

Ricardo Moura dos Santos

ANÁLISE DE PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE XILANAS MODIFICADAS

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Fevereiro de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Ricardo Moura dos Santos

Análise de propriedades de superfície de xilanas modificadas

Dissertação na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Doutor José António Ferreira Gamelas e pelo Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Supervisor (s)

Doutor José Gamelas
Prof. Doutor Paulo Ferreira

Instituições:

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos
Produtos da Floresta

Rua Sílvio Lima, Pólo II
3030-790 Coimbra, Portugal

Coimbra
2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Agradecimentos

Devo a realização da presente Dissertação de Mestrado ao apoio, orientação e incentivo de inúmeras pessoas que, de uma forma direta ou indireta, estiveram presentes durante o meu percurso académico.

Começo por agradecer ao Doutor José António Ferreira Gamelas, na qualidade de orientador do presente trabalho, pelo acompanhamento incansável ao longo de todo o procedimento experimental, dedicação, disponibilidade e conhecimento partilhado. Quero ainda agradecer ao Professor Doutor Paulo Jorge Tavares Ferreira, enquanto co-orientador, pelos conselhos, incentivos e pela troca de opiniões e instruções dadas, que me guiaram ao longo do presente trabalho.

Não poderia deixar de agradecer ao Engenheiro Jorge Filipe da Silva Pedrosa, por toda a troca de conhecimento, pelos conselhos e por toda a sua ajuda incondicional.

Um especial obrigado à Ana Côrte-Real, à Cátia Correia, ao João Costa, à Mafalda Cardoso, à Marta Moura, ao Sérgio Miranda, à Sónia Mendes e ao Tiago Henriques por me acompanharem no meu percurso e por me ensinarem o verdadeiro conceito de amizade e de espírito académico; graças a vocês com certeza que guardarei para a vida cada memória desta etapa.

Por fim, aos meus pais, que desde sempre participaram na minha formação pessoal e profissional, deixo um agradecimento muito especial por toda a confiança, apoio, carinho, paciência e dedicação que prontamente ofereceram durante todo meu percurso académico.

De um modo geral, um obrigado a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, passaram pela minha vida durante esta minha estadia em Coimbra.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projecto QREN 34169 (NMC - Conceção de Novos Materiais Celulósicos para desenvolvimento de aplicações avançadas), com financiamento COMPETE/IAPMEI.



Abstract

Xylans belong to the group of hemicelluloses and are the second most abundant biopolymer in the world, since they incorporate the cell walls of plant cells. They represent a large fraction in various types of agricultural base material, integrating about 20-35% and 5-15% of the hemicelluloses present in hardwoods and softwoods, respectively. Xylans are complex linear polymers of low molecular weight and can be characterized by their high degree of amorphousness, due to the numerous ramifications and different functional groups present throughout its structure. The composition and structure varies according to the type of tree and the wood species, but the D-xylose monosaccharide fraction is the common core structure of xylan.

Due to the recent energy crisis and the declining of non-renewable materials reserves, the need to search for alternative substitutes is increasing considerably. In this context, xylans have been the target of several lines of investigation, and certain derivatives of this material have already been used in several commercial applications. The present Master's Thesis consist on the inverse gas chromatography analysis of surface properties from chemically modified xylans, in order to refine the ability to form films.

In collaboration with the research group of the University of Beira Interior and RAIZ - Research Institute of Forest and Paper, the chemical surface analysis of different xylans was performed: two did not suffer any chemical modification and four endure distinct processes of functional groups addition, in particular by carboxymethylation, esterification and reductive amination. The addition of these groups has the similar objective, which is modifying the solubility or the molecular weight of the polymer in order to improve film forming properties, since the natural xylan polymer exhibits several limitations with regard to this topic.

The reference xylans X-4252 (a commercial birch xylan) and X-RAIZ (a lab eucalyptus xylan extracted at RAIZ) have a considerable apolar character, making them partially insoluble in water. In fact, for the dispersive component of the surface energy, γ_s^d , 46,2 mJ/m² was found for the first one and 41,7 mJ/m² for the second one. Both xylans have a dominant amphoteric behavior, but essentially more acidic than basic, since there is a considerable amount of OH and COOH groups in the xylan polymer chain.

Concerning the modified xylans, it was only possible to carry out the IGC analysis for two of the four samples, since both xylan, which had undergone an esterification process, showed continuous noise levels in the equipment which precluded the surface analysis. Regarding the carboxymethylated xylan (X-CM) it was concluded that the addition of

carboxymethyl groups caused an increase in the polarity of the xylan, since the value of dispersive component of surface energy of this xylan ($\gamma_s^d = 30,12 \text{ mJ/m}^2$) was considerably lower than the X-4252 xylan. The predominance of the Lewis acidic character over the basic one is not so significant for the X-CM xylan, since the carboxymethyl groups introduced have a basic characteristic.

Regarding the results obtained for the aminated xylan (X-AMI), as regards to the dispersive component of surface energy, they have a certain similarity to the results obtained for the commercial xylan X-4252, however the specific component of the work of adhesion with acid probes increased considerably for the X-AMI xylan, as a result of introduction of amino groups.

Finally, an additional study was conducted, whose goal is to assemble all information collected, in order to characterize the potential properties that modified xylans allow to the produced films.

Keywords: Xylan; IGC; Chemical modification; Carboxymethylation; Esterification; Reductive amination; Film forming.

Resumo

As xilanas pertencem à família das hemiceluloses e são o segundo biopolímero mais abundante no mundo, uma vez que incorporam estruturalmente a parede celular das células vegetais. Estas representam uma elevada fração na constituição de diversos tipos de material de base agrícola, integrando cerca de 20-35% e 5-15% das hemiceluloses presentes em madeiras folhosas e em madeiras resinosas, respetivamente. As xilanas são polímeros lineares complexos de baixo peso molecular e apresentam um elevado grau de amorfismo, devido às inúmeras ramificações e diferentes grupos funcionais presentes ao longo da sua estrutura. A sua composição e estrutura varia de acordo com o tipo de árvore e a espécie de madeira em estudo, porém, o monossacarídeo de D-xilose constitui a fração comum da estrutura central da xilana.

Devido à recente crise energética procedente da diminuição das reservas de materiais naturais não renováveis, surgiu a necessidade de procurar substitutos alternativos. Neste contexto, as xilanas têm vindo a ser alvo de estudos em diversas linhas de investigação, de tal forma que alguns produtos derivados da mesma já possuem diversas aplicações comerciais. A presente Dissertação de Mestrado consiste na análise de cromatografia gasosa de fase inversa (IGC) de propriedades de superfície de xilanas quimicamente modificadas, destinadas à formação de filmes.

Para o efeito, com a colaboração do grupo de investigação da Universidade da Beira Interior e do RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e Papel, propôs-se a análise de superfície de seis xilanas: duas sem qualquer modificação química e quatro modificadas por processos distintos de adição de grupos funcionais, nomeadamente processos de carboximetilação, esterificação e aminação redutora. A adição destes grupos tem como objetivo alterar a solubilidade ou a massa molecular do polímero por forma a melhorar as propriedades de formação de filme, uma vez que o polímero natural de xilana exhibe diversas limitações neste domínio.

Efetuuou-se a análise de superfície das xilanas de referência, X-4252 e X-RAIZ, sendo a primeira uma xilana comercial de bétula e a segunda uma xilana de eucalipto extraída pelo RAIZ. Analisando os resultados referentes às xilanas de referência, em termos de componente dispersiva de energia de superfície, γ_s^d , concluiu-se que ambas as xilanas, X-4252 e a xilana X-RAIZ, apresentam uma certa apolaridade, com valores de γ_s^d de 46,2 mJ/m² e de 41,7 mJ/m², respetivamente, tornando-as parcialmente insolúveis em água. Ambas as xilanas apresentam

um comportamento anfotérico dominante, mas essencialmente mais ácido que básico, uma vez que existe uma quantidade considerável de grupos OH e COOH na cadeia polimérica da xilana.

Quanto às xilanas modificadas, apenas foi possível realizar a análise de cromatografia gasosa de fase inversa de duas das quatro amostras, uma vez que ambas as xilanas que sofreram um processo de esterificação apresentaram níveis de ruído contínuos no equipamento que impossibilitaram a análise de superfície das mesmas.

Relativamente à xilana X-CM (carboximetilada), concluiu-se através da análise de IGC que, a adição de grupos carboximetil provoca um aumento da polaridade do material, uma vez que o valor da componente dispersiva de energia de superfície desta xilana ($\gamma_s^d = 30,12 \text{ mJ/m}^2$) foi consideravelmente inferior ao da xilana X-4252. A predominância do caráter ácido de Lewis sobre o básico não é tão significativo para a xilana X-CM, uma vez que os grupos carboximetil introduzidos possuem uma característica mais básica que ácida.

Em relação aos resultados obtidos referentes à xilana X-AMI (aminada), no que diz respeito à componente dispersiva de energia de superfície, estes apresentam uma certa semelhança com os resultados obtidos para a xilana comercial X-4252. No entanto, a componente específica do trabalho de adesão com as provas ácidas aumentaram consideravelmente para a xilana X-AMI, como resultado da introdução de grupos amina (básicos).

Por fim, foi realizado um estudo complementar, cujo objetivo consiste na colmatação de toda a informação recolhida, de forma a caracterizar as potenciais propriedades que as xilanas em estudo concedem aos filmes obtidos.

Palavras-chave: Xilana; IGC; Modificação química; Carboximetilação; Esterificação; Aminoação redutora; Formação de filme.

Índice

Abstract.....	I
Resumo	III
Índice	V
Lista de Símbolos e Abreviaturas	VII
Lista de Figuras	IX
Lista de Tabelas	XI
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação do Trabalho	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Organização da dissertação.....	3
2. Estado da Arte	5
2.1. Hemiceluloses e seus derivados.....	5
2.2. Importância das hemiceluloses na produção de papel	8
2.3. Xilanas	9
2.4. Potencialidade das xilanas	11
2.5. Fundamentos da cromatografia gasosa de fase inversa (IGC).....	15
3. Materiais e Métodos	23
3.1. Caracterização das Xilanas	23
3.1.1. Xilanas de referência	24
3.1.2. Xilanas quimicamente modificadas.....	26
3.2. Procedimentos Experimentais.....	33
3.2.1. Cromatografia gasosa de fase inversa	34
3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier	36
4. Discussão de Resultados.....	39
4.1. Xilanas de Referência	39
4.2. Xilanas Quimicamente Modificadas.....	47
4.3. Formação de filme	53
5. Conclusões e Perspetivas Futuras.....	57

6. Bibliografía	61
7. Anexos	67

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Abreviaturas

Ac Ur – Ácidos Urónicos	X-4252 – Xilana comercial de madeira de
Ara – Arabinose	bétula proveniente do Sigma-Aldrich
ATR – Reflexão Total Atenuada	X-AMI – Xilana modificada através de um
C5 – Pentano	processo de Aminoação Redutora
C6 – Hexano	X-CM – Xilana Carboximetilada
C7 – Heptano	X-EAM – Xilana esterificada com Anidrido
C8 – Octano	Maleico
C9 – Nonano	X-RAIZ – Xilana de madeira de eucalipto
C10 - Decano	proveniente do RAIZ
DCM – Diclorometano	
DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento	
ETA – Acetato de Etilo	
FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho por	
Transformada de Fourier	
Gal – Galactose	
GC/FID – Cromatografia Gasosa com Detetor	
de Ionização de Chama	
Glc – Glucose	
GPC – Cromatografia de Permeação em Gel	
GS – Grau de Substituição	
IGC – Cromatografia Gasosa de Fase Inversa	
MeGlcA – Ácido 4-O-Metilglucurónico	
PLA – Ácido Poliláctico	
RMN – Espectroscopia de Ressonância	
Magnética Nuclear	
SMCA – Monocloroacetato de Sódio	
TC – Temperatura de Condicionamento	
TCM – Triclorometano	
THF – Tetrahidrofurano	
UBI – Universidade da Beira Interior	
Xyl – Xilose	
X-2-DSA – Xilana esterificada com Anidrido 2-	
Dodecenil Succínico	

Símbolos

- a – Área da superfície molecular (Ångström)
- A – Área específica de superfície do adsorvente (m^2)
- AN^* – Parâmetro corrigido relativo ao número aceitador de eletrões (kJ/mol)
- c – Concentração da prova na fase gasosa (mol/L)
- DN – Parâmetro relativo ao número dador de eletrões (kJ/mol)
- F – Caudal de gás de transporte (ml/min)
- J – Fator de correção de compressão de James-Martin
- K – Constante dependente do estado de referência
- K_a – Constante de acidez de Lewis
- K_b – Constante de basicidade de Lewis
- K_s – Constante de equilíbrio de adsorção
- N – Número de avogadro (mol^{-1})
- P – Pressão parcial da prova (bar)
- P_1 – Diferença de pressão dentro da coluna (bar)
- P_a – Pressão atmosférica (bar)
- P_g^s – Pressão de vapor da prova na fase gasosa de referência (bar)
- R – Constante dos gases perfeitos ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
- T – Temperatura absoluta (K)
- t_0 – Tempo de retenção da prova inerte na coluna (min)
- t_r – Tempo de retenção da prova na coluna (min)
- V_g – Volume de retenção por massa de adsorvente (ml/g)
- V_n – Volume de retenção da prova (mL)
- W_a – Componente específica de trabalho de adesão (mJ/m^2)
- Γ – Concentração da prova na superfície do material
- π – Pressão de superfície (bar)
- ΔG_a^0 – Energia livre de adsorção padrão (J)
- ΔG_a^s – Energia livre de adsorção para cada prova polar (J)
- ΔH_a^s – Componente específica de entalpia de adsorção (J)
- ΔS_a^s – Componente específica de entropia de adsorção (J/K)
- γ_i^d – Componente dispersiva de energia livre de adsorção da prova (mJ/m^2)
- γ_s^d – Componente dispersiva de energia de superfície da fase sólida (mJ/m^2)

Lista de Figuras

- **Capítulo 2**

Figura 1 - Estrutura dos monossacarídeos presentes em hemiceluloses.

Figura 2 - Estrutura do monossacarídeo de xilose.

Figura 3 - Estrutura simplificada da O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana proveniente da madeira de folhosa.

Figura 4 - Estrutura simplificada da arabino-4-O-metilglucuronoxilana proveniente da madeira de resinosas.

Figura 5 - Esquema representativo das vias de produção de materiais com base em xilanas obtidos através de biomassa lenhocelulósica.

Figura 6 - Representação ilustrativa da estrutura polimérica da Poli(β -D-xilose[1 \rightarrow 4]).

Figura 7 - Ilustração dos fenômenos ocorridos durante a técnica de IGC.

Figura 8 - Representação gráfica do cálculo da contribuição específica para a energia livre de adsorção de uma prova polar.

- **Capítulo 3**

Figura 9 - DSC característico da xilana comercial X-4252.

Figura 10 - Espectros de FT-IR relativos a ambas as xilanas de referência.

Figura 11 - Representação ilustrativa da reação de carboximetilação do monómero de xilose.

Figura 12 - Espectro FT-IR da xilana carboximetilada (X-CM).

Figura 13 - Representação ilustrativa da reação de esterificação com anidrido maleico do monómero de xilose (X-EAM).

Figura 14 - Espectro FT-IR da xilana esterificada com anidrido maleico (X-EAM).

Figura 15 - Representação ilustrativa de ambas as reações do processo de aminação redutora do monómero de xilose (X-AMI).

Figura 16 - Espectro FT-IR da xilana modificada com diamina (X-AMI).

Figura 17 - Representação ilustrativa da reação de esterificação com anidrido 2-dodecenil succínico do monómero de xilose (X-2-DSA).

Figura 18 - Espectro FT-IR da xilana esterificada com anidrido 2-dodecenil succínico (X-2-DSA).

- **Capítulo 4**

Figura 19 - Cromatógrafo de gás (DANI (Milan, Italy) GC1000) utilizado para a realização de análises de superfície de xilanas.

Figura 20- Exemplificação da correção do cromatograma de uma prova polar através do *software* Origin Pro 8.6.

Figura 21 - Gama de comprimentos de onda característicos da técnica de FT-IR.

Figura 22 - - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão (W_a^s) para a xilana X-4252.

Figura 23 - Espectro FT-IR relativo à comparação das amostras X-4252 de referência e X-4252 após análise por IGC para uma temperatura de condicionamento de 105°C.

Figura 24 - Espectro FT-IR relativo à prova de Diclorometano.

Figura 25 -Espectro FT-IR referente à comparação das amostras X-4252 de referência e X-4252 após a técnica de IGC para uma temperatura de condicionamento de 70°C.

Figura 26 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão (W_a^s) para a xilana X-RAIZ com diferentes teores de sais.

Figura 27 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão (W_a^s) para as xilanas X-4252 e X-RAIZ (3.8%).

Figura 28 - Comparação dos espectros FT-IR das amostras X-4252 e X-RAIZ (3.8%).

Figura 29 - Figura ilustrativa das estruturas das nove possíveis unidades repetitivas presentes nas cadeias da xilana X-CM.

Figura 30 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão (W_a^s) para as xilanas X-4252 e X-CM.

Figura 31 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão (W_a^s) para as xilanas X-4252 e X-AMI.

Figura 32 - Representação ilustrativa dos grupos funcionais introduzidos no processo de carboximetilação e no processo de esterificação com anidrido maleico.

Figura 33 - Representação ilustrativa da estrutura dos grupos funcionais introduzidos durante o processo de esterificação com anidrido 2-dodecenil succínico.

Lista de Tabelas

- **Capítulo 2**

Tabela 1 - Estruturas e proporções de hemiceluloses presentes em madeiras folhosas e resinosas.

Tabela 2 - Propriedades das provas mais comuns utilizadas na técnica de IGC.

- **Capítulo 3**

Tabela 3 - Propriedades estruturais da xilana comercial X-4252.

Tabela 4 - Valores da massa molecular das diferentes xilanas em estudo.

- **Capítulo 4**

Tabela 5 - Condições de operação referentes às análises de superfície das xilanas de referência.

Tabela 6 - Sumarização dos resultados obtidos durante a análise de superfície das xilanas de referência.

Tabela 7 - Condições de operação referentes aos condicionamentos utilizados para a xilana X-EAM.

Tabela 8 - Condições de operação referentes às análises de superfície das xilanas de referência.

Tabela 9 - Sumarização dos resultados obtidos durante a análise de superfície das xilanas de referência.

1. Introdução

1.1. Motivação do Trabalho

As hemiceluloses são o segundo biopolímero mais abundante no mundo, integrando 20-35% da flora vegetal. Contrariamente à celulose, as hemiceluloses são formadas a partir de diferentes conjugações de unidades de hidratos de carbono distintos. Como resultado, são formados diversos polissacarídeos complexos, designadamente, a glucuronoxilana, a arabinoglucuronoxilana, a glucomanana, a galactoglucomanana e arabinogalactana. No enquadramento da presente Dissertação de Mestrado, é dado especial destaque às hemiceluloses constituídas por unidades monoméricas de xilose com ligações β -(1,4), isto é, ao grupo das xilanas (Deutschmann e Dekker, 2012).

Estudos recentes (Volkert *et al.*, 2010; Deutschmann e Dekker, 2012) referentes a produtos derivados da floresta, nomeadamente na área das xilanas, centram-se na modificação química das mesmas para a produção de biopolímeros com diversas potencialidades de aplicação.

As xilanas têm vindo a ocupar recentemente um lugar de destaque na comunidade científica, destaque este que provém de diversos fatores que se prendem com o facto de se tratar de um biopolímero abundante, de baixo custo comercial, de obtenção relativamente fácil e com enormes potencialidades derivadas das propriedades intrínsecas do composto.

Relativamente à utilização das xilanas a nível industrial, estas são maioritariamente empregues na indústria papelreira. A presença de xilanas aquando a formação de papel é um fator de extrema relevância, uma vez que durante o processo de refinação, a sua presença irá conferir ao papel maiores resistências à tração e ao rebentamento, resultando num produto com boas propriedades de impressão (Salmén e Berthold, 1997; Popa, 2013; Ferreira, 2000).

É ainda importante salientar que, tendo em conta os recentes aumentos da capacidade de produção da indústria papelreira na América do Sul e na Ásia, o mercado de pasta e papel tende a se tornar cada vez mais competitivo (Schaefer *et al.*, 2014). Face ao exposto, e devido às recentes preocupações no que diz respeito à dependência de produtos derivados de petroquímicos e ao desenvolvimento económico sustentável, as hemiceluloses abrem novos mundos de aplicação no que concerne a uma nova geração de plásticos, revestimentos, hidrogéis, biocombustíveis e outros produtos baseados neste material renovável, criando assim

novos segmentos específicos de mercado nos quais as xilanas se incluem. (Gatenholm e Tenkanen, 2003; Peng *et al.*, 2010; Deutschmann e Dekker, 2012).

Sendo assim, destacam-se as seguintes áreas de interesse relativamente à aplicação de xilanas: a indústria papelreira, farmacêutica, alimentar, cosmética e energética (Li *et al.*, 2011a).

1.2. Objetivos

Perante o exposto, reveste-se de grande relevância o estudo das hemiceluloses, sendo que a presente Dissertação de Mestrado consiste na análise de propriedades de superfície de xilanas, antes e após modificação química, através da técnica de cromatografia gasosa de fase inversa (IGC).

Para comparar e avaliar rigorosamente o efeito da adição dos grupos funcionais nas propriedades intrínsecas do polímero de xilose, realizaram-se previamente análises a xilanas de referência, nomeadamente uma xilana de bétula comercial e duas xilanas de eucalipto. Relativamente às xilanas quimicamente modificadas, estas foram produzidas no centro de investigação da Universidade da Beira Interior (UBI), através de processos de carboximetilação, esterificação e aminação redutora. Desta forma, foram produzidas quatro xilanas modificadas com grupos funcionais distintos: uma xilana carboximetilada, uma xilana esterificada com anidrido maleico, uma xilana modificada com grupos amina e uma xilana esterificada com anidrido 2-dodecenil succínico.

Através da técnica IGC, é possível obter diversos tipos de informação relativamente às propriedades de superfície das xilanas em estudo, sendo possível avaliar parâmetros como a componente dispersiva da energia de superfície, a componente específica do trabalho de adesão, propriedades ácido-base e parâmetros de rugosidade ao nível molecular. Através da análise destes parâmetros, é possível concluir preliminarmente quais as potencialidades de aplicação das xilanas em estudo, sendo que, dependendo da natureza dos grupos funcionais introduzidos, propriedades como hidrofobicidade/ hidrofiliicidade, solubilidade, termoplaticidade e formação de filme serão distintas para cada caso de estudo (Laine *et al.*, 2013).

1.3. Organização da dissertação

A presente Dissertação está estruturada de forma a garantir que o leitor tenha todos os conceitos necessários alusivos ao polímero de xilana, antes e após modificação química, posteriormente fundamentais para uma análise crítica dos resultados obtidos.

Desta forma, este trabalho foi repartido em cinco capítulos principais, nomeadamente:

- Capítulo 1 – Introdução – Consiste numa primeira abordagem ao tema e visa contextualizar o leitor no que compete aos objetivos e motivações que incitam a realização deste trabalho.

- Capítulo 2 – Estado da Arte – Consta toda a informação recolhida relativa à natureza, estrutura, composição e potencialidade do polímero de xilana, bem como os fundamentos teóricos referentes à técnica de análise de superfície utilizada (IGC), de forma a contextualizar o leitor para os capítulos subsequentes.

- Capítulo 3 – Materiais e Métodos – Reside numa compilação de dados relativos à caracterização das diversas xilanas em estudo, com a colaboração do centro de investigação da UBI, de forma a compreender e colmatar os resultados obtidos referentes às análises de superfície das xilanas, antes e após modificação química. Além disso, as técnicas experimentais utilizadas durante a presente Dissertação são sucintamente descritas.

- Capítulo 4 – Discussão de Resultados – Resume-se a uma apresentação sumária dos resultados obtidos referentes às diversas análises de superfície das xilanas em estudo e ainda na discussão dos mesmos, através da sua conexão com a informação recolhida ao longo da presente Dissertação.

- Capítulo 5 – Conclusão e Perspetivas Futuras – Consiste numa sinopse de toda a informação essencial a reter, bem como algumas considerações futuras relativas ao tema.

2. Estado da Arte

2.1. Hemiceluloses e seus derivados

As hemiceluloses são a segunda família de biopolímeros mais abundante no mundo e são compostas por um vasto conjunto de polissacarídeos que formam a parede celular das células vegetais. Face ao exposto, como são biossintetizadas na maioria das espécies da flora vegetal e como integram uma considerável porção do material constituinte, entre 20-35%, representam uma enorme fração de recursos naturais renováveis (Belgacem e Gandini, 2008). Estima-se que a produção anual de hemiceluloses no mundo seja próxima de 60 bilhões de toneladas, contudo, dado ao seu volume de produção, ainda se trata de um recurso praticamente inutilizável (Gatenholm e Tenkanen, 2003; Laine *et al.*, 2013). Estas estão intimamente ligadas à celulose através de ligações de hidrogénio, atuando como agente de suporte das microfibrilas, e ainda através de ligações covalentes, agem como interface entre as microfibrilas e a lenhina (Sun *et al.*, 2003; Deutschmann e Dekker, 2012). Para além disso, ainda formam ligações éster com unidades de ácido acético e ácidos hidroxicinâmicos.

Relativamente à sua composição, as hemiceluloses são formadas por diferentes unidades de hidratos de carbono dispostos em diferentes proporções e com diferentes substituintes, ou seja, não só são constituídas por hexoses (($C_6H_{10}O_5$)_n), como a D-glucose, D-galactose e D-manose, mas também por pentoses (($C_5H_8O_4$)_n), nomeadamente a D-xilose e D-arabinose, podendo ainda integrar pequenas frações de ácidos urónicos, deoxi-hexoses e grupos acetilo (Fengel e Wegener, 1984; Gatenholm e Tenkanen, 2003; Laine *et al.*, 2013), como é possível observar pela Figura 1.

As hemiceluloses, contrariamente à celulose, são polímeros lineares complexos de baixo peso molecular e apresentam um elevado grau de amorfismo, devido às inúmeras ramificações e diferentes grupos funcionais presentes ao longo da sua estrutura. Por isto, estas sofrem facilmente degradação química ou tornam-se suscetíveis à ação de solventes. Para além do seu grau de polimerização variar entre 50 a 300, a sua composição e estrutura, nomeadamente a nível da quantidade de grupos funcionais e grau de ramificação, variam dependendo da espécie vegetal, ponto de extração, tipo de célula vegetal e ainda da localização da parede celular (Fengel e Wegener, 1984; Ferreira, 2000).

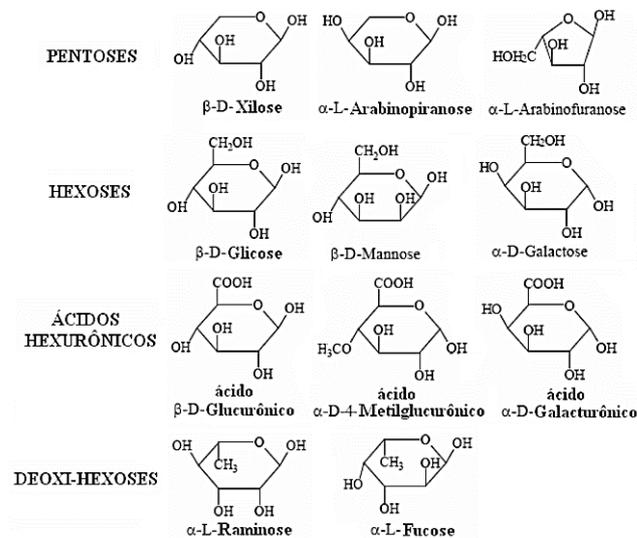


Figura 1 - Estrutura dos monossacarídeos presentes em hemiceluloses (adaptado de Fengel e Wegener, 1984).

É importante salientar que na estrutura polimérica das hemiceluloses, o grupo hidroxilo (OH), comparativamente à celulose, é também o grupo funcional predominante, todavia, também existe numa escala considerável o grupo carboxilo (COOH). Uma vez que estes grupos polares possuem uma maior facilidade para formar ligações com as moléculas de água, pode-se afirmar que as hemiceluloses são polímeros bastante hidrofílicos (Clark, 1985; Laine *et al.*, 1997; Salmén e Berthold, 1997; Ferreira, 2000; Laine *et al.*, 2013)

Em virtude dos factos mencionados, existem inúmeros tipos de hemiceluloses presentes nas diversas espécies da flora vegetal. Todavia, no contexto da presente Dissertação, destacam-se as hemiceluloses que provêm de madeiras resinosas e folhosas. Desta forma, para as madeiras supramencionadas distinguem-se cinco polioses principais que são comuns a ambas, nomeadamente a glucuronoxilana, a arabinoglucuronoxilana, a glucomanana, a galactoglucomanana e a arabinogalactana (Puls, 1997; Carvalho, 2014). Através da Tabela 1 é possível observar as diferentes estruturas e proporções de hemiceluloses que ambos os tipos de madeiras detêm.

Tabela 1 - Estruturas e proporções de hemiceluloses presentes em madeiras folhosas e resinosa (adaptada de Puls, 1997; Carvalho, 2014).

	Polioses	Quantidade relativa	
		Folhosas	Resinosas
Glucuronoxilana		20-35%	-
Arabinoglucuronoxilana		-	5-15%
Glucomanana		2-5%	-
Galactoglucomanana		1%	20-25%
Arabinogalactana		1-3%	1%

Como é possível observar pela Tabela 1, as hemiceluloses que se encontram em quantidades consideráveis em ambos os tipos de madeiras, derivam da família das xilanas, nomeadamente a glucuronoxilana e a arabinoglucuronoxilana.

A recente compreensão dos limites naturais de diversos compostos, conduziram a que cada vez mais o avanço tecnológico tenha como diretriz o conceito de desenvolvimento sustentável, pelo que têm surgido novos ramos de mercado que visam a utilização de material renovável para a produção de bens necessários à sociedade atual. Em virtude dos argumentos

supramencionados, a hemicelulose, como polissacarídeo abundante e renovável, é um material com elevada potencialidade para a produção sustentável de diversos produtos. Estes produtos derivados de hemiceluloses podem ser sintetizados através de duas vias, nomeadamente recorrendo à modificação química da sua forma polimérica ou através de processos de hidrólise, resultando numa gama extremamente distinta de compostos, como por exemplo, películas de embalagens, hidrogéis, absorventes e bioetanol (Gatenholm e Tenkanen, 2003; Deutschmann e Dekker, 2012).

2.2.Importância das hemiceluloses na produção de papel

No mundo atual, a Indústria de Pasta e Papel é a principal consumidora de material lenhocelulósico e, por extensão, é responsável pelo consumo de uma fração considerável de hemiceluloses.

O processo comum de produção de pasta e papel com base em fibras celulósicas consiste em diversas etapas, desde o destroçamento e redução das aparas de madeira, passando pelo cozimento, lavagem, crivagem, branqueamento até à refinação e formação da folha (Ferreira, 2000; Hagiopol e Johnston, 2012). Contudo, no âmbito da importância das hemiceluloses na produção de papel, apenas algumas destas serão abordadas em detalhe.

De todas as etapas do processo de produção de papel, é na refinação que a presença de hemiceluloses tem maior importância. Devido ao facto de serem polímeros hidrofílicos, estas possuem uma elevada capacidade de atração para com as moléculas de água, provocando assim o intumescimento das microfibrilas e, conseqüentemente, o relaxamento da estrutura da parede celular, conduzindo a um aumento da flexibilidade e colapsabilidade das fibras (Fengel e Wegener, 1984; Clark, 1985; Salmén e Berthold, 1997; Popa, 2013). Este fenómeno é denominado por fibrilação interna e consiste na quebra de ligações intermoleculares entre as microfibrilas, favorecendo a sua separação e a formação de novas ligações de hidrogénio com a água. Conseqüentemente, como o processo de refinação consiste numa ação mecânica que visa a diminuição da rigidez das fibras através da ação dos fenómenos de fibrilação, é possível afirmar que as hemiceluloses exercem um efeito positivo nesta operação, induzindo a formação de mais ligações fibra-a-fibra, devido à maior conformabilidade das fibras e, originando por isso, uma formação de folha mais densa e com maiores resistências à tração e ao rebentamento (Salmén e Berthold, 1997; Ferreira, 2000; Deutschmann e Dekker, 2012; Popa, 2013; Tenhunen *et al.*, 2014).

É importante salientar que a ocorrência dos fenômenos supramencionados está intimamente ligada com o grau de polimerização e a quantidade de hemiceluloses presentes nas fibras. Deste modo, são necessários cuidados acrescidos durante as etapas precedentes à refinação, nomeadamente durante o cozimento, para que não ocorra a despolimerização das hemiceluloses em grande escala e, conseqüentemente, para que a quantidade destes polissacarídeos presentes na fibra seja a adequada para a formação de folha de papel (Clark, 1985; Salmén e Berthold, 1997).

Dentro das diferentes espécies de hemiceluloses mencionadas no capítulo 2.1 *Hemiceluloses e seus derivados*, as xilanas têm a vantagem de possuir maior hidrofiliçidade comparativamente às glucomananas, uma vez que a xilana é constituída por diversas ramificações polares. Desta forma, os efeitos da presença de hemiceluloses no processo de produção de papel serão mais relevantes em madeiras folhosas do que em resinosas (Ferreira, 2000; Bai *et al.*, 2012).

2.3.Xilanas

As xilanas representam uma elevada fração na constituição de diversos tipos de material de base agrícola, isto é, 20-35% em peso de madeiras folhosas e 5-15% de madeiras resinosas. Adicionalmente, podem ainda ser encontradas em plantas anuais, plantas perenes, ervas e cereais (Ebringerova e Hromadkova 1999; Oliveira *et al.*, 2010).

As suas composições e estruturas variam de acordo com o tipo de árvore e a espécie de madeira em estudo. Por outras palavras, existem alterações a nível do grau de substituição dos grupos funcionais da xilana, bem como em algumas ramificações da cadeia (Puls, 1997). Contudo, existe uma fração comum: o monossacarídeo de D-xilose que constitui a estrutura central da xilana (Sedlmeyer, 2011), que pode ser representado como mostra a Figura 2.

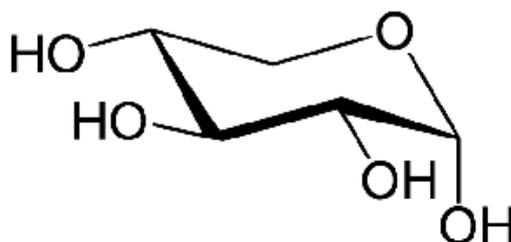


Figura 2 - Estrutura do monossacarídeo de xilose (adaptado de Puls, 1997).

Como referido anteriormente, nomeadamente na Tabela 1 do capítulo 2.1 *Hemiceluloses e seus derivados*, em madeiras de folhosas a hemicelulose predominante é a glucuronoxilana,

mais propriamente a O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana. Esta é formada por uma cadeia principal com cerca de 200 unidades de D-xilose ligadas por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4) e por ramificações de ácido 4-O-metilglucurónico. O ácido 4-O-metilglucurónico está presente numa razão de 1:10-20 unidades de xilose e encontra-se ligado à cadeia principal por ligações α -(1 \rightarrow 2), formando assim uma cadeia lateral. De salientar que alguns grupos hidroxilo (OH) dos carbonos C₂ e C₃ da cadeia principal são substituídos por grupos O-acetil, sendo que em cada dez unidades de xilose, quatro a sete possuem este grupo (Puls, 1997; Teleman *et al.*, 2001; Magaton *et al.*, 2008; Oliveira *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2011). O elevado grau de grupos O-acetil é a principal causa da elevada solubilidade das xilanas, pois não só provoca efeitos a nível da polaridade, mas também torna a cadeia da xilana mais amorfa (Laine *et al.*, 2013). Ainda é importante referir que existem diversos compostos residuais ao longo da cadeia, nomeadamente arabinose (\approx 1% mol), galactose (\approx 2% mol), glicose (\approx 1.5% mol) e manose (\approx 0.2% mol). A Figura 3 representa a estrutura simplificada da O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana proveniente da madeira de folhosas.

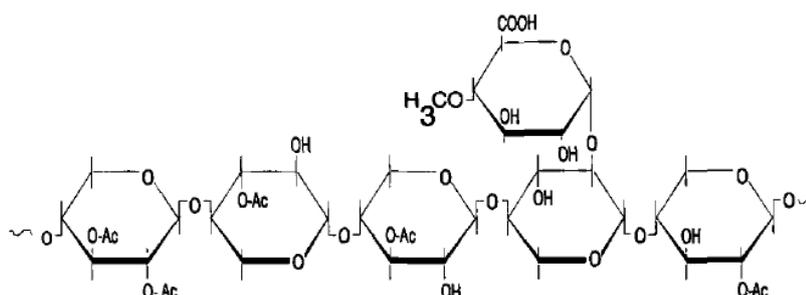


Figura 3 - Estrutura simplificada da O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana proveniente da madeira de folhosa (adaptado de Puls, 1997).

Na madeira resinosa, a xilana predominante é denominada por arabino-4-O-metilglucuronoxilana (Tabela 1). Esta, em comparação com a O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana, diferencia-se por não ser acetilada e por, para além de possuir ramificações de ácido 4-O-metilglucurónico, ter também ramificações α -L-arabinofuranose ligadas à cadeia principal por ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 3). Em madeiras resinosas, as ramificações de ácido 4-O-metilglucurónico encontram-se numa razão de 1:5-6 unidades de xilose; por outro lado, os grupos de α -L-arabinofuranose estão presentes numa razão de 1:5-12 unidades de xilose. A Figura 4 representa a estrutura simplificada da arabino-4-O-metilglucuronoxilana proveniente da madeira de resinosa (Puls, 1997; Li *et al.*, 2011)

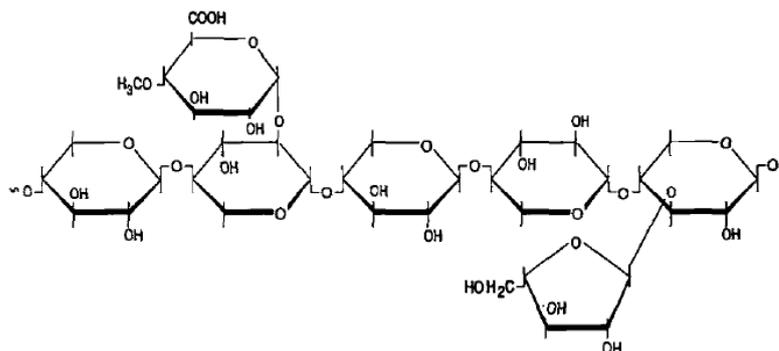


Figura 4 - Estrutura simplificada da arabino-4-O-metilglucuronoxilana proveniente da madeira de resinosas (adaptado de Puls, 1997).

2.4. Potencialidade das xilanas

Como foi referido anteriormente, as hemiceluloses são a segunda família de biopolímeros mais abundante no mundo, sendo maioritariamente utilizadas, desde 1950 na produção de papel. Contudo, devido à recente crise energética procedente da contínua diminuição das reservas de materiais naturais não renováveis, nomeadamente o petróleo e o gás natural, e da recente preocupação ambiental que tem emergido, gerou-se a necessidade de procurar substitutos alternativos de todos os materiais com base petroquímica (Deutschmann e Dekker, 2012). Neste contexto, durante as últimas décadas, as xilanas têm vindo a ser alvo de diversas linhas de investigação, de tal modo que alguns produtos derivados da mesma, já possuem diversas aplicações comerciais, nomeadamente o etanol, o xilitol e os xiloligossacarídeos. Além disso, existem diversos outros produtos derivados das xilanas que num futuro próximo podem fazer parte de uma ampla variedade de indústrias e mercados (Deutschmann e Dekker, 2012).

Através da Figura 5 é possível distinguir as diversas vias de produção de materiais baseados em xilanas.

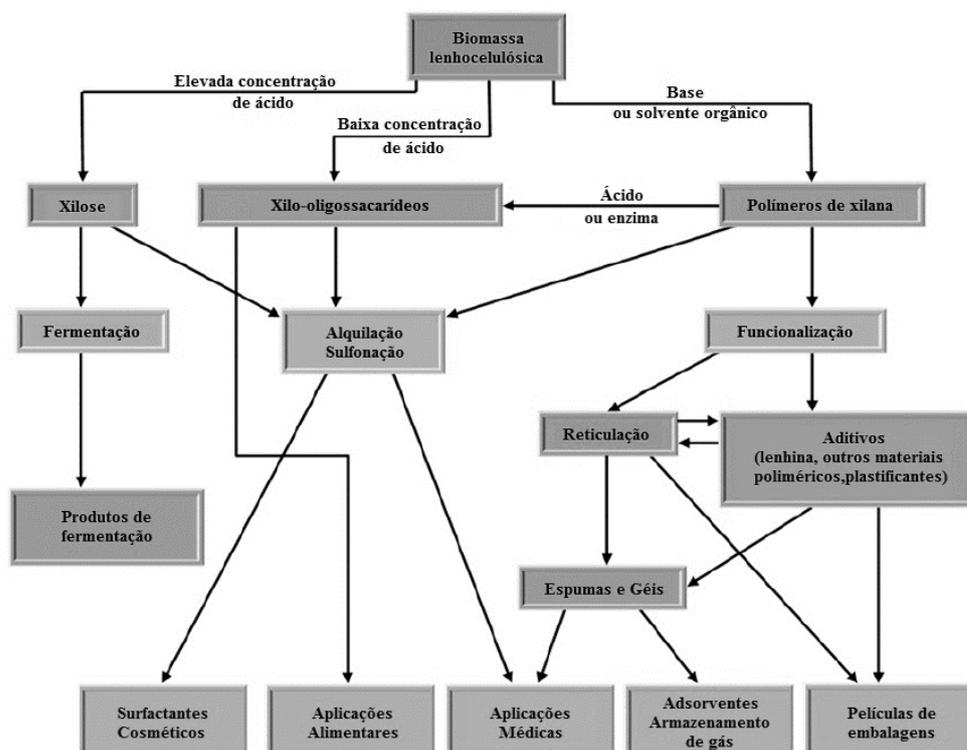


Figura 5 - Esquema representativo das vias de produção de materiais com base em xilanas obtidos através de biomassa lenhocelulósica (adaptado de Deutschmann e Dekker, 2012).

Relativamente aos produtos de fermentação derivados do processo de hidrólise com ácido forte, destacam-se o xilitol e o bioetanol, sendo que ambos provêm de processos fermentativos da xilose. O xilitol é um dos produtos mencionados anteriormente que possui um mercado bastante bem estabelecido, uma vez que se trata de um adoçante com propriedades anticárie bastante popular em produtos como pastilhas elásticas, pastas de dentes e produtos especializados para diabéticos (Prakasham *et al.*, 2009; Deutschmann e Dekker, 2012). Em relação ao bioetanol, este caracteriza-se por ser de segunda geração, visto que a matéria-prima que o produz deriva de biomassa lenhocelulósica, nomeadamente celulose e hemiceluloses. Porém, como são utilizados diversos tipos de polissacarídeos, os processos de sacarificação e fermentação possuem diversas dificuldades técnicas inerentes, particularmente devido à estrutura complexa das hemiceluloses. (Nicola *et al.*, 2011; Deutschmann e Dekker, 2012).

Os produtos provenientes do processo de hidrólise com ácido fraco são denominados por xilo-oligosacarídeos. Estes podem ser aplicados como prebióticos, ingredientes nutricionais não digeríveis que promovem seletivamente o crescimento de bactérias benéficas ao colón, nomeadamente a bactéria *Bifidobacterium* e alguns tipos da bactéria *Lactobacillus* (Pan *et al.*, 2009; Deutschmann e Dekker, 2012). Estas bactérias possuem a capacidade de diminuir a formação de agentes patogénicos no cólon, através da produção de substâncias

inibidoras, nomeadamente ácidos gordos, da diminuição do pH e ainda da competição por substratos digestivos. Ou seja, os xilo-oligossacarídeos apresentam inúmeras vantagens para a saúde humana, particularmente em relação a doenças relacionadas com a atividade gastrointestinal, como por exemplo o cancro do cólon. Estes possuem ainda a particularidade de reduzir complicações associadas com os diabetes. (Deutschmann e Dekker, 2012). É ainda importante salientar que, a degradação da xilana poderá ocorrer através da ação de enzimas hidrolíticas, como a xilanase e a β -xilosidase (Kulkarni *et al.*, 1999; Deutschmann e Dekker, 2012). Entre as diversas espécies bacterianas presentes no intestino, as *lactobacilli*, *bacteroides* e *clostridia* não patogénica, possuem a capacidade para degradar o polímero de xilana, tornando-o viável para ser utilizado em sistemas de *drug delivery* na zona gastrointestinal (Oliveira *et al.*, 2010; Deutschmann e Dekker, 2012; Petzold-Welcke *et al.*, 2012). Para além disso, os xilo-oligossacarídeos podem ser aplicados em outros tipos de áreas, nomeadamente na indústria alimentar e na indústria de cosmética, isto porque os polímeros naturais de xilana atuam como antioxidantes, reduzem o colesterol e estimulam o sistema imunitário (Pristov *et al.*, 2011). Os surfactantes obtidos através dos xilo-oligossacarídeos ocupam um lugar de destaque na investigação científica, uma vez que consistem em materiais naturais não-iónicos com excelentes capacidades de biodegradação, e ainda apresentam boas propriedades de superfície e de formação de espuma (Deutschmann e Dekker, 2012).

Relativamente à produção de películas de embalagens, observando novamente a Figura 5, conclui-se que é indispensável a funcionalização prévia do polímero de xilana, uma vez que é essencial que determinadas propriedades físicas sejam satisfeitas, nomeadamente baixa permeabilidade ao oxigénio e elevada resistência à água, à tração e ao rebentamento (Oliveira *et al.*, 2010; Tenhunen *et al.*, 2014).

Além disso, é possível formar estruturas tridimensionais, nomeadamente espumas e géis à base de polímeros de xilanas, através da sua reticulação, estabelecendo uma rede de ligações secundárias suficientemente fortes para suportar a estrutura do aerogel/espuma. Estes poderão ser utilizados em diversas aplicações médicas, nomeadamente em *drug delivery* ou ainda como absorventes de água ou sais. Claramente que a proporção dos diferentes polímeros utilizados, bem como o grau de reticulação, irá afetar as propriedades supramencionadas, sendo que por exemplo, quando se reticula um compósito formado por um polímero de xilana de bétula e quitosano com ácido cítrico, forma-se uma espuma elástica com propriedades bastante promissoras no que diz respeito à absorção de água e sais a partir de soluções aquosas (Salam *et al.*, 2011; Deutschmann e Dekker, 2012).

As xilanas quando submetidas a tratamentos alcalinos e ao processo de branqueamento perdem a capacidade de produzir filmes, isto porque devido à clivagem dos grupos polares, nomeadamente os grupos O-acetil, ácido 4-O-metilglucurónico e α -L-arabinofuranose, a xilana torna-se insolúvel em água. Contudo, através da formação de compósitos, por intermédio da conjugação com outros polímeros, tal como quitosano, celulose, nano-celulose, glucomanas ou poli (álcool vinílico), é possível não só produzir filmes, mas ainda melhorar algumas propriedades essenciais supramencionadas para a produção de películas de embalagens. (Deutschmann e Dekker, 2012; Tenhunen *et al.*, 2014). Outro fator necessário a ter em conta na capacidade de formação de filmes, deriva da cristalinidade do polímero e do grau de polimerização. Dando como exemplo a O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana, a suscetibilidade desta xilana para se solubilizar em água, devido ao seu grau de acetilação, simboliza o método natural da ocorrência do efeito plastificante, permitindo deste modo a formação de filme. Contudo, os filmes obtidos através destas xilanas naturais não satisfazem os requisitos necessários para a produção de películas de embalagens, todavia através da sua funcionalização é possível melhorar algumas das propriedades desejadas. Um exemplo é a funcionalização de uma arabinoxilana, em que através da remoção enzimática dos grupos residuais de arabinofuranose, foi possível obter valores de permeabilidade ao oxigénio adequados para a formação de películas (Hoeije *et al.*, 2008; Deutschmann e Dekker, 2012).

Face ao exposto, dependendo da espécie de xilana em estudo, do grau de polimerização, da cristalinidade e das propriedades inerentes do produto a alcançar, o grau de purificação e consequentemente o nível de cristalinidade ótimo da cadeia de xilose será distinto para cada caso. Desta forma, dependendo do objetivo a alcançar, poderá ser necessário através de processos de purificação obter previamente a estrutura central da xilana, ou seja uma cadeia linear formada por unidades de D-xilose composta por ligações glicosídicas β -(1→4), denominada por Poli(β -D-xilose[1→4]) (Rennie e Scheller, 2014). A Figura 6 representa a estrutura da mesma.

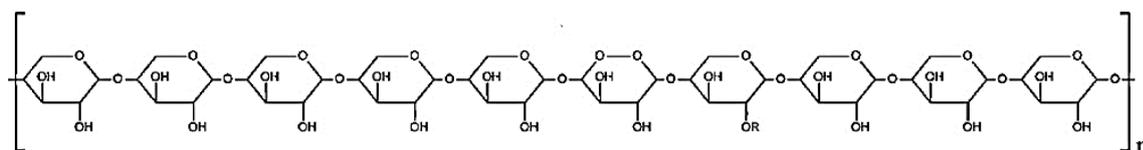


Figura 6 - Representação ilustrativa da estrutura polimérica da Poli(β -D-xilose[1→4]) (adaptado de Laine *et al.*, 2013).

Recentes estudos referentes à potencialidade do polímero de xilose estão direcionados para a sua modificação química através da adição de grupos funcionais, sendo que os biopolímeros obtidos podem revelar-se bastante promissores nos domínios de manipulação genética,

separação proteica e imobilização enzimática (Deutschmann e Dekker, 2012). São diversos os métodos de modificação química de hemiceluloses presentes na literatura, dos quais se destacam a esterificação, a eterificação (como por exemplo, alcoxilação, cationização ou carboximetilação) e ainda a metacrililação (Glasser *et al.*, 1995; Jain *et al.*, 2001; Volkert *et al.*, 2010). Recorrendo aos métodos supramencionados, através da adição de grupos funcionais à cadeia principal do polímero de xilose, é possível manipular diversas propriedades do biopolímero formado, nomeadamente o grau de hidrofobicidade/hidrofilicidade, solubilidade, termoplasticidade e capacidade de formação de filme (Laine *et al.*, 2013).

2.5. Fundamentos da cromatografia gasosa de fase inversa (IGC)

Como já referido, a presente dissertação de Mestrado visa a caracterização de superfície das xilanas, antes e após modificação química, através da técnica de cromatografia gasosa de fase inversa.

Esta técnica foi introduzida pela primeira vez nos anos 60 (Kiselev, 1967; Smidsrod e Guillet, 1969; Gamelas, 2013) e consiste na injeção de um conjunto de provas gasosas numa coluna preenchida com um determinado material sólido, tendo como finalidade o estudo das propriedades físico-químicas de superfície do mesmo (Figura 7). As interações destas provas com os pontos de maior energia da superfície do material são medidas, permitindo assim obter parâmetros tão relevantes como a componente dispersiva da energia de superfície do material, a componente específica do trabalho de adesão com as provas polares, propriedades ácido-base e ainda parâmetros de rugosidade ao nível molecular.

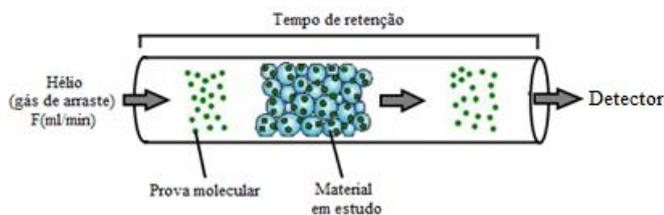


Figura 7 - Ilustração dos fenómenos ocorridos durante a técnica de IGC.

A técnica de IGC, para além de ser bastante versátil e precisa pode ser aplicada a diversos tipos de materiais, nomeadamente polímeros, fibras, enchimentos, pigmentos, catalisadores, materiais de construção e materiais microporosos (Santos e Guthrie, 2005; Gamelas, 2013). É importante salientar que os parâmetros supracitados poderiam ser em parte obtidos através da

técnica de ângulo de contacto, mas, a elevada porosidade e rugosidade de certos materiais, assim como a presença de gradientes de energia de superfície limitam esta última técnica para a obtenção de resultados consistentes da energia de superfície e das características ácido-base do material (Shen *et al.*, 1999; Walinder e Gardner, 2002; Gamelas, 2013). A Tabela 2 representa as propriedades das provas mais comuns, utilizadas na técnica de IGC, para o cálculo dos parâmetros supramencionados.

Tabela 2 - Propriedades das provas mais utilizadas na técnica de IGC (adaptada de Riddlee e Fowkes, 1990; Kamdem *et al.*, 1993; Santos e Guthrie, 2005; Gamelas, 2013).

Provas	Tipo	a (Å)	γ_l^d (mJ m⁻²)	DN (kJ mol⁻¹)	AN^* (kJ mol⁻¹)
<i>n</i> -Pentano	Apolar	46.1	16		
<i>n</i> -Hexano	Apolar	51.5	18.4		
<i>n</i> -Heptano	Apolar	57.0	20.3		
<i>n</i> -Octano	Apolar	63.0	21.3		
<i>n</i> -Nonano	Apolar	69.0	22.7		
<i>n</i> -Decano	Apolar	75.0	23.4		
Triclorometano	Ácido	44.0	25.0	0	22.7
Diclorometano	Ácido	31.5	27.6	0	16.4
Tetrahidrofurano	Base	45.0	22.5	84.4	2.1
Acetato de Etilo	Anfotérico	48.0	19.6	71.8	6.3
Acetona	Anfotérico	42.5	16.5	71.4	10.5

Para uma melhor compreensão da técnica de IGC, é fundamental perceber os fundamentos físicos, químicos e matemáticos que a constituem. Face ao exposto, através da quantificação dos tempos de retenção de cada prova que atravessa a coluna, é possível determinar os respetivos volumes de retenção, V_n . É importante salientar que os tempos de retenção devem ser calculados através da leitura do pico do cromatograma, de tal modo que, caso o cromatograma possua uma forma assimétrica, os tempos de retenção necessitam de ser corrigidos através do método de Conder e Young (Kamdern e Riedl, 1992; Gamelas, 2013). Os volumes de retenção são específicos para cada interação entre prova/material e representam o volume de gás inerte necessário para forçar a prova, a atravessar a coluna preenchida com o material em estudo, sendo calculados através das equações (1) e (2).

$$V_n = (t_r - t_0) \cdot F \cdot J \quad (1)$$

$$J = \frac{3}{2} \frac{[1 - (P_1/P_a)^2]}{[1 - (P_1/P_a)^3]} \quad (2)$$

Onde t_r representa o tempo de retenção da prova injetada através da coluna, t_0 o tempo de retenção da prova inerte (metano), F o caudal de gás inerte de transporte (hélio), J o fator de correção de compressão de James-Martin e P_1 é igual a P_a (pressão atmosférica) mais a queda de pressão dentro da coluna.

Por outro lado, a constante de equilíbrio de adsorção K_s , relaciona-se diretamente com V_n , devido à separação da prova entre a fase móvel gasosa e a fase estacionária, como é possível observar pela equação (3).

$$V_n = A \cdot K_s = A \cdot \left(\frac{d\Gamma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (3)$$

Onde A é a área total de superfície do adsorvente, Γ a concentração da prova na superfície do material e c a concentração da prova na fase gasosa (Dorris e Gray, 1980; Gurnagul e Gray, 1987; Mukhopadhyay e Schreiber, 1995; Gamelas, 2013). Admitindo que as provas se encontram em condições de diluição infinita, ou seja que as interações entre as moléculas da prova são desprezadas, a Lei de Henry é aplicável. Logo:

$$K_s = \left(\frac{d\Gamma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{\Gamma}{c} \quad (4)$$

Admitindo ainda que, as provas apresentam um comportamento de gás ideal, é possível aplicar a equação (5), onde P representa a pressão parcial da prova, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta a que a coluna se encontra. Sendo assim:

$$c = \frac{P}{R \cdot T} \quad (5)$$

Logo, através da equação (4) obtém-se:

$$K_s = \Gamma \frac{R \cdot T}{P} \quad (6)$$

Através da equação de Gibbs, equação (7), Γ está relacionada com a pressão de superfície, π .

$$\Gamma = \frac{1}{R.T} p \left(\frac{d\pi}{dp} \right) \quad (7)$$

Admitindo condições de diluição infinita:

$$\Gamma = \frac{1}{R.T} p \left(\frac{\pi}{p} \right) = \frac{\pi}{R.T} \quad (8)$$

Face ao exposto, combinando a equação (6) e a equação (8) obtém-se a equação (9).

$$K_s = \Gamma \frac{R.T}{P} = \frac{\pi}{R.T} \cdot \frac{R.T}{P} = \frac{\pi}{P} \quad (9)$$

A energia livre de adsorção padrão da prova na fase estacionária, ΔG_a^0 , é definida através da equação (10), onde P representa a pressão parcial de equilíbrio e P_g^s a pressão de vapor da prova na fase gasosa de referência.

$$\Delta G_a^0 = R.T. \ln \left(\frac{P}{P_g^s} \right) \quad (10)$$

Dado o exposto, combinando as equações (3), (9), (10), obtém-se a seguinte equação:

$$\Delta G_a^0 = -R.T. \ln \left(\frac{V_n \cdot P_g^s}{\pi \cdot A} \right) \quad (11)$$

Desta forma, assumindo que as provas se encontram em condições de diluição infinita, através do volume de retenção V_n , é possível calcular a energia livre de adsorção da prova, na superfície da fase estacionária, através da equação (12). É importante salientar que, a constante K é dependente do estado de referência escolhido (Dorris e Gray, 1980; Mukhopadhyay e Schreiber, 1995; Gamelas, 2013).

$$\Delta G_a = -R.T. \ln(V_n) + K \quad (12)$$

Salienta-se ainda que a energia livre de adsorção, ΔG_a , encontra-se relacionada, como é possível observar pela equação (13), com o trabalho de adesão, W_a . N representa o número de avogadro e a a área da superfície molecular de cada prova (Mukhopadhyay e Schreiber 1995).

$$-\Delta G_a = N \cdot a \cdot W_a \quad (13)$$

No caso de provas apolares o trabalho de adesão, W_a , pode ser descrito pela equação (14), onde γ_s^d e γ_l^d representam as componentes dispersivas da energia livre de superfície da fase sólida e da prova, respetivamente.

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad (14)$$

Por fim, combinando as equações (12), (13) e (14), o volume de retenção V_n , pode ser relacionado com as componentes dispersivas supramencionadas, através da equação (15).

$$R \cdot T \cdot \ln(V_n) = \sqrt{\gamma_s^d} 2N \cdot a \sqrt{\gamma_l^d} + K \quad (15)$$

Por intermédio da equação (15), utilizando a informação recolhida pela técnica de IGC para provas apolares, é possível calcular a componente dispersiva de energia livre de superfície através do declive dado pelo ajuste linear de $R \cdot T \cdot \ln(V_n)$ em função de $2N \cdot a \sqrt{\gamma_l^d}$, ou seja, calcular o potencial que um determinado material possui para se submeter a forças de dispersão de London (Schultz *et al.*, 1987; Schultz e Lavielle, 1989; Gamelas, 2013).

Existem diversos métodos para estimar a componente dispersiva da energia de superfície, porém, para materiais de base lenhocelulósica, o método supracitado de Schultz e Lavielle e o método de Dorris e Gray são geralmente os mais utilizados.

O método de Schultz e Lavielle apresenta algumas limitações matemáticas, derivadas da incerteza dos valores da área da superfície molecular das provas utilizadas, uma vez que este parâmetro para moléculas não esféricas, varia dependendo da orientação das mesmas na superfície do material em estudo, e ainda devido ao facto de não se considerar o efeito da temperatura. Face ao exposto, foram apresentadas diversas correções aos valores das áreas moleculares, com o intuito de diminuir potenciais erros no que respeita à estimativa da

componente dispersiva de energia de superfície. (Mukhopadhyay and Schreiber, 1995; Santos e Guthrie, 2005; Gamelas, 2013).

Relativamente ao método de aproximação de Dorris e Gray, este pode ser descrito pela equação (16), em que o numerador corresponde à diferença na energia livre de adsorção, decorrente da introdução de um grupo adicional de CH₂ na cadeia de carbonos de uma prova apolar, (a_{CH_2}) corresponde à área molecular do grupo adicional CH₂, que em geral tem um valor de 0.06nm² e γ_{CH_2} corresponde à energia de superfície de um sólido composto totalmente por grupos CH₂, com um valor de 35.6 mJ m⁻² a 20°C (Dorris e Gray, 1980; Mukhopadhyay e Schreiber, 1995; Gamelas, 2013).

$$\gamma_s^d = \frac{\left[R.T. \ln \frac{V_n^{(C_{n+1}H_{2n+4})}}{V_n^{C_nH_{2n+2}}} \right]^2}{4N^2(a_{CH_2})^2\gamma_{CH_2}} \quad (16)$$

Para calcular os parâmetros específicos relacionados com as propriedades ácido-base, nomeadamente as interações ácido-base de Lewis, utilizam-se provas polares. Estas, em adição à componente dispersiva, possuem uma contribuição específica, ΔG_a^s , para a energia livre de adsorção, ΔG (Mukhopadhyay e Schreiber, 1995; Gamelas, 2013). Assim, lembrando a equação (12), é possível estimar a partir de um método gráfico, cada contribuição específica através da diferença entre os valores de $R.T. \ln(V_n)$ obtidos para as provas polares e provas apolares (Figura 8).

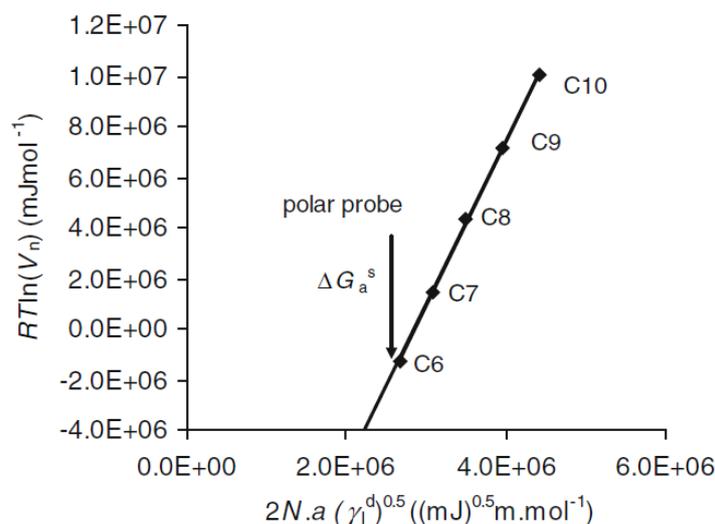


Figura 8 - Representação gráfica do cálculo da contribuição específica para a energia livre de adsorção de uma prova polar (adaptado de Gamelas 2013).

Caso as medições sejam realizadas a diferentes temperaturas, ainda é possível estimar outros parâmetros relacionados com as propriedades ácido-base, nomeadamente a componente específica da entalpia de adsorção, ΔH_a^S , a componente específica de entropia de adsorção, ΔS_a^S , a constante de acidez, Ka e a constante de basicidade, Kb . As componentes específicas de entalpia e entropia de adsorção, como é possível observar pela equação (17), podem ser estimadas traçando o gráfico de $\Delta G_a^S/T$ em função de $1/T$.

$$\frac{\Delta G_a^S}{T} = \frac{\Delta H_a^S}{T} - \Delta S_a^S \quad (17)$$

Além disso, como mostra a equação (18), com base na componente específica de entalpia de adsorção é possível estimar os valores das constantes de acidez e basicidade (Ka e Kb), onde, DN representa o parâmetro doador de eletrões de cada prova, definido como o valor negativo de entalpia para a reação da prova com o aceitador de referência $SbCl_5$ e AN representa o parâmetro aceitador de eletrões de cada prova, definido em termos do desvio químico de RMN de ^{31}P de Et_3PO , quando esta última substância doadora de eletrões é dissolvida na prova. Posteriormente, AN sofre uma correção da contribuição das forças de dispersão de London para o desvio químico, com o objetivo de obter a contribuição ácido-base real. Este parâmetro corrigido é representado por AN^* (Riddle and Fowkes, 1990). Sendo assim, através da equação (18) é possível estimar os valores de Ka e Kb , traçando o gráfico $-\Delta H_a^S/AN^*$ em função de DN/AN^* , onde Ka é obtido através do cálculo do declive da reta e Kb pelo cálculo da ordenada na origem.

$$-\Delta H_a^S = Ka \cdot DN + Kb \cdot AN^* \quad (18)$$

É ainda importante salientar que o valor de ΔH_a^S , presente na equação (18), obtido através do estudo a várias temperaturas, pode ser substituído, para efeitos de simplificação, pelo parâmetro ΔG_a^S , obtido apenas para uma temperatura, possibilitando estimar as constantes de acidez e basicidade, Ka e Kb , respetivamente a essa temperatura. De notar que os valores obtidos através dos dois métodos poderão ser consideravelmente diferentes, e ainda que a comparação direta entre Ka e Kb deve ser realizada com extrema atenção, pois caso exista uma prevalência das propriedades ácidas ou básicas, poderá não ser possível comparar as escalas de acidez e basicidade (Chehimi *et al.*, 1999; Walinder e Gardner, 2002; Gamelas, 2013).

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo consta toda a informação referente ao desenvolvimento da atividade experimental, sobretudo a caracterização dos materiais e procedimentos experimentais necessários para a análise de superfície das xilanas em estudo.

É importante salientar que a funcionalização e caracterização das xilanas foi realizada pelo Grupo de Investigação da Universidade da Beira Interior (UBI), sendo que para a contextualização da presente Dissertação de Mestrado, particularmente no que diz respeito à posterior análise dos resultados dos parâmetros de superfície, é imprescindível abordar diversos pontos referentes a esta primeira etapa de trabalho.

Já no âmbito do trabalho desenvolvido, é dado especial ênfase às diversas etapas da técnica de cromatografia gasosa de fase inversa, utilizada para a caracterização de superfície das xilanas, antes e após modificação química. Além disso, para compilar as informações obtidas por IGC, é ainda referida a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).

3.1. Caracterização das Xilanas

Como referido anteriormente no capítulo 2.4. *Potencialidade das xilanas*, parâmetros como a espécie de xilana em estudo, a natureza dos grupos funcionais, o grau de polimerização e a cristalinidade do polímero de xilose, afetam as propriedades do biopolímero, nomeadamente o grau de hidrofobicidade/hidrofilicidade, solubilidade, termoplaticidade e capacidade de formação de filme (Laine *et al.*, 2013).

Face ao exposto, para avaliar rigorosamente o efeito da adição dos grupos funcionais nas propriedades intrínsecas do polímero de xilose, efetuaram-se análises antes e após modificação química. Desta forma, propôs-se a análise de seis xilanas diferentes, em que duas destas não sofreram qualquer modificação química e quatro passaram por processos distintos de adição de grupos funcionais.

Para definir as xilanas relativamente à sua composição, estrutura química, massa molecular, propriedades térmicas e cor, o grupo de investigação da UBI e do RAIZ puseram em prática diversas técnicas de caracterização, nomeadamente a cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama (GC/FID), espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), calorimetria

diferencial de varrimento (DSC) e a cromatografia de permeação em gel (GPC). Os resultados obtidos relativamente às propriedades supramencionadas serão de seguida apresentados resumidamente para cada xilana em estudo.

3.1.1. Xilanas de referência

Como referido anteriormente, a análise das xilanas de referência tem como finalidade a posterior comparação dos parâmetros de superfície obtidos através da técnica de IGC. Assim, propôs-se a análise de duas xilanas de eucalipto proveniente do RAIZ-Instituto de Investigação da Floresta e Papel e de uma xilana de bétula adquirida comercialmente na *Sigma-Aldrich*, denominada X-4252. Recorrendo às diversas técnicas de caracterização previamente mencionadas, foi possível obter o seguinte conjunto de dados, apresentados nas Tabelas e nas Figuras seguintes. A Tabela 3 representa algumas propriedades da amostra comercial X-4252 obtidas através da técnica de GC/FID.

Tabela 3 - Propriedades estruturais da xilana comercial X-4252.

Amostra	Pureza (%)	Composição em Açúcares (%mol)					Mw (kDa)
		Xyl	Ara	Gal	Glc	Ac Ur	
X-4252	93	90	1	2	2	4	9.5

Como é possível observar pela Tabela 3, a xilana comercial X-4252 apresenta uma elevada pureza, sendo maioritariamente constituída por monómeros de xilose (90%).

Recorrendo à técnica de espectroscopia de RMN, quantificou-se a quantidade de grupos ácido 4-O-metilglucurónico presentes no polímero de xilose. Esta quantificação é obtida através da razão entre o valor integrado do sinal relativo aos protões característicos das unidades de xilose (4.5 ppm) e das unidades de ácido 4-O-metilglucurónico (5.3 ppm), tendo-se obtido uma razão MeGlcA:Xilose de 1:10.

Outro parâmetro com extrema relevância para a caracterização das xilanas e posterior análise de superfície, é a estabilidade térmica inerente ao polímero de xilose, importante para a escolha da temperatura de condicionamento (TC) e de análise relativas à técnica de IGC. Sendo assim, a análise térmica das xilanas foi realizada através da técnica de DSC, entre 25°C e 300°C, com um aumento de temperatura de 5°C/min. A Figura 9 representa o DSC obtido para a amostra de xilana X-4252.

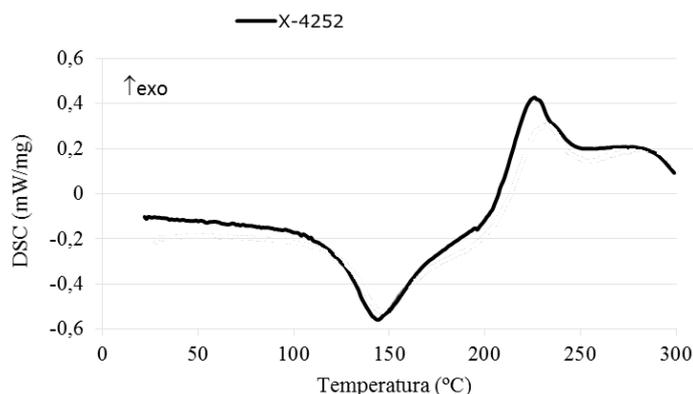


Figura 9 - DSC característico da xilana comercial X-4252.

Através da Figura 9 é possível concluir que a curva de DSC apresenta dois estados de transição, em que um deles é referente a um pico endotérmico e outro a um pico exotérmico. O primeiro estado de transição (pico endotérmico) localiza-se entre os 122-170°C e advém da perda de água, da volatilização de compostos orgânicos de baixo peso molecular e ainda do começo da degradação das xilanas, devido à remoção dos grupos carboxílicos. O segundo estado de transição (pico exotérmico) localiza-se entre os 200-232°C e provém da degradação total da xilana (Cheng *et al.*, 2012). Verificou-se ainda que para a xilana X-4252, o teor de cinzas foi de 6.7%.

É importante salientar que foram enviadas pelo RAIZ duas xilanas de eucalipto com teores de cinza bastante distintos, uma com o valor de cerca de 90% e outra com 3.8%. Este facto leva a que seja possível estudar a influência de compostos inorgânicos durante a análise de IGC. Porém, a caracterização relativa à xilana X-RAIZ não foi efetuada com o mesmo nível de detalhe da X-4252. Contudo, através da técnica de FT-IR (Figura 10) foi possível concluir que relativamente à estrutura química da mesma, esta xilana é bastante semelhante à xilana X-4252.

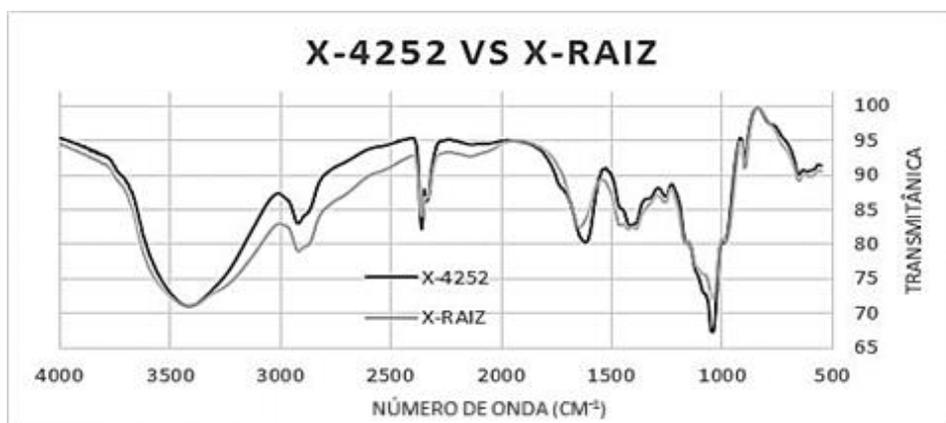


Figura 10 - Espectros de FT-IR relativos a ambas as xilanas de referência.

Comparando os espectros de FT-IR concluiu-se que as xilanas de referência apresentam bandas de absorção semelhantes, sendo que associado a cada uma estão frequências de vibração específicas para cada ligação química. Desta forma, é possível identificar quais os compostos que compõem a amostra do polímero de xilana. As bandas alargadas a 3405 cm^{-1} e a 2920 cm^{-1} estão relacionadas com a deformação axial das ligações O-H e C-H dos carbonos C_2 e C_3 , respetivamente. Relativamente à banda de absorção referente à zona de 2350 cm^{-1} , esta está associada ao CO_2 presente no ar durante a análise de FT-IR. A banda (ombro) em 1738 cm^{-1} na xilana X-4252 assinala a presença de grupos O-acetil na cadeia de xilose, por outro lado, a banda relativa ao valor de 1645 cm^{-1} na xilana X-RAIZ assinala a presença de água devido à deformação angular das ligações H-O-H, e ainda, a banda referente a 1415 cm^{-1} representa a deformação angular de CH_2 . Relativamente à zona entre 1370 e 980 cm^{-1} observa-se diversas bandas relativas às vibrações do anel glicosídico da deformação angular C-O-H e da deformação axial C-O e C-O-C. Para finalizar, as bandas de absorção observadas a 890 e a 652 cm^{-1} derivam da deformação angular da ligação C-H do carbono anomérico β e da deformação angular da ligação O-H, respetivamente (Magaton *et al.*, 2008; Ruiz *et al.*, 2013)

3.1.2. Xilanas quimicamente modificadas

As xilanas quimicamente modificadas foram obtidas por intermédio da funcionalização da xilana comercial X-4252, através de diferentes procedimentos reacionais documentados na literatura. Obtiveram-se quatro xilanas quimicamente modificadas, nomeadamente uma xilana carboximetilada (X-CM), uma xilana esterificada com anidrido maleico (X-EAM), uma xilana modificada com grupos diamina (X-AMI) e uma xilana esterificada com anidrido 2-dodecenil sucínico (X-2-DSA).

Embora sejam utilizados processos de modificação distintos, o objetivo dos mesmos é idêntico, nomeadamente a otimização da capacidade de formação de filme do polímero de xilose. Isto porque, em todos os processos de modificação química são adicionados grupos funcionais que têm como objetivo o aumento da solubilidade da xilana, isto é, visam aumentar a quantidade de cadeias poliméricas presentes no solvente. No caso do processo de aminação redutora, são adicionados extensores de cadeia que têm como finalidade aumentar a massa molecular do polímero de xilose, ou seja, durante a formação de filme, devido à presença de cadeias poliméricas de maior dimensão, ocorrerá uma maior interação entre estas, permitindo deste modo a sua produção.

Como referido anteriormente, o polímero de xilana quando submetido a condições de extração intensas por processos alcalinos, não possui a capacidade de formação de filme, uma vez que ocorre a clivagem dos grupos polares responsáveis por este fenómeno. Deste modo torna-se necessário a funcionalização da xilana de forma a manipular não só o grau de hidrofilicidade/hidrofobicidade, mas também a permeação ao oxigénio e as propriedades mecânicas do filme. (Oliveira *et al.*, 2010; Tenhunen *et al.*, 2014; Yaich *et al.*, 2015).

Os procedimentos de funcionalização, estruturas e propriedades básicas das quatro xilanas quimicamente modificadas serão de seguida sucintamente descritas. É importante salientar que os três processos reacionais de adição de grupos funcionais serão introduzidos nos carbonos C₂ e C₃ do monómero de xilose, sendo que a adição dos mesmos depende do grau de substituição (GS) referente a cada reação.

1. Processo de eterificação (Carboximetilação)

O processo de carboximetilação inicia-se com a dissolução das xilanas em solução aquosa de NaOH a 25%. De seguida, adiciona-se o meio de suspensão composto por 2-propanol e dá-se início à reação com o monocloroacetato de sódio (SMCA), sendo que após 70 min de reação a 65°C, a mistura reacional é neutralizada com ácido acético diluído e o polímero é precipitado com etanol. O precipitado é então recuperado por filtração e lavado com uma solução aquosa de etanol. Por fim, após secagem à temperatura ambiente, resulta uma xilana carboximetilada (X-CM) (Petzold-Welcke *et al.*, 2012). A reação e estrutura do produto final estão ilustrados na Figura 11.

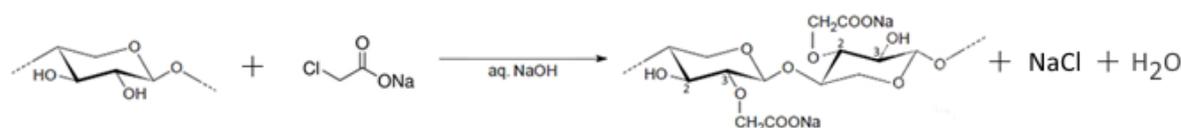


Figura 11 - Representação ilustrativa da reação de carboximetilação do monómero de xilose (adaptada de Petzold *et al.*, 2006).

Através do processo de carboximetilação é possível manipular a solubilidade da xilana em água através da introdução de grupos polares, nomeadamente do grupo carboximetil (CH₂COO⁻) e conseqüentemente a capacidade de formação de filme. Alguns estudos relativos ao processo de carboximetilação de xilanas indicam que, para valores de grau de substituição (GS) na ordem dos 0.3-0.6, os filmes produzidos apresentam valores adequados de resistência

à tração e módulo de elasticidade. Além disso, estes filmes exibem diversas outras propriedades que os tornam adequados para a formação de películas de embalagens, nomeadamente, elevada flexibilidade, transparência, biodegradabilidade e impermeabilidade ao oxigénio (Petzold *et al.*, 2006; Alekhina *et al.*, 2014).

Analogamente ao verificado com a xilana de referência X-4252, através da técnica de RMN, observou-se o aparecimento de dois novos sinais atribuídos ao próton anomérico da D-xilose, após a inclusão do grupo carboximetil na posição C₂ e C₃ do monómero de xilose. Integrando os dois novos sinais face à integração dos sinais referentes ao MeGlcA e à D-xilose é possível calcular o grau de substituição em cada uma das posições (2 e 3), tendo-se obtido um valor de 0.28.

Para identificar os grupos carboximetil introduzidos na cadeia de xilose, recorreu-se uma vez mais à técnica de FT-IR (Figura 12). Analisando a Figura 12, especialmente as bandas com número de onda de 1607, 1419 e 1326 cm⁻¹ referentes aos grupos COO⁻ e à deformação angular dos grupos CH₂ e OH respetivamente, é possível confirmar a carboximetilação da xilana.

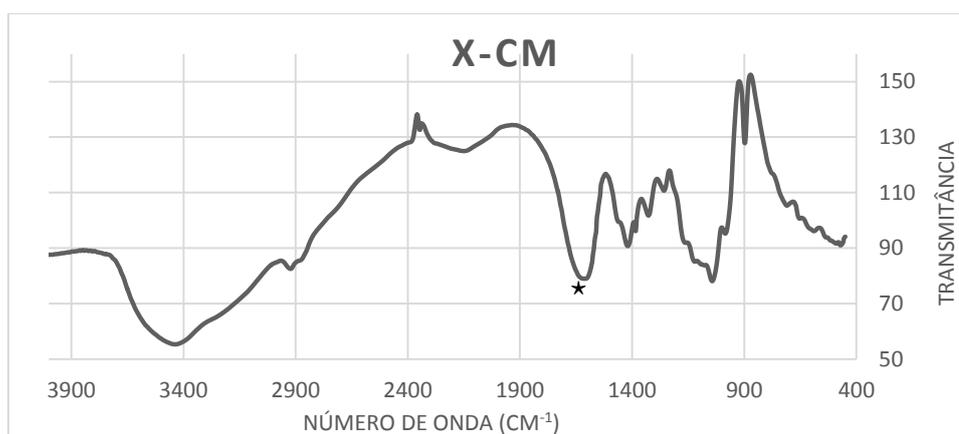


Figura 12 - Espectro FT-IR da xilana carboximetilada (X-CM).

2. Processo de Esterificação com anidrido maleico

No processo de esterificação, formam-se ligações éster através da reação do grupo hidroxilo presente na xilana com os ácidos carboxílicos do anidrido maleico. Esta reação necessita da presença de um solvente (dimetilsulfóxido) e de uma razão mássica xilana:anidrido maleico de 1:1. A reação de esterificação decorreu durante 2 horas, à temperatura de 50°C e em meio ácido. Por fim, o produto é precipitado com isopropanol, filtrado, lavado e posteriormente seco à temperatura ambiente. A reação de esterificação e a estrutura da xilana esterificada com anidrido maleico (X-EAM) são representadas na Figura 13.

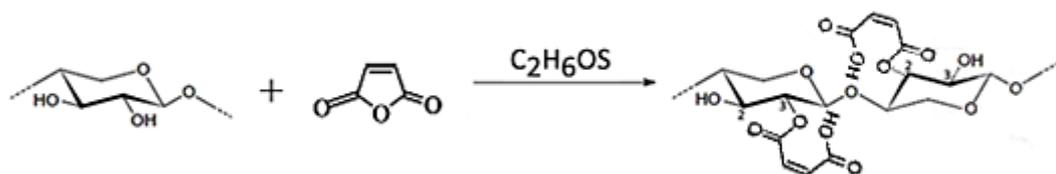


Figura 13 - Representação ilustrativa da reação de esterificação com anidrido maleico do monômero de xilose (X-EAM) (adaptado de Melo *et al.*, 2009).

A modificação química de polímeros com anidrido maleico forma biomateriais com bastantes potencialidades, uma vez que os grupos carboxílicos possuem a capacidade de atuar como superabsorventes, captadores de metais pesados e agentes de imobilização para *drug delivery*. Para além disso, estes grupos possuem uma permeabilidade seletiva para com a água, o que pressupõe que a introdução de grupos anidrido maleico na cadeia linear de xilose poderá conduzir a um aumento do grau de hidrofiliicidade da superfície do polímero. Relativamente às ligações duplas insaturadas, estas atuam como locais ativos para posterior copolimerização através de processos de *cross-linking* (Peng *et al.*, 2010). Dado o exposto, a esterificação com anidrido maleico para além de beneficiar a formação de filme, poderá ainda potenciar a aplicações em processos de impressão, revestimento e de formação de compósitos com polímeros polares, metais e fibras de vidro. É ainda importante salientar que a adição de grupos anidrido maleico à cadeia polimérica terá repercussões a nível do teor de acidez do polímero, sendo que este parâmetro pode ser considerado um método de confirmação da adição destes grupos funcionais (Rzayev, 2011). Outro método de confirmação da adição dos grupos de anidrido maleico provém da técnica de FT-IR. De facto, observando o espectro obtido para a xilana X-EAM, representado na Figura 14, verifica-se o aparecimento de uma nova banda a 1729 cm^{-1} atribuída a ligações C-O dos grupos anidrido (Melo *et al.*, 2009; Peng *et al.*, 2010).

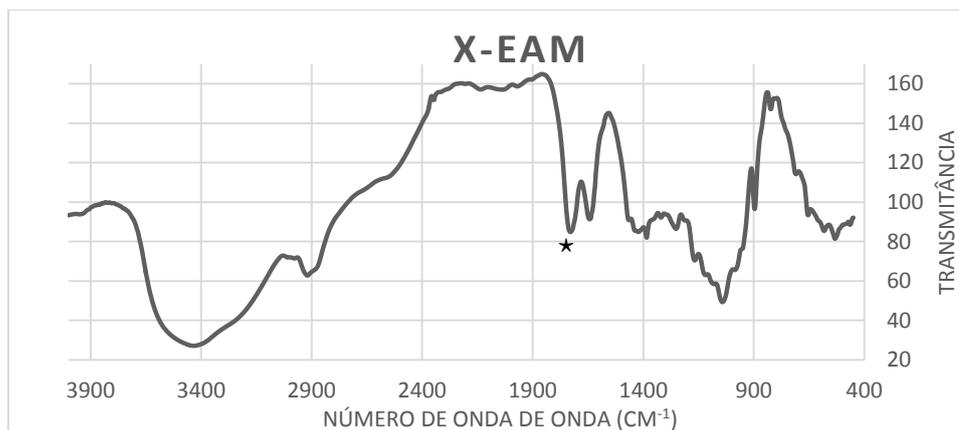


Figura 14 - Espectro FT-IR da xilana esterificada com anidrido maleico (X-EAM).

3. Processo de aminação redutora

O processo de aminação redutora consiste na modificação da extremidade redutora da cadeia da xilana, através de uma amina bifuncional (etilenodiamina) e de cianoborohidreto de sódio. À xilana previamente dissolvida em água destilada é adicionado etilenodiamina e cianoborohidreto e após 24 horas de agitação, o polímero é precipitado com etanol, filtrado, lavado e seco à temperatura ambiente. De seguida, a xilana modificada com etilenodiamina reage na presença de cianoborohidreto de sódio, com a xilana não modificada, ocorrendo o acoplamento químico das xilanas através de grupos redutores terminais. Para isso, dissolveu-se em água destilada quantidades iguais de xilana funcionalizada com o grupo amina e de xilana não modificada. A reação decorreu sob agitação durante 24 horas, sendo que no final o produto foi precipitado, filtrado, lavado e seco à temperatura ambiente. A Figura 15 representa os processos reacionais acima descritos.

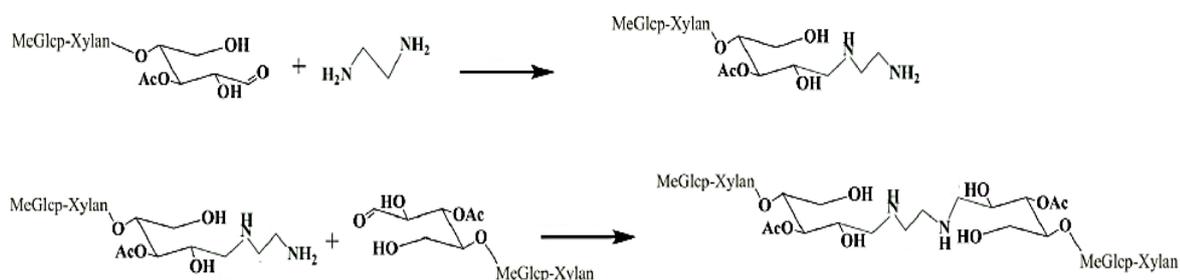


Figura 15 - Representação ilustrativa de ambas as reações do processo de aminação redutora do monómero de xilose (X-AMI) (Adaptada de Yaich *et al.*, 2015).

O processo de aminação redutora, como referido anteriormente, consiste na utilização de diaminas como agentes de acoplamento entre monómeros de xilose, de forma a aumentar a

massa molecular do polímero. Contudo, devido a este aumento, a solubilidade do polímero em água será menor, uma vez que a capacidade de solvatação diminui, devido à necessidade de mais interações entre o solvente e o soluto. Desta forma para ocorrer a formação de filme, é imperativo que a xilana não modificada, utilizada durante o processo de aminação redutora, possua os grupos polares naturais inerentes à sua estrutura, ou seja, é necessário a presença dos grupos hidroxilo, O-acetilo, ácido 4-O-metilglucurónico e no caso de madeiras resinosas, dos grupos arabinofuranose. Alguns estudos indicam que através do aumento da massa molecular do polímero de xilose, por intermédio de um processo de aminação redutora, foi possível melhorar propriedades relativas à formação de filme, nomeadamente a permeabilidade ao oxigénio e as propriedades mecânicas do polímero (Yaich *et al.*, 2015). Isto é, uma vez que o filme obtido contém cadeias poliméricas de maior dimensão, durante a formação de filme haverá uma maior interação entre estas, resultando num aperfeiçoamento das propriedades mecânicas do mesmo e em maiores resistências à tração. Na Figura 16, que ilustra o espectro FT-IR da xilana X-AMI, observa-se o aparecimento de uma nova banda a 1322 cm^{-1} referente à deformação axial das ligações C-N, confirmando o acoplamento da diamina à xilana. De salientar que as bandas referentes a deformação axial e angular das ligações N-H estão sobrepostas com outras bandas, impossibilitando a sua observação no espectro FT-IR.

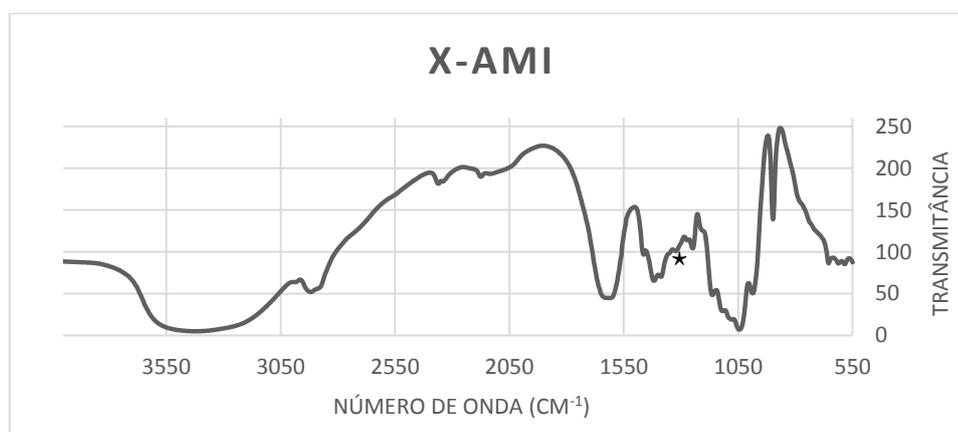


Figura 16 - Espectro FT-IR da xilana modificada com diamina (X-AMI).

4. Processo de esterificação com anidridos succínicos de cadeia longa

Neste processo de esterificação, os monómeros de xilose reagem com o anidrido 2-dodecenil succínico (2-DSA), formando ligações éster através da reação dos grupos hidroxilo da xilana com os grupos carboxílicos do anidrido succínico. Sendo assim, as xilanas foram inicialmente dissolvidas em dimetilsulfóxido ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) durante 60 min a $90\text{ }^\circ\text{C}$ e de seguida a

solução foi arrefecida até 25 °C. Após o ajuste do pH da solução para 8,5 adicionou-se o 2-DSA ao longo de 2 horas, tendo a reação prosseguido sem alteração do pH, até um total de 7 horas. Por fim a solução foi neutralizada e a xilana esterificada foi precipitada com etanol, filtrada, lavada e seca à temperatura ambiente. A reação de esterificação e a estrutura final da xilana esterificada com anidrido 2-dodecenil succínico está representada na Figura 17.

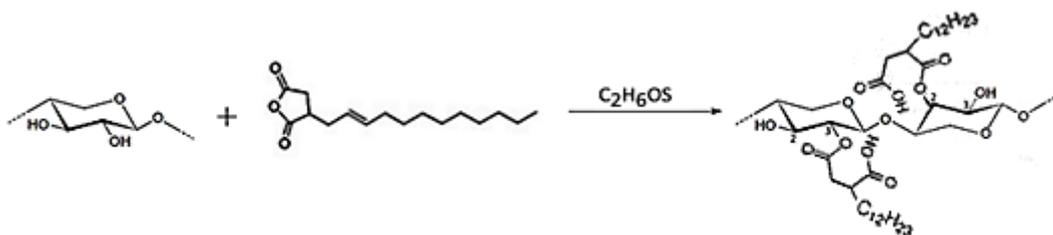


Figura 17 - Representação ilustrativa da reação de esterificação com anidrido 2-dodecenil succínico do monómero de xilose (X-2-DSA).

Alguns estudos, referentes à adição de grupos anidrido 2-dodecenil succínicos aos monómeros de xilose, indicam que os alcenos de cadeia longa pertencentes a estes grupos são os principais responsáveis pela alteração das propriedades da xilana, uma vez que a sua presença na cadeia de xilose irá permitir a formação de filme através do aumento da solubilidade do polímero para solventes apolares, resultando numa película com uma elevada força mecânica (mesmo para baixos valores de GS) e baixa sensibilidade à humidade, uma vez que estes grupos possuem um carácter hidrofóbico (Peng e She, 2014). Através da Figura 18, referente ao espectro FT-IR da xilana X-2-DAS, é possível concluir, analogamente à xilana X-EAM, que pelo aparecimento da banda relativa ao grupo carbonílico a 1735 cm^{-1} ocorreu a introdução dos grupos anidrido-2-dodecenil succínicos.

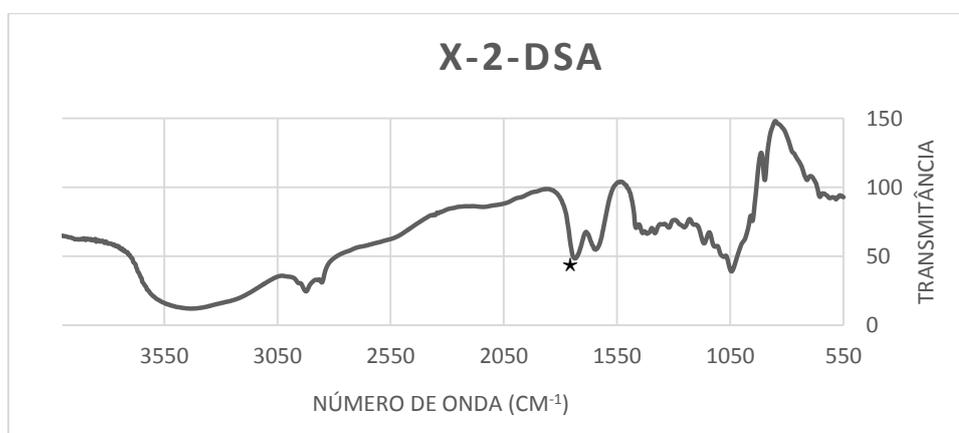


Figura 18 - Espectro FT-IR da xilana esterificada com anidrido 2-dodecenil succínico (X-2-DSA).

Calculou-se ainda, através da técnica de RMN, o grau de substituição dos grupos anídrido 2-dodecenil succínicos. Através da integração dos novos sinais, face à integração dos referentes ao MeGlcA e à D-xilose, foi possível calcular o grau de substituição dos carbonos C₂ e C₃, obtendo-se um valor de GS de 0.49.

Através da técnica de GPC, após dissolução das xilanas numa solução de cloreto de lítio em N,N-dimetilacetamina, foi possível obter os valores da massa molecular para as diferentes xilanas em estudo, como é possível observar pela Tabela 4.

Tabela 4 - Valores da massa molecular das diferentes xilanas em estudo.

Amostra	Mw (kDa)
X-4252	9.5
X-CM	-
X-EAM	7.4
X-AMI*	9.7
X-AMI	9.8
X-2-DSA	12.9

* Resultado da primeira reação de aminação redutora.

Da Tabela 4 é possível concluir, comparando a xilana de referência X-4252 e a xilana esterificada X-EAM, que durante o processo de esterificação ocorre uma acentuada diminuição da massa molecular, facto este que deriva da despolimerização das unidades de xilose durante a reação. Além disso, a xilana X-CM não foi analisada por esta técnica, uma vez que esta é insolúvel no solvente utilizado.

3.2.Procedimentos Experimentais

Neste subcapítulo, a descrição das técnicas aplicadas durante a atividade científica referente a análise de superfície das xilanas em estudo, serão abordadas sucintamente. Para efeitos de organização da Dissertação de Mestrado, esta descrição será generalizada para todas as xilanas em estudo, contudo, no capítulo 4. *Discussão de Resultados* serão abordados certos parâmetros cruciais, referentes às condições de operação, distintos para cada análise.

3.2.1. Cromatografia gasosa de fase inversa

A técnica de cromatografia gasosa de fase inversa, como referido anteriormente, consiste na injeção de um conjunto de provas gasosas, numa coluna preenchida com um determinado material sólido, tendo como finalidade o estudo das propriedades físico-químicas de superfície do mesmo. Existem diversos equipamentos no mercado capazes de aplicar a técnica de IGC, sendo que para a realização desta atividade científica utilizou-se o cromatógrafo de gás DANI (Milan, Italy) GC1000 equipado com controlo digital de pressão e detetor FID de H₂, como é possível observar pela Figura 19.



Figura 19 – Cromatógrafo de gás (DANI (Milan, Italy) GC1000) utilizado para a realização de análises de superfície de xilanas.

Esta técnica caracteriza-se pela sua considerável complexidade, uma vez que são necessárias diversas etapas preliminares à análise de superfície do composto, nomeadamente o empacotamento, condicionamento e arranque.

As quatro etapas referentes à técnica de cromatografia gasosa de fase inversa serão de seguida sucintamente descritas.

A primeira etapa consiste no empacotamento do material em estudo, através do auxílio de uma bomba de vácuo, numa coluna cilíndrica com 0.5 m de comprimento e 4 mm de diâmetro. O efeito de sucção provocado pela bomba de vácuo permite que o empacotamento da coluna seja o mais uniforme possível.

Através de uma simples balança de precisão facilmente se determina a massa da xilana presente na coluna. É importante salientar que, para o mesmo tipo de material em estudo, existem diversas variáveis que poderão alterar consideravelmente o valor deste parâmetro, nomeadamente a humidade, granulometria e a porosidade do material. Contudo, para a obtenção de dados fidedignos durante o processo de análise de superfície da xilana, é imperativo que esta etapa tenha ocorrido irrepreensivelmente.

Após a etapa de empacotamento, a coluna é dobrada e colocada sob condicionamento durante a noite. Este processo visa a remoção de água e compostos de baixo peso molecular

alheios à estrutura química da xilana. A etapa de condicionamento consiste na conjugação de três critérios, o tempo, a temperatura e o caudal de hélio. Geralmente, durante esta etapa, a pressão de hélio é colocada no valor mínimo, visto que durante a noite, a esta pressão, facilmente se remove todos os compostos inconvenientes à análise. Relativamente à temperatura de condicionamento é necessário alguma ponderação durante a sua escolha, uma vez que, como foi possível observar na curva de DSC da Figura 9, a temperatura de degradação da xilana é relativamente baixa.

Finalizada a etapa de condicionamento, diminui-se a temperatura do forno para o valor pretendido para análise e realiza-se um teste de contabilização de caudais de hélio (gás de arraste) para diferentes pressões aplicadas, tendo como ponto de partida a pressão mínima 0.05 bar. É importante salientar que, o grau de empacotamento irá ditar o valor máximo de pressão que o equipamento consegue sustentar. Contabilizados os caudais do gás de arraste, aciona-se os gases do detetor FID, nomeadamente ar a 1.05 bar e hidrogénio a 0.9 bar, à temperatura de 200°C. O detetor FID baseia-se na deteção de iões produzidos durante a combustão das moléculas de prova numa chama de hidrogénio, sendo que a geração destes iões é proporcional à concentração da prova no caudal de gás de arraste. De seguida, coloca-se a temperatura do injetor a 180°C, de modo a que todas as provas injetadas se mantenham indubitavelmente na fase gasosa. Face ao exposto, é possível passar à etapa de arranque. Esta consiste na realização de testes a diferentes pressões de gás de arraste (hélio), através da injeção de metano (prova inerte) e n-octano (C8), sendo que a escolha do valor de caudal do gás de arraste mais adequado para a realização da análise, deriva da variação de volume de retenção específico (V_g) com o caudal de hélio. Quando a variação é ínfima, estamos perante o valor de caudal mais apropriado à realização da análise. É importante salientar que, associado a esta variação, geralmente está a escolha de um tempo de retenção de C8 na coluna ideal compreendido entre 0.6 e 0.8 min.

Concluída esta etapa, estando definidos os valores da pressão e caudal de hélio a utilizar, cumprem-se todos os requisitos para se dar início à análise de superfície das xilanas. Desta forma, através da injeção de uma série de provas apolares (n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano e n-decano) e polares (triclorometano (TCM), diclorometano (DCM), acetona, tetrahidrofurano (THF) e acetato de etilo (ETA)), obtém-se os valores médios (três injeções por prova) dos tempos de retenção característicos de cada prova. Posteriormente, aplicando as equações mencionadas no capítulo 2.5. *Fundamentos da Cromatografia gasosa de fase inversa (IGC)* é possível determinar a componente dispersiva da energia de superfície, a componente específica do trabalho de adesão de cada prova polar e as propriedades ácido-base

para cada xilana em estudo. É importante salientar que, caso o cromatograma possua forma assimétrica, os tempos de retenção medidos no máximo do pico necessitam de ser corrigidos através do método de Conder e Young. Esta correção pode ser realizada com o auxílio do *software* Origin Pro 8.6, como mostra a Figura 20, traçando retas tangentes antes e após o pico do cromatograma. Através do cálculo dos pontos de intersecção das tangentes com a linha de base, obtém-se o tempo médio de retenção corrigido para uma determinada prova.

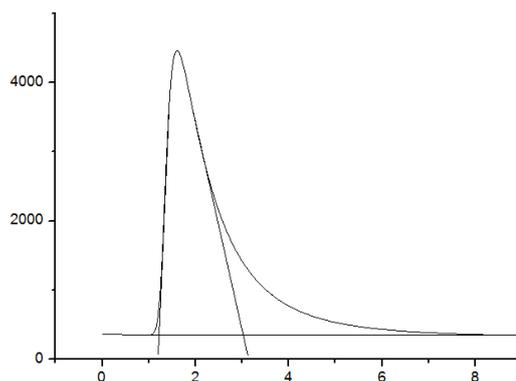


Figura 20 - Exemplicação da correção do cromatograma de uma prova polar através do *software* Origin Pro 8.6.

3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) é geralmente aplicada para recolher informação alusiva à estrutura do composto e, conseqüentemente, como ferramenta analítica de avaliação de pureza (Coates, 2000).

Este tipo de espectroscopia de absorção, como o próprio nome indica, utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético e baseia-se no facto de que as ligações químicas que compõem um determinado composto possuem frequências de vibração específicas. Desta forma, caso uma determinada ligação química receba radiação eletromagnética com a mesma energia de uma dessas vibrações, ocorrerá a absorção de radiação infravermelha. É ainda importante salientar que, como mostra a Figura 21, esta região pode ser dividida em três secções, sendo que inserido na secção central estão os números de onda ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) utilizados para a análise de compostos orgânicos (Coates, 2000).

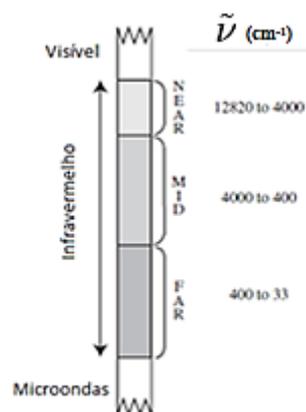


Figura 21 - Gama de números de onda característicos da técnica de FT-IR.

Durante a análise de uma determinada amostra em estudo, a radiação poderá ser absorvida pelo composto ou transmitida, dessa forma após um processo de análise matemática das frequências obtidas, como por exemplo recorrendo à transformada de Fourier, resulta um espectro único para cada composto.

É ainda importante salientar que existem diversos modos de aquisição do espectro dentro da espectroscopia de infravermelho, como por exemplo a espectroscopia de infravermelho por reflexão total atenuada (ATR) e por intermédio de medição em pastilhas de Brometo de Potássio (KBr). Ambos os modos podem ser aplicados no equipamento disponível para a atividade experimental (Jasco FT/IR-4200, Japan), contudo, derivado do facto dos espectros ATR apresentarem bastante ruído, optou-se pela utilização de pastilhas de KBr para a aquisição dos espectros.

Para colmatar as informações referentes à caracterização das xilanas e posteriormente relacioná-las com os parâmetros obtidos durante as análises de superfície das mesmas, realizou-se seis análises FT-IR relativas a cada xilana em estudo.

Os espectros obtidos serão posteriormente discutidos em detalhe no capítulo 4. *Discussão de Resultados*.

4. Discussão de Resultados

O presente capítulo está dividido em duas secções de acordo com a natureza das xilanas e consiste na discussão dos resultados obtidos ao longo da presente atividade experimental. Contudo, derivado da dimensão e complexidade dos dados recolhidos, foi imperativo aplicar um processo de seleção e condensação de informação.

Desta forma, para efeitos de contextualização e encadeamento de dados, cada subcapítulo será dividido da seguinte forma: Condições de operação, Resultados obtidos, Discussão e contextualização dos resultados.

Dado o exposto, numa primeira fase serão discutidos os resultados referentes às xilanas de referência e posteriormente, de forma análoga, os das xilanas quimicamente modificadas.

4.1 Xilanas de Referência

Como referido anteriormente as xilanas X-4252 e X-RAIZ estão inseridas na categoria das xilanas de referência, contudo, é importante salientar que estas provém de espécies de madeira distintas e foram obtidas através de processos de purificação diferentes.

Como foram enviadas duas amostras de X-RAIZ com diferentes teores de inorgânicos e derivado do facto das xilanas quimicamente modificadas serem produzidas através da xilana comercial, optou-se por realizar dois estudos complementares, nomeadamente considerando o efeito da temperatura de condicionamento e o efeito da quantidade de inorgânicos presentes na amostra.

- **Condições de operação**

A Tabela 5 representa os valores das condições de operação utilizadas para a análise por IGC das xilanas de referência.

Tabela 5 - Condições de operação referentes às análises de superfície das xilanas de referência.

	Xilanas			
	X-4252	X-4252	X-RAIZ (sais)	X-RAIZ (3,8%)
Temp. de Condicionamento (°C)	70	105	105	105
Temp. de Análise (°C)	40	40	60	40
Pressão (bar)	0,60	0,70	0,30	0,08
Caudal (ml/min)	27,3	29,2	37,5	15,1
Massa (g)	5,23	4,86	3,01	2,91

Observando a Tabela 5, facilmente se confirma que através do valor da massa de xilana na coluna, as amostras foram empacotadas adequadamente. Além disso, observando os valores referentes às condições de operação para a xilana X-4252, conclui-se que nesta fase, a temperatura de condicionamento não causou perturbações significativas. Pelo contrário, já nesta fase, a quantidade de inorgânicos presentes na amostra levou a condições de operação bastante distintas para a xilana X-RAIZ. É importante salientar que, para a xilana X-RAIZ (sais) não foi possível realizar a análise para 40°C, uma vez que durante a etapa de arranque, o valor do tempo de retenção do n-octano para o caudal máximo possível para análise era extremamente elevado. Face ao exposto, optou-se pelo aumento da temperatura de análise para 60°C, de modo a diminuir o tempo de retenção do n-octano para valores mensuráveis.

- **Resultados obtidos**

Na Tabela 6, encontram-se compilados para as xilanas de referência, os resultados dos tempos de retenção após correção pelo método de Conder e Young, da componente dispersiva de energia de superfície e das componentes específicas dos trabalhos de adesão.

Tabela 6 - Sumarização dos resultados obtidos na análise de superfície das xilanas de referência.

			Xilanas							
			X-4252		X-4252		X-RAIZ (sais)		X-RAIZ 3,8%	
Temperatura de análise °C			40		40		60		40	
Temperatura de Condicionamento (TC) °C			70		105		105		105	
t_r (min)	Desvio	C5	0,183	0,002	0,207	0,003	0,207	0,000	0,287	0,000
		C6	0,307	0,001	0,383	0,008	0,380	0,000	0,311	0,002
		C7	0,674	0,003	1,02	0,024	0,819	0,002	0,380	0,000
		C8	1,84	0,020	3,04	0,104	2,00	0,041	0,627	0,000
		C9	5,56	0,005	9,84	0,165			1,35	0,022
		C10							3,50	0,012
Componente dispersiva de energia de superfície (mJ/m²)			46,2		51,4		44,8		41,7	
t_r (min)	Desvio	TCM	0,417	0,002	0,711	0,021	0,608	0,03	0,341	0,003
		DCM	0,235	0,001	0,394	0,011	0,334	0,01	0,293	0,004
		Acetona	1,13	0,044	2,11	0,014	3,72	0,23	0,390	0,005
		THF	1,74	0,003	3,07	0,178	4,47	0,09	0,463	0,010
		ETA	2,57	0,010	4,11	0,357	6,71		0,572	0,020
Wa (mJ/m²)	TCM	4,7		7,6		7,1		4,5		
	DCM	17,1		25,2		21,2		13,5		
	Acetona	32,4		36,1		44,3		23,4		
	THF	23,1		25,1		31,9		15,6		
	ETA	25,5		26,4		34,1		18,8		
Wa(THF)/Wa(TCM)			4,9		3,3		4,5		3,5	

• **Discussão e contextualização dos resultados**

Analisando a Tabela 6, comparando os valores da componente dispersiva da energia de superfície e das componentes específicas dos trabalhos de adesão, verifica-se que em ambas as repetições, o grau de dissimilaridade dos resultados obtidos é suficientemente elevado para não se considerar os dados como credíveis. Deste modo, observando a Tabela 6 e a Figura 22, conclui-se que os valores da componente dispersiva de energia de superfície e das componentes específicas dos trabalhos de adesão das provas polares, para a xilana X-4252, podem ter sido afetados pelas diferentes temperaturas de condicionamento utilizadas, uma vez que os valores relativos às componentes específicas dos trabalhos de adesão das provas polares ácidas (TCM e DCM) apresentam uma elevada discrepância.

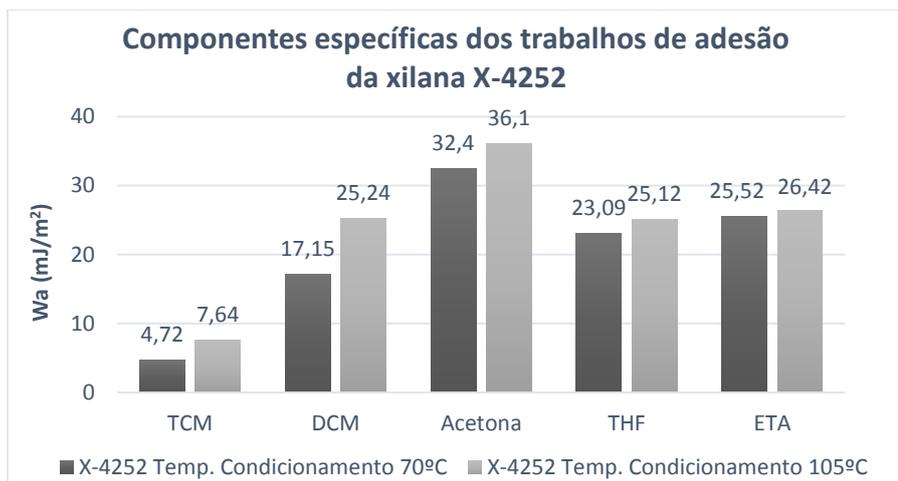


Figura 22 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão (W_a) para a xilana X-4252.

Desta forma, de modo a definir qual a temperatura de condicionamento mais adequada para a realização da análise de superfície das xilanas quimicamente modificadas, analisou-se por FT-IR a xilana X-4252, após o IGC com temperaturas de condicionamento de 70 e 105°C. Como é possível observar pelas Figuras 23 e 25, obteve-se dois espectros de FT-IR, que foram comparados com o espectro de referência da xilana X-4252.

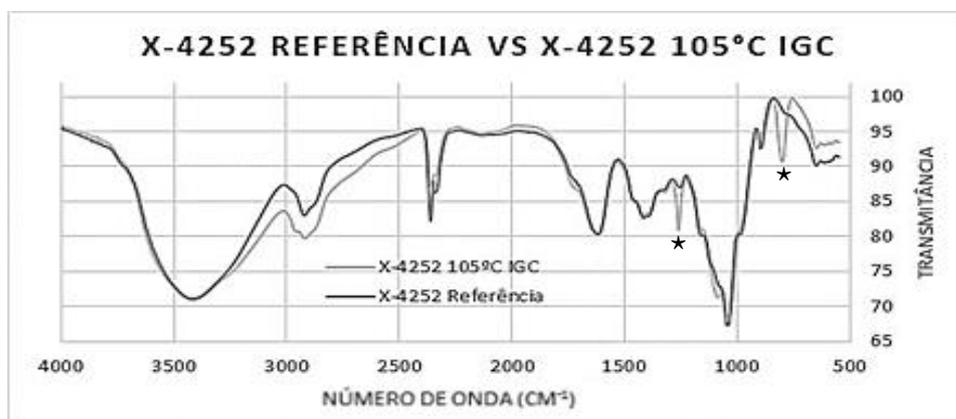


Figura 23 - Espectro FT-IR relativo à comparação das amostras X-4252 de referência e X-4252 após análise por IGC para uma temperatura de condicionamento de 105°C.

Analisando o espectro relativo à amostra de xilana X-4252 após IGC com TC 105°C, representado na Figura 23, conclui-se que ocorreu durante a cromatografia gasosa de fase inversa uma alteração da estrutura do material, como é possível observar pelo aparecimento de duas novas bandas e da diminuição da banda referente às ligações C-H dos carbonos C_2 e C_3 .

Relembrando o gráfico referente aos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão para a xilana X-4252, representado na Figura 22, facilmente se deduz que foi

necessário uma maior energia para remover a prova polar DCM da coluna para a xilana X-4252 com TC 105°C. Face ao exposto, analisando as bandas do espectro de infravermelho referente a esta substância (Figura 24) e comparando-as com as da Figura 23, facilmente se conclui que ocorreu a retenção do DCM na estrutura da xilana, inviabilizando desta forma os restantes dados subsequentes. Esta ocorrência resulta da facilidade de impregnação da prova DCM na estrutura da xilana, uma vez que comparativamente às restantes, esta prova possui uma área molecular relativamente pequena (31.5 Å).

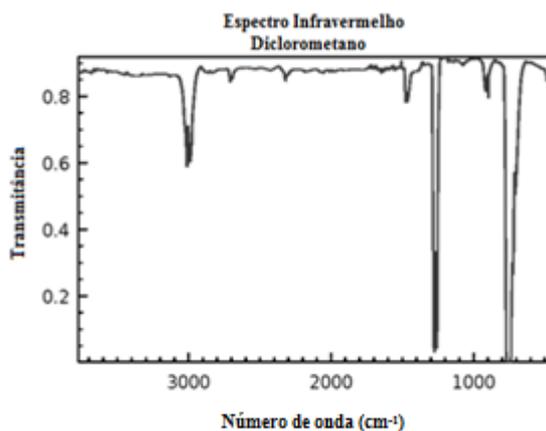


Figura 24 - Espectro FT-IR relativo à prova de Diclorometano.

Analisando a Figura 9, referente à curva de DSC da xilana X-4252, presente no Subcapítulo 3.1 *Caracterização das Xilanas*, é possível concluir que, porventura, um condicionamento a 105°C durante a noite seja demasiado intenso, uma vez que como referido anteriormente, existe um estado de transição a 122°C associado ao começo da degradação dos grupos carboxílicos da xilana. De salientar que a curva associada a este estado de transição começa a ganhar forma a partir dos 100°C. Desta forma, conjectura-se que para a obtenção de dados fidedignos, no caso da xilana X-4252, é necessário um condicionamento mais moderado.

Face ao exposto, observando a Figura 25, relativa ao espectro de infravermelho da amostra de xilana X-4252 após IGC com TC 70°C, conclui-se que a esta temperatura não ocorreu o mesmo efeito observado para TC 105°C. Em virtude dos factos mencionados, a temperatura de condicionamento escolhida para a análise de superfície das xilanas quimicamente modificadas foi de 70°C.

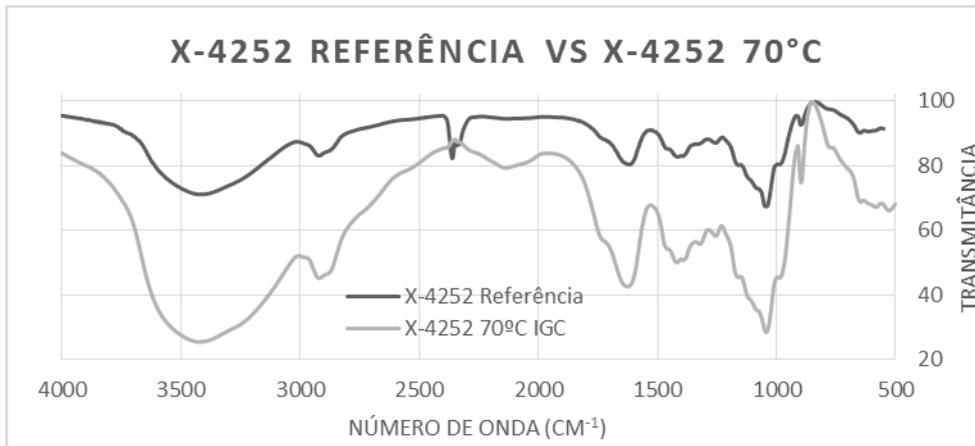


Figura 25 -Espectro FT-IR referente à comparação das amostras X-4252 de referência e X-4252 após a análise por IGC com uma temperatura de condicionamento de 70°C.

Considerando novamente os resultados Tabela 6, particularmente as colunas referentes à xilana X-RAIZ e comparando os dados relativos aos valores das componentes dispersivas de energia de superfície e das componentes específicas dos trabalhos de adesão, conclui-se que a presença de inorgânicos na amostra tem enormes repercussões a nível dos resultados obtidos, uma vez que os parâmetros supramencionados possuem uma ordem de grandeza bastante superior para a amostra X-RAIZ (sais), comparativamente à X-RAIZ (3.8%). Isto é, a elevada quantidade de compostos inorgânicos presentes na amostra permite maiores interações, criando forças de atração alheias à xilana, originando tempos de retenção indiscutivelmente mais elevados. Consequentemente, os valores dos parâmetros supramencionados serão bastante superiores, como é possível observar pela Tabela 6 e Figura 26.

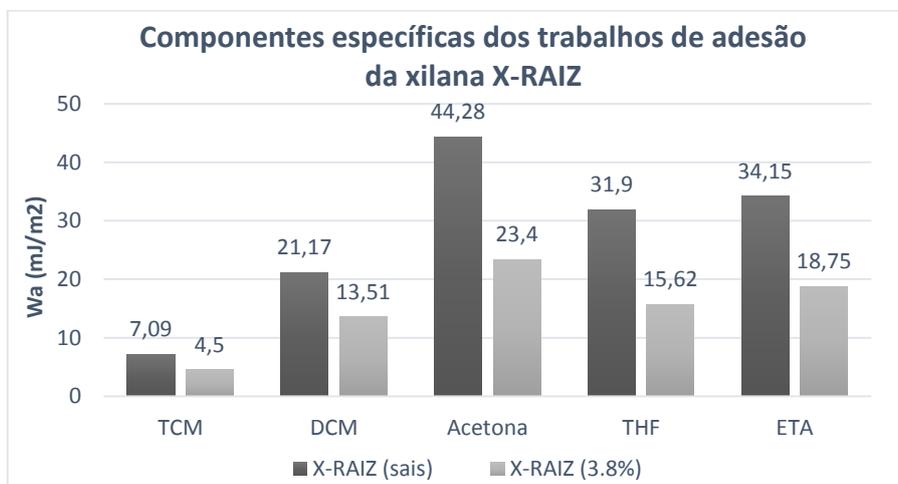


Figura 26 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão (W_a) para a xilana X-RAIZ com diferentes teores de sais.

É ainda importante salientar que as análises das xilanas X-RAIZ foram realizadas para uma temperatura de condicionamento de 105°C e que, observando os valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão, conclui-se que não aparenta existir qualquer efeito negativo. Este facto pode estar associado às diferentes fontes de extração das xilanas, ao processo de extração implementado e à massa molecular da xilana extraída.

Por fim, realizou-se uma análise comparativa dos resultados obtidos para a xilana X-4252 com TC 70°C e a xilana X-RAIZ (3.8%). Observando a Tabela 6 e a Figura 27, conclui-se que tanto o valor da componente dispersiva de energia de superfície como os das componentes específicas dos trabalhos de adesão apresentam uma considerável diferença (exceto com TCM). Contudo, apesar desta diferença, ambas as xilanas possuem um comportamento anfotérico, uma vez que trabalhos de adesão das provas com esta natureza, acetona e acetato de etilo, são consideravelmente maiores. Por outro lado, há uma prevalência do caráter ácido da superfície da xilana sobre o caráter básico, pois a afinidade com a prova básica (THF) é superior à das provas ácidas (TCM e DCM) Este comportamento está intimamente ligado com a quantidade dos grupos OH e COOH presentes na cadeia polimérica da xilana, uma vez que estes grupos são predominantemente ácidos de Lewis.

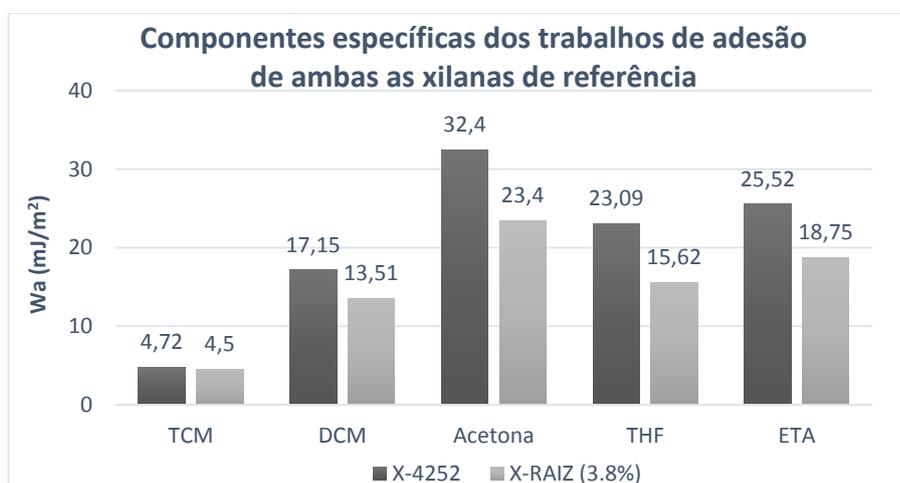


Figura 27 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão (W_a^s) para as xilanas X-4252 e X-RAIZ (3.8%).

Esta discrepância de valores entre as duas xilanas provém eventualmente de uma diferença na composição do polímero, uma vez que como já referido anteriormente, estas provém de espécies de madeira distintas e foram obtidas através de diferentes processos de extração. Numa tentativa de justificar esta ocorrência, compararam-se os espectros de FT-IR das duas xilanas, como é possível observar pela Figura 28. Desta forma, sabendo que a banda

de 2920 cm^{-1} está relacionada com a deformação axial das ligações C-H dos carbonos 2 e 3, a banda (ombro) presente na zona dos 1738 cm^{-1} assinala a presença de grupos O-acetil na cadeia de xilose e a banda relativa ao valor de 1645 cm^{-1} provém da presença de água devido à deformação angular das ligações H-O-H, conclui-se que dada a menor intensidade e maior resolução da banda de O-acetil para a xilana X-4252, esta xilana apresenta um maior grau de acetilação. Como referido anteriormente, os grupos O-acetil conferem maior solubilidade e consequentemente uma maior polaridade ao polímero de xilana, como se pode observar pelos trabalhos de adesão com provas polares apresentados para a xilana X-4252 (Figura 27).

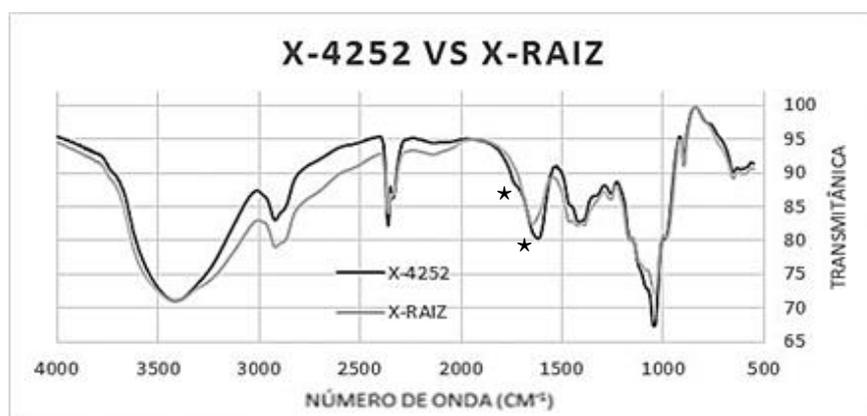


Figura 28 – Comparação dos espectros FT-IR das amostras X-4252 e X-RAIZ (3.8%).

Relativamente às constantes de basicidade e acidez (K_b e K_a) foi realizada uma estimativa de cálculo simplificada, utilizando os valores da energia livre de adsorção ΔG_a^S para apenas uma temperatura de análise (40°C). Porém, os resultados obtidos através desta estimativa levam a conclusões incorretas. Portanto a informação referente a este tema estará exposta no Anexo A, para a xilana X-4252 e no Anexo B, para a xilana X-RAIZ.

Em suma, a técnica de IGC apresenta ser bastante precisa no que diz respeito à recolha de informação das propriedades de superfície das xilanas. Contudo, como foi possível observar, existem diversas limitações que podem comprometer os resultados obtidos, nomeadamente a temperatura de condicionamento e ainda o grau de purificação da amostra. Este último parâmetro é extremamente importante, uma vez que a presença de compostos alheios à estrutura polimérica da xilana terá grandes repercussões a nível dos resultados obtidos.

4.2 Xilanas Quimicamente Modificadas

Colocando em prática os resultados obtidos durante a análise de superfície das xilanas de referência, relativamente às condições de operação, efetuou-se as análises de superfície das xilanas quimicamente modificadas (X-CM, X-EAM, X-AMI e X-2-DAS).

Contrariamente ao esperado não foi possível realizar as análises de superfície das xilanas esterificadas com anidrido maleico (X-EAM) e com anidrido succínico de longa cadeia (D-2-DSA), uma vez que os níveis de ruído, associados à constante queima de material por parte do detetor, apresentavam valores que impossibilitavam a análise de cromatografia gasosa de fase inversa. Contudo, antes de descartar as amostras, realizaram-se três condicionamentos por forma a tentar remover o máximo possível de compostos inconvenientes à análise. A Tabela 7 representa os parâmetros de condicionamento escolhidos.

Tabela 7 - Condições de operação referentes aos condicionamentos utilizados para a xilana X-EAM.

	X-EAM		
	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Caudal (ml/min)
1º Condicionamento (IGC)	70	0,05	5
2º Condicionamento (IGC)	105	0,05	7
3º Condicionamento (Estufa)	150	-	-

Como é possível observar pela Tabela 7, o primeiro condicionamento foi realizado à temperatura estipulada durante a discussão de resultados referentes às análises das xilanas de referência. Contudo, ao ligar o detetor FID, em ambas as análises o nível de ruído era próximo de 9 V, sem apresentar qualquer tendência em decrescer. De salientar que, o nível ótimo deve estar compreendido entre 0.3 e 0.5 V. Analisando o processo de síntese da xilana X-EAM e X-2-DSA pensou-se que o ruído estaria relacionado com a presença de restos de solvente, nomeadamente dimetilsufóxido. Pesquisando as informações relativas a este composto, soube-se que se trata de um solvente polar aprótico, com um momento dipolar de 3.96 D e com uma temperatura de ebulição de 189°C. Face ao exposto, realizou-se um segundo condicionamento a 105°C por forma a tentar remover o máximo possível de dimetilsufóxido. Contudo, ao ligar o detetor, conclui-se pelo nível de ruído (cerca de 5 V), que a quantidade de solvente na amostra ainda era inadequada para a realização da análise. Como último recurso, desempacotou-se a amostra da coluna e colocou-se na estufa a 150°C durante 3 horas. Todavia, ao observar a amostra após o condicionamento na estufa, conclui-se que devido às altas temperaturas, esta

tinha sofrido degradação térmica, inviabilizando-a para a análise por cromatografia gasosa de fase inversa.

- **Condições de operação**

A Tabela 8 representa os valores referentes às condições de operação utilizadas para a análise por IGC das xilanas X-4252, X-CM e X-AMI. Para efeitos comparativos, de forma a estudar o efeito da introdução dos grupos funcionais nas propriedades de superfície das xilanas, a xilana de referência X-4252 foi incluída neste subcapítulo.

Tabela 8 - Condições de operação referentes às análises de superfície da xilana de referência e das xilanas modificadas.

	Xilanas		
	X-4252	X-CM	X-AMI
Temp. de Condicionamento (°C)	70	70	70
Temp. de Análise (°C)	40	40	40
P (bar)	0,60	0,05	0,27
F (ml/min)	27,3	9,34	76,5
Massa (g)	5,23	2,64	0,843

- **Resultados obtidos**

Após correção dos tempos de retenção pelo método de Conder e Young, foi possível compilar na Tabela 9, os parâmetros relativos à componente dispersiva da energia de superfície e às componentes específicas do trabalho de adesão da xilana de referência X-4252 e das xilanas quimicamente modificadas X-CM e X-AMI. De salientar que, a restante informação referente aos resultados obtidos durante a técnica de IGC apresenta-se no Anexo C, para a xilana X-CM e no Anexo D, para a xilana X-AMI.

Tabela 9 - Sumarização dos resultados obtidos na análise de superfície da xilanas de referência e das xilanas modificadas.

			Xilanas					
			X-4252		XCM		X-AMI	
Temperatura de análise °C			40		40		40	
Temperatura de Condicionamento °C			70		70		70	
t_r (min)	Desvio	C5	0,183	0,002			0,233	0,000
		C6	0,307	0,001	0,365	0,002	0,553	0,004
		C7	0,674	0,003	0,411	0,005	1,53	0,014
		C8	1,84	0,020	0,539	0,006	4,75	0,032
		C9	5,56	0,005	0,863	0,005	15,0	0,190
		C10			1,83	0,026		
Componente dispersiva de energia de superfície (mJ/m ²)			46,2		30,1		48,2	
t_r (min)	Desvio	TCM	0,417	0,002	0,385	0,000	1,19	0,014
		DCM	0,235	0,001	0,367	0,003	0,495	0,008
		Acetona	1,13	0,044	0,409	0,002	2,95	0,064
		THF	1,74	0,003	0,420	0,006	4,13	0,252
		ETA	2,57	0,010	0,443	0,014	7,05	0,553
Wa (mJ/m ²)	TCM		4,7		4,9		8,5	
	DCM		17,1		20,9		22,6	
	Acetona		32,4		20,8		33,8	
	THF		23,1		11,1		22,9	
	ETA		25,5		12,5		26,5	
Wa(THF)/Wa(TCM)			4,9		2,2		2,7	

• **Discussão e contextualização dos resultados**

Analisando os resultados da Tabela 9 conclui-se que, como era esperado, a xilana X-CM apresenta um valor de componente dispersiva de energia de superfície significativamente mais baixo que o da xilana de referência X-4252. Este facto provém da natureza hidrofílica dos grupos carboxílicos introduzidos, uma vez que de forma simplista, a componente de energia de superfície está associada à afinidade que o material possui com compostos apolares. Desta forma, uma vez que são introduzidos grupos polares na cadeia polimérica da xilana, a afinidade com compostos apolares será menor e consequentemente o tempo de retenção das provas com esta natureza na coluna será inferior, resultando num valor de componente dispersiva de energia

de superfície mais baixo (30,1 mJ/m²), comparativamente à xilana X-4252 (46,2 mJ/m²). Observando ainda os valores referentes às componentes específicas de trabalho de adesão da xilana X-CM, conclui-se que, a xilana X-CM não apresenta um comportamento ácido tão dominante, uma vez que a componente específica de trabalho de adesão da prova básica e a relação $W_a(\text{THF})/W_a(\text{TCM})$ é bastante mais baixa para esta xilana, do que para a xilana de referência. Face ao exposto, conjectura-se que durante a reação de carboximetilação com o monocloroacetato de sódio (ClCH₂COONa) a quantidade de os grupos CH₂COOH, característicos pela sua natureza ácida, em equilíbrio com os grupos CH₂COO⁻Na⁺ é relativamente baixa. Nota-se que, na reação de carboximetilação, dependendo do valor do grau de substituição existem 9 estruturas possíveis referentes às unidades repetitivas da xilana (Figura 29).

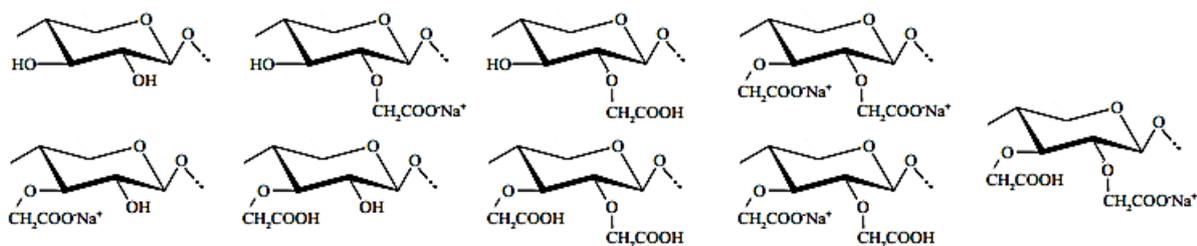


Figura 29 - Figura ilustrativa das estruturas das nove possíveis unidades repetitivas presentes nas cadeias da xilana X-CM.

Tendo em vista os argumentos apresentados, é possível concluir pelos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão, representados na Figura 30, que a xilana X-CM, similarmente à xilana X-4252, exhibe um carácter anfotérico. Porém, a xilana X-CM apresenta um maior equilíbrio entre o carácter ácido e básico uma vez que o valor de $W_a(\text{THF})/W_a(\text{TCM})$ para esta xilana é de apenas 2,2. Desta forma, conclui-se que a cadeia polimérica da xilana demonstra apresentar uma maior fração de grupos CH₂COO⁻Na⁺ comparativamente aos grupos CH₂COOH.

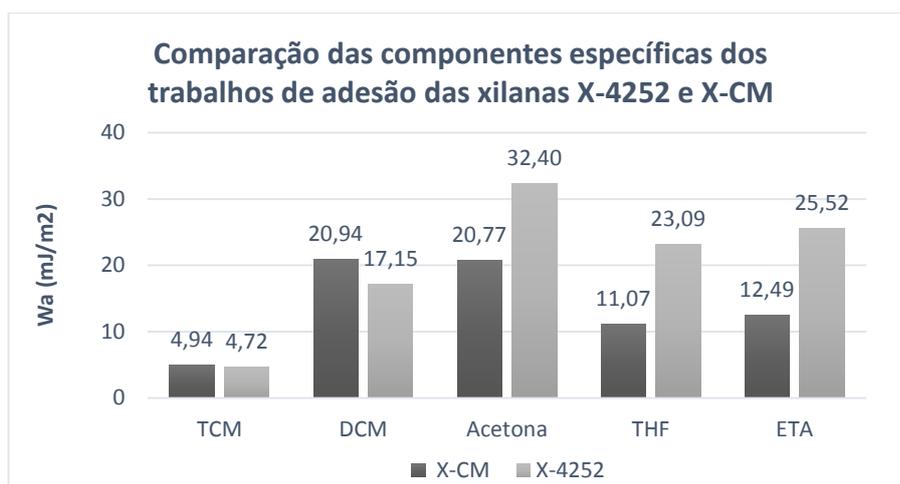


Figura 30 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão (W_a^s) para as xilanas X-4252 e X-CM.

De salientar que foi realizado um estudo do comportamento de superfície da xilana X-CM a diversas temperaturas de análise. Contudo, devido aos fracos *fittings* obtidos, a informação referente a esta fase do trabalho localiza-se no Anexo C.

Relativamente à xilana X-AMI, esta apresenta um comportamento semelhante à xilana X-4252, no que diz respeito à componente dispersiva de energia de superfície ($\gamma_S^d_{X-4252} = 46,2 \text{ mJ/m}^2$ e $\gamma_S^d_{X-AMI} = 48,2 \text{ mJ/m}^2$) apresentada na Tabela 9 e aos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão com provas básicas e anfotéricas, representados na Figura 31. Portanto, a xilana X-AMI, similarmente à xilana X-4252, possui um carácter anfotérico mas essencialmente mais ácido que básico. Porém, é importante salientar a grande diferença referente ao valor da componente específica do trabalho de adesão da prova ácida TCM para a xilana X-AMI ($W_{a \text{ TCM}} = 8,5 \text{ mJ/m}^2$), quando comparada com a xilana X-4252 ($W_{a \text{ TCM}} = 4,72 \text{ mJ/m}^2$). Este facto pode estar relacionado com a presença de uma certa quantidade de grupos amina (bases de Lewis) presentes na xilana modificada, originando uma relação $W_a(\text{THF})/W_a(\text{TCM})$ muito menor para a xilana X-AMI, quando comparada com a xilana X-4252.

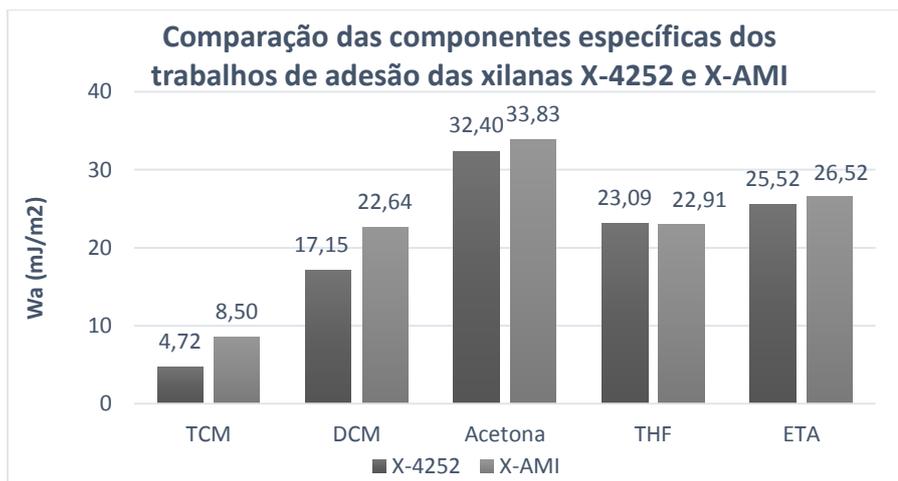


Figura 31 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão (W_a) para as xilanas X-4252 e X-AMI.

Relativamente às xilanas X-EAM e X-2-DSA, como referido anteriormente a presença de dimetilsufóxido impossibilitou a análise cromatográfica das mesmas. Contudo, tendo como ponto de partida a natureza dos grupos introduzidos e a estrutura química do produto final é possível prever qualitativamente algumas das propriedades de superfície das mesmas.

Conjetura-se que a xilana esterificada com anidrido maleico (X-EAM), apresentaria um valor de componente dispersiva de energia de superfície próximo do valor obtido para a xilana X-CM. Todavia, claramente que o valor do grau de substituição estará intimamente ligado com o valor da componente dispersiva de energia de superfície. Deste modo, admitindo que o valor de GS da xilana X-CM e X-EAM são semelhantes, pressupõe-se que, devido à natureza hidrofílica dos grupos de anidrido maleico, o valor da componente dispersiva de energia de superfície da xilana X-EAM poderia ser até inferior ao da xilana X-CM (Figura 32).

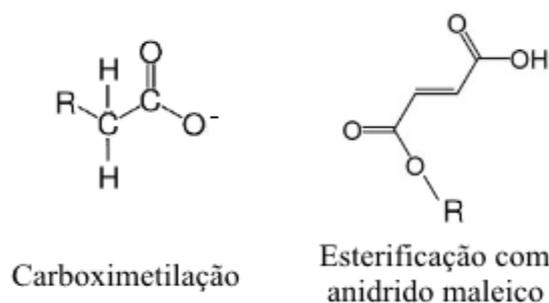


Figura 32 - Representação ilustrativa dos grupos funcionais introduzidos no processo de carboximetilação e no processo de esterificação com anidrido maleico.

Relativamente às componentes específicas dos trabalhos de adesão, pressupõe-se que devido à presença dos grupos carboxílicos, a xilana X-EAM deverá possuir um carácter

anfotérico mas essencialmente mais ácido que básico, podendo mesmo afirmar que componente específica de trabalho de adesão para a prova básica (THF) seria bastante elevada.

Por fim, relativamente à xilana X-2-DSA, composta por grupos de anidrido 2-dodecenil succínicos, pressupõe-se que devido à longa cadeia de alcenos que a compõe, esta xilana deveria apresentar um valor de componente dispersiva de energia de superfície superior à xilana X-EAM. Isto porque, como referido anteriormente, a componente dispersiva de energia de superfície quantifica a interação de uma amostra com compostos apolares, nomeadamente alcanos. Desta forma, a cadeia de doze carbonos característica do substituinte desta xilana, irá estabelecer forças de dispersão de London mais intensas com as provas apolares injetadas. Consequentemente, os tempos de retenção das provas desta natureza na coluna serão mais elevados, dando origem a um valor de componente dispersiva de energia de superfície relativamente alto. Dado o exposto, é indiscutível que a xilana X-2-DSA terá um comportamento hidrofóbico, uma vez que existem poucos sítios ativos para a solvatação da xilana, como é possível observar pela Figura 33.

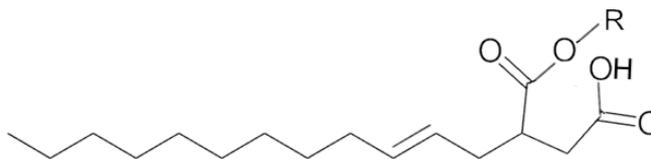


Figura 33 - Representação ilustrativa da estrutura dos grupos funcionais introduzidos durante o processo de esterificação com anidrido 2-dodecenil succínico.

Uma vez mais, deduz-se que a xilana X-2-DSA, deverá deter um comportamento mais uma vez anfotérico, e essencialmente mais ácido que básico. Este facto deriva da elevada quantidade de grupos hidroxilos e carboxílicos, que têm uma característica predominante ácida de Lewis.

4.3 Formação de filme

Analisando as estruturas químicas e os resultados obtidos na análise por cromatografia gasosa de fase inversa das diversas xilanas em estudo, é possível prever algumas das propriedades dos filmes obtidos.

Uma vez que, o polímero natural de xilana apresenta diversas limitações no que diz respeito à formação de filme, principalmente devido à baixa solubilidade do polímero em

solventes, foram empregues, como referido anteriormente, processos de modificação química capazes de alterar a solubilidade ou a massa molecular do polímero.

Face ao exposto, analisando caso a caso, conclui-se que dependendo da natureza dos grupos introduzidos, as propriedades associadas à formação de filme, nomeadamente a permeabilidade ao oxigénio, a resistência mecânica e o grau de hidrofiliicidade/hidrofobicidade serão distintos para cada xilana em estudo (Laine *et al.*, 2013).

Dado o exposto, as xilanas X-CM e X-EAM apresentam um carácter hidrofílico, uma vez que são adicionados grupos polares à cadeia polimérica da xilana, conseqüentemente, a solubilidade do polímero para solventes polares irá aumentar, possibilitando dissolver uma maior quantidade de cadeias poliméricas. Desta forma, durante a formação de filme, como o ponto de saturação da xilana no solvente aumenta, haverá mais interações entre as cadeias poliméricas da xilana, permitindo a formação do mesmo. Contudo, para alcançar determinadas propriedades desejadas, é necessário atingir um ponto de equilíbrio entre diversos parâmetros, nomeadamente relacionados com a natureza dos grupos introduzidos e com o valor do grau de substituição obtido.

Relativamente às propriedades mecânicas do polímero, estas estão associadas com o tamanho das cadeias poliméricas da xilana e principalmente com o tipo das ligações que compõem os grupos introduzidos. Alguns estudos referentes à carboximetilação de xilanas de bétula indicam que para valores de GS entre 0.3 e 0.6 é possível obter resistências mecânicas adequadas para a formação de filme, uma vez que os grupos carboximetil introduzidos criam interações intermoleculares fortes, entre as cadeias poliméricas da xilana, permitindo a criação de um filme robusto e flexível (Petzold *et al.*, 2006; Alekhina *et al.*, 2014). Comparando uma vez mais as estruturas destes grupos nas xilanas X-CM e X-EAM, conclui-se que, a xilana X-EAM possui todos os requisitos estruturais necessários para formar filmes com elevadas resistências mecânicas, uma vez que os grupos de anidrido maleico, comparativamente aos grupos carboximetil, para além de disporem de uma estrutura de maior dimensão, possibilitando a formação de mais interações entre as cadeias de xilana, ainda apresentam uma ligação dupla, característica pela sua maior força de ligação. Contudo existem fenómenos que podem alterar a resistência mecânica dos filmes, especialmente para valores de GS significativamente elevados, uma vez que poderá ocorrer um efeito plastificante devido à retenção de solvente pelos grupos polares introduzidos, e conseqüentemente, uma diminuição das ligações intermoleculares entre as cadeias poliméricas, resultando em resistências mecânicas consideravelmente mais baixas. Todavia este fenómeno poderá ser essencial para a formação de filmes com alguma flexibilidade, pois provavelmente o filme obtido através da xilana X-

EAM para valores de GS baixos poderá apresentar uma certa rigidez. Dado o exposto, para cada método de adição de grupos funcionais, reafirma-se a importância do valor ótimo do grau de substituição.

Relativamente à permeabilidade ao oxigénio, este parâmetro está associado aos espaços livres entre as cadeias poliméricas que compõem o filme. Face ao exposto, conclui-se que quanto mais interações intermoleculares ocorrer, menos poroso será o material, resultando em propriedades de permeabilidade mais baixas. Tendo em vista os argumentos apresentados, conjectura-se que para valores de GS semelhantes, a xilana X-EAM apresentará menor permeabilidade ao oxigénio comparativamente à xilana X-CM.

A xilana X-AMI, como referido anteriormente, foi obtida por processo de modificação química que visou o acoplamento de extensores de cadeia por forma a aumentar a massa molecular da xilana. Todavia, devido a este aumento, a solubilidade do polímero será menor, uma vez que a capacidade de solvatação diminui, devido à necessidade de mais interações entre o solvente e o soluto. Desta forma, para ocorrer a formação de filme, é imperativo que a xilana não modificada, utilizada durante o processo de aminação redutora, possua os grupos polares naturais inerentes à sua estrutura, ou seja, é necessário a presença dos grupos hidroxilo, O-acetilo, ácido 4-O-metilglucurónico e no caso de madeiras resinosas, dos grupos arabinofuranose. Uma vez que o filme obtido contém cadeias poliméricas de maior dimensão, durante a formação de filme haverá uma maior interação entre estas, resultando num melhoramento das propriedades mecânicas do mesmo e da diminuição da permeabilidade ao oxigénio.

Por fim, como os grupos anidrido 2-dodecenil succínicos introduzidos na xilana X-2-DSA possuem um carácter apolar, conclui-se que ocorrerá um fenómeno similar ao das xilanas X-CM e X-EAM. Porém, através da adição destes grupos à cadeia polimérica da xilana, irá ocorrer o aumento da solubilidade da mesma para solventes apolares. Sendo assim, analogamente à xilana X-CM e X-EAM, haverá uma maior quantidade de cadeias poliméricas no solvente permitindo a formação de um filme consistente. De salientar que as ramificações formadas, constituídas por longas cadeias de carbonos (C_{12}), apresentam um comportamento hidrofóbico, levando à formação de um filme com baixa sensibilidade à humidade.

Em suma, são inúmeros os métodos de modificação química de xilanas que visam aprimorar as propriedades de formação de filme, porém todos estes métodos se baseiam nos mesmos fenómenos químicos, nomeadamente através da manipulação da solubilidade ou do aumento da massa molecular do composto. São inúmeras as variáveis que podem influenciar as propriedades do filme obtido, sendo que, dentro destas, destacam-se a natureza, a estrutura e as

ligações que compõe os grupos funcionais adicionados, o grau de substituição na cadeia polimérica da xilana e ainda efeitos relacionados com os fenómenos de difusão e convecção no decorrer do processo de secagem.

5. Conclusões e Perspetivas Futuras

Levando em consideração todo o estudo realizado conclui-se que, as xilanas como principais polissacarídeos da família das hemiceluloses e como polímeros naturais renováveis de baixo preço comercial abrem novos segmentos de mercado, nas mais diversas áreas científicas, para a produção de materiais com valor acrescentado, nomeadamente biocombustíveis, surfactantes, espumas, géis, adsorventes, produtos alimentares e farmacêuticos e até películas de embalagens (Deutschmann e Dekker, 2012).

No âmbito da presente Dissertação de Mestrado, foi proposta a realização de um estudo das propriedades de superfície de xilanas quimicamente modificadas, recorrendo à técnica de cromatografia gasosa de fase inversa, por forma a quantificar diversos parâmetros relacionados com as propriedades de superfície das mesmas.

Dado o exposto, trabalhando com a colaboração do grupo de investigação da Universidade da Beira Interior e com o RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e Papel, foi proposta a análise de superfície de seis xilanas, em que duas destas não sofreram qualquer modificação química e quatro passaram por processos distintos de funcionalização. Estes processos de modificação química visaram alterar a solubilidade ou a massa molecular do polímero por forma a aprimorar as propriedades de formação de filme, uma vez que o polímero natural de xilana exibe diversas limitações no que diz respeito a este tema.

Face ao exposto, analisando toda a informação recolhida, relativa ao estudo das propriedades de superfície das xilanas de referência, obtidas através das diversas técnicas aplicadas pela UBI e pela técnica de IGC, conclui-se que globalmente, as xilanas apresentam resultados relativamente semelhantes entre si. Uma vez que os valores relativos à componente dispersiva de energia de superfície indicam essencialmente o potencial que um determinado material possui para se submeter a forças de dispersão de London, é possível quantificar o grau de apolaridade do material em estudo. Desta forma, concluiu-se que ambas as xilanas, nomeadamente a xilana X-4252 ($\gamma_s^d = 46,2 \text{ mJ/m}^2$) e a xilana X-RAIZ 3.8% ($\gamma_s^d = 41,7 \text{ mJ/m}^2$), apresentam uma certa apolaridade, o que as torna parcialmente insolúveis em água. Estes resultados eram esperados, uma vez que como já foi referido anteriormente a xilana quando submetida a tratamentos alcalinos perde alguns dos seus grupos polares naturais. Relativamente aos resultados obtidos para as componentes específicas dos trabalhos de adesão conclui-se que ambas as xilanas de referência possuem um comportamento anfotérico, isto é comportam-se como um ácido ou uma base de Lewis dependendo da característica da prova, sendo que este

comportamento está intimamente ligado com os grupos hidroxilo (OH) e carboxílicos (COOH) presentes na cadeia polimérica da xilana. Contudo, como observado, existe ainda alguma diferença entre os valores obtidos para ambas as xilanas de referência, sendo que este facto poderá estar relacionado com o diferente teor de grupos carboxílicos e O-acetilo, não removidos durante o processo de extração e purificação das xilanas, conforme sugerido por FT-IR.

Relativamente às xilanas quimicamente modificadas, apenas foi possível realizar a análise de cromatografia gasosa de fase inversa a duas das quatro amostras, uma vez que ambas as xilanas que sofreram um processo de esterificação apresentaram níveis de ruído contínuos que impossibilitaram a análise de superfície das mesmas. Analisando os procedimentos experimentais relativos à síntese de ambas as amostras esterificadas conclui-se que, muito provavelmente, os níveis de ruído associados estão relacionados com a presença de dimetilsufóxido nas amostras.

Quanto às xilanas X-CM e X-AMI, as análises de cromatografia gasosa de fase inversa ocorreram sem quaisquer complicações. Relativamente à xilana X-CM, formada através de ramificações de grupos carboximetil, conclui-se através da análise de IGC que, a adição destes grupos funcionais provocou um aumento da polaridade da xilana, uma vez que o valor da componente dispersiva de energia de superfície foi consideravelmente inferior ao da xilana X-4252 ($\gamma_s^d(\text{X-CM}) = 30,1 \text{ mJ/m}^2$). Quanto aos resultados referentes às componentes específicas dos trabalhos de adesão conclui-se que a xilana X-CM apresenta um comportamento anfotérico, porém com apenas um ligeiro predomínio da característica ácida sobre a básica de Lewis. Este acontecimento pode ser explicado tendo em conta o processo de carboximetilação e o ajustamento do pH final para um valor neutro, onde a quantidade resultante de grupos CH_2COOH , em equilíbrio com os grupos $\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ não é significativa. Assim, a substituição de alguns grupos OH (ácidos) por grupos CH_2COO^- (básicos) na xilana, levou a uma diminuição da acidez de Lewis do material.

Em relação aos resultados obtidos para a xilana X-AMI, verificou-se uma certa semelhança com os da xilana comercial X-4252. De facto, tanto os valores da componente dispersiva de energia de superfície como os das componentes específicas dos trabalhos de adesão, para provas básicas e anfotéricas, apresentam uma grande semelhança com os da xilana X-4252. Contudo, devido ao carácter fortemente básico da diamina, é possível confirmar a presença destes grupos, através do valor da componente específica do trabalho de adesão da prova ácida (TCM), uma vez que para a xilana X-AMI, este toma o valor de $8,5 \text{ mJ/m}^2$ enquanto que para a xilana X-4252, este é de $4,7 \text{ mJ/m}^2$.

Tendo como ponto de partida toda a informação recolhida, foi feita uma previsão sobre a capacidade de formação de filme e as potenciais propriedades que as diversas xilanas estudadas iriam conceder ao mesmo. Deste estudo, conclui-se que dependendo da natureza dos grupos introduzidos, as propriedades associadas à formação de filme, nomeadamente a permeabilidade ao oxigénio, a resistência mecânica e o grau de hidrofiliicidade/hidrofobicidade serão distintos para cada xilana em estudo.

Em suma, são inúmeros os métodos de modificação química de xilanas que visam melhorar as propriedades de formação de filme, porém todos estes métodos se baseiam nos mesmos fenómenos químicos, nomeadamente através da manipulação da solubilidade ou do aumento da massa molecular do composto. São inúmeras as variáveis que podem influenciar as propriedades do filme obtido, sendo que dentro destas, destacam-se a natureza, a estrutura e as ligações que compõe os grupos introduzidos, o grau de substituição na cadeia polimérica da xilana e ainda efeitos relacionados com os fenómenos de difusão e convecção no decorrer do processo de secagem.

Tendo em vista os argumentos apresentados, conclui-se que as xilanas X-CM e X-EAM, devido ao comportamento hidrofílico proporcionado pela adição de grupos polares à cadeia polimérica da xilana, apresentam uma maior solubilidade para solventes polares, possibilitando dissolver uma maior quantidade de cadeias poliméricas de xilana. Desta forma, haverá mais interações entre as cadeias poliméricas no filme, permitindo a formação do mesmo.

Em relação à xilana X-AMI, se ocorrer o aumento da massa molecular, a solubilidade do polímero será menor, uma vez que a capacidade de solvatação diminui devido à necessidade de mais interações entre o solvente e o soluto. Desta forma para ocorrer a formação de filme, é necessário a presença dos grupos polares naturais inerentes à sua estrutura.

Por fim, a adição de grupos anidrido 2-dodecenil sucínicos com carácter apolar à cadeia polimérica da xilana, originará um aumento da solubilidade da xilana para solventes apolares. Sendo assim, haverá uma maior quantidade de cadeias poliméricas no solvente permitindo a formação de um filme consistente.

Como conclusão, salienta-se a potencialidade das xilanas como matéria-prima renovável para a formação de diversos produtos com valor acrescentado e ainda a importância da investigação relativamente a produtos que apontam para um desenvolvimento económico sustentável. No âmbito da presente Dissertação de Mestrado, a formação de filmes através da funcionalização da xilana representa uma potencial via alternativa para a produção de películas, através de um material renovável, com uma ampla gama de propriedades. Porém, é ainda necessário analisar e compreender todas as variáveis que influenciam as características dos

filmes formados. Tendo em consideração todo o trabalho realizado, os próximos passos baseiam-se no estudo detalhado do grau de substituição ótimo para um determinado tipo de grupo funcional introduzido, na realização de um *Solvent Casting* tendo em consideração as características do filme e ainda no estudo de novos processos de preparação de filmes.

6. Bibliografia

- Alekhina, M.; Mikkonen, K.; Alén, R.; Tenkanen, M.; Sixta, H. (2014) – *Carboxymethylation of alkali extracted xylan for preparation of bio-based packaging films*. Carbohydrate Polymers, 100, 89–96.
- Bai, L.; Hu, H.; Xu, J. (2012) – *Influences of configuration and molecular weight of hemicelluloses on their paper-strengthening effects*. Journal of Carbohydrate Polymers, 88, 1258–1263.
- Belgacem, N.; Gandini, A. (Ed(s).). (2008) – *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier, Oxford.
- Carvalho, G. (2014) – Material de apoio: Ciência e tecnologia da pasta, Introdução aos processos de produção de pasta, 28-30.
- Clark, J. d'A. (1985) – *Pulp technology and treatment for paper*. 2nd ed., Miller Freeman Publications, San Francisco.
- Chehimi, M.; Abel, M.; Perruchot, C.; Delamar, M.; Lascelles, S.; Armes, S. (1999) – *The determination of the surface energy of conducting polymers by inverse gas chromatography at infinite dilution*. Synth Met, 104, 51–59.
- Cheng, K.; Winter, W.; Stipanovic, A. (2012) – *A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion*. Polymer Degradation and Stability, 97, 1606–1615.
- Coates, J. (2000) – *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. In Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 10815–10837.
- Nicola, G.; Santecchia, E.; Santori, G. Polonara, F. (2011) – *Advances in the development of bioethanol: a review*. Biofuel's engineering process technology, 611–38.
- Ebringerova, A.; Hromadkova, Z. (1999) – *Xylans of industrial and biomedical importance*. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*. Intercept Ltd. Scientific, Technical and Medical Publishers, Andover, 16, 325–346.
- Deutschmann R.; Dekker, R. (2012) – *From plant biomass to bio-based chemicals: Latest developments in xylan research*. Biotechnology Advances, 30, 1627–1640.
- Dorris, G.; Gray, D. (1980) - *Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibres*. J Colloid Interface Sci, 77, 353–362.

- Fengel, D.; Wegener, G. (1984) – *Wood: Chemistry, Ultrastructure reactions*. New York: W. De Gruyter, 613.
- Ferreira, P. J. (2000) – *Estudos de pastas kraft de Eucalyptus globulus: Características estruturais e aptidão papeleira* – Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Gamelas, J. (2013) – *The surface properties of cellulose and lignocellulosic materials assessed by inverse gas chromatography: a review*. *Cellulose*, 20, 2675-2693.
- Gurnagul, N.; Gray, G. (1987) – *Surface-adsorption at low coverage of normal-alkanes on bleached kraft papers using gas-chromatography*. *Can J Chem* 65, 1935–1939.
- Gatenholm, P.; Tenkanen, M. (Ed(s)). (2003) – *Hemicelluloses : Science and Technology*. Series, ACS symposium series, 864, 6-10.
- Hagiopol, C.; Johnston, J. (2012) – *Chemistry of Modern Papermaking*. CRC Press, 5-71.
- Hansen, N.; Plackett, D. (2011) – *Synthesis and characterization of birch wood xylan succinoylated in 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride*. *Polym Chem*, 2, 2010–2020.
- Hoeije, A.; Sternemalm, E.; Heikkinen, S.; Tenkanen, M.; Gatenholm, P. (2008) – *Material properties of films from enzymatically tailored arabinoxylans*. *Biomacromolecules*. 9, 2042–2047.
- Kamdem, D.; Riedl, B.; (1992) – *Inverse gas chromatography of lignocellulosic fibers coated with a thermosetting polymer: use of peak maximum and conder and young methods*. *J Colloid Interface Sci* 150, 507–516.
- Kamdem, P.; Bose, S.; Luner, P. (1993) – *Inverse gas chromatography characterization of birch wood meal*. *Langmuir*, 9, 3039–3044.
- Kiselev, V. (1967) – *Adsorbents in gas chromatography*. In: Giddings JC, Keller RA (Ed(s)). *Advances in chromatography*. Marcel Dekker Co., New York, 4, 113–196.
- Kulkarni, N.; Shendye, A.; Rao, M. (1999) – *Molecular and biotechnological aspects of xylanases*. *FEMS Microbiology Reviews*. 23, 4, 411-456.
- Laine, C.; Harlin, A.; Hartman, J.; Hyvarinen, S.; Kammiovirta, K.; Krogerus, B.; Pajari, H.; Rautkoski, H.; Setala, H.; Sievanen, J.; Uotila, J.; Vaha-Nissi, M. (2013) - *Hydroxyalkylated xylans – Their synthesis and application in coatings for packaging and paper*. *Industrial Crops and Products*, 44, 692-704.
- Laine, J.; Hynynen, R.; Stenius, P. (1997) – *The effect of surface chemical composition and charge on the fibre and paper properties of unbleached and bleached kraft pulps*, Baker, C. F. (Ed.), *Proc. Fundamental Research Symposium – The Fundamentals of Papermaking Materials*, 11th, Pira International, Surrey, 2, 859-892.

- Li, L.; Lee, S.; Lee, H.; Youn, H. (2011) – *Hydrogen peroxide bleaching of hardwood kraft pulp with adsorbed birch xylan and its effects on paper properties*. *BioResources*, 6 (1), 721-736.
- Li, X.; Shi, X.; Wang, M.; Du, Y. (2011a) – *Xylan chitosan conjugate - A potential food preservative*. *Food Chemistry*, 126 (2). 520-525.
- Magaton, A.; Piló-Veloso, D.; Colodette, J. (2008) – *Caracterização das O-acetil-(4-o-metilglicurono)xilanas isoladas da madeira de Eucalyptus urograndis*. *Quim. Nova*, 31 (5), 1085-1088.
- Melo, J.; Filho, E.; Santana, S.; Airoidi, C. (2009) – *Maleic anhydride incorporated onto cellulose and thermodynamics of cation-exchange process at the solid/liquid interface*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 346, 138–145.
- Mukhopadhyay, P.; Schreiber, H. (1995) – *Aspects of acid-base interactions and use of inverse gas chromatography*. *Colloid Surf A*, 100, 47-71.
- Oliveira, E. E., Silva, A. E., Nagashima Jr, T., Gomes, M. C. S., Aguiar, L. M., Marcelino, H. R., Araujo, I. B., Bayer, M. P., Ricardo, N. M. P. S., Oliveira, A. G. & Egito, E. S. T. (2010) – *Xylan from corn cobs, a promising polymer for drug delivery: Production and characterization*. *Bioresource Technology*, 101 (14), 5402-5406.
- Pan, X.; Wu, T.; Zhang, L.; Cai, L.; Song, Z. (2009) – *Influence of oligosaccharides on the growth and tolerance capacity of lactobacilli to simulated stress environment*. *Lett Appl Microbiol*, 48, 362-367.
- Peng; P.; She, D. (2014) – *Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review*. *Carbohydrate Polymers*, 112, 701–720.
- Peng, X.; Ren, J.; Sun, R. (2010) – *Homogeneous Esterification of Xylan-Rich Hemicelluloses with Maleic Anhydride in Ionic Liquid*. *Biomacromolecules*, 11, 3519-3524.
- Petzold, K.; Schwikal, K.; Heinze, T. (2006) – *Carboxymethyl xylan—synthesis and detailed structure characterization*. *Carbohydrate Polymers*, 64, 292–298.
- Petzold-Welcke, K.; Schwikal, K.; Daus, S.; Heinze, H. (2012) – *Xylan derivatives and their application potential – Mini-review of own results*. *Carbohydrate Polymers*, 100, 80-88.
- Popa, V. (2013) – *Pulp Production and Processing: From Papermaking to High-Tech Products*. *Smithers Rapra Technology Ltd, Shawbury, Shropshire, SY4NR, UK*, 166-210.
- Prakasham S.; Sreenivas R.; Hobbs J. (2009) – *Current trends in biotechnological production of xylitol and future prospects*. *Current Trends in Biotechnology and Pharmacy*, 3, 8–36.

- Pristov, B.; Mitrovic, A.; Spasojevic I. (2011) – *A comparative study of antioxidative activities of cell-wall polysaccharides*. Carbohydr Res, 346, 2255–2259.
- Puls, J. (1997) – *Chemistry and biochemistry of hemiceluloses: Relationship between hemicellulose structure and enzymes required for hydrolysis*. Macromol. Symp., 120,183–196.
- Rennie, E.; Scheller, H. (2014) – *Xylan biosynthesis*. Current opinion in Biotechnology, Food biotechnology, Plant biotechnology, 26, 100–107.
- Riddle, F.; Fowkes F. (1990) – *Spectral shifts in acid-base chemistry. I. Van der Waals contributions to acceptor numbers*. J Am Chem Soc, 112, 3259–3264.
- Ruiz, H.; Cerqueira, M.; Silva, H.; Rodríguez-Jasso, R.; Vicente, A.; Teixeira, J. (2013) – *Biorefinery valorization of autohydrolysis wheat straw hemicellulose to be applied in a polymer-blend film*. Carbohydrate Polymers, 92, 2154–2162.
- Rzayev, Z. (2011) – *Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues: High Performance Engineering Materials*. Int. Rev.Chem. Eng., 3, 153–215.
- Salam, A.; Pawlak, J.; Venditti, A.; El-tahlawy K. (2011) – *Incorporation of carboxyl groups into xylan for improved absorbency*. Cellulose, 18, 1033–1041.
- Salmén, L., Berthold, J. (1997) – The swelling ability of pulp fibres, Baker, C. F. (Ed.), *Proc. Fundamental Research Symposium – The Fundamentals of Papermaking Materials*. Pira International, Surrey, 11(2), 683-701.
- Santos, J.; Guthrie, J. (2005) – *Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: the key-role of inverse gas chromatography*. Mat Sci Eng R, 50, 79–107.
- Schaefer, K.; Jalbert D.; Kong M. (2014) – *Analysis and Forecasts of the International Pulp Market*. World Pulp Monthly, 1-20.
- Schultz, J.; Lavielle, L. (1989) – Interfacial properties of carbonfiber epoxy matrix composites. In: Lloyd DR, Ward TC, Schreiber HP (Ed(s).). *Inverse gas chromatography characterization of polymers and other materials*. ACS symposium series, 391. American Chemical Society, Washington, 185–202.
- Schultz, J.; Lavielle, L.; Martin, C. (1987) – *The role of the interface in carbon fibre-epoxy composites*. J Adhesion, 23, 45–60.
- Sedlmeyer, F. (2011) – *Xylan as by-product of biorefineries: Characteristics and potential use for food applications*. Food Hydrocolloids, 25, 1891-1898.
- Shen, W.; Parker, I. (1999) – *Surface composition and surface energetics of various eucalypt pulps*. Cellulose 6, 41–55.

- Smidsrod, O.; Guillet, E. (1969) – *Study of polymer-solute interactions by gas chromatography*. *Macromolecules*, 2, 272–277.
- Sun, R.; Sun, X.; Rudolf, J. (2003) – *Hemicelluloses : Science and Technology*. Series, A. C. S. S., & Society, A. C., 864, 3-5.
- Teleman, A.; Tenkanen, M.; Jacobs, A.; Dahlman, O. (2001) – *Characterization of O acetyl-(4-O-methylglucurono)xylan isolated from birch and beech*. *Carbohydrate Research*, 337, 373–377.
- Tenhunen, T.; Peresin, M.; Penttilä, P.; Pere, J.; Serimaa, R.; Tammelin, T. (2014) – *Significance of xylan on the stability and water interactions of cellulosic nanofibrils*. *Reactive & Functional Polymers*, 85, 157–166.
- Volkert, B.; Lehmann, A.; Greco, T.; Nejad, H. (2010) – *A comparison of different synthesis routes for starch acetates and the resulting mechanical properties*. *Carbohydr. Polym*, 79, 571–577.
- Walinder, P.; Gardner, D. (2002) – *Acid-base characterization of wood and selected thermoplastics*. *J Adhes Sci Technol*, 16, 1625–1649.
- Yaich, A.; Edlund, U.; Albertsson, A. (2015) – *Enhanced formability and mechanical performance of woodhydrolysate films through reductive amination chain extension*. *Carbohydrate Polymers*, 117, 346–354.

Anexos

Anexo A

1. Xilana X-4252 TC 70°C

- Arranque (Determinação do caudal de hélio adequado à amostra)

Tabela A 1 - Resultados obtidos durante a determinação do caudal de hélio adequado à amostra.

Amostra	
Massa da Coluna vazia (g)	62,73
Massa de Coluna Cheia (g)	67,96
Massa de amostra (g)	5,23

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 1	10,6	0,3					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,25	0,253	0,25				
C8	3,39		3,39				
Metano (t ₀)	0,25						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	V _n (mL)	2.N.a.√(γ _t ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	3,39	10,6	0,864662	28,766	3492760	4438519,69	8745728

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 2	20,4	0,5					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,157	0,157	0,16				
C8	1,963		1,96				
Metano (t ₀)	0,16						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	V _n (mL)	2.N.a.√(γ _t ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	1,96	20,4	0,789474	29,086	3492760	4467363,15	8774571,5

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 3	25,8	0,6					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,13	0,13	0,13				
C8	1,637		1,64				
Metano (t ₀)	0,13						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	V _n (mL)	2.N.a.√(γ _t ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	1,64	25,8	0,755814	29,387	3492760	4494113,91	8801322,2

Ensaio	Caudal He (mL/min)	Vg (mL/g)
He 1	10,6	5,50
He 2	20,4	5,56
He 3	25,8	5,62

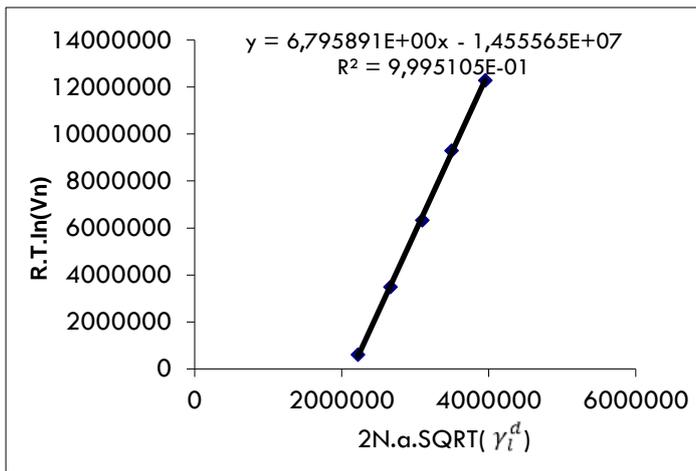
- **Análise de IGC a 40°C**

Tabela A 2 - Resultados referentes aos tempos de retenção das provas moleculares durante a análise de IGC a 40°C.

Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	t _r 3 (min)	t _r 4 (min)	Média (min)	Desvio	CV
Metano	0,123	0,120	0,123		0,122	0,002	1,420
C5	0,182	0,185	0,184		0,183	0,002	0,829
C6	0,306	0,308	0,308		0,307	0,001	0,354
C7	0,672	0,677	0,673		0,674	0,003	0,376
C8	1,822	1,859	1,854		1,845	0,020	1,093
C9	5,560	5,565	5,555		5,560	0,005	0,085
TCM	0,416	0,416	0,419		0,417	0,002	0,384
DCM	0,234	0,235	0,236		0,235	0,001	0,356
Acetona	1,187	1,087	1,105	1,132	1,128	0,044	3,868
THF	1,743	1,739			1,741	0,003	0,170
ETA	2,578	2,564			2,571	0,010	0,379

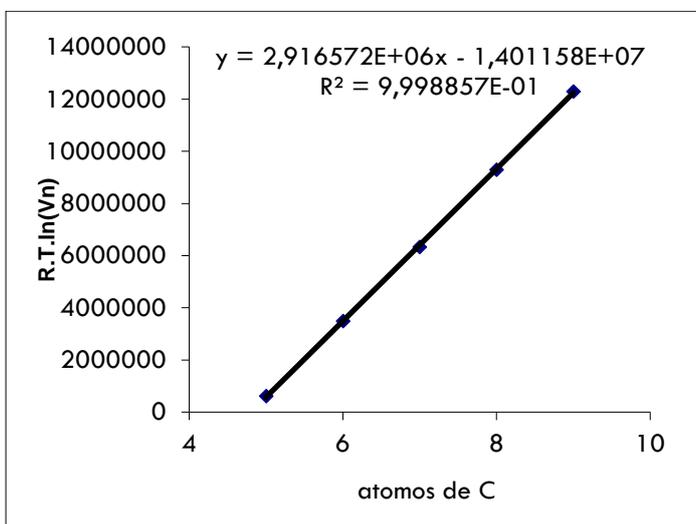
Tabela A 3 - Valores obtidos para os parâmetros de equação para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.

	t _r (min)	F (mL/min)	J	Vn (mL)	2.N.a.√(γ _l ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)	Nº átomos de C	a.√(γ _l ^d)
C5	0,183	27,3	0,756	1,26	2220914	-3698085,72	609122,62	5	2,209E-18
C6	0,307	27,3	0,756	3,82	2661724	-814749,42	3492458,92	6	2,568E-18
C7	0,674	27,3	0,756	11,39	3095308	2026564,16	6333772,50	7	2,908E-18
C8	1,845	27,3	0,756	35,55	3492760	4989927,50	9297135,84	8	3,287E-18
C9	5,560	27,3	0,756	112,21	3950432	7982435,78	12289644,13	9	3,628E-18



Declive	6,796
Ordenada na origem	-1,5E+07
Coefficiente de correlação	0,999
Componente dispersiva (mJ/m2)	46,18

Figura A 1 - Representação ilustrativa do método gráfico utilizado para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.



Componente dispersiva (mJ/m2)	47,298
--------------------------------------	--------

Figura A 2 - Representação gráfica do método de Dorris e Gray utilizado para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.

Aplicando as equações presentes no subcapítulo 2.4 *Fundamentos da cromatografia gasosa de fase inversa*, referentes ao cálculo da componente dispersiva de energia de superfície, é possível obter os parâmetros gráficos necessários para estimar o seu valor e ainda verificar o nível de exatidão associado, através do valor do coeficiente de correlação.

- **Carácter Ácido/Base da Superfície (Lewis)**

Tabela A 4 - Resultados obtidos referentes às componentes específicas dos trabalhos de adesão para as várias provas moleculares.

	t_r (min)	F (mL/min)	J	RT.ln(Vn)	Vn (mL)	2.N.a. $\sqrt{\gamma_l^d}$	Reta	- ΔG_{gas} (mJ)	A (m ²)	Wa (mJ/m ²)	Wa(THF)/ wa(CHCL3)	- ΔG_{gas} (THF)/ - ΔG_{gas} (CHCL3)	a. $\sqrt{\gamma_l^d}$
TCM	0,417	27,3	0,756	4701658	6,09	2649680	3451289,21	1,25E+06	4,40E-19	4,7	4,89	5,00	2,200E-18
DCM	0,235	27,3	0,756	2202316	2,33	1987260	-1050444,9	3,25E+06	3,15E-19	17,1			1,655E-18
Acetona	1,128	27,3	0,756	7896057	20,76	2083612	-395647,23	8,29E+06	4,25E-19	32,4			1,726E-18
THF	1,741	27,3	0,756	9134528	33,40	2565372	2878341,2	6,26E+06	4,50E-19	23,1			2,135E-18
ETA	2,571	27,3	0,756	10212790	50,54	2559350	2837416,37	7,38E+06	4,80E-19	25,5			2,125E-18

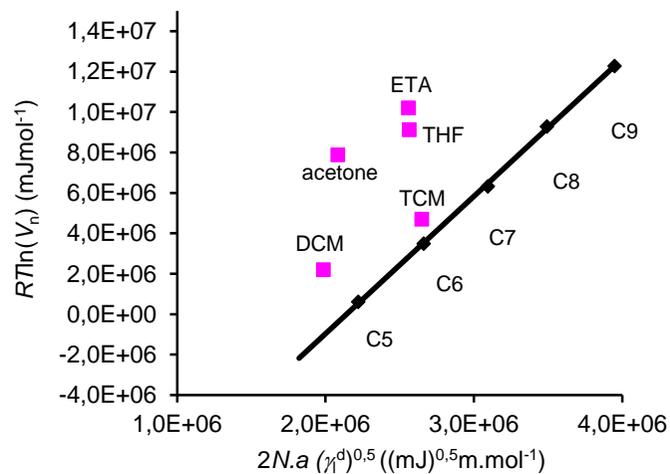
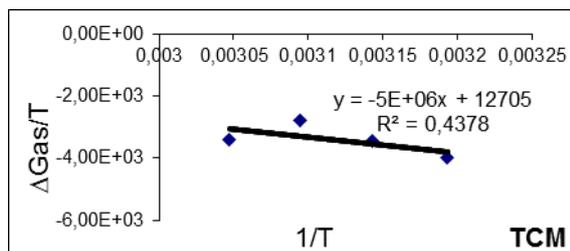


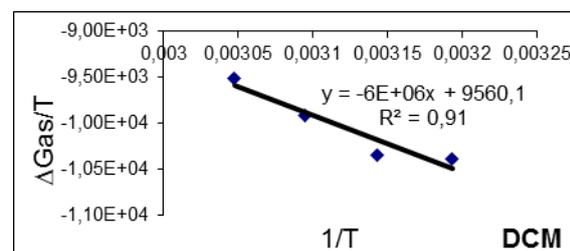
Figura A 3 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão e da componente dispersiva de energia de superfície.

• Cálculo das constantes de acidez e basicidade (Ka e Kb)

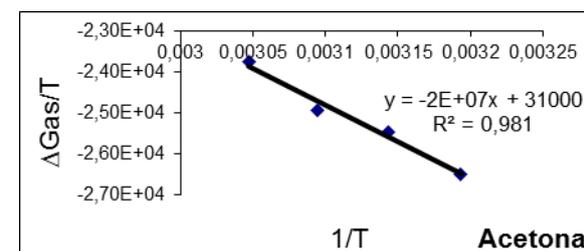
TCM	ΔG_{gas}	T (K)	$\Delta G_{\text{gas}}/T$	1/T
40	-1,25E+06	313,15	-3,99E+03	3,19E-03
45	-1,10E+06	318,15	-3,46E+03	3,14E-03
50	-9,03E+05	323,15	-2,79E+03	3,09E-03
55	-1,11E+06	328,15	-3,39E+03	3,05E-03



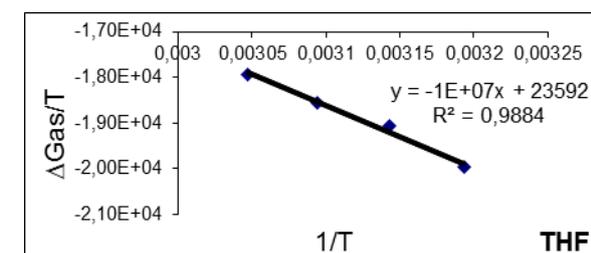
DCM	ΔG_{gas}	T (K)	$\Delta G_{\text{gas}}/T$	1/T
40	-3,25E+06	313,15	-1,04E+04	3,19E-03
45	-3,29E+06	318,15	-1,03E+04	3,14E-03
50	-3,20E+06	323,15	-9,91E+03	3,09E-03
55	-3,12E+06	328,15	-9,51E+03	3,05E-03



Acet,	ΔG_{gas}	T (K)	$\Delta G_{\text{gas}}/T$	1/T
40	-8,29E+06	313,15	-2,65E+04	3,19E-03
45	-8,10E+06	318,15	-2,55E+04	3,14E-03
50	-8,05E+06	323,15	-2,49E+04	3,09E-03
55	-7,79E+06	328,15	-2,37E+04	3,05E-03



THF	ΔG_{gas}	T (K)	$\Delta G_{\text{gas}}/T$	1/T
40	-6,26E+06	313,15	-2,00E+04	3,19E-03
45	-6,07E+06	318,15	-1,91E+04	3,14E-03
50	-6,00E+06	323,15	-1,86E+04	3,09E-03
55	-5,89E+06	328,15	-1,79E+04	3,05E-03



ETA	ΔG_{gas}	T (K)	$\Delta G_{\text{gas}}/T$	1/T
40	-7,38E+06	313,15	-2,36E+04	3,19E-03
45	-7,20E+06	318,15	-2,26E+04	3,14E-03
50	-7,11E+06	323,15	-2,20E+04	3,09E-03
55	-6,91E+06	328,15	-2,10E+04	3,05E-03

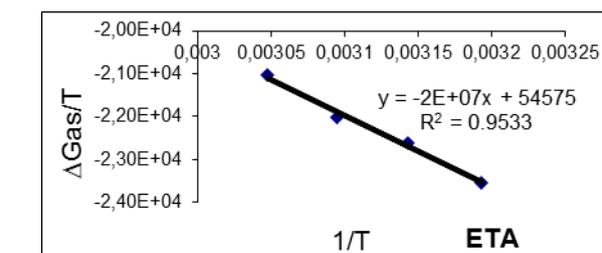
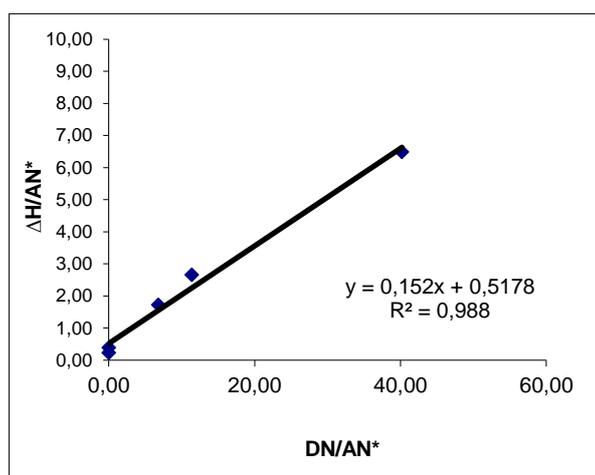


Figura A 4 - Cálculo dos parâmetros utilizados para a obtenção das componentes de entalpia e entropia de adsorção.

Tabela A 5 - Cálculo dos parâmetros utilizados para a obtenção das constantes de acidez e basicidade (Ka e Kb).

	AN* (mJ/mol)	DN (mJ/mol)	ΔH (mJ)	$\Delta H/ AN^*$ (mol)	DN/AN* (mol)
TCM	2,27E+07	0,00E+00	-5,165E+06	0,23	0,00
DCM	1,64E+07	0,00E+00	-6,283E+06	0,38	0,00
Acetona	1,05E+07	7,14E+07	-1,800E+07	1,71	6,80
THF	2,10E+06	8,44E+07	-1,362E+07	6,48	40,19
ETA	6,30E+06	7,18E+07	-1,672E+07	2,65	11,40



Ka	0,152
Kb	0,5178

Figura A 5 - Representação gráfica do método de cálculo das constantes de acidez e basicidade a várias temperaturas.

Analisando os valores relativos às constantes de acidez e basicidade, conclui-se que, contrariamente ao concluído através dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão, a xilana aparenta apresentar um carácter básico predominante, uma vez que o valor da constante de basicidade é claramente superior. Contudo, como referido anteriormente, a comparação direta entre estas constantes deve ser realizada com alguma sensibilidade, já que para diferentes escalas, os resultados associados levam a conclusões enganosas.

2. Xilana X-4252 TC 105°C

• Arranque (Determinação do caudal de hélio adequado à amostra)

Tabela A 6 - Resultados obtidos durante a determinação do caudal de hélio adequado à amostra.

Amostra	
Massa da Coluna vazia (g)	62,51
Massa de Coluna Cheia (g)	67,37
Massa de amostra (g)	4,86

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 1	9,8	0,3					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,32	0,33	0,33				
C8	7,12		7,12				
Metano (t ₀)	0,33						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	V _n (mL)	2.N.a.√(γ _l ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	7,12	9,8	0,864662	57,57585965	3492760	6433951,06	10552372,59

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 2	16,5	0,5					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,183	0,19	0,19				
C8	3,853	3,8	3,83				
Metano (t ₀)	0,19						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	V _n (mL)	2.N.a.√(γ _l ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	3,83	16,5	0,789473684	47,38	3492760	5926513,16	10044934,68

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 3	28,4	0,7					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,13	0,12	0,13				
C8	2,33		2,33				
Metano (t ₀)	0,13						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	V _n (mL)	2.N.a.√(γ _l ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	2,33	28,4	0,72450805	45,4319	3492760	5817202,33	9935623,856

Ensaio	Caudal He (mL/min)	Vg (mL/g)
He 1	9,8	11,84
He 2	16,5	9,74
He 3	28,4	9,34

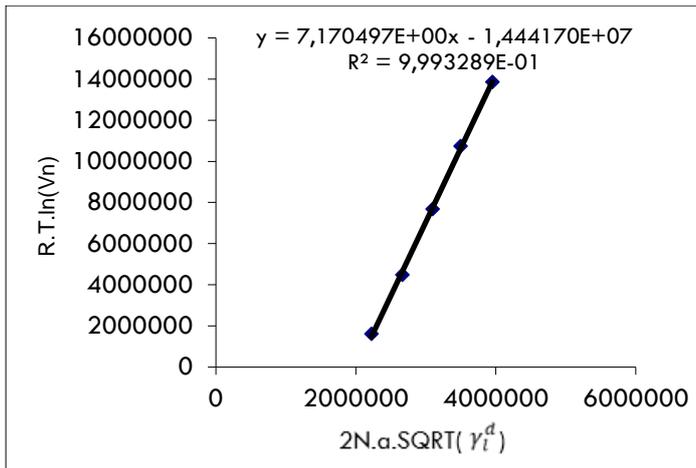
- **Análise de IGC a 40°C**

Tabela A 7 - Resultados referentes aos tempos de retenção das provas moleculares durante a análise de IGC a 40°C.

Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	t _r 3 (min)	t _r 4 (min)	t _r 5 (min)	Média (min)	Desvio	CV
Metano	0,120	0,120	0,117	0,117	0,117	0,118	0,002	1,390
C5	0,210	0,207	0,203	0,203		0,206	0,003	1,654
C6	0,377	0,373	0,390	0,39	0,383	0,383	0,008	1,996
C7	0,990	1,017	1,037	1,043		1,022	0,024	2,340
C8	2,963	3,110				3,037	0,104	3,423
C9	10,000	9,673	9,953	9,717		9,836	0,165	1,674
TCM	0,694	0,734	0,704			0,422	0,008	1,828
DCM	0,382	0,403	0,398			0,711	0,021	2,889
Acetona	2,094	2,121	2,113			0,394	0,011	2,770
THF	3,063	3,247	2,891			2,109	0,014	0,658
ETA	4,251	3,699	4,367			3,067	0,178	5,804

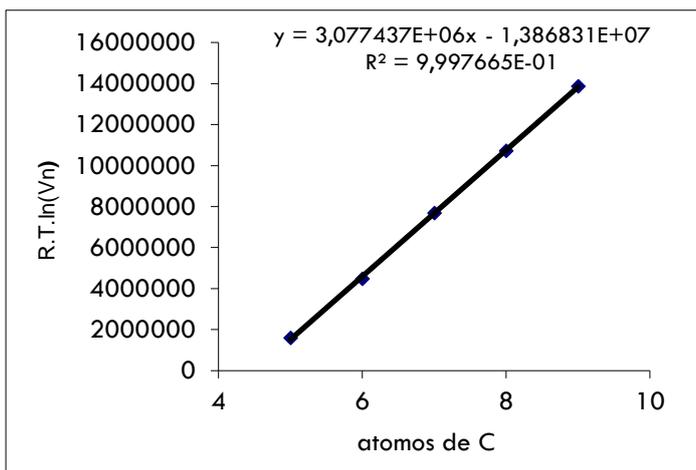
Tabela A 8 - Valores obtidos para os parâmetros de equação para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.

	t _r (min)	F (mL/min)	J	V _n (mL)	2.N.a.√(γ _l ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)	Nº átomos de C	a.√(γ _l ^d)
C5	0,206	29,2	0,725	1,85	2220914	-2513707,51	1604714,02	5	2,209E-18
C6	0,383	29,2	0,725	5,59	2661724	363850,97	4482272,49	6	2,568E-18
C7	1,022	29,2	0,725	19,11	3095308	3563245,46	7681666,98	7	2,908E-18
C8	3,037	29,2	0,725	61,74	3492760	6615688,28	10734109,80	8	3,287E-18
C9	9,836	29,2	0,725	205,58	3950432	9747557,46	13865978,99	9	3,628E-18



Declive	7,170
Ordenada na origem	-1,44E+07
Coefficiente de correlação	0,999
Componente dispersiva (mJ/m2)	51,42

Figura A 6 - Representação do método gráfico utilizado para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.



Componente dispersiva (mJ/m2)	52,66
--------------------------------------	-------

Figura A 7 - Representação gráfica do método de Dorris e Gray utilizado para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.

Aplicando as equações presentes no subcapítulo 2.4 *Fundamentos da cromatografia gasosa de fase inversa*, referentes ao cálculo da componente dispersiva de energia de superfície, é possível obter os parâmetros gráficos necessários para estimar o seu valor e ainda verificar o nível de exatidão associado, através do valor do coeficiente de correlação.

- **Carácter Ácido/Base da Superfície (Lewis)**

Tabela A 9 - Resultados obtidos referentes às componentes específicas dos trabalhos de adesão para as várias provas moleculares.

	t_r (min)	F (mL/min)	J	RT.ln(Vn)	Vn (mL)	2.N.a. $\sqrt{\gamma_l^d}$	Reta	$-\Delta G_{gas}$ (mJ)	A (m ²)	Wa (mJ/m ²)	Wa(THF)/ wa(CHCL3)	$-\Delta G_{gas}(THF)/$ $-\Delta G_{gas}(CHCL3)$	a. $\sqrt{\gamma_l^d}$
TCM	0,711	29,2	0,725	6582690	12,54	2649680	4557826,76	2,02E+06	4,40E-19	7,6	3,29	3,36	2,200E-18
DCM	0,394	29,2	0,725	4596254	5,84	1987260	-192053,88	4,79E+06	3,15E-19	25,2			1,655E-18
Acetona	2,109	29,2	0,725	9738857	42,12	2083612	498837,85	9,24E+06	4,25E-19	36,1			1,726E-18
THF	3,067	29,2	0,725	10761114	62,38	2565372	3953296,49	6,81E+06	4,50E-19	25,1			2,135E-18
ETA	4,106	29,2	0,725	11546876	84,36	2559350	3910115,76	7,64E+06	4,80E-19	26,4			2,125E-18

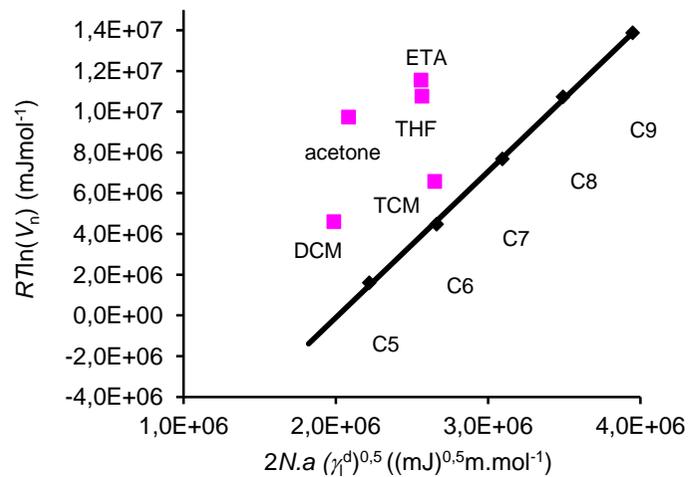
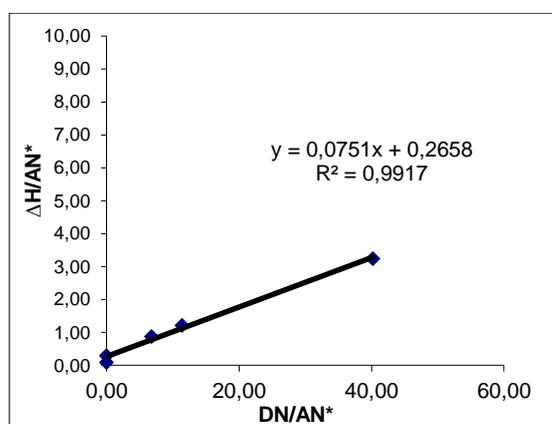


Figura A 8 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão e da componente dispersiva de energia de superfície.

- **Cálculo das constantes de acidez e basicidade (Ka e Kb)**

Tabela A 10 - Cálculo dos parâmetros utilizados para a obtenção das constantes de acidez e basicidade (Ka e Kb).

	AN* (mJ/mol)	DN (mJ/mol)	DN/AN* (mol)	ΔG (mJ)	ΔG/AN* (mol)
TCM	2,27E+07	0,00E+00	0,00	2,02E+06	8,92E-02
DCM	1,64E+07	0,00E+00	0,00	4,79E+06	2,92E-01
Acetona	1,05E+07	7,14E+07	6,80	9,24E+06	8,80E-01
THF	2,10E+06	8,44E+07	40,19	6,81E+06	3,24E+00
ETA	6,30E+06	7,18E+07	11,40	7,64E+06	1,21E+00



Ka	0,0751
Kb	0,2658

Figura A 9 - Representação gráfica do método de cálculo das constantes de acidez e basicidade apenas para uma temperatura de análise.

É importante salientar a considerável diferença entre os resultados destes parâmetros, quando comparados com os calculados a diversas temperaturas, referentes à análise da xilana X-4252 TC70°C.

Anexo B

1. Xilana X-RAIZ (3,8%)

- **Arranque (Determinação do caudal de hélio adequado à amostra)**

Tabela B 1- Resultados obtidos durante a determinação do caudal de hélio adequado à amostra.

Amostra	
Massa da Coluna vazia (g)	62,93
Massa de Coluna Cheia (g)	65,84
Massa de amostra (g)	2,91

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 1	18,7	0,1					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,217	0,217	0,22				
C8	0,517		0,517				
Metano (t ₀)	0,22						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	Vn (mL)	2.N.a.√(γ _f ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	0,52	18,7	0,951661631	5,34	3492760	1579956,59	4360924,216

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 2	9,1	0,05					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,4		0,4				
C8	0,997		1,0				
Metano (t ₀)	0,4						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	Vn (mL)	2.N.a.√(γ _f ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	0,997	9,1	0,975416336	5,30	3492760	1560535,24	4341502,871

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 3	15,2	0,08					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,27	0,267	0,27				
C8	0,627	0,637	0,63				
Metano (t ₀)	0,27						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	Vn (mL)	2.N.a.√(γ _f ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	0,63	15,2	0,961064564	5,34903	3492760	1584929,54	4365897,167

Ensaio	Caudal He (mL/min)	Vg (mL/g)
He 1	18,7	1,83
He 2	9,1	1,82
He 3	15,2	1,84

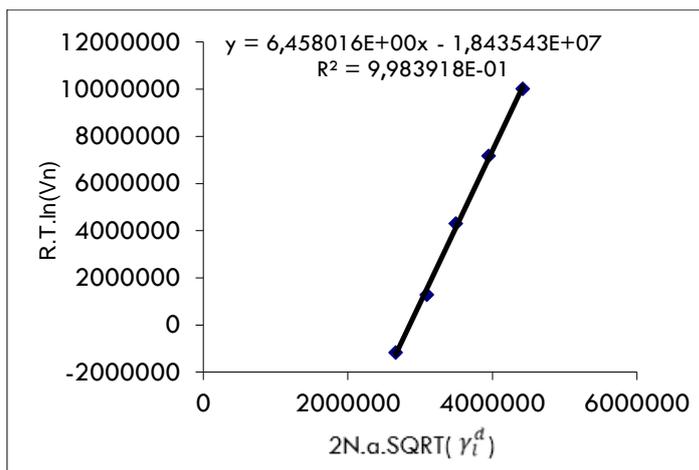
- **Análise de IGC a 40°C**

Tabela B 2 - Resultados referentes aos tempos de retenção das provas moleculares durante a análise de IGC a 40°C.

Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	t _r 3 (min)	t _r 4 (min)	Média (min)	Desvio	CV
Metano	0,267	0,267	0,267		0,122	0,002	1,420
C5	0,287	0,287	0,287		0,183	0,002	0,829
C6	0,310	0,313	0,310		0,307	0,001	0,354
C7	0,380	0,380	0,380		0,674	0,003	0,376
C8	0,627	0,627	0,627		1,845	0,020	1,093
C9	1,337	1,339	1,375		5,560	0,005	0,085
C10	3,486	3,509	3,500		0,235	0,001	0,356
TCM	0,340	0,340	0,345		1,741	0,003	0,170
DCM	0,296	0,289	0,295		2,571	0,010	0,379
Acetona	0,390	0,385	0,395		4,106	0,357	8,693
THF	0,466	0,457	0,453	0,476	0,463	0,010	2,211
ETA	0,552	0,558	0,592	0,586	0,572	0,020	3,511

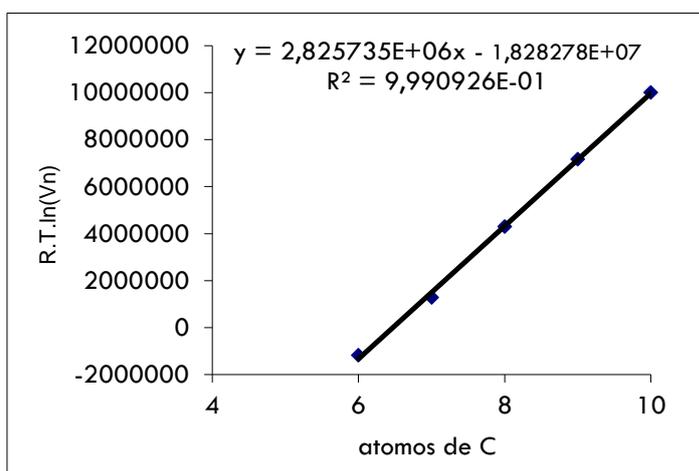
Tabela B 3 - Valores obtidos para os parâmetros de equação para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.

	t _r (min)	F (mL/min)	J	V _n (mL)	2.N.a.√(γ _l ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)	Nº átomos de C	a.√(γ _l ^d)
C5	0,287	15,1	0,961	0,29	2220914	-6001642,34	-3220674,71	5	1,844E-18
C6	0,311	15,1	0,961	0,64	2661724	-3948870,66	-1167903,03	6	2,209E-18
C7	0,380	15,1	0,961	1,64	3095308	-1493226,74	1287740,89	7	2,568E-18
C8	0,627	15,1	0,961	5,22	3492760	1523524,64	4304492,27	8	2,908E-18
C9	1,350	15,1	0,961	15,72	3950432	4392103,39	7173071,02	9	3,287E-18
C10	3,498	15,1	0,961	46,89	4420148	7237139,23	10018106,86	10	3,628E-18



Declive	6,458
Ordenada na origem	-1,84E+07
Coefficiente de correlação	0,99
Componente dispersiva (mJ/m2)	41,71

Figura B 1- Representação do método gráfico utilizado para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.



Componente dispersiva (mJ/m2)	44,45
--------------------------------------	-------

Figura B 2 - Representação gráfica do método de Dorris e Gray utilizado para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.

Tendo em vista que o valor relativo ao coeficiente de correlação para o primeiro método gráfico apresentado foi consideravelmente inferior ao habitual, é natural que exista uma diferença mais acentuada no que diz respeito ao valor da componente dispersiva de energia de superfície para o método de Dorris e Gray. De salientar ainda que a prova C5 foi descartada durante o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície, uma vez que o coeficiente de correlação associado era relativamente baixo.

- **Carácter Ácido/Base da Superfície (Lewis)**

Tabela B 4 - Resultados obtidos referentes às componentes específicas dos trabalhos de adesão para as várias provas moleculares.

	t_r (min)	F (mL/min)	J	$RT \cdot \ln(V_n)$	V_n (mL)	$2 \cdot N \cdot a \cdot \sqrt{\gamma_l^d}$	Reta	$-\Delta G_{\text{Gas}}$ (mJ)	A (m ²)	W_a (mJ/m ²)	$W_a(\text{THF})/$ $w_a(\text{CHCl}_3)$	$-\Delta G_{\text{Gas}}(\text{THF})/$ $-\Delta G_{\text{Gas}}(\text{CHCl}_3)$	$a \cdot \sqrt{\gamma_l^d}$
TCM	0,341	15,1	0,961	201844	1,08	2649680	-991415,26	1,19E+06	4,40E-19	4,5	3,47	3,55	2,200E-18
DCM	0,293	15,1	0,961	-2518807	0,38	1987260	-5080855,89	2,56E+06	3,15E-19	13,5			1,655E-18
Acetona	0,390	15,1	0,961	1502643	1,78	2083612	-4486028,17	5,99E+06	4,25E-19	23,4			1,726E-18
THF	0,463	15,1	0,961	2721219	2,84	2565372	-1511889,52	4,23E+06	4,50E-19	15,6			2,135E-18
ETA	0,572	15,1	0,961	3871076	4,42	2559350	-1549066,25	5,42E+06	4,80E-19	18,8			2,125E-18

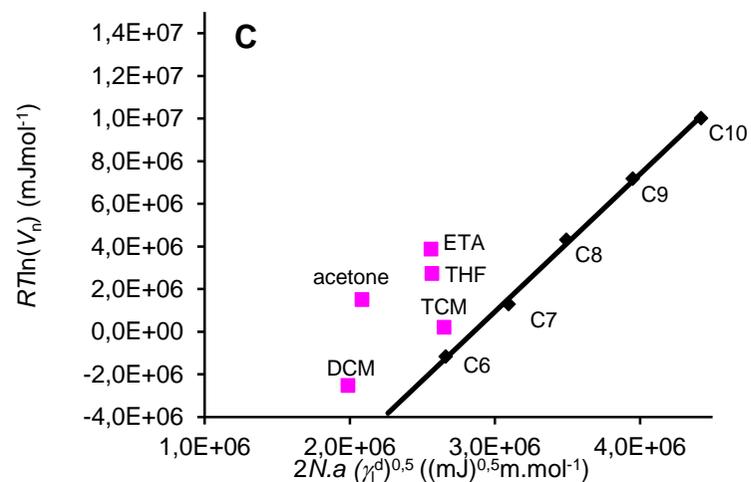
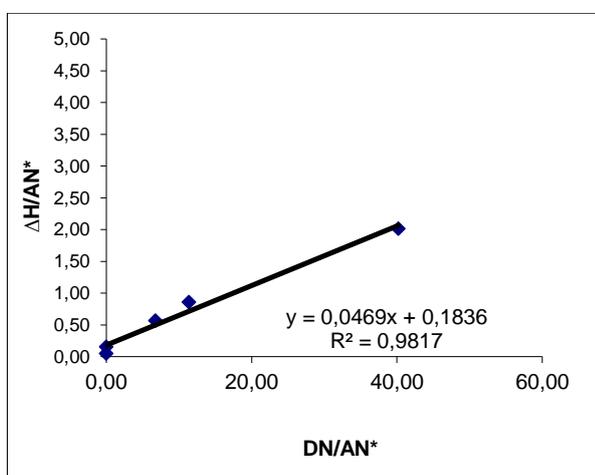


Figura B 3 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão e da componente dispersiva de energia de superfície.

- **Cálculo das constantes de acidez e basicidade (Ka e Kb)**

Tabela B 5 - Cálculo dos parâmetros utilizados para a obtenção das constantes de acidez e basicidade (Ka e Kb).

	AN* (mJ/mol)	DN (mJ/mol)	DN/AN* (mol)	ΔG (mJ)	ΔG/AN* (mol)
TCM	2,27E+07	0,00E+00	0,00	1,19E+06	5,26E-02
DCM	1,64E+07	0,00E+00	0,00	2,56E+06	1,56E-01
Acetona	1,05E+07	7,14E+07	6,80	5,99E+06	5,70E-01
THF	2,10E+06	8,44E+07	40,19	4,23E+06	2,02E+00
ETA	6,30E+06	7,18E+07	11,40	5,42E+06	8,60E-01



Ka	0,0469
Kb	0,1836

Figura B 4 - Representação gráfica do método de cálculo das constantes de acidez e basicidade apenas para uma temperatura de análise.

2. Xilana X-RAIZ (sais)

• Arranque (Determinação do caudal de hélio adequado à amostra)

Tabela B 6 - Resultados obtidos durante a determinação do caudal de hélio adequado à amostra.

Amostra	
Massa da Coluna vazia (g)	62,24
Massa de Coluna Cheia (g)	65,25
Massa de amostra (g)	3.0

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 1	23,9	0,2					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,16	0,16	0,16				
C8	2,84	2,79	2,82				
Metano (t ₀)	0,16						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	V _n (mL)	2.N.a.√(γ _i ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	2,82	23,9	0,906593	57,53	3492760	7682979,21	10550181,78

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 2	39,5	0,3					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,11	0,11	0,11				
C8	1,983	1,853	1,92				
Metano (t ₀)	0,11						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	V _n (mL)	2.N.a.√(γ _i ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	1,92	39,5	0,864661	61,75	3492760	7867421,11	10734623,68

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 3	53,1	0,4					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,083	0,083	0,08				
C8	1,52	1,46	1,49				
Metano (t ₀)	0,08						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	V _n (mL)	2.N.a.√(γ _i ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	1,49	53,1	0,825688	61,69	3492760	7864800,82	10732003,38

Ensaio	Caudal He (mL/min)	Vg (mL/g)
He 1	12,1	21,13
He 2	39,5	20,53
He 3	53,1	20,51

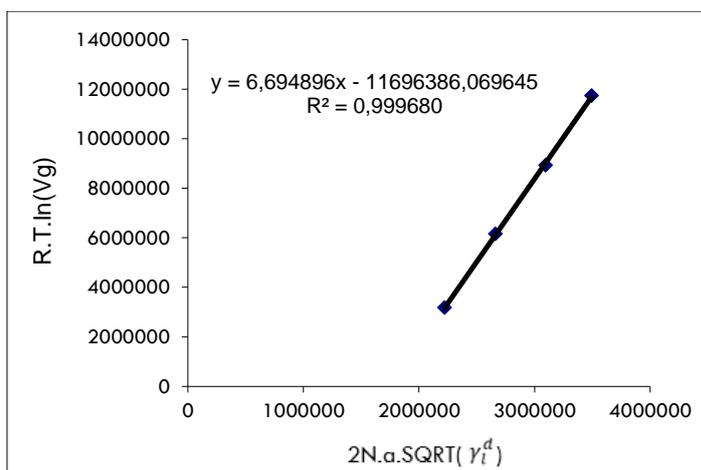
- **Análise de IGC a 60°C**

Tabela B 7 - Resultados referentes aos tempos de retenção das provas moleculares durante a análise de IGC a 60°C.

Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	t _r 3 (min)	Média (min)	Desvio	CV
Metano	0,113	0,113	0,113	0,113	0,000	0,000
C5	0,207	0,207	0,207	0,207	0,000	0,000
C6	0,380	0,380	0,380	0,380	0,000	0,000
C7	0,820	0,817	0,820	0,819	0,002	0,211
C8	1,957	2,013	2,037	2,002	0,041	2,050
TCM	0,584	0,635	0,606	0,608	0,025	4,146
DCM	0,318	0,345	0,341	0,334	0,015	4,392
Acetona	3,881	3,559		3,720	0,227	6,105
THF	4,501	4,365	4,540	4,468	0,092	2,060
ETA	6,712			6,712	-	-

Tabela B 8 - Valores obtidos para os parâmetros de equação para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.

	t _r (min)	F (mL/min)	J	Vn (mL)	2.N.a.√(γ _i ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)	Nº átomos de C	a.√(γ _i ^d)
C5	0,207	37,5	0,865	3,05	2220914	37624,78	3179507,46	5	1,844E-18
C6	0,380	37,5	0,865	8,66	2661724	3015972,05	6157854,73	6	2,209E-18
C7	0,819	37,5	0,865	22,89	3095308	5790084,41	8931967,09	7	2,568E-18
C8	2,002	37,5	0,865	61,26	3492760	8598425,01	11740307,69	8	2,908E-18



Declive	6,694
Ordenada na origem	-1,17E+07
Coefficiente de correlação	0,999
Componente dispersiva (mJ/m2)	44,82

Figura B 5 - Representação do método gráfico utilizado para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.

- **Carácter Ácido/Base da Superfície (Lewis)**

Tabela B 9 - Resultados obtidos referentes às componentes específicas dos trabalhos de adesão para as várias provas moleculares.

	t_r (min)	F (mL/min)	J	RT.ln(Vn)	Vn (mL)	2.N.a. $\sqrt{(\gamma_i^d)}$	Reta	$-\Delta Gas$ (mJ)	A (m ²)	Wa (mJ/m ²)	Wa(THF)/ wa(CHCL3)	$-\Delta Gas(THF)/$ $-\Delta Gas(CHCl3)$	a. $\sqrt{(\gamma_i^d)}$
TCM	0,608	37,5	0,865	7920304	16,06	2649680	6042946,01	1,88E+06	4,40E-19	7,0852	4,50	4,61	2,200E-18
DCM	0,334	37,5	0,865	5623524	7,18	1987260	1608112,99	4,02E+06	3,15E-19	21,1679			1,655E-18
Acetona	3,720	37,5	0,865	13585159	116,96	2083612	2253179,61	1,13E+07	4,25E-19	44,2768			1,726E-18
THF	4,468	37,5	0,865	14123101	141,23	2565372	5478512,72	8,64E+06	4,50E-19	31,9000			2,135E-18
ETA	6,712	37,5	0,865	15308534	213,98	2559350	5438196,05	9,87E+06	4,80E-19	34,1468			2,125E-18

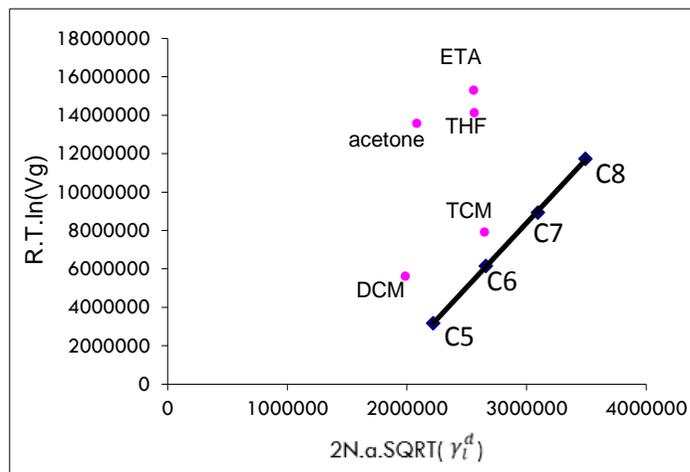
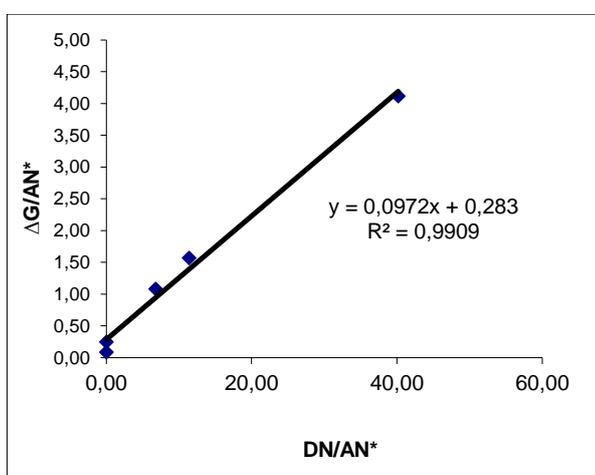


Figura B 6 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão e da componente dispersiva de energia de superfície.

- **Cálculo das constantes de acidez e basicidade (Ka e Kb)**

Tabela B 10 - Cálculo dos parâmetros utilizados para a obtenção das constantes de acidez e basicidade (Ka e Kb).

	AN* (mJ/mol)	DN (mJ/mol)	DN/AN* (mol)	ΔG (mJ)	ΔG/AN* (mol)
TCM	2,27E+07	0,00E+00	0,00	1,88E+06	8,27E-02
DCM	1,64E+07	0,00E+00	0,00	4,02E+06	2,45E-01
Acetona	1,05E+07	7,14E+07	6,80	1,13E+07	1,08E+00
THF	2,10E+06	8,44E+07	40,19	8,64E+06	4,12E+00
ETA	6,30E+06	7,18E+07	11,40	9,87E+06	1,57E+00



Ka	0,0972
Kb	0,283

Figura B 7 - Representação gráfica do método de cálculo das constantes de acidez e basicidade apenas para uma temperatura de análise.

É importante salientar que durante a análise desta xilana, ocorreu diversas irregularidades, nomeadamente derivado da interação da presença de sais com as provas moleculares. Evidenciando ainda que o cromatograma referente à prova ETA sofria constantemente uma distorção.

Anexo C

1. Xilana X-CM

- **Arranque (Determinação do caudal de hélio adequado à amostra)**

Tabela C 1 - Resultados obtidos durante a determinação do caudal de hélio adequado à amostra.

Amostra	
Massa da Coluna vazia (g)	65,03
Massa de Coluna Cheia (g)	67,67
Massa de amostra (g)	2,64

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 1	18,7	0,1					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,173	0,17	0,17				
C8	0,277	0,277	0,28				
Metano (t ₀)	0,17						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	V _n (mL)	2.N.a.√(γ _i ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	0,28	18,7	0,951661631	1,88	3492760	-887598,29	1640050,097

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 2	9,0	0,05					
Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,327	0,327	0,33				
C8	0,543	0,533	0,54				
Metano (t ₀)	0,33						
Composto	t _r (min)	F (mL/min)	J	V _n (mL)	2.N.a.√(γ _i ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	0,54	9,0	0,975416336	1,85	3492760	-922737,91	1604910,481

Ensaio	Caudal He (mL/min)	Vg (mL/g)
He 1	18,7	0,71
He 2	9,0	0,70

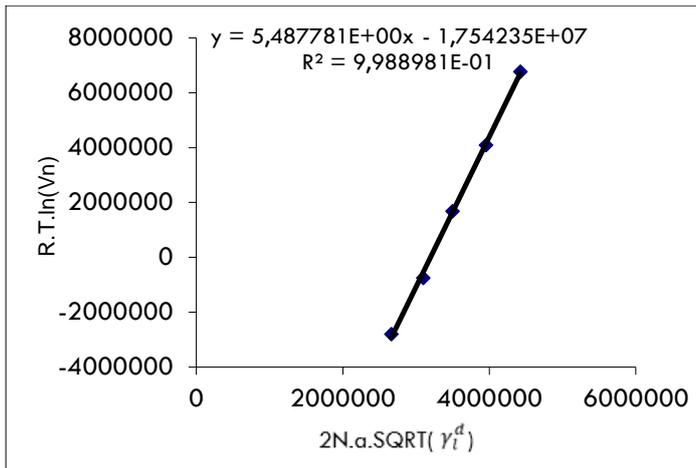
- **Análise de IGC a 40°C**

Tabela C 2 - Resultados referentes aos tempos de retenção das provas moleculares durante a análise de IGC a 40°C.

Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	t _r 3 (min)	Média (min)	Desvio	CV
Metano	0,327	0,327	0,327	0,327	0,000	0,000
C6	0,367	0,364	0,364	0,365	0,002	0,493
C7	0,416	0,409	0,407	0,411	0,005	1,101
C8	0,543	0,533	0,542	0,539	0,006	1,032
C9	0,868	0,864	0,858	0,863	0,005	0,571
C10	1,807	1,857	1,822	1,829	0,026	1,414
TCM	0,386	0,385		0,385	0,000	0,112
DCM	0,368	0,370	0,363	0,367	0,003	0,928
Acetona	0,407	0,411		0,409	0,002	0,587
THF	0,425	0,416		0,420	0,006	1,546
ETA	0,431	0,441	0,458	0,443	0,014	3,163

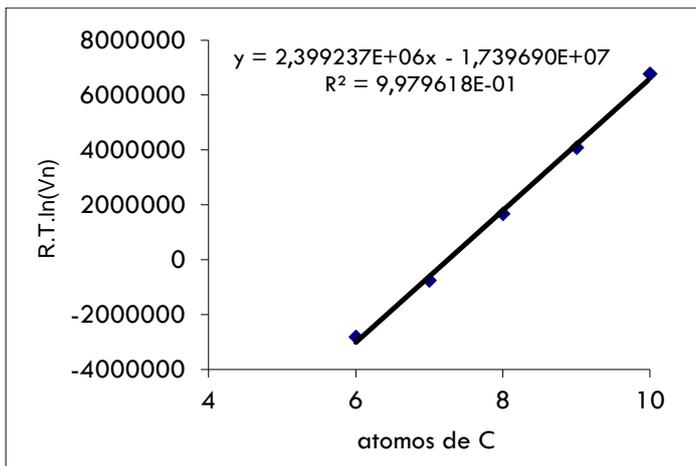
Tabela C 3 - Valores obtidos para os parâmetros de equação para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.

	t _r (min)	F (mL/min)	J	Vn (mL)	2.N.a.√(γ _l ^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)	Nº átomos de C	a.√(γ _l ^d)
C6	0,365	9,2	0,975	0,34	2661724	-5331417,98	-2803769,59	6	2,209E-18
C7	0,411	9,2	0,975	0,75	3095308	-3278859,14	-751210,75	7	2,568E-18
C8	0,539	9,2	0,975	1,90	3492760	849909,44	1677738,95	8	2,908E-18
C9	0,863	9,2	0,975	4,81	3950432	1563175,92	4090824,31	9	3,287E-18
C10	1,829	9,2	0,975	13,48	4420148	4243747,93	6771396,32	10	3,628E-18



Declive	5,488
Ordenada na origem	-1,75E+07
Coefficiente de correlação	0,999
Componente dispersiva (mJ/m2)	30,12

Figura C 1 - Representação gráfica do método gráfico utilizado para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.



Componente dispersiva (mJ/m2)	32,0
--------------------------------------	------

Figura C 2 - Representação gráfica do método de Dorris e Gray utilizado para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.

- **Carácter Ácido/Base da Superfície (Lewis)**

Tabela C 4 - Resultados obtidos referentes às componentes específicas dos trabalhos de adesão para as várias provas moleculares.

	t_r (min)	F (mL/min)	J	RT.ln(Vn)	Vn (mL)	$2.N.a.\sqrt{(\gamma_l^d)}$	Reta	$-\Delta Gas$ (mJ)	A (m ²)	Wa (mJ/m ²)	Wa(THF)/ wa(CHCL3)	$-\Delta Gas(THF)/$ $-\Delta Gas(CHCl3)$	$a.\sqrt{(\gamma_l^d)}$
TCM	0,385	9,2	0,975	-1691324	0,52	2649680	-3001488,92	1,31E+06	4,40E-19	4,9	2,24	2,29	2,200E-18
DCM	0,367	9,2	0,975	-2665146	0,36	1987260	-6636704,65	3,97E+06	3,15E-19	20,9			1,655E-18
Acetona	0,409	9,2	0,975	-793194	0,74	2083612	-6107945,99	5,31E+06	4,25E-19	20,8			1,726E-18
THF	0,420	9,2	0,975	-465132	0,84	2565372	-3464152,74	3,00E+06	4,50E-19	11,1			2,135E-18
ETA	0,443	9,2	0,975	112697	1,04	2559350	-3497200,15	3,61E+06	4,80E-19	12,5			2,125E-18

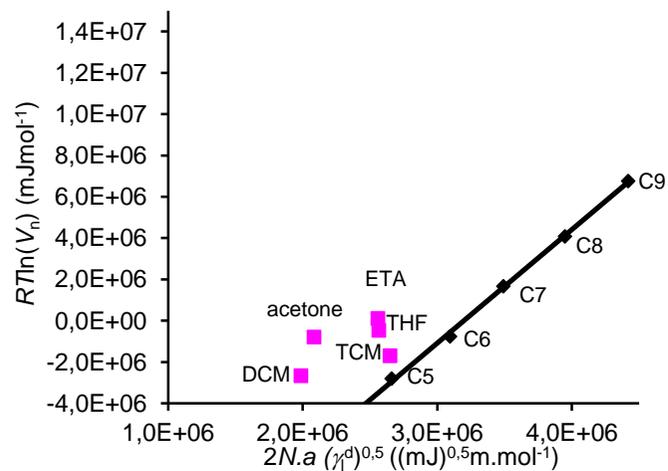
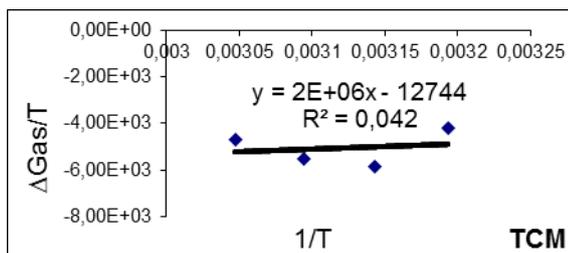


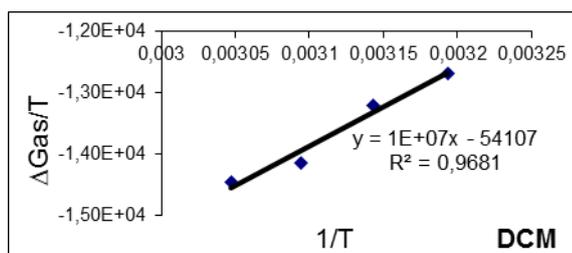
Figura C 3 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão e da componente dispersiva de energia de superfície.

• Cálculo das constantes de acidez e basicidade (Ka e Kb)

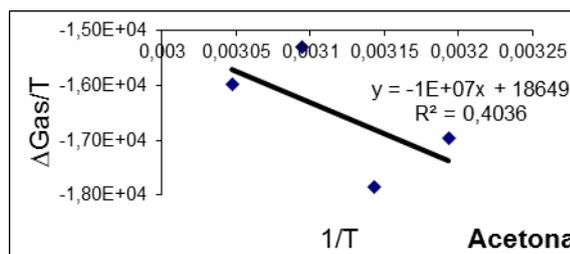
TCM	ΔG_{gas}	T (K)	$\Delta G_{\text{gas}}/T$	1/T
40	-1,31E+06	313,15	-4,18E+03	3,19E-03
45	-1,86E+06	318,15	-5,83E+03	3,14E-03
50	-1,78E+06	323,15	-5,50E+03	3,09E-03
55	-1,53E+06	328,15	-4,67E+03	3,05E-03



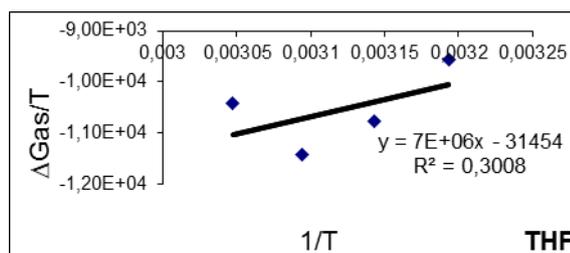
DCM	ΔG_{gas}	T (K)	$\Delta G_{\text{gas}}/T$	1/T
40	-3,97E+06	313,15	-1,27E+04	3,19E-03
45	-4,20E+06	318,15	-1,32E+04	3,14E-03
50	-4,58E+06	323,15	-1,42E+04	3,09E-03
55	-4,75E+06	328,15	-1,45E+04	3,05E-03



Acetona	ΔG_{gas}	T (K)	$\Delta G_{\text{gas}}/T$	1/T
40	-5,31E+06	313,15	-1,70E+04	3,19E-03
45	-5,68E+06	318,15	-1,79E+04	3,14E-03
50	-4,95E+06	323,15	-1,53E+04	3,09E-03
55	-5,25E+06	328,15	-1,60E+04	3,05E-03



THF	ΔG_{gas}	T (K)	$\Delta G_{\text{gas}}/T$	1/T
40	-3,00E+06	313,15	-9,58E+03	3,19E-03
45	-3,42E+06	318,15	-1,08E+04	3,14E-03
50	-3,69E+06	323,15	-1,14E+04	3,09E-03
55	-3,42E+06	328,15	-1,04E+04	3,05E-03



ETA	ΔG_{gas}	T (K)	$\Delta G_{\text{gas}}/T$	1/T
40	-3,61E+06	313,15	-1,15E+04	3,19E-03
45	-4,12E+06	318,15	-1,29E+04	3,14E-03
50	-3,75E+06	323,15	-1,16E+04	3,09E-03
55	-4,04E+06	328,15	-1,23E+04	3,05E-03

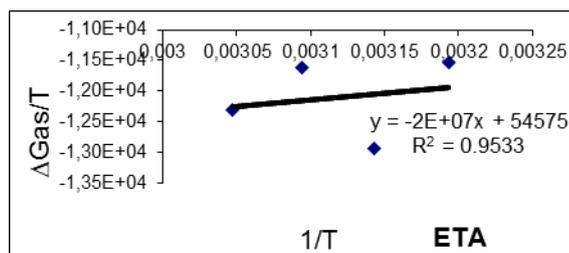


Figura C 4 - Cálculo dos parâmetros utilizados para a obtenção das componentes de entalpia e entropia de adsorção.

Tabela C 5 - Cálculo dos parâmetros utilizados para a obtenção das constantes de acidez e basicidade (Ka e Kb).

	AN* (mJ/mol)	DN (mJ/mol)	ΔH (mJ)	$\Delta H/ AN^*$ (mol)	DN/AN* (mol)	ΔG (mJ)	$\Delta G/ AN^*$ (mol)
TCM	2,27E+07	0,00E+00	2,467E+06	-0,11	0,00	1,19E+06	5,26E-02
DCM	1,64E+07	0,00E+00	1,297E+07	-0,79	0,00	2,56E+06	1,56E-01
Acetona	1,05E+07	7,14E+07	-1,128E+07	1,07	6,80	5,99E+06	5,70E-01
THF	2,10E+06	8,44E+07	6,702E+06	-3,19	40,19	4,23E+06	2,02E+00
ETA	6,30E+06	7,18E+07	2,135E+06	-0,34	11,40	5,42E+06	8,60E-01

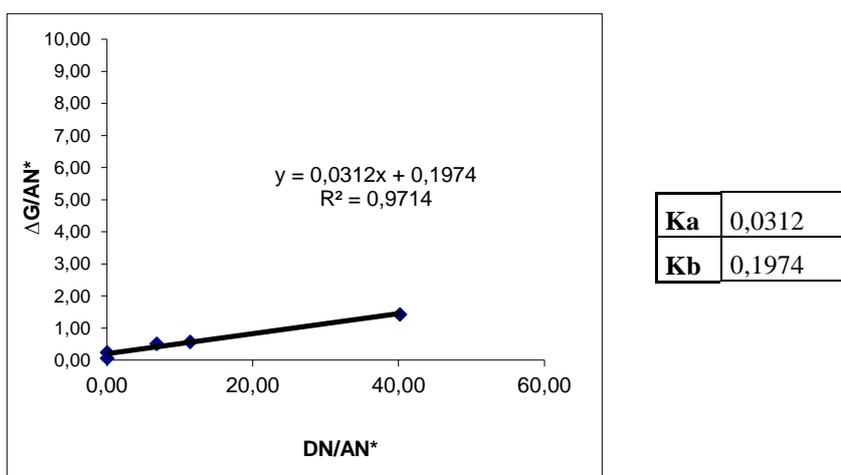


Figura C 5 - Representação gráfica do método de cálculo das constantes de acidez e basicidade apenas para uma temperatura de análise.

Analisando os *fittings* referentes aos parâmetros de cálculo das constantes de acidez e basicidade, facilmente se conclui que é impossível calcular com exatidão os valores referentes a estes parâmetros. Contudo, foi possível realizar uma estimativa para apenas uma temperatura.

Anexo D

1. Xilana X-AMI

- **Arranque (Determinação do caudal de hélio adequado à amostra)**

Tabela D 1 - Resultados obtidos durante a determinação do caudal de hélio adequado à amostra.

Amostra	
Massa da Coluna vazia (g)	61,52
Massa de Coluna Cheia (g)	62,36
Massa de amostra (g)	0,843

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He1	56,2	0,2					
Composto	t_r 1 (min)	t_r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,103	0,103	0,10				
C8	5,653		5,65				
Metano (t₀)	0,10						
Composto	t_r (min)	F (mL/min)	J	V_n (mL)	2.N.a.√(γ_t^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	5,65	56,2	0,906593	282,776	3492760	15140671,94	14696019,57

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He2	71,4	0,25					
Composto	t_r 1 (min)	t_r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,087	0,087	0,09				
C8	4,48		4,48				
Metano (t₀)	0,09						
Composto	t_r (min)	F (mL/min)	J	V_n (mL)	2.N.a.√(γ_t^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	4,48	71,4	0,885245	277,666	3492760	15093201,65	14648549,28

	Caudal (mL/min)	Pressão (bar)					
He 3	87,5	0,3					
Composto	t_r 1 (min)	t_r 2 (min)	Média (min)				
Metano	0,073		0,07				
C8	3,88		3,88				
Metano (t₀)	0,07						
Composto	t_r (min)	F (mL/min)	J	V_n (mL)	2.N.a.√(γ_t^d)	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)
C8	3,88	87,5	0,864661	288,03	3492760	15188602,38	14743950,02

Ensaio	Caudal He (mL/min)	Vg (mL/g)
He 1	56,2	335,44
He 2	71,4	329,38
He 3	87,5	341,67

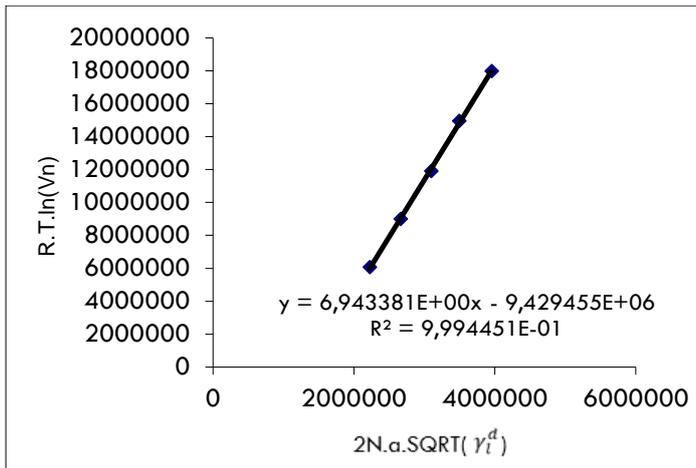
- **Análise de IGC a 40°C**

Tabela D 2 - Resultados referentes aos tempos de retenção das provas moleculares durante a análise de IGC a 40°C.

Composto	t _r 1 (min)	t _r 2 (min)	t _r 3 (min)	Média (min)	Desvio	CV
Metano	0,080	0,080	0,080	0,080	0,000	0,000
C5	0,233	0,233	0,233	0,233	0,000	0,000
C6	0,550	0,557	0,553	0,553	0,004	0,635
C7	1,537	1,537	1,513	1,529	0,014	0,906
C8	4,756	4,780	4,718	4,751	0,032	0,667
C9	15,192	14,885	14,846	14,975	0,190	1,266
TCM	1,201	1,174	1,192	0,417	0,002	0,384
DCM	0,496	0,503	0,487	1,189	0,014	1,175
Acetona	2,898	2,930	3,022	0,495	0,008	1,651
THF	4,285	3,840	4,267	2,950	0,064	2,183
ETA	7,444	6,662		4,131	0,252	6,100

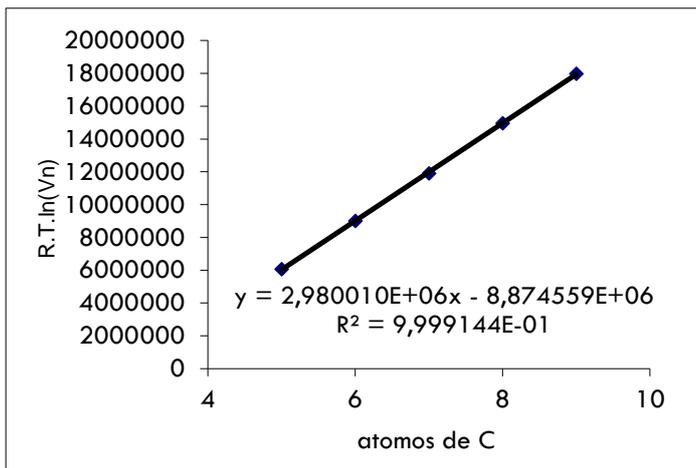
Tabela D 3 - Valores obtidos para os parâmetros de equação para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.

	t _r (min)	F (mL/min)	J	Vn (mL)	$2.N.a.\sqrt{(\gamma_l^d)}$	RT.ln(Vg)	RT.ln(Vn)	Nº átomos de C	$a.\sqrt{(\gamma_l^d)}$
C5	0,233	76,5	0,877	10,26	2220914	6507324,02	6062671,66	5	2,209E-18
C6	0,553	76,5	0,877	31,75	2661724	9447650,70	9002998,33	6	2,568E-18
C7	1,529	76,5	0,877	97,21	3095308	12360554,77	11915902,40	7	2,908E-18
C8	4,751	76,5	0,877	313,38	3492760	15408182,36	14963530,00	8	3,287E-18
C9	14,975	76,5	0,877	999,20	3950432	18427109,08	17982456,71	9	3,628E-18



Declive	6,943
Ordenada na origem	-9,43E+06
Coeficiente de correlação	0,999
Componente dispersiva (mJ/m²)	48,21

Figura D 1 - Representação do método gráfico utilizado para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.



Componente dispersiva (mJ/m²)	49,43
-------------------------------------------------	-------

Figura D 2 - Representação gráfica do método de Dorris e Gray utilizado para o cálculo da componente dispersiva de energia de superfície.

- **Carácter Ácido/Base da Superfície (Lewis)**

Tabela D 4 - Resultados obtidos referentes às componentes específicas dos trabalhos de adesão para as várias provas moleculares.

	t_r (min)	F (mL/min)	J	RT.ln(Vn)	Vn (mL)	2.N.a. $\sqrt{(\gamma^d)}$	Reta	$-\Delta Gas$ (mJ)	A (m2)	Wa (mJ/m2)	Wa(THF)/ wa(CHCL3)	$-\Delta Gas(THF)/$ $-\Delta Gas(CHCl3)$	a. $\sqrt{(\gamma^d)}$
TCM	1,189	76,5	0,8769	11219276	74,39	2649680	8968282,83	2,25E+06	4,40E-19	8,5	2,70	2,76	2,200E-18
DCM	0,495	76,5	0,8769	8662692	27,86	1987260	4368848,41	4,29E+06	3,15E-19	22,6			1,655E-18
Acetona	2,950	76,5	0,8769	13695271	192,53	2083612	5037857,05	8,66E+06	4,25E-19	33,8			1,726E-18
THF	4,131	76,5	0,8769	14592275	271,73	2565372	8382900,27	6,21E+06	4,50E-19	22,9			2,135E-18
ETA	7,053	76,5	0,8769	16006379	467,76	2559350	8341087,23	7,67E+06	4,80E-19	26,5			2,125E-18

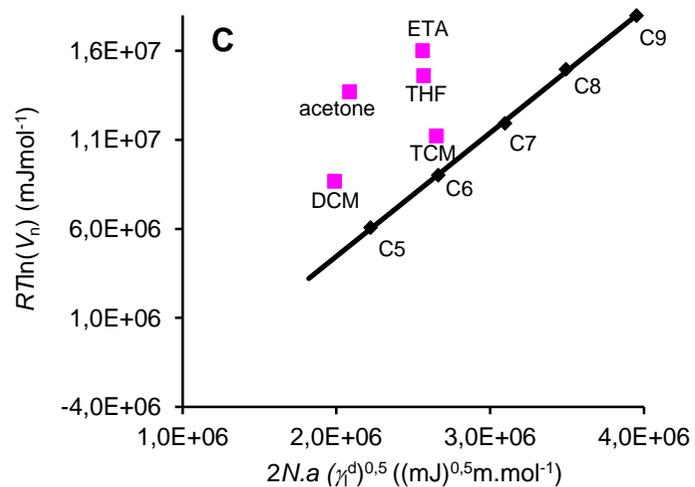
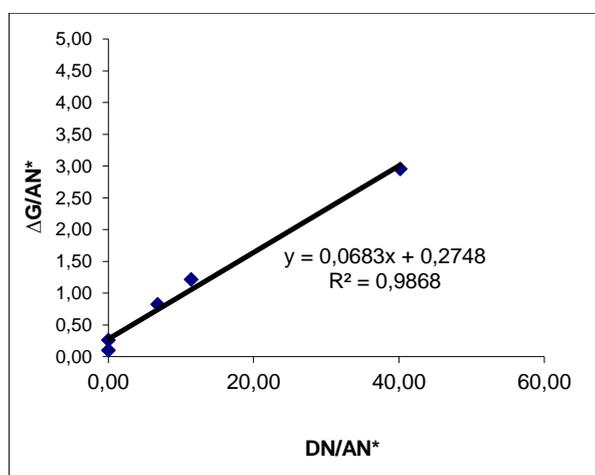


Figura D 3 - Representação gráfica dos valores das componentes específicas dos trabalhos de adesão e da componente dispersiva de energia de superfície.

- **Cálculo das constantes de acidez e basicidade (Ka e Kb)**

Tabela D 5 - Cálculo dos parâmetros utilizados para a obtenção das constantes de acidez e basicidade (Ka e Kb).

	AN* (mJ/mol)	DN (mJ/mol)	DN/AN* (mol)	ΔG (mJ)	ΔG/AN* (mol)
TCM	2,27E+07	0,00E+00	0,00	2,25E+06	9,92E-02
DCM	1,64E+07	0,00E+00	0,00	4,29E+06	2,62E-01
Acetona	1,05E+07	7,14E+07	6,80	8,66E+06	8,25E-01
THF	2,10E+06	8,44E+07	40,19	6,21E+06	2,96E+00
ETA	6,30E+06	7,18E+07	11,40	7,67E+06	1,22E+00



Ka	0,0683
Kb	0,2748

Figura D 4 - Representação gráfica do método de cálculo das constantes de acidez e basicidade apenas para uma temperatura de análise.