



CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE HEMICELULOSE PARA USO COMO SUBSTRATO FLEXÍVEL CONDUTOR

Layse Mendes Diniz^{1*}, Wladymyr J. B. de Sousa² e Sandra Maria da Luz¹

1 - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, (UnB). Campus
Universitário Darcy Ribeiro, Faculdade de Tecnologia, Brasília, CEP 70910-900, DF.

2 - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina
Grande (UFCG)

laysemendis@hotmail.com

RESUMO

O uso de sensores pela sociedade tem crescido constantemente, abrindo oportunidade para pesquisas relacionadas ao uso de polímeros naturais em substituição aos polímeros artificiais. A hemicelulose, por exemplo, é extraída de fibras vegetais, e por ser um material biodegradável tem-se aumentado o interesse em utilizá-la. Dentre as possíveis aplicações para a hemicelulose, pode-se citar o uso como substrato flexível condutor, devido ao seu baixo custo, baixa densidade, flexibilidade e possibilidade de reciclagem. Portanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver filmes condutores de hemicelulose com nanopartículas de prata e assim avaliar o seu potencial uso como substrato flexível condutor. Primeiramente, a hemicelulose foi extraída da fibra da juta com KOH 10% m/v, e depois produziram-se filmes poliméricos de hemicelulose pura e com concentrações variadas (0,0625% a 1% m/m) de nanopartículas de prata (AgNPs) utilizando a técnica de moldagem por água (water casting). Os filmes foram caracterizados utilizando a TGA (Termogravimetria), DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), FTIR (Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier) e UV-Vis (Espectroscopia nas regiões do ultravioleta e visível) e multímetro de bancada. Os filmes de hemicelulose apresentaram estabilidade térmica de 170°C e degradação térmica a 262°C. Filmes de hemicelulose com 1,0% (m/m) de AgNPs mostraram o melhor resultado de condutividade. Pode-se concluir que os filmes de hemicelulose apresentaram boas características para serem utilizados como substrato flexível condutor e os filmes com 1,0% de AgNPs foram os que apresentaram melhor desempenho para tal uso.

Palavras-chave: *substrato flexível condutor, hemicelulose, filmes.*

INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico e a demanda por sensores eletrônicos nas mais diversas áreas e aplicações, como por exemplo, sensores de umidade, pressão, tensão, vibração, movimento, temperatura, energia, pH e compostos químicos⁽¹⁾, têm estimulado o desenvolvimento de componentes flexíveis condutores que possam ser obtidos a partir de materiais ambientalmente corretos e que sejam produzidos em larga escala e com baixo custo.

Nesse sentido, a alta demanda de matérias-primas para a produção desses componentes condutores inevitavelmente leva a problemas ambientais drásticos. A fim de minimizar os impactos ambientais negativos, ampliar a viabilidade econômica e suprir

requerimentos de eficiência energética, polímeros naturais estão sendo cada vez mais explorados como candidatos a substituir alguns materiais convencionais na fabricação desses dispositivos.

Esses polímeros ocorrem amplamente na natureza ou são extraídos de plantas ou animais. Dentre os diversos polímeros naturais existentes, pode-se destacar a hemicelulose. Ela pode ser extraída de fibras vegetais ou fibras lignocelulósicas, que são constituídas por três componentes principais (percentual em massa): celulose (40-60%), hemicelulose (20-40%) e lignina (10-25%)⁽²⁾, dependendo da fonte.

Os polímeros de hemicelulose são ramificados, totalmente amorfos, parcialmente solúveis em água e higroscópicos⁽³⁾. Por ser um material biodegradável e de fonte renovável, tem-se aumentado o interesse em utilizar a hemicelulose para uma variedade de aplicações. Apesar de apresentar essas boas qualidades, a hemicelulose ainda é pouco estudada quando comparada a outros polímeros naturais, como a celulose, por exemplo.

Portanto, essa pesquisa propõe um estudo inovador e simplificado do uso da hemicelulose como substrato flexível para aplicação como sensor. Tendo como principal objetivo conhecer o comportamento elétrico dos substratos baseados em hemicelulose agregados com nanopartículas metálicas, avaliando assim as possibilidades viáveis para sua aplicação na fabricação de sensores flexíveis.

MATERIAIS E MÉTODOS

Extração da Hemicelulose e Obtenção dos Filmes

Os procedimentos de extração da hemicelulose foram realizados de acordo com⁽⁴⁾. Cerca de 10 g de fibras foram imersas em 200 mL de água destilada por 1 h e filtradas. Adicionaram-se as fibras à solução de KOH 10% (m/v), ficando sob agitação orbital a 250 rpm e mecânica a 50 rpm por 3 h. Em seguida foram filtradas e o licor obtido teve seu pH ajustado para 4,8 utilizando-se ácido acético. Após 24 h o licor foi centrifugado por 5 min a 4000 rpm. Acrescentou-se ao licor a solução (1:10 ácido acético e etanol) para que ocorresse a precipitação da hemicelulose. A solução resultante foi filtrada e porção de hemicelulose obtida. Após, produziu-se um filme utilizando a técnica de “water casting”, na qual o material é moldado utilizando água como solvente. Para isso, a hemicelulose foi solubilizada em água destilada à concentração de 33% (m/v) sob agitação magnética por 2 h a 35°C. Após, a solução foi centrifugada a 4000 rpm por 10 min e vertida sobre uma placa de vidro (30 x 40 cm), deixando-se o filme secar a 25°C. Para a preparação dos substratos flexíveis condutores a partir da hemicelulose obtida, diferentes concentrações de AgNPs (0,0625%, 0,125%, 0,25%, 0,5% e 1% m/m) foram incorporadas à hemicelulose. Em seguida, a solução ficou sob agitação magnética por 10 min a 25°C. E finalmente, a solução foi depositada em uma placa de vidro (15 x 15 cm), até secagem em temperatura ambiente e formação do filme.

Caracterização dos Filmes e Nanocompósitos

Foram realizados ensaios de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para os filmes de hemicelulose pura em um analisador térmico simultâneo TGA/DSC, modelo SDT Q600 (TA Instruments), em cadinho de alumina, sob atmosfera de N₂ (Nitrogênio) com fluxo de 50 mL/min, à taxa de aquecimento de 10°C/min, iniciando à temperatura ambiente até 950°C.

A Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para a hemicelulose pura, utilizando um espectrômetro Nicolet iS10 da Thermo

Scientific com o acessório de transmitância. Os espectros foram coletados na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

Os filmes de hemicelulose pura e os filmes de hemicelulose com nanopartículas de prata foram analisados por Espectroscopia nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectrômetro Evolution 220 da Thermo, utilizando-se um suporte para amostras sólidas. Os espectros foram coletados entre 200 a 800 nm. Para a obtenção da condutividade desses filmes foi utilizado um multímetro digital ET-1649-Minipa, sendo medidos a resistência elétrica das amostras. A condutividade elétrica foi calculada seguindo as Equações (A) e (B).

$$\rho = R_s \cdot t \quad (A) \quad \sigma = 1/\rho \quad (B)$$

Onde: ρ = Resistência elétrica em $\Omega \cdot \text{cm}$, R_s = Resistência da folha em Ω , t = espessura do filme em cm, σ = Condutividade em S/cm .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o espectro de FTIR para o filme de hemicelulose pura. A presença de bandas de absorção é atribuída a grupos funcionais de componentes da parede celular da hemicelulose. Observa-se uma banda de alongamento mais intenso em aproximadamente 3428 cm^{-1} referente aos grupos hidroxila (OH) presentes na hemicelulose na água residual na amostra⁽⁵⁾. Em 2923 cm^{-1} há uma banda que corresponde à vibração de alongamento do grupo CH, simétricas e assimétricas em componentes de hemicelulose⁽⁶⁾. A banda em 1750 cm^{-1} está associada ao alongamento carbonila (C=O) devido ao estiramento do grupo ácido carboxílico da lignina ou do grupo éster da hemicelulose⁽⁷⁾. A banda curta em 1636 cm^{-1} está associada a unidade absorvida. A banda em 1458 cm^{-1} representa vibrações dos grupos CH e OH na hemicelulose. Já em 1378 cm^{-1} , a banda de éster C-H se refere à acetilação parcial de grupos hidroxila na hemicelulose⁽⁸⁾. E uma banda em 1041 cm^{-1} é devido ao alongamento de grupos laterais (C-OH) e das ligações glicosídicas (C-O-C) da hemicelulose⁽⁸⁾.

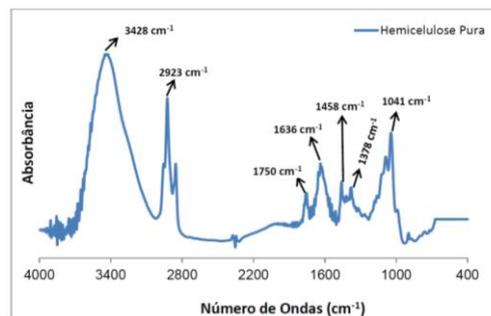


Figura 1: Espectro de FTIR do filme de Hemicelulose Pura.

A Figura 2 ilustra a caracterização térmica dos filmes de hemicelulose pura por TG e DSC. Na Figura 2(a) observa-se que há quatro estágios de perda de massa. O primeiro pico, de menor intensidade, que ocorreu aos 48°C é o início da perda de umidade da hemicelulose, ocorrendo a desidratação e clivagem das suas cadeias laterais, e pertence ao primeiro estágio de perda de massa. O segundo pico de degradação ocorreu aos 216°C e o terceiro aos 263°C e apresentou maior intensidade de degradação que o segundo. Ambos picos pertencem ao segundo estágio referente a degradação da hemicelulose. O quarto pico ocorreu 442°C e o quinto ocorreu 810°C e referem-se, respectivamente, a porções de lignina e resíduos da solução de KOH com sua possível conversão em óxido. A degradação térmica da lignina

ocorre na faixa de temperatura entre 225°C e 450°C⁽⁹⁾. A estabilidade térmica apresentada foi em média de 170°C. E teor de resíduo de hemicelulose foi de 8,4%.

Quatro eventos térmicos principais foram detectados, conforme mostrado na Figura 2(b) para o filme de Hemicelulose Pura. O primeiro é endotérmico e possui baixa energia, ocorrendo em torno de 50°C e está relacionado à perda de umidade; um segundo evento endotérmico relacionado a temperatura de transição vítrea (Tg) da hemicelulose, ocorrendo a 191°C; o terceiro evento é exotérmico, em 262°C e corresponde à própria degradação da hemicelulose⁽¹⁰⁾; e no quarto evento observa-se a ocorrência de ondulações endotérmicas largas e pouco definidas, sem caracterizar picos, atribuída à degradação da porção celulósica presente nas amostras. Outros eventos também podem ser observados, como um pico endotérmico que ocorre a 758°C, podendo estar relacionado à pirólise da lignina. E outro exotérmico a 803°C referente aos óxidos de potássio residuais da solução de extração.

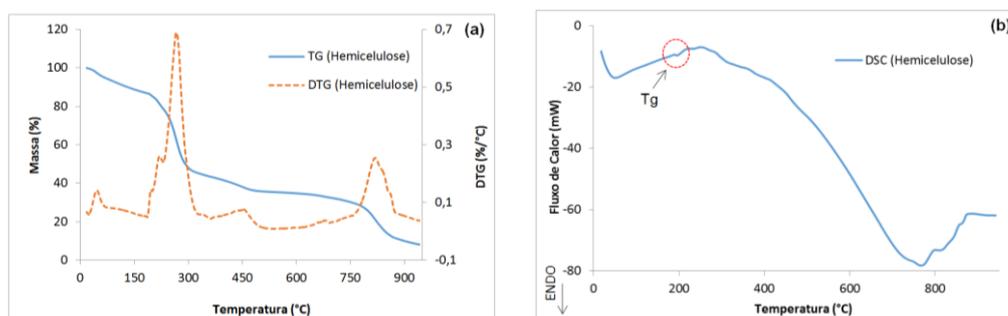


Figura 2: Curvas (a) TG e DTG, e (b) DSC dos filmes de hemicelulose pura.

Na Figura 3 observam-se os espectros de UV-Vis dos filmes de hemicelulose pura e de hemicelulose com diferentes percentuais de AgNPs. E na Tabela 1 observam-se os valores máximos de absorvância e transmitância e os seus respectivos comprimentos de onda. Pode-se observar que os filmes apresentam ampla absorção na faixa de 200 a 800 nm.

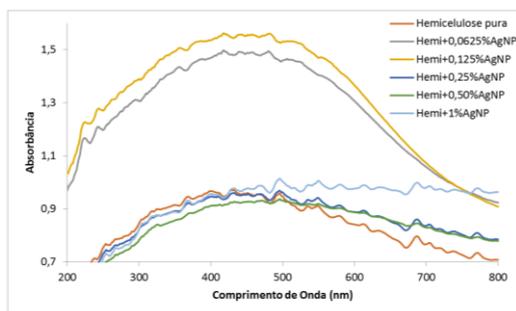


Figura 3: Espectro UV-Vis do filme de hemicelulose e dos filmes de hemicelulose com AgNPs.

Tabela 1: Valores do comprimento de onda (nm), absorvância e transmitância para o filme de hemicelulose e os filmes de hemicelulose com 0,0625%, 0,125%, 0,25%, 0,50% e 1,0% de nanopartículas de prata (AgNPs).

Amostra	Comprimento de onda (nm)	Absorvância (u.a.)	Transmitância (%)
Hemicelulose Pura	429	0,97	10,71
Hemi+0,0625%AgNPs	424	1,49	3,24
Hemi+0,125%AgNPs	423	1,56	2,75
Hemi+0,25%AgNPs	501	0,96	10,96
Hemi+0,50%AgNPs	501	0,93	11,75
Hemi+1,0%AgNPs	500	1,0	10,0

A espectroscopia UV-Vis é uma técnica importante para confirmar a formação e estabilidade de AgNPs em soluções aquosas. O tamanho e a forma dos AgNPs determinam a localização espectral e a largura da banda de absorção. A absorção UV-Vis de AgNPs é mais conhecida por exibir um máximo dentro da faixa de 400–440 nm, devido às suas características⁽¹¹⁾. Analisando a Tabela 1 percebe-se que as amostras apresentam comprimento de ondas semelhantes, isso indica que as nanopartículas de prata utilizadas possuem tamanhos de partículas regulares.

A transmitância dos filmes, que é inversamente proporcional a absorvância, está relacionada à capacidade do material de transmitir a luz que nele incide. Há diminuição da

transmitância com o aumento da dificuldade que a luz tem em atravessar a amostra⁽¹²⁾. Portanto, espera-se valores maiores de absorção para amostras com maiores concentrações de AgNPs.

Na Tabela 2 observa-se os valores de condutividade elétrica para os filmes de hemicelulose e hemicelulose com nanopartículas de prata. A partir dos valores encontrados para resistência elétrica, utilizou-se as Equações (A) e (B) para calcular os valores de resistência da folha e conseqüentemente a sua condutividade. Conforme esperado, os resultados mostraram que quanto maior o percentual de AgNPs na composição do nanocompósito, maior será a condutividade elétrica resultante, pois uma maior quantidade de nanopartículas condutoras está dispersa no filme facilitando a condução dos elétrons.

Para a amostra Hemi+1,0%AgNP, observou-se uma resistência da folha de $3,31 \times 10^8 \Omega/\square$ e conseqüentemente uma condutividade de $1,67 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$, sendo esse valor o maior encontrado em comparação as outras amostras. Pode-se inferir que a quantidade de nanopartículas de prata foi suficiente para se dispersar bem na matriz e conduzir elétrons⁽¹³⁾.

Amostra	Resistência de Folha (Ω/\square)	Espessura (cm)	Condutividade (S/cm)
Hemicelulose Pura	$2,33 \times 10^{10}$	0,0145	$2,96 \times 10^{-9}$
Hemi+0,0625%AgNPs	$1,52 \times 10^{10}$	0,0179	$3,67 \times 10^{-9}$
Hemi+0,125%AgNPs	$1,18 \times 10^{10}$	0,0188	$4,51 \times 10^{-9}$
Hemi+0,25%AgNPs	$1,20 \times 10^{10}$	0,0101	$8,22 \times 10^{-9}$
Hemi+0,50%AgNPs	$1,62 \times 10^9$	0,0189	$3,27 \times 10^{-8}$
Hemi+1,0%AgNPs	$3,31 \times 10^8$	0,0181	$1,67 \times 10^{-7}$

Tabela 2: Resultados da resistência de folha, espessura média dos filmes e condutividade para os filmes de hemicelulose pura e hemicelulose com 0,0625%, 0,125%, 0,25%, 0,50% e 1,0% de nanopartículas de prata (AgNPs).

CONCLUSÕES

No presente trabalho verificamos boa estabilidade térmica, baixa porosidade, baixa rugosidade e superfície hidrofílica, características que juntamente com as propriedades biodegradáveis da hemicelulose conferem a esse bioproduto funcionalidades desejáveis para tecnologias aplicadas a sensores.

Ao produzir filmes de hemicelulose com diferentes percentuais de nanopartículas de prata (AgNPs) foi verificado que as amostras com maior quantidade de nanopartículas induziram um aumento significativo da condutividade elétrica do filme. Uma provável hipótese para os resultados obtidos é que houve uma boa dispersão dessas nanopartículas na matriz de hemicelulose, sendo a quantidade de 1,0% a mais apropriada para uso futuro nesse estudo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, DPG/UnB, FAPDF e CNPq pelo suporte.

REFERÊNCIAS

- FAN, S.; DAN, L.; MENG, L.; ZHENG, W.; ELIAS, A.; WANG, X. Improved response time of flexible microelectromechanical sensors employing eco-friendly nanomaterials. *Nanoscale*, v.9, n.73, p.16915-1621, 2017.
- SPINACÉ, M.A.S.; LAMBERT, C.S.; FERMOSELLI, K.K.G.; De Paoli, M.A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydrate Polymers*, v.77, n.1, p.47-53, 2009.
- LI, X.; TABIL, L.G; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, v.15, n.1, p.25-33, 2007.

4. KATAOKA, L.F. de M.S.; HIDALGO, M.D.P.F.; LUZ, S.M. The Influence of Potassium Hydroxide Concentration and Reaction Time on the Extraction Cellulosic Jute Fibers. *Journal of Natural Fibers*, p.1-13, 2021.
5. ZHAO, X.; TONG, T.; LI, H.L.; LU, H.; REN, J.; ZHANG, A.; et al. Characterization of hemicelluloses from *Neolamarckia cadamba* (Rubiaceae) during xylogenesis. *Carbohydrate Polymers*, v.156, p.333-339, 2017.
6. ABDULKHANI, A.; NAJD MAZHAR, A.; HEDJAZI, S.; HAMZEH, Y. Preparation of xylan bio-composite films reinforced with oxidized carboxymethyl cellulose and nanocellulose. *Polymer Bulletin*, v.77, p.6227-6239, 2020.
7. ROSSA, L.V.; SCIENZA, L.C.; ZATTERA, A.J. Effect of curauá fiber content on the properties of poly(hydroxybutyrate-co-valerate) composites. *Polymers Composites*, v.34, n.4, p.450-456, 2013.
8. OLIVEIRA, M.R.; DINIZ, L.M.; ELIAS; A.L.; LUZ; S.M. Hemicellulose Films from Curaua Fibers (*Ananas erectifolius*): Extraction and Thermal and Mechanical Characterization. *Polymers*, v.14, n.15, p.2999, 2022.
9. FIGUEROA, M.J.M.; MORAES, P.D. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. *Ambiente Construído*, v.9, n.4, p.157-174, 2009.
10. Sabiha-Hanim S, Aziatul-Akma A. Polymer characterization of cellulose and hemicellulose. *Polymer science research advances, practical applications and educational aspects*, p.404-411, 2016.
11. KWON, G.J.; HAN, S.Y.; PARK, C.W.; PARK, J.S.; LEE, E.A.; KIM, N.H.; et al. Adsorption Characteristics of Ag Nanoparticles on Cellulose Nanofibrils with Different Chemical Compositions. *Polymers*, v.12, n.1, p.164, 2020.
12. BURGESS, C. The basis for good spectrophotometric UV-visible measurements. *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*, p.1-35, 2017.
13. DU, X.; ZHANG, Z.; LIU, W.; DENG, Y. Nanocellulose-based conductive materials and their emerging applications in energy devices - A review. *Nano Energy*, v.35, p.299-320, 2017.

CHARACTERIZATION OF HEMICELULOSE FILMS FOR USE AS A FLEXIBLE CONDUCTIVE SUBSTRATE ABSTRACT

The use of sensors by society has been growing constantly, opening an opportunity for research related to the use of natural polymers to replace artificial polymers. Hemicellulose, for example, is extracted from plant fibers, and as it is a biodegradable material, interest in using it has increased. Among the possible applications for hemicellulose, it is possible to mention its use as a flexible conductive substrate, due to its low cost, low density, flexibility and possibility of recycling. Therefore, the objective of this work is to develop conductive hemicellulose films with silver nanoparticles and thus evaluate its potential use as a flexible conductive substrate. First, hemicellulose was extracted from the jute fiber with KOH 10% w/v, and then polymeric films of pure hemicellulose and with varying concentrations (0.0625% to 1% w/w) of silver nanoparticles (AgNPs) were produced.) using the water casting technique. The films were characterized using TGA (Thermogravimetry), DSC (Differential Exploratory Calorimetry), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) and UV-Vis (Ultraviolet and Visible Spectroscopy) and bench top multimeter. The hemicellulose films showed thermal stability at 170°C and thermal degradation at 262°C. Hemicellulose films with 1.0% (m/m) of AgNPs showed the best conductivity result. It can be concluded that the hemicellulose films presented good characteristics to be used as a flexible conductive substrate and the films with 1.0% of AgNPs were the ones that presented the best performance for such use.

Keywords: flexible conductive substrate, hemicellulose, films.