

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE  
HEMICELULOSE DE JUTA/ POLI(ÁCIDO  
LÁTICO): UMA ALTERNATIVA  
SUSTENTÁVEL PARA EMBALAGENS**

MICHAELLA SOCORRO BRUCE FIALHO

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS



**FACULDADE DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS**

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE  
HEMICELULOSE DE JUTA/ POLI(ÁCIDO  
LÁTICO): UMA ALTERNATIVA  
SUSTENTÁVEL PARA EMBALAGENS**

**MICHAELLA SOCORRO BRUCE FIALHO**

**ORIENTADOR(A): PROF<sup>a</sup> DR<sup>a</sup> SANDRA MARIA DA LUZ  
TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS  
BRASÍLIA/DF: FEVEREIRO, 2024**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS**

**FILMES BIODEGRADÁVEIS DE HEMICELULOSE DE JUTA/  
POLI(ÁCIDO LÁTICO): UMA ALTERNATIVA  
SUSTENTÁVEL PARA EMBALAGENS**

**TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.**

**APROVADA POR:**

---

**Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sandra Maria da Luz – Universidade de Brasília (UnB)  
(Orientadora)**

---

**Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Alysson Martins Almeida Silva - Universidade de Brasília (UnB)  
(Examinador Interno)**

---

**Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Daniella Regina Mulinari - Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)  
(Examinador Externo)**

---

**Prof<sup>o</sup> Michel Brienzo - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)  
(Examinador Externo)**

**BRASÍLIA/DF, 05 de fevereiro de 2024.**

## FICHA CATALOGRÁFICA

FIALHO, MICHAELLA SOCORRO BRUCE

Filmes biodegradáveis de hemicelulose de juta/ poli(ácido láctico): uma alternativa sustentável para embalagens. [Distrito Federal] 2024. 101p.,210 x 297mm. (PPGCM/FT/UnB, Doutorado, Ciências Mecânicas, 2024).

Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas.

1. FILMES BIODEGRADÁVEIS

2. POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

3. HEMICELULOSE

4. PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS

5. EMBALAGENS

**I.ENM/FT/UnB**

**II. Brasília.**

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

FIALHO, M.S.B., Filmes biodegradáveis de hemicelulose de juta/ poli(ácido láctico): uma alternativa sustentável para embalagens. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas. Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília – Faculdade de Tecnologia, Brasília, DF, 102p.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Michaella Socorro Bruce Fialho

TÍTULO: Filmes biodegradáveis de hemicelulose de juta/poli(ácido láctico): uma alternativa sustentável para embalagens

GRAU: Doutor      ANO: 2024

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

---

Michaella Socorro Bruce Fialho  
michaella.socorro@gmail.com

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me abençoar e colocar pessoas incríveis nessa etapa da minha vida que sempre me motivaram a seguir em frente.

Meus agradecimentos especiais, à minha família aos meus pais, Eudes Fialho e Edevaldo Fialho, meus irmãos Jéssica Fialho e Bruno Fialho, e ao Thiago Pedrosa pois nunca me faltaram palavras de incentivo, amor e carinho durante toda esta etapa.

Gostaria de expressar minha gratidão a professora Sandra Maria da Luz, por me receber de braços abertos em seu grupo de pesquisa, e aceitar orientar este trabalho, por ser sempre muito solícita e prestativa.

Aos meus amigos e colegas do grupo pela amizade, pelos conselhos, momentos de desabafos e risadas, e todo incentivo mútuo: Layse, Maria, Lincoln e Lays. Além dos meus amigos de toda uma vida Jéssyka Sâmya, Thiago Fortes, Thiago Souza, Alessandra, Ana Cecília, Maria Clara e Ageu.

Agradeço as contribuições e assistências dos professores Edgar Amaral, Rosineide Leão e Cláudio Del Menezzi que foram essenciais para este trabalho.

Aos técnicos: do SG-9 – Ivan (Lab. Metalografia), Jonas (EFL) pelo auxílio e disponibilidade nos ensaios de DMA, Taisa (UFAM) pela realização do ângulo de contato e ao pesquisador Robson Dantas (INPA) pela realização das imagens de MEV.

À Universidade de Brasília, ao DPG, a FAP-DF, ao CNPq e a CAPES pela bolsa concedida e todo apoio financeiro durante a realização desta pesquisa.

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais pelo amor e suporte incondicional,  
Edevaldo Albuquerque Fialho e  
Eudes Bruce Fialho.*

*Sometimes to do what's right, we must be steady...  
and give up the things we desire the most...  
even our dreams!*

*Peter Parker*

## RESUMO

Os filmes de hemicelulose apresentam desafios em termos de aplicabilidade devido à sua difícil processabilidade, caráter hidrofílico e baixa resistência mecânica. Diante dessas limitações, a combinação com o poli(ácido láctico) (PLA) pode contribuir com o melhoramento dessas propriedades. Assim, o objetivo desta pesquisa foi produzir filmes de blendas poliméricas mais resistentes e otimizar a aplicabilidade da hemicelulose em embalagens. Neste trabalho, a hemicelulose foi obtida a partir da fibra de juta por meio de um processo de tratamento alcalino com KOH (Hidróxido de potássio) e as principais análises para a caracterização dos filmes foram o FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier), TGA (Análise Termogravimétrica), DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), ângulo de contato, propriedades mecânicas e DMA (Análise Dinâmico-Mecânica). Além disso, o efeito do ácido cítrico para a compatibilização entre os polímeros nas blendas também foi um dos focos deste estudo. Adicionalmente, avaliou-se a interação dos filmes com água e produtos sanitizantes (sabão diluído ou concentrado), observando as taxas de absorção de água, mudanças na morfologia e alterações nas propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas após 240 horas de imersão. A degradabilidade dos filmes em solo foi estudada durante 10, 50 e 90 dias de exposição, analisando as taxas de perda de massa, mudanças morfológicas e variações nas propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas. Com relação aos aspectos químicos das blendas, os espectros de FTIR indicaram possíveis reações de esterificação entre os grupos hidroxila da hemicelulose e os grupos carboxila do ácido cítrico. A estabilidade térmica das blendas puras e quando submetidas à exposição à água, sabão e ao período de enterramento em solo foi inferior em comparação com os polímeros puros. Observou-se ainda a diminuição em ~40% na  $T_g$  do filme de PLA (67,1 °C) após a imersão em água (37,1 °C), sabão diluído (44,8 °C) e sabão concentrado (42,4 °C). Essa diminuição pode ser atribuída ao efeito plastificante da água sobre o PLA. Sobre a morfologia das blendas puras, esta se apresentou parcialmente homogênea, enquanto após a imersão e enterramento em solo foi possível identificar a degradação da parcela de hemicelulose contida no PLA. A taxa de perda de massa das blendas após 90 dias foi de aproximadamente 35%, enquanto a perda de massa do PLA puro foi de apenas 7%. Após o período de imersão e degradação em solo, observou-se que a  $T_g$  e a  $T_m$  das blendas não foram afetadas. No entanto, houve um aumento significativo na cristalinidade das blendas, que atingiu um valor máximo de aproximadamente 23% após 90 dias. A taxa de absorção de água e sabão pelas blendas aumentaram e os valores de ângulo de contato diminuíram, de acordo com a concentração de hemicelulose na blenda, o que demonstra o caráter hidrofílico dos filmes. As propriedades de tração mostraram que as blendas apresentaram resistência à tração melhorada em comparação com o PLA puro e o filme de hemicelulose. A elongação até a ruptura das blendas foi substancialmente menor que a do PLA puro. O teor de hemicelulose diminuiu o módulo de elasticidade e de armazenamento dos filmes. As propriedades dinâmico-mecânicas dos filmes após o período de imersão em água e nos produtos sanitizantes variam com o aumento da temperatura, sendo mais sensível nas blendas com menor teor de ácido cítrico. E diminuíram drasticamente conforme o tempo de enterramento no solo. Os resultados revelaram alterações substanciais nas propriedades finais dos filmes das blendas em relação aos filmes puros de PLA e hemicelulose. Isso indica um potencial significativo para aplicações em embalagens, dada a variedade de propriedades que podem ser obtidas ao ajustar a concentração dos polímeros nas blendas.

Palavras-chave: Filmes biodegradáveis, poliácido láctico, hemicelulose, propriedades térmicas e mecânicas, embalagens.



## ABSTRACT

Hemicellulose films pose challenges in terms of their applicability due to their difficult processability, hydrophilic nature, and low mechanical strength. Given these limitations, combining with poly(lactic acid) (PLA) can enhance these properties. Therefore, this research aimed to produce more resilient polymeric blend films and optimize the use of hemicellulose in packaging. In this study, hemicellulose was obtained from jute fibers through an alkaline treatment process with KOH (Potassium Hydroxide). The primary analyses for film characterization included FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), TGA (Thermogravimetric Analysis), DSC (Differential Scanning Calorimetry), SEM (Scanning Electron Microscopy), contact angle measurements, mechanical properties assessment, and DMA (Dynamic Mechanical Analysis). In addition, the impact of citric acid on polymer compatibility within the blends was also a focus of this investigation. Furthermore, the interaction of the films with water and sanitizing products (diluted or concentrated soap) was evaluated, observing water absorption rates, changes in morphology, and alterations in thermal and dynamic-mechanical properties after 240 hours of immersion. The degradability of the films in soil was studied over 10, 50, and 90 days of exposure, analyzing mass loss rates, morphological changes, and variations in thermal and dynamic-mechanical properties. Concerning the chemical aspects of the blends, FTIR spectra indicated potential esterification reactions between the hydroxyl groups of hemicellulose and the carboxyl groups of citric acid. The thermal stability of the pure blends and their behavior when exposed to water, soap, and burial in soil was lower compared to pure polymers. There was also a decrease of approximately 40% in the  $T_g$  of the PLA film (67.1 °C) after water immersion (37.1 °C), diluted soap (44.8 °C), and concentrated soap (42.4 °C), which can be attributed to the plasticizing effect of water on PLA. The morphology of pure blends appeared partially homogeneous, while after immersion and burial in soil it was possible to identify the degradation of the portion of hemicellulose contained in the PLA. The mass loss rate of the blends after 90 days was approximately 35%, whereas the mass loss of pure PLA was only 7%. After the immersion and degradation period in the soil, it was observed that the  $T_g$  and  $T_m$  of the blends were unaffected. However, there was a significant increase in the crystallinity of the blends, reaching a maximum value of approximately 23% after 90 days. The water and soap absorption rates resulted from the blends increased and contact angle values decreased with the hemicellulose concentration in the blend, demonstrating the hydrophilic nature of the films. Tensile properties showed that the blends exhibited improved tensile strength compared to pure PLA and hemicellulose films. The elongation at the break of the blends was substantially lower than that of pure PLA. The hemicellulose content decreased the elasticity and storage modulus of the films. The dynamic-mechanical properties of the films after the immersion in water and sanitizing products varied with the temperature increase, being more sensitive in blends with lower citric acid content and decreased significantly with the burial time in soil. The results revealed substantial changes in the final properties of blend films compared to pure PLA and hemicellulose films. This indicates significant potential for packaging applications, given the variety of properties that can be obtained by adjusting the polymer concentrations in the blends.

Keywords: Biodegradable films, poly(lactic acid), hemicellulose, thermal and mechanical properties, packaging.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO GERAL	4
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 POLÍMEROS NATURAIS: CONCEITOS GERAIS .....	5
3.2 HEMICELULOSE E SUA EXTRAÇÃO DE FONTES LIGNOCELULÓSICAS .....	7
3.3 HEMICELULOSE E SUAS APLICAÇÕES .....	10
3.4 POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA).....	12
3.5 BLENDS POLIMÉRICAS E MOLDAGEM POR SOLVENTE .....	15
3.6 BLENDS DE FILMES BIODEGRADÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM EMBALALAGENS.....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 MATERIAIS.....	26
4.1.1 EXTRAÇÃO DA HEMICELULOSE DA FIBRA DE JUTA ( <i>Corchorus capsularis</i> ) .....	26
4.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	27
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	29
4.3.1 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV).....	29
4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	30
4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	30
4.6 DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO.....	30
4.7 TESTES DE ABSORÇÃO DE ÁGUA .....	31
4.8 DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA DOS FILMES À SUBSTÂNCIAS SANEANTES.....	32
4.9 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO EM SOLO.....	32
4.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES POR TRAÇÃO E ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA.....	33

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>35</b>
5.1 TESTES INICIAIS PARA A OBTENÇÃO DE FILMES DE BLENDA DE HEMICELULOSE/PLA.....	35
5.2 PROCESSAMENTO, MORFOLOGIA, COMPORTAMENTO TÉRMICO E MECÂNICO DAS BLENDA .....37	37
5.3 EFEITO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA E SOLUÇÕES SANITIZANTES SOBRE AS PROPRIEDADES DAS BLENDA .....53	53
5.4 EFEITO DA DEGRADAÇÃO EM SOLO SOBRE AS PROPRIEDADES DAS BLENDA DE HEMICELULOSE E PLA .....65	65
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>76</b>

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PRINCIPAIS POLÍMEROS NATURAIS E APLICAÇÕES.....	7
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA DE DIVERSAS FIBRAS.....	8
TABELA 3 – VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES PARA BLENDA EM RELAÇÃO À SUA MISCIBILIDADE.....	17
TABELA 4 – REVISÃO DA LITERATURA MOSTRANDO ESTUDOS DE BLENDA DE FILMES BIODEGRADÁVEIS APLICADOS EM EMBALAGENS.....	22
TABELA 5 - COMPOSIÇÃO DOS FILMES DOS POLÍMEROS PUROS, BLENDA E ESPESSURAS DOS FILMES.....	28
TABELA 6 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS FILMES DAS BLENDA EM COMPARAÇÃO AOS POLÍMEROS PUROS.....	47
TABELA 7 – PROPRIEDADES MECÂNICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS DOS FILMES DAS BLENDA EM COMPARAÇÃO AOS POLÍMEROS PUROS.....	51
TABELA 8 – PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DOS FILMES DAS BLENDA APÓS IMERSÃO EM ÁGUA E SOLUÇÕES SANITIZANTES.....	61
TABELA 9 – PERDA DE MASSA DOS FILMES DAS BLENDA ENTERRADOS NO SOLO POR 10, 30, 50, 70 E 90 DIAS.....	66
TABELA 10 – PROPRIEDADES TÉRMICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS DOS FILMES DAS BLENDA APÓS O PERÍODO DO ENTERRAMENTO EM SOLO.....	74

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	5
FIGURA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA (A) HEXOSES, (B) PENTOSES E (C) ESTRUTURA GERAL DA HEMICELULOSE.....	9
FIGURA 3 - CICLO DE VIDA DO PLA .....	13
FIGURA 4 – ETAPAS DA TÉCNICA MOLDAGEM POR SOLVENTE.....	16
FIGURA 5 - ESTRUTURA QUÍMICA (A) GLICEROL, (B) ÁCIDO CÍTRICO .....	20
FIGURA 6 –NÚMERO DE PUBLICAÇÕES RELACIONADAS A EMBALAGENS DE FILMES BIODEGRADÁVEIS .....	21
FIGURA 7 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ADOTADO PARA A EXTRAÇÃO DA HEMICELULOSE DA JUTA. ....	27
FIGURA 8 – PROCEDIMENTO PARA A PRODUÇÃO DOS FILMES DE PLA, HEMICELULOSE E BLENDS.....	29
FIGURA 9 – IMAGEM DA GOTA DO FILME DE PLA UTILIZANDO O PLUGIN DE ANÁLISE LB-ADSA.....	31
FIGURA 10 – FILMES SUBMERSOS EM SOLUÇÃO SANEANTE DE SABÃO CONCENTRADO. ...	32
FIGURA 11 – ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO EM SOLO: A) AMOSTRAS ANTES DO SOLO; B) AMOSTRAS ENTERRADAS NO MEIO.....	33
FIGURA 12 - CORPOS DE PROVAS SUBMETIDOS AO ENSAIO DE TRAÇÃO. ....	34
FIGURA 13 - CORPOS DE PROVAS SUBMETIDOS AO ENSAIO DE DMA.....	34
FIGURA 14 – APARÊNCIA VISUAL DOS FILMES DE BLENDS DE (A) 10 % (M/M) DE HEMICELULOSE, E (B) 50% (M/M) DE HEMICELULOSE.....	35
FIGURA 15 – FILMES DE BLENDS DE HEMICELULOSE/ PLA COM A MISTURA DE SOLVENTE COM ACETONA E CLOROFÓRMIO ANTES DA OBTENÇÃO DO FILME.....	36
FIGURA 16 - FILME HEMICELULOSE/PLA OBTIDO UTILIZANDO O DIMETILSULFÓXIDO.....	36
FIGURA 17 – FILMES DE HEMICELULOSE/PLA OBTIDOS UTILIZANDO O (A) ÁCIDO MIRÍSTICO E O (B) ÁCIDO ESTEÁRICO COMO AGENTES COMPATIBILIZANTES.....	37
FIGURA 18 – POSSÍVEL INTERAÇÃO ENTRE OS POLÍMEROS (HEMICELULOSE E PLA) E O ÁCIDO CÍTRICO. ADAPTADO: (SHAO ET AL., 2019).....	38
FIGURA 19 – APARÊNCIA VISUAL DOS FILMES DE HEMICELULOSE E PLA PUROS EM COMPARAÇÃO ÀS BLENDS.....	38
FIGURA 20 – ESPECTROS DE FTIR (A) PLA, (B) HEMICELULOSE, (C) ÁCIDO CÍTRICO, BLENDS COM (D) 10% DE ÁCIDO CÍTRICO (AC), (E) 20% DE ÁCIDO CÍTRICO (AC) E (F) ÂNGULO DE CONTATO DOS FILMES.....	40

<b>FIGURA 21 – CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE HEMICELULOSE (A) TG/DTG, (B) DSC, (C) MEV DO FILME, AMPLIAÇÃO 500 VEZES (ESCALA 100 <math>\mu</math>M) E (D) COMPOSIÇÃO ELEMENTAR POR EDS. ....</b>	<b>43</b>
<b>FIGURA 22 – CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE PLA (A) TG/DTG, (B) DSC, (C) MEV DO FILME, AMPLIAÇÃO 500 VEZES (ESCALA 100 <math>\mu</math>M) E (D) AMPLIAÇÃO 100 VEZES (ESCALA 50 <math>\mu</math>M). .</b>	<b>45</b>
<b>FIGURA 23 – CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DAS BLENDS COM 10% DE ÁCIDO CÍTRICO (A) TG/DTG, (B) DSC, E 20 % DE ÁCIDO CÍTRICO (C) TG/DTG, (D) DSC; E MICROGRAFIAS COM AMPLIAÇÃO DE 500 VEZES (ESCALA 100 <math>\mu</math>M) PARA AS BLENDS CONTENDO 10% DE AC (E), (F), (G) E 20% DE AC (H), (I) E (J).....</b>	<b>46</b>
<b>FIGURA 24 – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DE (A) HEMICELULOSE PURA, (B) PLA PURO (C) BLENDS COM 10% E (D) 20% DE ÁCIDO CÍTRICO; CURVAS DMA DA (E) HEMICELULOSE, DO (F) PLA PURO, DAS (G) BLENDS COM 10% E DAS BLENDS CONTENDO 20% DE ÁCIDO CÍTRICO (H). ....</b>	<b>50</b>
<b>FIGURA 25 – PORCENTAGEM DE ABSORÇÃO ÁGUA (A) DAS BLENDS COM 10 E 20% DE ÁCIDO CÍTRICO; IMAGENS MEV APÓS O PERÍODO DE IMERSÃO (B) PLA, (C), (D), (E) DAS BLENDS COM 10% DE AC E (F), (G) E (H) COM 20% DE AC.....</b>	<b>54</b>
<b>FIGURA 26 – PORCENTAGEM DE ABSORÇÃO DE SABÃO DILUÍDO A) DAS BLENDS COM 10 E 20% DE ÁCIDO CÍTRICO; IMAGENS MEV APÓS O PERÍODO DE IMERSÃO B), C), D) DAS BLENDS COM 10% DE A.C E E), F) E G) COM 20% DE ÁCIDO CÍTRICO.....</b>	<b>55</b>
<b>FIGURA 27 – PERCENTUAL DE ABSORÇÃO SABÃO CONCENTRADO (A) DAS BLENDS COM 10 E 20% DE ÁCIDO CÍTRICO; IMAGENS MEV APÓS O PERÍODO DE IMERSÃO (B) PLA, (C), (D), (E) DAS BLENDS COM 10% DE AC E (F), (G) E (H) COM 20% DE AC. ....</b>	<b>56</b>
<b>FIGURA 28 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS POLÍMEROS APÓS A IMERSÃO EM ÁGUA: BLENDS CONTENDO 10 % AC ONDE (A) CURVAS TG E DTG, (B) CURVAS DSC E (E) CURVAS DMA; BLENDS CONTENDO 20 % AC ONDE (C) CURVAS TG E DTG, (D) CURVAS DSC E (F) CURVAS DMA.....</b>	<b>59</b>
<b>FIGURA 29 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS POLÍMEROS APÓS A IMERSÃO EM SABÃO DILUÍDO: BLENDS CONTENDO 10 % AC ONDE (A) CURVAS TG E DTG, (B) CURVAS DSC E (E) CURVAS DMA; BLENDS CONTENDO 20 % AC ONDE (C) CURVAS TG E DTG, (D) CURVAS DSC E (F) CURVAS DMA. ....</b>	<b>63</b>
<b>FIGURA 30 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS POLÍMEROS APÓS A IMERSÃO EM SABÃO CONCENTRADO: BLENDS CONTENDO 10 % AC ONDE (A) CURVAS TG E DTG, (B) CURVAS DSC E (E) CURVAS DMA; BLENDS CONTENDO 20 % AC ONDE (C) CURVAS TG E DTG, (D) CURVAS DSC E (F) CURVAS DMA. ....</b>	<b>64</b>

<b>FIGURA 31 – IMAGENS DOS FILMES DE HEMICELULOSE APÓS ENTERRAMENTO DO SOLO (A); (B A D) IMAGENS DOS FILMES DE PLA APÓS ENTERRAMENTO EM SOLO E SUAS RESPECTIVAS MICROGRAFIAS EM FUNÇÃO DO TEMPO.</b> .....	<b>66</b>
<b>FIGURA 33 –IMAGENS E MICROGRAFIAS DOS FILMES DAS BLENDS APÓS ENTERRAMENTO EM SOLO POR 10 DIAS: (A) A (C) 10% AC; E (B) A (F) 20% AC.</b> .....	<b>67</b>
<b>FIGURA 34 – IMAGENS E MICROGRAFIAS DOS FILMES DAS BLENDS APÓS ENTERRAMENTO EM SOLO POR 50 DIAS: (A) A (C) 10% AC; E (B) A (F) 20% AC.</b> .....	<b>68</b>
<b>FIGURA 35 – IMAGENS E MICROGRAFIAS DOS FILMES DAS BLENDS APÓS ENTERRAMENTO EM SOLO POR 90 DIAS: (A) A (C) 10% AC; E (B) A (F) 20% AC.</b> .....	<b>69</b>
<b>FIGURA 36 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS BLENDS APÓS O PERÍODO DE 10 DIAS DO ENTERRAMENTO EM SOLO: BLENDS CONTENDO 10 % AC ONDE (A) CURVAS TG E DTG, (B) CURVAS DSC E (E) CURVAS DMA; BLENDS CONTENDO 20 % AC ONDE (C) CURVAS TG E DTG, (D) CURVAS DSC E (F) CURVAS DMA.</b> .....	<b>71</b>
<b>FIGURA 37 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS BLENDS APÓS O PERÍODO DE 50 DIAS DO ENTERRAMENTO EM SOLO: BLENDS CONTENDO 10 % AC ONDE (A) CURVAS TG E DTG, (B) CURVAS DSC E (E) CURVAS DMA; BLENDS CONTENDO 20 % AC ONDE (C) CURVAS TG E DTG, (D) CURVAS DSC E (F) CURVAS DMA.</b> .....	<b>72</b>
<b>FIGURA 38 – COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS BLENDS APÓS O PERÍODO DE 90 DIAS DO ENTERRAMENTO EM SOLO: BLENDS CONTENDO 10 % AC ONDE (A) CURVAS TG E DTG, (B) CURVAS DSC E (E) CURVAS DMA; BLENDS CONTENDO 20 % AC ONDE (C) CURVAS TG E DTG, (D) CURVAS DSC E (F) CURVAS DMA.</b> .....	<b>73</b>

## LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

$\%X_c$ : Percentual de cristalinidade

**AC**: Ácido cítrico

**ANVISA**: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**ASTM**: Sociedade Americana de Testes e Materiais

**COVID-19**: Corona vírus

**DSC**: Calorimetria Exploratória Diferencial

**DTG**: Análise Termogravimétrica Derivada

$E'_{30^\circ C}$ : Módulo de Armazenamento a 30 °C

$E'_{50^\circ C}$ : Módulo de Armazenamento a 50 °C

**FTIR**: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

**KBr**: Brometo de Potássio

**KOH**: Hidróxido de Potássio

**MEV**: Microscopia Eletrônica de Varredura

**N<sub>2</sub>**: Gás nitrogênio

**NaOH**: Hidróxido de Sódio

**PE**: Polietileno

**PEBA**: Polietileno de baixa densidade

**PEAD**: Polietileno de alta densidade

**PET**: Poli(tereftalato de etileno)

**PLA**: Poli(ácido láctico)

**PHA**: Polihidroxicanoatos

**PHB**: Polihidroxibutirato

**PP**: Polipropileno

**PS**: Poliestireno

**rpm**: Rotações por minuto

$T_m$ : Temperatura de fusão

**TGA**: Análise Termogravimétrica

$T_g$ : Temperatura de transição vítrea

**TGA**: Análise Termogravimétrica

**w**: fração mássica

**$\Delta H$** : variação de entalpia

$\Delta H_m$ : entalpia de fusão

$\Delta H_{m100\%}$ : entalpia de fusão teórica



## 1. INTRODUÇÃO

A busca global por alternativas de embalagens mais sustentáveis tem impulsionado o interesse na produção de biopolímeros a partir de fontes lignocelulósicas, com o intuito de substituir os polímeros sintéticos e derivados de fontes fósseis. As hemiceluloses constituem aproximadamente 20 a 35% do total das biomassas lignocelulósicas e é o terceiro biopolímero mais abundante na natureza.

A hemicelulose é um dos polissacarídeos considerados promissores para substituição de polímeros não biodegradáveis à base de petróleo (Nechita; Mirela; Ciolacu, 2021). Filmes de hemicelulose têm sido explorados como embalagens de alimentos e filmes comestíveis (Hu, Lisong *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2020), revestimentos para papel (Hu, Lisong *et al.*, 2020; Nechita; Mirela; Ciolacu, 2021) e/ou como superabsorventes (Xiang *et al.*, 2022). As propriedades dos filmes de hemicelulose, como flexibilidade e biodegradabilidade, tornam esse polímero interessante especialmente em aplicações de embalagens. Sendo assim, suas características apresentam potencial como alternativa sustentável para a indústria de materiais.

No entanto, os filmes de hemicelulose enfrentam desafios que restringem sua aplicabilidade, como baixa resistência mecânica, sensibilidade à umidade e natureza hidrofílica devido à sua estrutura rica em grupos hidroxila (Nechita; Roman; Năstac, 2023). Outro desafio é devido sua estrutura amorfa e de fácil degradação, o que impede a sua processabilidade por outros métodos convencionais, por não se modificar com o aumento da temperatura (Kochumalayil *et al.*, 2013). Essas características representam barreiras significativas no desenvolvimento de aplicações para filmes de hemicelulose, especialmente em ambientes que exigem materiais mais resistentes e estáveis.

A mistura da hemicelulose com outros polímeros pode superar essas desvantagens a fim de obter materiais que possam substituir os polímeros sintéticos (Aleksanyan, 2023; Cazón *et al.*, 2017). As blendas poliméricas, mistura entre polímeros, podem melhorar as propriedades e características do material em comparação ao polímero puro como: resistência química, resistência à tração, à flexão, propriedades mecânicas, além de ser uma técnica barata e de fácil processamento (Thomas; Grohens; Jyotishkumar, 2015). A combinação de hemicelulose com PLA (poli(ácido láctico)), por exemplo, tem o potencial de produzir embalagens que podem acelerar seu processo de degradação, o que abre possibilidades para a obtenção de materiais mais sustentáveis (Aleksanyan; Rogovina; Ivanushkina, 2021).

O uso do PLA em embalagens é impulsionado por uma série de razões, incluindo sua origem renovável e biodegradabilidade, crescentes preocupações ambientais e a demanda do mercado por alternativas mais sustentáveis às embalagens tradicionais (de

Albuquerque *et al.*, 2021). Possui vantagens atraentes, como baixa inflamabilidade, alta disponibilidade, fácil processamento, boa transparência, além do potencial na formação de filmes e obtenção de blendas poliméricas (Farah; Anderson; Langer, 2016; Li *et al.*, 2019). Sua utilidade abrange desde embalagens para o armazenamento de produtos agrícolas até aplicações avançadas, como polímeros para impressão 3D. O PLA tem se destacado na indústria da moda, sendo utilizado na fabricação de roupas. Nas embalagens alimentícias, o material oferece uma alternativa sustentável e segura. Além disso, é comum encontrar PLA em itens do dia a dia, como copos, pratos, filmes laminados para vegetais, talheres, tampas e canudos (Ranakoti *et al.*, 2022).

Alinhado a isso, uma pesquisa realizada por Mendes *et al.* (2023), investigou o processamento de blendas de hemicelulose, extraída da fibra de juta, com PLA e PHB (polihidroxibutirato), utilizando ácido acético e clorofórmio como solventes. A pesquisa mostrou que todas as misturas resultaram em composições heterogêneas, com evidente separação de fases. Além disso, constatou-se a que não foi possível obter a formação de filmes resistentes a partir dessas misturas, o que indica desafios significativos na compatibilidade e processabilidade desses dois polímeros quando combinados. Essa incompatibilidade foi atribuída principalmente ao caráter hidrofílico e amorfo da hemicelulose e às suas fortes ligações de hidrogênio, que podem ter um impacto direto na qualidade da blenda.

Assim, para aumentar a compatibilidade da hemicelulose com outros polímeros, é necessário a realização de modificações químicas, como a incorporação de plastificantes e/ou compatibilizantes para resultar na melhoria de suas características estruturais (Li; Pan, 2018). Com o objetivo de aprimorar a processabilidade das blendas de hemicelulose e PLA, este estudo adotou uma abordagem alternativa. Foi empregada a utilização de ácidos orgânicos como agentes de compatibilização, uma vez que essas substâncias podem facilitar a interação entre a hemicelulose e o PLA. Esses ácidos orgânicos atuam como agentes de reticulação e promove uma reação de esterificação ocasionando a melhora da compatibilidade da hemicelulose (Li *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2014). Ademais, a escolha do ácido orgânico apropriado e das condições de processamento desempenha um papel fundamental na obtenção de filmes adequados.

Em linhas gerais, estudos de filmes de blendas biodegradáveis de PLA com hemicelulose não tem sido relatado na literatura, especialmente voltados para uso em embalagens. No entanto, diante da necessidade crescente por soluções de embalagem, a indústria tem buscado desenvolver novos plásticos com propriedades de degradação acelerada. Adicionalmente, a pandemia de COVID-19, iniciada em 2019, impulsionou significativamente a demanda por produtos de limpeza, como sabões e desinfetantes.

E esse aumento no consumo desses produtos, conseqüentemente, resultou em um acréscimo notável na produção de resíduos plásticos (Chirani *et al.*, 2021).

Essa lacuna oferece uma oportunidade para investigar as propriedades obtidas a partir da combinação desses polímeros como novos materiais. Considerando que a hemicelulose é menos resistente a umidade e a produtos sanitizantes, além de apresentar uma rápida biodegradação, a combinação com outro polímero hidrofóbico e que seja facilmente processável termicamente, pode potencializar o seu uso. Dessa forma, o entendimento aprofundado das propriedades térmicas, mecânicas, dinâmico-mecânicas, de degradação, assim como o comportamento desses filmes em contato com água e produtos sanitizantes, abre perspectivas para sua aplicação em embalagens futuramente.

## **2. OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver filmes biodegradáveis de blendas poliméricas de hemicelulose e poli(ácido láctico) (PLA), que se apresentem como alternativa aos tradicionais materiais utilizados em embalagens comerciais.

### **2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estudo de condições experimentais e compatibilizantes orgânicos para a obtenção dos filmes das blendas de hemicelulose de juta e PLA;
- Após a definição do melhor compatibilizante, outro objetivo específico foi estudar a miscibilidade das blendas utilizando as técnicas experimentais de infravermelho, análise térmica, morfologia, hidrofobicidade e absorção de água; e
- Estudar o efeito da absorção de soluções saneantes e água e a degradação em solo sobre as propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas das blendas de hemicelulose de juta/PLA.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 POLÍMEROS NATURAIS: CONCEITOS GERAIS

Os polímeros são moléculas de cadeia longa de massa molecular alta que tornaram-se uma opção promissora entre os materiais, por exibirem características vantajosas, como baixa densidade, versatilidade no processamento e várias possibilidades de aplicações (Braun *et al.*, 2013). São classificados baseados na estrutura, forças moleculares, tipo de polimerização e origem, conforme mostrado na Figura 1.

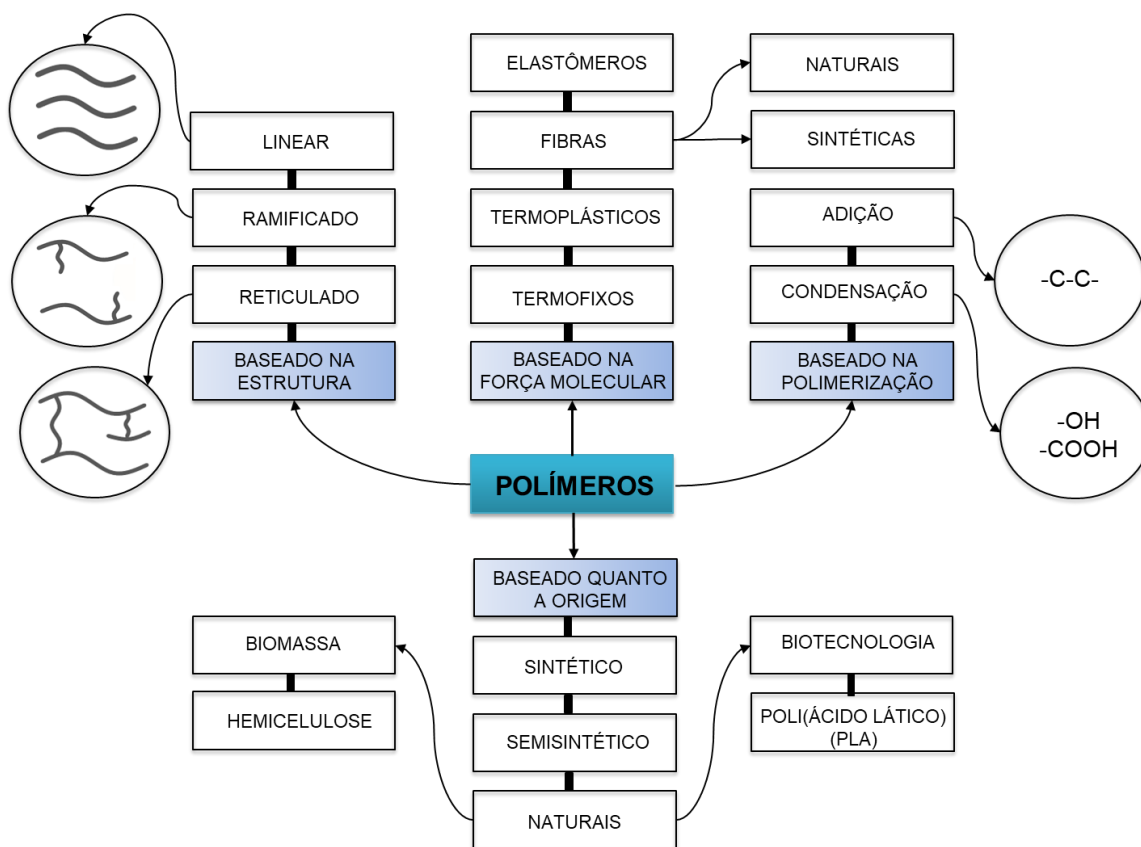


Figura 1 - Classificação dos Polímeros. Adaptado: (Lisitsyn *et al.*, 2021; Sagadevan *et al.*, 2019).

De acordo com sua origem, os polímeros podem ser sintéticos, semisintéticos, naturais e/ou biopolímeros. Contudo, os plásticos comercializados em grande escala na indústria são os polímeros à base de poliolefinas, como o polietileno (PE), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS), etc., originados de derivados do petróleo.

Já os polímeros naturais e/ou biopolímeros são produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis (Ololade, 2016), mais sustentáveis, ambientalmente corretos e biodegradáveis. Com relação à biodegradabilidade, ou seja, se degradam no meio ambiente após o descarte, diminuindo assim um grande problema ambiental da quantidade de resíduos acumulados na natureza, além de não apresentar efeitos tóxicos ao ser humano. Como observado na Figura 1, os polímeros de origem natural podem ser extraídos diretamente da biomassa, como o amido, celulose e hemicelulose, e os monômeros derivados sintetizados a partir da biotecnologia, como o poli(ácido láctico) (Lisitsyn *et al.*, 2021).

Há um crescente interesse e demanda por polímeros naturais biodegradáveis na indústria. Os dados da Associação Europeia de Bioplásticos indicam que a capacidade global de produção de bioplásticos está aumentando significativamente. Em 2021, a capacidade global de produção de bioplásticos totalizaram cerca de 2,42 milhões de toneladas. Além disso, há uma projeção de produção de aproximadamente 6,3 milhões de toneladas até 2027 (European Bioplastics, 2022). Essa tendência é impulsionada por várias razões, como a preocupação com o meio ambiente, a necessidade de reduzir o impacto dos resíduos plásticos e a diminuição da dependência de recursos não renováveis. Além disso, muitos países estão implementando regulamentações mais rigorosas em relação ao uso de plásticos convencionais não biodegradáveis (Jayakumar *et al.*, 2023).

Apesar desse crescimento significativo, o maior entrave na ampla utilização dos polímeros naturais deve-se ao fato de apresentarem algumas desvantagens. Como por exemplo, baixa estabilidade térmica, pouca ou nenhuma fluidez com a temperatura, resistência à fusão e hidrofília o que de certa forma limita aplicações potenciais (Lisitsyn *et al.*, 2021).

Isso reforça a ideia de que é necessário alcançar propriedades semelhantes quando comparadas aos produtos plásticos comerciais não-biodegradáveis (Jayakumar *et al.*, 2023). A Tabela 1 exemplifica algumas aplicações de polímeros naturais existentes em diversas aplicações.

Dentre estes polímeros, o amido e a celulose são os principais polissacarídeos explorados em nível comercial. A hemicelulose tem atraído considerável atenção por apresentar um grande potencial para o desenvolvimento de filmes poliméricos biodegradáveis. No entanto, a utilização dos seus filmes em nível comercial ainda tem sido bastante desafiadora (Chen *et al.*, 2016; Nechita; Mirela; Ciolacu, 2021).

Tabela 1 - Principais polímeros naturais e aplicações.

Origem	Polímero	Aplicação	Ref.
Milho, trigo, batata	Amido	Indústria de embalagens de alimentos, farmacêutica	(Ogunsona; Ojogbo; Mekonnen, 2018)
Plantas, fibras naturais, árvores	Celulose	Indústria de papel, embalagens de alimentos	(Ambaye <i>et al.</i> , 2022)
Plantas, fibras naturais	Hemicelulose	Indústria alimentícia, farmacêutica, biocombustíveis	(Nechita; Mirela; Ciolacu, 2021; Zhao <i>et al.</i> , 2020)
Plantas	Pectina	Indústria alimentícia, farmacêutica	(Canteri <i>et al.</i> , 2012)
Animal	Quitosana	Indústria de embalagens, farmacêutica, agricultura	(Ambaye <i>et al.</i> , 2022)
Bactérias	PHA (Polihidroxiácido)	Indústria de embalagens, médica	(Muthuraj; Valerio; Mekonnen, 2021)

As principais dificuldades estão relacionadas às características de processabilidade, rendimento do método de extração, solubilidade em água, estrutura amorfa e heterogênea, bem como às propriedades mecânicas limitadas dos filmes de hemicelulose (Zhao *et al.*, 2020). Assim, estratégias como modificações físicas e químicas, além da mistura com outros polímeros, têm sido adotadas para explorar as aplicações dos filmes de hemicelulose (Nechita; Mirela; Ciolacu, 2021; Weerasooriya *et al.*, 2020).

### 3.2 HEMICELULOSE E SUA EXTRAÇÃO DE FONTES LIGNOCELULÓSICAS

A biomassa lignocelulósica tem se destacado devido ao seu enorme potencial na conversão de produtos com alto valor agregado (Ballesteros *et al.*, 2018; Kucharska *et al.*, 2018), além de possuir uma estimativa de produção mundial em torno de 60 bilhões de toneladas por ano (Nechita; Mirela; Ciolacu, 2021). Assim, o aproveitamento dos recursos lignocelulósicos emergiu como uma alternativa aos recursos fósseis devido à sua origem renovável e, principalmente, por sua biodegradabilidade (Ballesteros *et al.*, 2018).

Os resíduos agrícolas, resíduos florestais e as fibras vegetais etc., são compostos principalmente por três polímeros: celulose (30 – 52% em massa seca), hemicelulose (15 – 34% em massa seca) e lignina (5 – 30% em massa seca). A composição em massa das fibras celulósicas pode variar de acordo com diversos fatores, como a espécie da planta, o local de extração, idade da planta e condições do

solo onde foram cultivadas (Pereira *et al.*, 2015). A Tabela 2 apresenta as composições algumas fibras vegetais, em massa “seca”, onde observa-se uma variação significativa na composição dos constituintes presentes a depender do tipo de fibra.

Conforme indicado na Tabela 2, a hemicelulose representa cerca de 21-24% em massa seca dos constituintes principais da fibra de juta (*Corchorus capsularis*). Portanto, a fibra de juta possui características promissoras como fonte de hemicelulose. A juta é considerada como uma fibra lignocelulósica de grande importância, proveniente de fontes agrícolas renováveis, biodegradável e amplamente disponível a baixo custo (Samanta; Mukhopadhyay; Ghosh, 2020). É a segunda fibra mais produzida no mundo, sendo os principais produtores os países como China, Índia, Bangladesh, Brasil e Austrália, atrás apenas da fibra de algodão (Qin *et al.*, 2021).

Tabela 2 – Composição lignocelulósica de diversas fibras. Adaptado: (Pereira *et al.*, 2015; Yang; Ching; Chuah, 2019).

<b>Fibra Natural</b>	<b>Celulose (% massa seca)</b>	<b>Hemicelulose (% massa seca)</b>	<b>Lignina (% massa seca)</b>
Bambu ( <i>Bambusa vulgaris</i> )	26-43	30	21-31
Juta ( <i>Corchorus capsularis</i> )	41-48	21-24	18-22
Linho ( <i>Linum usitatissimum</i> )	71	18,6-20,6	2,2
Rami ( <i>Boehmeria nivea</i> )	80-85	3,4	0,5
Sisal ( <i>Agave sisalana</i> )	65	12	9,9

A fibra de juta é muito sensível à ação de diferentes soluções de reagentes, álcalis leves, hidróxido de sódio, bórax e amônia. Esses tratamentos químicos exercem um efeito significativo na solubilização da hemicelulose. O grau de solubilidade tende a variar de acordo com o tempo, temperatura e concentração do álcali utilizado (Samanta; Mukhopadhyay; Ghosh, 2020).

As hemiceluloses apresenta uma estrutura amorfa e aleatória, o que resulta em sua parcial solubilidade ou solubilidade em água (Hu, Lisong *et al.*, 2020). Ela é composta por diversos heteropolímeros, tais como xilana, galactomanana, glucuronoxilana, arabinoxilana, glucomanana e xiloglucana. A Figura 2 ilustra algumas dessas estruturas químicas presentes na hemicelulose, que variam em termos do tipo de planta.



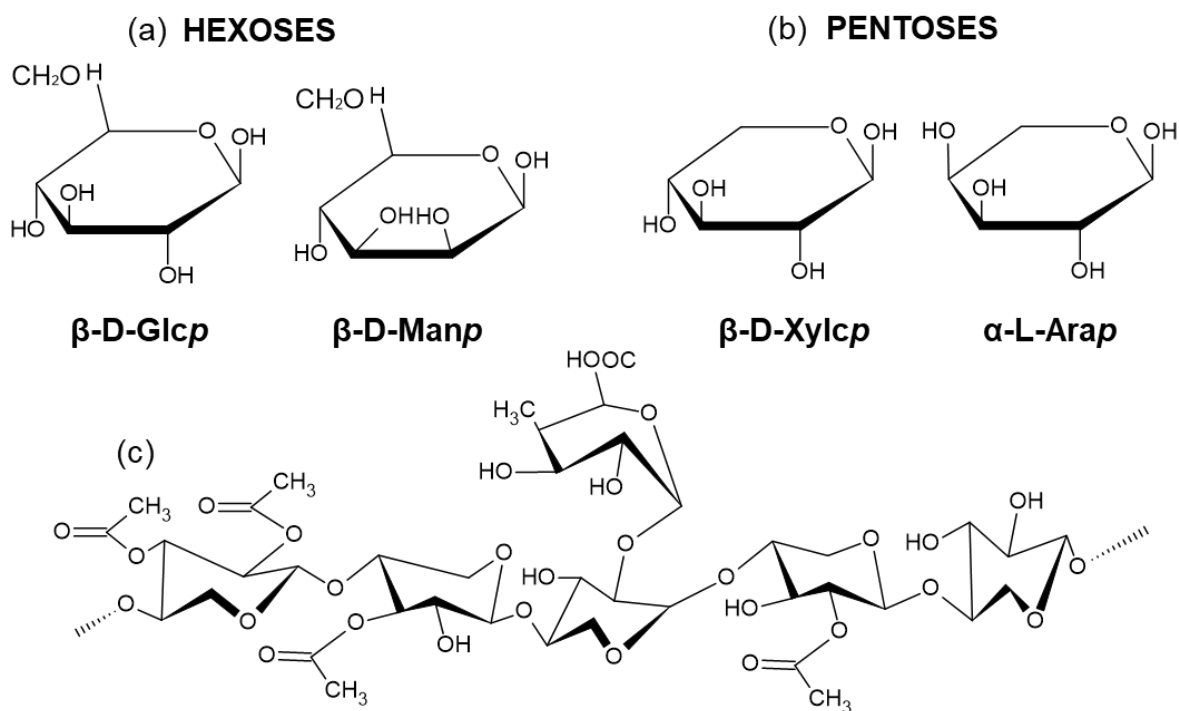


Figura 2 - Estrutura Química (a) Hexoses, (b) Pentoses e (c) Estrutura geral da Hemicelulose. Adaptado: Hu et al. (2020).

O grau de polimerização (DP) da hemicelulose varia entre 50 e 300 (Patel; Parsania, 2018), dependendo do tipo da fibra e do método de extração. A hemicelulose extraída da fibra de juta possui um baixo DP de aproximadamente 140, e é composta principalmente por uma série de polissacarídeos de baixa massa molar, sendo predominantemente constituída por pentoses, como xilose e ácido arabinurônico, e apresentando baixo teor de hexoses, como galactose e manose (Samanta; Mukhopadhyay; Ghosh, 2020).

Existem vários métodos de extração da hemicelulose que foram amplamente descritos na literatura (Ballesteros *et al.*, 2018; Sun *et al.*, 2021). Além da extração alcalina, há também a extração ácida, extração por solvente orgânico, extração com água quente e explosão a vapor. É importante ressaltar que o método de extração tem um impacto direto na composição e nas propriedades da hemicelulose obtida, possuindo suas vantagens e desvantagens. A escolha adequada dependerá das características da biomassa em questão e das propriedades desejadas para a hemicelulose extraída (de Freitas; Carmona; Brienza, 2019).

A extração alcalina em baixas temperaturas e pressões é considerada como um dos métodos eficazes para fracionar gradativamente as hemiceluloses, quebrando as ligações éster entre a lignina e solubilizando-as. A precipitação da hemicelulose com

etanol é mais comumente utilizado por ser de fácil condução e alta eficiência (Peng *et al.*, 2019).

Os principais métodos por tratamento alcalinos para solubilização da hemicelulose são os que utilizam peróxido de hidrogênio, hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), e também alguns tratamentos que usam a amônia (Gabrielii *et al.*, 2000; Roldi-Oliveira *et al.*, 2022). Apesar, do KOH ser mais caro que o NaOH, ele é preferível por ser menos prejudicial ao meio ambiente, ao solo e pode ser facilmente recuperado (Hernández-Beltrán *et al.*, 2019).

Um estudo conduzido por Kataoka *et al.* (2022) explorou a eficácia do tratamento com KOH na obtenção de celulose a partir da fibra de juta. Foram estudadas concentrações de 5 e 10% KOH, com tempos de reação de 1 e 3h, utilizando um planejamento fatorial. Foi observado, que tanto a concentração quanto o tempo de reação afetaram significativamente o rendimento de celulose e hemicelulose. Constatou-se que as condições ideais de maior rendimento da hemicelulose foram o tratamento a 10% de KOH (m/v) por 3 h. O uso do planejamento fatorial nesse estudo facilitou a determinação e quantificação da influência das variáveis estudadas, simplificando a otimização do processo de extração da hemicelulose a partir das fibras de juta. Como resultado, as condições estabelecidas nesta pesquisa foram adotadas para a obtenção da hemicelulose utilizada nesta tese de doutorado.

### **3.3 HEMICELULOSE E SUAS APLICAÇÕES**

Apesar da existência abundante, renovável, biodegradável e da diversidade de tipos de hemicelulose, há uma escassez de estudos relativos às suas aplicações e a possibilidade de processamento com outros polímeros para a fabricação de blendas. O primeiro estudo publicado foi realizado por Smart (1949), no qual foram desenvolvidos filmes de acetato de hemicelulose. Desde então, pesquisas sobre aplicações de filmes de hemicelulose, em suas formas naturais ou modificadas, têm sido investigadas.

A modificação da hemicelulose com outros polímeros naturais, como a quitosana por exemplo, a uma concentração a partir de 5% resultou no aumento da processabilidade da hemicelulose e na capacidade de formação de filmes e na conversão em hidrogéis, quando comparadas à filmes de hemicelulose pura. O que contribuiu para a melhoria de propriedades, como o grau de intumescimento. No entanto, esses polímeros possuem maior compatibilidade entre si, devido as interações entre os grupos hidroxilas e a natureza hidrofílica (Gabrielii *et al.*, 2000). O que de certa forma, se torna um obstáculo incorporar a hemicelulose com polímeros de natureza diferentes.

É possível também, a utilização da hemicelulose, como aditivo para a produção de filmes biodegradáveis. Quando incorporadas a uma concentração de até 40 % ao filme de glúten de trigo, propicia um aumento significativo da qualidade dos filmes, alterando sua solubilidade e propriedades mecânicas (Kayserilioğlu *et al.*, 2003). A lignina também pode ser empregada como aditivo à hemicelulose, do tipo xilana, capaz de formar excelentes filmes homogêneos e sem a observação de trincas. Corroborando com o fato de que diferentes tipos de modificações ocasiona o aumento das propriedades da hemicelulose, potencializando seu uso (Goksu *et al.*, 2007).

Um das principais especificidades da hemicelulose (xilanas e mananas), é a sua propriedade de barreira de oxigênio, a qual é uma característica essencial para materiais de embalagens alimentícias (Mikkonen; Tenkanen, 2012; Sedlmeyer, 2011), que é uma das aplicações mais oportunas da hemicelulose. No entanto, a principal dificuldade em geral dos filmes de polissacarídeos para este fim é a sensibilidade de suas propriedades à umidade que torna essas aplicações um grande desafio.

Hidrogéis à base de hemicelulose, têm apresentado também grande relevância no campo biomédico, devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade. Sendo estudados no sistema de entrega de drogas e engenharia de tecidos (cartilagem articular, imobilização celular e curativo) (Liu *et al.*, 2020). Na área biomédica, filmes de hemicelulose (arabinóxilana) misturadas com antibióticos e plastificadas com glicerol formaram excelentes filmes transparentes, homogêneos e promissores para a aplicação de curativos para feridas (Ahmad *et al.*, 2021).

Filmes transparentes foram fabricados a partir de blendas de hemicelulose (galactomananas e xiloglucanas) plastificadas com glicerol pelo método de "water casting" (Mendes *et al.*, 2017). Esses filmes mostraram boa estabilidade térmica e propriedades satisfatórias para aplicações em embalagens de alimentos, evidenciando o potencial de uso das hemiceluloses no desenvolvimento de novos materiais por meio de tratamentos e modificações físico-químicas. Outro estudo envolvendo hemicelulose (xilana), amido e glicerol demonstrou a influência da hemicelulose na total biodegradabilidade das blendas (Macedo *et al.*, 2023).

Portanto, os diversos tipos de hemiceluloses modificadas podem exibir características e propriedades atrativas para uma variedade de finalidades, comumente pesquisadas para aplicações em embalagens de alimentos e no campo biomédico. Isso se deve, principalmente, à sua atoxicidade, hidrofobicidade e biodegradabilidade que são vantagens importantes nessas áreas.

### 3.4 POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLA)

O poli(ácido lático) (PLA) tem despertado o interesse da indústria devido a sua alta rigidez e resistência, que são propriedades vantajosas para um polímero natural. É o segundo polímero biodegradável obtido de fontes renováveis mais produzido atualmente, depois dos materiais à base de amido (Nasrollahzadeh, 2021). Em 2015, sua produção em torno de 0,2 milhões toneladas e 0,3 milhões de toneladas em 2019 (Rezvani Ghomi *et al.*, 2021). Sua abundante fonte renovável, alta transparência, biocompatibilidade e propriedades mecânicas satisfatórias o tornaram o poliéster de base biológica mais promissor e comercial para substituição dos termoplásticos convencionais (Nasrollahzadeh, 2021).

Atualmente, o PLA pode ser usado em uma ampla gama de aplicações, tais como filmes agrícolas, embalagens de alimentos, polímeros para impressão em 3D, dispositivos eletrônicos, dentre outros (Balla *et al.*, 2021; Nasrollahzadeh, 2021). Porém, o alto preço, a fragilidade das propriedades mecânicas e sua baixa temperatura de deformação térmica limitam aplicações mais amplas no campo industrial (de Albuquerque *et al.*, 2021).

Por exemplo, embora a tenacidade do PLA seja maior do que a do poliestireno (PS), ainda é menor do que a do poli(tereftalato de etileno) (PET), e isso pode limitar a aplicabilidade do PLA como material estrutural (Hamad *et al.*, 2018). Não obstante, o PLA pode ser misturado com outros polímeros sintéticos e/ou naturais para obter materiais com propriedades aprimoradas e melhoradas, a fim de se adequar a outras aplicações (Sreekumar; Bindhu; Veluraja, 2021). O ciclo de vida de um material abrange todas as etapas, desde a obtenção da matéria-prima até o tratamento final do material descartado, e a Figura 3 exemplifica de forma ilustrativa o ciclo de vida do PLA.

Para o PLA, o ciclo de vida é dividido basicamente nas seguintes etapas (Rezvani Ghomi *et al.*, 2021; Sangeetha *et al.*, 2018): extração da matéria prima, como o milho, após a sua extração, é feito o refinamento e a fermentação por enzimas especiais para produzir compostos químicos, como o ácido lático. Por conseguinte, ocorre a síntese de polimerização para a obtenção do polímero e seus produtos, e por fim o ciclo final de sua vida útil que pode ser a reciclagem, aterro e compostagem industrial.

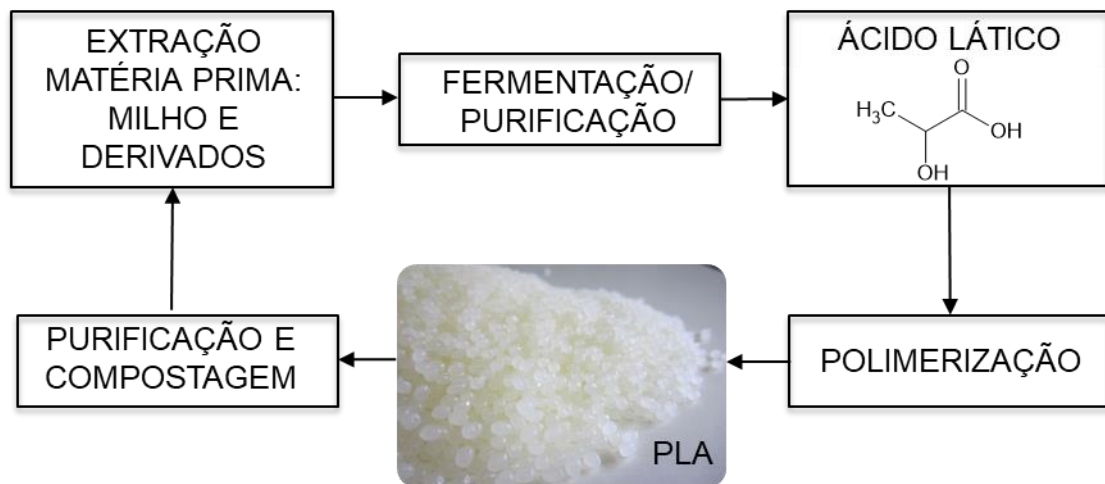


Figura 3 - Ciclo de vida do PLA. Adaptado: (Sangeetha *et al.*, 2018).

Ademais, durante seu processo de fabricação, o PLA demanda menor uso de energia para ser produzido pois utiliza cerca de 25 a 55% menos de energia do que os polímeros à base de petróleo (Rasal; Janorkar; Hirt, 2010), tornando assim sua produção potencialmente benéfica em relação ao custo (Sangeetha *et al.*, 2018).

Há duas rotas convencionais para a produção PLA a partir do monômero do ácido láctico: pela policondensação do monômero do ácido láctico (2-hidroxi-ácido-propanóico), ou por polimerização por abertura de anel de lactídeo na presença de um catalisador (Sreekumar; Bindhu; Veluraja, 2021).

Normalmente, o polímero produzido por policondensação direta é de baixa massa molecular, quebradiço e de baixa qualidade (Hu *et al.*, 2016). Enquanto que a técnica de polimerização por abertura de anel (ROP), é o processo mais importante e utilizado para a produção do PLA para aplicações comerciais, pois através dessa síntese é possível obter PLA de alta massa molecular (Hu *et al.*, 2016).

Este polímero existe na forma de três estereoisômeros e pode existir na fase cristalina e amorfa: poli(L-lactídeo) (PLLA), poli(D-lactídeo) (PDLA) e poli(DL-lactídeo) (PDLLA). A partir do método utilizado, as propriedades do PLA podem ser alteradas e as estruturas do polímero podem ser obtidas de acordo com a aplicação desejada (Swetha *et al.*, 2023). Dessa forma, a estereoquímica influencia diretamente no grau de cristalinidade do PLA, o que determina suas características e propriedades (Farah; Anderson; Langer, 2016). Assim, suas propriedades podem ser adaptadas através do controle dos estereoisômeros (Chan *et al.*, 2018).

Os diferentes isômeros do lactídeo afetam as propriedades de resistência, flexibilidade, tempo de vida, massa molecular ( $M_n$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do PLA

(Masutani; Kimura, 2018; Sin; Rahmat; Rahman, 2012). O PLLA e PDLA tendem a ser cristalinos enquanto que o PDLLA é randômico e amorfo (Chan *et al.*, 2018).

O comportamento mecânico do PLA depende de diferentes parâmetros como a porcentagem de cristalinidade, massa molecular, estrutura do polímero e a composição do material (Sreekumar; Bindhu; Veluraja, 2021). Apesar de apresentar propriedades mecânicas inferiores de alguns polímeros sintéticos, diferentes técnicas normalmente são empregadas para a melhorar as propriedades do PLA, como a adição de plastificantes e/ou compatibilizantes e a produção de misturas com outros polímeros (Masutani; Kimura, 2018). Para aplicações que requerem propriedades mecânicas superiores, o PLA semicristalino é preferível ao polímero amorfo (Farah; Anderson; Langer, 2016).

Compatibilizantes do tipo, anidrido maleico e peróxido de dicumila, contribuíram para uma melhor interação química em blendas de lignina/PLA (Ge *et al.*, 2020). O anidrido maleico reage com os grupos hidroxila na lignina, formando ligações éster e, o peróxido de dicumila formam ligações covalentes, ocasionando fortes ligações entre os polímeros. Essas ligações aumentaram a compatibilidade entre eles e resultou diretamente na modificação da estrutura e no desempenho final das blendas.

Além disso, a solubilidade é uma característica que também afeta as propriedades térmicas e mecânicas do polímero, pois a interação polímero-solvente pode atuar de formas diferentes, enquanto alguns solventes podem dissolver completamente o polímero, outros podem dissolver parcialmente o polímero (Oliveira *et al.*, 2014). Os principais solventes para o PLA (Rezvani Ghomi *et al.*, 2021) são o dioxano, acetonitrila, clorofórmio, cloreto de metileno, 1,1,2-tricloroetano e ácido dicloroacético, não sendo solúvel em água, álcoois, acetato de etila ou hidrocarbonetos lineares.

Embora o PLA tenha sido extensivamente estudado para aplicações industriais e comerciais, sua incompatibilidade química com a maioria dos polímeros e polissacarídeos precisa ser superada (Martinez Villadiego *et al.*, 2022). Nesse sentido, a incorporação de plastificantes, compatibilizantes e modificações físico-químicas para a fabricação de blendas pode permitir a melhoria da compatibilidade, miscibilidade e propriedades do PLA. Portanto, o PLA é um material altamente versátil, permitindo a obtenção de novos materiais por meio da produção de blendas.

No que se refere a biodegradação do PLA é importante reconhecer alguns desafios associados a esse processo. As pesquisas realizadas até o momento destacam o potencial desse biopolímero em reduzir a poluição plástica, mas também

alertam para a importância de um descarte adequado e gerenciamento responsável para evitar potenciais impactos negativos no ambiente (Ranakoti *et al.*, 2022).

É crucial destacar que a biodegradação do filme de PLA pode ser sensivelmente afetada por variáveis ambientais, tais como a presença de microorganismos específicos, as condições de temperatura, umidade e aeração. Esses fatores podem variar significativamente em diferentes regiões geográficas e ao longo das estações do ano, tornando a previsão precisa da taxa de degradação em escala global um desafio complexo (Teixeira *et al.*, 2021). Isso é especialmente verdadeiro em países como o Brasil, onde a coleta seletiva de lixo adequada é escassa e as taxas de reciclagem são baixas.

Além disso, blendas de PLA com polissacarídeos, como o amido (Awale *et al.*, 2018; Palai; Mohanty; Nayak, 2021; Rogovina *et al.*, 2018; Salazar-Sánchez *et al.*, 2022), têm sido extensivamente exploradas em pesquisas científicas como uma alternativa para acelerar o processo de degradação do PLA. A literatura tem se dedicado a investigar a taxa e os mecanismos de biodegradação dessas blendas, bem como o seu comportamento em diferentes ambientes. Um estudo conduzido por Awale *et al.* (2018) avaliou a biodegradação de blendas compostas por PLA e amido em solo simulado. Os resultados revelaram que essas blendas apresentaram uma taxa de degradação mais acelerada ao longo de um período de 150 dias em comparação com o PLA puro, sugerindo que a incorporação de amido pode aprimorar a degradabilidade do material, acelerando a hidrólise do PLA.

### **3.5 BLENDA POLIMÉRICAS E MOLDAGEM POR SOLVENTE**

Blendas poliméricas são misturas de dois ou mais polímeros com ou sem o uso de um plastificante e/ou compatibilizante, com o objetivo de criar um novo material polimérico com propriedades físicas distintas dos polímeros originais (Thomas; Grohens; Jyotishkumar, 2015). Ou seja, é uma forma relativamente simples e econômica de obter propriedades melhoradas em comparação ao polímero puro, como resistência mecânica e estabilidade térmica (Renganathan, 2012).

Uma das principais vantagens na produção de blendas poliméricas é a capacidade de criar materiais com propriedades novas ou aprimoradas, ao mesmo tempo em que se reduz o custo de material, com pouca ou nenhuma perda de propriedades (Thomas; Shanks; Chandrasekharakurup, 2014). No entanto, um dos principais desafios é a imiscibilidade da maioria dos polímeros, uma vez que as propriedades mecânicas, ópticas e elétricas de blendas poliméricas dependem de suas cadeias poliméricas, suas

características morfológicas, e a estrutura cristalina (Thomas; Shanks; Chandrasekharakurup, 2014).

Diversas técnicas de processamento são utilizadas para a produção de blendas de polímeros termoplásticos, como a moldagem por injeção, extrusão, ou moldagem por solvente. Para o processamento de filmes com o PLA, os métodos mais comumente usados são pela técnica de extrusão e moldagem por solvente (Hamad *et al.*, 2018).

A moldagem por solvente é um método frequentemente utilizado na produção de plásticos de engenharia, filmes ópticos, filmes para aplicações médicas, filmes para aplicações eletrônicas, embalagens e revestimentos. A uniformidade e a consistência dos filmes são características essenciais para qualquer aplicação (Ololade, 2016). Esse método é compatível com a maioria dos polímeros biodegradáveis e não requer equipamentos sofisticados (Suntornnond *et al.*, 2015).

Este processo consiste basicamente em solubilizar o polímero com um determinado solvente compatível, formando uma solução polimérica juntamente com o plastificante e/ou compatibilizante. A solução então é homogeneizada por um tempo e temperatura pré-estabelecidos, e após a solução é moldada em uma placa plana adequada, usualmente de vidro. Após um determinado período de tempo, ocorre a evaporação do solvente formando-se então o filme polimérico, conforme esquematizado na Figura 4 (De Azeredo *et al.*, 2014).

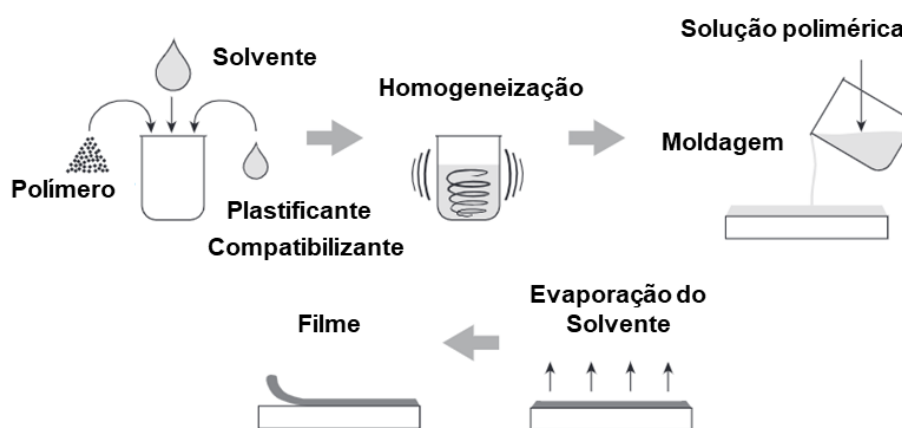


Figura 4 – Etapas da técnica moldagem por solvente. Adaptado: (De Azeredo *et al.*, 2014).

A moldagem por solvente é versátil e acessível para a produção de filmes poliméricos com propriedades controladas. A otimização dos parâmetros de processamento, seleção adequada de solventes e aditivos, além da compreensão da morfologia e estrutura do filme, são aspectos fundamentais para obter filmes de alta qualidade e desempenho para aplicações específicas.



Quanto às características e propriedades das blendas poliméricas, elas podem ser classificadas em três tipos: miscível, fase parcialmente miscível ou imiscível. As blendas miscíveis são morfologicamente homogêneas e apresentam propriedades melhores em comparação ao polímero puro. Já as blendas imiscíveis possuem fases morfologicamente separadas e exibem baixas propriedades (Ololade, 2016).

Uma propriedade consolidada na literatura para se determinar a miscibilidade de misturas, é a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A partir da análise térmica, se a blenda apresenta uma única ( $T_g$ ), é considerada miscível. Se a blenda exibir duas  $T_g$ s intermediárias ao polímero puro, é definida como parcialmente miscível, e quando a curva apresentar duas ( $T_g$ s), esta é considerada imiscível (Renganathan, 2012; Thomas; Shanks; Chandrasekharakurup, 2014). A Tabela 3 resume as principais características e propriedades de blendas em relação a sua miscibilidade.

Tabela 3 – Variação das propriedades para blendas em relação à sua miscibilidade. Adaptado: de (Thomas; Shanks; Chandrasekharakurup, 2014).

<b>Blenda</b>	<b>Miscível</b>	<b>Parcialmente miscível</b>	<b>Imiscível</b>
Característica	Homogênea	Separação de fases parcial	Separação de fase completa
Propriedades	Propriedades Mecânicas dos componentes em média	Propriedades mecânicas de polímeros componentes individuais	Fraca interface e baixas propriedades mecânicas
$T_g$	Apresenta única temperatura de transição vítrea	Apresenta duas temperaturas de transição vítrea (intermediárias aos polímeros)	Mostram duas $T_g$ s, uma para cada polímero

A escolha do solvente também é um critério importante para a obtenção das blendas, pois o solvente facilita a mobilidade entre as cadeias poliméricas. A interação polímero-solvente de menor compatibilidade entre si, limita essa mobilidade e favorece a separação das fases entre os polímeros (Azeredo *et al.*, 2015; Braun *et al.*, 2013). Além disso, a literatura destaca que a miscibilidade entre os polímeros é determinada pelo equilíbrio das contribuições entálpicas e entrópicas para a energia livre de mistura (Braun *et al.*, 2013; Fink, 2013; Renganathan, 2015). No entanto, a compatibilidade termodinâmica não precisa ser necessariamente alcançada. A compatibilização entre

os diferentes polímeros pode ser promovida por outras moléculas inseridas do sistema, além dos polímeros puros.

Na compatibilização há a adição de um agente compatibilizante antes ou durante o processo da mistura, ou técnicas de compatibilização reativa, onde o compatibilizante é gerado *in situ* diretamente na interface do polímero por uma reação química de um ou ambos dos componentes da mistura (Fink, 2013; Thomas; Grohens; Jyotishkumar, 2015). O uso dessas técnicas de compatibilização surgiu como uma solução para promover uma melhor interação química e física entre os materiais, reduzindo a tensão interfacial e superficial resultando em misturas mais homogêneas e no aprimoramento das propriedades finais da blenda (Muthuraj; Misra; Mohanty, 2018; Thomas; Grohens; Jyotishkumar, 2015).

Outros métodos de compatibilização têm sido abordados na literatura para a melhoria da miscibilidade entre os poliésteres, como uso de ácidos orgânicos. Esses ácidos são compostos naturais que possuem estrutura química semelhante à dos agentes de reticulação sintéticos, com o diferencial de serem biodegradáveis, não tóxicos e de baixo custo. Além disso, os ácidos orgânicos tem sido utilizados como agentes de reticulação em polímeros naturais, contribuindo para o aprimoramento das propriedades mecânicas e resistência à água, por exemplo (Salihu *et al.*, 2021).

O ácido cítrico (AC) pode ser considerado um compatibilizante interessante para a hemicelulose (Zhao *et al.*, 2020) e o PLA (Shirai *et al.*, 2018). Ademais, é considerado um agente de reticulação verde (Salihu *et al.*, 2021). Devido sua estrutura multicarboxílica de três grupos carboxila e um hidroxila induz ligações químicas ou físicas entre as cadeias de polímero através de ligações covalentes, o que justifica seu uso como compatibilizante (Garcia *et al.*, 2011; Nikolić *et al.*, 2020). Assim, através da ligação do grupo funcional carboxílico do ácido cítrico ao grupo hidroxila dos polissacarídeos (Azeredo *et al.*, 2015; Garcia *et al.*, 2011; Shirai *et al.*, 2018) ocorre as reações de esterificação.

Além dos compatibilizantes, os plastificantes são largamente empregados a fim de melhorar as propriedades termoplásticas do polímero, como a melhoria da flexibilidade e processamento térmico (Ololade, 2016). A maioria dos plastificantes contém grupos hidroxila que formam ligações de hidrogênio com os polímeros naturais (De Azeredo *et al.*, 2014), pois atuam de forma para que ocorra a troca das ligações intermoleculares entre as cadeias poliméricas por ligações entre as macromoléculas e o composto de pequena massa molecular, resultando no aumento da flexibilidade (Imre; Pukánszky, 2015).

O uso de plastificantes em filmes de hemicelulose já é relatado na literatura (Hansen; Plackett, 2008; Zhao *et al.*, 2020). Estes proporcionam a melhoria das propriedades na formação de filmes e nas propriedades mecânicas, como por exemplo. A utilização dos polióis, como o sorbitol (Farhat *et al.*, 2017; Mikkonen; Tenkanen, 2012) e o glicerol (Goksu *et al.*, 2007; Mendes *et al.*, 2017), é a mais aplicada, por serem biodegradáveis e, por possuírem afinidade para filmes de polissacarídeos, devido à sua hidrofiliabilidade (De Azeredo *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2020).

Como o PLA possui baixo alongamento na ruptura (<10%) (Sin; Rahmat; Rahman, 2012), diferentes plastificantes têm sido extensivamente usados, pois a massa molecular, a polaridade e os grupos finais do plastificante afetam significativamente suas propriedades, como a temperatura de transição vítrea, resistência a tração, a ductilidade, etc. (Safandowska; Rozanski; Galeski, 2020; Sin; Rahmat; Rahman, 2012).

Os plastificantes de baixa massa molecular, tais como glicerol, polietilenoglicol (PEG), metoxi polietilenoglicol (mPEG), ácido láctico, ésteres de citrato (citrato tributílica), triacetato de glicerina, dentre outros, tem sido explorados como plastificantes viáveis para o PLA (Rasal; Janorkar; Hirt, 2010; Safandowska; Rozanski; Galeski, 2020; Sangeetha *et al.*, 2018; Sin; Rahmat; Rahman, 2012). Dentre estes, o glicerol é o menos eficiente e o polietilenoglicol o mais eficiente.

Diante do exposto, tanto o glicerol quanto o ácido cítrico surgem como opções viáveis de aditivos para promover a compatibilização e plasticidade das blendas de hemicelulose e PLA. As hidroxilas presentes nesses compostos (Figura 5) desempenham um papel importante na melhoria da interação entre os dois polímeros. Em estudos com filmes de hemicelulose (Azeredo *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2017), o ácido cítrico mostrou-se capaz de atuar como agente reticulante e plastificante, formando uma estrutura reticulada e densa através da formação de ligações éster entre o ácido cítrico e a hemicelulose. Essa abordagem de compatibilização representa uma direção promissora para a modificação da hemicelulose, abrindo novas possibilidades de pesquisas.

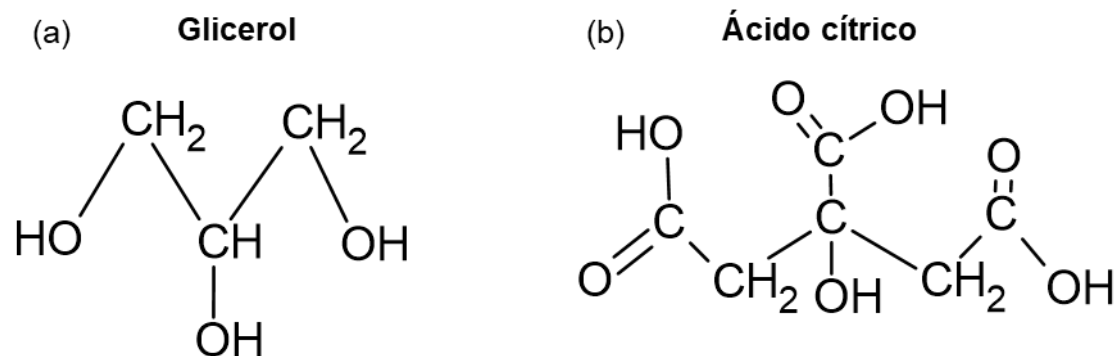


Figura 5 - Estrutura Química (a) Glicerol, (b) Ácido cítrico. Adaptado: (Geeti; Niranjan, 2019)

### 3.6 BLENDA DE FILMES BIODEGRADÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM EMBALALAGENS

As embalagens desempenham um papel essencial em diversas indústrias, como alimentos, bebidas, cosméticos, farmacêuticos e muitas outras, fornecendo uma camada de proteção contra danos, contaminação, luz, umidade e outros fatores externos que possam afetar a qualidade e a segurança dos produtos. Elas podem ser feitas de diferentes materiais, como plástico, vidro, papel, metal e compostos biodegradáveis, e podem assumir uma variedade de formas, tais como caixas, garrafas, sacos, latas, entre outros.

As embalagens plásticas são geralmente as mais utilizadas em diversos setores da indústria. Isso tem contribuído para o crescimento significativo na produção global de embalagens plásticas ao longo das décadas. O aumento expressivo de 2 milhões de toneladas em 1950 para 390,7 milhões de toneladas em 2021 é um reflexo direto da demanda crescente por embalagens plásticas (Plastic Europe, 2022). Esse crescimento é impulsionado pela conveniência, versatilidade e baixo custo do plástico em comparação com outros tipos de materiais. A previsão de atingir 2.600 milhões de toneladas até 2050 destaca a projeção contínua de crescimento da indústria de embalagens plásticas, que está diretamente relacionada ao aumento do consumo global e às necessidades de embalagem de produtos em diferentes segmentos comerciais (Liu *et al.*, 2022).

No entanto, é importante ressaltar que esse crescimento seja acompanhado de estratégias sustentáveis, como a redução do uso de plásticos descartáveis, o aumento da reciclagem e a busca por alternativas mais amigáveis ao meio ambiente, a fim de mitigar os impactos ambientais negativos associados ao aumento da produção de plásticos.

Uma embalagem biodegradável é aquela que tem a capacidade de se decompor de forma natural e se transformar em substâncias inofensivas para o meio ambiente em um período relativamente curto, por meio de processos biológicos, como a ação de microorganismos (Moshood *et al.*, 2022). No entanto, é importante destacar que a decomposição eficiente das embalagens biodegradáveis depende das condições ambientais adequadas, como umidade e temperatura (Muthuraj; Valerio; Mekonnen, 2021).

Nos últimos 10 anos, houve um crescimento significativo nas pesquisas e estudos relacionados às embalagens de filmes de blendas biodegradáveis de acordo com a plataforma SCOPUS (Figura 6).

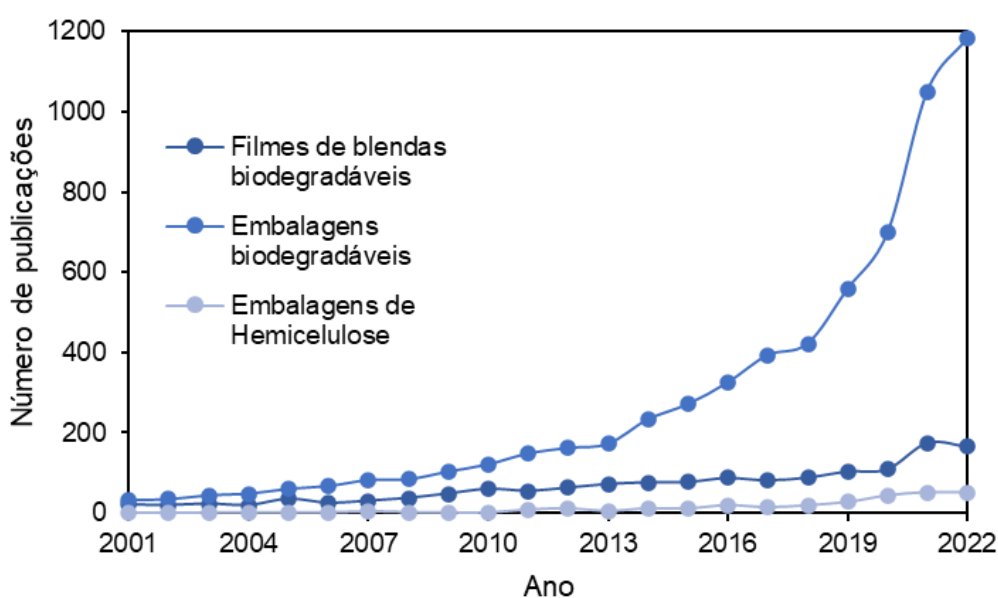


Figura 6 – Número de publicações relacionadas a embalagens de filmes biodegradáveis. (Fonte: Scopus. Palavras-chave: filmes de blendas biodegradáveis, embalagens biodegradáveis e embalagens de hemicelulose. Acesso: 21 de abril de 2023).

Esse crescimento evidencia a busca contínua por soluções que impulsionem o uso de polímeros biodegradáveis, com o objetivo de substituir polímeros sintéticos e produzir materiais de embalagem sustentáveis e/ou biocompatíveis. Assim, como também o aumento das pesquisas relacionadas a filmes de hemicelulose, o qual reflete o interesse desse polímero para aplicações em embalagens e outras áreas. Uma busca de trabalhos na literatura permitiu a elaboração da Tabela 4, a qual apresenta alguns estudos relacionados sobre blendas de filmes biodegradáveis baseados em PLA combinado com diferentes polissacarídeos.

Tabela 4 – Revisão da literatura mostrando estudos de blendas de filmes biodegradáveis aplicados em embalagens.

<b>Blenda</b>	<b>Métodos de caracterização aplicados</b>	<b>Objetivos e inovações</b>	<b>Ref.</b>
PLA/ Quitosana	Transmissão vapor d'água; Ângulo de contato; Solubilidade em água; Propriedades mecânicas e bioativas	Exploração de filmes biodegradáveis para embalagens bioativas.	(Sébastien <i>et al.</i> , 2006)
PLA/ Amido	TGA; MEV; Microscopia de luz polarizada; Propriedades mecânicas	Estudo das propriedades mecânicas de filmes de blendas de PLA e amido com e sem plastificante.	(Kozłowski <i>et al.</i> , 2007)
PLA/ H-Quitosana	TGA; DRX (Difração de raios-X); MEV	Influência de diferentes solventes (clorofórmio, diclorometano e tetraidrofurano) nas blendas.	(Peesan; Supaphol; Rujiravanit, 2007)
PLA/ Amido termoplástico	Propriedades reológicas, mecânicas e termomecânicas; TGA; MEV	Influência da formamida e água na compatibilidade das blendas.	(Wang <i>et al.</i> , 2008)
PLA/ Amido termoplástico	Propriedades mecânicas e reológicas; TGA; DRX; MEV;	Influência de plastificantes como o sorbitol e o glicerol nas propriedades dos filmes.	(Li; Huneault, 2011)
PLA/ Quitosana; PLA/ Acetato de celulose	MEV; TGA; Propriedades mecânicas	Filmes de PLA/acetato e PLA/quitosana sem adição de plastificantes para exploração em embalagens.	(Claro <i>et al.</i> , 2016)
PLA/ Quitina	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada De Fourier (FTIR); DRX; TGA; MEV	Otimização da extração da quitina; Obtenção de filmes de blendas para exploração em embalagens.	(Kumar Pal; Das; Katiyar, 2016)
PLA/ Celulose microcristalina	TGA; MEV; Propriedades mecânicas, testes de biodegradabilidade e absorção a água	Influência da concentração de PEG (Polietilenoglicol) nas propriedades e biodegradabilidade dos filmes.	(Rogovina <i>et al.</i> , 2016)

PLA/ Amido, quitosana e etil celulose	MEV; Propriedades mecânicas; Testes de biodegradação	Avaliação na biodegradabilidade de blendas de PLA e polissacarídeos (amido, quitosana e etil celulose).	(Rogovina <i>et al.</i> , 2019)
PLA/ Amido	Propriedades mecânicas; Teste de solo; MEV; FTIR	Influência do PEG nas propriedades mecânicas e biodegradáveis dos filmes das blendas.	(Rogovina <i>et al.</i> , 2018)
PLA/ Amido	TGA; FTIR; MEV; Propriedades mecânicas; Teste de solo	Obtenção de filmes de blendas biodegradáveis flexíveis utilizando óleo de palma como plastificante.	(Awale <i>et al.</i> , 2018)
PLA/ Amido termoplástico	Transmissão vapor d'água; TGA; MEV; Propriedades mecânicas	Estudo do efeito dos ácidos adípico e cítrico nos filmes das blendas.	(Shirai <i>et al.</i> , 2018)
PLA/ Amido	TGA; MEV; FTIR; Absorção a água; Propriedades mecânicas e reológicas	Filmes de blendas de PLA e amido plastificadas com PEG e ácido cítrico com alta tenacidade.	(Hu, Huan <i>et al.</i> , 2020)
PLA/ Quitosana	TGA; MEV; FTIR; Propriedades mecânicas e atividade antimicrobiana	Estudo das propriedades físicas, mecânicas e efeito antimicrobiano em embalagens alimentícias.	(Salazar <i>et al.</i> , 2022)
PLA/ Amido termoplástico	MEV; DRX; FTIR; TGA; Propriedades mecânicas; Ângulo de contato	Estudo da miscibilidade de blendas para aplicação em embalagens.	(Fonseca-García <i>et al.</i> , 2022)
PLA/ Celulose	TGA; MEV; FTIR; Propriedades mecânicas e reológicas	Estudo das propriedades mecânicas dos filmes.	(Müller <i>et al.</i> , 2022)
PLA/ Etil celulose	TGA; MEV; Ângulo de contato; Transmissão vapor d'água; Absorção a água; Propriedades mecânicas; FTIR; Testes de solo	Produção de filmes de blendas biodegradáveis de PLA e etil celulose para embalagens de alimentos.	(Hosseini <i>et al.</i> , 2023)
PLA/ Quitosana	Hidrólise; Teste de solo; MEV	Exploração na resistência à hidrólise e biodegradação das blendas para embalagens.	(Rogovina <i>et al.</i> , 2023)
PLA/ Hemicelulose; PHB/ hemicelulose	TGA; FTIR; MEV	Influência de diferentes solventes (clorofórmio e ácido acético) nas propriedades térmicas das blendas.	(Mendes <i>et al.</i> , 2023)

Observa-se que até o momento, não foram encontrados estudos específicos na literatura que abordem a utilização de blendas de polímeros biodegradáveis de fontes renováveis para a produção de filmes com aplicação em produtos saneantes. Sendo mais comumente pesquisados em aplicações farmacêuticas e/ou alimentícia. Essa lacuna na pesquisa indica uma oportunidade para estudos nesse tipo de aplicação, visando o desenvolvimento de soluções mais sustentáveis para esse tipo de embalagens que ficam em contato com produtos saneantes.

Atualmente, os materiais que compõem as embalagens de saneantes mais comumente utilizados são o polietileno de baixa (PEBD) e alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), e poli(tereftalato de etileno) (PET) (Chirani *et al.*, 2021). Esses polímeros apresentam propriedades e características como alta resistência a produtos químicos, baixa absorção a água, alta resistência ao impacto e flexibilidade, que os tornam materiais ideais para atender os requisitos pré-estabelecidos pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). No entanto, a principal fonte para obtenção desses polímeros são os derivados de petróleo, ou seja, de fonte não renovável. Por outro lado, apesar de serem materiais recicláveis, a indústria de embalagens saneantes tem buscado por alternativas que sejam mais sustentáveis, biodegradáveis e que possuam propriedades equivalentes a esses polímeros sintéticos.

Como por exemplo, a “Braskem” umas das maiores empresas brasileiras produtoras de resinas termoplásticas das américas (Braskem. I'm green., 2022), criou no ano de 2010, o chamado “plástico verde”, que é o polietileno (PE) obtido a partir da cana-de-açúcar, uma matéria prima totalmente renovável. Embalagens feitas de polietileno verde (PE) tem sido empregadas no setor de alimentos, produtos de higiene e limpeza (saneantes) que apesar de reciclável, não é um material biodegradável (Braskem. I'm green., 2022).

Uma outra alternativa para esta aplicação, é a utilização de filmes de poli(álcool vinílico) (PVA), que é um polímero sintético derivado do petróleo e, assim como a hemicelulose, é solúvel em água e não tóxico com boa capacidade para formar filmes poliméricos. Esse polímero tem sido bastante utilizado em embalagens de encapsulamento de detergentes líquidos comerciais, que dependendo do grau de hidrólise, podem ser solúveis em água fria e quente e é um filme biodegradável (Byrne *et al.*, 2021). Esse tipo de embalagem, é uma opção vantajosa para esse tipo de aplicação comercial, por não gerar acúmulo de resíduos ao meio ambiente em comparação as embalagens à base de poliolefinas. No entanto, esse tipo de embalagem ainda é limitado no Brasil, sendo comercializada pela empresa “Ariel” e é um material relativamente caro em comparação aos atuais produtos disponíveis no mercado.



Com a pandemia do COVID-19, uma das formas de evitar a propagação do corona vírus (SARS-CoV-2), é mantendo a higienização das mãos com água e sabão. Com isso, a demanda do uso dos produtos saneantes aumentou de forma drástica no mercado comercial mundial. E conseqüentemente, gerando o acúmulo ainda maior de resíduos de embalagens de sabão (Chirani *et al.*, 2021). Dessa forma, necessita-se de maiores investimentos em reciclagem, assim como também, o desenvolvimento de novas embalagens biodegradáveis, como uma forma de reduzir o impacto ambiental causado pelo acúmulo desses resíduos no meio ambiente.

Portanto, estudar e desenvolver novos materiais poliméricos tem se mostrado relevante, tanto no âmbito industrial quanto no científico. Assim o uso de compatibilizantes e plastificantes para aprimorar as propriedades de polímeros biodegradáveis se destaca igualmente. Essas novas tendências abrem possibilidades para o desenvolvimento de novas blends poliméricas biodegradáveis, como a hemicelulose e o PLA para serem utilizadas para este fim.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Os materiais e reagentes utilizados neste trabalho foram usados como recebidos. O PLA comercial na forma de “*pellets*” é da fabricante “*NatureWorks*”, semicristalino, com temperaturas de fusão ( $T_m$ ) de aproximadamente 145 °C e transição vítrea ( $T_g$ ) de 55 °C.

Os reagentes químicos utilizados foram o hidróxido de potássio (KOH) em lentilhas PA (85%) e o ácido acético glacial PA (99,8%) da marca Neon. O álcool etílico absoluto PA (99,5%) da marca Êxodo Científica. O ácido cítrico (AC) PA (99,5%), ácido esteárico, (99,5%), ácido místico (99,5%), clorofórmio PA (99,8%) e glicerol PA (99,8%) da marca Dinâmica. Foi utilizado o sabão da marca "Ypê - power act" para a exposição dos filmes das blendas a ambiente saneante, tanto na forma de pó diluída quanto concentrada.

#### 4.1.1 EXTRAÇÃO DA HEMICELULOSE DA FIBRA DE JUTA (*Corchorus capsularis*)

A hemicelulose foi obtida da fibra de juta (*Corchorus capsularis*) usando tratamento alcalino leve com hidróxido de potássio (KOH) seguindo a metodologia descrita por Kataoka et al. (2022). Esta pesquisa detalha os rendimentos de holocelulose, alfacelulose e hemicelulose. O tratamento com maior concentração de KOH 10% (m/v) resultou em um rendimento em torno de 80% de alfacelulose, sugerindo uma extração mais eficaz dos componentes lignocelulósicos.

Primeiramente, 100 g de fibra foram cortadas e colocadas em 2 l de água destilada, para a remoção de impurezas e proporcionar molhabilidade da fibra, por 1 h. As fibras foram filtradas e então imersas em solução de KOH 10% (m/v) à temperatura ambiente (~25 °C) e agitadas concomitantemente em um agitador orbital à uma velocidade de 250 rpm e mecânico à 50 rpm por 3 h.

Posteriormente, as fibras foram filtradas e separadas do licor de coloração marrom obtido. O licor teve seu pH ajustado com ácido acético glacial para 4,8 e deixado em repouso. Após o período de 24 h, este licor foi centrifugado à uma velocidade de 4000 rpm por 5 min. O sobrenadante foi misturado com a solução 1:10 de ácido acético e etanol, a uma proporção de 100 ml de licor para 125 ml de solução e a mistura permaneceu sob repouso por mais 24 h.

O sobrenadante resultante desta solução, que é a hemicelulose, foi separado por filtração à vácuo. A hemicelulose obtida então foi seca à temperatura ambiente e armazenada sob refrigeração.

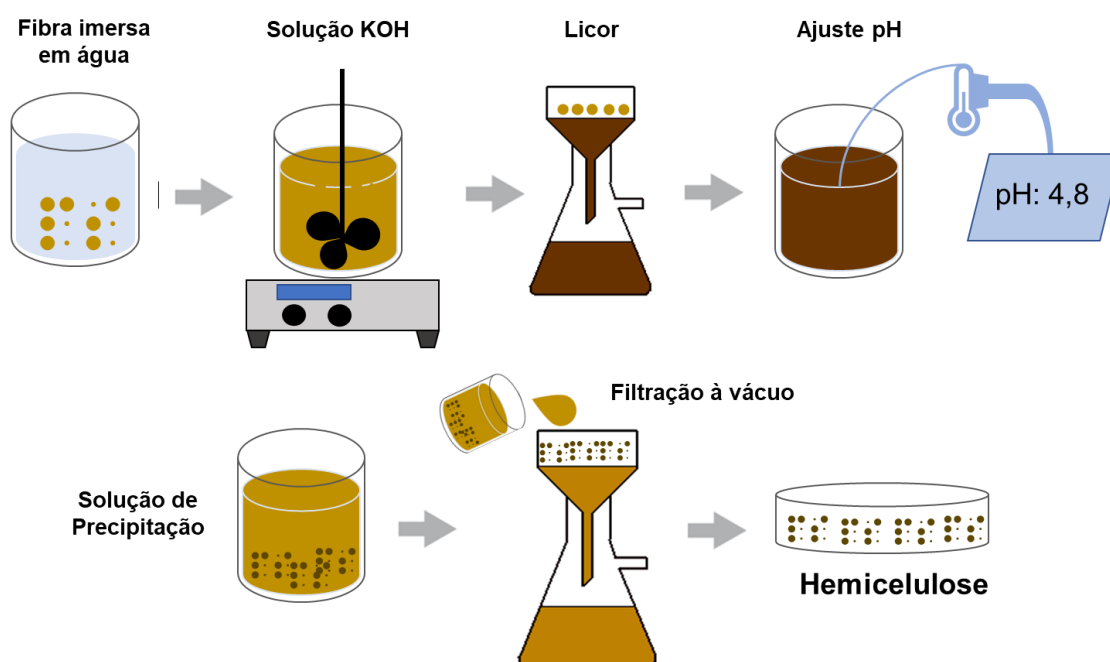


Figura 7 – Procedimento experimental adotado para a extração da hemicelulose da juta.

## 4.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os filmes de PLA, hemicelulose e as blendas foram produzidos utilizando o método de moldagem por solvente, e a composição das misturas é apresentada na Tabela 5, juntamente com um esquema ilustrativo da produção dos filmes na Figura 8. Os polímeros foram adicionados obedecendo sua composição em massa, e o compatibilizante adicionado em relação a massa total. A espessura dos filmes foi medida em 3 pontos com o auxílio de um micrômetro da marca “Mitutoyo”, com precisão de 0,001 mm.

Para a preparação dos filmes com polímeros puros, os pellets de PLA foram secos em uma estufa a vácuo (Tecnal), a uma temperatura de 50 °C por 24 h. O PLA foi então solubilizado com clorofórmio, na proporção em massa de 10% (m/v), sob agitação magnética constante juntamente com uma barra magnética por aproximadamente 2 h. Após a completa dissolução, a solução foi moldada em uma placa de vidro de 15 x 15 cm para a obtenção dos filmes de PLA puro. Já a hemicelulose foi solubilizada em água destilada na proporção em massa de 33% (m/v) sob agitação magnética constante juntamente com uma barra magnética a uma temperatura de 35 °C

por aproximadamente 2 h. Em seguida, a solução foi centrifugada a 4000 rpm por 10 minutos e então moldada em uma placa de vidro de 15 x 15 cm.

Tabela 5 - Composição dos filmes dos polímeros puros, blendas e espessuras dos filmes.

Filmes	PLA (m/m%)	HEMI- CELULOSE (m/m%)	GLICE- ROL (m/m%)	AC* (m/m%)	ESPESSURA (mm)
PLA	100	-	-	-	0,088 ± 0,005
HEMI- CELULOSE	-	100	-	-	0,035 ± 0,004
5HEMI/10AC	90	5	5	10	0,461 ± 0,042
15HEMI/10AC	80	15	5	10	0,510 ± 0,003
25HEMI/10AC	70	25	5	10	0,465 ± 0,027
5HEMI/20AC	90	5	5	20	0,364 ± 0,006
15HEMI/20AC	80	15	5	20	0,553 ± 0,013
20HEMI/20AC	70	15	5	20	0,541 ± 0,005

\*massa de ácido cítrico adicionada em relação a massa total da mistura entre hemicelulose e PLA.

Previamente, foi estudado o melhor agente compatibilizante para o preparo das blendas, assim os ácidos cítrico, esteárico e mirístico foram estudados. Após a realização de testes preliminares e ajustes experimentais, o ácido cítrico foi selecionado como o agente compatibilizante ideal por apresentar a melhor formação de filmes. Os procedimentos e as condições de concentração de ácido cítrico foram adaptadas de Li et al. (2021) e Lal et al. (2021).

Para a preparação das blendas com ácido cítrico, o PLA e a hemicelulose foram dissolvidos conforme descrito anteriormente. O ácido cítrico foi adicionado entre 10 e 20% na solução de hemicelulose (proporção em massa em relação a massa total de polímero) a temperatura de 85 °C por um período de 2 h. Após ambos os polímeros estarem dissolvidos, as soluções poliméricas foram misturadas juntamente com glicerol, e agitadas magneticamente por 2 h. Por fim, a solução polimérica foi moldada em uma placa de vidro de 15 x 15 cm e deixada à temperatura ambiente por 2 dias para que ocorresse a evaporação do solvente e depois removidas e armazenadas para posterior análises.

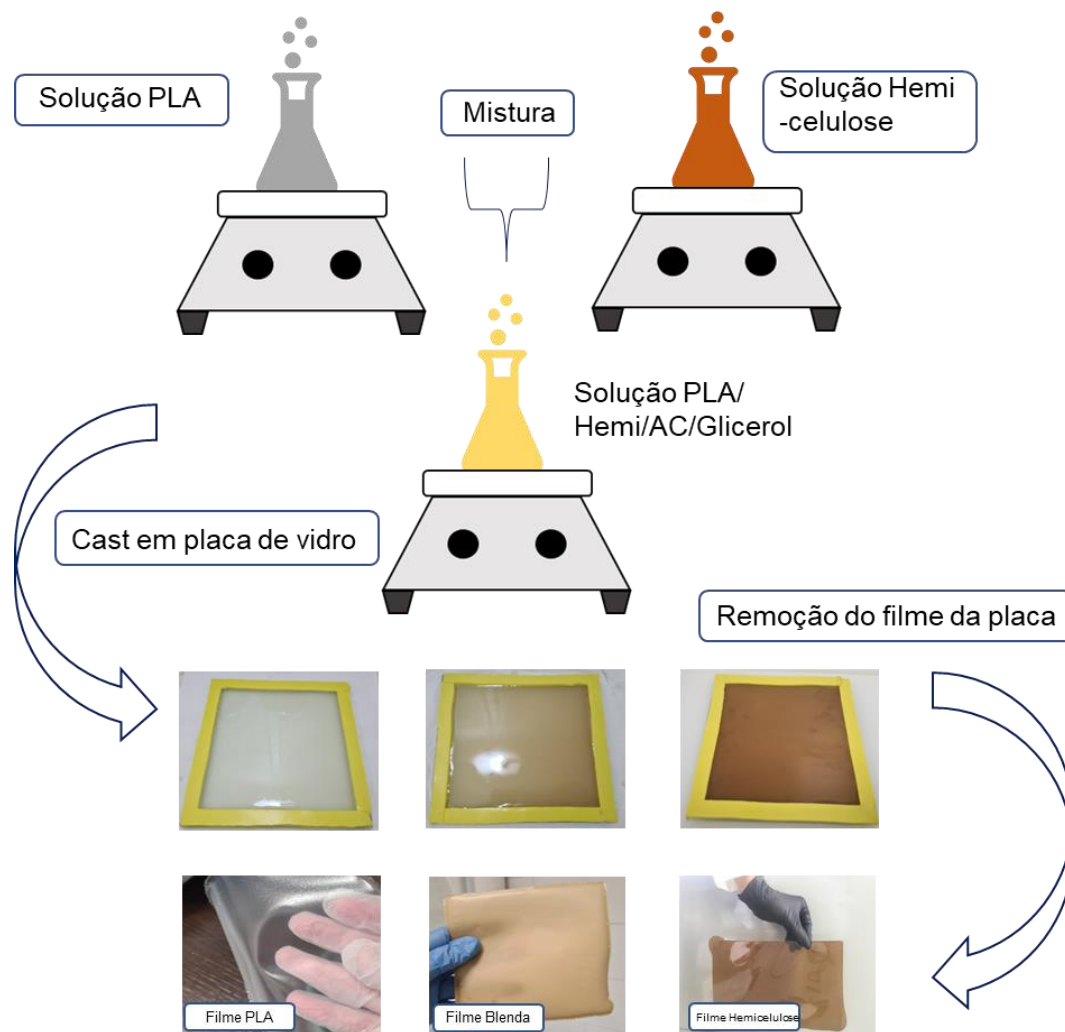


Figura 8 – Procedimento para a produção dos filmes de PLA, hemicelulose e blendas.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

#### 4.3.1 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

As características morfológicas da superfície dos filmes de PLA e hemicelulose puros e das blendas originais, bem como os filmes após imersão em água, sabão diluído, sabão concentrado, e após testes em solo por 10, 50 e 90 dias foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Tescan, modelo Vega3, com uma aceleração de elétrons de 5 kV. Antes das análises, as amostras foram fixadas em suportes metálicos (stubs) usando fitas de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro para garantir a condutividade elétrica, por meio de um metalizador Balmtec SCD 050. Também foi realizado a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), acoplada ao MEV para o filme de hemicelulose permitindo uma avaliação semiquantitativa da composição química da superfície da amostra.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros FTIR das amostras foram coletados por um espectrômetro Nicolet iS10 da Thermo Scientific. As amostras foram maceradas em gral de ágata com pistilo por aproximadamente 3 min juntamente com KBr a uma proporção de 1% em massa de amostra. O material macerado foi então prensado utilizando uma prensa manual do kit de uso geral da “Pike Technologies” para obtenção das pastilhas de aproximadamente 7 mm. As pastilhas foram colocadas em suporte magnético e a forma de análise foi por transmissão. Os espectros foram coletados na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de espectro de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 64 varreduras utilizando o Software OMNIC.

#### 4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises térmicas por TGA (Análise Termogravimétrica ou Termogravimetria) e DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) foram realizadas em um analisador térmico simultâneo TGA/DSC, modelo SDT Q600 (TA Instruments). A análise térmica foi conduzida nos filmes após o período de imersão em água, sabão diluído, sabão concentrado, e os testes em solo de 10, 50 e 90 dias. Amostras de aproximadamente 10 mg foram colocadas em um cadinho de alumina, sob atmosfera de  $\text{N}_2$  (Nitrogênio) com fluxo de 50 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , da temperatura ambiente até 500  $^{\circ}\text{C}$ .

O grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ) das amostras foi calculado conforme a Equação 1, no qual o valor de  $\Delta H_{m100\%}$  é a entalpia de fusão teórica para o polímero (PLA) 100% cristalino (93,1 J/g), o valor de  $\Delta H_m$ , a entalpia de fusão das blendas e  $w$ , a fração em massa de PLA nas blendas.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m \cdot 100}{\Delta H_{m100\%} \cdot w} \quad \text{Equação (1)}$$

#### 4.6 DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO

A determinação do ângulo de contato nos filmes foi realizada usando o método de gotejamento de 10  $\mu\text{l}$  de água destilada na superfície dos filmes. O comportamento da gota foi analisado por um período de 120 segundos, utilizando um microscópio digital (DINO - Lite plus) com capacidade de ampliação de até 1000 vezes. A análise das imagens e a mensuração dos ângulos de contato foram realizadas através do software Image J, utilizando o plugin LB-ADSA (Axisymmetric Drop Shape Analysis) integrado ao

Image J. Neste processo foi realizado o ajuste da linha verde ao contorno da imagem da gota para determinar o ângulo de contato, conforme exemplificado na Figura 9.

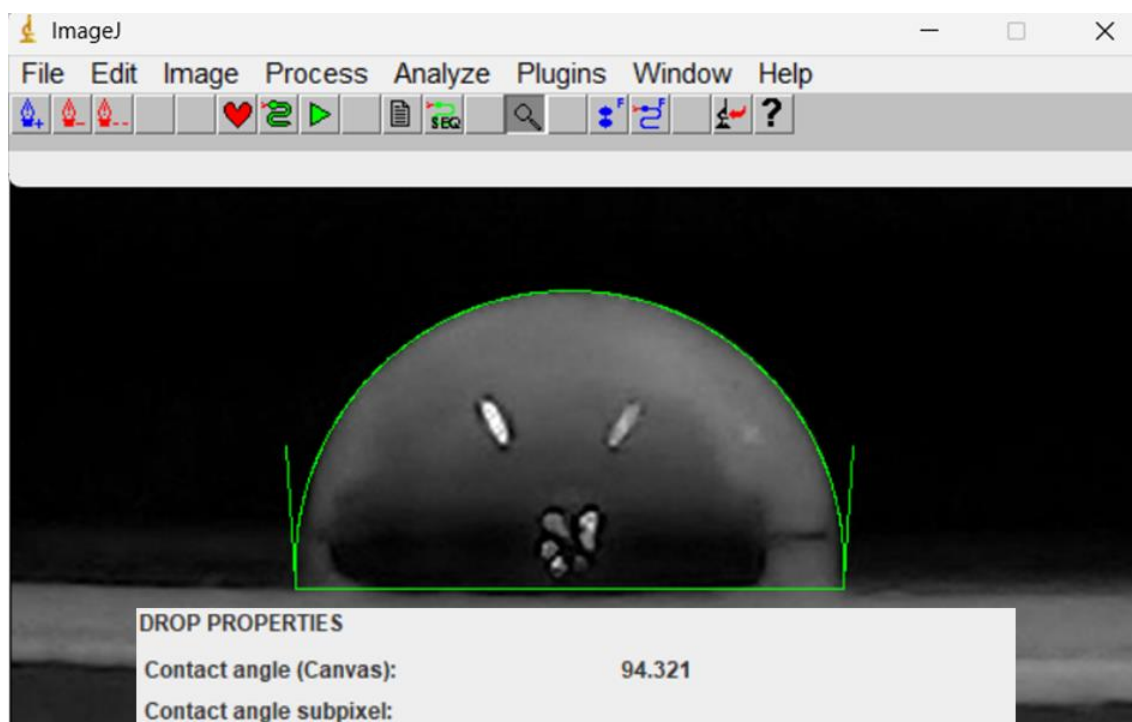


Figura 9 – Imagem da gota do filme de PLA utilizando o plugin de análise LB-ADSA.

#### 4.7 TESTES DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

A norma ASTM D570–98 (Teste Padrão para Absorção de Água de Plásticos) foi utilizada para se determinar a capacidade de absorção de água dos filmes. O método seguido foi o de “imersão por vinte e quatro horas”. As amostras foram cortadas em tamanho de 100 x 15 mm e colocadas em uma estufa a vácuo (Tecnal) a uma temperatura de 50°C por um período de 24 h. Em seguida, cada amostra foi pesada em uma balança analítica de precisão (massa seca). As amostras secas em estufa foram então imersas em 100 mL de água destilada, em recipientes de poliestireno (PS) de 22 cm de diâmetro em temperatura ambiente por 24 h. Após esse período, as amostras foram removidas da água e secas delicadamente com um lenço de papel para remoção do excesso de água da superfície e pesadas novamente (massa úmida), devolvidas para o conjunto do teste e pesadas novamente a cada 24 h até 240 h. O percentual de absorção de água foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$\text{Absorção em água (\%)} = \frac{(\text{massa úmida} - \text{massa seca})}{\text{massa seca}} \cdot 100\% \quad \text{Equação (2)}$$

#### 4.8 DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA DOS FILMES À SUBSTÂNCIAS SANEANTES

Os testes de contato com sabão foram realizados em triplicatas, com amostras de dimensões de 100 x 55 mm. Seguiu-se a norma ASTM D-543 (Prática padrão para avaliar a Resistência de plásticos a reagentes químicos) utilizando soluções saneantes de sabão em pó diluído e sabão líquido. Primeiramente, os filmes foram colocados em uma estufa a vácuo da marca (Tecnal) a uma temperatura de 50°C por um período de 24 h, e então pesados (massa seca). Conforme a norma, o sabão em pó foi seco em estufa a uma temperatura de 50°C por 1 h antes de ser diluído em água destilada a uma proporção de 1% (m/v). Após, os filmes foram submersos em soluções de aproximadamente 100 mL de soluções de sabão diluído ou concentrado (Figura 10) em recipientes de poliestireno (PS) de 22 cm de diâmetro, por um período de 240 h. A cada 24h, as amostras eram levemente secas com papel para a retirada do excesso das soluções saneantes e imediatamente pesadas. E então a variação de massa dos filmes foi calculada conforme a Equação 3.

$$\text{Variação da massa (\%)} = \frac{(\text{massa úmida} - \text{massa seca})}{\text{massa seca}} \cdot 100\% \quad \text{Equação (3)}$$

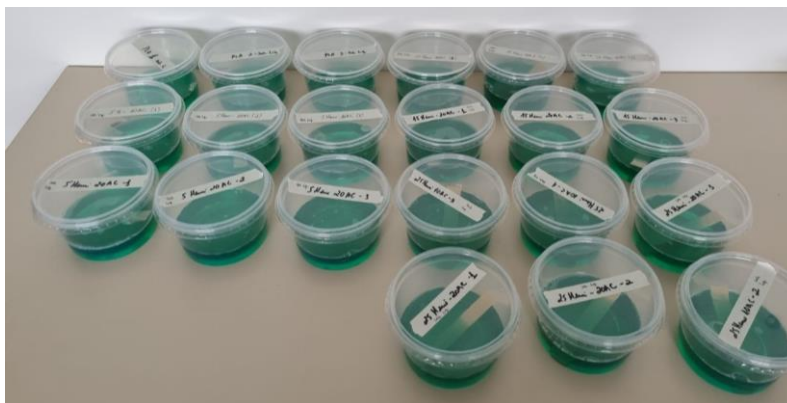


Figura 10 – Filmes submersos em solução saneante de sabão concentrado.

#### 4.9 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO EM SOLO

O ensaio de degradação foi realizada pelo método de enterramento das amostra em solo adaptada de Arjmandi et al. (2016) e Sharma et al. (2021). O solo foi preparado utilizando terra de jardim (95% em peso) e vermiculita (5% em peso). As amostras, com dimensões de 25 x 25 mm, foram enterradas em bandejas plásticas retangulares contendo o solo, a uma profundidade de 20 mm (Figura 11). O solo foi



molhado uma vez a cada dois dias para manter o nível de umidade adequado. Após 10, 50 e 90 dias, as amostras foram retiradas para acompanhamento da massa. Antes dos testes, todas as amostras foram lavadas com etanol recuperado do processo de extração da hemicelulose para remover os excessos de solo, e em seguida foram secas por 12 horas a 40 °C para eliminar a umidade. A perda de massa na degradação foi calculada utilizando Equação 4:

$$\text{Perda de massa (WL\%)} = \frac{(\text{massa inicial do filme} - \text{massa após teste em solo})}{\text{massa inicial do filme}} \cdot 100 \text{ Equação (4)}$$

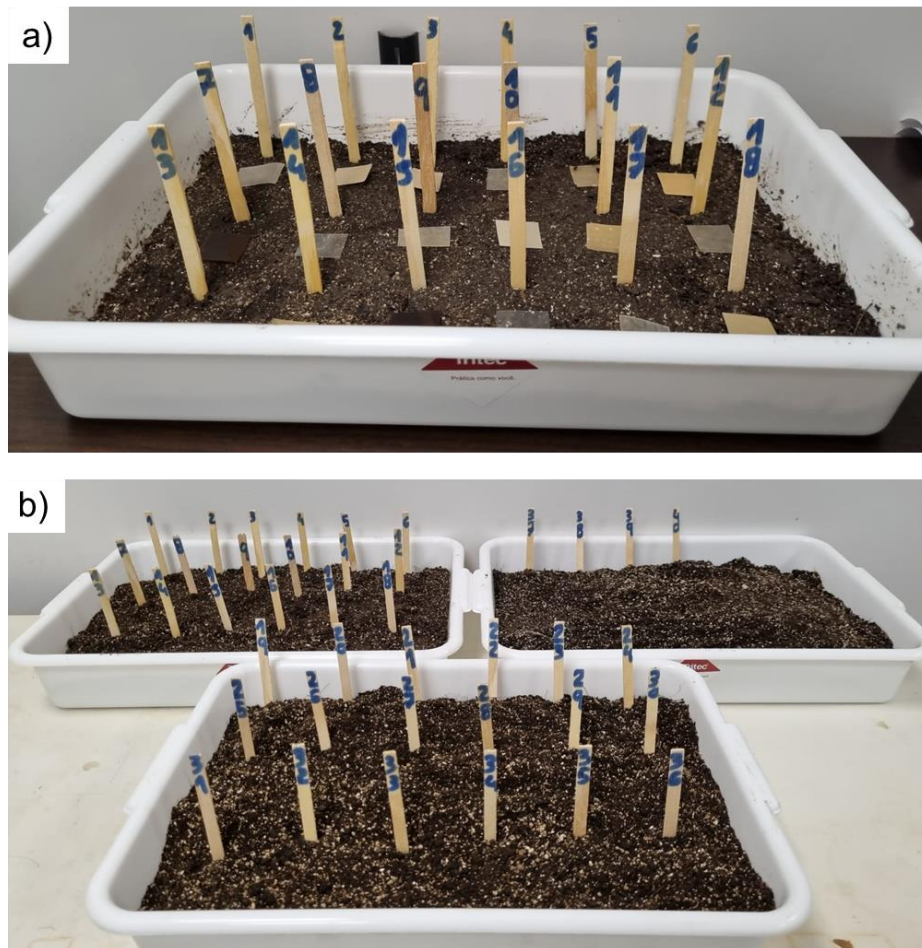


Figura 11 – Ensaio de degradação em solo: a) Amostras antes do solo; b) amostras enterradas no meio.

#### 4.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS FILMES POR TRAÇÃO E ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas de acordo com a norma ASTM D882-18 (Método de Teste Padrão para Propriedades de Tração de Filmes

Plásticos Finos) utilizando uma máquina MTS - *Landmark* com uma célula de carga de 5 kN com taxa de velocidade de 1 mm/min. Os testes de tração foram realizados em triplicatas nas dimensões de 100 x 15 mm, como ilustrado na Figura 12, somente para os polímeros puros e blendas (originais).

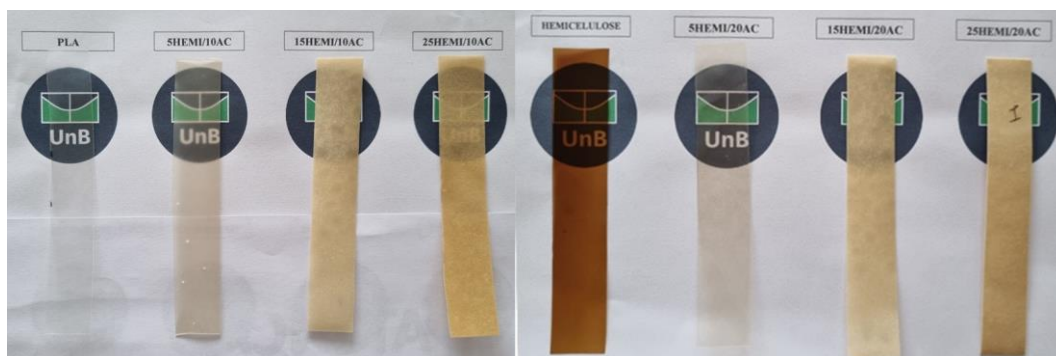


Figura 12 - Corpos de provas submetidos ao ensaio de tração.

Os filmes de PLA e blendas puras, as submetidas aos testes de imersão em água, sabão diluído, sabão concentrado, e degradação em solo por 10, 50 e 90 dias, foram submetidas à Análise Térmica Mecânica Dinâmica (DMA) utilizando um equipamento NETZSCH DMA modelo 242 E Artemis. O teste foi conduzido em amostras com dimensões de 10 x 5 mm (Figura 13), no intervalo de temperatura de 20 a 120 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e uma frequência de 1 Hz.

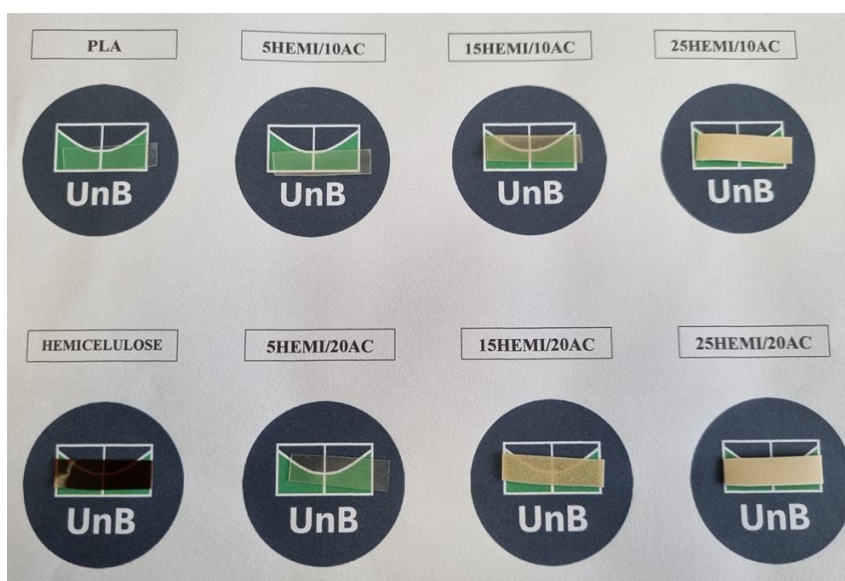


Figura 13 - Corpos de provas submetidos ao ensaio de DMA.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 TESTES INICIAIS PARA A OBTENÇÃO DE FILMES DE BLENIDAS DE HEMICELULOSE/PLA

Como há literatura escassa em torno da preparação de blendas de hemicelulose e PLA, o processamento dos filmes e das blendas foi primeiramente realizado testando-se diferentes solventes e ácidos orgânicos para a obtenção de filmes de boa qualidade. A Figura 14 mostra filmes de blendas de hemicelulose/PLA obtidos sem uso de plastificante ou compatibilizante, obedecendo o procedimento do item 4.2. Observa-se a separação de fases e imiscibilidade entre os polímeros, com regiões mais escuras correspondentes à presença de hemicelulose e regiões mais claras do PLA.

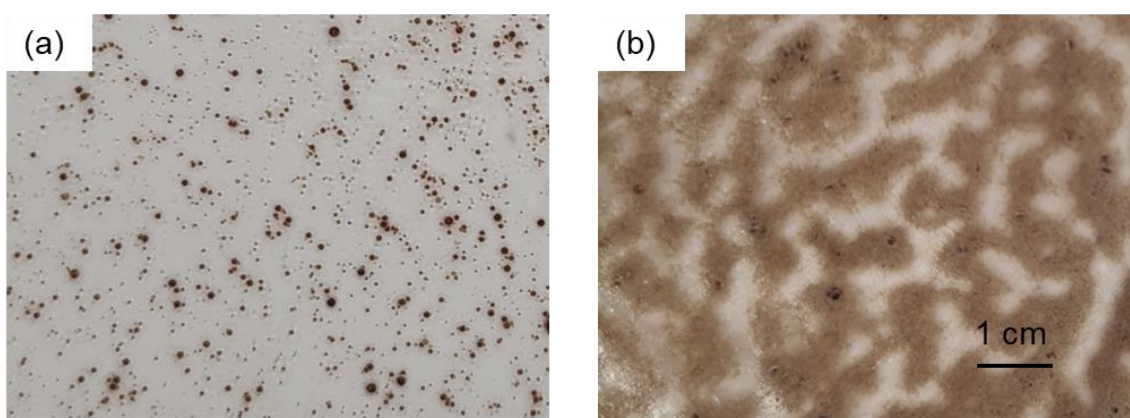


Figura 14 – Aparência visual dos filmes de blendas de (a) 10 % (m/m) de hemicelulose, e (b) 50% (m/m) de hemicelulose.

Diante desse resultado, outros solventes foram testados. Um estudo anterior realizado por (Mendes *et al.*, 2023) examinou a possibilidade de utilizar ácido acético como substituto do clorofórmio como solvente para o PLA em blendas de hemicelulose obtidas a partir da fibra de juta. No entanto, apesar do ácido acético ser uma alternativa mais amigável ao meio ambiente, não resultou em uma melhoria na compatibilidade entre os polímeros, nem em uma capacidade satisfatória de formação de filmes. Assim, neste trabalho foi testada uma mistura de solventes composta por clorofórmio e acetona na proporção de 50:50 para solubilizar o PLA conforme a metodologia descrita no item 4.2 sem a incorporação de compatibilizante. Nota-se na Figura 15 que não ocorreu a dissolução do polímero, resultando na formação de bolhas na superfície dos filmes tanto para uma concentração de 10 e 50% em massa de hemicelulose. Houve a mudança da coloração característica da hemicelulose devido ao ataque da acetona.

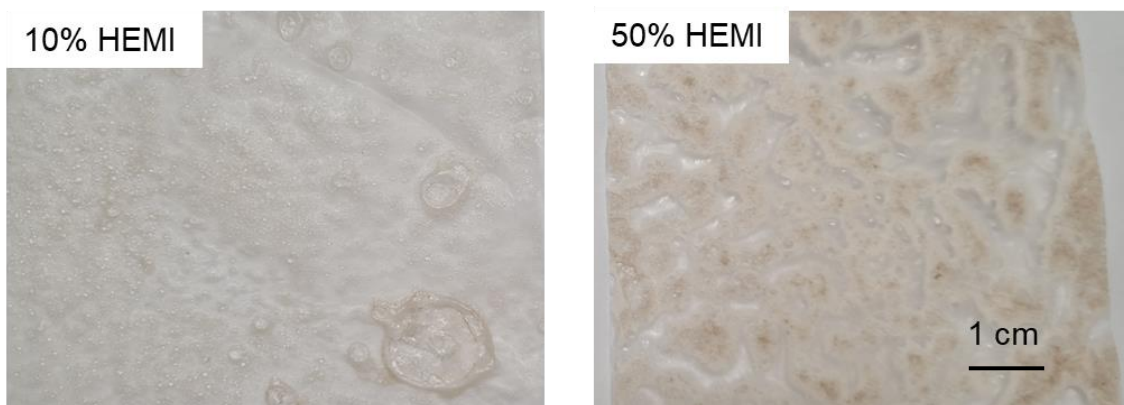


Figura 15 – Filmes de blendas de hemicelulose/ PLA com a mistura de solvente com acetona e clorofórmio antes da obtenção do filme.

O solvente dimetilsulfóxido (DMSO) também foi empregado para a preparação da blenda, conforme o item 4.2. Após a dissolução da hemicelulose foi acrescentado 10 mL de DMSO por um tempo de 30 minutos. No entanto, após as moldagens dos filmes, não ocorreu a evaporação do solvente DMSO. Além disso, o filme foi de difícil remoção da placa de vidro e apresentou a formação de bolhas ao longo de toda a superfície do filme como pode ser visto na Figura 16.

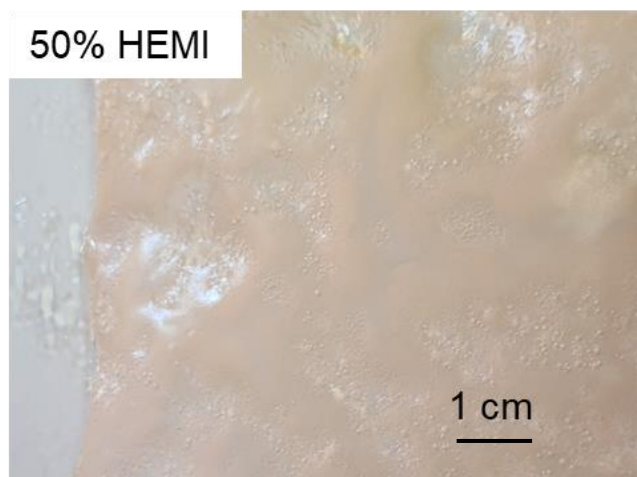


Figura 16 - Filme Hemicelulose/PLA obtido utilizando o dimetilsulfóxido.

Após, estas tentativas na utilização de diferentes solventes, optou-se por usar o clorofórmio como solvente para o PLA e a água destilada para a hemicelulose para a moldagem dos filmes. Com isso, após a escolha do solvente, para a produção das blendas, escolheu-se o glicerol como plastificante e ácidos orgânicos como compatibilizantes.

Os ácidos orgânicos escolhidos para a tentativa de formação de filmes foram o ácido mirístico, o ácido esteárico e o ácido cítrico. No entanto, ao utilizar o ácido mirístico diluído em DMSO, observou-se a formação de um filme frágil e quebradiço. Além disso, durante a evaporação do solvente, os grânulos do ácido mirístico ficaram visíveis em toda a superfície do filme. Uma situação semelhante foi observada ao utilizar o ácido esteárico, em que o filme também apresentou fragilidade e não foi possível retirá-lo da placa de vidro, conforme pode ser visto na Figura 17 (b).

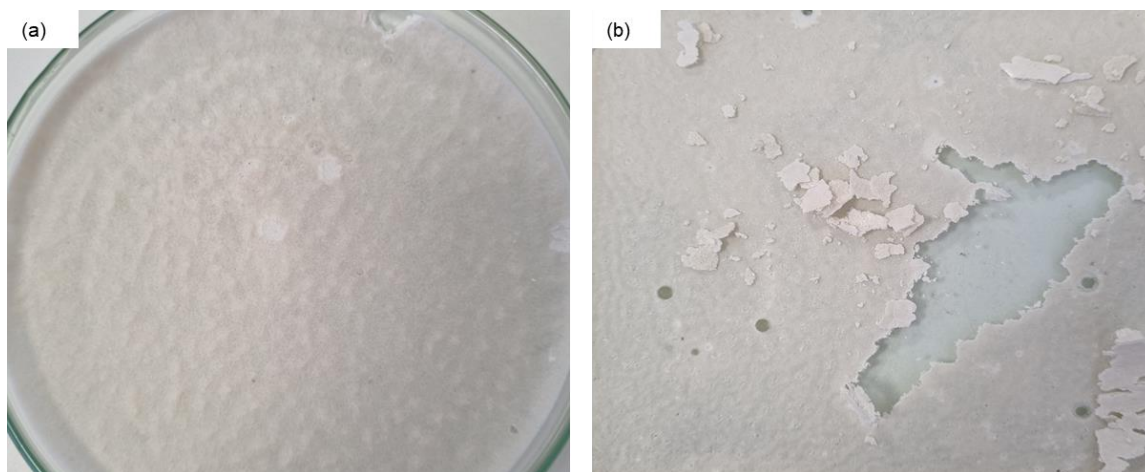


Figura 17 – Filmes de hemicelulose/PLA obtidos utilizando o (a) ácido mirístico e o (b) ácido esteárico como agentes compatibilizantes.

## 5.2 PROCESSAMENTO, MORFOLOGIA, COMPORTAMENTO TÉRMICO E MECÂNICO DAS BLENDA

Após várias tentativas utilizando diferentes solventes e ácidos orgânicos, finalmente foi identificado um método que apresentou resultados satisfatórios na qualidade dos filmes das blendas. A incorporação do ácido cítrico resultou em uma melhor homogeneidade entre os polímeros na formação de filme. Esse método tem sido uma estratégia eficaz pois o ácido cítrico tem sido estudado como um agente esterificação para os polissacarídeos, como a hemicelulose. Além disso, também pode atuar como um agente plastificante, auxiliando na formação de ligações intermoleculares mais fortes e promovendo uma melhor adesão entre as cadeias poliméricas (Wang *et al.*, 2014). Durante a reação de esterificação, os grupos hidroxila da hemicelulose reagem com os grupos carboxílicos do ácido cítrico, resultando na formação de ligações éster (Figura 18). Essas ligações estabelecem uma ligação covalente entre a hemicelulose e o ácido cítrico, formando uma estrutura de reticulação.

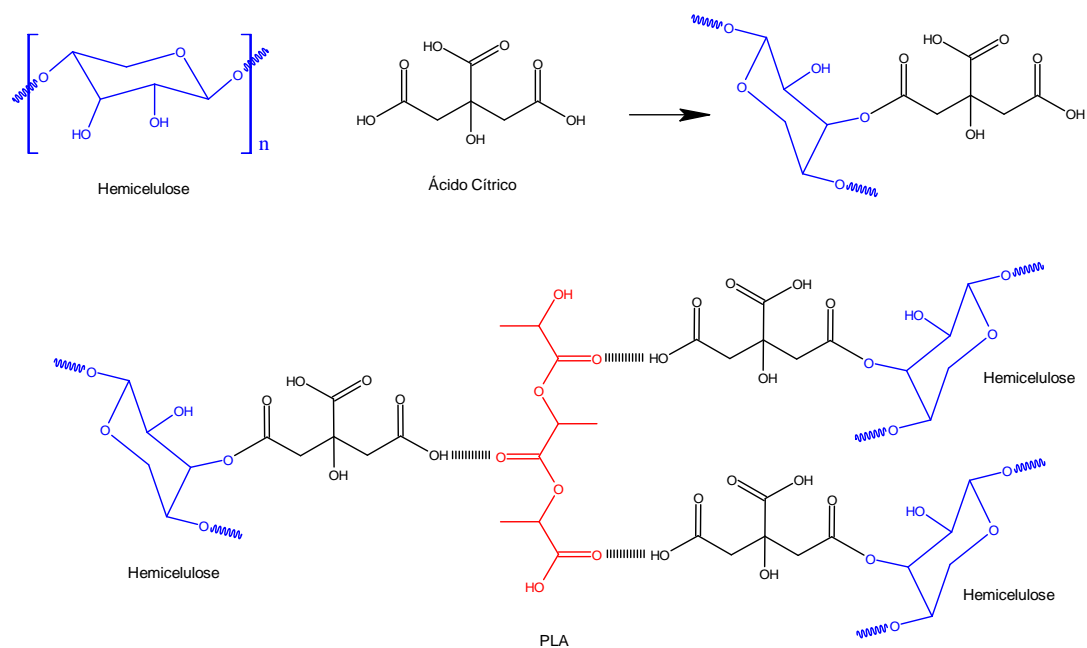


Figura 18 – Possível interação entre os polímeros (hemicelulose e PLA) e o ácido cítrico. Adaptado: (Shao *et al.*, 2019).

A adição de ácido cítrico e glicerol às blendas de hemicelulose e PLA teve efeitos significativos na homogeneidade, qualidade e manuseio dos filmes produzidos (Figura 19).



Figura 19 – Aparência visual dos filmes de hemicelulose e PLA puros em comparação às blendas.

Nota-se que a concentração de hemicelulose na mistura influencia na aparência dos filmes. A partir de uma concentração de 5% (m/m) de hemicelulose, já foi observada uma mudança na coloração da superfície dos filmes, mesmo com a adição de 10% e 20% de ácido cítrico. Os filmes perderam a transparência em comparação com os filmes de PLA puro (Figura 19), e à medida que a concentração de hemicelulose aumentou para até 25% (m/m), a coloração marrom ficou mais intensa. Essa mudança de coloração pode ser atribuída à natureza escura da hemicelulose, de tom marrom característico.

O filme de PLA (Figura 19) exibe uma aparência homogênea e maleável, sendo sua transparência atribuída a um baixo valor de cristalinidade ( $\sim X_c$ : 9,1 %). Por outro lado, o filme de hemicelulose (Figura 19) apresenta uma coloração mais escura. Isso ocorre devido ao tipo de biomassa utilizada, bem como ao método de extração empregado. Em certos casos, a presença de lignina residual na hemicelulose resulta em uma tonalidade mais escura nos filmes. Fisicamente, o filme mostrou-se flexível e fácil de manusear.

Os espectros FTIR do PLA, hemicelulose e do ácido cítrico puros são apresentados na Figura 20. Esta técnica de espectroscopia por FTIR é empregada para identificar os agrupamentos químicos, as estruturas presentes e as interações intermoleculares em materiais poliméricos. Na Figura 20(a) observar-se o espectro do PLA puro. As bandas entre 3662 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  são referentes às vibrações do grupo hidroxila (O-H), devido a presença de umidade da amostra e/ou resíduo do solvente orgânico. As bandas entre 2995 e 2887  $\text{cm}^{-1}$  são referentes aos estiramentos do grupo de C-H (Karamanlioglu; Alkan, 2019; Siriprom *et al.*, 2018).

Karamanlioglu e Alkan (2019) associam a banda intensa e larga em 1750  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento do grupo carbonila (C=O) referente à ligação éster característica das moléculas de PLA. As bandas de 1445 e 1365  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas as vibrações de deformação assimétrica e simétrica do grupo de  $\text{CH}_3$ , respectivamente.

Na sequência, nota-se várias bandas na faixa de 1240 a 1050  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas ao alongamento das ligações -COC- dos grupos ésteres (1275  $\text{cm}^{-1}$ ), o estiramento de C-O na região de 1120 e 1038  $\text{cm}^{-1}$  (Takkalkar *et al.*, 2019). A literatura (Farah; Anderson; Langer, 2016; Ge *et al.*, 2020) atribui as bandas das regiões entre 956-872  $\text{cm}^{-1}$ , ao estiramento da ligação -C-C- que corresponde a fase amorfa do PLA e a banda da região de 756  $\text{cm}^{-1}$  a fase cristalina do PLA.

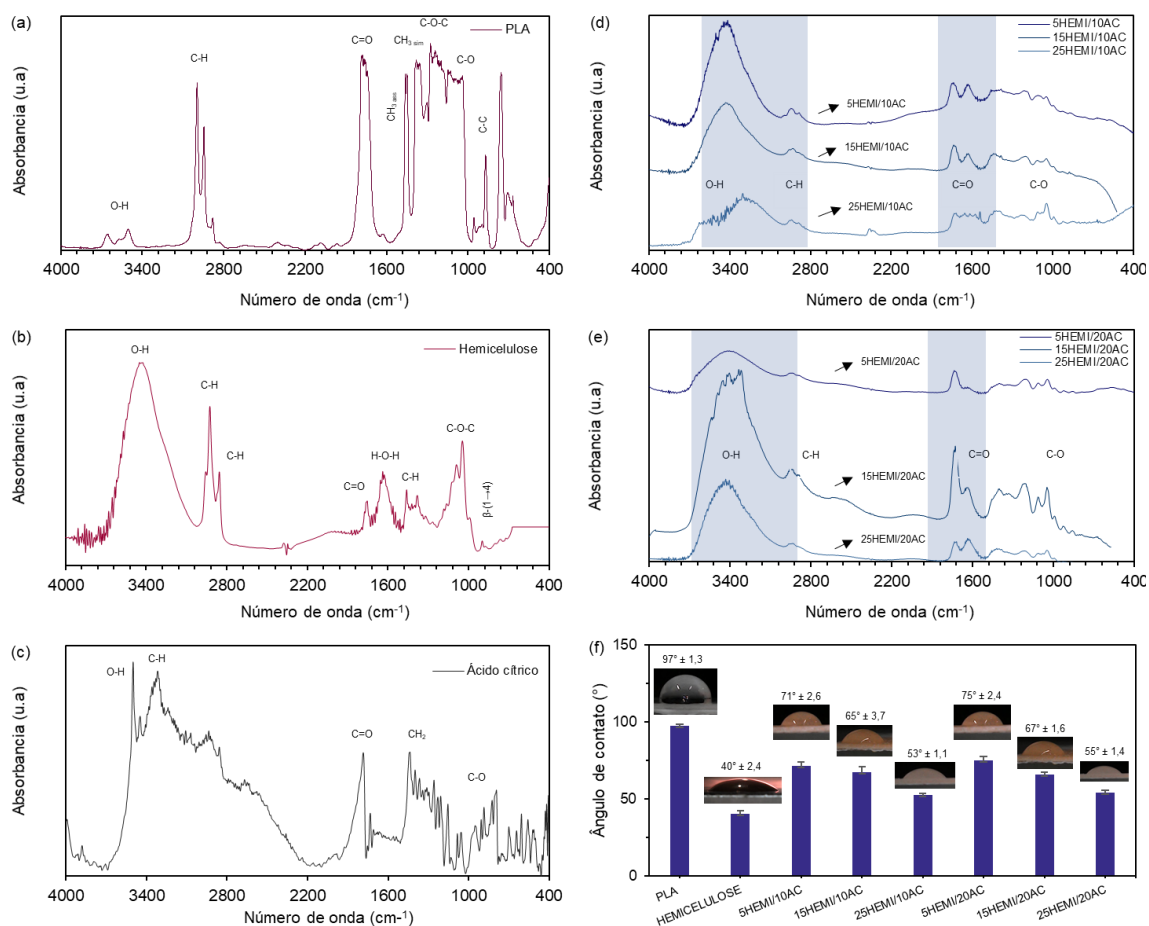


Figura 20 – Espectros de FTIR (a) PLA, (b) Hemicelulose, (c) Ácido cítrico, blendas com (d) 10% de ácido cítrico (AC), (e) 20% de ácido cítrico (AC) e (f) Ângulo de contato dos filmes.

Na Figura 20(b) é mostrada o espectro FTIR da hemicelulose. Sabe-se que as principais bandas de absorção características da lignina, celulose e hemiceluloses encontram-se na faixa de número de onda entre 1800 a 800  $\text{cm}^{-1}$  (Ates; Akyildiz; Ozdemir, 2009; Kubovský; Kačíková; Kačík, 2020).

A primeira banda intensa e larga em 3452  $\text{cm}^{-1}$ , é referente a vibração de estiramento do grupo hidroxila (OH) envolvendo ligações intra e intermoleculares de hidrogênio típica de polissacarídeos, além de ser uma banda característica de hemiceluloses (Hong *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022). As duas bandas seguintes em 2923  $\text{cm}^{-1}$  e 2852  $\text{cm}^{-1}$  são relacionadas ao estiramento de C-H dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  (Wang *et al.*, 2022).

A banda situada em 1750  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada a vibração de estiramento da carbonila (C=O não conjugados) da hemicelulose e da lignina, com variações de alguns grupos funcionais, como os grupos éster, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos (Hosseinaei *et al.*, 2012; Kubovský; Kačíková; Kačík, 2020). Autores Reyes *et al.* (2013)



e Zhou et al. (2015) associam a banda em  $1635\text{ cm}^{-1}$  a água absorvida, pois a hemicelulose possui grande afinidade com a água, e também pode estar relacionada a presença de grupos carbonila conjugados que estão presentes na estrutura polifenólica da lignina.

Kubovsk et al. (2020) atribui a banda em  $1453\text{ cm}^{-1}$  a deformação assimétrica de C-H referente à lignina, e em  $1376\text{ cm}^{-1}$  é correspondente ao estiramento C-H<sub>2</sub> da hemicelulose e celulose. O pico duplo em  $1080$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao alongamento das ligações glicosídicas (C-O-C) da hemicelulose e celulose (Kubovský; Kačíková; Kačík, 2020; Reyes et al., 2013; Zhou et al., 2015). E por fim, a fraca banda em  $890\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento das ligações β-glicosídicas entre as unidades de açúcar existentes nas hemiceluloses, como relatado em Reyes et al. (2013).

No espectro do ácido cítrico da Figura 20(c) as principais bandas são as vibrações de estiramento dos grupos hidroxilas OH e CH dos ácidos orgânicos entre as regiões de  $3500\text{ cm}^{-1}$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  (Nikolić et al., 2020). A banda em  $1780\text{ cm}^{-1}$  está relacionado ao estiramento axial (C=O) dos grupos COOH (Fornaciari et al., 2020; Lin; Hsu; Lin, 2013). Já a banda em  $1440\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao modo de flexão CH<sub>2</sub> (Fornaciari et al., 2020). E por fim, as vibrações de estiramento do grupo C-O aparecem nas bandas da região de  $1150$  a  $1052\text{ cm}^{-1}$  (Fornaciari et al., 2020; Nikolić et al., 2020).

Os espectros das blendas com a utilização de 10% ácido cítrico estão ilustrados na Figura 19(d) e na Figura 19(e) com 20%. A primeira banda intensa e larga em torno de  $3414\text{ cm}^{-1}$  (5HEMI/10AC),  $3411\text{ cm}^{-1}$  (15HEMI/10AC) e  $3315\text{ cm}^{-1}$  (25HEMI/10AC) da Figura 19(d) e  $3398\text{ cm}^{-1}$  (5HEMI/20AC),  $3393\text{ cm}^{-1}$  (15HEMI/20AC) e  $3345\text{ cm}^{-1}$  (25HEMI/20AC) na Figura 19(e) são referentes as vibrações de estiramento dos grupos hidroxila (OH), indicando a absorbância de água devido à presença da hemicelulose e do ácido cítrico, pois o PLA não exibe pico intenso nessa região devido a sua natureza hidrofóbica (Karagoz; Ozkoc, 2013; Shao et al., 2019). Os picos em  $2925\text{ cm}^{-1}$  (5HEMI/10AC),  $2952\text{ cm}^{-1}$  (15HEMI/10AC),  $2942\text{ cm}^{-1}$  (25HEMI/10AC) com a concentração de 10% de AC e  $2928\text{ cm}^{-1}$  (5HEMI/20AC),  $2949\text{ cm}^{-1}$  (15HEMI/20AC),  $2945\text{ cm}^{-1}$  (25HEMI/20AC) de 20% AC estão relacionados às bandas vibracionais de estiramento do grupo C-H (Chabrat et al., 2012; Ibrahim et al., 2017).

As bandas atribuídas aos grupos dos ácidos carboxílicos (COOH) livre e ligações por hidrogênio ocorre nas regiões entre  $1750$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A literatura (Chabrat et al., 2012; Cui et al., 2020; Garcia et al., 2011) mostra que a reação de esterificação ocorre entre os grupos carboxila do ácido cítrico com os grupos hidroxila da hemicelulose. As bandas das blendas com 10% AC em  $1725\text{ cm}^{-1}$  (5HEMI/10AC),  $1718\text{ cm}^{-1}$  (15HEMI/10AC),  $1714\text{ cm}^{-1}$  (25HEMI/10AC)  $\text{cm}^{-1}$  com um pequeno ombro em

1580  $\text{cm}^{-1}$ , 1620  $\text{cm}^{-1}$ , 1650  $\text{cm}^{-1}$  e 1732  $\text{cm}^{-1}$  (5HEMI/20AC), 1730  $\text{cm}^{-1}$  (15HEMI/20AC), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (25HEMI/20AC) com um ombro em 1635  $\text{cm}^{-1}$ , 1650  $\text{cm}^{-1}$ , 1630  $\text{cm}^{-1}$  das blendas de 20% AC, respectivamente, indicam possivelmente a reação de esterificação e a formação de uma ligação éster (C=O) interagindo por ligações de hidrogênio (Azeredo *et al.*, 2015; Ibrahim *et al.*, 2017; Nikolić *et al.*, 2020; Pokhrel *et al.*, 2021), assim como também devido a presença do glicerol das amostras (Chabrat *et al.*, 2012; Garcia *et al.*, 2011). Além disso, existem bandas da região que variam entre 1200 e 1050  $\text{cm}^{-1}$ , que são o resultado de vibrações de estiramento C-O (Azeredo *et al.*, 2015; Nikolić *et al.*, 2020).

Os espectros de FTIR permitiram confirmar a presença dos grupos funcionais mais importantes dos polímeros puros, como a banda em 956  $\text{cm}^{-1}$  indicando a região amorfa do PLA, a fraca banda em 890  $\text{cm}^{-1}$  referente as ligações  $\beta$ -glicosídicas presentes na hemicelulose e a presença dos grupos hidroxilas e dos ácidos carboxílicos para a possível formação dos grupos éster que estão envolvidos na reação de esterificação com o ácido cítrico.

A medição de ângulo de contato está relacionada à molhabilidade da superfície e hidrofobicidade dos materiais. Quanto maior for o valor de ângulo de contato, menor será a energia da superfície e maior a rugosidade da superfície, resultando em menor molhabilidade, menor hidrofília ou maior hidrofobia de uma superfície (Liu, Zhaogang *et al.*, 2021). As superfícies hidrofílicas normalmente apresentam ângulos de contato com a água menores que 90 °, e as hidrofóbicas maiores que 90 ° (Liu, Zhaogang *et al.*, 2021; Shao *et al.*, 2019). A Figura 20(f) mostra os ângulos de contato dos filmes puros e blendas em relação a gota de água.

Para o PLA puro, a média de ângulo de contato calculado foi de 97,3 °. Zhong (2019) encontrou um ângulo de contato de 120 ° para o filme de PLA solubilizado com clorofórmio, valor que está em concordância com a natureza hidrofóbica do PLA. Já a média dos ângulos de contato da água do filme de hemicelulose pura foi de 40,2 °, o que está de acordo com a natureza hidrofílica e a alta solubilidade em água da hemicelulose (Shao *et al.*, 2019).

Os filmes das blendas com adição de 20% de AC obtiveram a hidrofobicidade superficial levemente superior às blendas contendo 10% de ácido cítrico. O maior percentual de AC pode promover a formação de grupos ésteres hidrofóbicos em maior grau entre o ácido cítrico e os polissacarídeos, levando a uma diminuição no número de grupos polares, como mostrado pelos espectros de FTIR. No entanto, conforme aumentou-se o teor de hemicelulose nas blendas o ângulo de contato diminuiu,

possivelmente devido aos grupos hidrofílicos livres (-COOH e -OH) presentes no ácido cítrico e influenciados pela hemicelulose.

A hemicelulose por ser altamente solúvel em água, contribuiu assim para os valores de hidrofilicidade encontrados das blendas. O ácido cítrico contribuiu para uma moderada resistência à água em comparação ao filme de hemicelulose pura como relatado por Shao et al. (2019), onde em sua pesquisa, conforme foi adicionado o ácido cítrico, houve um aumento do ângulo de contato.

Informações sobre morfologia, comportamento térmico dos filmes de hemicelulose e PLA puros são mostradas na Figura 21 e 22. A microscopia mostrada na Figura 21(c) mostra a superfície com presença de partículas do filme, embora a olho nu, o filme se apresente liso e homogêneo. Essas partículas podem ser associadas a resíduos de sais de potássio, como indicado anteriormente por Roldi-Oliveira et al. (2022) ao utilizarem hemicelulose extraída da fibra de curauá com tratamento de KOH. O EDS confirma a composição das partículas, conforme mostrado na Figura 21(d).

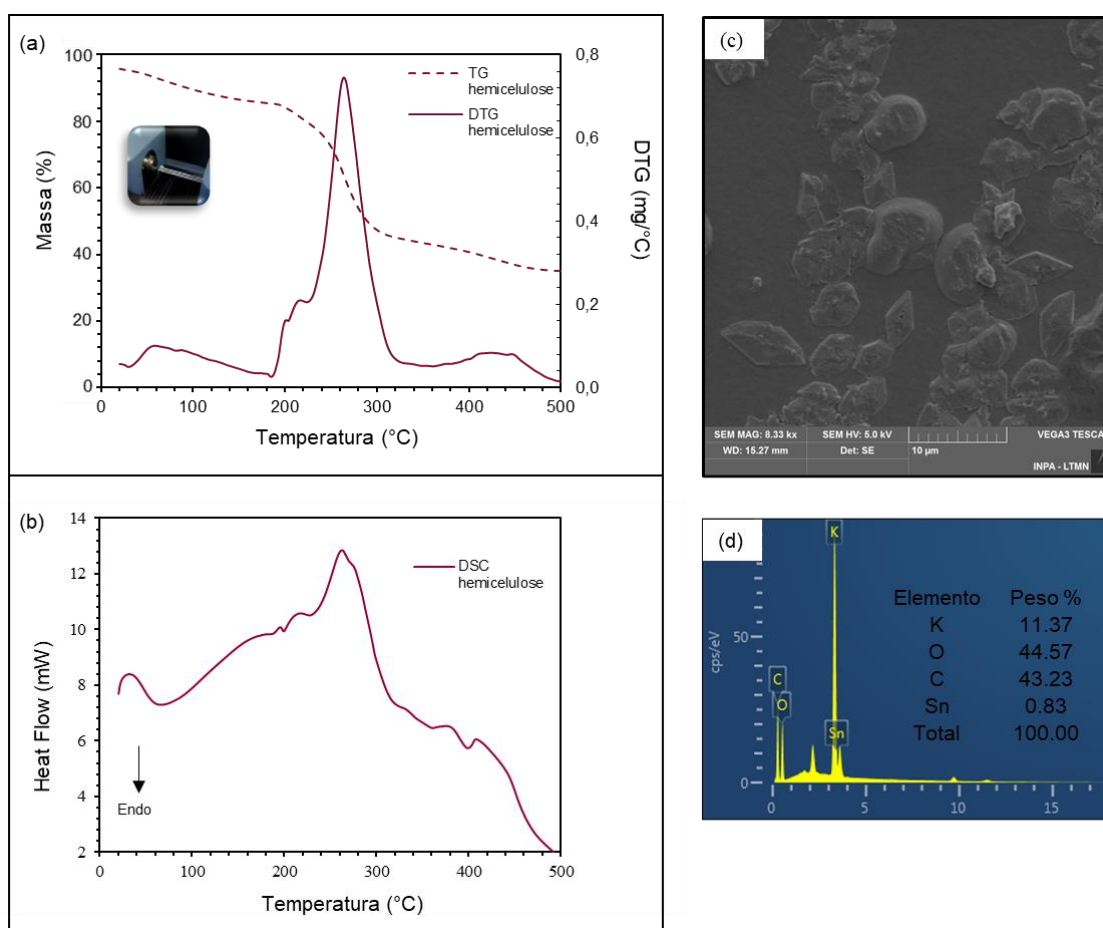


Figura 21 – Caracterização do filme de hemicelulose (a) TG/DTG, (b) DSC, (c) MEV do filme, ampliação 500 vezes (escala 100 µm) e (d) Composição elemental por EDS.

As curvas de TG/DTG do filme de hemicelulose apresentam três estágios de perda de massa. A primeira perda de massa, de 50 a 100 °C, refere-se a perda de água da hemicelulose. Estudos de Hosseinaei et al. (2012) e Jin et al. (2019) mencionam que a hemicelulose inicia seu estágio de degradação (segunda perda de massa) em torno das temperaturas de 190 a 340 °C, no qual a partir do pico da curva DTG tem sua temperatura máxima de degradação a 264 °C. Ademais, nota-se também um pequeno ombro da curva DTG que está correlacionado aos componentes dos polissacarídeos que se degradaram em ombros pois não puderam ser claramente separados em hemicelulose e celulose (Hosseinaei *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2021). Assim, o terceiro pequeno pico observado na curva DTG está associado a degradação da fração de celulose presente na amostra, entre 380 e 500°C, e a temperatura máxima de degradação a 447 °C. Já a curva DSC exibe um evento endotérmico em aproximadamente 190 °C, que é atribuído à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Em seguida os picos subsequentes são atribuídos a degradação da hemicelulose e celulose, respectivamente.

Na curva TG/DTG do PLA (Figura 22(a)) nota-se apenas um estágio de degradação, iniciando em torno de 300 °C, e a estabilidade de térmica de aproximadamente 342,44 °C. A partir da curva DTG nota-se um pequeno pico em torno de 98 °C que pode estar associado a dessorção de água, ou seja, a presença de umidade, assim como também ao solvente residual presente na amostra. O segundo pico em torno de 361 °C refere-se a temperatura máxima de degradação do PLA. Resultados semelhantes foram encontrados por Takkalkar et al. (2019), que investigou as propriedades térmicas de filmes de PLA por diferentes métodos de processamento utilizando o solvente diclorometano.

O resultado da análise DSC do filme de PLA apresentou um evento endotérmico em aproximadamente 52 °C e um pico endotérmico em torno de 145 °C, que são atribuídos à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ), respectivamente. Estes valores obtidos de DSC estão próximos com os estudos anteriores de (Oliveira *et al.*, 2014; Takkalkar *et al.*, 2019). Foi possível calcular o valor de cristalinidade do PLA ( $\%X_c$ ), que foi de aproximadamente ~9,13% que está em concordância com a aparência visual do filme de PLA, assim como o resultado do espectro FTIR.

As micrografias do filme de PLA (Figura 22(c) e (d)) apresentaram uma característica lisa, uniforme, sem poros e contendo algumas ranhuras devido ao manuseio das amostras.

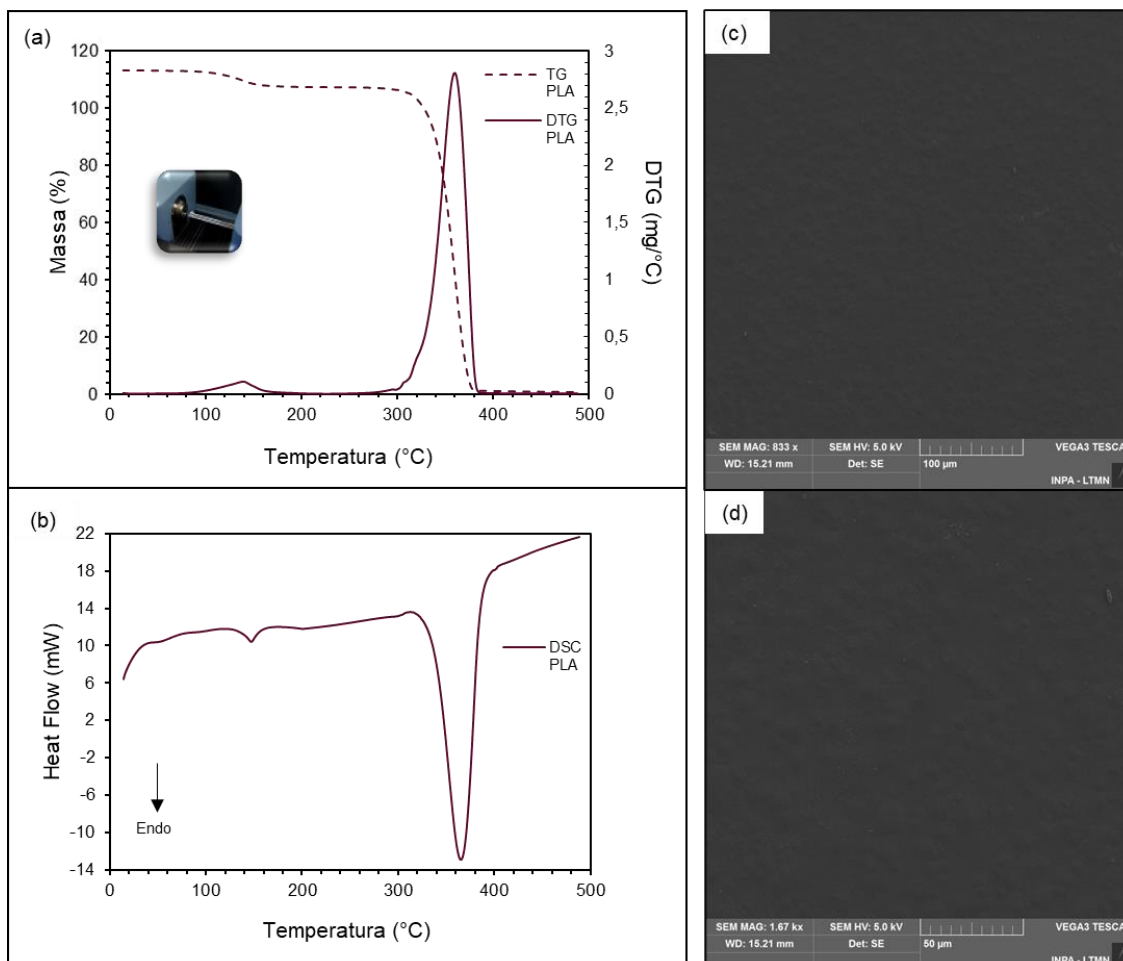


Figura 22 – Caracterização do filme de PLA (a) TG/DTG, (b) DSC, (c) MEV do filme, ampliação 500 vezes (escala 100  $\mu\text{m}$ ) e (d) ampliação 100 vezes (escala 50  $\mu\text{m}$ ).

As Figuras 23 (a) e 23 (b) mostram as curvas TG/DTG e DSC das blends de hemicelulose/ PLA com concentração de 10% e as Figuras 23(c) e 23(d) com 20% AC. Observa-se que as curvas termogravimétricas apresentaram basicamente dois estágios de degradação. A primeira etapa de perda de massa nos filmes das blends foi observada entre as temperaturas de 120 a 280  $^{\circ}\text{C}$ . Nesse intervalo, ocorreu a liberação de água por evaporação (Nascimento; Calado; Carvalho, 2012), a decomposição do ácido cítrico (Parra-ruiz; Casado; Román, 2016), além da quebra dos grupos carbonila e do glicerol (Pokhrel *et al.*, 2021; Shao *et al.*, 2019). Essa perda de massa também é caracterizada por esses materiais possuírem baixo peso molecular, bem como devido a hemicelulose possuir vários grupos hidroxila em sua estrutura (Nascimento; Calado; Carvalho, 2012).

Já, o segundo estágio de perda de massa é atribuído ao processo de degradação dos filmes que ocorreu entre as temperaturas de 250 a 350  $^{\circ}\text{C}$ . A temperatura máxima de degradação ( $T_{m\acute{a}x}$ ) foi a temperatura de pico da curva DTG.

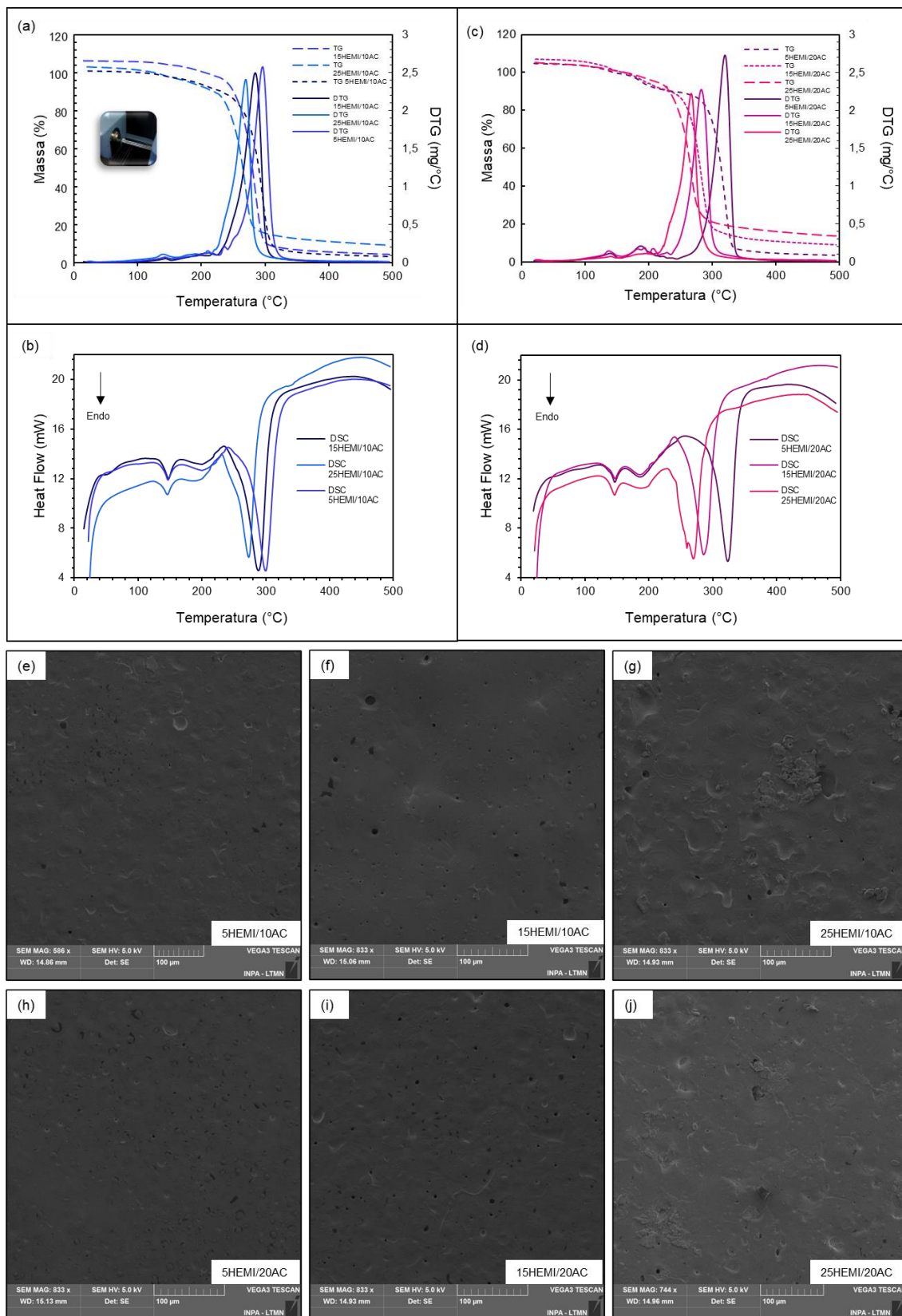


Figura 23 – Caracterização dos filmes das blendas com 10% de ácido cítrico (a) TG/DTG, (b) DSC, e 20 % de ácido cítrico (c) TG/DTG, (d) DSC; e micrografias com ampliação de 500 vezes (escala 100 μm) para as blendas contendo 10% de AC (e), (f), (g) e 20% de AC (h), (i) e (j).

O filme de PLA apresentou  $T_{m\acute{a}x}$  de 361°C, e as blendas exibiram uma redução de  $T_{m\acute{a}x}$  em aproximadamente de 30% menor em relação ao PLA puro. A concentração de hemicelulose resultou na diminuição da temperatura máxima de degradação das blendas. Isso ocorreu porque a hemicelulose se decompõe em temperaturas mais baixas que o PLA. Para as amostras com o teor de 25% (m/m) de hemicelulose, a temperatura máxima de degradação diminuiu em aproximadamente 100 °C. Esses valores se assemelham às faixas de temperatura de degradação próprias da hemicelulose, situadas aproximadamente entre 190°C e 264°C.

Essa diminuição da temperatura máxima de degradação impactou nos valores de estabilidade térmica dos filmes. Em geral, os polissacarídeos em blendas afetam a estabilidade térmica e a  $T_{m\acute{a}x}$  dos filmes (Wang *et al.*, 2014; Weerasooriya *et al.*, 2020). Conforme aumenta a concentração de hemicelulose nas blendas ocorre a diminuição da estabilidade térmica. Esse comportamento também foi observado por Xu *et al.* (2018), nas misturas de galactomanana e PLA. Mesmo com essa diminuição, a estabilidade térmica dos filmes foi maior do que o filme de hemicelulose pura de 170 °C.

A Tabela 6 resume as propriedades térmicas encontradas das blendas com temperatura de fusão ( $T_m$ ), calor de fusão ( $\Delta H_m$ ), o grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura máxima de degradação ( $T_{m\acute{a}x}$  - temperatura de pico da curva DTG) e a temperatura de estabilidade térmica (temperatura inicial da curva DTG, em que ocorre a primeira mudança na inclinação da curva, indicando o início da decomposição térmica do material).

Tabela 6 – Propriedades térmicas das blendas em comparação aos polímeros puros.

Filmes	Estabilidade Térmica (°C)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\%X_c$ (%)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
<b>PLA</b>	342,9	52,6	145,7	8,5	9,1	361,0
<b>Hemicelulose</b>	170,0	190,0	-	-	-	264,0
<b>5HEMI/10AC</b>	276,2	-	146,7	10,5	12,5	300,9
<b>15HEMI/10AC</b>	262,2	-	147,4	12,1	16,2	290,1
<b>25HEMI/10AC</b>	249,7	-	145,9	9,8	15,0	274,2
<b>5HEMI/20AC</b>	297,7	-	146,7	8,9	10,6	324,6
<b>15HEMI/20AC</b>	268,0	-	146,9	8,1	10,8	286,1
<b>25HEMI/20AC</b>	247,7	-	146,1	8,1	12,5	270,0

Não foi possível identificar os valores de  $T_g$  das blendas a partir das curvas DSC apresentadas nas Figuras 23(c) e 23(d). As duas transições endotérmicas observadas nos gráficos referem-se à temperatura de fusão e degradação térmica dos filmes.

O primeiro pico endotérmico em torno de 145 a 150 °C é atribuído à temperatura de fusão dos filmes. Verifica-se por meio da Tabela 6 que os valores de  $T_m$  das blendas não alteraram independentemente das concentrações de hemicelulose e de ácido cítrico adicionados. Apesar disso, onde a miscibilidade não pode ser evidenciada pela temperatura de fusão, a hemicelulose e o ácido cítrico afetaram no comportamento de cristalização do PLA onde observa-se o aumento de cristalinidade das blendas. Para a concentração de 10% de ácido cítrico, nota-se um aumento gradativo de  $\%X_c$  com o aumento da concentração de hemicelulose na blenda. E para a concentração de 20% de ácido cítrico houve uma estabilidade, não ocorrendo uma diferenciação na cristalinidade. A entalpia de fusão  $\Delta H_m$  aumentou de 8,5 (J/g) para o PLA puro para 12,1 (J/g) para a blenda 15HEMI/10AC. O aumento da cristalinidade das blendas, reflete na melhoria das propriedades térmicas das blendas em relação ao filme de hemicelulose pura. Além disso, o não aparecimento da temperatura de degradação de hemicelulose nas curvas infere que apesar disso, a hemicelulose foi incorporada ao PLA mesmo não alterando os valores de temperatura de fusão das blendas.

As micrografias da superfície dos filmes das blendas são mostradas na Figura 22. Os filmes com adição de 10 % AC (Figuras 23 (e), 23 (f) e 23 (g)) e 20% AC (Figuras 22 (h), 22 (i) e 22 (j)) exibiram uma superfície densa, homogênea, com alguns poros perceptíveis provavelmente devido ao processo de secagem do filme. Estudos na literatura têm relatado que o ácido cítrico pode atuar como um agente compatibilizante eficiente para polímeros naturais, como o amido e alguns poliésteres. Pesquisas realizadas anteriormente por Martinez Villadiego et al. (Martinez Villadiego *et al.*, 2022) e Murillo (Murillo, 2023) destacam os efeitos do AC na redução da tensão interfacial entre os polímeros e o amido, resultando em uma maior homogeneidade dos filmes.

A superfície das blendas contendo 25% (m/m) de hemicelulose mostra algumas regiões com aglomerações de hemicelulose que não solubilizaram completamente na solução de PLA, resultando em filmes com uma superfície mais espessa. Com o maior teor de hemicelulose, fica mais evidente a falta de compatibilidade entre a hemicelulose hidrofílica e o PLA hidrofóbico. Portanto, para composições de 25% (m/m) de hemicelulose, independente do teor de ácido cítrico, percebe-se uma parcial miscibilidade com baixa dispersão de fases. O ácido cítrico contribuiu para solucionar parte da incompatibilidade entre os dois polímeros.



Os resultados mecânicos (comportamentos de tensão x deformação e dinâmicos mecânicos) são mostrados na Figura 24. O teste de tração forneceu resultados de resistência à tração (MPa), alongação (%) e módulo de elasticidade; e a análise dinâmico-mecânica forneceu informações sobre o módulo de armazenamento ( $E'$ ) e amortecimento ( $\tan \delta$ ) para filmes de PLA e hemicelulose puros e as blendas, e seus respectivos valores estão detalhados na Tabela 7.

A resistência à tração, % de alongação até a ruptura e módulo de elasticidade do filme de PLA foram 13,4 MPa, 152% e 1026,0 MPa, respectivamente, o que está de acordo com resultados de estudos anteriores produzidos pela técnica de moldagem com solvente (Sousa *et al.*, 2019). Por outro lado, o filme de hemicelulose apresentou resistência à tração, % de alongação até a ruptura e módulo de elasticidade de 12,2 MPa, 1,2% e 13,7 MPa, respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído devido ao seu baixo peso molecular e baixo grau de polimerização, bem como relatado em outros tipos de hemiceluloses de diferentes fontes de extração (Macedo *et al.*, 2023; Roldi-Oliveira *et al.*, 2022).

Para as misturas contendo 10% de ácido cítrico, a resistência à tração de 5HEMI/10AC e 15HEMI/10AC melhorou em aproximadamente 40% em comparação com o PLA puro e 54% com o filme de hemicelulose puro (Tabela 8). Esse comportamento pode ser resultante na reação de esterificação entre a hemicelulose e o ácido cítrico, o que levou a uma melhor compatibilidade entre os polímeros, afetando levemente a resistência à tração. Porém, para o maior teor de hemicelulose e AC, 25% (m/m), a resistência à tração diminuiu em aproximadamente 58% em relação ao PLA. Essa diminuição nas propriedades de tração também foi relatada em misturas de PLA e outros polissacarídeos, como por exemplo, nas quais níveis mais altos de amido resultaram em menor resistência à tração (Ibrahim *et al.*, 2017; Murillo, 2023).

Uma diminuição gradual do % alongação até ruptura e do módulo de elasticidade também pode ser observada à medida que o teor de hemicelulose aumenta. Por exemplo, o % de alongação até a ruptura da hemicelulose pura foi 99% menor do que a do PLA puro. Com relação ao teor de hemicelulose nas blendas, a alongação na ruptura foi de 59,1, 46,8 e 20,7% para os filmes com 5, 15 e 25% em massa, respectivamente, indicando uma queda na flexibilidade das blendas com o aumento de hemicelulose. O filme de hemicelulose é mais frágil e apresentou menor módulo de elasticidade, 13,7 MPa. A blenda 5HEMI/10AC apresentou o maior módulo de elasticidade de aproximadamente 1032 MPa, enquanto o PLA puro é de 1026 MPa.

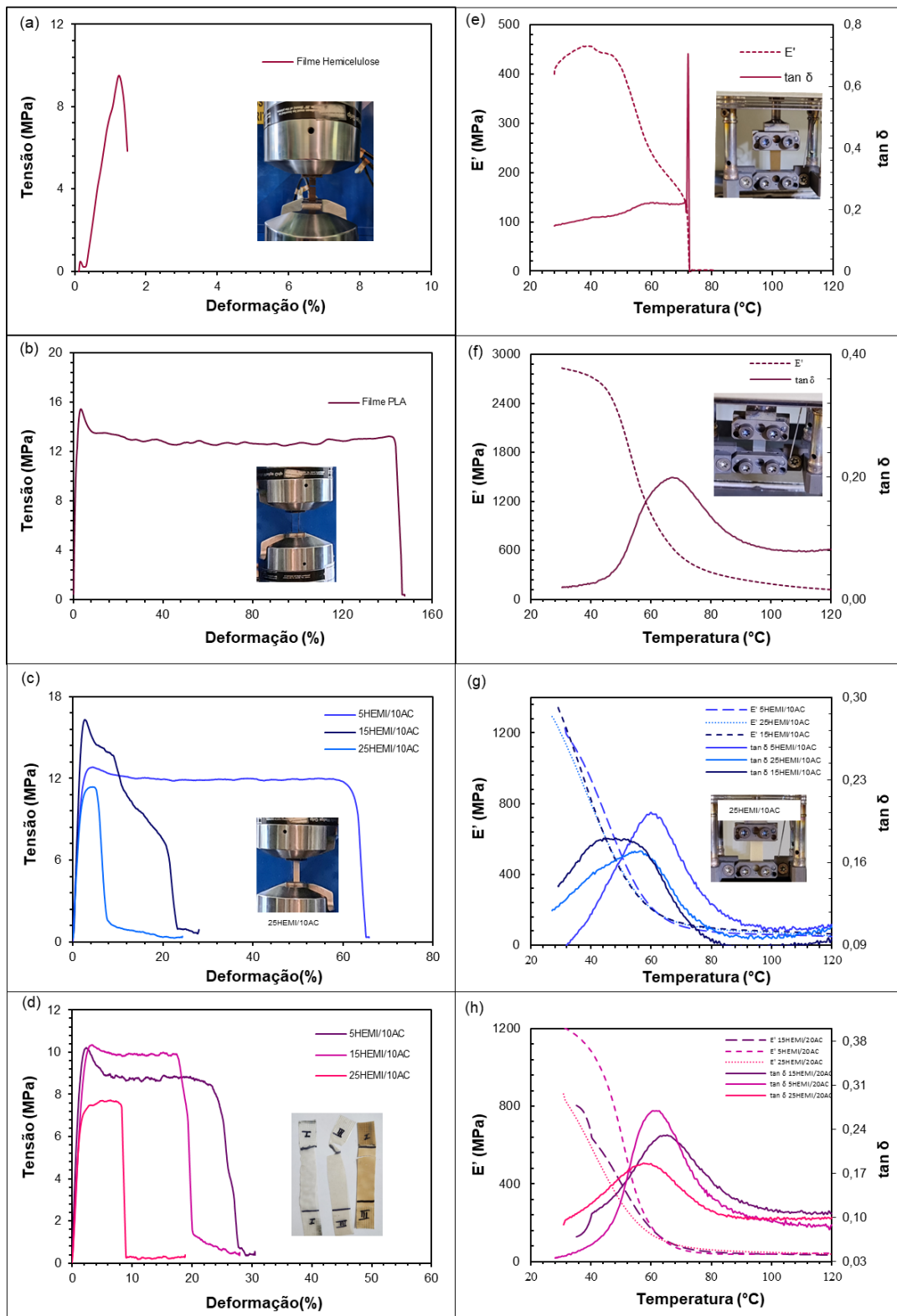


Figura 24 – Curvas tensão-deformação de (a) hemicelulose pura, (b) PLA puro (c) blends com 10% e (d) 20% de ácido cítrico; Curvas DMA da (e) hemicelulose, do (f) PLA puro, das (g) blends com 10% e das blends contendo 20% de ácido cítrico (h).

Tabela 7 – Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas dos filmes das blendas em comparação aos polímeros puros.

Filmes	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	% elonga- -ção	E (tração) (MPa)	$E'_{30^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$E'_{50^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	Tan $\delta$ peak	$T_g$ (°C)
PLA	13,4 ± 3,6	152,6 ± 6,4	1026,0 ± 28,8	2829,7	2180,8	0,20	67,1
Hemicelulose	12,2 ± 1,7	1,2 ± 0,3	13,7 ± 0,7	428,5	-	-	-
5HEMI/10AC	18,9 ± 6,2	59,1 ± 5,9	1032,0 ± 104,5	1303,4	513,7	0,20	59,8
15HEMI/10AC	18,70 ± 1,2	46,8 ± 7,4	880,6 ± 94,7	1195,0	429,1	0,17	56,4
25HEMI/10AC	10,2 ± 10,2	20,7 ± 3,31	615,6 ± 66,5	1228,3	416,9	0,18	48,10
5HEMI/20AC	15,9 ± 0,1	41,6 ± 5,2	600,2 ± 13,2	1212,2	664,7	0,27	60,6
15HEMI/20AC	14,2 ± 0,4	32,5 ± 6,3	501,8 ± 33,4	1195	861,1	0,19	57,4
25HEMI/20AC	9,8 ± 1,75	20,0 ± 1,5	428,2 ± 52,1	803,98	404,71	0,23	65,3

As propriedades mecânicas dos filmes de polissacarídeos compatibilizados com ácido cítrico são afetadas pela concentração. Em baixas concentrações, a reticulação é insuficiente para melhorar a resistência à tração, e altas concentrações, o excesso de reticulação ocasiona a perda dessas propriedades. Dessa forma, a redução significativa da resistência à tração e o do módulo de elasticidade contendo 20% de AC pode ser atribuída ao excesso de ácido cítrico, que limitou a mobilidade das moléculas, levando a uma diminuição das propriedades quando comparadas as blendas com 10% de ácido cítrico (Csiszár; Herceg; Fekete, 2023; Reddy; Yang, 2010). A maior concentração de AC, 20%, tornou o filme mais rígido e menos flexível. A blendas apresentaram melhora na resistência à tração, maior % de alongação e maior rigidez em relação à hemicelulose pura.

O comportamento dinâmico-mecânico do PLA, hemicelulose e as blendas são mostradas nas Figuras 24 (e), 24 (f), 24 (g) e 24 (h). A Tabela 7 mostra os valores referentes ao módulo de armazenamento definido na faixa de temperatura 30-50°C, faixa próxima à temperatura ambiente, e os picos tan  $\delta$  correspondentes à temperatura de transição vítrea. O filme de hemicelulose apresentou um baixo módulo de

armazenamento a 30 °C de 428,5 MPa, e uma rápida diminuição ocorre a ~70 °C. O pico  $\tan \delta$  está relacionado com a identificação da  $T_g$  dos polímeros. Devido a fragilidade do filme de hemicelulose, não foi possível identificar a  $T_g$ . Conforme o resultado de DSC, a  $T_g$  da hemicelulose ocorre entre 150~220°C e o filme fraturou antes de chegar nessa faixa de temperatura. O PLA puro e as curvas das blendas exibem uma característica amorfa típica da queda no módulo de armazenamento na temperatura de transição vítrea. Três regiões diferentes podem ser observadas, a região vítrea (~40 °C), a região de transição vítrea (entre 45 e 80 °C) e o platô borrachoso (~80 °C).

A partir das curvas  $\tan \delta$ , o PLA puro exibiu uma transição vítrea ( $T_g$ ) a 67,1 °C e mostrou um alto  $E'_{30^\circ C}$  de 2829,7 MPa com uma queda acentuada a 50 °C, 2180,8 MPa. A intensidade do pico  $\tan \delta$  pode indicar a compatibilidade dos polímeros da mistura, o que resultou em variações nos valores com diferentes teores de ácido cítrico quando comparados ao filme de PLA. Para o menor teor de ácido cítrico (10%) não apresentou variação significativa em relação ao PLA puro, enquanto para 20% de AC resultou em um aumento de aproximadamente 35% do filme 5HEMI/20AC. Estes resultados sugerem uma compatibilidade parcial entre os polímeros, corroborados pelas temperaturas de transição vítrea encontradas de 59,8, 56,4 e 48,10 °C para teores de hemicelulose em 5, 15 e 25% (m/m), respectivamente, para 10% de ácido cítrico e de 60,6, 57,4 e 65,3 °C para 20% de AC.

A influência da concentração do ácido cítrico demonstrou alterações no módulo de armazenamento a 50 °C. O módulo de armazenamento está relacionado à energia potencial armazenada pelo material sob deformação. O maior  $E'$  de 861,1 MPa foi encontrado para o filme 15HEMI/20AC.

Ao analisar os resultados das propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas, observamos variações nos valores para diferentes teores de ácido cítrico e hemicelulose em comparação com o filme de PLA. Importante salientar que o aumento da cristalinidade em um polímero pode resultar na melhoria das propriedades mecânicas, contudo, não é o único fator a ser considerado. Pois, apesar das blendas apresentarem maiores valores de cristalinidade em comparação ao filme de PLA puro, esse aumento não se refletiu nos resultados obtidos. Estudos anteriores (Jamshidian *et al.*, 2012; Sousa *et al.*, 2019) também relatam comportamentos térmicos e mecânicos semelhantes nos quais, apesar de os filmes possuírem maior cristalinidade, suas propriedades foram inferiores em comparação ao filme de PLA.

### 5.3 EFEITO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA E SOLUÇÕES SANITIZANTES SOBRE AS PROPRIEDADES DAS BLENDA

O percentual de absorção de água é um parâmetro crítico a ser considerado ao avaliar blendas poliméricas, essa propriedade indica a capacidade do material em absorver e reter água quando exposto a um ambiente úmido. A absorção de água pode ser influenciada por vários fatores, como composição da blenda, a morfologia e a natureza química dos polímeros (Thomas; Grohens; Jyotishkumar, 2015).

Polímeros hidrofílicos, como o caso da hemicelulose por exemplo, possuem uma alta absorção de água, enquanto polímeros hidrofóbicos (PLA) tendem a apresentar menor absorção. A compreensão e o controle dessa propriedade são fundamentais, pois altas taxas de absorção de água podem resultar na perda de propriedades mecânicas, inchaço e degradação do material ao longo do tempo. Além disso, a caracterização da taxa de absorção de água em blendas poliméricas é essencial para garantir a estabilidade e o desempenho desses materiais.

É importante estudar e investigar como essa nova blenda de PLA e hemicelulose se comportam em contato com diversos líquidos, incluindo água e produtos sanitizantes, como sabão diluído e/ou sabão concentrado. Essas análises são fundamentais, pois a exposição a esses líquidos pode afetar significativamente as propriedades do material.

As Figuras 25, 26 e 27 ilustram as variações na taxa de absorção de água, sabão diluído e sabão concentrado no período de 240 h, respectivamente, bem como a morfologia da superfície dos materiais obtidas por MEV após o período de imersão. Devido à sua característica hidrofóbica, o filme feito de PLA puro não manifestou taxa absorção significativa em nenhum líquido mantendo sua massa inalterada ao longo das 240 horas de teste de imersão.

As imagens de MEV do filme de PLA (Figura 25(b), Figura 26(b), Figura 27(b)) revelam o aparecimento de orifícios na superfície do PLA. Isso ocorreu devido ao início da degradação hidrolítica do PLA em que as ligações éster presentes nas cadeias moleculares do PLA reagem com a água, levando à quebra das cadeias poliméricas. Esse processo ocorre gradualmente ao longo do tempo, resultando na fragmentação do PLA (Rogovina *et al.*, 2023).

O filme de hemicelulose, devido à sua alta solubilidade e afinidade com a água, como evidenciado pela medição do ângulo de contato, exibiu um comportamento diferente. Após imergir o filme em meio aquoso, ocorreu uma rápida alteração na sua textura, levando ao amolecimento imediato e, conseqüentemente, à sua desintegração. Por essa razão, não foi viável proceder com a medição da % de absorção de água.

O comportamento das curvas de absorção de água pelas blendas, Figura 25(a), mostrou um consistente aumento do percentual de absorção até 40 horas. Após esse tempo de imersão, foi então observada uma estabilidade de absorção de água, indicando uma saturação. Como esperado, quanto maior o teor de hemicelulose nos filmes, maior foi a capacidade de absorção de água. Quanto maior a proporção de PLA, hidrofóbico, nos filmes e a maior concentração de ácido cítrico, o percentual de absorção de água diminuiu, conforme mostrado nas curvas. Os resultados confirmam as mudanças esperadas na afinidade com a água dos filmes com o aumento de ácido cítrico.

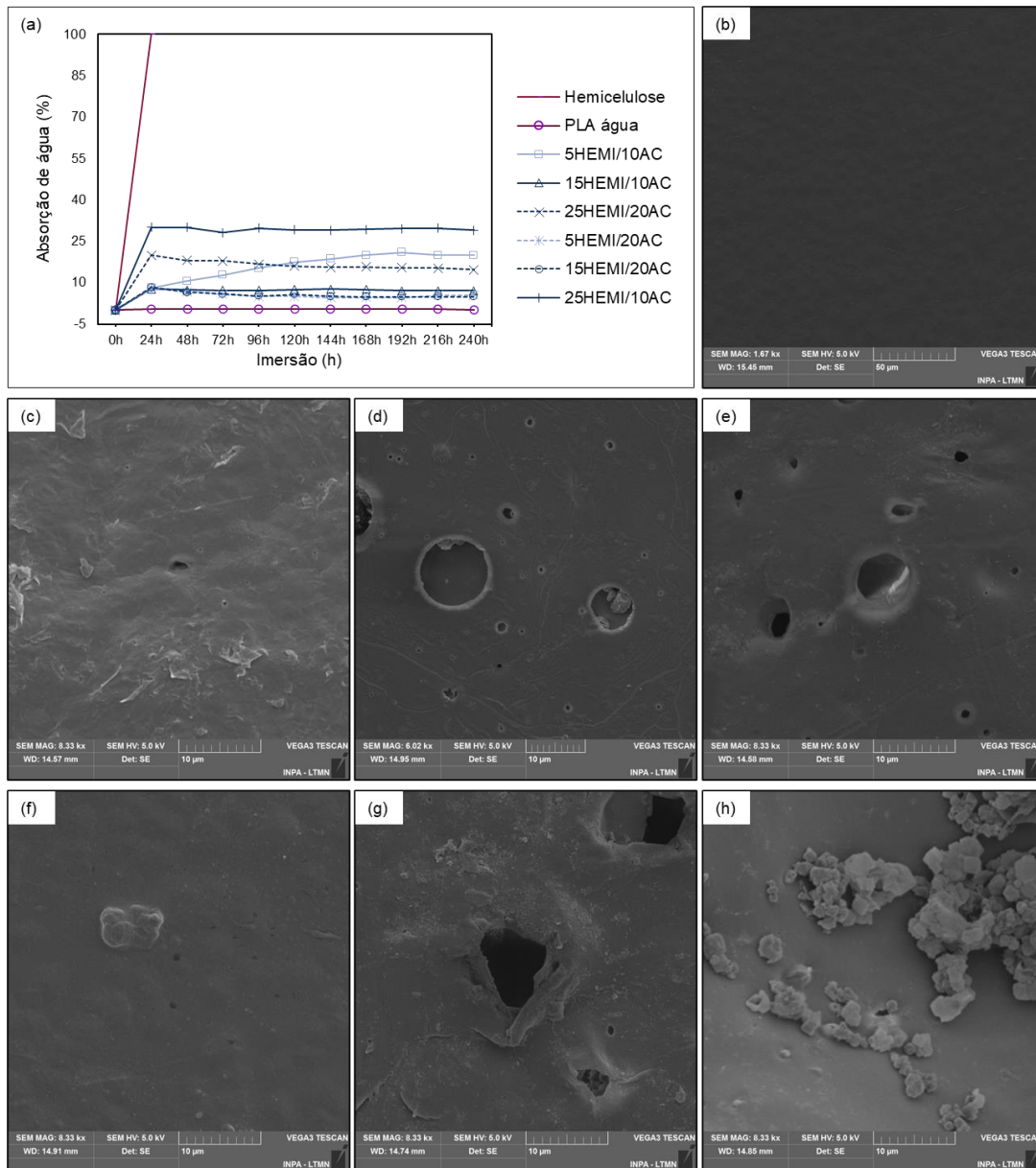


Figura 25 – Porcentagem de absorção água (a) das blendas com 10 e 20% de ácido cítrico; Imagens MEV após o período de imersão (b) PLA, (c), (d), (e) das blendas com 10% de AC e (f), (g) e (h) com 20% de AC.

As micrografias da Figura 25 são referentes às superfícies dos filmes das blendas após o período de imersão em água. Em geral, as superfícies das blendas apresentaram um alargamento dos poros, inferindo o inchamento do filme, como observado pelo aumento do percentual de absorção de água. Provavelmente, o surgimento de fissuras ocorreu devido à dissolução da hemicelulose presente nas blendas.

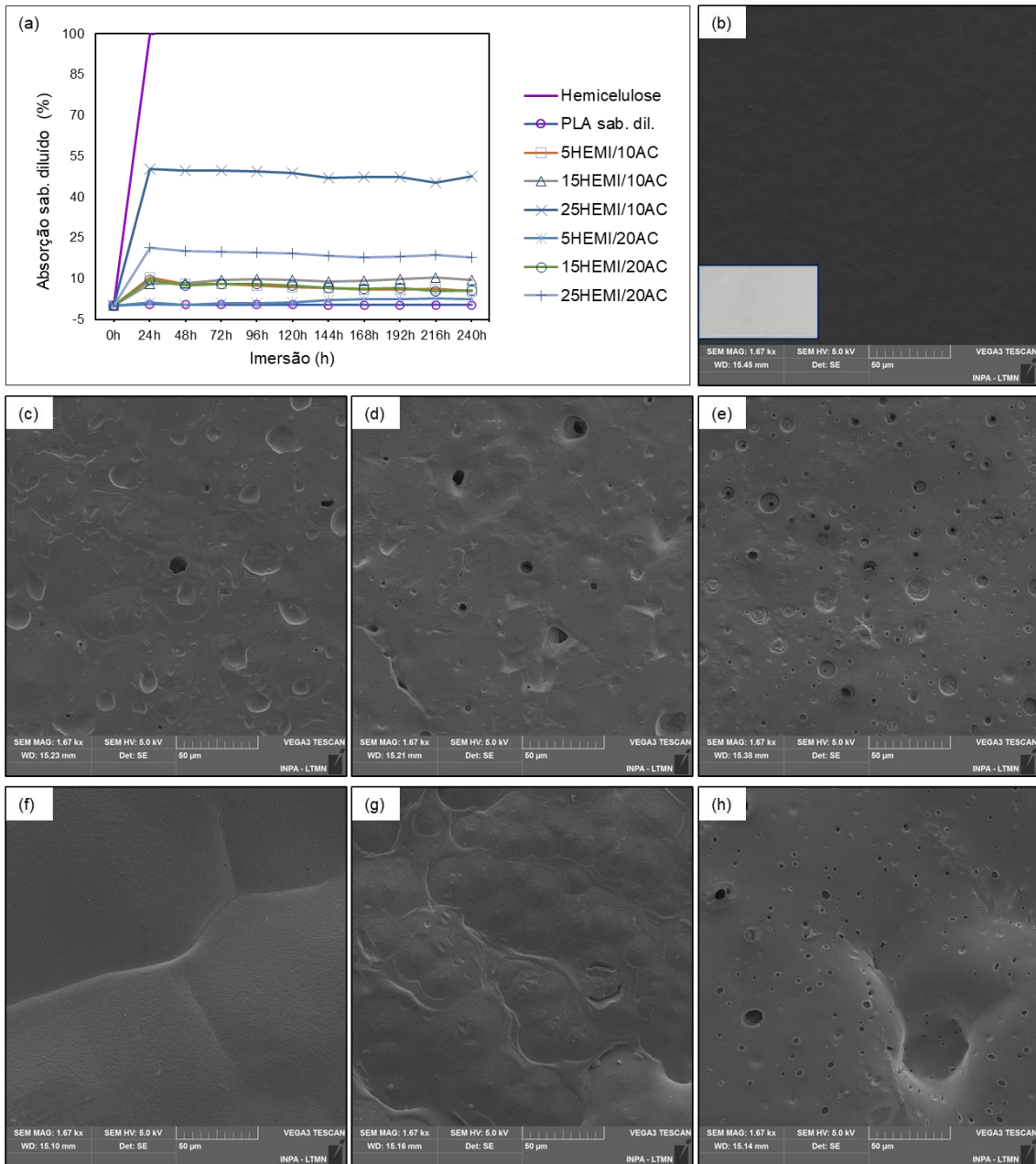


Figura 26 – Porcentagem de absorção de sabão diluído a) das blendas com 10 e 20% de ácido cítrico; Imagens MEV após o período de imersão b), c), d) das blendas com 10% de A.C e e), f) e g) com 20% de ácido cítrico.

As curvas de percentual de absorção em produtos sanitizantes, variação de massa %, (Figura 26 e Figura 27) exibiram comportamento similar aos materiais submetidos aos testes de absorção de água. A maior absorção ocorreu nas primeiras 48 h e depois mantendo-se uma taxa constante. O percentual de absorção do sabão diluído foi relativamente maior comparado à absorção de água. Como esperado, a ligação das cadeias de hemicelulose pelo ácido cítrico reduziu o percentual de ganho de massa após a imersão em sabão diluído. Os valores encontrados indicam que o PLA e a concentração de ácido cítrico tiveram um efeito positivo na resistência das blendas em contato com o meio aquoso.

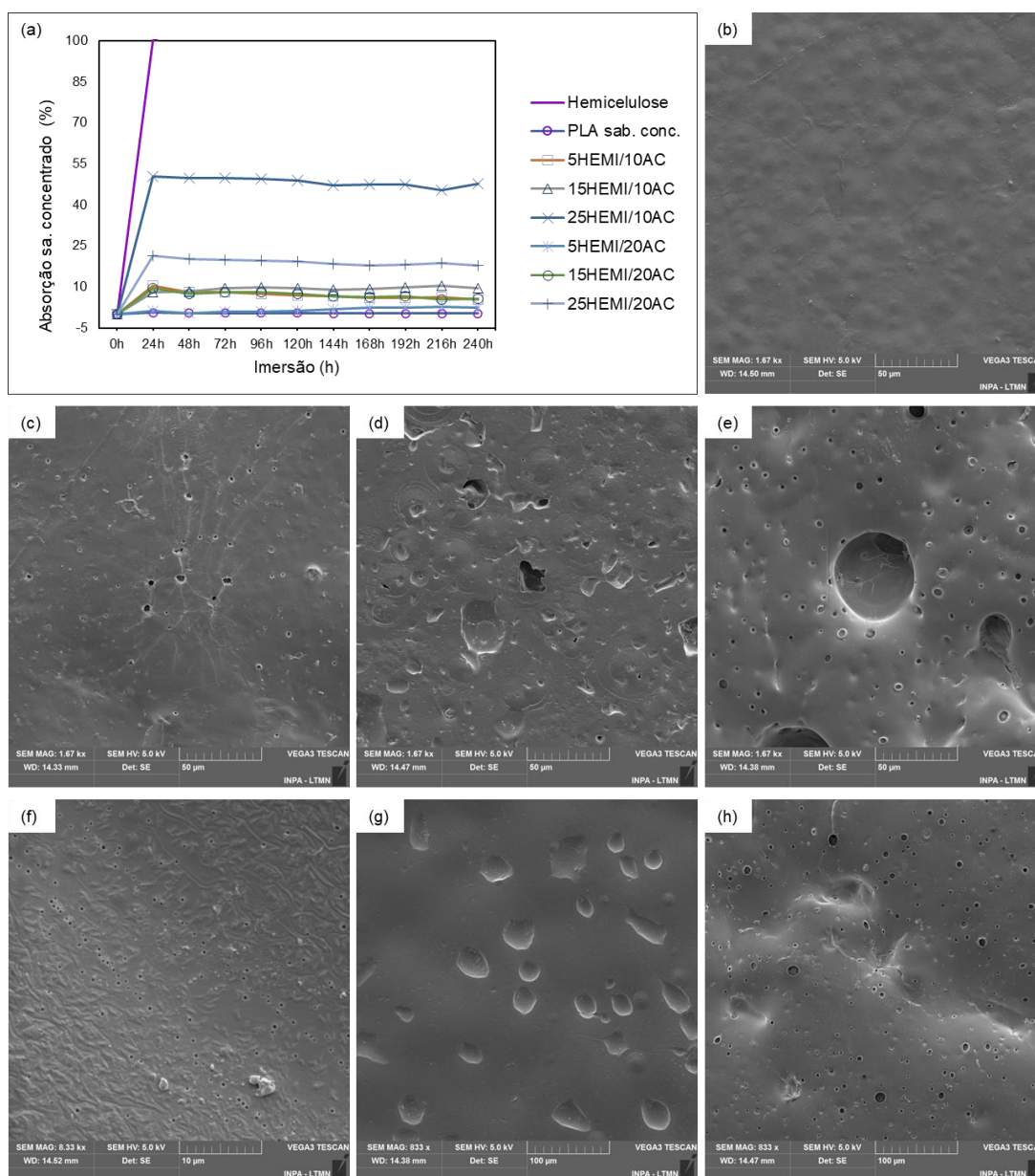


Figura 27 – Percentual de absorção sabão concentrado (a) das blendas com 10 e 20% de ácido cítrico; Imagens MEV após o período de imersão (b) PLA, (c), (d), (e) das blendas com 10% de AC e (f), (g) e (h) com 20% de AC.



O aumento na concentração de ácido cítrico demonstrou promover uma maior resistência dos filmes ao contato com os produtos sanitizantes. Após um período de imersão de 240 horas, observou-se uma notável mudança no aspecto visual dos filmes. Passaram da coloração marrom, conforme ilustrado na Figura 19, e passaram a exibir áreas de tonalidade mais clara, embora ainda não tenham atingido a total transparência encontrada nos filmes de PLA puro. Essa mudança de cor pode ser atribuída à composição química dos produtos sanitizantes utilizados, tanto na versão diluída quanto na concentrada, que contêm substâncias com propriedades de oxidação e enzimas bioativas capazes de agir no clareamento e na remoção de manchas, influenciando assim a coloração dos filmes.

Outra possível razão, pode ser devido a degradação hidrolítica do PLA que apresenta opacidade esbranquiçada e extrema fragilidade. Essa opacidade pode ser atribuída a várias razões, como o espalhamento de luz devido a moléculas de água presentes dentro dos filmes, presença de produtos de degradação aprisionados dentro dos filmes, formação de orifícios no volume como resultado da degradação hidrolítica, assim como também devido a região amorfa do PLA ser mais suscetível à degradação hidrolítica (Patwa; Kumar; Katiyar, 2018; Sin; Rahmat; Rahman, 2012). Além disso, a parcela de hemicelulose na blenda pode ter sido removida por dissolução competindo com o ganho de massa da porção hidrolisada e mais acessível do PLA.

A observação da morfologia da superfície dos filmes permitiu comparar a microestrutura das blendas, antes e depois da imersão dos produtos sanitizantes, destacando o impacto das substâncias químicas sobre os filmes. A morfologia das blendas antes do processo de imersão nos líquidos mostra uma superfície uniforme. Já após o período de imersão, notou-se que houve o aparecimento de fissuras e poros. As substâncias químicas podem ter solubilizado a hemicelulose contida no PLA. Possivelmente, a reação de esterificação entre a hemicelulose e o ácido cítrico pode ter sido quebrada durante a imersão nos sanitizantes.

A análise termogravimétrica também foi utilizada para avaliar o comportamento térmico das blendas após o período de imersão em água, sabão diluído e concentrado. As curvas TG das Figuras 28(a) e 28(c) mostram que os filmes exibiram dois estágios de perda de massa após imersão em água. O primeiro estágio aconteceu em uma faixa de temperatura de 50 a 140 °C corresponde à evaporação da água adsorvida pelos filmes. Já o segundo estágio de perda de massa ocorreu entre 200 e 350 °C, correspondendo à decomposição total dos filmes. A absorção de água influenciou a estabilidade térmica das blendas. A perda de massa no segundo estágio ocorre mais precocemente, menores temperaturas do que encontradas nas blendas antes da

imersão em água, devido à dissolução da hemicelulose contida na blenda. Isso explica a diminuição de aproximadamente 18% das temperaturas de estabilidade térmica das blendas com a maior concentração de hemicelulose em relação ao filme de PLA.

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) são mostradas nas Figuras 28(b) e 28(d). O PLA é um polímero semicristalino, o que significa que apresenta uma estrutura molecular com regiões cristalinas e amorfas. A cristalinidade do PLA é influenciada por diversos fatores, incluindo o método de síntese, as condições de processamento e a exposição a agentes externos, como a água por exemplo. Em contato com a água, pode ocorrer a cristalização do PLA devido à interação das moléculas de água com as regiões amorfas do polímero, que promove a formação de novos cristais (Ranakoti *et al.*, 2022)

A imersão das blendas em água resultou em um aumento na cristalinidade dos filmes. Observa-se, conforme demonstrado na Tabela 8, que os maiores valores de cristalinidade foram obtidos nas blendas com uma concentração de hemicelulose de 25% (m/m), independentemente da concentração de ácido cítrico, com aproximadamente 21%. Isso representa um aumento significativo em relação ao filme de PLA puro ( $\sim X_c$  9%). A hemicelulose, por sua característica de absorver água, desempenha um papel crucial nesse fenômeno. Quando o PLA entra em contato com a água, pode ocorrer a cristalização devido às interações entre as moléculas do polímero e as moléculas de água. Considerando que a hemicelulose possui essa propensão a absorver água, a relação entre a absorção de água pela hemicelulose e o aumento da cristalinidade do PLA faz sentido. A presença da hemicelulose na mistura pode estar promovendo um ambiente propício para que o PLA interaja com a água de maneira a favorecer a organização molecular mais cristalina, evidenciando assim a influência direta da concentração de hemicelulose na cristalinidade das blendas (Chabrat *et al.*, 2012).

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi utilizada para avaliar o comportamento mecânico dos filmes após serem submersos em água e em soluções sanitizantes, observando as variações em função da temperatura. Os resultados mostraram que, para os filmes de PLA puro após imersão, não houve alteração significativa nos valores do módulo de armazenamento  $E'_{30^\circ C}$ . Com o aumento da temperatura, observou-se uma redução notável de  $E'_{50^\circ C}$ , para 256,9 MPa, 263 MPa e 271,3 MPa após a imersão em água, sabão diluído e sabão concentrado, respectivamente. Em contraste, com o valor  $E'_{50^\circ C}$ , para o PLA puro foi de 2180,8 MPa, o que resultou em uma maior fragilidade dos filmes. A água atua como um plastificante para o PLA, reduzindo sua temperatura de

transição vítrea ( $T_g$ ) do PLA 67,1 °C para 37,1 °C após o período de imersão em água, para 44,8 °C após a imersão em sabão diluído e 42,4 °C para sabão concentrado.

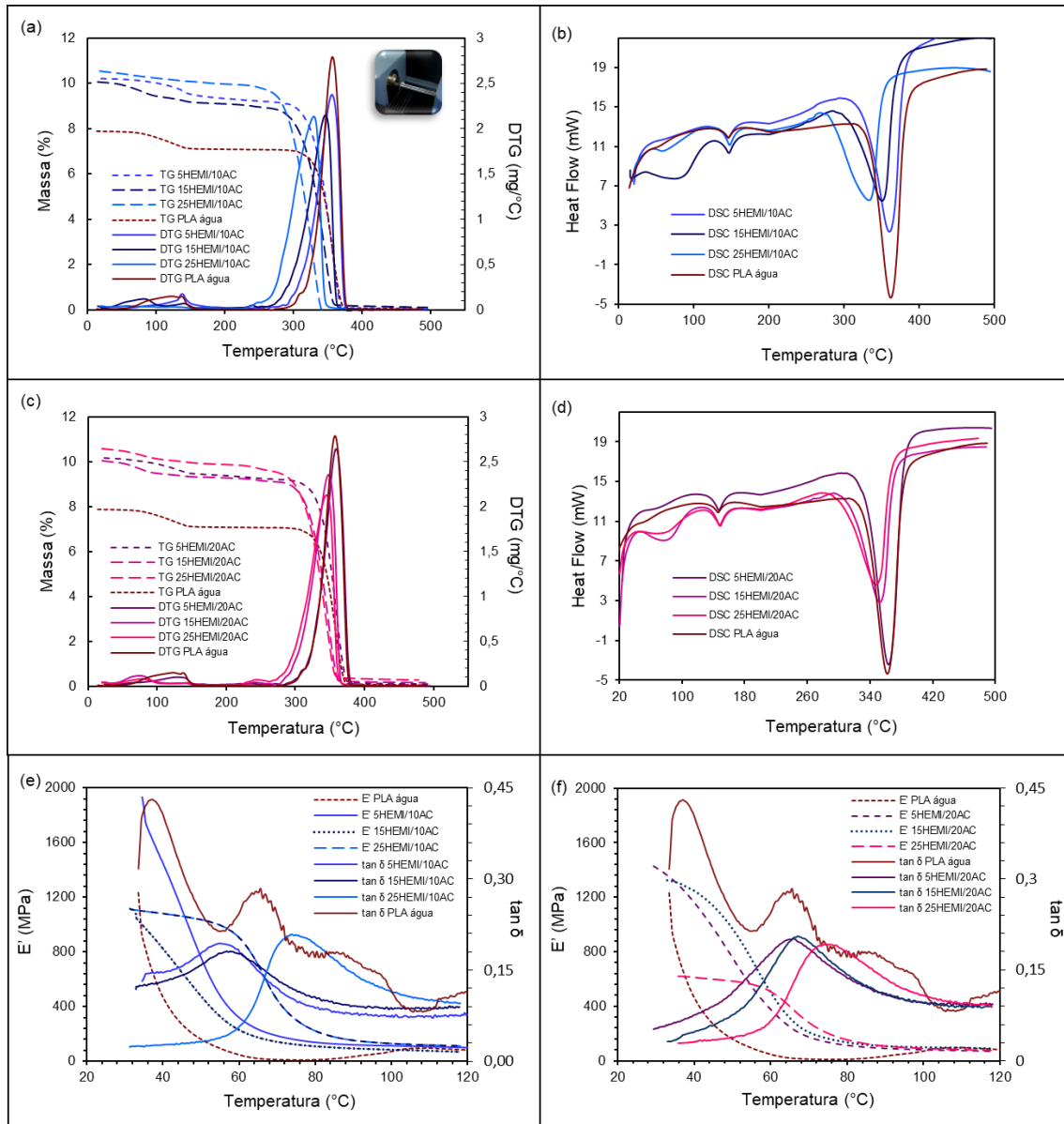


Figura 28 – Comportamento térmico dos polímeros após a imersão em água: Blendas contendo 10 % AC: (a) curvas TG e DTG, (b) Curvas DSC e (e) Curvas DMA; Blendas contendo 20 % AC: (c) curvas TG e DTG, (d) Curvas DSC e (f) Curvas DMA.

A partir da Tabela 8, os valores do módulo de perda  $E'_{30^\circ C}$  para as blendas após imersão em água não alteram significativamente. Com o aumento da temperatura o módulo a  $E'_{50^\circ C}$ , apresentou maior rigidez quando comparadas ao filme de PLA após imersão em água. Esse comportamento, pode ser resultante do processo de reticulação da hemicelulose e do ácido cítrico e ao efeito plastificante da água absorvida das

blendas devido a influência da hemicelulose, levando a uma maior mobilidade por ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas (Zhao *et al.*, 2014).

As temperaturas de transição vítrea não foram afetadas drasticamente como observado nos filmes puros de PLA, o que indica que a hemicelulose contribuiu para a movimentação molecular sem afetar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos filmes. Essa observação é importante, pois sugere que a hemicelulose pode ser empregada em aplicações que envolvam contato com água sem comprometer as propriedades térmicas das blendas.

O comportamento térmico das blendas após o período de imersão em produtos sanitizantes são mostrados nas Figuras 29 e 30, e um resumo dessas propriedades está também mostrado na Tabela 8. Pode-se observar que as blendas em contato com água apresentam maior estabilidade térmica em comparação com as blendas em contato com os produtos sanitizantes. Os agentes ativos dos produtos sanitizantes, como o cloro e o peróxido de hidrogênio, possuem potencial para desencadear a ruptura das ligações químicas do PLA, causando alterações em suas propriedades, incluindo as temperaturas máximas de degradação das blendas. A análise revela que as blendas submetidas aos produtos sanitizantes exibem temperaturas máximas de degradação mais baixas, indicando a possível degradação térmica do PLA nessas condições (Teixeira *et al.*, 2021).

As curvas DSC dos filmes após o período de imersão nos produtos sanitizantes das Figuras 29 e 30 indicam três picos endotérmicos. O primeiro na faixa de 80 a 120 °C, para todas as amostras, indicando a entalpia de evaporação da água contida nos sanitizantes.

Os produtos sanitizantes são mais fortes quimicamente que a água, por isso, eles podem afetar a cristalinidade das blendas de forma mais significativa. Além disso, os produtos sanitizantes também podem degradar o PLA, afetando sua cristalinidade. No caso do PLA, a hidrólise ocorreu devido a ação dos agentes químicos contidos nos produtos sanitizantes, o que afetou negativamente suas propriedades, como pode ser observado nas blendas com composição de 25% de hemicelulose. As moléculas presentes nas substâncias químicas conseguiram penetrar mais drasticamente, acelerando também sua dissolução da hemicelulose. Portanto, os produtos sanitizantes afetam a cristalinidade das blendas de PLA e hemicelulose de forma negativa.

As propriedades dinâmico-mecânicas das blendas após a imersão nos produtos sanitizantes revelaram um comportamento diferente em comparação com a exposição à água. O módulo de armazenamento dos filmes que continham 10% de ácido cítrico sofreu significativo impacto com o aumento da temperatura.

Tabela 8 – Propriedades térmicas e mecânicas dos filmes das blendas após imersão em água e soluções sanitizantes.

	Blendas	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	Estabilidade térmica (°C)	Temperatura máx. de degradação (°C)	X <sub>c</sub> (%)	E'30°C (MPa)	E'50°C (MPa)	Tan δ peak	T <sub>g</sub> (°C)
<b>IMERSÃO EM ÁGUA</b>	<b>PLA/água</b>	145,7	5,8	339,0	361,0	4	1972,7	256,9	0,43	37,1
	<b>5HEMI/10AC</b>	146,0	14,1	330,8	365,6	16,9	1932,3	752,5	0,19	54,8
	<b>15HEMI/10AC</b>	146,9	12,9	317,6	347,1	17,3	1077,9	473,8	0,18	56,7
	<b>25HEMI/10AC</b>	147,7	13,4	296,0	330,2	21,1	744,1	690,3	0,21	73,8
	<b>5HEMI/20AC</b>	147,1	13,7	337,3	359,0	16,3	1418,6	758,9	0,20	66,1
	<b>15HEMI/20AC</b>	148,4	140,0	320,8	348,0	18,9	1103,9	808,0	0,21	67,1
	<b>25HEMI/20AC</b>	148,8	138,3	294,1	345,3	21,2	618,8	583,3	0,19	74,1
<b>SAB. DIL.</b>	<b>PLA/sab. dil.</b>	146,0	14,1	335,9	355,9	10,2	2426,3	271,3	0,31	44,8
	<b>5HEMI/10AC</b>	145,4	10,4	290,5	324,9	12,4	898,6	842,0	0,23	75,0
	<b>15HEMI/10AC</b>	147,4	7,4	283,0	321,6	9,91	1021,1	563,0	0,20	62,6
	<b>25HEMI/10AC</b>	146,8	9,1	279,0	319,2	13,9	969,1	432,0	0,18	61,8
	<b>5HEMI/20AC</b>	147,1	9,9	287,5	323,3	11,8	952,2	838,6	0,32	66,3
	<b>15HEMI/20AC</b>	148,9	13,5	280,0	319,1	18,2	965,1	878,6	0,23	73,2
	<b>25HEMI/20AC</b>	149,9	1,7	276,6	304,8	2,6	950,7	418,9	0,21	73,8

<b>SAB. CONC.</b>	<b>PLA/sab. conc.</b>	146,5	14,8	326,2	349,6	10,2	2084,3	263,0	0,32	42,4
	<b>5HEMI/10AC</b>	146,5	11,9	304,5	337,7	14,1	1069,8	776,6	0,31	74,6
	<b>15HEMI/10AC</b>	147,1	9,4	294,3	328,7	12,5	772,8	637,6	0,24	69,7
	<b>25HEMI/10AC</b>	147,3	7,0	282,8	331,0	10,7	639,0	597,3	0,25	65,2
	<b>5HEMI/20AC</b>	147,3	10,0	302,6	333,4	11,9	1004,1	934,9	0,29	71,1
	<b>15HEMI/20AC</b>	148,0	8,0	291,1	334,3	10,7	823,5	689,0	0,27	71,3
	<b>25HEMI/20AC</b>	145,0	1,3	280,3	324,7	1,9	818,6	334,0	0,25	66,7

Por exemplo, a blenda 15HEMI/10AC exibiu um módulo de armazenamento de 1021,1 MPa a uma temperatura de  $E'_{30^{\circ}\text{C}}$ , o qual diminuiu aproximadamente 44% à medida que a temperatura subiu para  $E'_{50^{\circ}\text{C}}$ , chegando a 563,0 MPa. Por outro lado, as blendas contendo de 20% de ácido cítrico demonstraram um impacto menos pronunciado com o aumento da temperatura. O filme 15HEMI/20AC exibiu um módulo de armazenamento de 965,1 MPa a  $E'_{30^{\circ}\text{C}}$ , sofrendo uma diminuição de aproximadamente 9% à medida que a temperatura alcançou  $E'_{50^{\circ}\text{C}}$ , resultando em um valor de 878,6 MPa. Esses resultados indicam que o teor de ácido cítrico nas blendas contribuiu positivamente para uma menor razão de perda de propriedades mecânicas com a temperatura após a imersão em sabão diluído.

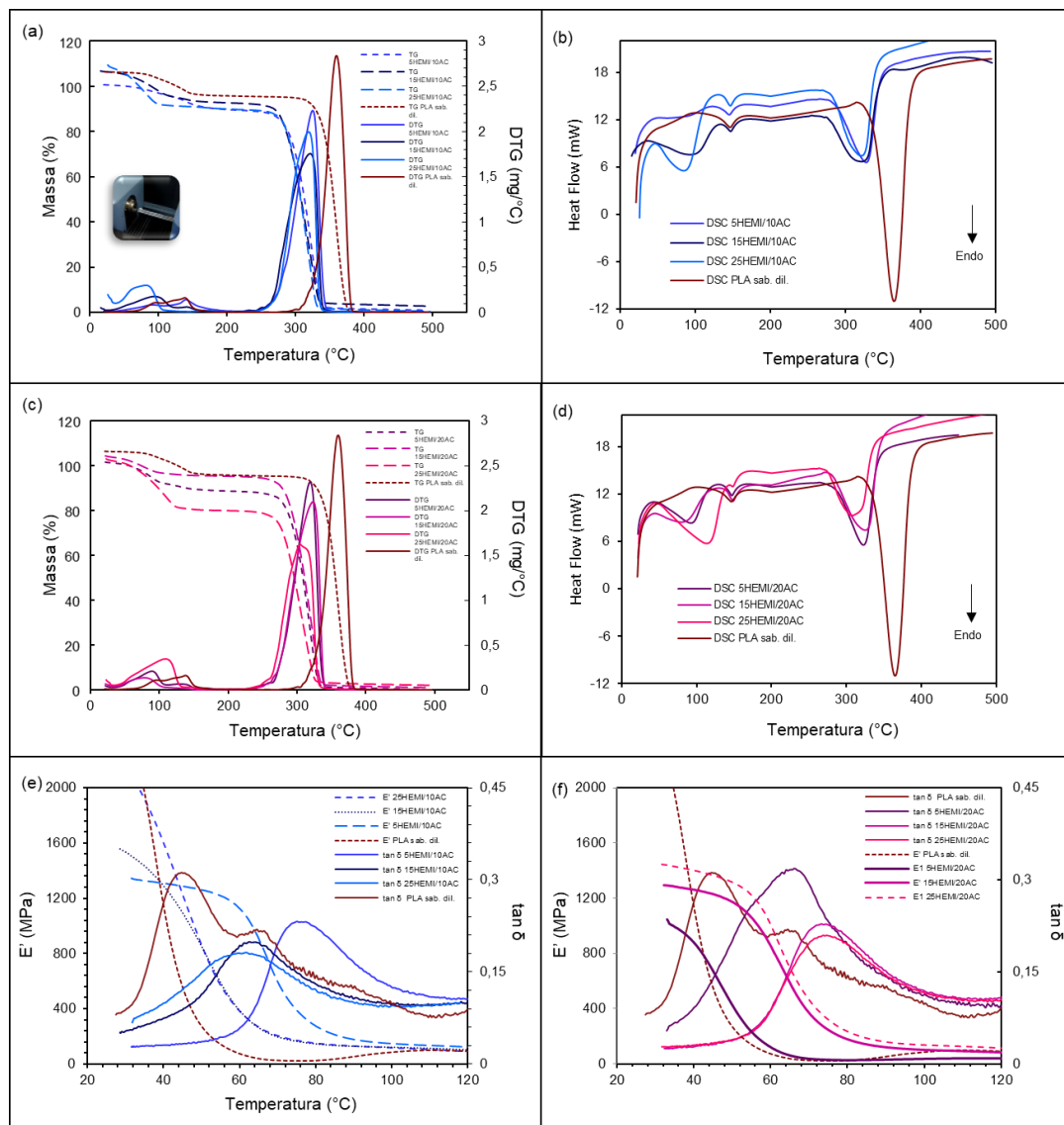


Figura 29 – Comportamento térmico dos polímeros após a imersão em sabão diluído: Blendas contendo 10 % AC: (a) curvas TG e DTG, (b) Curvas DSC e (e) Curvas DMA; Blendas contendo 20 % AC: (c) curvas TG e DTG, (d) Curvas DSC e (f) Curvas DMA.

Após a imersão em sabão concentrado, as blendas apresentaram alteração significativa nas propriedades mecânicas, e uma queda acentuada do  $E'$  foi observada em todas as blendas. Como exemplo, a blenda 15HEMI/10AC mostrou um  $E'_{30^\circ C}$  de 772,8 MPa, o que, em comparação com o efeito do sabão diluído, corresponde a uma redução de 30%. Além disso, observou-se que o módulo de armazenamento diminuiu ainda mais à medida que o teor de hemicelulose aumenta. Esse fenômeno provavelmente ocorre devido à presença de agentes químicos mais agressivos no sabão concentrado, os quais afetam adversamente o desempenho mecânico das blendas.

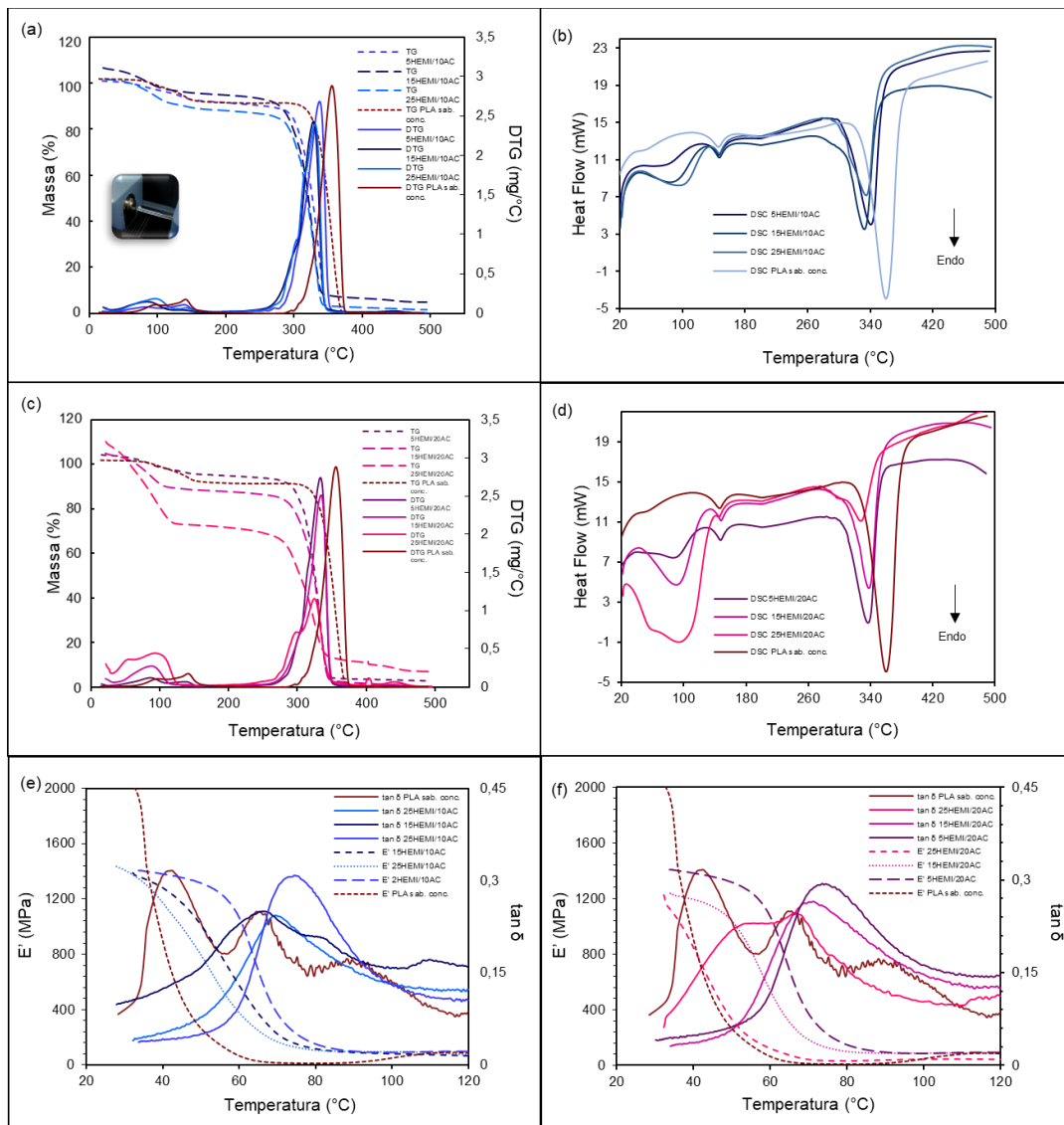


Figura 30 – Comportamento térmico dos polímeros após a imersão em sabão concentrado: Blendas contendo 10 % AC: (a) curvas TG e DTG, (b) Curvas DSC e (e) Curvas DMA; Blendas contendo 20 % AC: (c) curvas TG e DTG, (d) Curvas DSC e (f) Curvas DMA.



Os resultados referentes ao comportamento térmico das blendas após testes de imersão em água ou sanitizantes revelaram que a concentração de hemicelulose não exerce influência direta sobre a temperatura de fusão das blendas. Contudo, é importante destacar que a análise da miscibilidade desses materiais não deve se basear unicamente nesse parâmetro. Isso se deve ao fato de que outras mudanças significativas nas propriedades térmicas foram identificadas. Além da temperatura de fusão, foram notadas mudanças nas temperaturas de degradação térmica, indicando possíveis interações intermoleculares entre os componentes poliméricos. Outro aspecto a ser considerado é o aumento da cristalinidade. Portanto, embora a temperatura de fusão seja um indicativo relevante, a avaliação da miscibilidade das blendas deve ser realizada de forma mais abrangente, considerando todas as modificações nas propriedades térmicas e estruturais evidenciadas.

#### **5.4 EFEITO DA DEGRADAÇÃO EM SOLO SOBRE AS PROPRIEDADES DAS BLENDS DE HEMICELULOSE E PLA**

A degradação do filme de PLA refere-se à sua capacidade de ser decomposto por microrganismos presentes em ambiente natural. A literatura fornece informações essenciais para a compreensão da dinâmica da degradação desse material, bem como os fatores que influenciam seu processo, que embora se trate de polímero biodegradável, não se degrada tão facilmente.

Em condições de compostagem controlada, o PLA se decompõe em um período relativamente curto, em comparação com polímeros sintéticos tradicionais. No entanto, a degradação do PLA no solo é um processo mais complexo e demorado, podendo chegar por aproximadamente 20 meses (Teixeira *et al.*, 2021). Apesar disso, os filmes de PLA demonstram uma propensão maior à biodegradação, justificando seu interesse em aplicações, como as embalagens.

Nesse contexto, a perda de massa das blendas após o enterramento em solo durante os períodos de 10, 50 e 90 dias foi estudada, assim como a avaliação do seu comportamento térmico e dinâmico-mecânico após a degradação em solo. A Tabela 9 apresenta a perda de massa em relação à massa inicial das blendas de hemicelulose/PLA após o enterramento no solo.

Tabela 9 – Perda de massa dos filmes das blendas enterrados no solo por 10, 30, 50, 70 e 90 dias.

Perda de massa (%WL)					
Blendas	10 dias	30 dias	50 dias	70 dias	90 dias
PLA puro	2,50	2,50	5,20	5,60	7,00
5HEMI/10AC	2,88	10,39	17,60	18,56	20,42
15HEMI/10AC	4,78	12,19	21,84	22,67	24,94
25HEMI/10AC	6,37	13,38	23,87	30,62	33,69
5HEMI/20AC	2,83	8,86	15,87	16,95	19,44
15HEMI/20AC	5,94	13,04	24,09	27,12	28,13
25HEMI/20AC	7,39	14,17	28,62	30,94	34,51

WL: perda de massa.

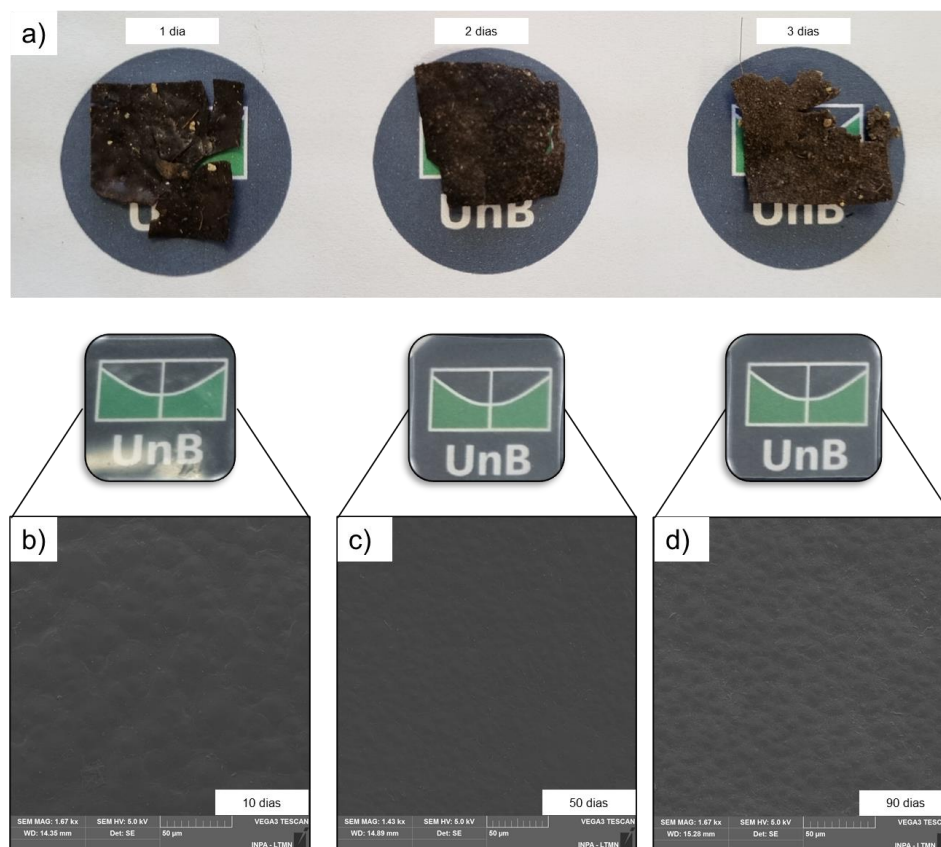


Figura 31 – Imagens dos filmes de hemicelulose após enterramento do solo (a); (b a d) Imagens dos filmes de PLA após enterramento em solo e suas respectivas micrografias em função do tempo.

Durante os primeiros 10 dias, as perdas de massa não excederam 8%. A Figura 32 exibe a aparência visual e imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes das blendas após um período de 10 dias de exposição em solo. Uma observação aparente foi a alteração na coloração dos filmes, adquirindo uma tonalidade mais clara e opaca em comparação aos filmes antes da exposição em solo (conforme evidenciado na Figura 19). Antes do enterramento em solo, a superfície das blendas apresentava uma morfologia relativamente lisa com a presença de pequenos poros (como ilustrado na Figura 23). Contudo, observou-se nas imagens de MEV (Figura 32), um inchaço na superfície do filme devido à hidrofiliçidade da hemicelulose. À medida que o teor de hemicelulose na mistura aumentou, o inchaço tornou-se mais acentuado. A umidade presente no solo pode ter sido absorvida pela hemicelulose, devido sua higroscopicidade.

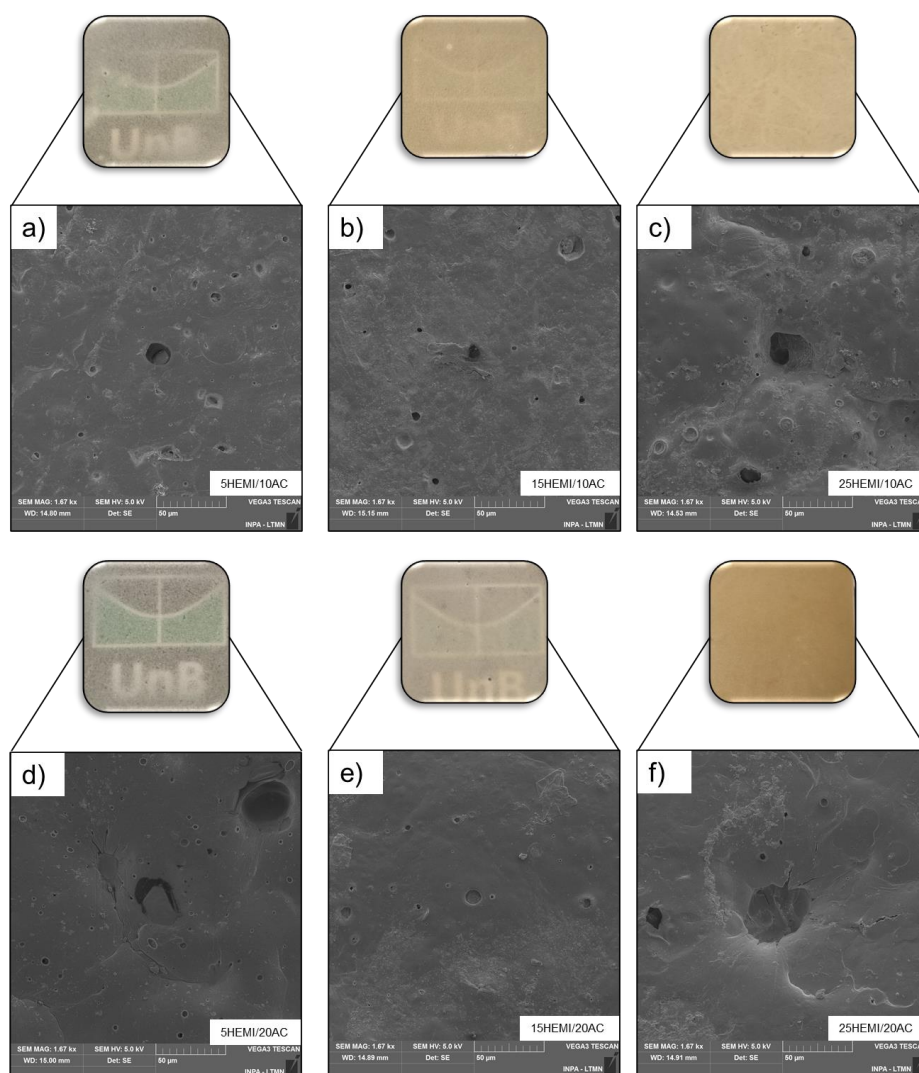


Figura 32 –Imagens e micrografias dos filmes das blendas após enterramento em solo por 10 dias: (a) a (c) 10% AC; e (b) a (f) 20% AC.

Após 50 dias, as blendas demonstraram uma taxa de degradação de cerca 20%, aumentas com o aumento do teor de hemicelulose nas blendas. Foi visível o surgimento de poros mais largos e fissuras na superfície dos filmes, resultantes da maior absorção de umidade pela hemicelulose, levando à degradação na matriz de PLA. Nas Figuras 33(c) e 33 (f) nas quais as blendas com 25% (m/m) de hemicelulose, observa-se a formação de hifas devido ao crescimento de fungos. A presença desses fungos acentuou a degradação da hemicelulose, evidenciada pela perda de tonalidade mais escura na aparência visual dos filmes. Essa morfologia característica também foi previamente observada em blendas ternárias de polietileno de baixa densidade, poli(ácido lático) e amido, com um teor de amido de 40% (m/m) (Aleksanyan *et al.*, 2022).

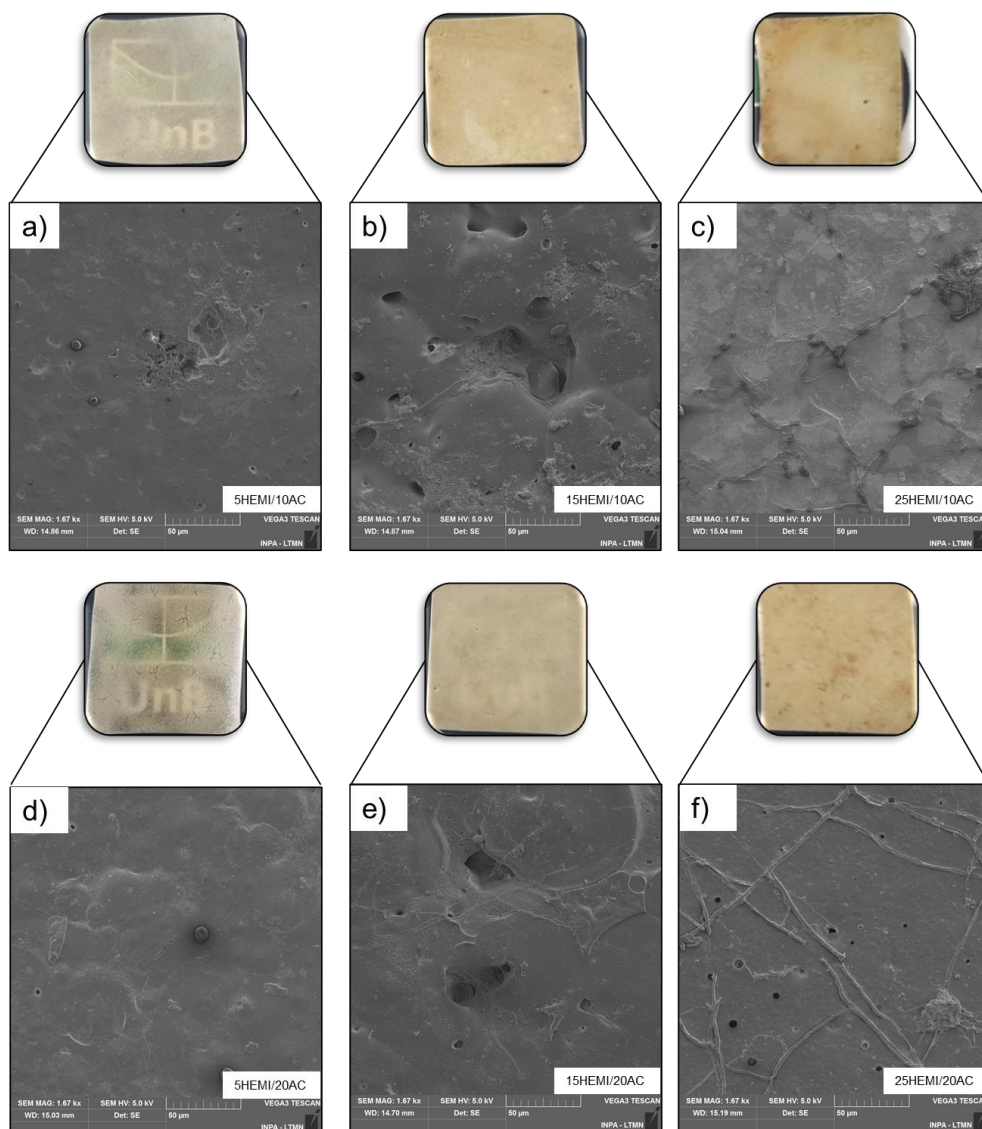


Figura 33 – Imagens e micrografias dos filmes das blendas após enterramento em solo por 50 dias: (a) a (c) 10% AC; e (b) a (f) 20% AC.

Após 90 dias, notaram-se fissuras mais acentuadas e degradação mais notável das amostras como pode ser observado na Figura 34. A degradação observada após 90 dias apresentou perdas de massa de aproximadamente 34%. Foi amplamente relatado na literatura que uns dos principais mecanismos de degradação do PLA é predominantemente a hidrólise promovida pela penetração de água no solo (Balla *et al.*, 2021; Sharma; Majumdar; Butola, 2021; Teixeira *et al.*, 2021).

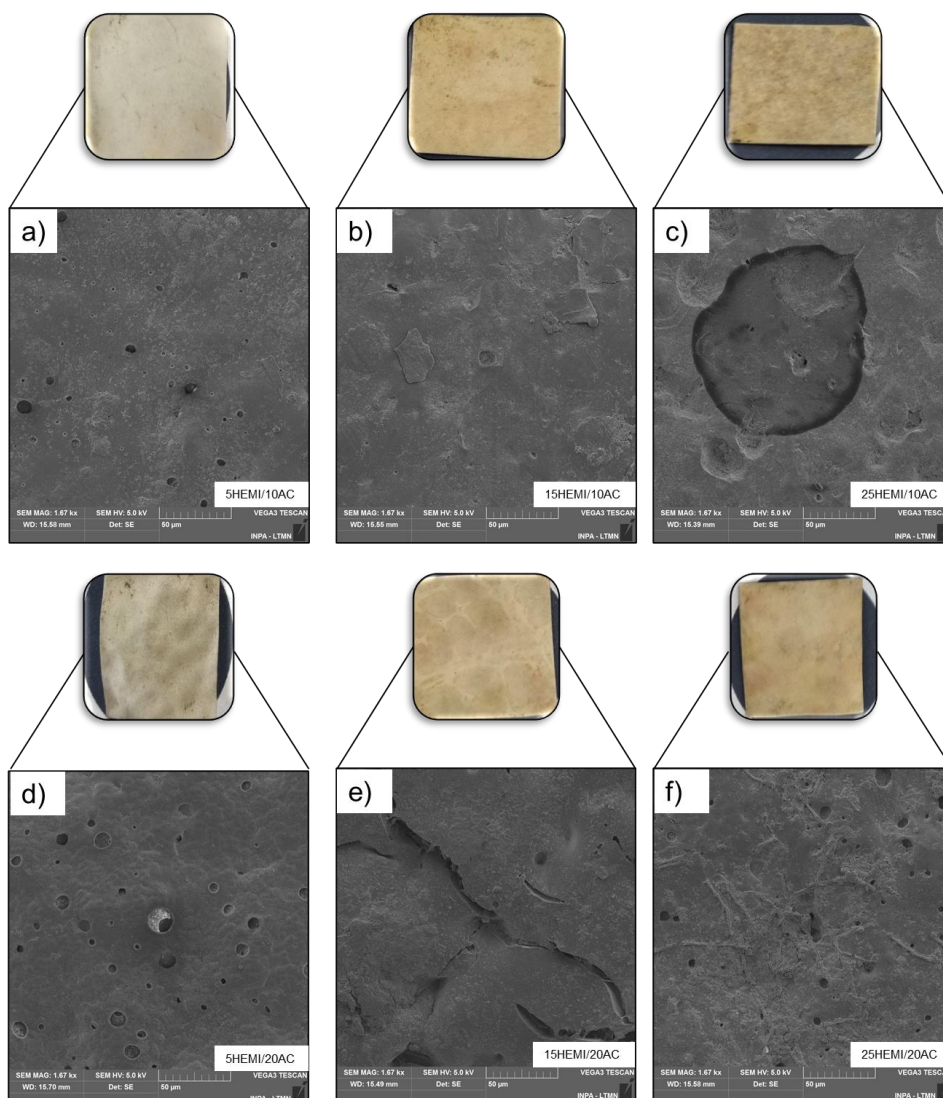


Figura 34 – Imagens e micrografias dos filmes das blendas após enterramento em solo por 90 dias: (a) a (c) 10% AC; e (b) a (f) 20% AC.

Como a hemicelulose é um polímero facilmente degradável devido sua alta afinidade com a umidade, os microrganismos e os fungos presentes no solo, influenciaram no processo de hidrólise do PLA. Similarmente (Palai; Mohanty; Nayak, 2021) observou que a degradação inicial do amido termoplástico em filmes de

PLA/amido termoplástico proporcionou um maior contato entre a água, os microrganismos e o PLA, resultando em um aumento da superfície de contato, o que acelerou a decomposição dos filmes. Dessa forma, o ambiente favorece a hidrólise do grupo éster da cadeia principal do PLA. Como consequência, ocorre uma fragmentação estrutural como visualizado pelas imagens MEV (Figura 34).

O comportamento térmico das blendas após os períodos de 10, 50 e 90 dias de enterramento em solo são apresentadas nas Figuras 35, 36 e 37, respectivamente. As curvas termogravimétricas nas Figuras 35(a) e 35(c), 36(a) e 36 (c) e 37(a) e 37(c) dois estágios de perda de massa nas blendas. A primeira região ocorreu na faixa de temperatura de 50 a 140 °C, correspondente à evaporação da umidade absorvida pela hemicelulose devido à interação com o solo. O segundo estágio de perda de massa ocorreu de 200 a 350 °C, indicando a decomposição térmica completa dos filmes. Após os períodos de 10 e 50 dias, foi observada um incremento nas temperaturas de estabilidade térmica de todas as blendas em comparação com as blendas puras.

Para os filmes com a maior concentração de hemicelulose (25% m/m), houve um aumento de aproximadamente 11% na estabilidade térmica, independentemente da concentração de ácido cítrico. Esse fenômeno pode ser atribuído à presença de microrganismos e à degradação da hemicelulose da matriz do PLA, aproximando-a da temperatura de estabilidade observada no PLA. Isso se tornou mais evidente nas blendas após 90 dias de enterramento, como no caso da amostra 5HEMI/20AC, que apresentou uma diferença de aproximadamente 6% e 5% para o filme 25HEMI/20AC em relação à temperatura de estabilidade térmica do PLA puro após o mesmo período.

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das blendas após o período de 10, 50 e 90 dias de enterramento no solo são mostradas nas Figuras 35(b) e 35(d), Figuras 36(b) e 36(d) e Figuras 37(b) e 37(d), respectivamente; e a Tabela 10 resume as propriedades térmicas encontradas. Inicialmente, o PLA puro apresentou uma  $\%X_c$  de 9%. E após 10, 50 e 90 dias de exposição em solo,  $\%X_c$  foi de 8%, 9% e 10%, respectivamente. Isso sugere que o filme de PLA puro não sofreu degradação conforme o esperado, uma vez que a cristalinidade calculada não variou significativamente. Isso pode ser explicado pelo fato de que as regiões amorfas do PLA não foram afetadas durante o período de enterramento em solo. Isso está em concordância a perda de massa e as micrografias de MEV apresentadas na Figura 31.

A cristalinidade dos filmes contendo 25% (m/m) de hemicelulose e 10% de ácido cítrico não alterou significativamente nos primeiros 10 dias apresentando  $\%X_c \sim 15\%$ . Após o período de 50 dias,  $\%X_c$  aumentou para 21% e 23% para 90 dias após o enterramento em solo. A cristalinidade pode aumentar com o tempo de degradação,

pois acontece a quebra das cadeias poliméricas em segmentos menores. Facilitando a mobilidade da cadeira polimérica e resultando em maior cristalinidade. Isso pode ser melhor visualizado pela Figura 34, onde para os filmes contendo 5% de hemicelulose se tornaram mais opacos. Essa alteração está de acordo com a cristalinidade do PLA, uma vez que o PLA amorfo é conhecido por sua maior transparência. A temperatura de fusão de todos os filmes das blends expostos ao solo não apresentaram diferença de temperatura significativas em comparação com amostras puras, similar as amostras expostas a água e os produtos sanitizantes (Sharma; Majumdar; Butola, 2021).

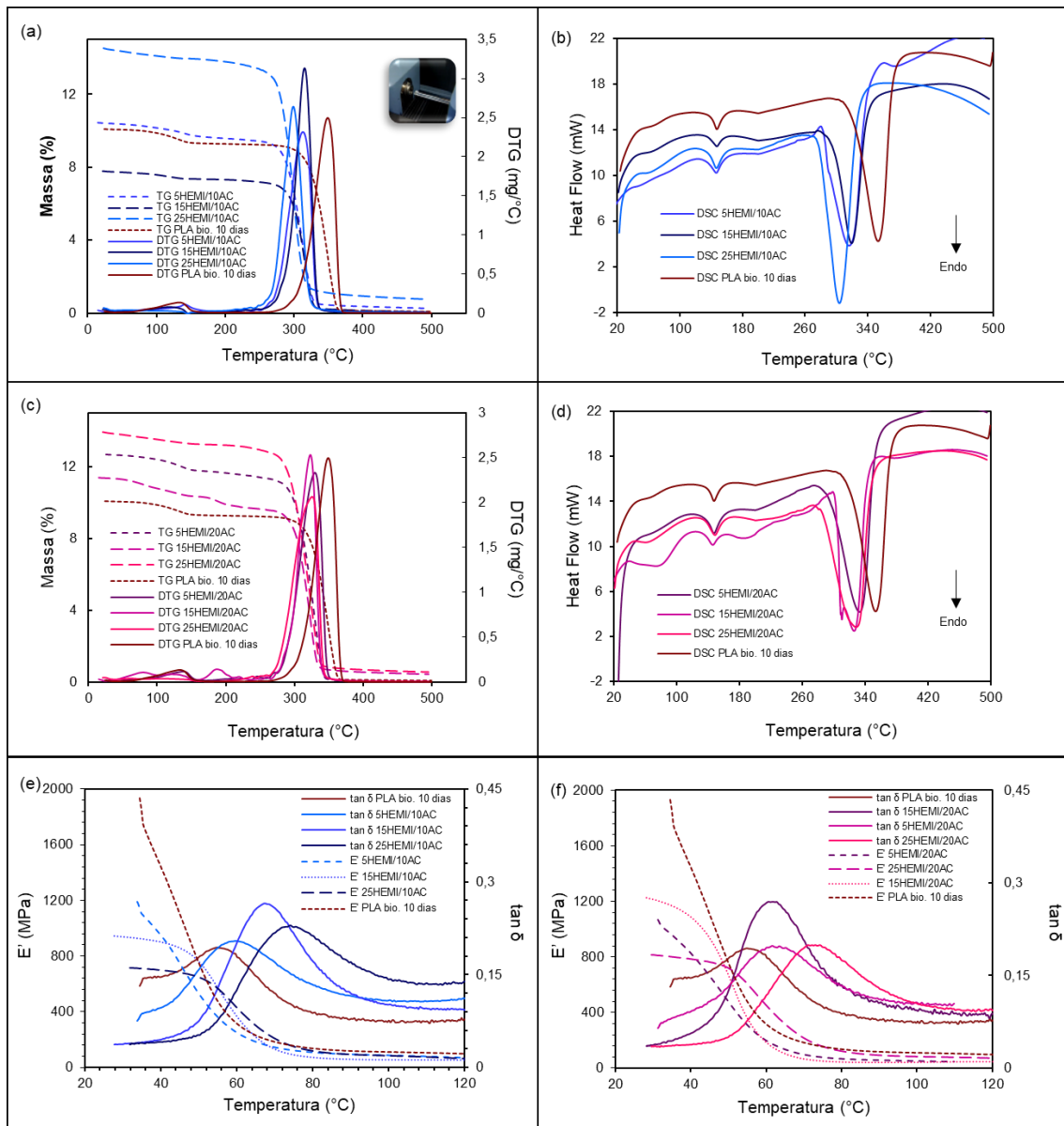


Figura 35 – Comportamento térmico das blends após o período de 10 dias do enterramento em solo: Blendas contendo 10 % AC: (a) curvas TG e DTG, (b) Curvas DSC e (e) Curvas DMA; Blendas contendo 20 % AC: (c) curvas TG e DTG, (d) Curvas DSC e (f) Curvas DMA.

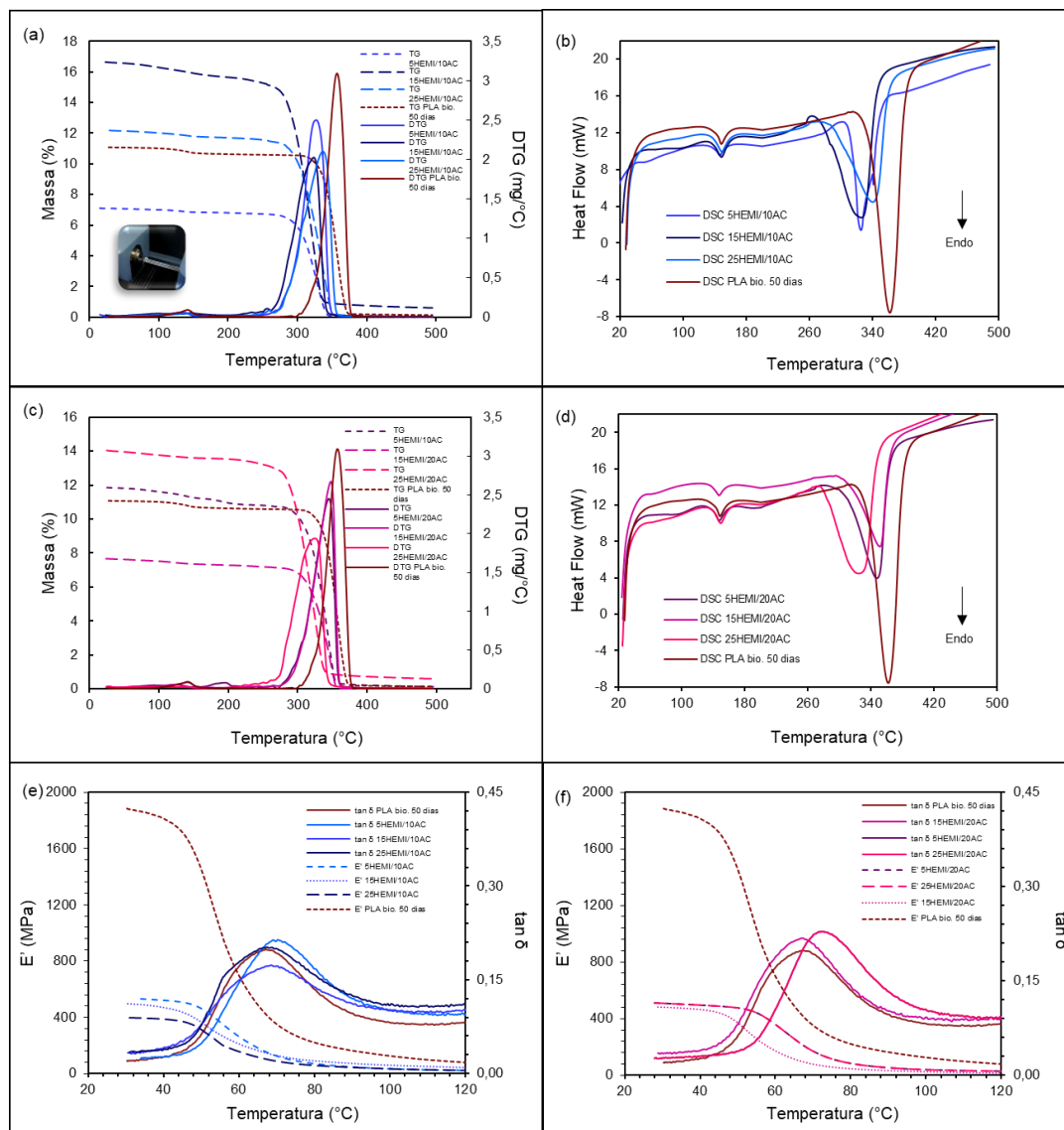


Figura 36 – Comportamento térmico das blendas após o período de 50 dias do enterramento em solo: Blendas contendo 10 % AC: (a) curvas TG e DTG, (b) Curvas DSC e (e) Curvas DMA; Blendas contendo 20 % AC: (c) curvas TG e DTG, (d) Curvas DSC e (f) Curvas DMA.

As propriedades dinâmico-mecânica dos filmes das blendas expostas ao solo por 10, 50 e 90 dias e seus respectivos valores estão detalhados na Tabela 10. O comportamento dos filmes de PLA puro após o enterramento no solo não apresentaram variação significativa do módulo de armazenamento a  $E'_{30^{\circ}C}$ . No entanto, com o aumento da temperatura, o  $E'_{50^{\circ}C}$  do PLA após 90 dias diminuiu ~60%, em comparação ao valor de  $E'_{50^{\circ}C}$  para o PLA puro de 2180,8 MPa para 729,6 MPa. A  $T_g$  do PLA puro de 67,1 °C, cai para 52,8 °C depois do período de 90 dias. Para o período inicial de 10 dias, os valores do módulo de armazenamento  $E'_{30^{\circ}C}$  não alteram significativamente em comparação aos dos polímeros puros. Além disso, apesar de as blendas não



demonstrarem um aumento na cristalinidade em comparação com os polímeros puros, o módulo de armazenamento permaneceu estável com o aumento da temperatura.

Observou-se uma queda drástica no módulo de armazenamento à medida que o tempo de enterramento no solo aumentou. Esse comportamento pode ser associado à degradação das cadeias moleculares e à diminuição do peso molecular do PLA, devido ao processo de hidrólise do PLA (Teixeira *et al.*, 2021). De acordo com Radu *et al.* (2021), as ligações ésteres são clivadas hidroliticamente, resultando na fragmentação das cadeias, um processo que pode ser acelerado pela presença de materiais hidrofílicos.

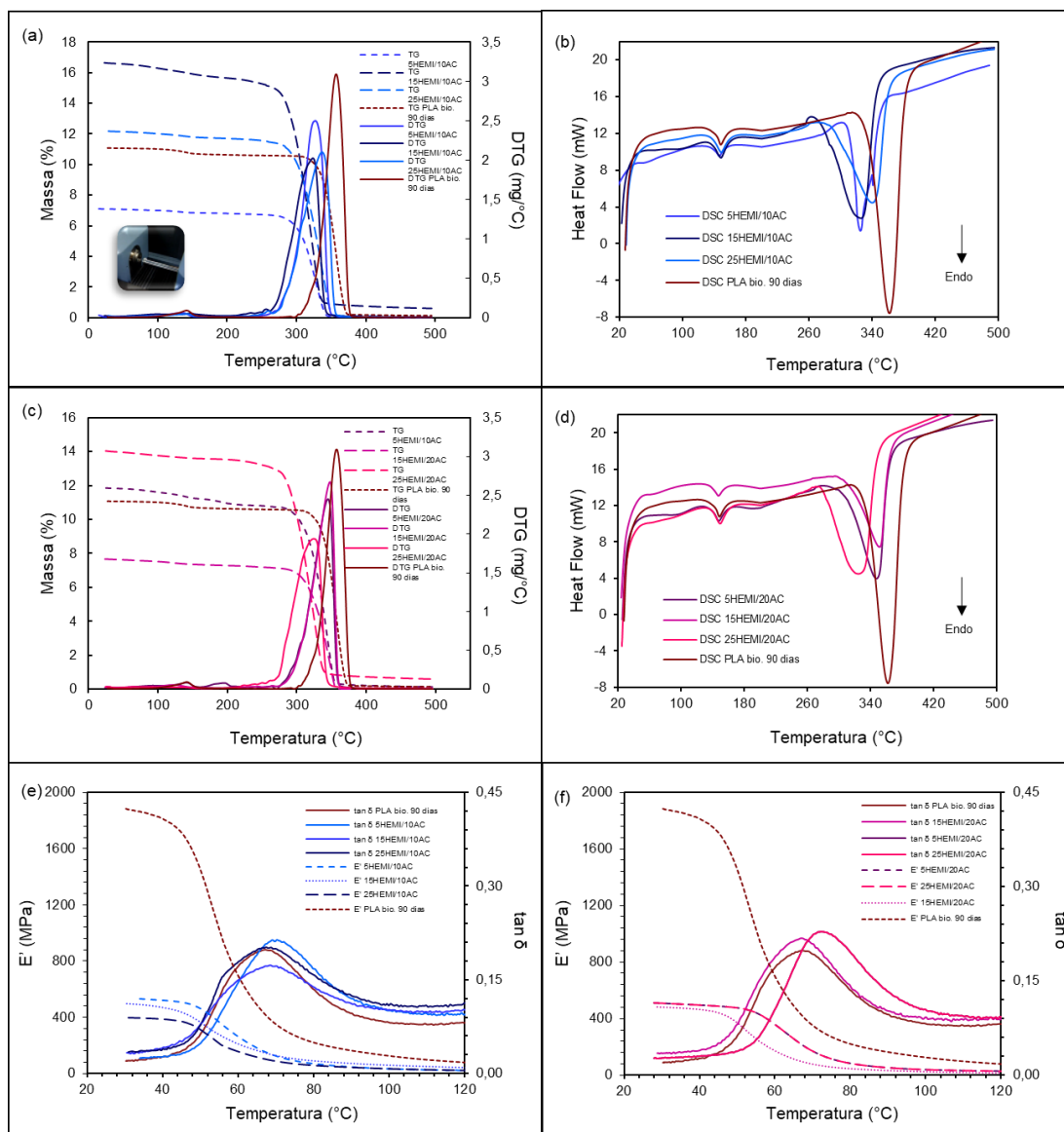


Figura 37 – Comportamento térmico das blendas após o período de 90 dias do enterramento em solo: Blendas contendo 10 % AC: (a) curvas TG e DTG, (b) Curvas DSC e (e) Curvas DMA; Blendas contendo 20 % AC: (c) curvas TG e DTG, (d) Curvas DSC e (f) Curvas DMA.

Tabela 10 – Propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos filmes das blendas após o período do enterramento em solo.

Blendas		$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Estabilidade e térmica (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$X_c$ (%)	$E'_{30^\circ C}$ (MPa)	$E'_{50^\circ C}$ (MPa)	Tan $\delta$	$T_g$ (°C)
10 dias	PLA/10 dias	147,5	12,7	324,9	349,9	8,7	1886,4	1453,8	0,19	5
	5HEMI/10AC	146,7	13,3	282,6	312,89	15,87	1191,2	531,4	0,16	59,7
	15HEMI/10AC	147,4	9,8	291,0	315,22	13,12	937,0	721,1	0,26	67,3
	25HEMI/10AC	146,8	10,3	280,0	298,8	15,88	712,8	654,4	0,23	74,1
	5HEMI/20AC	147,4	13,8	274,6	329,66	16,42	1066,38	427,14	0,20	61,8
	15HEMI/20AC	145,6	7,2	272,4	322,88	9,67	1224,4	664,7	0,27	60,6
	25HEMI/20AC	148,6	10,6	274,1	325,64	16,23	817,5	721,2	0,20	73,1
50 dias	PLA/50 dias	148,6	13,2	333,7	357,23	9,1	1932,3	752,5	0,19	54,9
	5HEMI/10AC	146,7	12,2	271,4	326,98	14,56	528,8	460,3	0,21	69,7
	15HEMI/10AC	148,9	9,9	271,8	323,64	13,29	497,9	364,6	0,17	68,6
	25HEMI/10AC	149,1	13,9	278,4	336,88	21,41	399,1	314,4	0,20	67,4
	5HEMI/20AC	147,8	11,0	293,0	344,71	13,14	508,8	474,3	0,23	62,3
	15HEMI/20AC	147,3	11,8	295,0	347,91	15,90	480,5	368,7	0,22	65,1
	25HEMI/20AC	149,6	11,5	279,3	324,97	17,60	397,7	363,9	0,19	64,0
90 dias	PLA/90 dias	147,9	15,1	330,2	360,0	10,3	1748,7	729,6	0,22	52,8
	5HEMI/10AC	147,5	12,7	307,3	349,34	15,13	432,9	241,6	0,25	62,7

<b>15HEMI/10AC</b>	149,5	15,0	284,8	340,44	20,18	423,2	235,9	0,21	62,9
<b>25HEMI/10AC</b>	150,3	15,0	293,1	346,03	23,0	281,7	226,0	0,22	60,7
<b>5HEMI/20AC</b>	146,8	9,2	310,3	337,18	10,98	424,2	298,6	0,21	66,4
<b>15HEMI/20AC</b>	149,4	11,3	295,8	348,37	15,24	401,9	317,3	0,23	66,8
<b>25HEMI/20AC</b>	149,7	14,5	288,3	343,09	22,22	307,7	171,6	0,19	60,2

## 6. CONCLUSÕES

Neste estudo, investigamos o efeito da concentração de hemicelulose e ácido cítrico nas propriedades de blendas hemicelulose/PLA. Identificamos que a hemicelulose aumenta a hidrofiliabilidade dos filmes, enquanto adições maiores de PLA e ácido cítrico reduzem essa característica e a absorção/ solubilidade em água. Com 10% de ácido cítrico, as blendas exibiram maior resistência à tração em comparação com PLA puro e hemicelulose isolada. Entretanto, altos níveis de hemicelulose reduziram a elasticidade e a elongação até ruptura, enquanto com 20% de ácido cítrico, as blendas tornaram-se mais rígidas e frágeis. Resultados das análises dinâmico-mecânicas revelaram que a adição de 10% de ácido cítrico diminuiu o módulo de armazenamento e a temperatura de transição vítrea com a adição de hemicelulose, enquanto com 20% de AC houve o aumento da rigidez viscoelástica. Os filmes mostraram-se parcialmente miscíveis, sugerindo que a avaliação de sua miscibilidade deve considerar não apenas a temperatura de fusão, mas também alterações morfológicas, propriedades térmicas e mecânicas.

A exposição das blendas a água e sanitizantes causou degradação da hemicelulose, observada em imagens de MEV, afetando a estabilidade térmica. As soluções sanitizantes dissolveram significativamente a hemicelulose na matriz do PLA. A cristalinidade das blendas aumentou após a exposição à água, independente da concentração de ácido cítrico, devido à hidrólise e degradação preferencial das regiões amorfas. No entanto, as soluções sanitizantes impediram a formação de novos cristais ao degradar hemicelulose e PLA. A exposição a água e sanitizantes reduziu o módulo de armazenamento e a temperatura de transição vítrea do PLA, evidenciando que a hemicelulose contribuiu nas propriedades térmicas e mecânicas quando expostas a esses ambientes, o que sugere potenciais aplicações em embalagens.

Os estudos de degradação em solo mostraram que a hemicelulose acelera a decomposição do PLA, tornando-se ideal para aplicações que exigem rápida biodegradação. Para aplicações com demanda de maior resistência mecânica, recomenda-se menor adição de hemicelulose. Os resultados destacam a viabilidade dessas blendas em materiais de embalagem biodegradáveis, alinhando-se com as propriedades mecânicas e o período de degradação. Entretanto, a aplicação comercial dessas blendas requer estudos mais aprofundados, envolvendo testes em diversas condições e cenários de uso, para assegurar sua eficácia e segurança em aplicações práticas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Associação Brasileira das Empresas de Resíduos Especiais e Limpeza Pública – ABRELPE, Panorama 2019 e 2021. Disponível em: <https://abrelpe.org.br/panorama>, Acesso em 20 abr 2023.
- ABE, Mateus Manabu *et al.* Advantages and Disadvantages of Bioplastics Production from Starch and Lignocellulosic Components. **Polymers**, v. 13, n. 15, p. 2484, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/15/2484>.
- AHMAD, Naveed *et al.* Antibiotic-Loaded Psyllium Husk Hemicellulose and Gelatin-Based Polymeric Films for Wound Dressing Application. **Pharmaceutics**, v. 13, n. 2, p. 236, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1999-4923/13/2/236>.
- ALEKSANYAN, Kristine V. *et al.* Effect of biodegradation conditions on morphology of ternary compositions of low density polyethylene with poly(lactic acid) and starch. **Mendeleev Communications**, v. 32, n. 4, p. 558–560, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959943622002188>.
- ALEKSANYAN, Kristine V. Polysaccharides for Biodegradable Packaging Materials: Past, Present, and Future (Brief Review). **Polymers**, v. 15, n. 2, p. 451, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/2/451>.
- ALEKSANYAN, Kristine V.; ROGOVINA, Svetlana Z.; IVANUSHKINA, Natalya E. Novel biodegradable low-density polyethylene–poly(lactic acid)–starch ternary blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 61, n. 3, p. 802–809, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.25624>.
- AMBAYE, Teklit Gebregiorgis *et al.* Preparation and applications of chitosan and cellulose composite materials. **Journal of Environmental Management**, v. 301, p. 113850, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113850>.
- ARJMANDI, Reza *et al.* Effect of hydrolysed cellulose nanowhiskers on properties of montmorillonite/poly(lactic acid) nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, p. 998–1010, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.028>.
- ATES, Saim; AKYILDIZ, M. Hakan; OZDEMIR, Hasan. Effects of heat treatment on calabrian pine (*pinus brutia* ten.) wood. **BioResources**, v. 4, p. 1032–1043, 2009.
- AWALE, Raina *et al.* Enhanced Flexibility of Biodegradable Poly(lactic Acid)/Starch Blends Using Epoxidized Palm Oil as Plasticizer. **Polymers**, v. 10, n. 9, p. 977, 2018. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2073-4360/10/9/977>.
- AZEREDO, Henriette M.C. *et al.* Wheat straw hemicellulose films as affected by citric acid. **Food Hydrocolloids**, v. 50, p. 1–6, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0268005X15001551>.
- BALLA, Evangelia *et al.* Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties—From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications. **Polymers**, v. 13, n. 11, p. 1822, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/11/1822>.
- BALLESTEROS, Lina Fernanda *et al.* **Lignocellulosic Materials and Their Use in Bio-based Packaging**. Cham: Springer International Publishing, 2018. (SpringerBriefs in Molecular Science). Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-92940-8>.
- BRASKEM. I'M GREEN., 2022. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/imgreen>. Acesso em: 1 fev. 2022.
- BRAUN, Dietrich *et al.* **Polymer Synthesis: Theory and Practice**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2013. v. 2002 Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-28980-4>.
- BYRNE, Dominic *et al.* Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 58, n. 2, p. 88–96, 2021. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/tsd-2020-2326/html>.
- CANTERI, Maria H G *et al.* Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 149–157, 2012. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282012000200009&lng=pt&tIng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000200009&lng=pt&tIng=pt).

- CAZÓN, Patricia *et al.* Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136–148, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0268005X16304155>. Acesso em: 18 mar. 2022.
- CHABRAT, E *et al.* Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour / poly ( lactic acid ) blends . I: Thermal , mechanical and morphological properties. **Industrial Crops & Products**, v. 37, n. 1, p. 238–246, 2012. Disponível em: [10.1016/j.indcrop.2011.11.034](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.11.034).
- CHAN, Clement Matthew *et al.* Composites of Wood and Biodegradable Thermoplastics: A Review. **Polymer Reviews**, v. 58, n. 3, p. 444–494, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1380039>.
- CHEN, Ge-Gu *et al.* High Strength Hemicellulose-Based Nanocomposite Film for Food Packaging Applications. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 4, p. 1985–1993, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.5b01252>.
- CHIRANI, Mahboobeh Rafieepoor *et al.* Environmental impact of increased soap consumption during COVID-19 pandemic: Biodegradable soap production and sustainable packaging. **Science of The Total Environment**, v. 796, p. 149013, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969721040857>.
- CLARO, P. I. C. *et al.* Biodegradable Blends with Potential Use in Packaging: A Comparison of PLA/Chitosan and PLA/Cellulose Acetate Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 24, n. 4, p. 363–371, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-016-0785-4>.
- CSISZÁR, Emília; HERCEG, Imola; FEKETE, Erika. Effect of Heating and Citric Acid on the Performance of Cellulose Nanocrystal Thin Films. **Polymers**, v. 15, n. 7, p. 1698, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/7/1698>.
- CUI, Xinnan *et al.* Cellulose modified by citric acid reinforced Poly(lactic acid) resin as fillers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 175, p. 109118, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391020300501>.
- DE ALBUQUERQUE, Tiago Lima *et al.* Polylactic acid production from biotechnological routes: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 186, n. May, p. 933–951, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813021015117>.
- DE AZEREDO, H.M.C. *et al.* The use of biomass for packaging films and coatings. *In: ADVANCES IN BIOREFINERIES.*: Elsevier, 2014. p. 819–874. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857095213500260>.
- DE FREITAS, Caroline; CARMONA, Eleonora; BRIENZO, Michel. Xylooligosaccharides production process from lignocellulosic biomass and bioactive effects. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 18, p. 100184, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212619818300196>.
- FARAH, Shady; ANDERSON, Daniel G; LANGER, Robert. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 367–392, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169409X16302058>.
- FARHAT, Wissam *et al.* A Review of Water-Resistant Hemicellulose-Based Materials: Processing and Applications. **ChemSusChem**, v. 10, n. 2, p. 305–323, 2017. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cssc.201601047>.
- FINK, Johannes Karl. Compatibilization. *In: REACTIVE POLYMERS FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS.*: Elsevier, 2013. p. 373–409. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781455731497000164>.
- FONSECA-GARCÍA, Abril *et al.* Miscibility study of thermoplastic starch/polylactic acid blends: Thermal and superficial properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 293, p. 119744, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014486172200649X>.
- FORNACIARI, Bárbara *et al.* Crosslinked- starch films: study of the incorporation and release of chondroitin sulfate. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 51298–51309, 2020. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/13911/11630>.
- GABRIELII, I. *et al.* Separation, characterization and hydrogel-formation of hemicellulose from aspen wood. **Carbohydrate Polymers**, v. 43, n. 4, p. 367–374, 2000. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861700001818>.

- GARCIA, Patrícia Salomão *et al.* Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1507–1510, 2011. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422011000900005&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000900005&lng=en&nrm=iso&tlng=en).
- GE, Xin *et al.* Investigation on two modification strategies for the reinforcement of biodegradable lignin/poly(lactic acid) blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 44, p. 1–13, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.49354>.
- GEETI, Dutta Kaberi; NIRANJAN, Karak. Environmentally benign bio-based waterborne polyesters: Synthesis, thermal- and bio-degradation studies. **Progress in Organic Coatings**, v. 127, n. November 2018, p. 419–428, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.11.034>.
- GOKSU, Emel I. *et al.* Production and Characterization of Films from Cotton Stalk Xylan. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 26, p. 10685–10691, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf071893i>.
- HAMAD, Kotiba *et al.* Polylactic acid blends: The future of green, light and tough. **Progress in Polymer Science**, v. 85, p. 83–127, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670018300212>.
- HANSEN, Natanya M. L.; PLACKETT, David. Sustainable Films and Coatings from Hemicelluloses: A Review. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 6, p. 1493–1505, 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/bm800053z>.
- HERNÁNDEZ-BELTRÁN, Javier Ulises *et al.* Insight into Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass to Increase Biogas Yield: Current State, Challenges, and Opportunities. **Applied Sciences**, v. 9, n. 18, p. 3721, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/9/18/3721>.
- HONG, Tao *et al.* Applications of infrared spectroscopy in polysaccharide structural analysis: Progress, challenge and perspective. **Food Chemistry: X**, v. 12, n. October, p. 100168, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2021.100168>.
- HOSSEINAEI, Omid *et al.* Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood – plastic composites. **Composites Part A**, v. 43, n. 4, p. 686–694, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.01.007>.
- HOSSEINI, Samane *et al.* Preparation and characterisation of biodegradable polylactic acid/ethyl cellulose film produced using the extruder and roller mixer machine. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 58, n. 2, p. 777–784, 2023. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ijfs.16232>.
- HU, Lisong *et al.* Hemicellulose-Based Polymers Processing and Application. **American Journal of Plant Sciences**, v. 11, n. 12, p. 2066–2079, 2020. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/doi.aspx?doi=10.4236/ajps.2020.1112146>.
- HU, Huan *et al.* High-Toughness Poly(lactic Acid)/Starch Blends Prepared through Reactive Blending Plasticization and Compatibilization. **Molecules**, v. 25, n. 24, p. 5951, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/24/5951>.
- HU, Yunzi *et al.* Newly Developed Techniques on Polycondensation, Ring-Opening Polymerization and Polymer Modification: Focus on Poly(Lactic Acid). **Materials**, v. 9, n. 3, p. 133, 2016. Disponível em: <http://www.mdpi.com/1996-1944/9/3/133>.
- IBRAHIM, Noorizzah *et al.* Physical and Degradation Properties of Polylactic Acid and Thermoplastic Starch Blends – Effect of Citric Acid Treatment on Starch Structures. **BioResources**, v. 12, n. 2, p. 3076–3087, 2017.
- IMRE, B; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215–1233, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019>.
- JAMSHIDIAN, Majid *et al.* Structural, mechanical and barrier properties of active PLA–antioxidant films. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 3, p. 380–389, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877411006984>.
- JAYAKUMAR, Aswathy *et al.* Recent progress of bioplastics in their properties, standards, certifications and regulations: A review. **Science of The Total Environment**, v. 878, p. 163156,

2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969723017758>.
- JIN, Chao *et al.* Effects of various co-solvents on the solubility between blends of soybean oil with either methanol or ethanol. **Fuel**, v. 244, n. January, p. 461–471, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236119301875>.
- KARAGOZ, Serkan; OZKOC, Guralp. Effects of a diisocyanate compatibilizer on the properties of citric acid modified thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 53, n. 10, p. 2183–2193, 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.23478>.
- KARAMANLIOGLU, Mehlika; ALKAN, Umit. Influence of time and room temperature on mechanical and thermal degradation of poly(lactic) acid. **Thermal Science**, v. 23, n. Suppl. 1, p. 383–390, 2019. Disponível em: <https://doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0354-98361900051K>.
- KATAOKA, Lays Furtado de Medeiros Souza; HIDALGO FALLA, Maria Del Pilar; LUZ, Sandra Maria Da. The Influence of Potassium Hydroxide Concentration and Reaction Time on the Extraction Cellulosic Jute Fibers. **Journal of Natural Fibers**, v. 19, n. 13, p. 6889–6901, 2022. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=wjnf20>.
- KAYSERILIOĞLU, Betül Ş *et al.* Use of xylan, an agricultural by-product, in wheat gluten based biodegradable films: Mechanical, solubility and water vapor transfer rate properties. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 3, p. 239–246, 2003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852402002584>.
- KOCHUMALAYIL, Joby J. *et al.* Regioselective modification of a xyloglucan hemicellulose for high-performance biopolymer barrier films. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 2, p. 466–472, 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861712012647>.
- KOZLOWSKI, M. *et al.* Biodegradable blends of poly(L-lactide) and starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 1, p. 269–277, 2007. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.26088>.
- KUBOVSKÝ, Ivan; KAČÍKOVÁ, Danica; KAČÍK, František. Structural Changes of Oak Wood Main Components Caused by Thermal Modification. **Polymers**, v. 12, n. 2, p. 485, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/2/485>.
- KUCHARSKA, Karolina *et al.* Pretreatment of Lignocellulosic Materials as Substrates for Fermentation Processes. **Molecules**, v. 23, n. 11, p. 2937, 2018. Disponível em: <http://www.mdpi.com/1420-3049/23/11/2937>.
- KUMAR PAL, Akhilesh; DAS, Ananya; KATIYAR, Vimal. Chitosan from Muga silkworms (*Antheraea assamensis*) and its influence on thermal degradation behavior of poly(lactic acid) based biocomposite films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 31, 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.43710>.
- LAL, Sohan; KUMAR, Vinod; ARORA, Sanjiv. Eco-friendly synthesis of biodegradable and high strength ternary blend films of PVA/starch/pectin: Mechanical, thermal and biodegradation studies. **Polymers and Polymer Composites**, v. 29, n. 9, p. 1505–1514, 2021. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0967391120972881>.
- LI, Jiaoyang *et al.* Improving the wet strength of hemicelluloses based composite films by citric acid crosslinking. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 41, n. 1, p. 1–9, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02773813.2020.1847147>.
- LI, Xiang *et al.* Poly(lactic acid)/lignin blends prepared with the Pickering emulsion template method. **European Polymer Journal**, v. 110, n. December 2018, p. 378–384, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.12.001>.
- LI, Hongbo; HUNEAULT, Michel A. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 4, p. 2439–2448, 2011. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.32956>.
- LI, Zongquan; PAN, Xuejun. Strategies to modify physicochemical properties of hemicelluloses from biorefinery and paper industry for packaging material. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 17, n. 1, p. 47–69, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11157-018-9460-7>.
- LIN, Hong-liang; HSU, Po-chun; LIN, Shan-yang. Theophylline citric acid co-crystals easily induced by DSC e FTIR microspectroscopy or different storage conditions. **Asian Journal of**



- Pharmaceutical Sciences**, v. 8, n. 1, p. 19–27, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ajps.2013.07.003>.
- LISITSYN, Andrey *et al.* Approaches in Animal Proteins and Natural Polysaccharides Application for Food Packaging: Edible Film Production and Quality Estimation. **Polymers**, v. 13, n. 10, p. 1592, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/10/1592>.
- LIU, Yaowen *et al.* A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application. **Trends in Food Science & Technology**, v. 112, p. 532–546, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924224421002740>. Acesso em: 18 mar. 2022.
- LIU, Haitang *et al.* Biomedical Applications of Hemicellulose-Based Hydrogels. **Current Medicinal Chemistry**, v. 27, n. 28, p. 4647–4659, 2020. Disponível em: <https://www.eurekaselect.com/180789/article>.
- LIU, Xuewei *et al.* Evolution of global plastic waste trade flows from 2000 to 2020 and its predicted trade sinks in 2030. **Journal of Cleaner Production**, v. 376, p. 134373, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652622039452>.
- LIU, Zhaogang *et al.* Poly (vinyl alcohol)/polylactic acid blend film with enhanced processability, compatibility, and mechanical property fabricated via melt processing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 41, p. 1–11, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.51204>.
- MACEDO, João Victor Carpinelli *et al.* Xylan-starch-based bioplastic formulation and xylan influence on the physicochemical and biodegradability properties. **Polymer Bulletin**, v. 80, n. 7, p. 8067–8092, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s00289-022-04385-x>.
- MARTINEZ VILLADIEGO, Keydis *et al.* Thermoplastic Starch (TPS)/Polylactic Acid (PLA) Blending Methodologies: A Review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 1, p. 75–91, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02207-1>.
- MASUTANI, Kazunari; KIMURA, Yoshiharu. **Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)**. Cham: Springer International Publishing, 2018. (Advances in Polymer Science). v. 279 Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-64230-7>.
- MENDES, Francisco R.S. *et al.* Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 181–190, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0268005X17300139>.
- MENDES, Ívia Maria Lourenço *et al.* Processing Biodegradable Blends of Hemicellulose with Polyhydroxybutyrate and Poly (Lactic Acid). **Materials Research**, v. 26, 2023. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-14392023000100254&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392023000100254&tlng=en).
- MIKKONEN, Kirsi S.; TENKANEN, Maija. Sustainable food-packaging materials based on future biorefinery products: Xylans and mannans. **Trends in Food Science and Technology**, v. 28, n. 2, p. 90–102, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2012.06.012>.
- MOSHOD, Taofeeq D. *et al.* Sustainability of biodegradable plastics: New problem or solution to solve the global plastic pollution?. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 100273, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666086522000157>.
- MÜLLER, Kerstin *et al.* Cellulose blends from gel extrusion and compounding with polylactic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, n. 37, 2022. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.52794>.
- MURILLO, Edwin A. In situ compatibilization of thermoplastic starch/polylactic acid blends using citric acid. **Macromolecular Research**, v. 31, n. 2, p. 157–169, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s13233-023-00127-8>.
- MUTHURAJ, Rajendran; MISRA, Manjusri; MOHANTY, Amar Kumar. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 24, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.45726>.
- MUTHURAJ, Rajendran; VALERIO, Oscar; MEKONNEN, Tizazu H. Recent developments in short- and medium-chain- length Polyhydroxyalkanoates: Production, properties, and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 187, n. July, p. 422–440,

2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.143>.

NASCIMENTO, T.A.; CALADO, V.; CARVALHO, C.W.P. Development and characterization of flexible film based on starch and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 588–595, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0963996912002955>.

NASROLLAHZADEH, Mahmoud. **Biopolymer-Based Metal Nanoparticle Chemistry for Sustainable Applications.**: Elsevier, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C2020003104X>.

NECHITA, Petronela; MIRELA, Roman; CIOLACU, Florin. Xylan Hemicellulose: A Renewable Material with Potential Properties for Food Packaging Applications. **Sustainability**, v. 13, n. 24, p. 13504, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/13/24/13504>.

NECHITA, Petronela; ROMAN, Mirela; NĂSTAC, Silviu Marian. Green Approaches on Modification of Xylan Hemicellulose to Enhance the Functional Properties for Food Packaging Materials—A Review. **Polymers**, v. 15, n. 9, p. 2088, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/9/2088>.

NIKOLIĆ, Ljubiša *et al.* Synthesis and characterisation of hydrogels based on starch and citric acid. **Advanced technologies**, v. 9, n. 1, p. 50–57, 2020.

OGUNSONA, Emmanuel; OJOGBO, Ewomazino; MEKONNEN, Tizazu. Advanced material applications of starch and its derivatives. **European Polymer Journal**, v. 108, p. 570–581, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305718316306>.

OLIVEIRA, Juliano *et al.* Effect of Solvent on the Physical and Morphological Properties of Poly(Lactic Acid) Nanofibers Obtained by Solution Blow Spinning. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 9, n. 4, p. 155892501400900, 2014. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/155892501400900414>.

OLOLADE, Olatunji. **Natural Polymers**. Springer led. Cham: Springer International Publishing, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-26414-1>.

PALAI, Bishwabhusana; MOHANTY, Smita; NAYAK, Sanjay Kumar. A Comparison on Biodegradation Behaviour of Polylactic Acid (PLA) Based Blown Films by Incorporating Thermoplasticized Starch (TPS) and Poly (Butylene Succinate-co-Adipate) (PBSA) Biopolymer in Soil. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 9, p. 2772–2788, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0964830517300100>.

PARRA-RUIZ, Francisco J; CASADO, A L; ROMÁN, J San. Thermal Crosslinking of Maltodextrin and Citric Acid. Methodology to Control the Polycondensation Reaction under Processing Conditions. **Polymers & Polymer Composites**, v. 24, n. 8, p. 643–654, 2016.

PATEL, Jignesh P.; PARSANIA, Parsotam H. Characterization, testing, and reinforcing materials of biodegradable composites. *In*: BIODEGRADABLE AND BIOCOMPATIBLE POLYMER COMPOSITES.: Elsevier, 2018. p. 55–79. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00003-1>.

PATWA, Rahul; KUMAR, Amit; KATIYAR, Vimal. Crystallization kinetics, morphology, and hydrolytic degradation of novel bio-based poly(lactic acid)/crystalline silk nano-discs nanobiocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 33, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.46590>.

PEESAN, Manisara; SUPAPHOL, Pitt; RUJIRAVANIT, Ratana. Effect of casting solvent on characteristics of hexanoyl chitosan/polylactide blend films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 4, p. 1844–1852, 2007. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.26341>.

PENG, Xiaopeng *et al.* Characteristics of the Water- and Alkali-Soluble Hemicelluloses Fractionated by Sequential Acidification and Graded-Ethanol from Sweet Maize Stems. **Molecules**, v. 24, n. 1, p. 212, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/24/1/212>.

PEREIRA, Paulo Henrique Fernandes *et al.* Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 9–22, 2015. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282015000100002&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282015000100002&lng=en&tlng=en).

PEREIRA, Paulo H.F. *et al.* Wheat straw hemicelluloses added with cellulose nanocrystals and

citric acid. Effect on film physical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 317–324, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.019>.

POKHREL, Shanta *et al.* Starch-based biodegradable film with poly(butylene adipate-co-terephthalate): preparation, morphology, thermal and biodegradation properties. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 58, n. 9, p. 610–621, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10601325.2021.1920838>.

QIN, Zhihui *et al.* Isolation and characterization of lignocellulosic fiber from jute bast by the organic solvent degumming system: an alkali-free method. **Textile Research Journal**, v. 91, n. 23–24, p. 2757–2770, 2021. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/00405175211015496>.

RADU, Elena-Ruxandra *et al.* The Soil Biodegradability of Structured Composites Based on Cellulose Cardboard and Blends of Polylactic Acid and Polyhydroxybutyrate. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 7, p. 2310–2320, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s10924-020-02017-x>.

RANAKOTI, Lalit *et al.* Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites. **Materials**, v. 15, n. 12, p. 4312, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/12/4312>.

RASAL, Rahul M.; JANORKAR, Amol V.; HIRT, Douglas E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 3, p. 338–356, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>.

REDDY, Narendra; YANG, Yiqi. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702–711, 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814609007067>.

RENGANATHAN, Kal. **Polymer Thermodynamics: Blends, Copolymers and Reversible Polymerization**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2012.

REYES, PABLO *et al.* CHARACTERIZATION OF THE HEMICELLULOSIC FRACTION OBTAINED AFTER PRE-HYDROLYSIS OF PINUS RADIATA WOOD CHIPS WITH HOT-WATER AT DIFFERENT INITIAL PH. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, n. 1, p. 1614–1618, 2013. Disponível em: [http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0717-97072013000100024&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-97072013000100024&lng=en&nrm=iso&tlng=en).

REZVANI GHOMI, Erfan Rezvani *et al.* The Life Cycle Assessment for Polylactic Acid (PLA) to Make It a Low-Carbon Material. **Polymers**, v. 13, n. 11, p. 1854, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/11/1854>.

ROGOVINA, S. Z. *et al.* Biodegradable polymer composites based on polylactide and cellulose. **Polymer Science Series B**, v. 58, n. 1, p. 38–46, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1134/S1560090416010061>.

ROGOVINA, Svetlana *et al.* Hydrolysis, Biodegradation and Ion Sorption in Binary Biocomposites of Chitosan with Polyesters: Polylactide and Poly(3-Hydroxybutyrate). **Polymers**, v. 15, n. 3, p. 645, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/3/645>.

ROGOVINA, Svetlana Z. *et al.* Influence of PEG on Mechanical Properties and Biodegradability of Composites Based on PLA and Starch. **Starch - Stärke**, v. 70, n. 7–8, p. 1700268, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.201700268>.

ROGOVINA, S. Z. *et al.* Mechanical Properties and Biodegradability of Polylactide—Polysaccharide Compositions. **Polymer Science, Series D**, v. 12, n. 3, p. 300–304, 2019. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1134/S1995421219030195>.

ROLDI-OLIVEIRA, Mariana *et al.* Hemicellulose Films from Curaua Fibers (*Ananas erectifolius*): Extraction and Thermal and Mechanical Characterization. **Polymers**, v. 14, n. 15, p. 2999, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/15/2999>.

SAFANDOWSKA, Marta; ROZANSKI, Artur; GALESKI, Andrzej. Plasticization of Polylactide after Solidification: An Effectiveness and Utilization for Correct Interpretation of Thermal Properties. **Polymers**, v. 12, n. 3, p. 561, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/3/561>.

SAGADEVAN, Suresh *et al.* Nanostructured Polymer Biocomposites: Pharmaceutical Applications. *In: Elsevier*, 2019. p. 227–259. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128167717000120>.

- SALAZAR-SÁNCHEZ, Margarita del Rosario *et al.* Soil Biodegradation of a Blend of Cassava Starch and Polylactic Acid. **Ingeniería e Investigación**, v. 42, n. 3, p. e93710, 2022. Disponible em: <https://revistas.unal.edu.co/index.php/ingenv/article/view/93710>.
- SALAZAR, Rómulo *et al.* Preparation, Characterization and Evaluation of Antibacterial Properties of Poly(lactide-Polyethylene Glycol)-Chitosan Active Composite Films. **Polymers**, v. 14, n. 11, p. 2266, 2022. Disponible em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/11/2266>.
- SALIHU, Rabiú *et al.* Citric acid: A green cross-linker of biomaterials for biomedical applications. **European Polymer Journal**, v. 146, n. November 2020, p. 110271, 2021. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110271>.
- SAMANTA, Ashis Kumar; MUKHOPADHYAY, Asis; GHOSH, Swapan Kumar. Processing of jute fibres and its applications. *In: HANDBOOK OF NATURAL FIBRES.*: Elsevier, 2020. p. 49–120. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-818782-1.00002-X>.
- SANGEETHA, V.H. *et al.* State of the art and future perspectives of poly(lactic acid) based blends and composites. **Polymer Composites**, v. 39, n. 1, p. 81–101, 2018. Disponible em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.23906>.
- SÉBASTIEN, Fimbeau *et al.* Novel biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, n. 2, p. 185–193, 2006. Disponible em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861706000154>.
- SEDLMEYER, F. B. Xylan as by-product of biorefineries: Characteristics and potential use for food applications. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 8, p. 1891–1898, 2011. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.04.005>.
- SHAO, Hui *et al.* Facile and green preparation of hemicellulose-based film with elevated hydrophobicity via cross-linking with citric acid. **RSC Advances**, v. 9, n. 5, p. 2395–2401, 2019. Disponible em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8RA09937E>.
- SHARMA, Swati; MAJUMDAR, Abhijit; BUTOLA, Bhupendra Singh. Tailoring the biodegradability of polylactic acid (PLA) based films and ramie- PLA green composites by using selective additives. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 181, p. 1092–1103, 2021. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.108>.
- SHIRAI, Marianne Ayumi *et al.* Influence of Carboxylic Acids on Poly(lactic acid)/Thermoplastic Starch Biodegradable Sheets Produced by Calendering–Extrusion. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 2, p. 332–338, 2018. Disponible em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adv.21671>.
- SIN, Tin Lee; RAHMAT, Abdul Razak; RAHMAN, Wan Azian Wan Abdul. **Poly(lactic Acid): PLA Biopolymer Technology and Applications.**: Elsevier Science, 2012.
- SIRIPROM, W. *et al.* Characterization and analyzation of the poly (L-lactic acid) (PLA) films. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 7, p. 14803–14806, 2018. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.009>.
- SMART, Charles L.; WHISTLER, Roy L. Films from Hemicellulose Acetates. **Science**, v. 110, n. 2870, p. 713–714, 1949. Disponible em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.110.2870.713.b>.
- SOUSA, Sónia *et al.* Poly(lactic acid)/Cellulose Films Produced from Composite Spheres Prepared by Emulsion-Solvent Evaporation Method. **Polymers**, v. 11, n. 1, p. 66, 2019. Disponible em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/1/66>.
- SREEKUMAR, Kalyani; BINDHU, B; VELURAJA, K. Perspectives of polylactic acid from structure to applications. **Polymers from Renewable Resources**, v. 12, n. 1–2, p. 60–74, 2021. Disponible em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/20412479211008773>.
- SUN, Shao Fei *et al.* Enzymatic response of ryegrass cellulose and hemicellulose valorization introduced by sequential alkaline extractions. **Biotechnology for Biofuels**, v. 14, n. 1, p. 1–12, 2021. Disponible em: <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01921-1>.
- SUNTORNOND, Ratima *et al.* Biodegradable Polymeric Films and Membranes Processing and Forming for Tissue Engineering. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 300, n. 9, p. 858–877, 2015. Disponible em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mame.201500028>.
- SWETHA, T. Angelin *et al.* A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis,

processing and application in food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 234, p. 123715, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813023006086>.

TAKKALKAR, Pooja *et al.* Structural, thermal, rheological and optical properties of poly(lactic acid) films prepared through solvent casting and melt processing techniques. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 104, p. 293–300, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107019303372>.

TEIXEIRA, Stefanie *et al.* Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications. **C**, v. 7, n. 2, p. 42, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2311-5629/7/2/42>.

THOMAS, Sabu; GROHENS, Yves; JYOTISHKUMAR, P. **Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology, and Interfaces**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.

THOMAS, Sabu; SHANKS, Robert; CHANDRASEKHARAKURUP, Sarathchandran. **Nanostructured Polymer Blends**. Elsevier, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20120030372>.

WANG, Jiawei *et al.* Effect of delignification on thermal degradation reactivities of hemicellulose and cellulose in wood cell walls. **Journal of Wood Science**, v. 67, n. 1, p. 19, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s10086-021-01952-0>.

WANG, Ning *et al.* Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 1, p. 109–118, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861707002901>.

WANG, Shuaiyang *et al.* Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 94–99, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.030>.

WANG, Yu-Xiao *et al.* Revealing the architecture and solution properties of polysaccharide fractions from *Macrolepiota albuminosa* (Berk.) Pegler. **Food Chemistry**, v. 368, n. May 2021, p. 130772, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130772>.

WEERASOORIYA, P.R.D. *et al.* Exploring the properties of hemicellulose based carboxymethyl cellulose film as a potential green packaging. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 1–2, p. 20–28, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666086520300047>. Acesso em: 16 mar. 2022.

XIANG, Zhouyang *et al.* Fabrications and applications of hemicellulose-based bio-adsorbents. **Carbohydrate Polymers**, v. 278, p. 118945, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861721013321>. Acesso em: 20 jan. 2022.

XU, Wenyang *et al.* Novel biorenewable composite of wood polysaccharide and polylactic acid for three dimensional printing. **Carbohydrate Polymers**, v. 187, n. August 2017, p. 51–58, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.069>.

YANG, Jianlei; CHING, Yern; CHUAH, Cheng. Applications of Lignocellulosic Fibers and Lignin in Bioplastics: A Review. **Polymers**, v. 11, n. 5, p. 751, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/5/751>.

ZHAO, Weifeng *et al.* Facile and Green Approach towards Electrically Conductive Hemicellulose Hydrogels with Tunable Conductivity and Swelling Behavior. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 14, p. 4265–4273, 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm501852w>.

ZHAO, Yuelong *et al.* Hemicellulose-Based Film: Potential Green Films for Food Packaging. **Polymers**, v. 12, n. 8, p. 1775, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/8/1775>.

ZHONG, Lingqi; GONG, Xiao. Phase separation-induced superhydrophobic polylactic acid films. **Soft Matter**, v. 15, n. 46, p. 9500–9506, 2019. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9SM01624D>.

ZHOU, Chengfeng *et al.* Multivariate Calibration and Model Integrity for Wood Chemistry Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2015, p. 1–9, 2015. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/jamc/2015/429846/>.