior parte das hemiceluloses. As xilanas são removidas com facilidade por álcali fraco, 1% m/v, enquanto as glucomananos necessitam de soluções alcalinas mais fortes para sua remoção, maiores que 5% m/v. (Sjostrom, 1993).

A modificação das hemiceluloses é útil para adicionar ou modificar sua funcionalidade. A modificação ou derivação desses polímeros cria oportunidades para explorar as diversas propriedades valiosas da hemicelulose. (Ebringerova et al., 2000).

A xilana é o principal tipo de poliose presente na palha de milho (Gáspár et al., 2007), portanto predominam unidades de β -D-xilose. Isto faz com que as hemiceluloses da palha de milho contenham, predominantemente, duas hidroxilas por unidade de β -D-xilose disponível para serem eterificadas.

A quartenização das hemiceluloses aumenta a sua solubilidade e faz com que essas moléculas tenham propriedades químicas semelhantes aos dos

derivados catiônicos obtidos a partir da celulose. (Zhang, 2001; Thanou et al., 2000)

Assim, considerando a possibilidade de desenvolvimento de novos materiais a partir do aproveitamento da biomassa residual, neste trabalho é descrita a preparação de derivados catiônicos de hemiceluloses da palha de milho utilizando como solvente o DMSO e a água, em situações distintas, visto que derivados catiônicos de celulose e amido já se mostraram promissores em diversas aplicações (Seong e KO, 1998; Pal et al., 2005; Haack et al., 2002; Song et al., 2008).

A síntese baseou-se na metodologia descrita por Ren et al., 2007, que prepararam derivados catiônicos de hemiceluloses de bagaço de cana-de-açúcar utilizando como reagente quaternizante o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA). As caracterizações dos derivados obtidos de hemiceluloses da palha de milho foram feitas utilizando análise elementar, difração de raios-X, análises termogravimétricas (TGA/DTA) e ressonância magnética nuclear (RMN).

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar hemiceluloses catiônicas a partir do aproveitamento da palha de milho.

Os objetivos específicos são:

- Determinar a composição química da palha de milho;
- Isolar as hemiceluloses da palha de milho;
- Sintetizar derivados catiônicos das hemiceluloses isoladas variando as condições reacionais como quantidade de reagentes e solventes utilizados;

- Caracterizar as hemiceluloses naturais e os derivados catiônicos através de análises térmicas (TGA/DTA) e DTG, análise elementar, difração de raio-X e ressonância magnética (RMN).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

A palha de milho, obtida na fazenda Bom Jardim Colombo localizada no município de Araguari, utilizada na obtenção das hemiceluloses foi previamente lavada com água destilada, seca a 50 °C por 24 horas e armazenada à temperatura ambiente. Os reagentes hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, etanol 98 %, ácido acético glacial, ácido clorídrico e dimetilsulfóxido foram adquiridos da Vetec e o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) e o clorito de sódio foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Todos os reagentes são de grau analítico e foram utilizados sem purificação adicional.

3.2 PROCEDIMENTOS

3.2.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PALHA DE MILHO

A seguir encontram-se descritos os procedimentos utilizados nas análises da palha de milho:

a) Teor de extrativos (Salazar et al., 2005): 10,0 g da palha de milho triturada foram colocadas em um cartucho de papel e extraída em Soxhlet utilizando-se como solvente 600 mL de uma mistura de água:etanol 98 % (1/1 v/v). A extração foi realizada durante 6 horas sob refluxo e, ao término da extração a palha de milho foi deixada em estufa a 50 °C até massa constante, calculando-se assim a porcentagem de extrativo.

b) Cinzas (Salazar et al., 2005): 1,0 g da palha de milho pré extraída com etanol e água foi colocada em um cadinho de porcelana, previamente tarado, e deixado

em mufla a 800 °C por 35 min. Ao resfriar o cadinho, foi medida a massa resultante da calcinação e calculada a porcentagem de cinzas resultante.

c) Lignina de Klason insolúvel (Viera et al., 2007): 2,0 g de palha de milho sem extrativos foram transferidas para um béquer, sendo adicionados 30 mL de H₂SO₄ (72 %, m/m). Deixou-se sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente. Ao final, adicionou-se o conteúdo do béquer a um balão contendo 1,2 L de água destilada, diluindo o ácido a 3 % m/m, o qual foi mantido sob refluxo por 4 horas. A solução resultante foi filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado. O filtrado foi reservado para a determinação da lignina Klason solúvel. O funil foi lavado com água destilada quente, seco em estufa a 105 °C e pesado para quantificação da lignina de Klason insolúvel.

d) Lignina Klason solúvel (Gomide e Demuner, 1986): A um balão volumétrico de 25 mL adicionou-se 2,0 mL do filtrado anteriormente reservado e completou-se com água destilada. A seguir, em um espectrofotômetro ultravioleta-visível registrou-se a absorbância em 215 e 280 nm da solução resultante. Foi feito o branco antes das análises repetindo todo o procedimento “c” sem a adição da palha de milho. Para o cálculo da concentração de lignina solúvel, os valores de absorbância obtidos foram aplicados na Equação abaixo:

$$C_{LC} = \frac{4,53 (A_{215} - A_{280})}{300}$$

Equação 1

Onde:

C_{LC} = concentração em g L⁻¹ de lignina na amostra;

A₂₁₅ = absorbância da solução a 215 nm;

A₂₈₀ = absorbância da solução a 280 nm.

e) Teor de holocelulose (Viera et al., 2007): 5,0 g da palha de milho sem extrativos solúveis em etanol e água foram dispersas em 100 mL de água destilada a 75 °C, a seguir foram adicionados 2,0 mL de ácido acético e 3,0 g de clorito de sódio, a cada hora, completando-se 4 horas de reação. Ao final, o meio reacional foi resfriado a 10 °C e filtrado em funil de placa porosa nº 2. O

resíduo fibroso obtido foi lavado com água destilada a 5 °C e seco em estufa a 105 °C por 6 horas. O teor de holocelulose é calculado fazendo a diferença entre a quantidade de palha de milho sem extrativos solúveis em etanol e água inicial (5,0 g) e a quantidade de holocelulose obtida.

f) Teor de celulose e hemiceluloses A e B (Viera et al., 2007): em erlenmeyer provido de agitação magnética foram adicionados 3,0 g de holocelulose e 100 mL de solução de KOH (5 %, m/m) e deixou-se agitando, sob atmosfera de N₂, durante 10 min para evitar oxidação da celulose. Na sequência o erlenmeyer foi vedado e mantido sem agitação sob temperatura ambiente por 2 horas. Ao final, a mistura foi filtrada em funil de placa porosa. O resíduo fibroso obtido foi lavado com 50 mL de solução de KOH (5 %, m/m) e 100 mL de água destilada. Ao filtrado resultante adicionou-se uma solução etanol/ácido acético (1/1, v/v) até precipitação das hemiceluloses A, que foi filtrada em funil de placa porosa e seca em estufa a 50 °C por 2 horas. A obtenção da hemicelulose B foi realizada com o resíduo fibroso retido no funil, sendo transferido para um erlenmeyer e repetindo-se o mesmo procedimento para a obtenção das hemiceluloses A, entretanto utilizou-se 100 mL de solução de KOH (24 %, m/m). A lavagem das hemiceluloses B foi feita com 25 mL de KOH (24 %), 50 mL de água destilada, 25 mL de ácido acético (10 %) e 100 mL de água destilada. As hemiceluloses B foi obtida através da precipitação com solução etanol/ácido acético (1/1, v/v). O resíduo fibroso que restou ao final é a celulose.

3.2.2 OBTENÇÃO DAS HEMICELULOSES

O isolamento das hemiceluloses foi realizado como descrito no item 3.3.1 (f) no qual se faz a análise dos constituintes da palha de milho. A única diferença seria que, visando à redução nas etapas de obtenção do derivado catiônico, utiliza-se apenas as hemiceluloses A e a eliminação dos extrativos não foi realizada. O extrativo não foi removido uma vez que o teor do mesmo é muito baixo e durante a deslignificação a 75 °C se perde os extrativos mais

voláteis e aqueles não voláteis se solubilizam em ácido acético glacial e/ou em solução de clorito de sódio que é um forte oxidante.

3.2.3 SÍNTESE DAS HEMICELULOSES CATIÔNICAS

Para a obtenção dos derivados catiônicos de hemiceluloses da palha de milho, foram realizados dois procedimentos distintos e adaptados de Ren et al. (2007a). Os procedimentos encontram-se descritos a seguir:

a) Em 0,5 g de hemiceluloses (0,0076 mol de grupo OH) foram adicionados 5 mL de água destilada e deixou-se agitando a 60 °C por 30 min. Adicionou-se 0,7 g de NaOH, deixou-se agitando por 20 min, adicionou-se o ETA (na proporção de ETA/OH das hemiceluloses de 3 (derivado 1) ou 6 (derivado 2), considerando unidades de xilose para as hemiceluloses, portanto, 2 mols de OH para 1 mol de xilose), deixou-se agitando por 30 min, adicionou-se 1,1 g de NaOH e manteve-se o meio reacional sob agitação a 60 °C por 5 horas. Ao final, o meio reacional foi resfriado, neutralizado com HCl e as hemiceluloses catiônicas foram precipitadas com etanol 98 % e filtrada em funil de placa porosa. O composto obtido foi redissolvido em água e reprecipitado em etanol 98 % a fim de retirar sais de amônio que ainda se encontravam presentes em solução.

b) Em 0,5 g de hemiceluloses (0,0076 mol de grupo OH) foram adicionados 6 mL de água destilada e deixou-se agitando a 85 °C até solubilização total. Foram adicionados 30 mL de DMSO (dimetilsulfóxido) e deixou-se a solução resfriar a 50 °C. Posteriormente, foram adicionados 0,05 g de NaOH e agitou-se a 50 °C por 20 min. Em seguida, adicionou-se lentamente o ETA (na proporção de ETA/OH das hemiceluloses de 3 (derivado 3) ou 6 (derivado 4), considerando unidades de xilose para as hemiceluloses, portanto, 2 mols de OH para 1 mol de xilose) durante 30 min. O sistema foi mantido em agitação a 50 °C por 8 h. Ao final, o meio reacional foi resfriado e as hemiceluloses catiônicas foram precipitadas com etanol 98 % e filtrada em funil de placa porosa. O derivado foi lavado com etanol 98%.

3.2.4 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO E DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO (GS)

O cálculo do grau de substituição (GS) é realizado através da quantidade de nitrogênio e carbono, que os derivados catiônicos das hemiceluloses possuem, obtidos através da análise elementar dos mesmos de acordo com a equação descrita abaixo (Ren et al., 2007b):

$$GS = (60 \times \%N) / (14 \times \%C - 72 \times \%N)$$

Para o cálculo do rendimento considera-se que a obtenção de um GS de 2,0 o rendimento obtido é de 100 %, e a obtenção de um GS de 0,0 (nenhuma hemicelulose reagiu e as mesmas foram recuperadas) o rendimento da recuperação é de 30,3 %, de acordo com a equação abaixo (Ren et al., 2006):

$$R = 100 - \{[(2 - GS) \times (100 - 30,3)]/2\}$$

3.2.5 CARACTERIZAÇÕES DAS HEMICELULOSES CATIÔNICAS

As análises termogravimétricas (TGA/DTA) foram realizadas em um TGA-50, Shimadzu. Dez miligramas das amostras foram aquecidas da temperatura ambiente a 600 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

As análises elementares foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer, Elemental Analyser modelo 2400 CHN, sendo a temperatura de combustão do material de 925 °C, em presença de oxigênio puro. Os gases produzidos durante a combustão foram separados pela coluna e detectados por detector de condutividade térmica.

As análises de RMN foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Multiusuário – LAREMAR – localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). O equipamento utilizado foi o espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker AVANCE DRX 400. Foram realizados experimentos no estado sólido e em solução. Para hemiceluloses naturais os experimentos foram feitos no estado sólido, pois as hemiceluloses não são solúveis nos solventes utilizados. Já no caso dos

derivados catiônicos, os experimentos foram feitos em solução e no estado sólido.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando o equipamento XRD-6000 Shimadzu com a radiação Cu K α na faixa de 2 Θ de 5° a 40°.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PALHA DE MILHO

Nas Tabelas 1 e 2 estão descritos os resultados obtidos da composição da palha de milho. A partir dos resultados verifica-se que a holocelulose da palha de milho apresenta elevada concentração de hemiceluloses A. Uma vez que a concentração de hemiceluloses A na holocelulose é de 40,7%, portanto na palha de milho essa porcentagem é de 26%. A porcentagem de hemiceluloses B na holocelulose é de 10,9%, contudo na palha de milho esta porcentagem é de 6,9%. No total foram encontrados cerca de 36,9% de hemiceluloses da palha de milho. Gáspar et al. (2007) encontrou, em seu trabalho, 35% de hemiceluloses na palha de milho, sendo um pouco menor do que foi encontrado no presente trabalho.

Uma vez que a porcentagem de hemiceluloses A é superior a de hemiceluloses B, optou-se por utilizar apenas as hemiceluloses A para proceder com a preparação dos derivados catiônicos, o que justifica o procedimento descrito em 3.3.2. Em uma produção em escala industrial do derivado catiônico, seria interessante considerar a utilização das hemiceluloses B já que constitui 10,9 % da palha de milho.

Tabela 1. Composição química da palha de milho.

Composto	Quantidade (%)
Lignina de Klason insolúvel	19,0
Lignina Klason solúvel	1,7
Cinzas	1,6
Teor de extrativo	3,6
Holocelulose	63,8

Tabela 2. Composição da holocelulose da palha de milho.

Composto	Quantidade (%)
Celulose	48,0
Hemiceluloses A	40,7
Hemiceluloses B	10,9

4.2 RENDIMENTO E GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DAS HEMICELULOSES CATIÔNICAS

A eterificação das hemiceluloses de palha de milho em meio básico foi realizada utilizando ETA comercial como agente cationizante conforme Ren et al. (2007a). A reação ocorre segundo o mecanismo proposto na Figura 8, no qual ocorre inicialmente a desprotonação de grupos hidroxilas de grupos glicosídicos pela ação do hidróxido de sódio adicionado. A seguir, ocorre o ataque dos oxigênios desprotonados aos carbonos menos impedido do epóxido do ETA dando origem ao composto eterificado. A água é um solvente prótico e polar que propicia a solubilização das hemiceluloses naturais após a adição do hidróxido de sódio. O DMSO é um solvente aprótico e polar que, também, propicia a solubilização das hemiceluloses após a adição de hidróxido de sódio (Ren et al., 2008).

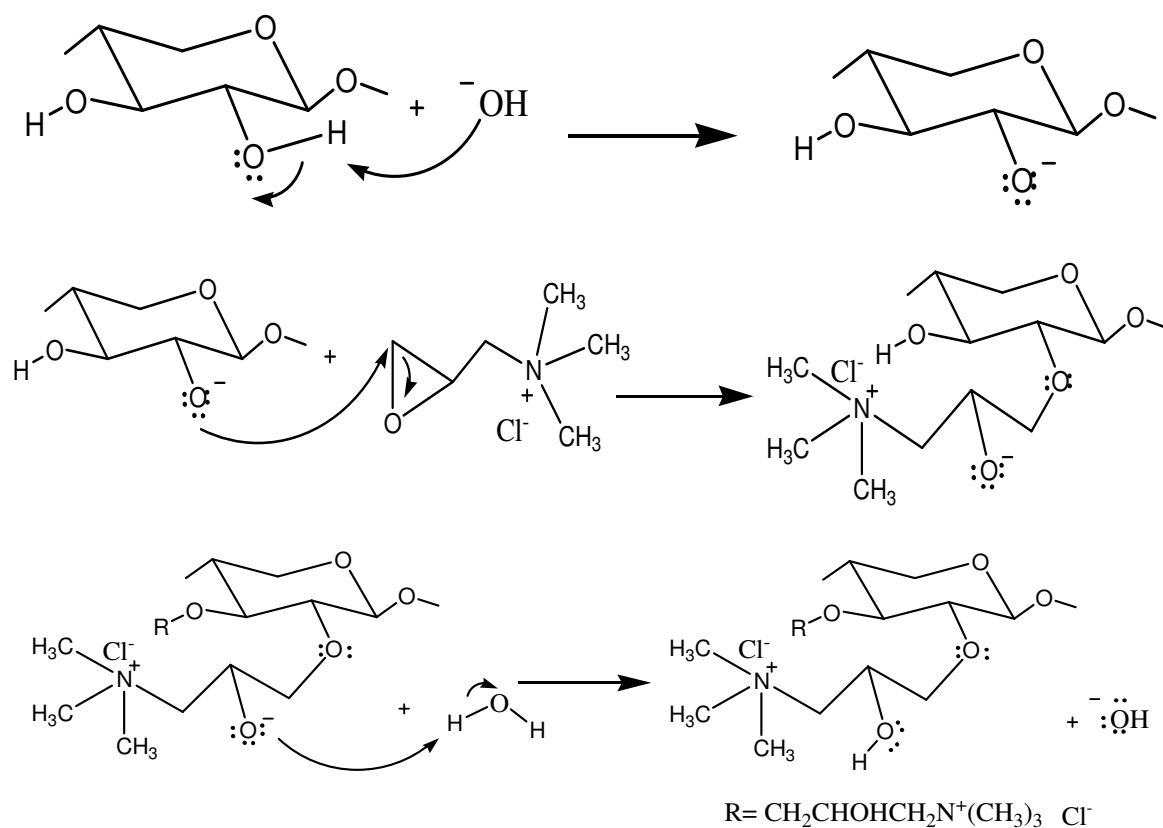


Figura 8. Mecanismo de quaternização de hemiceluloses.

Os dados da análise elementar utilizados para a determinação do GS estão dispostos na tabela 3. Na Tabela 4 encontram-se os rendimentos das reações e os graus de substituição (que foram calculados segundo Ren et al. (2006)) e que está escrito no item 3.3.4.

Tabela 3. Resultados das análises elementar dos derivados catiônicos.

Derivado Catiônico1		
%C	%H	%N
59,43	2,73	3,95
Derivado Catiônico 2		
%C	%H	%N
52,52	4,40	2,50
Derivado Catiônico 3		
%C	%H	%N
34,97	6,05	1,46
Derivado Catiônico 4		
%C	%H	%N
37,37	5,95	0,75

Tabela 4. Valores de GS dos derivados catiônicos obtidos.

Derivado catiônico	Procedimento	Razão molar de ETA/OH	GS	Rendimento (%)
1	A	3	0,43	45,34
2	A	6	0,27	39,71
3	B	3	0,21	37,73
4	B	6	0,11	33,96

Para o cálculo da razão molar, considera-se que as hemiceluloses sejam constituídas apenas de xilose (MM=132) (Ren et al., 2006).

Os derivados **1** e **2** foram preparados em solução aquosa de NaOH em uma razão molar de NaOH/ETA de 2. Já os derivados **3** e **4** foram preparados utilizando NaOH apenas em pequenas quantidades (0,05 g para 0,5 g de hemiceluloses) e utilizando DMSO como solvente.

Através da análise do grau de substituição (GS), verificou-se que os derivados preparados em solução aquosa de NaOH apresentaram maior GS em relação àqueles preparados em DMSO. Para ambas as condições

experimentais, o aumento da proporção de ETA/OH dos grupos hidroxilas não resultou em maior GS.

No procedimento em solução aquosa de NaOH (procedimento a) ocorre maior substituição (maior GS) porque existe maior número de hidroxilas desprotonadas dos grupos glicosídicos devido a maior quantidade de NaOH (1,8g) usada na síntese quando comparado ao procedimento em que se utiliza pequena quantidade de NaOH (0,05g) (procedimento b).

O aumento da concentração de ETA não resultou em maior grau de substituição. Isso ocorreu porque, como se manteve a concentração de NaOH, não havia mais oxigênios desprotonados de grupos glicosídicos para reagir. Neste caso, para tentar um GS maior, seria necessário aumentar a quantidade de hidróxido de sódio. Entretanto isso não foi realizado, pois segundo Ren et al. (2007) o aumento desta proporção eleva a clivagem das ligações glicosídicas, reduzindo o tamanho da cadeia polimérica.

Todos os derivados, ao contrário das hemiceluloses naturais, apresentaram-se solúveis em água. Os derivados catiônicos 1 e 2 foram os mais solúveis em água.

4.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

4.3.1. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) – MATERIAIS NO ESTADO SÓLIDO

Derivados catiônicos de hemiceluloses obtidos utilizando ETA como reagente devem apresentar sinais no espectro de ressonância magnética nuclear em δ próximo de 54,3 ppm referente a ligação N-metil ($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$), δ próximo de 68,4 ppm referente a ligação N-metileno ($\text{CH}_2\text{-N}^+$) e δ próximo de 65,4 ppm referente ao grupamento CHOH. Os demais sinais de ressonância, entre δ 63,1 ppm e 101,8 ppm, são referentes à estrutura das hemiceluloses C-1, C-4, C-3, C-2 e C-5 das xilanas. (Ren et al., 2007). As Figuras 9 a 13

apresentam os espectros da ressonância magnética nuclear das hemiceluloses naturais e dos derivados catiônicos 1 à 4, respectivamente.

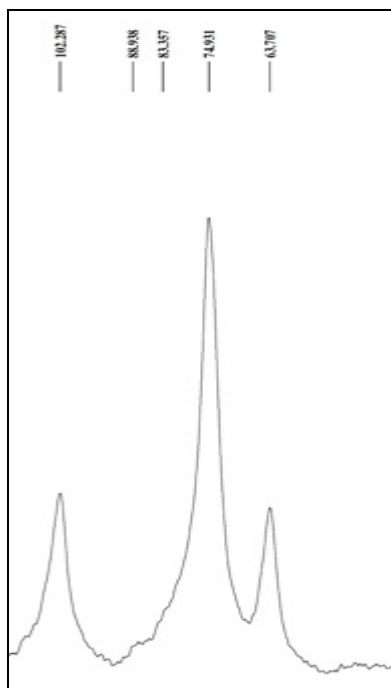


Figura 9. Ressonância Magnética Nuclear das hemiceluloses naturais no estado sólido.

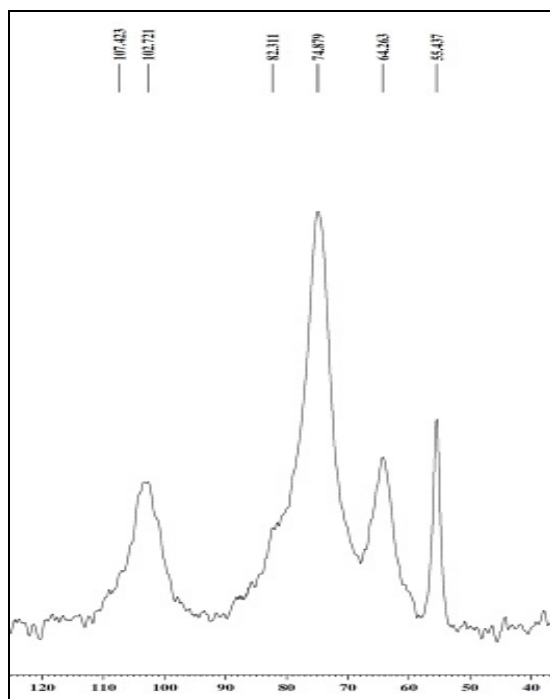


Figura 10. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 1 no estado sólido.

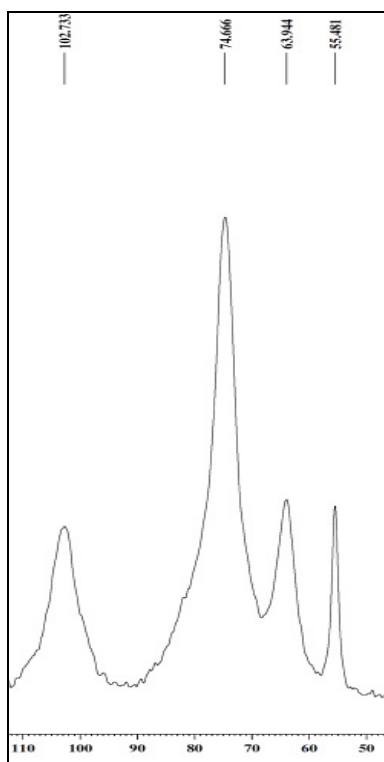


Figura 11. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 2 no estado sólido.

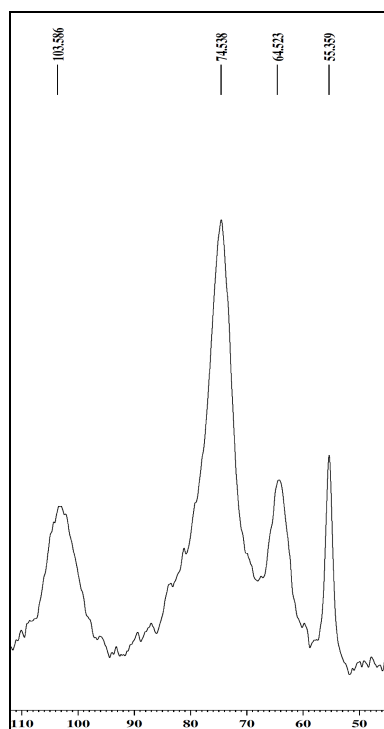


Figura 12. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 3 no estado sólido.

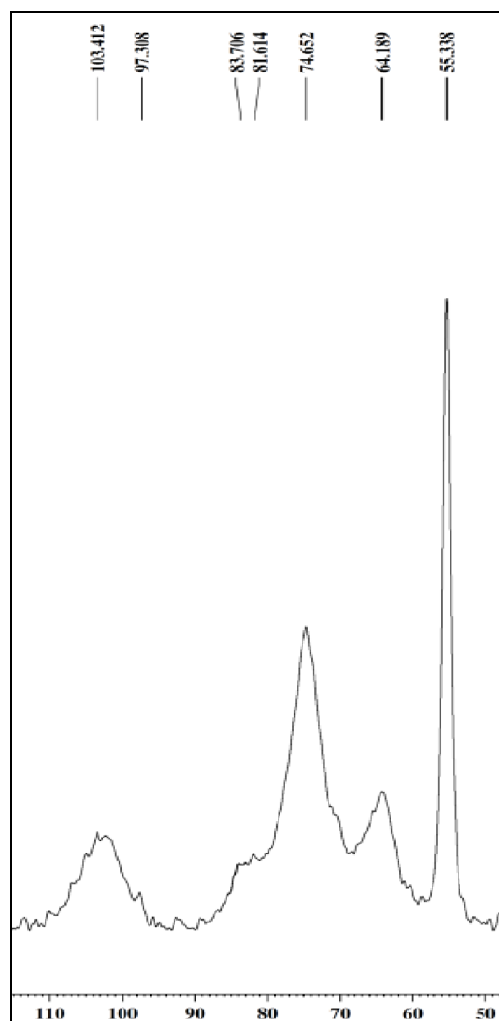


Figura 13. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 4 no estado sólido.

O espectro das hemiceluloses naturais apresenta sinais entre δ 63,7 ppm e 102,3 ppm referentes aos carbonos das xilanas, C-1, C-2, C-3, C-4 e C-5. Observa-se nos espectros de ressonância magnética nuclear dos derivados 1 a 4 o sinal em aproximadamente δ 55,4 ppm. Esse sinal está ausente no espectro de RMN das hemiceluloses naturais. Sendo assim confirma-se a existência das ligações N-metil $((\text{CH}_3)_3\text{N}^+)$ para os derivados obtidos, evidenciando a ocorrência da reação química.

Para os espectros de RMN acima, observa-se sobreposição de sinais devido à pequena quantidade de amostras disponíveis e, ainda, foi necessário, para realização das análises dos derivados 2 a 4, adicionar sílica no rotor.

4.3.2. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) – MATERIAIS EM SOLUÇÃO AGUOSA

Em consequência da sobreposição de sinais no espectro de RMN no estado sólido fez-se necessária a realização das análises dos derivados em solução aquosa. As Figuras 14, 15, 16 e 17 apresentam os espectros de ressonância magnética nuclear dos derivados catiônicos 1 a 4, respectivamente, obtidos com as amostras em solução aquosa.

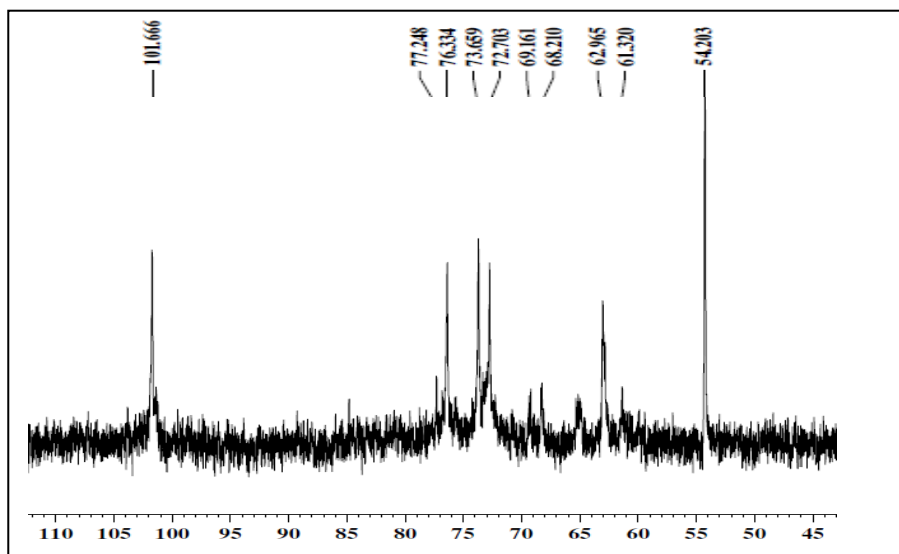


Figura 14. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 1 em solução aquosa.

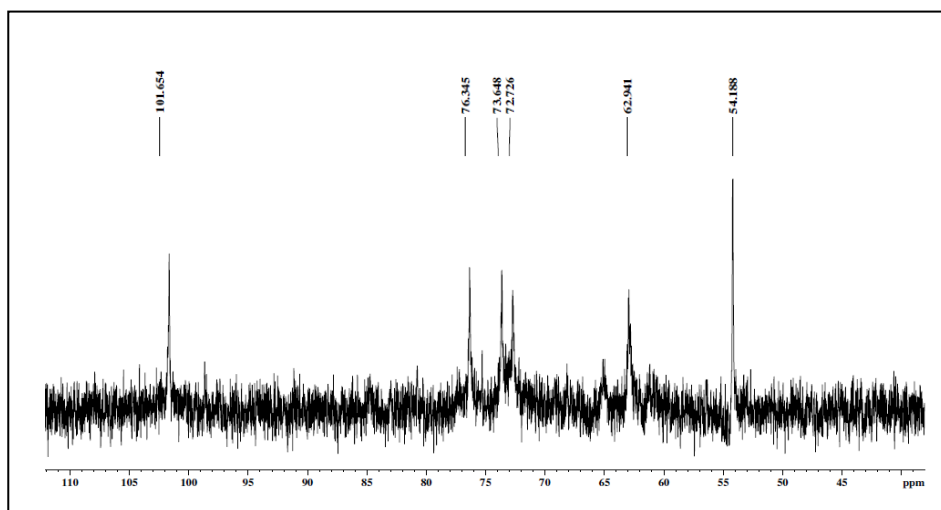


Figura 15. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 2 em solução aquosa.

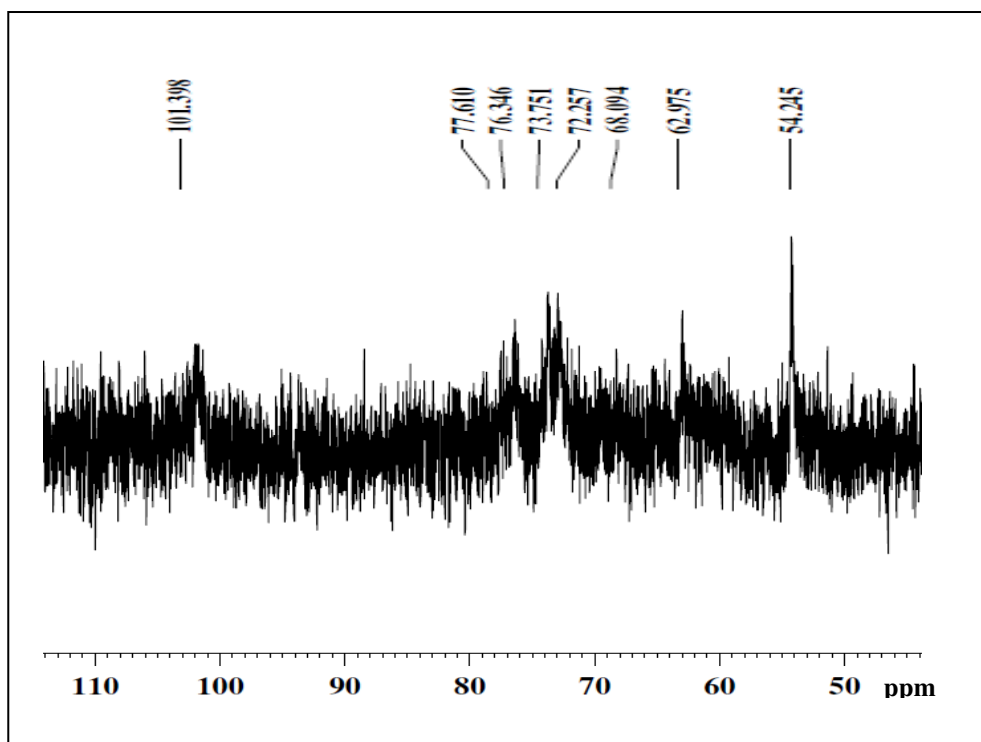


Figura 16. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 3 em solução aquosa.

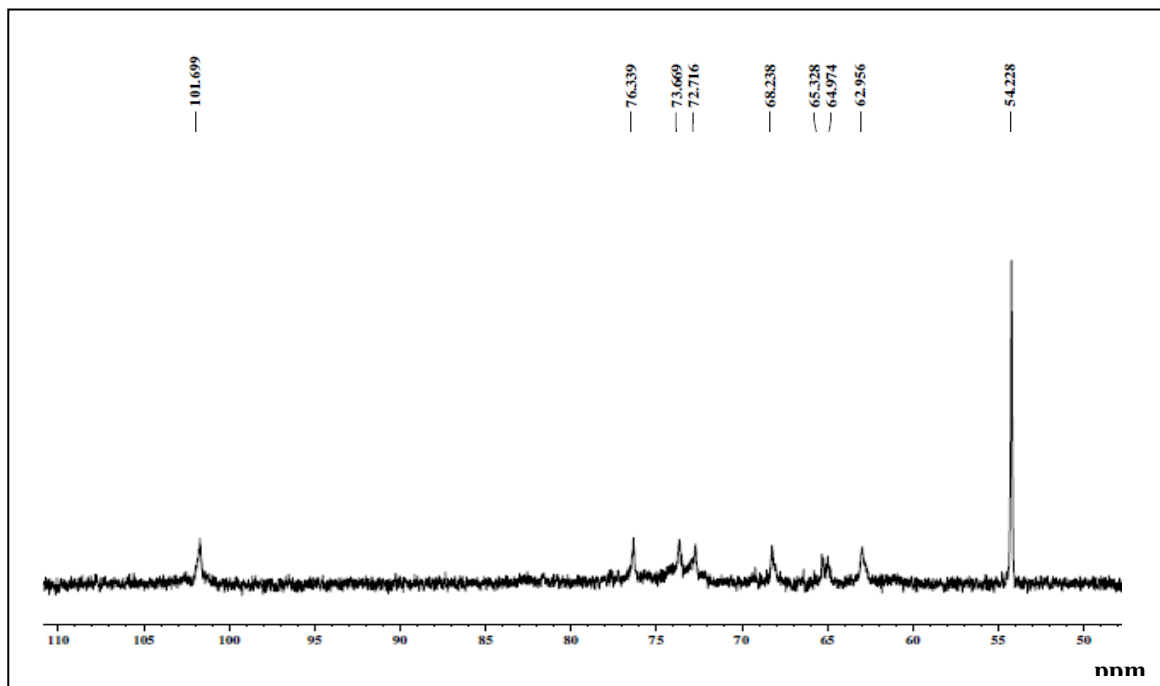


Figura 17. Ressonância Magnética Nuclear dos derivados catiônicos 4 em solução aquosa.

Nos espectros de RMN dos derivados catiônicos em solução aquosa é possível confirmar o sinal em δ próximo de 54,3 ppm. Nota-se, ainda, o sinal em δ próximo de 68,3 ppm para os derivados 1 e 4. Este pico é atribuído à ligação N-metileno ($\text{CH}_2\text{-N}^+$), evidenciando novamente a ocorrência da reação química.

Para o espectro de RMN em solução aquosa dos derivados catiônicos 2 e 3 (Figuras 15 e 16), observa-se sinais de baixa intensidade devido à pequena quantidade da amostra disponível e, dessa forma, obteve-se soluções com baixa concentração de tais derivados para realização do experimento. Esse fato impossibilitou a observação do sinal em δ próximo de 68,3 ppm para os derivados em questão. Os hidrogênios do carbono do grupo N-metileno ($\text{CH}_2\text{-N}^+$) está próximo de 3 grupos metilas ($-\text{CH}_3$). Cada um desses átomos estão sujeitos à influência de campos magnéticos. O campo induz a circulação de elétrons em torno desses núcleos de hidrogênio gerando o efeito de blindagem. Já o efeito de blindagem nos hidrogênios dos grupos metila proveniente do ETA próximo de δ 54,3 ppm referente a ligação N-metil ($(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$) é menor devido à sua localização na molécula. Sendo assim, em baixas concentrações, não é possível observar o sinal em δ próximo 68,4 ppm.

4.4. ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTA E DTG)

As propriedades térmicas dos derivados catiônicos de hemiceluloses foram estudadas através de análise termogravimétrica (DTA/TGA) e DTG. A Figura 18 apresenta os resultados da TGA e DTA das hemiceluloses naturais e dos derivados 1 a 4 respectivamente.

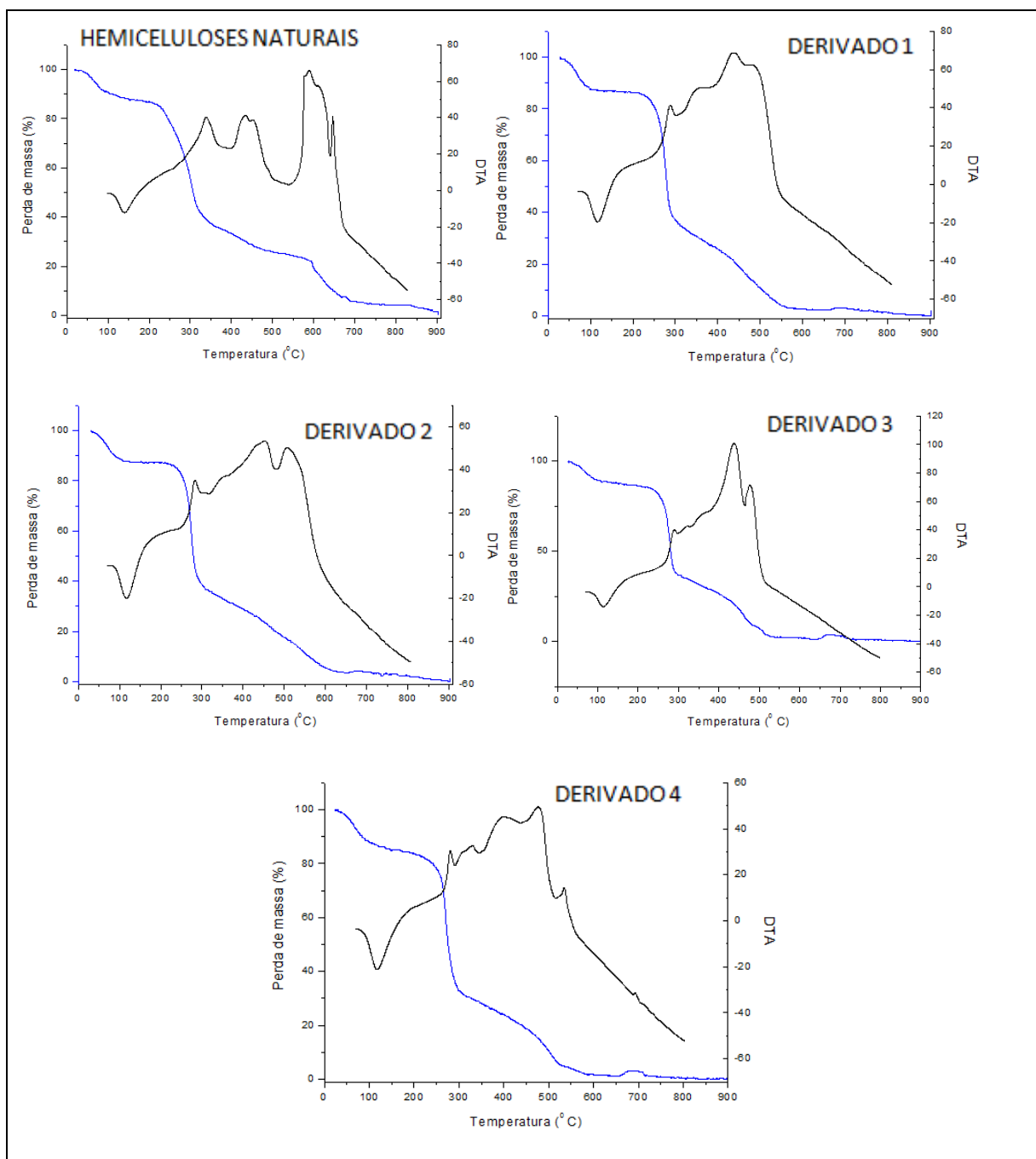


Figura 18. Termogramas TG/DTA das hemiceluloses naturais, e dos derivados catiônicos, 1 a 4.

Na Figura 18 pode-se observar nas curvas de DTA as seguintes características para todas as amostras: picos endotérmicos, que correspondem a saída de água localizados entre 100°C e 200°C; picos exotérmicos na região de 300 a 700°C, os quais podem ser atribuídos ao rompimento das interações

intermoleculares e à decomposição das hemiceluloses. Observa-se também que todos os picos encontrados nas curvas de DTA se encontram em temperaturas mais elevadas para as hemiceluloses naturais. Isso deve ser atribuído ao fato de que a derivatização rompe ligações de hidrogênio sendo que os materiais produzidos tornam-se assim menos estáveis termicamente do que as hemiceluloses naturais.

Analisando os resultados das curvas de TG, Figura 18, observa-se que a principal perda de massa, cerca de 50%, corresponde à decomposição das hemiceluloses através de uma série de reações químicas (Shen et al., 2010). Nas hemiceluloses naturais esta decomposição ocorre em dois estágios. O primeiro estágio é representado por um ombro, localizado em aproximadamente 220°C, o qual é atribuído principalmente às clivagens das ligações glicosídicas e à decomposição das cadeias laterais, enquanto o segundo estágio é representado por um pico, localizado em aproximadamente 320°C, e deve ser atribuído a outras despolimerizações, como por exemplo, fragmentação das xilanas (Shen et al., 2010).

Pode-se notar na Figura 18 que os derivados catiônicos **1** (GS=0,43) e **2** (GS=0,27) apresentam estabilidade térmica menor, com temperaturas iniciais de decomposição iguais a 229°C e 233°C respectivamente, quando comparados com os derivados catiônicos **3** (GS=0,21) e **4** (GS=0,11), com temperaturas iniciais de decomposição iguais a 235°C e 238°C respectivamente.

A figura 19 apresenta os resultados da DTG para os derivados 1 a 4 e para as hemiceluloses naturais.

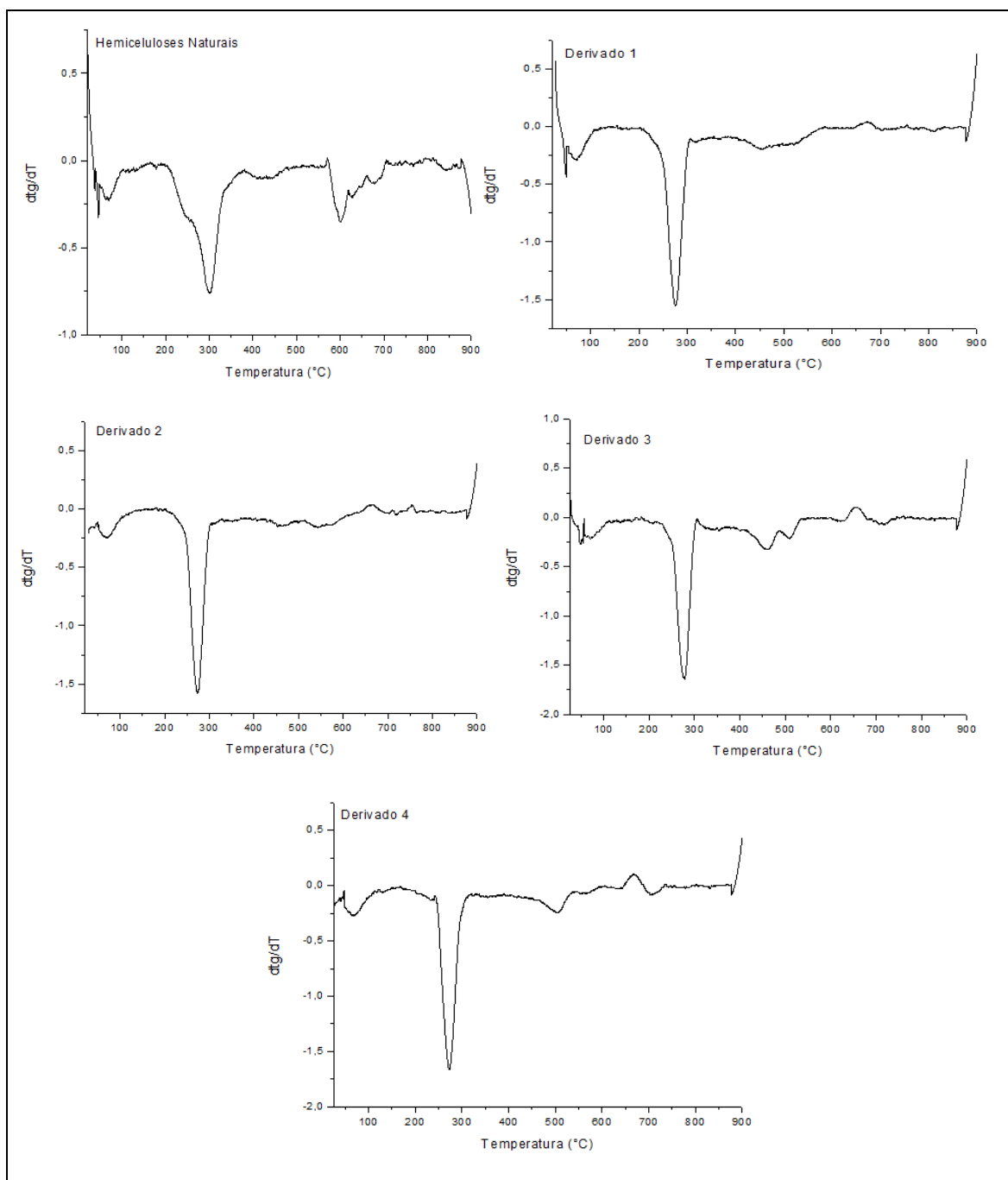


Figura 19. Termogramas DTG das hemiceluloses naturais, HN, e dos derivados catiônicos, 1 a 4.

Na Figura 19, observa-se apenas um pico localizado em todas as amostras em aproximadamente 275°C. A localização desse pico entre as duas temperaturas, 220°C e 320°C, observadas na TGA, citadas anteriormente para as hemiceluloses naturais, significa que nos derivados catiônicos o fenômeno de

despolimerização das unidades de xilanas e as decomposições das cadeias laterais ocorrem simultaneamente corroborando assim a eficiência da síntese dos derivados pelas rotas empregadas neste trabalho. Além disso, a localização dos picos indica que os derivados catiônicos são menos estáveis termicamente de que as hemiceluloses naturais.

A resistência térmica de materiais poliméricos é influenciada por diversos fatores, os quais podem ser classificados como químicos ou físicos. Os fatores químicos estão relacionados à força de ligações intermoleculares, mecanismo de clivagem de ligação, regularidade na estrutura molecular e grau de ligações cruzadas e ramificações. Os fatores físicos compreendem a massa molar e distribuição de massa molar, cristalinidade, efeito dipolar e pureza (Lucas et al., 2001). Quando as hemiceluloses são colocadas em um meio alcalino ocorre diminuição da sua massa molar devido à quebra de algumas ligações glicosídicas que formam tal substância. Ocorre maior degradação quando o citado polímero natural é colocado em solução aquosa de NaOH (Ren et. al. 2007), o que justifica menor estabilidade térmica dos derivados obtidos em relação às hemiceluloses naturais.

A redução da massa molecular diminui as interações intermoleculares, de Van der Waals e as ligações de hidrogênio, nas hemiceluloses, reduzindo sua estabilidade térmica. Nos derivados 1 e 2 ocorre maior quantidade de clivagens moleculares uma vez que as hemiceluloses são submetidas em um meio com maior quantidade de NaOH (1,8g) quando comparado com a síntese dos derivados 3 e 4 (0,05g de NaOH). Este fato confere aos derivados 1 e 2 menor estabilidade térmica, quando relacionados com os produtos da reação de quaternização 3 e 4.

4.5. RAIOS-X

A modificação química nas hemiceluloses pode ocasionar alterações em sua estrutura molecular. Isto ocorre devido à presença dos novos grupos funcionais, o material modificado pode apresentar forças intermoleculares mais

fortes ou mais fracas. O acompanhamento deste comportamento pode ser realizado pelo difratograma de raios-X.

As hemiceluloses são macromoléculas amorfas enquanto que as celulosas são orientadas de modo que se formam ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Assim, à medida que a densidade de empacotamento da celulose aumenta, regiões cristalinas são formadas (Sjöström, 1993). Em seu trabalho com modificação química de fibras de algodão, Wang et al. (2009) observou, que os difratogramas de raios-X do algodão antes e depois da cationização foram os mesmos, demonstrando que ocorreu modificação apenas na superfície da fibra, uma vez que a estrutura cristalina não sofreu alteração. Os difratogramas de raios-X dos derivados produzidos estão apresentados nas Figuras 20 a 23. A Figura 24 apresenta o difratograma das hemiceluloses naturais.

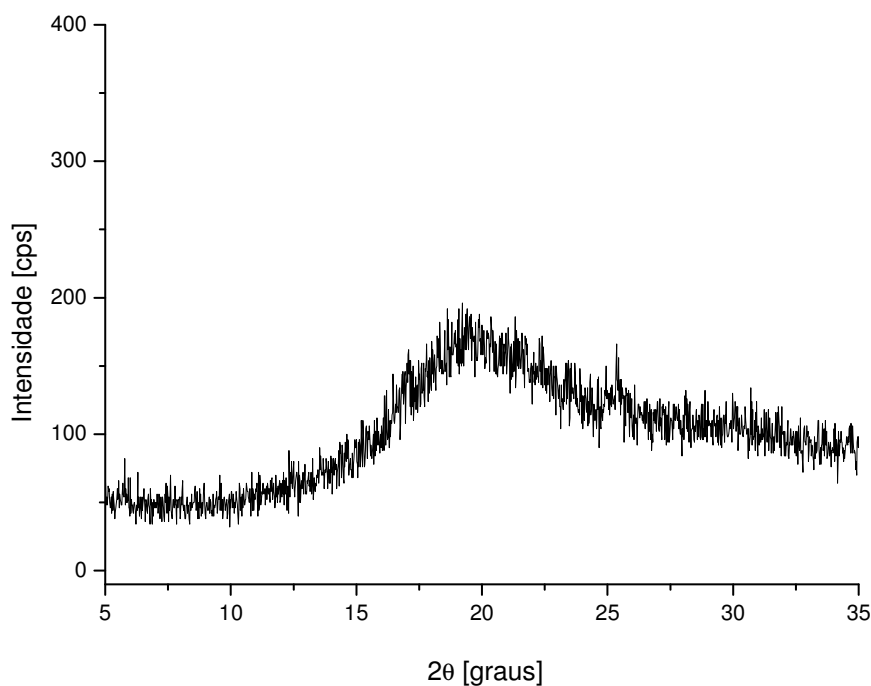


Figura 20. Difratograma do derivado catiônico 1.

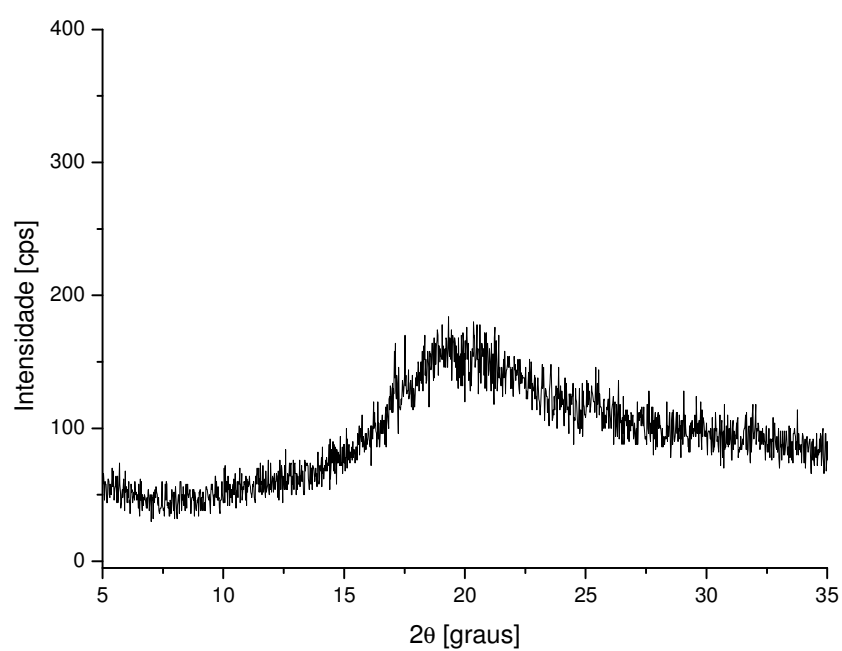


Figura 21. Difratograma do derivado catiônico 2.

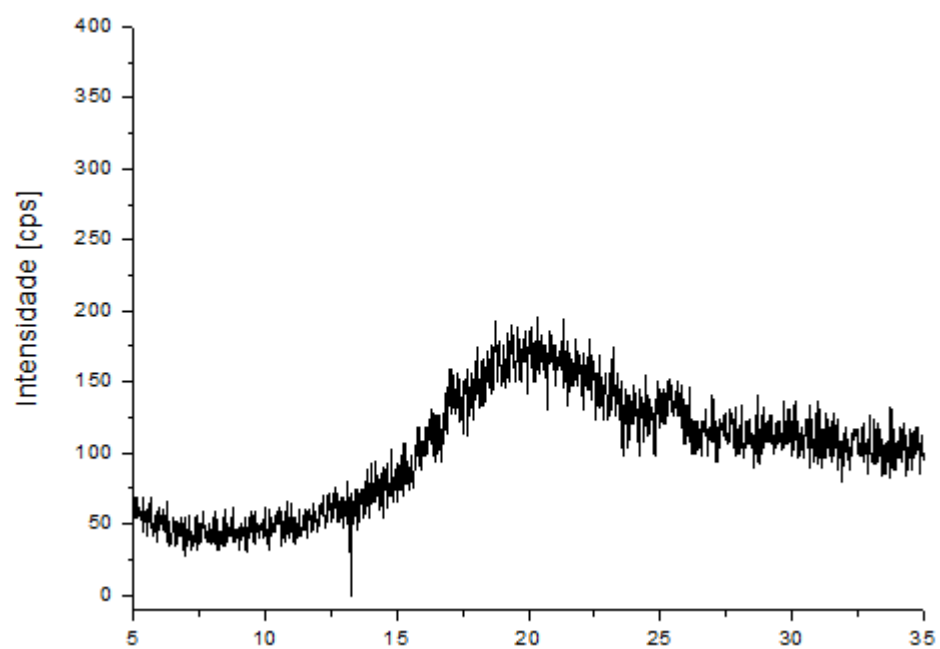


Figura 22. Difratograma do derivado catiônico 3.

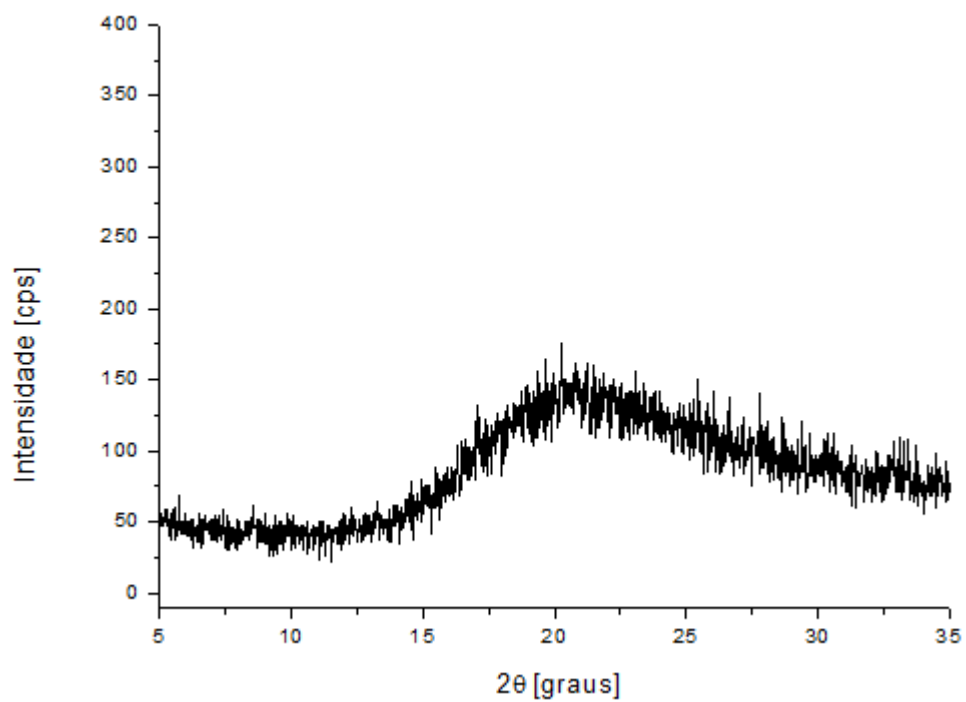


Figura 23. Difratograma do derivado catiônico 4.

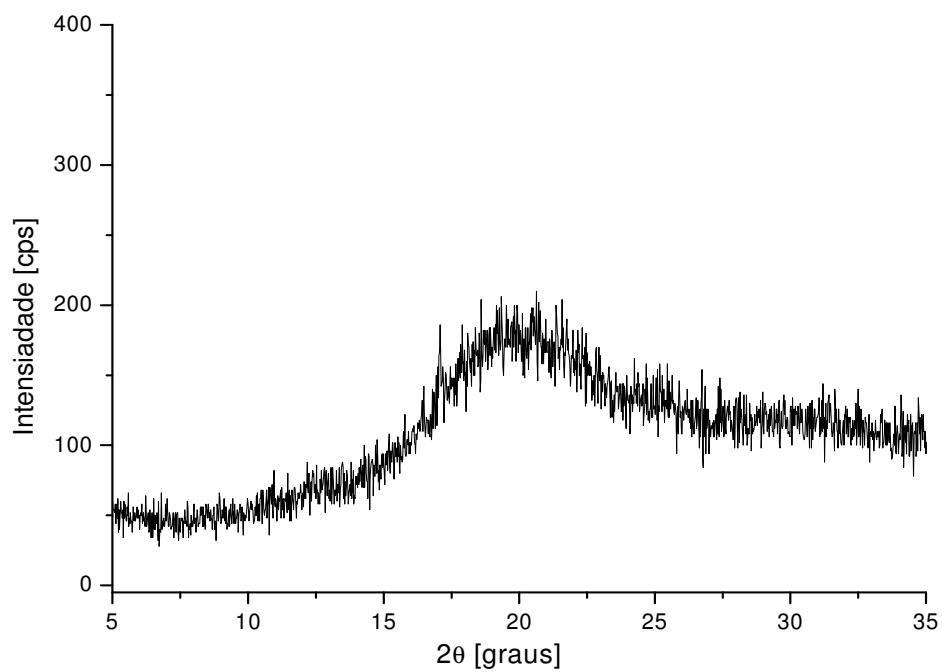


Figura 24. Difratograma das hemiceluloses naturais.

Todos os difratogramas mostram que as amostras são amorfas, como esperado, apresentando apenas o halo de Van der Waals em 2θ aproximadamente igual a $22,0^\circ$. Este halo está presente em todos os polímeros e corresponde ao empacotamento das cadeias devido as forças de Van der Waals (Rodrigues Filho et. al., 2000).

5. CONCLUSÕES

Os resultados da Ressonância Magnética Nuclear mostraram que foi possível preparar derivados catiônicos das hemiceluloses a partir do reaproveitamento da palha de milho utilizando como agente cationizante o ETA. As evidências foram dadas pelo surgimento dos sinais em δ próximo de 54,3 ppm referente a ligação N-metil ($(CH_3)_3N^+$) e δ próximo de 68,4 ppm referente a ligação N-metileno (CH_2-N^+). A reação foi realizada por dois procedimentos em que se diferenciam basicamente na quantidade de NaOH utilizada e no tipo de solvente utilizados. Enquanto que no procedimento “a” se utiliza a 1,8g de NaOH e água como solvente, o procedimento “b” utiliza 0,05g de NaOH e DMSO como solvente. Isto resultou em um maior grau de substituição para os derivados preparados pelo procedimento “a”, G.S de 0,43 para o derivado 1, preparado utilizando razão molar ETA/OH das xilanas igual a 3 e 0,27 para o derivado 2 preparado utilizando razão molar ETA/OH das xilanas igual a 6. O grau de substituição para os derivados do procedimento “b” foram de 0,21 para o derivado 3 e 0,11 para o derivado 4.

A reação de síntese dos derivados 1 e 2 teve maior rendimento do que a reação de síntese dos derivados 2 e 3, sendo que, o rendimento da síntese dos derivados catiônicos 1 foi de 45,34%, dos derivados catiônicos 2 foi de 39,71%, dos derivados catiônicos 3 foi de 37,73% e dos derivados catiônicos 4 foi de 33,96%.

As curvas de TG/DTA explicitam que todos os derivados catiônicos são menos estáveis termicamente quando relacionados com as hemiceluloses naturais. Os derivados catiônicos produzidos pelo procedimento “a” possuem estabilidade térmica menor do que os derivados produzidos pelo procedimento “b”.

Todos os derivados apresentaram solubilidade em água, comportamento esse, que difere das hemiceluloses naturais que são insolúveis em tal solvente.

6. REFERÊNCIAS

Bianchi, M. L. Polpação de Palha de Milho Utilizando-se Diferentes Processos Organosolv. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química – UNICAMP. Campinas. 1995

Biswas, S., Huang, X., Badger, W. R., Nantz, M. H. Nucleophilic cationization reagents. Tetrahedron Letters, 2010.

Brett, A., Rothlein, L. and Hurley, M. Vocabulary acquisition from listening to stories and explanations of target words. The Elementary School Journal, 1996.

Browning, B. L. Methods of Wood Chemistry: Interscience Publishers, New York, 1967.

Browning, B. L. The Chemistry of Wood. Interscience Publishers. New York, 1963.

Carpita, N., Mccann, M., The cell wall. In: Buchanan, B.B. Gruissen, W. Jones, R.L. (Ed.). Biochemistry and Molecular Biology of plants. American Society of Plant Physiologists, p. 52-108, 2000.

D’Almeida, M. L. O. Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. IPT, São Paulo, 1988.

De Moraes, S. A. L., do Nascimento, E. A., de Melo, D. C. Análise da madeira de pinus oocarpa parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. Revista Árvore, 29 (3), 461-470, 2005.

Ebringerova, A., Heinze, T. Xylan and xylan derivatives – biopolymers with valuable properties. *Macromolecular Rapid Communications*, ed.21, p.542–556, 2000.

Fang, J. M., Fowler, P., Tomkinson, J., Hill, C. A. S. Preparations and characterization of methylated hemicelluloses from wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, 47, 285-293, 2012.

Fengel, D., Wegener, G. *Wood: Chemistry ultrastructure reactions*. Berlin: Walter de Gruyter, pp. 106-109, 1984.

Gáspár, M., Kálmán, G., Réczey, K. Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production. *Process Biochemistry*, 42, 1135–1139, 2007.

Gomide, J. L., Demuner, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método klason modificado. *O Papel*, v. 47, n. 8, p. 36–38, 1986.

Haack, V., Heinze, T., Oelmeyer, G., Kulicke, W. M. Starch derivatives of high degree of functionalization, 8^a synthesis and flocculation behavior of cationic starch polyelectrolytes. *Macromolecular, Materials and Engineering*, 287, 495–502, 2002.

Kongliang, Aiqin, Yan. Chemical and morphological structures of modified novel cellulose with triazine derivatives containing cationic and anionic groups. ed.70, p.285-290, 2007.

Lucas, F. E., Soares, G. B., Monteiro, C. E. E. Caracterização de polímeros. Determinação de peso molecular e análise térmica. *E-Papers*, 2001.

Meireles, C. S., Rodrigues Filho, G., Ferreira Jr., M. F., Cerqueira, D. A., Assunção, R. M. N., Ribeiro, E. A. M., Poletto, P., Zeni, M. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. *Carbohydrate Polymers*, 80, 954-961, 2010.

O'Neill, M.A. The composition and structure of plant primary cell walls. In: *The Plant cell wall*. Annual Plant Review. eds. JKC. Rose CRC Press, v.8, p.1-54, 2003.

Pal, S., Mal, D., Singh, R.P. Cationic starch: an effective flocculating agent. *Carbohydrate Polymers*, 59, 417–423, 2005.

Pandey, A., Soccol, C.R., Nigam, P., Soccol, V.T. Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 74: 69-80, 2000.

Penedo, W. R. Uso da madeira para fins energéticos. Belo Horizonte. Fundação CETEC, 1980.

Philipp, P., D'Almeida, M.L. O. Celulose e Papel. Volume I. Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – Centro Técnico em celulose e papel. São Paulo, 1988, Segunda edição.

Raven P.H., Evert R.F., Eichhorn S.E. *Biologia Vegetal*. 6ª edição Guanabara Koogan. Rio de Janeiro, 2001

Ren, J. L., Sun, R. C., Liu, C. F., Chao, Z. Y., Luo, W. Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2579-2587, 2006.

Ren, J. L., Liu, C. F., Sun, R. C., She, D., Liu, J. C. Preparation and characterization of sugarcane bagasse hemicellulosic derivatives containing quaternary ammonium groups in various media. *E-polymers*, 61, 1-9, 2007a.

Ren, J. L., Sun, R. C., Liu, C. F., Lin, L., He, C. H. Synthesis and characterization of novel cationic SBC hemicelluloses with a low degree of substitution. *Carbohydrate Polymers*, 67, 347-357 (2007b).

Ren, J. L., Peng, F., Sun R. C., Liu C. F., Cao Z. N., Luo, W., Tang, J. N Synthesis of Cationic Hemicellulosic Derivatives with a Low Degree of Substitution in Dimethyl Sulfoxide Media. Wiley InterScience, 2008.

Rodrigues Filho, G., Toledo, L. C., Da Silva, L. G., De Assunção, R. M. N., Meireles, C. S., Cerqueira, D. A., Ruggiero, R. Membranes of cellulose triacetate produced from sugarcane bagasse cellulose as alternative matrices for doxycycline incorporation. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 3544-3549, 2009.

Rowell, R.M., R. Pettersen, J.S. Han, J.S. Rowell and M.A. Tshabalala. Cell Wall Chemistry. In: Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Rowell, R.M. (Ed.). CRC, Boca Raton, pp: 35-74, 2005.

Salazar, R. F. S., Silva, G. L. P., Silva, M. L. C. P. Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Unicamp, SP, 2005.

Schramm, J.M.A., Oliveira, A.F., Leite, I.C., Valente, J.G., Gadelha, A.M.J. Relatório Final do Projeto Estimativa da Carga da Doença no Brasil – 1998. Escola Nacional de Saúde Pública, Fiocruz, 2002.

Seong, H. S., KO, S. W. Synthesis, application and evaluation of cationising agents for cellulosic fibers. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 114, 124-129, 1998.

Shen HJ, Guo QS, Fang HL, Wang YR, Jin M. Determination of quercetin, luteolin , apigenin and acacetin in Flos Chrysanthemi Indici by RP-HPLC. China J. Chin. Mater. Med., 35(2): 191-193, 2010.

Secretaria Estadual de Agricultura, Pecuária e Abastecimento de Minas Gerais. Disponível em: www.agricultura.mg.gov.br, 2011.

Silva, S. S., Carvalho, R. R., Fonseca, J. L. C, Garcia, R. B. Extração e caracterização de xilanas de sabugos de milho. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2, 25-33, 1998.

Sjöström, E. Wood chemistry: fundamentals and applications. Academic press: New York, 2nd ed., p. 63, 1993.

Sjöström, E. Wood Chemistry, Fundamentals and applications. 2ª edição. California; Academic Press. p215., 1993.

Song, Y., Sun, Y., Zhang, X., Zhou, J., Zhang, L. Homogeneous quaternization of cellulose in NaOH/Urea aqueous solutions as gene carriers. Biomacromolecules, 9, 2259–2264, 2008.

Sun, R., Lawther, J. M., Banks, W. B. Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses. Carbohydrate Polymers, 29, 325-331, 1996.

Thanou, M. M., Kotzé, A. F., Scharringhausen, T., Lue_en, H. L., de Boer, A. G., Verhoef, J. C., et al. 2000. Effect of degree of quaternization of N-trimethyl chitosan chloride for enhanced transport of hydrophilic compounds across intestinal Caco-2 cell monolayers. *Journal of Controlled Release*, 64, 15–25, 2000.

Viera, R. G. P., Rodrigues Filho, G., De Assunção, R. M. N., Meireles, C. S., Vieira, J. G., De Oliveira, G. S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 67(2), 182–189, 2007.

Wang, L., Ma, W., Zhang, S., Teng, X., Yang, J. Preparation of cationic cotton with two-bath pad-bake process and its application in salt-free dyeing. *Carbohydrate Polymers*, 78, 602–608, 2009.

Wakabayashi, K. Changes in cell wall polysaccharides during fruit ripening. *Journal of Plant Research*, v.113, p.231-237, 2000.

Zhang, L. M. Preparation and anti-clay-swelling ability of new water soluble cellulose derivatives containing quaternary ammonium groups. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 1416–1422, 2001.