

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE  
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS DE  
HEMICELULOSE COM POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS**

**ÍVIA MARIA LOURENÇO MENDES**

**ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> SANDRA MARIA DA LUZ**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE  
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**PUBLICAÇÃO: 089A/2020**

**BRASÍLIA/DF: 10/2020**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE  
MATERIAIS DA ENGENHARIA.**

**ÍVIA MARIA LOURENÇO MENDES**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS DE  
HEMICELULOSE COM POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE GAMA E FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA.**

**ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> SANDRA MARIA DA LUZ**

**BRASÍLIA/DF**

**2020**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE**  
**MATERIAIS DA ENGENHARIA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS DE**  
**HEMICELULOSE COM POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS**

**ÍVIA MARIA LOURENÇO MENDES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE GAMA E FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA.

**APROVADA POR:**



**Profª. Drª. Sandra Maria da Luz (UnB-FGA)**  
**Orientadora**



**Dr. Leonardo Fonseca Valadares (Embrapa Agroenergia)**  
**Examinador externo**



**Prof. Dr. Daniel Monteiro Rosa (UnB - FT)**  
**Examinador interno**

**BRASÍLIA, 26 DE OUTUBRO DE 2020**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Ívia Maria Lourenço Mendes

Obtenção e caracterização de blendas poliméricas de hemicelulose com polímeros biodegradáveis, [Distrito Federal] 2020, 100 f. (FGA/FT/UnB, Mestre, Integridade de Materiais da Engenharia, 2020). Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília, Publicação FGA.DM 089A/2020. Faculdade UnB Gama. Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia.

1. Hemicelulose

2. Poli-hidroxibutirato

3. Poli(ácido láctico)

4. Blendas Poliméricas

I. FGA/FT/UnB

II. Mestre (II)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MENDES, I. M. L. (2020). Obtenção e caracterização de blendas poliméricas de hemicelulose com polímeros biodegradáveis. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Integridade da Engenharia, Publicação FGA.DM 089A/2020, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, DF, 100 f.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Ívia Maria Lourenço Mendes

TÍTULO: Obtenção e caracterização de blendas poliméricas de hemicelulose com polímeros biodegradáveis

GRAU: Mestre ANO: 2020

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

---

Ívia Maria Lourenço Mendes

QSB 13 lote 09 apartamento 104 – Taguatinga Sul

CEP: 72015-630 Brasília, Distrito Federal – Brasil

[iviamendes@gmail.com](mailto:iviamendes@gmail.com)

Dedico este trabalho à minha família, em especial a meu esposo Cristiano.

*“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, eles são a abertura para achar as que estão certas”.*

*(Carl Sagan)*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida. Por se fazer presente nos momentos mais difíceis e por permitir a conclusão de mais uma etapa da minha vida.

Aos meu pais, José Mendes e Márcia por todo amor, carinho, apoio, paciência e por sempre acreditarem em mim.

A meu esposo Cristiano, por sempre estar do meu lado me dando apoio e incentivo.

Ao meu irmão, Davi pelo carinho e amizade.

À minha orientadora, professora Sandra Luz, pela oportunidade, paciência, apoio, incentivo e por se fazer presente em todas as etapas deste projeto.

Aos meus colegas de laboratório, em especial ao Linconl, Sayra, Layse e Lays por toda ajuda e pela amizade.

Ao professor Luiz pela ajuda com o tema e pela amizade.

A CAPES, pela bolsa concedida e todo apoio financeiro durante a realização deste projeto.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro durante a pesquisa realizada.

Ao DPG (Decanato de Pós-Graduação) / UnB, pelo auxílio financeiro do projeto.

À FAPDF (Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal), pelo apoio financeiro e incentivo.

Aos professores da Universidade de Brasília por todo conhecimento transmitido.

À professora Sônia Bão e ao Guilherme Silveira por todo suporte e ajuda na análise do MEV.

Por fim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

## RESUMO

A hemicelulose, polímero que pode ser extraído facilmente de plantas, tem atraído atenção pela sua biodegradabilidade e solubilidade em água. Entretanto seu uso ainda é limitado por ser altamente hidrofílica e amorfa. Desta forma, uma das alternativas para melhorar suas propriedades e aumentar sua aplicação é a obtenção de blendas com outros polímeros biodegradáveis, como o poli-hidroxi-butilato (PHB) e o poli(ácido láctico) (PLA). Por esses dois polímeros serem semicristalinos e a hemicelulose amorfa, técnicas de processamento de blendas como injeção e extrusão se tornam inviáveis. Sendo assim, as blendas foram obtidas pela moldagem por solvente, utilizando o ácido acético e o clorofórmio. A fim de avaliar a eficácia da solubilidade dos polímeros nesses dois solventes, bem como a compatibilidade dos polímeros dentro da blenda. Os polímeros e blendas foram estudados com relação às suas propriedades térmicas por meio da análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC), químicas por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e morfológica por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como principais resultados destacam-se que as blendas de hemicelulose moldadas com ácido acético, onde a blenda Hemicelulose 10 – PHB 90 apresentou maior estabilidade térmica e cristalinidade entre as blendas com PHB. Já nas blendas com PLA, notou-se que a blenda Hemicelulose 20 – PLA 80 apresentou a melhor estabilidade térmica com cristalinidade em torno de 30%. Também se observou boas interações intermoleculares nessas blendas, conforme FTIR. Os filmes das blendas com PHB apresentaram pequenos poros e partículas dispersas ao longo do filme. Já as blendas com PLA, além das partículas dispersas também apresentaram superfície craquelada, comportamento este semelhante ao filme de hemicelulose. Portanto, as blendas com PHB solubilizadas no ácido acético obtiveram os melhores resultados por apresentarem melhores interações intermoleculares, o que pode contribuir para o seu uso em diversas aplicações.

Palavras-chave: Hemicelulose, Poli-hidroxi-butilato, Poli(ácido láctico), Blendas Poliméricas, Processabilidade Térmica, Caracterização Química.

## ABSTRACT

Hemicellulose, a polymer that can be easily extracted from plants, has attracted attention due to its biodegradability and water solubility. However, its use is still limited because it is highly hydrophilic and amorphous. Thus, one of the alternatives to improve its properties and increase its application is to obtain blends with other biodegradable polymers, such as polyhydroxybutyrate (PHB) and poly (lactic acid) (PLA). Because these two polymers are semi-crystalline and amorphous hemicellulose, blending processing techniques such as injection and extrusion are not feasible. Thus, the blends were obtained by solvent molding, using acetic acid and chloroform. In order to evaluate the effectiveness of the solubility of the polymers in these two solvents, as well as the compatibility of the polymers within the blend. Polymers and blends were studied with respect to their thermal properties by means of thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), chemical by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and morphological by means of electron microscopy. scanning (SEM). As main results, the hemicellulose blends molded with acetic acid stand out, where the Hemicellulose 10 - PHB 90 blend presented greater thermal stability and crystallinity among the blends with PHB. In blends with PLA, it was noted that the blended Hemicellulose 20 - PLA 80 showed the best thermal stability with crystallinity around 30%. Good intermolecular interactions were also observed in these blends, according to FTIR. The films of blends with PHB showed small pores and particles dispersed throughout the film. The blends with PLA, in addition to the dispersed particles, also showed a cracked surface, a behavior similar to that of hemicellulose film. Therefore, the blends with PHB solubilized in acetic acid obtained the best results for presenting better intermolecular interactions, which can contribute to its use in several applications.

Keywords: Hemicellulose, Polyhydroxybutyrate, Poly (lactic acid), Polymer Blends, Thermal Processability, Chemical Characterization.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação da estrutura de hemicelulose mostrando a cadeia principal de xilose e suas ramificações encontradas em plantas herbáceas. Adaptada de Dodd [13].	4
Figura 2 - Fibra de juta usada para a extração da hemicelulose neste trabalho.	6
Figura 3 - Representação da fórmula química estrutural do PHB. Adaptado de Gasser [53].	10
Figura 4 - Representação da fórmula química estrutural do PLA. Adaptado de Gottermann [60].	11
Figura 5 - Representação da fórmula química estrutural do Glicerol. Adaptado de Hu [85].	15
Figura 6 – Etapas realizadas para a extração da hemicelulose das fibras de juta e confecção dos filmes por moldagem por água.	20
Figura 7 - Fluxograma esquematizando a formulação das blendas de hemicelulose com PHB e PLA. Os teores mostrados se referem a proporção em massa do referido componente.	21
Figura 8 - Procedimento adotado para obtenção das blendas com ácido acético e clorofórmio	22
Figura 9 - Aspecto dos filmes de Hemicelulose, PHB e PLA solubilizados com ácido acético e clorofórmio.	29
Figura 10 - Curvas TG e DTG da Hemicelulose (A), PLA (B) e PHB (C) puros e solubilizados com ácido acético e clorofórmio.	30
Figura 11 - Interações químicas entre a hemicelulose com ácido acético (A) e clorofórmio (B).	31
Figura 12 - Curvas DSC da Hemicelulose (A), PLA (B) e PHB (C) puros e solubilizados com ácido acético e clorofórmio.	33
Figura 13 - Espectro de FTIR da Hemicelulose pura e solubilizada com ácido acético e clorofórmio	36
Figura 14 - Espectro de FTIR do PHB puro e solubilizado com ácido acético e clorofórmio.	38
Figura 15 - Espectro de FTIR do PLA puro e solubilizado com ácido acético e clorofórmio.	40
Figura 16 - Blendas de Hemicelulose 10 – PHB 90 (A), Hemicelulose 20 – PHB 80 (B), Hemicelulose 30 – PHB 70 (C), Hemicelulose 40 – PHB 60 (D) e Hemicelulose 50 – PHB 50 (E) com ácido acético.	42
Figura 17 - Blendas de Hemicelulose 10 – PHB 90 (A), Hemicelulose 20 – PHB 80 (B), Hemicelulose 30 – PHB 70 (C), Hemicelulose 40 – PHB 60 (D) e Hemicelulose 50 – PHB 50 (E) com clorofórmio.	42
Figura 18 - Etapas de obtenção das Blendas Hemicelulose/ PLA em formato de espuma e filme (A) e Blendas Hemicelulose 40 – PLA 60 e Blendas Hemicelulose 50 – PLA 50 (B).	43

Figura 19 - Blendas de Hemicelulose 10 – PLA 90 (A), Hemicelulose 20 – PLA 80 (B) e Hemicelulose 30 – PLA 70 (C).....	43
Figura 20 - Blendas de Hemicelulose 10 – PHB 65 – Glicerol 25 (A), Hemicelulose 20 – PHB 60 – Glicerol 20 (B), Hemicelulose 30 – PHB 55 – Glicerol 15 (C), Hemicelulose 40 – PHB 50 – Glicerol 10 (D) e Hemicelulose 50 – PHB 45 – Glicerol 5 (E), preparadas com ácido acético.....	44
Figura 21 - Blendas de Hemicelulose 10 – PLA 90 (A), Hemicelulose 20 – PLA 80 (B), Hemicelulose 30 – PLA 70 (C), Hemicelulose 40 – PLA 60 (D) e Hemicelulose 50 – PLA 50 (E) com clorofórmio.....	44
Figura 22 - Curvas TG e DTG das blendas de Hemicelulose com PHB com ácido acético (A) e clorofórmio (B).....	46
Figura 23 - Curvas DSC das blendas de Hemicelulose com PHB com ácido acético (A) e clorofórmio (B).....	47
Figura 24 - Interações químicas do ácido acético e clorofórmio com o PHB (A) e o PLA (B). .....	49
Figura 25 - Curvas TG/DTG (A) e DSC (B) das blendas de Hemicelulose e PHB com ácido acético e glicerol. ....	50
Figura 26 - Curvas TG/DTG das blendas de hemicelulose e PLA com ácido acético.....	51
Figura 27 - Curvas DSC das blendas de hemicelulose e PLA com ácido acético.....	53
Figura 28 - Espectro de FTIR das blendas de hemicelulose e PHB com ácido acético. ....	55
Figura 29 - Espectro de FTIR das blendas de hemicelulose e PHB com ácido acético e glicerol.....	56
Figura 30 - Espectro de FTIR das blendas de hemicelulose e PHB com clorofórmio. ....	58
Figura 31 - Espectro de FTIR das blendas de hemicelulose e PLA com ácido acético.....	60
Figura 32 - Espectro de FTIR das blendas de hemicelulose e PLA com clorofórmio.....	62
Figura 33 - Micrografias das blendas de hemicelulose e PHB: Hemicelulose 20 – PHB 80 (A) Hemicelulose 10 – PHB 65 – Glicerol 25 (B) Hemicelulose 20 – PHB 60 – Glicerol 20 (C)..	64
Figura 34 - Micrografias das blendas de hemicelulose e PLA: Hemicelulose 40 – PLA 60 (A) Hemicelulose 50 – PLA 50 (B) com ácido acético .....	66
Figura 35 - Micrografias das blendas de hemicelulose e PHB: Hemicelulose 10 – PHB 90 (A) Hemicelulose 50 – PHB 50 (B) com clorofórmio.....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição lignocelulósica (em massa) da fibra de juta branca e tossa [31]. .....	8
Tabela 2 – Formulação das blendas de hemicelulose com PHB e PLA com suas proporções em massa.....	21
Tabela 3 - Composição química da fibra de juta in natura e após tratamento com KOH. Os valores foram calculados considerando massa seca.....	26
Tabela 4 - Dados DSC e cristalinidade do PHB e PLA após a moldagem por evaporação utilizando os diferentes solventes. ....	35
Tabela 5 - Dados DTG e DSC das blendas de hemicelulose e PHB com ácido acético e clorofórmio .....	48
Tabela 6 - Dados DTG e DSC das blendas de hemicelulose e PLA com ácido acético .....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**DSC:** Calorimetria Diferencial Exploratória

**DTG:** Análise Termogravimétrica Derivada

**Embrapa:** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

**FGA:** Faculdade UnB Gama

**FT:** Faculdade de Tecnologia

**FTIR:** Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

**HC:** Hemicelulose

**LDPE:** Polietileno de Baixa Densidade

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura

**PET:** Politereftalato de Etileno

**PHAs:** Poli-hidroxicanoatos

**PHB:** Poli-hidroxibutirato

**PLA:** Poli(ácido láctico)

**PP:** Polipropileno

**TGA:** Análise Termogravimétrica

**UnB:** Universidade de Brasília

**XPS:** Eletroscopia de Fotoelétrons de Raios X

## LISTA DE SÍMBOLOS

**% (m/v)**: concentração percentual massa por volume

**%X<sub>c</sub>**: percentual de cristalinidade

**ΔH**: variação de entalpia

**ΔH<sub>f</sub>**: entalpia de fusão

**ΔH<sub>f100%</sub>**: entalpia de fusão teórica

**°C**: grau Celsius

**Au**: ouro

**g**: grama

**h**: hora

**K**: potássio

**KOH**: hidróxido de potássio

**J**: Joule

**J/g**: unidade de energia específica

**mg**: miligrama

**min**: minuto

**mL**: mililitro

**mm**: milímetro

**N<sub>2</sub>**: gás nitrogênio

**pH**: Potencial Hidrogeniônico

**rpm**: rotações por minuto

**Si**: silício

**T<sub>g</sub>**: temperatura de transição vítrea

**T<sub>f</sub>**: temperatura de fusão

**w**: fração mássica

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 OBJETIVO GERAL .....	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 HEMICELULOSES: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES .....	4
2.2 FIBRAS NATURAIS VEGETAIS: CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE JUTA ..	6
2.3 BIOPOLÍMEROS: SUAS CATEGORIAS .....	9
2.3.1 POLI-HIDROXIBUTIRATO: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES.....	10
2.3.2 POLI(ÁCIDO LÁTICO): PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES.....	11
2.4 BLENDA POLIMÉRICAS: PRINCIPAIS CONCEITOS .....	12
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	17
3.1 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS.....	17
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES LIGNOCELULÓSICOS DAS FIBRAS DE JUTA .....	17
3.3 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DA HEMICELULOSE.....	19
3.4 FORMULAÇÕES DOS FILMES E BLENDA .....	21
3.4.1 Formulação das Bendas com Ácido Acético .....	22
3.4.2 Formulação das Bendas com Clorofórmio .....	23
3.5 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS FILMES E BLENDA .....	23
3.5.1 Caracterização Térmica (TGA/DSC).....	23
3.5.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	24
3.5.3 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	24

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	26
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE JUTA .....	26
4.2 INFLUÊNCIA NA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS POLÍMEROS APÓS A ADIÇÃO DOS SOLVENTES .....	28
4.3 ASPECTO DOS FILMES DE BLENDS DE HEMICELULOSE, PHB E PLA UTILIZANDO MOLDAGEM COM ÁCIDO ACÉTICO OU CLOROFÓRMIO .....	42
4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS BLENDS.....	45
4.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DAS BLENDS COM OS DOIS SOLVENTES .....	54
4.6 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DAS BLENDS COM OS DOIS SOLVENTES .....	63
5. CONCLUSÕES .....	68
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente há um grande interesse na produção de biopolímeros a partir de materiais lignocelulósicos. Um dos fatores está associado ao aumento de tecnologias mais sustentáveis, buscando-se a substituição dos polímeros sintéticos. Entre os principais constituintes presentes em materiais lignocelulósicos estão a celulose, hemicelulose e lignina. A hemicelulose compreende entre 20 a 35% da composição total da maioria dos vegetais, além de apresentar boa solubilidade em água e biodegradabilidade [1].

Dentro da classe de polímeros biodegradáveis, a hemicelulose vem sendo abordada em estudos. Porém, constatou-se que a maioria não apresenta boas propriedades mecânicas e baixa solubilidade em diferentes solventes. Dentro deste contexto, o desenvolvimento de blendas poliméricas, que é a mistura de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre os componentes, estão sendo explorados [2]. Apesar disso, um dos grandes obstáculos enfrentados no desenvolvimento de blendas biodegradáveis a partir de polímeros naturais é a dificuldade de compatibilização com diferentes polímeros de características físico-químicas diversas.

Sabe-se que as hemiceluloses têm boas propriedades de barreira a gases devido à sua capacidade de formar uma rede macromolecular densa com baixa mobilidade, as tornando interessantes para aplicações de filmes de embalagem. Entretanto sua característica amorfa e hidrofílica dificulta seu processamento com outros polímeros [3].

Desta forma, o método mais indicado para a obtenção de filmes de hemicelulose é a moldagem por solvente “*solvent casting*”, o qual permite a mistura de polímeros no estado fundido ou dissolvido, visando obter melhores propriedades físicas e térmicas. Este método é muito utilizado quando há diferença de cristalinidade entre os polímeros e compatibilidade com a água [4].

Portanto, no presente estudo, a fim de aliar as boas propriedades da hemicelulose, bem como elevar suas propriedades de estabilidade térmica e maior solubilidade em solventes orgânicos, polímeros biodegradáveis como o PHB - poli-hidroxi-butirato e PLA - poli(ácido láctico) foram misturados à hemicelulose para a obtenção de blendas biodegradáveis. Entre os poliésteres mais estudados, o PHB e

o PLA são os que possuem alta capacidade de modificar as propriedades térmicas e solubilidade quando utilizados em compósitos e blendas [5].

Entretanto, esses dois polímeros possuem alguns desafios em seu processamento, o PHB possui ponto de fusão elevado ( $\sim 180^{\circ}\text{C}$ ) e baixa temperatura de degradação ( $\sim 270^{\circ}\text{C}$ ) que limita seu processamento térmico, e o PLA alta rigidez. Por apresentarem cadeias laterais longas, as interações intermoleculares são reduzidas juntamente com as temperaturas de fusão e cristalização [4-6]. Assim, a junção desses polímeros com a hemicelulose pode também trazer benefícios como o melhoramento da estabilidade térmica e flexibilidade durante o processamento.

Outro fator também observado na fabricação dessas blendas é o uso de solventes e plastificantes. Estes aditivos são utilizados para facilitar a homogeneização entre os polímeros tão distintos, com o intuito de melhorar a miscibilidade e interação química entre as macromoléculas dos diferentes polímeros. Alguns autores relatam que o glicerol é o melhor plastificante usado em blendas com polissacarídeos, porém podem ocorrer algumas desvantagens como sua migração para superfície do filme, além da redução das ligações químicas em longo prazo [7].

O ácido acético e o clorofórmio foram os solventes escolhidos para a obtenção das blendas. O uso do solvente polar e apolar, respectivamente, pode afetar a miscibilidade entre os polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos. Como observado em diversos estudos, tanto o PHB como o PLA são solúveis em clorofórmio. O ácido acético também apresenta boa compatibilidade com esses polímeros em alguns estudos. Esta metodologia com o ácido acético tem como principal objetivo substituir o clorofórmio, a fim de mitigar os impactos ambientais desse solvente apolar [8]. Além disso, a literatura relata que o ácido acético em blendas com poliésteres aumenta as interações intermoleculares entre as cadeias macromoleculares dos diferentes polímeros, logo que os grupos ésteres dos polímeros também interagem com os grupos carboxilas do ácido [9].

Desta forma, neste trabalho estudar-se-á o efeito dos diferentes polímeros (PLA e PHB) quando adicionados à hemicelulose moldados por solvente (ácido acético e clorofórmio) e ainda testando-se o glicerol em um dos casos como agente plastificante. Ao final, foram obtidas blendas poliméricas homogêneas com diferentes propriedades térmicas dos polímeros iniciais. A compatibilidade entre os polímeros e a eficiência na obtenção das blendas foram avaliadas por técnicas térmicas, espectroscópicas e microscópicas, análise termogravimétrica (TGA/DSC),

espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem como objetivo preparar esses polímeros e verificar a viabilidade no processamento dessas blendas biodegradáveis a fim de melhorar as propriedades térmicas da hemicelulose.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de atingir o objetivo geral deste trabalho, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Estudo de diferentes concentrações de KOH no tratamento da fibra de juta, para obtenção de maiores teores de hemicelulose.
- Estudo da solubilidade da hemicelulose, PHB e PLA com diferentes solventes.
- Estudo da compatibilidade do PHB e PLA nas blendas com a hemicelulose com ácido acético e clorofórmio por meio da técnica de FTIR, TGA e MEV.
- Estudo da influência da adição de glicerol às blendas de hemicelulose e PHB com ácido acético.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 HEMICELULOSES: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

A biomassa lignocelulósica é um termo referente à matéria seca encontrada em materiais lenhosos e não lenhosos composta principalmente por: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero com estrutura homogênea que consiste em monômeros de glicose (hexose) e a hemicelulose é um polímero com estrutura heterogênea constituída por resíduos monoméricos de hexoses e pentoses [10].

As hemiceluloses (HCs) são compostas por diferentes açúcares como xilose, glicose, manose, galactose e arabinose, além de ácidos glucurônicos como o metilglucurônico e o galacturônico [11]. Segundo Fengel e Wegener [12], as hemiceluloses se dividem em três categorias: hemiceluloses de madeira macia, de madeira dúctil e hemiceluloses de outras plantas como gramíneas e herbáceas.

Nesta terceira categoria, a qual se refere à categoria da fibra natural da qual a hemicelulose será extraída neste trabalho – juta, o autor relata que as hemiceluloses são compostas por uma cadeia principal de xilose e algumas ramificações referentes à presença de grupos acetil, unidades de arabinose e ácido metilglucurônico, como pode ser observado na Figura 1. Essas hemiceluloses são classificadas como arabinoglucuronoxilanas e suas cadeias laterais de arabinose são facilmente hidrolisadas por ácidos [10].

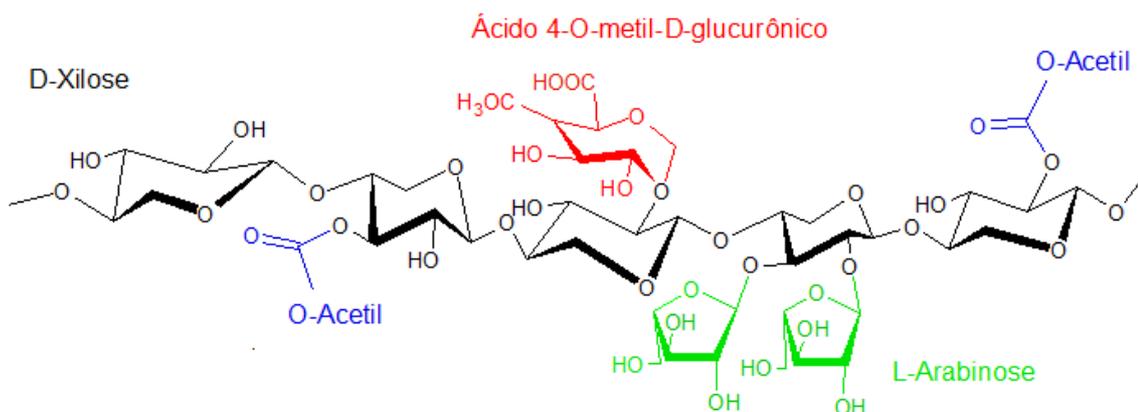


Figura 1 - Representação da estrutura de hemicelulose mostrando a cadeia principal de xilose e suas ramificações encontradas em plantas herbáceas. Adaptada de Dodd [13].

Jahan [14] apresenta uma caracterização menos específica, argumentando que a hemicelulose da fibra de juta é constituída principalmente por xilose com ramificações de arabinose, com pequenas quantidades de manose e galactose. Além disso, apresentam resíduos de acetil e ácido metilglucurônico [15].

A presença de unidades de arabinose e ácido metilglucurônico nas ramificações de xilose protege-a contra ação de álcalis [10], enquanto os grupos acetil influenciam na estabilidade térmica das hemiceluloses [12]. Além disso, os numerosos grupos hidroxila em sua cadeia permitem a formação de ligações intermoleculares e intramoleculares de hidrogênio [16].

Apesar dessas características, as hemiceluloses são bastante hidrofílicas e amorfas, o que limitam sua aplicação e processamento [17]. Assim, sua mistura em blendas com polímeros semicristalinos pode melhorar seu processamento, por esses polímeros contribuírem com propriedades de fluidez a altas temperaturas. Entretanto essas blendas podem apresentar pouca compatibilidade, sendo necessário o uso de plastificantes [16-18].

A hemicelulose não apresenta temperatura de fusão, somente se observa a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Grande [19] relata que pela falta de temperatura de fusão da hemicelulose, seu processamento se torna um desafio, logo que os principais métodos de obtenção de blendas, como extrusão e injeção, não são compatíveis. Assim, a técnica indicada para polímeros de fontes renováveis é a moldagem por evaporação de solvente "*solvent casting*", onde os polímeros são solubilizados em solventes e secos até sua evaporação.

Phan The [20] também relata que a utilização de polissacarídeos em blendas é de grande valia, já que possuem muitos grupos hidroxilas disponíveis em suas cadeias aumentando sua interação com outros polímeros, ou seja, maiores interações intermoleculares por ligações de hidrogênio. Assim, filmes à base de hemicelulose recebem grande interesse comercial, como embalagens alimentícias na forma de revestimentos em superfícies de papel e papelão [21-22], além de servir como um reforço na fabricação de papel, já que grande parte permanece na celulose [17-23].

Além disso, o uso de materiais lignocelulósicos ganhou grande destaque devido sua baixa toxicidade e compatibilidade com outros polímeros e plastificantes [24]. Entretanto alguns ácidos utilizados em sua metodologia de extração podem permanecer nas amostras deixando-as um pouco tóxicas, o que limita sua aplicação,

além de interferirem em sua composição química e estrutura das cadeias de carbono [19].

Um dos ácidos mais utilizados na extração de materiais lignocelulósicos é o ácido acético [25]. Esses grupos ácidos são liberados a altas temperaturas, e apresentam elevada toxicidade [26]. Além disso, o aumento da temperatura também altera a estrutura do polímero, o que deixa seus poros maiores. Li [27] alega que hemiceluloses dissolvidas no ácido acético se tornam mais lineares com o aumento da temperatura e que quanto maior a quantidade de solvente presente, melhor a dissolução do polímero.

Vale ressaltar que apesar dessas características das hemiceluloses, elas ainda vêm recebendo grande destaque nas áreas têxtil, alimentícia e médica onde são utilizadas na formulação de medicamentos, curativos, tinturas, além de serem aplicadas contra ruptura térmica e tratamento de água [15-22].

## 2.2 FIBRAS NATURAIS VEGETAIS: CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE JUTA

Dentre as fibras naturais, a fibra de juta (Figura 2) destaca-se com grande potencial para aplicação, devido suas propriedades físicas, químicas e estruturais, além do seu fácil e rápido cultivo [28]. Ela se apresenta em duas variedades, juta branca (*Corchorus capsularis*) e juta tossa (*Corchorus olitorius*), sendo a primeira cultivada em maior quantidade por motivos agrônômicos [29].



Figura 2 - Fibra de juta usada para a extração da hemicelulose neste trabalho.

Atualmente, grande parte da celulose utilizada na fabricação de papel é obtida da madeira. A floresta já não atende esta demanda, pela demora em um reflorestamento. A quantidade de celulose na fibra de juta é compatível com a quantidade encontrada na madeira, sendo possível substituir parte da madeira em determinados casos [30].

Além disso, é considerada umas das fibras mais baratas e resistentes, sendo considerada como fibra do futuro. Ela perde apenas para o algodão na produção mundial de fibras têxteis [31]. Apesar disso, seu uso está sendo reduzido e vem enfrentando algumas dificuldades como a substituição de produtos sintéticos e fibras mais alinhadas [32].

A primeira safra de juta ocorre cerca de 120 dias após seu plantio, geralmente entre agosto e janeiro, sendo cultivada com pouca chuva, geralmente em calhas dos rios sem necessidade de fertilizantes e pesticidas [33]. Ela prospera em áreas tropicais com umidade de 60 e 90%, sendo Bangladesh e Índia, os maiores produtores. No Brasil, as regiões mais propícias para seu cultivo são o Amazonas e Pará, responsáveis por 4 mil toneladas/ ano [34].

Além de seu curto período de plantio, outro fator que favorece seu uso em grande escala é sua região de extração na planta. Rohit [35] e Faruk [36] alegam que as fibras vegetais podem ser provenientes das folhas, caules, troncos e floema (núcleo) das plantas e que a fibra de juta, por estar localizada no floema, ou seja, ao redor do caule, têm maior teor de cristalinidade, o que lhes confere maior resistência e flexibilidade.

Abraham [37] relata que as fibras de juta são multicelulares e estendem ao longo do caule da planta. Ela é formada pela combinação de diferentes células e constituintes, como lignina, hemicelulose, óleos, ceras e diferentes tipos de gordura [38]. Por apresentar esses constituintes, ela forma uma rede de fibras em seu caule denominada como fio, que se unem para formar fibras longas e reticulares [39]. Alguns outros fatores interferem na composição e geometria da fibra de juta como ambiente de crescimento, condições climáticas e métodos de extração [38-40].

Os polímeros de glicose, os quais compõem a celulose presente nas fibras de juta, são hidrofílicos e interagem entre si através de ligações covalentes e são responsáveis pelas diferentes propriedades físicas e mecânicas da fibra [41]. Também acontecem interações dos grupos hidroxilas da glicose das cadeias

celulósicas, formando ligações de hidrogênio que são responsáveis pela cristalinidade da fibra [38].

A fibra de juta também é conhecida como “*fibra dourada*” por apresentar aspecto brilhante e macio, o que a torna mais propícia na fabricação de outros materiais [42]. Por estar localizada no floema da planta, a fibra de juta, necessita de um processo chamado “*retting*” que pode ocorrer de forma química ou biológica. Islam [31] descreve que a retificação biológica ou maceração é a mais utilizada, devido seu menor custo e que esta técnica necessita de empilhamento das hastes da fibra que são imersas em água para se separar do caule, facilitando sua extração.

Alguns fatores contribuem para este processo de maceração, como a temperatura e idade da planta no período da colheita [43]. Assim a região amazônica é a mais propícia pelo seu clima tropical, águas relativamente paradas e temperaturas entre 30 e 35°C. Este processo também interfere na qualidade e custo da fibra produzida, que afeta a eficiência da fabricação e sua competitividade no mercado [44].

Outro fator que está intrinsecamente ligado à fibra de juta é a sua composição química, onde ela é constituída principalmente de celulose (40 a 60%), hemicelulose (12 a 24%) e lignina (11 a 14%) [45-46]. Por esta composição e por apresentar células finais agrupadas com microfibrilas em espiral, a fibra de juta tem-se tornado um potencial reforço para compósitos poliméricos, além de possuir alta resistência mecânica devido à quantidade de celulose presente em sua estrutura, como pode ser visto na Tabela 1, que descreve a composição lignocelulósica da fibra de juta [32-47].

Tabela 1 - Composição lignocelulósica (em massa) da fibra de juta branca e tossa [31].

Constituintes	Juta % massa seca	
	<i>C. Capsularis</i>	<i>C. Olitorius</i>
Alfacelulose	60,0 - 63,0	58,0 - 59,0
Hemicelulose	21,0 - 24,0	22,0 - 25,0
Lignina	12,0 - 13,0	13,0 - 14,0
Gorduras e ceras	0,4 - 1,0	0,4 - 0,9
Pectina	0,2 - 1,5	0,2 - 0,5
Proteínas/ matéria nitrogenada	0,8 - 1,9	0,8 - 1,6
Teor de cinzas	0,7 - 1,2	0,5 - 1,2

A fibra de juta é fisicamente grossa, dúctil, irregular e curta em comprimento e diâmetro. Por estas características, ela é utilizada principalmente na fabricação de produtos convencionais, como pano de apoio para carpete, sacola e cordões [31]. Também é amplamente utilizada na indústria automobilística de interiores e na indústria têxtil. A aplicação de materiais compósitos fabricados a partir da fibra de juta em automóveis são utilizados na confecção de painéis, capô do motor, carroceria e componentes estruturais [48-49].

Além disso, outros autores também relatam aplicações em apoios para vagões ferroviários, na fabricação de portas e janelas, além do setor de transporte como suporte para assento e encosto de ônibus [32]. Du [29] em seu estudo, utilizou a fibra de juta para fabricação de adsorventes, já que relatou que as principais desvantagens dos adsorventes convencionais podem ser superadas com o uso de materiais fibrosos devido sua morfologia variável, aplicação flexível e alta resistência à tração.

A fibra de juta também apresenta grande quantidade de hemicelulose em sua composição, o que a torna promissora para o processo de extração alcalina deste polímero. Alguns autores [21-50] realizaram o procedimento de extração nas fibras de curauá e algodão que continham aproximadamente 15% de hemicelulose em sua estrutura. Este procedimento foi adaptado e realizado com a fibra de juta, no presente trabalho, para utilização da hemicelulose nas blendas biodegradáveis.

### 2.3 BIOPOLÍMEROS: SUAS CATEGORIAS

Polímeros biodegradáveis podem ser classificados em três categorias: (1) biopolímeros naturais, como os carboidratos, proteínas e lipídios e os obtidos de plantas ou animais, como a hemicelulose e quitosana; (2) baseados em recursos renováveis, como poliésteres alifáticos, incluindo poliésteres microbianos, como poli-hidroxitirato (PHB) e os quimicamente sintetizados como o poli(ácido lático) (PLA); além de (3) blendas ou compósitos desses biopolímeros [17-39].

Como descrito anteriormente, a hemicelulose por ser amorfa necessita de outros polímeros que apresentem temperatura de fusão a fim de melhorar seu processamento. Assim, no presente trabalho foram utilizados o PHB e PLA com a finalidade de ampliar o uso e comercialização de filmes de hemicelulose. A seguir

são relatadas as principais informações sobre os polímeros biodegradáveis utilizados para a manufatura das blendas com a hemicelulose.

### 2.3.1 POLI-HIDROXIBUTIRATO: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

O poli-hidroxibutirato (PHB) é um polímero natural e biodegradável pertencente à família dos poli-hidroxicanoatos (PHAs), ilustrado na Figura 3, produzido por micro-organismos como reserva de carbono e energia [51-52]. Uma grande vantagem do PHB é sua produção via biossíntese produzido de forma biológica e atóxica. Na biossíntese, as bactérias armazenam o polímero na forma de grânulos em suas células, tendo uma fonte de energia quando crescem sob condições de estresse. O PHB é amorfo dentro das células, mudando seu estágio para semicristalino quando isolado no processo de extração [53].

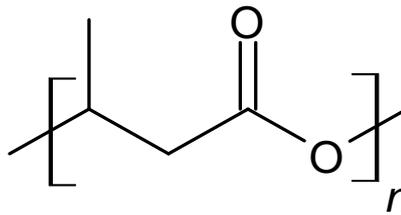


Figura 3 - Representação da fórmula química estrutural do PHB. Adaptado de Gasser [53].

Por apresentar estrutura regular, desempenha um papel importante nos processos de biodegradação, como completa degradação do carbono e água. Também apresenta propriedades mecânicas e térmicas semelhantes ao polipropileno (PP) e ao polietileno de baixa densidade (LDPE), o que amplia seu potencial para substituição desses polímeros sintéticos [44].

O PHB pertence à classe dos poliésteres, cujo grupo funcional éster é responsável pela ligação entre os monômeros. A distribuição dos monômeros e da massa molar são importantes na sua produção para definir suas aplicações e propriedades [54-55].

Devido às cadeias laterais mais longas do PHB, as interações intermoleculares são reduzidas juntamente com as temperaturas de fusão e cristalização. Assim, o uso do PHB em blendas poliméricas, pode melhorar sua estabilidade térmica durante o processamento, além das suas propriedades

mecânicas [6]. Suas propriedades também podem ser melhoradas com adição de plastificantes, como glicerol e éster salicílico [7], entretanto pode ocorrer sua migração para superfície do filme, além da redução das ligações químicas à matriz polimérica em longo prazo.

O PHB é um polímero com boa biocompatibilidade, evidenciada pelas suas potenciais aplicações biomédicas, como em fios de suturas cirúrgicas, próteses e proteções para lesões na pele [56]. Também é promissor como embalagem alimentícia por apresentar barreira ao oxigênio e à umidade [55], além de ser seguro para os alimentos.

### 2.3.2 POLI(ÁCIDO LÁTICO): PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

O poli(ácido lático) (PLA) é um poliéster termoplástico de base biológica, não tóxico e biodegradável, com numerosas propriedades como alta resistência e rigidez [57]. É um poliéster resultante da polimerização do ácido lático, um monômero de base biológica produzido pela fermentação da biomassa de matérias-primas. No entanto, a aplicação extensiva do PLA ainda não foi alcançada devido a certas limitações, como fragilidade, cristalização lenta e custo relativamente alto [58]. Além disso, a baixa temperatura de transição vítrea, alta rigidez e baixa ductilidade também limitam suas aplicações [59].

Para a produção do polímero por meio do ácido lático, este monômero é polimerizado formando uma cadeia polimérica linear. Os monômeros de ácido lático são produzidos pela fermentação do açúcar ou amido, presentes nos materiais renováveis, como a cana de açúcar. Sua estrutura química está representada na Figura 4.

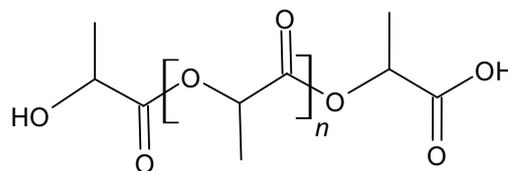


Figura 4 - Representação da fórmula química estrutural do PLA. Adaptado de Gottermann [60].

Esse polímero também é um dos bioplásticos mais importantes do mercado devido sua facilidade em ser ajustado, por isso, dependendo da sua composição suas propriedades sofrem variações constantes. Além disso, existem grandes

desafios no seu processamento, já que apresenta alta suscetibilidade à hidrólise, baixa elasticidade, resistência ao calor, além de fácil cristalização e resistência à fusão [60]. Essas questões podem ser resolvidas a fim de aumentar sua aplicação, como na fabricação de embalagens para dispositivos eletrônicos [61].

Du [62] também descreve que devido sua natureza quebradiça e alto custo de produção, o PLA não é muito aplicado em produtos de engenharia e é comumente utilizado em blendas poliméricas, com o PHB, a fim de melhorar suas propriedades físicas e processabilidade. Outra alternativa está na adição de copolímeros na estrutura do PLA, logo que as hidroxilas presentes em sua estrutura, facilitam as interações intermoleculares e morfologia da mistura [46-48].

A melhora das suas interações também pode ocorrer com incremento de ácidos carboxílicos, como o ácido acético, já que suas hidroxilas e grupos ésteres interagem com esses ácidos, aumentando assim sua compatibilidade com outros polímeros [9-63]. No entanto, devido sua hidrofobicidade e falta de grupos reativos nas cadeias laterais, sua interação molecular é um pouco limitada, necessitando algumas modificações, como o uso de plastificantes, para melhorar sua adesão molecular e biocompatibilidade [64].

Apesar dessas desvantagens sua comercialização cresce gradualmente sendo muito utilizado na fabricação de sacos plásticos, copos descartáveis, placas e produtos de baixo desempenho, além de apresentar propriedades interessantes para uso biomédico, como biocompatibilidade e absorvidade [65]. Também é aplicado na engenharia de tecidos e embalagens alimentícias, devido sua boa resistência mecânica e ductilidade [59]. Entretanto, apresenta propriedades de barreira ao vapor e água inferiores aos filmes de politereftalato de etileno (PET) e polipropileno (PP) limitando a substituição desses polímeros sintéticos [51].

## 2.4 BLENDA POLIMÉRICAS: PRINCIPAIS CONCEITOS

A modificação de polímeros por meio da fabricação de blendas é uma tecnologia já consolidada, sendo desenvolvida desde 1960. Com o advento dos biopolímeros, a fabricação de blendas poliméricas teve grande acréscimo, já que as desvantagens do polímero puro puderam ser superadas. As blendas também podem modificar a temperatura de transição vítrea do polímero, além de aumentar a

resistência à fratura, flexibilidade ou processabilidade para a melhoria das propriedades ópticas ou de inflamabilidade [66].

As misturas poliméricas são obtidas através da mistura física de dois ou mais polímeros, sem reação química intencional entre os componentes. Essas misturas podem ser moldadas por solução e por mistura mecânica no estado fundido [2]. Também despertam interesse nos campos acadêmicos e industrial, uma vez que exibem versatilidade em sua composição e facilidade de aplicação quando comparadas aos copolímeros [59-67].

Geralmente, a fabricação de blendas é conhecida por ser o método mais eficaz e simples para aprimorar as propriedades do polímero puro a baixo custo, com mudanças rápidas na formulação [68-69]. Um dos principais objetivos da obtenção de uma blenda é capitalizar o máximo de desempenho dos polímeros utilizados sem alterar drasticamente as propriedades dos seus componentes [70].

Algumas características são cruciais para se obter uma blenda miscível como condições de processamento, interações interfaciais, composições e propriedades dos componentes [71]. Quando algumas dessas características não são atendidas, a blenda pode apresentar grande entalpia na mistura que facilita a separação de fases, o que acarreta em uma deterioração das suas propriedades mecânicas [72].

A utilização de filmes poliméricos de materiais lignocelulósicos, como filmes de hemicelulose, tem crescido devido às melhorias que as fibras vegetais podem proporcionar, como baixa densidade, biodegradabilidade, além de serem fontes renováveis e baixo custo. Por essas razões, são consideradas alternativas ambientalmente seguras para o desenvolvimento de novas misturas poliméricas [73]. Contudo, devido sua característica hidrofílica, as hemiceluloses podem apresentar separação de fases quando misturadas com polímeros hidrofóbicos [22].

Em soluções poliméricas, a força relativa das interações polímero-polímero e polímero-solvente determinam se eles permanecem em uma conformação totalmente dissolvida ou em um estado agregado. A compreensão do comportamento do polímero na solução é de vital importância, pois determina as propriedades mecânicas e a conformação dos cristais [74]. Os polímeros são dependentes dessas interações, por apresentarem miscibilidade e dissolução parciais em outros polímeros [66].

Nessas soluções, a razão da massa inicial de cada polímero e as características de seus componentes também está associada ao grau de

miscibilidade da mistura. Técnicas como análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho são muito utilizadas na investigação do comportamento das fases da blenda [75].

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é frequentemente utilizada para determinar a composição química de qualquer composto molecular, onde a blenda polimérica quando comparada com seus componentes puros podem apresentar alguns diferenciais que identificam a sua miscibilidade [76]. Entre essas interações estão o deslocamento e desaparecimento de bandas existentes, além de ampliação do pico [77].

O método de moldagem por solvente permite a mistura de um ou mais polímeros no estado fundido ou dissolvido, visando maiores propriedades térmicas e físicas [4]. Este foi o método utilizado no presente trabalho, devido à diferença de cristalinidade entre os polímeros como a compatibilidade com a água. Também por esse método ser capaz de produzir filmes ultrafinos e pela variação de parâmetros de processamento, como tempo e temperatura de dissolução [78].

Outra vantagem deste método é sua facilidade de reprodução, logo que não requer aparelhos sofisticados e que necessitam de controle de porosidade e conexão. No entanto, apresenta algumas desvantagens como espessura limitada, estruturas geralmente isotrópicas e a utilização de solventes tóxicos [79]. Além disso, alguns autores questionam a homogeneidade e ligações nas blendas, devido à presença de solventes residuais [9-63].

Devido à diferença na estrutura dos polímeros utilizados nas blendas, o uso de plastificantes pode melhorar a flexibilidade dos polímeros e superar suas limitações de processamento [80]. Alguns desses aditivos aumentam a estabilidade térmica das blendas, além de serem pouco voláteis [81]. Em geral, os plastificantes são compostos de baixa massa molecular contendo grupos polares que separam as ligações de hidrogênio nos grupos hidroxilas dos polímeros. Isto então pode alterar a estrutura de um polímero semicristalino, transformando-o em amorfo e homogêneo [82].

Outro fator importante na escolha de um plastificante está relacionado à sua capacidade molecular, tamanho, forma, espaçamento de átomos de oxigênio e sua capacidade de ligação à água [83]. Os plastificantes comumente utilizados em filmes à base de polissacarídeos são os polióis, como o glicerol (Figura 5), por causa de sua semelhança na estrutura com os polissacarídeos e sua natureza higroscópica

que lhes permite atrair e reter água no sistema, além de serem naturais e biodegradáveis [84].

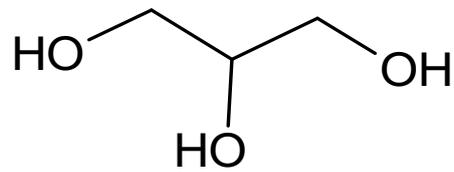


Figura 5 - Representação da fórmula química estrutural do Glicerol. Adaptado de Hu [85].

No entanto, os efeitos destes plastificantes podem não ser estáveis durante o armazenamento em longo prazo, podendo ocorrer cristalização. Além disso, pode acontecer migração do plastificante para superfície do filme, o que pode levar à contaminação dos materiais causando riscos à saúde e alterando propriedades mecânicas e de permeabilidade [85]. Por essas razões a sua aplicação em filmes na área alimentícia se torna limitada [86].

Atualmente, há um interesse crescente no uso do glicerol por sua baixa toxicidade e baixa migração. Ele também apresenta propriedades similares aos de água e álcoois alifáticos simples, por causa de seus três grupos hidroxila. No entanto, sua solubilidade é limitada em alguns solventes como acetona, éter dietílico e dioxano [87]. Ele é também quase insolúvel em hidrogênio, carbonos, álcoois alifáticos de cadeia longa, óleos gordos, e solventes halogenados tais como o clorofórmio. Entretanto é amplamente utilizado na síntese orgânica porque dissolve sais inorgânicos, ácidos, bases, muitos metais de transição complexos e enzimas [88].

Apesar das vantagens no uso deste plastificante, algumas matrizes poliméricas são mais difíceis de serem penetradas, devido à alta cristalinidade do polímero. Assim, alguns pesquisadores utilizam a combinação de dois ou mais plastificantes para facilitar essa penetração. Para a escolha do segundo plastificante, deve-se analisar sua compatibilidade com o polímero utilizado, além de apresentar baixa volatilidade, boa estabilidade térmica, ser atóxico, além de diminuir a viscosidade e aumentar a ductilidade da mistura [89].

Os aditivos também podem reduzir a tensão de deformação, densidade, viscosidade e carga eletrostática de um polímero, ao mesmo tempo em que aumentam a flexibilidade da cadeia polimérica e resistência à fratura [84]. Essas características possibilitam uma variedade de aplicações como aditivos de

combustíveis, agente emulsificante em produtos farmacêuticos, além de fabricação de explosivos e corantes [90].

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS

Neste estudo foram utilizadas as fibras de juta (*Corchorus capsularis*), fornecidas pela empresa Sisalsul Indústria e Comércio LTDA, utilizadas no procedimento de extração da hemicelulose e os polímeros biodegradáveis poli-hidroxibutirato (PHB, BRS Bulk Bio-Pellets, Bulk Reef Supply, Golden Valley, MN, EUA) e poli(ácido láctico) (PLA, 4043 D sedimentos, NatureWorks LCC, Minnetonka, MN, EUA) que foram utilizados em formato de grânulos com peso médio de 42 mg. A análise de superfície de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) detectou a composição química da superfície dos grânulos que continham menos de 5% em peso  $\pm$  2,1% em peso (n = 5) de cálcio (Ca), sódio (Na) e silício (Si) (dados fornecidos pelo fabricante). Também foram utilizados os seguintes reagentes químicos: Ácido acético glacial 99,7% da marca Greentec; clorofórmio 99% da marca Greentec; glicerina 99,5% da marca Cromoline; álcool etílico absoluto 99,5% da Greentec e hidróxido de potássio da marca Greentec.

#### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES LIGNOCELULÓSICOS DAS FIBRAS DE JUTA

As fibras de juta foram caracterizadas quimicamente para a determinação dos teores de alfacelulose e holocelulose [91]. A alfacelulose é a celulose não degradada do material, ou seja, a celulose cristalina. Já a holocelulose é o total de carboidratos presentes em uma célula vegetal, ou seja, é a soma de celulose e hemicelulose [12].

A técnica mais utilizada para determinar holocelulose é através da oxidação da lignina em meio ácido da reação a quente entre clorito de sódio e ácido acético. Para a determinação do teor de holocelulose, cerca de 3 g de fibra seca foram tratadas com hidróxido de potássio em um Erlenmeyer de 500 mL com 120 mL de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial em banho de glicerina à 70 °C por 1 h, sob agitação constante. Posteriormente, foram adicionados mais 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial, e após 1 h, adicionou-se novamente 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético glacial. O

aquecimento do material continuou por mais 3 h, contabilizando 5 h de aquecimento. Ao final do procedimento, o Erlenmeyer foi colocado em banho de gelo por 30 min, e a solução resultante foi filtrada em funil de Buchner. O material retido no funil foi levado a estufa a 105 °C por 18 h até massa constante e o teor de holocelulose fosse determinado. A Equação 1 foi utilizada para determinar o teor de holocelulose.

$$TH\% = \frac{MFH - MF}{MA} * 100 \quad (1)$$

TH: teor de holocelulose;

MFH: massa do funil adicionada à massa de holocelulose após secagem;

MF: massa do funil limpo e seco a 105 °C;

MA: massa inicial da amostra.

Para determinar o teor de alfacelulose, 1 g de holocelulose seca foi colocada em um recipiente onde foram adicionados 15 mL de solução de hidróxido de sódio 17,5% (m/v). Após 2 minutos de contato entre a solução e holocelulose, o material foi macerado por 8 min. Logo após, acrescentou-se 40 mL de água destilada à mistura e o conteúdo foi filtrado em funil de Buchner, lavando-se o material até pH neutro. Em seguida o material retido no funil foi seco em estufa por 18 h à 105 °C, com isso o teor de alfacelulose foi determinado pela Equação 2.

$$TA\% = \frac{MFA - MF}{MA} * 100 \quad (2)$$

TA: teor de alfacelulose;

MFA: massa do funil adicionada à alfacelulose após secagem;

MF: massa do funil limpo e seco a 105°C;

MA: massa inicial da amostra de holocelulose.

A metodologia da alfacelulose e holocelulose foi realizada com o objetivo de avaliar o rendimento desses dois componentes (%), considerando a concentração de KOH. Logo que esse fator tende a modificar os resultados no rendimento das porções celulósicas. Assim, os teores de alfacelulose e holocelulose foram calculados considerando a concentração de KOH 5% e 10% (p / v). Todas as amostras foram duplicadas em cada condição para determinar o intervalo de confiança e os erros padrão.

Também foi determinado o teor de hemicelulose presente na fibra de juta, onde através dos valores de holocelulose e alfacelulose, foi obtido o teor de alfacelulose corrigido e esse valor foi subtraído com o teor de holocelulose [91]. Após este processo foi determinada a umidade da fibra de juta onde foi utilizado o Determinador de Umidade da marca Marte.

Inicialmente, colocou-se cerca de 1 g de fibra sobre a área de análise, procurando espalhá-la uniformemente, evitando assim retenção de umidade pela camada seca. Depois fechou-se a campânula e foi escolhido o modo de secagem. O Determinador de Umidade dispõe de três modos de secagem: Normal, Auto e Multi. No modo normal, a secagem é efetuada em temperatura fixa durante um intervalo de tempo. Já no modo auto, a secagem é efetuada também em uma temperatura fixa e o processo cessa quando a variação de peso no intervalo de 30 segundos for menor que um valor estabelecido (em %), modo esse escolhido para este trabalho. E o modo multi, onde a secagem é efetuada em três fases diferentes, cada uma com uma temperatura e tempo diferentes. No início do procedimento o display mostra o último valor do peso e seu respectivo valor em percentagem. Como indicado no manual, é necessário efetuar mais de uma análise por amostra para determinar melhor os parâmetros de secagem.

### 3.3 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DA HEMICELULOSE

O procedimento de extração adotado foi adaptado [21-50], e está ilustrado na Figura 6. Cerca de 10 g de fibra foram cortadas em pedaços entre 15 e 20 mm e inseridas em um béquer contendo 200 mL de água destilada por 1 h à temperatura ambiente, a fim de retirar impurezas da fibra e facilitar o procedimento de extração. Depois da filtração das fibras sob vácuo, estas foram adicionadas em um béquer contendo 200 mL de solução de KOH 10% (m/v). A mistura reacional se processou por 3 h sob agitação mecânica à velocidade de 50 rpm e agitação orbital a 250 rpm, simultaneamente. Após o tratamento, a solução foi filtrada à vácuo conforme previamente mencionado.

Em seguida, foi ajustado o pH do licor contendo a hemicelulose para 4,8 utilizando o ácido acético, a fim de deixá-lo ácido para receber a solução de precipitação, que é básica, para que ocorresse reação de precipitação da

hemicelulose extraída no processo. Então o licor foi deixado em repouso por 24 h e centrifugado a 4000 rpm durante 5 min em temperatura ambiente em uma centrífuga Legend XTR (Thermal Analysis), a fim de separar qualquer fração insolúvel.

A porção insolúvel foi separada e ao licor foram adicionadas 250 mL de uma solução 1:10 de ácido acético glacial e etanol. Essa mistura foi deixada em repouso por 24 h e tem como objetivo precipitar a hemicelulose, que é insolúvel nesses solvente.

Posteriormente o material resultante foi filtrado a vácuo e a porção hemicelulósica foi lavada com água destilada (200 mL) por três vezes, a fim de retirar o excesso de resíduos de solventes presentes. A hemicelulose foi seca a temperatura ambiente durante 24 h, e armazenada para fabricação de filme.

As películas foram obtidas a partir da moldagem por água (*water casting*) onde a hemicelulose foi solubilizada em água destilada na concentração de 33% (m/v), e sofreu agitação magnética durante 2 h a 35 °C. Depois a solução foi centrifugada durante 10 min a 4000 rpm e depositada em uma base de vidro. A película foi seca em temperatura ambiente e retirada da placa de forma manual depois de 3 dias da fabricação.



Figura 6 – Etapas realizadas para a extração da hemicelulose das fibras de juta e confecção dos filmes por moldagem por água.

### 3.4 FORMULAÇÕES DOS FILMES E BLENDA

As blendas de hemicelulose, PHB e PLA foram preparadas seguindo a combinação ilustrada na Figura 7. Foram testadas diferentes combinações de blendas, composições dos polímeros e os diferentes solventes. A hemicelulose prevaleceu em todas as blendas sendo alternado o PHB e PLA. A Tabela 2 descreve todas as blendas obtidas, com a quantidade em massa de cada polímero utilizado.

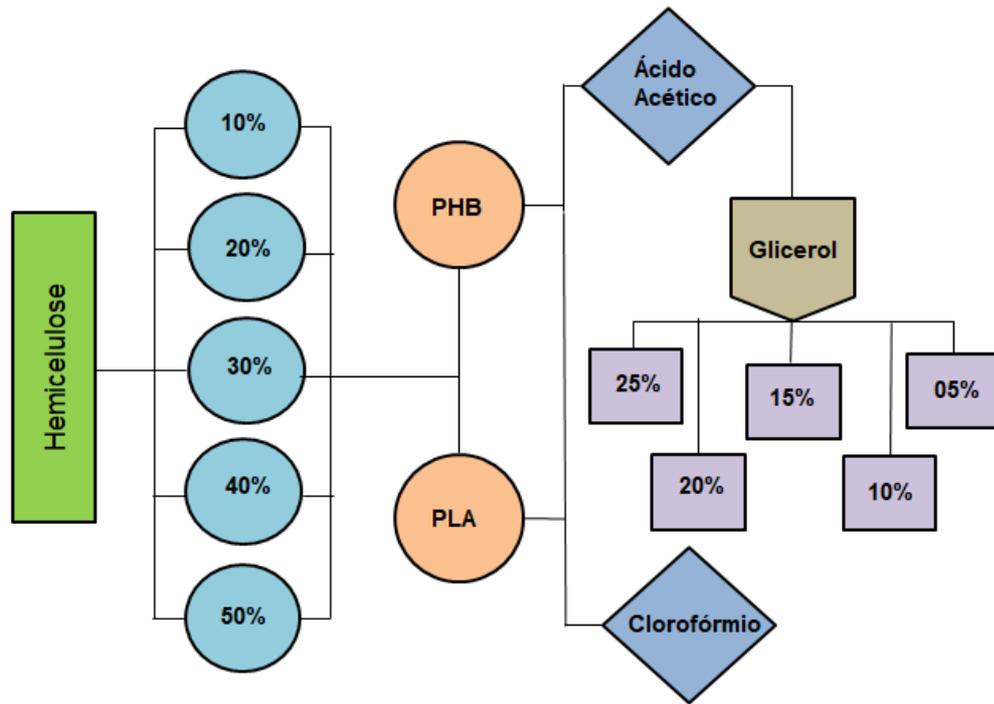


Figura 7 - Fluxograma esquematizando a formulação das blendas de hemicelulose com PHB e PLA. Os teores mostrados se referem a proporção em massa do referido componente.

Tabela 2 – Formulação das blendas de hemicelulose com PHB e PLA com suas proporções em massa

		PHB	PHB/Glicerol	PLA
Hemicelulose	Ácido Acético	Hemicelulose 10 - PHB 90	Hemicelulose 10 - PHB 65 - Glicerol 25	Hemicelulose 10 - PLA 90
		Hemicelulose 20 - PHB 80	Hemicelulose 20 - PHB 60 - Glicerol 20	Hemicelulose 20 - PLA 80
		Hemicelulose 30 - PHB 70	Hemicelulose 30 - PHB 55 - Glicerol 15	Hemicelulose 30 - PLA 70
		Hemicelulose 40 - PHB 60	Hemicelulose 40 - PHB 50 - Glicerol 10	Hemicelulose 40 - PLA 60
		Hemicelulose 50 - PHB 50	Hemicelulose 50 - PHB 45 - Glicerol 5	Hemicelulose 50 - PLA 50
Hemicelulose	Clorofórmio	Hemicelulose 10 - PHB 90		Hemicelulose 10 - PLA 90
		Hemicelulose 20 - PHB 80		Hemicelulose 20 - PLA 80
		Hemicelulose 30 - PHB 70		Hemicelulose 30 - PLA 70
		Hemicelulose 40 - PHB 60		Hemicelulose 40 - PLA 60
		Hemicelulose 50 - PHB 50		Hemicelulose 50 - PLA 50

### 3.4.1 Formulação das Blendas com Ácido Acético

Em geral, a formulações das blendas seguem as combinações de composição descritas na Figura 7 e a sequência da metodologia pode ser acompanhada na Figura 8.

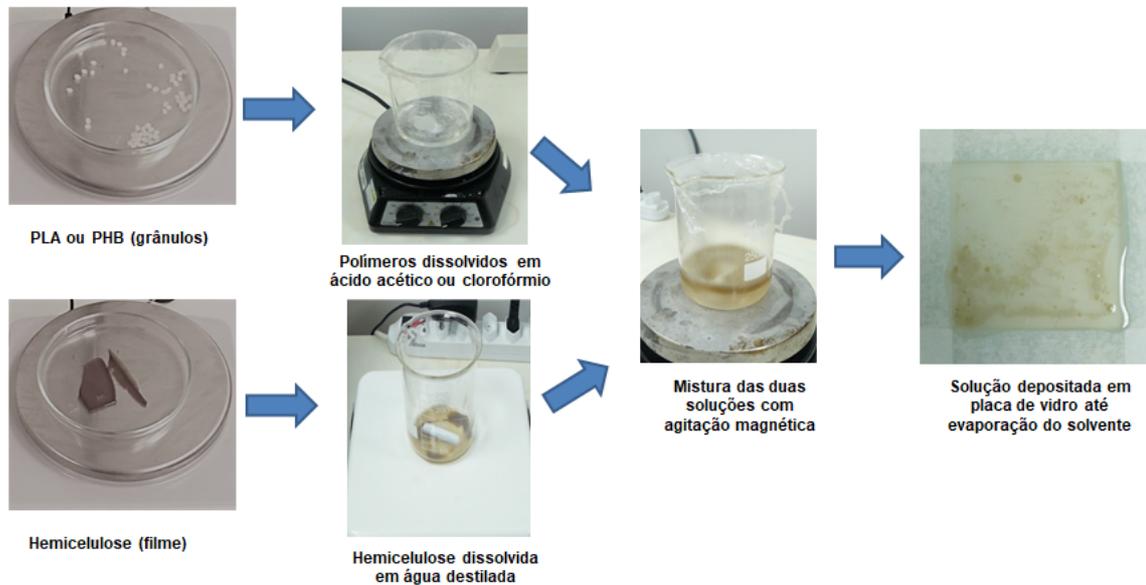


Figura 8 - Procedimento adotado para obtenção das blendas com ácido acético e clorofórmio

Para a preparação das blendas, diferentes composições tanto de hemicelulose quanto de PHB e PLA e glicerol foram testadas. Primeiramente, os grânulos de PHB ou PLA foram misturados com ácido acético e aquecidos até fervura em um béquer coberto sob agitação constante até a amostra estar completamente dissolvida (~50 min). Essa solução polimérica teve uma concentração de 0,05 g/ mL, metodologia adaptada de Anbukarasu [78]. A temperatura utilizada foi entre o ponto de ebulição do ácido acético (~118°C) e a temperatura de fusão do PHB e PLA (~180°C). Como a hemicelulose não é solúvel em ácido acético, antes de ser inserida com o solvente, a película foi dissolvida em água destilada à temperatura de 70°C sob agitação constante por 10 min. Posteriormente, parte da solução polímero-solvente, foi vertida em placas de vidro (casting) (26 X 76 mm) até a evaporação do solvente e formação dos filmes. Este procedimento foi realizado para observar o comportamento dos polímeros puros no ácido acético e compará-los com as blendas obtidas. Após essa etapa, foram fabricadas as blendas de hemicelulose com PHB e PLA, onde a solução restante de

hemicelulose com ácido acético foi introduzida em um béquer juntamente com a solução de PHB e PLA com agitação magnética constante a 80°C por 40 min. Depois foram depositadas em placas de vidro (para o casting) e secas à temperatura ambiente até a evaporação do solvente. A Figura 8 apresenta um diagrama esquemático das etapas experimentais envolvidas na confecção dos filmes. A fim de melhorar a adesão das blendas de hemicelulose com PHB, a metodologia citada acima foi modificada, onde na mistura das soluções de hemicelulose com água destilada e do PHB com ácido acético, foi acrescentado o glicerol, um plastificante muito utilizado para fabricação de filmes, onde foram agitados com um agitador magnético à temperatura de 80°C por aproximadamente 40 min e vertidos em placas de vidro até a evaporação do solvente à temperatura ambiente.

#### 3.4.2 Formulação das Blendas com Clorofórmio

Para o desenvolvimento das blendas dissolvidas com clorofórmio utilizou-se também metodologia adaptada Anbukarasu [78], com algumas diferenças da dissolução com ácido acético. O PHB e PLA foram dissolvidos em clorofórmio próximo ao seu ponto de ebulição (~70°C) com agitação magnética constante por 30 min. A hemicelulose por ser insolúvel ao clorofórmio também foi dissolvida primeiramente com água destilada para posteriormente ser imersa no clorofórmio à 70°C com agitação magnética por 30 min. Antes da obtenção das blendas, os três polímeros dissolvidos em clorofórmio foram vertidos em placas de vidro (26 X 76 mm) até a evaporação do solvente à temperatura ambiente. Já para a formulação das blendas, a solução restante de hemicelulose-clorofórmio foi imersa na solução PHB/clorofórmio e PLA/clorofórmio e agitados até a mistura atingir o máximo de homogeneidade na temperatura constante de 70°C, todo este procedimento pode ser observado na Figura 8.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS FILMES E BLENDA

#### 3.5.1 Caracterização Térmica (TGA/DSC)

O comportamento térmico dos polímeros e blendas foram caracterizados por meio da análise termogravimétrica acoplada à calorimetria exploratória diferencial (TGA-DSC). A análise foi realizada em um analisador térmico simultâneo (TGA-DSC) SDT Q600 (TA Instruments, EUA). Nesta caracterização, cerca de 10 mg de amostras foram dispostas em cadinho de alumina e aquecidas da temperatura ambiente até 600 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de 50 mL/min.

Por meio das curvas DSC obtidas, o grau de cristalinidade ( $\%X_c$ ) dos polímeros puros e das blendas foram obtidos em comparação ao polímero 100% cristalino. A cristalinidade de cada material analisado, foi determinada a partir da Equação 3, onde  $\Delta H_{f100\%}$  é a entalpia de fusão teórica para o polímero 100% cristalino, cujo valor é igual a 146 J/g para o PHB [92] e 93,1J/g para o PLA [93],  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão, em J/g, de cada amostra obtida a partir do ensaio de DSC e  $w$  é a fração mássica de PHB e PLA nas blendas.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_f \cdot 100}{\Delta H_{f100\%} \cdot w} \quad (3)$$

### 3.5.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes de blendas e os polímeros puros foram submetidos a essa análise a fim de determinar os grupos funcionais presentes em cada polímero e se essas bandas permaneceram nas blendas. Utilizou-se um espectrômetro NICOLET IS10 (Thermo Scientific) e as amostras foram analisadas pela técnica de transmissão. Os espectros foram coletados na faixa do infravermelho entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com intervalos de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 64 scans. A aquisição e manipulação dos dados foram realizadas utilizando o software OMNIC.

### 3.5.3 Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após a obtenção das blendas de hemicelulose com PHB e PLA, foram selecionadas as com aspecto homogêneo e em forma de filme para caracterização

morfológica. Primeiramente, as amostras foram metalizadas com ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-7001F, operando com tensão de aceleração de 15 kV e aumentos de 200x e 1000x, utilizando elétrons secundários (SEI). Equipamento disponível no Departamento de Biologia – Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UnB.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE JUTA

A caracterização química feita no estudo abrangeu os seguintes componentes: teores de holocelulose, alfacelulose e umidade. Esses teores foram calculados levando em consideração vários teores de hidróxido de potássio (KOH). Além disso, esse reagente foi escolhido pelo fato do KOH minimizar a degradação dos grupos terminais da hemicelulose, além de evitar sua despolimerização, resultando em uma maior precipitação do polímero [94].

Isto também foi levado em consideração, devido a grande concentração de hemicelulose na fibra de juta, como pode ser visto na Tabela 1. Segundo alguns autores [21-95], fibras com grandes concentrações de hemicelulose facilitam seu processo de extração, além de aumentar a sua produção no processo de extração alcalina.

A Tabela 3 apresenta os teores de alfacelulose, holocelulose e umidade, obtidos por Kataoka [96], da fibra de juta utilizada no procedimento de extração da hemicelulose. Também foi determinado o teor de hemicelulose, pela diferença dos valores de holocelulose e alfacelulose [91].

Tabela 3 - Composição química da fibra de juta in natura e após tratamento com KOH. Os valores foram calculados considerando massa seca.

<b>Amostra</b>	<b>Holocelulose (%)</b>	<b>Alfacelulose (%)</b>	<b>Alfacelulose corrigido (%)</b>	<b>Hemicelulose (%)</b>	<b>Umidade (%)</b>
<b><i>In Natura</i></b>	84,2	70,7	59,5	24,7	13,5
<b>KOH (5% m/v)</b>	79,2	78,1	61,8	17,4	12,2
<b>KOH (10% m/v)</b>	78,2	83,5	65,2	12,9	11,5

A juta bruta possui 84,2% de holocelulose, sendo que 59,5% são alfacelulose. Comparando esses valores como os obtidos no tratamento com o KOH é possível verificar uma redução significativa nos valores de holocelulose. No trabalho de

Kataoka [96] observou-se que o tratamento com maior concentração de KOH apresentou menor rendimento após o tratamento da fibra, entre 80 e 82%, indicando uma maior remoção dos componentes lignocelulósicos [21]. Já os rendimentos de holocelulose apresentaram variações mínimas, nas duas concentrações de KOH, que podem ser atribuídas à remoção da lignina ser semelhante ao componente não-celulósico logo que o uso do KOH para reações químicas é mais seletivo na solubilização da hemicelulose [97].

Outro fator também observado na Tabela 3 é a umidade da fibra de juta *in natura* onde ela apresentou 13,5%. Alguns autores [96-97] relatam que a fibra de juta apresenta grande porcentagem de umidade devido a presença dos grupos hidroxilas e polares em vários de seus constituintes, de acordo com eles a umidade geralmente varia entre 12,5 e 65%. Além disso, em seu trabalho, Islam [31] fez um comparativo da caracterização química da juta presente na casca e núcleo da planta onde a parte interna apresentou cerca de 12,7% e a externa 8,2%. Já os rendimentos de alfacelulose mostram que a maior concentração de KOH resultou em um teor mais alto de alfacelulose, indicando uma maior remoção da hemicelulose presente na fibra [95-98]. Isto pode ser observado na Tabela 3, onde no tratamento com a concentração de 10% m/v (KOH) a fibra apresentou cerca de 13% de hemicelulose.

Além disso, o teor de alfacelulose foi corrigido como sugerido no manual da Embrapa [91], para se obter o valor correto da hemicelulose na fibra de juta. Normalmente a faixa de conteúdo de alfacelulose está entre 59 a 63%, valor este já superior ao da madeira [12-30]. Como pode ser observado na Tabela 3, o tratamento KOH (10%) apresentou valor superior, 65,2%. Isto pode ocorrer devido a maior presença de impurezas na fibra [32]. Outros trabalhos realizados com a fibra de juta também apresentaram valores próximos, variando entre 34 a 64% [14-31].

Em seu estudo, Jahan [14] fez um comparativo da composição química da juta em seu núcleo e casca onde determinou que o teor de holocelulose na casca é maior que no interior da fibra. O valor obtido no núcleo da fibra ficou entre 72% enquanto a casca teve um aumento de 10%, ficando entorno de 82%. Também foi observado que o valor mais alto de alfacelulose apresentou o menor teor de hemicelulose, cerca de 13%. Este fato está associado a presença de impurezas da amostra, como maior quantidade de lignina presente o que pode indicar que a fibra

em estudo foi obtida da parte mais interna da juta, ou seja, mais próxima do núcleo [32-44].

Essa diferença nos teores de alfacelulose e holocelulose também pode estar associada à forma de extração da juta e tratamentos utilizados que podem diminuir o teor de lignina e aumentar a cristalinidade da fibra [100]. Esta cristalização pode ocorrer de forma heterogênea, onde a fibra apresenta regiões mais ordenadas e cristalinas [38]. Além disso, devido a grande porcentagem de hemicelulose na juta, ela apresenta natureza ácida, além de agir como aglutinante entre diferentes constituintes, como microfibrilas e lignina [101].

#### 4.2 INFLUÊNCIA NA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS POLÍMEROS APÓS A ADIÇÃO DOS SOLVENTES

Os polímeros podem apresentar comportamentos distintos quando dissolvidos em diferentes solventes. Estudos recentes mostraram que solventes fracos ou polares, como água e ácido acético, têm um papel além da solubilidade do polímero, eles afetam sua cristalinidade [57-100]. Além disso, esses solventes também podem alterar as interações interfaciais ou forças atrativas na cadeia polimérica.

Ácidos carboxílicos, como o ácido acético, podem não dissolver totalmente o polímero, porém alteram sua estrutura. Alguns autores [57-78] relatam que o ácido acético pode impedir a dissolução do PLA e PHB, entretanto proporciona a sua mobilidade. Já a hemicelulose dissolvida em ácido acético se torna mais linear em relação a outros solventes [27].

Também nota-se o comportamento desses polímeros com solventes apolares, como o clorofórmio, onde esse solvente pode dissolver completamente o PHB e PLA por apresentarem estrutura anfifílica, ou seja, uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica [103]. Já com a hemicelulose, o clorofórmio pode ser parcialmente solúvel dissolvendo suas cadeias laterais e dispersando alguns grupos funcionais [102-103].

Na Figura 9 observa-se que a hemicelulose dissolvida no clorofórmio apresentou regiões mais claras nas laterais do filme, corroborando com o fato do solvente interagir com algumas cadeias do polímero. Já a hemicelulose dissolvida no

ácido acético apresentou algumas regiões mais escuras ao longo de todo filme, esse fato está associado também a interação fraca da hemicelulose com o solvente.

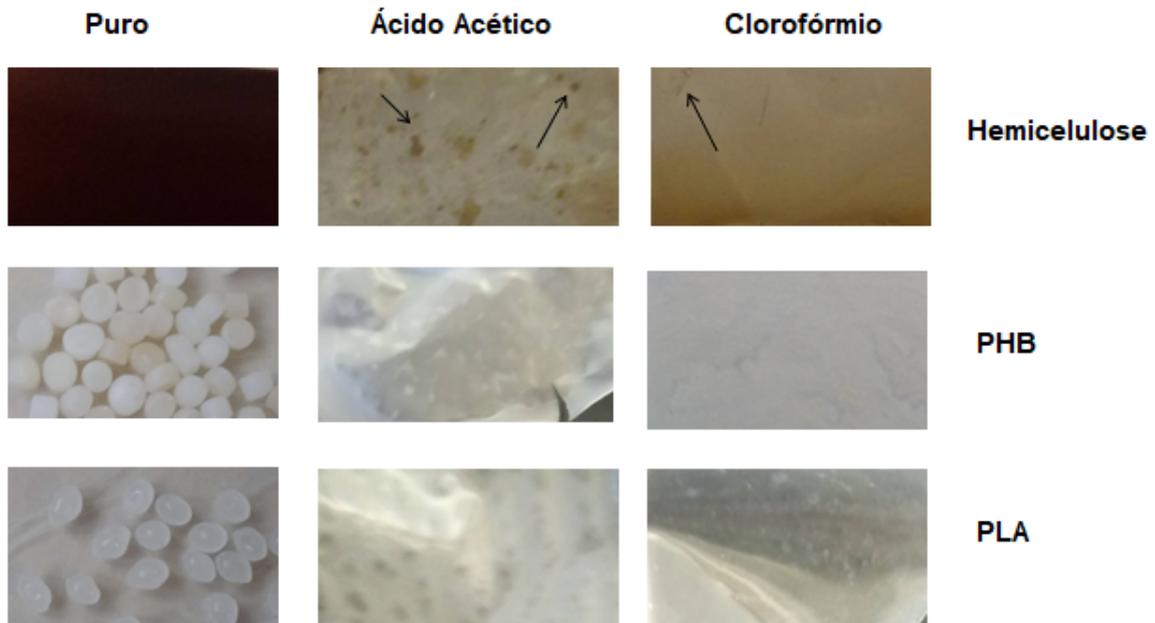


Figura 9 - Aspecto dos filmes de Hemicelulose, PHB e PLA solubilizados com ácido acético e clorofórmio.

O PHB e PLA não apresentaram grandes diferenças com os dois solventes, porém verifica-se que esses dois polímeros apresentaram maior homogeneidade quando dissolvidos com o clorofórmio. A Figura 10 mostra as curvas TG/DTG da hemicelulose, PHB e PLA puros e solubilizados com ácido acético e clorofórmio. Nota-se que a hemicelulose dissolvida em ácido acético (Figura 10A) apresentou maior estabilidade térmica do que a dissolvida em clorofórmio, este fato pode estar associado a ligações intermoleculares entre os grupos hidroxila da hemicelulose e os grupos carboxila do ácido acético [63]. Observa-se ainda que o clorofórmio apresentou pouca interação com a hemicelulose que pode estar associado a dispersão de alguns grupos funcionais [104], como os grupos acetil, ou dissolução parcial de suas cadeias laterais [105], como pode ser observada na Figura 11B.

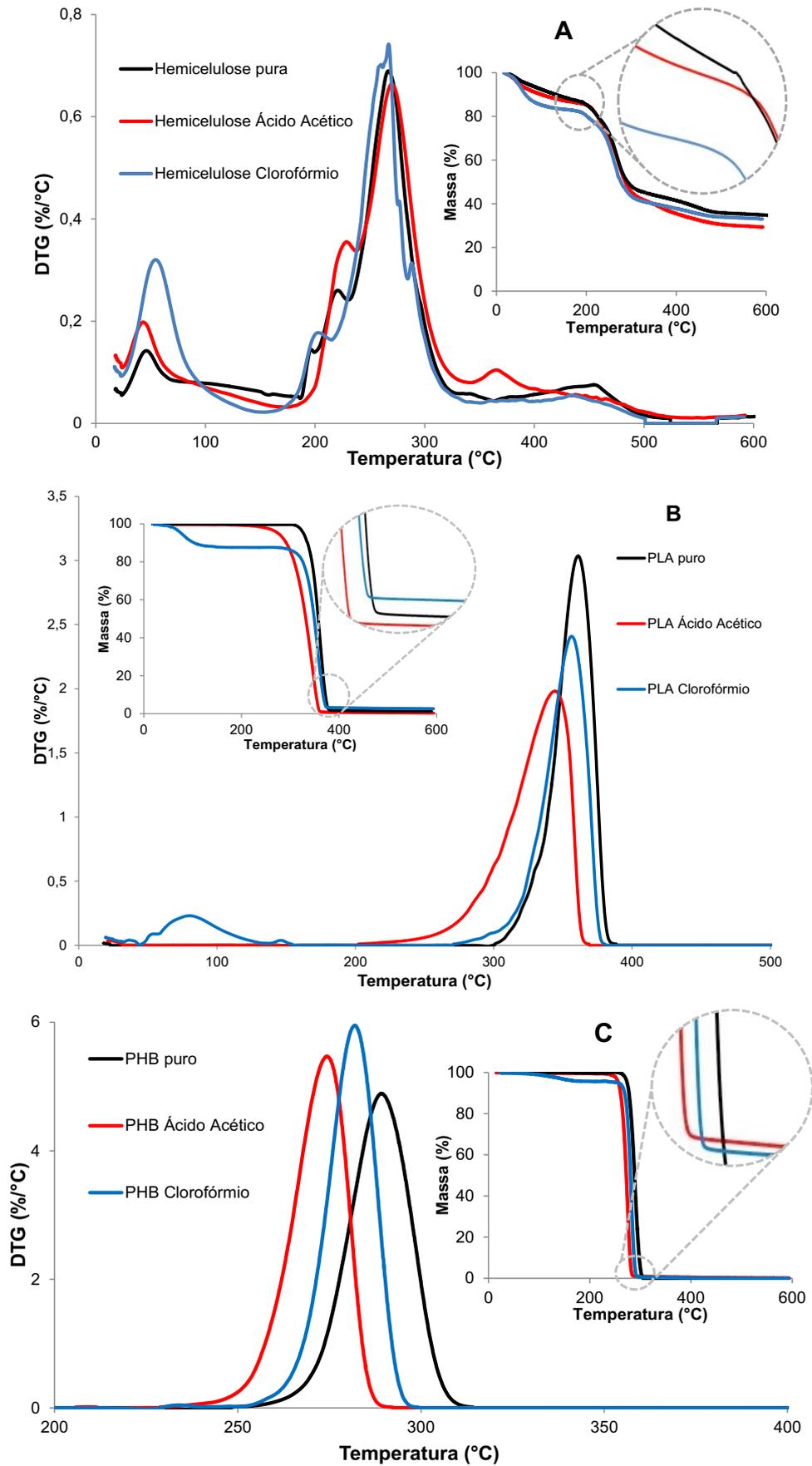


Figura 10 - Curvas TG e DTG da Hemicelulose (A), PLA (B) e PHB (C) puros e solubilizados com ácido acético e clorofórmio.

Apesar de alguns deslocamentos dos picos de degradação da hemicelulose com a inserção dos solventes, todas as amostras apresentaram três estágios de degradação, referentes a perda de massa de um material. O primeiro pico refere-se à perda de umidade da amostra entre 50 e 80°C, onde pode conter resíduos de solventes na hemicelulose dissolvida com ácido acético e clorofórmio; o segundo é representado por alguns picos conjuntos, referentes à degradação da hemicelulose, entre 190 e 280°C. Peng [106] realizou um estudo das hemiceluloses com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 30°C/min onde sua amostra degradou entre 190 e 350°C. Já o terceiro pico representa a degradação da porção celulósica presente na amostra, entre 350 e 450°C. Egüés [3] em uma taxa de 10°C/min determinou que a degradação da celulose ocorreu entre 315 e 400°C.

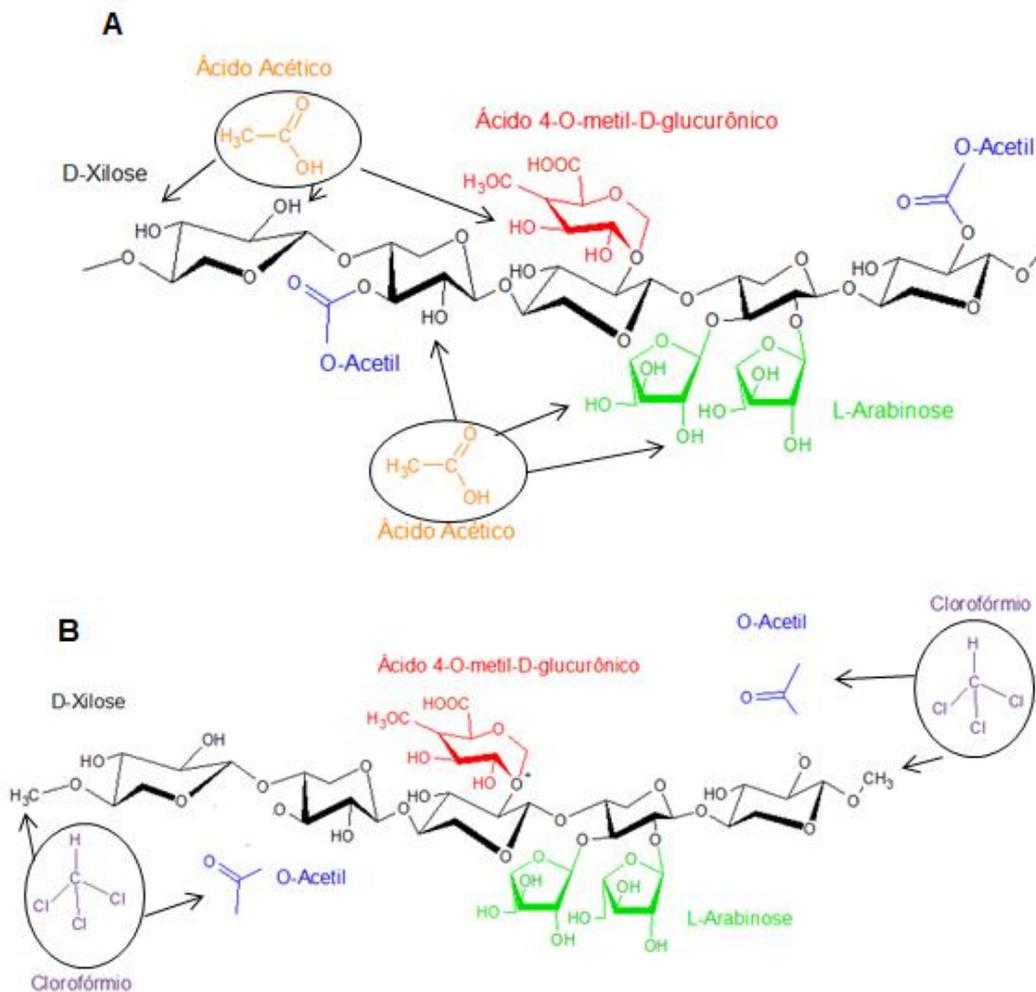


Figura 11 - Interações químicas entre a hemicelulose com ácido acético (A) e clorofórmio (B).

Nos gráficos TG/DTG, o comportamento térmico do PHB e PLA (Figura 10B e 10C), observou-se uma diminuição da estabilidade térmica dos dois polímeros quando dissolvidos com ácido acético. Esta diminuição pode ocorrer devido uma cisão das ligações ésteres do PHB e PLA quando expostas ao ácido acético, como observado no trabalho de Holmes [107]. Anbukarasu [78] também relata que as altas temperaturas de processamento com ácido acético, próximas ao seu ponto de ebulição ( $\sim 118^{\circ}\text{C}$ ), podem acelerar essa cisão das ligações ésteres que ocasionam uma diminuição da estabilidade térmica do polímero.

Além disso, a presença de ácidos carboxílicos na estrutura de poliésteres, em especial o PLA, podem ocasionar em uma grande afinidade com sua cadeia, o que pode reduzir a porcentagem de resíduos nas curvas de TG, fato este que pode ser observado na Figura 10B [108].

Na Figura 10B e 10C também se verificaram que o PHB e PLA apresentaram apenas um estágio de degradação, entre  $270$  e  $290^{\circ}\text{C}$  para o PHB e  $345$  e  $360^{\circ}\text{C}$  para o PLA, onde ocorreu pequenos deslocamentos dos polímeros dissolvidos nos dois solventes em relação ao polímero puro. No entanto, o PLA dissolvido em clorofórmio apresentou um pico em torno de  $90^{\circ}\text{C}$  referente a umidade da amostra que pode estar associada a resíduos do solvente no filme. Em trabalhos semelhantes, Machado [109] realizou uma análise do PHB a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e este apresentou degradação entre  $270$  e  $360^{\circ}\text{C}$ . Já em estudo realizado por Lin [110], na mesma taxa de aquecimento, o PLA degradou entre  $338$  e  $359^{\circ}\text{C}$ .

As curvas DSC da hemicelulose podem ser observadas na Figura 12A, onde a hemicelulose pura apresenta sua transição vítrea ( $T_g$ ) em  $190^{\circ}\text{C}$ . Hardelin [111] em uma taxa de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  determinou que a  $T_g$  foi de  $180^{\circ}\text{C}$ . Já a  $T_g$  da hemicelulose dissolvida com ácido acético teve um aumento de  $10^{\circ}\text{C}$ , fato este que pode ser corroborado com as interações químicas do polímero-solvente como observado na Figura 11A. Assim, a  $T_g$  da hemicelulose dissolvida com clorofórmio teve um decréscimo em relação a hemicelulose pura ( $165^{\circ}\text{C}$ ), devido à dissolução parcial ou dispersão do solvente na cadeia polimérica (Figura 11B).

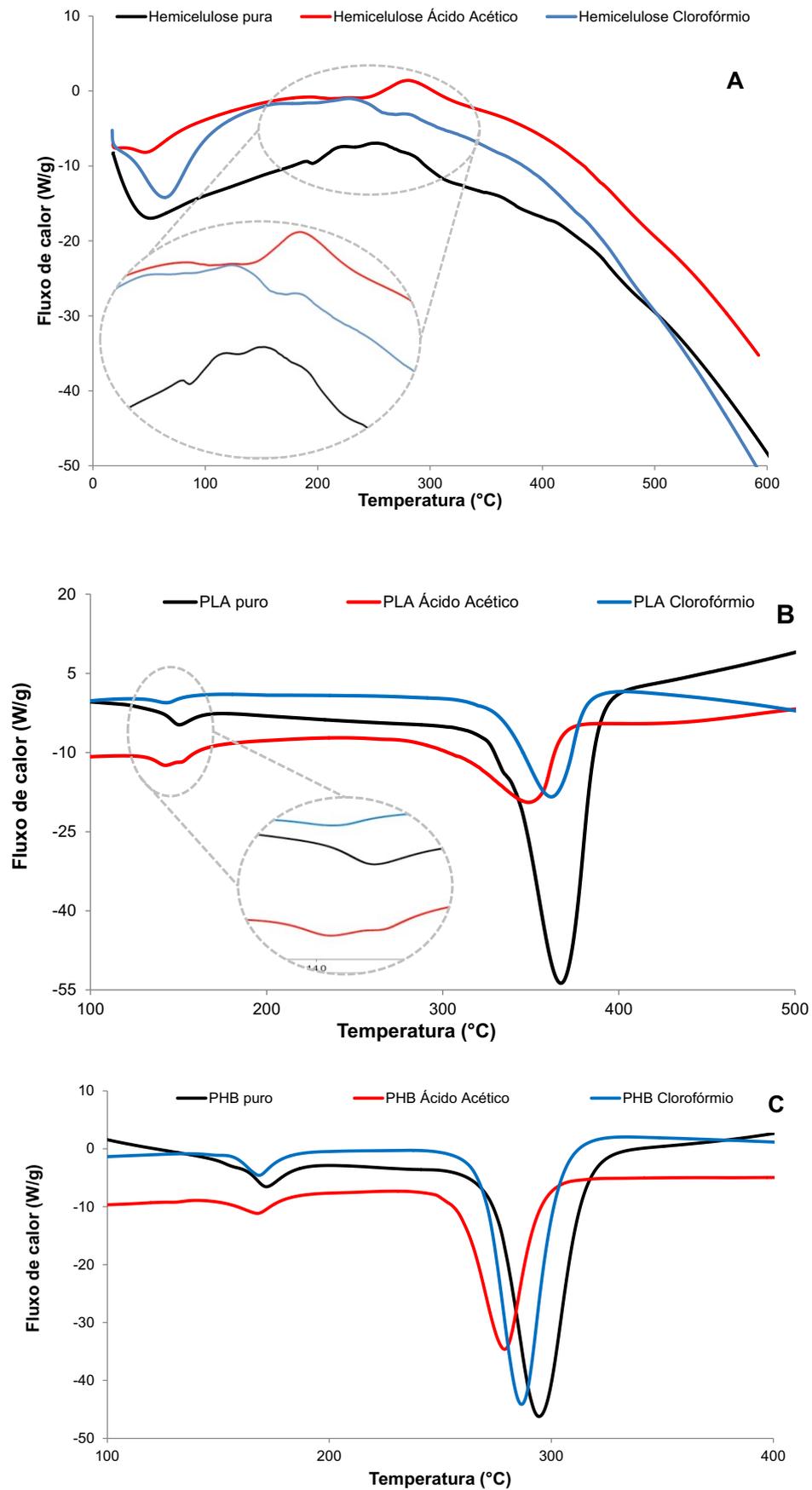


Figura 12 - Curvas DSC da Hemicelulose (A), PLA (B) e PHB (C) puros e solubilizados com ácido acético e clorofórmio.

A hemicelulose pura apresentou dois picos conjuntos, entre 210 e 250°C, referentes à sua degradação. Peng [23] em sua pesquisa relatou que a degradação da hemicelulose ocorreu entre 190 e 350°C, faixa esta semelhante ao trabalho de Mendes [112] onde a hemicelulose se degradou entre 195 e 296°C. As temperaturas de degradação da hemicelulose dissolvida com ácido acético e clorofórmio também apresentaram comportamento semelhante, onde a hemicelulose dissolvida com ácido acético apresentou uma temperatura maior em relação ao polímero puro (278°C) e a hemicelulose dissolvida com clorofórmio apresentou dois picos, o primeiro mais intenso em 229°C e o segundo em 278°C.

Nas curvas DSC do PHB e PLA observam-se comportamentos semelhante entre os polímeros puros e solubilizados com ácido acético e clorofórmio. É notória a presença de dois eventos térmicos, sendo o primeiro relacionado à temperatura de fusão ( $T_f$ ) onde ocorreu uma diminuição da temperatura com a inserção dos dois solventes utilizados. Na Figura 12B, verifica-se que o PLA (ácido acético) apresenta um pico de fusão duplo, que pode ocorrer pela polaridade do solvente que interagiu com as partes amorfas e cristalinas do polímero, ocasionando o rearranjo dos seus cristais [113]. Goonoo [93] em uma taxa de aquecimento de 10°C/min obteve um pico duplo de fusão do PLA onde relatou ter ocorrido primeiramente à fusão de alguns cristalitos formados durante o processamento do filme e posteriormente a fusão de todos os cristais do polímero.

O segundo evento térmico está relacionado à degradação do PLA e PHB onde se notam picos intensos e estreitos, evidenciando que a degradação dos polímeros ocorre de forma rápida. Para ambos os polímeros dissolvidos com ácido acético, a faixa de degradação foi reduzida. O PHB puro apresentou a entalpia de degradação entre 256 e 327°C e diminuiu para 245 e 305°C. Já o PLA puro, reduziu de 315 e 400°C para 277 e 375°C.

Alguns autores [78-111] relatam que polímeros solubilizados com ácido acético costumam apresentar maior cristalinidade, em relação aos dissolvidos com solventes apolares, como clorofórmio. Esse fato pode ser atribuído a dois fatores: (1) amostras processadas com ácido acético foram fundidas a temperaturas mais altas, durante o processo de casting, do que as amostras de clorofórmio. Portanto, mais energia térmica estava disponível no aquecimento da solução para a formação e crescimento de estruturas cristalinas. (2) Já o clorofórmio por ser mais compatível ao PHB e PLA, aumenta a mobilidade da cadeia desses polímeros suprimindo o

crescimento dos cristais, porém o filme polimérico pode apresentar mais resíduos do solvente. Esse fato está associado a melhor interação polímero-solvente, do clorofórmio com o PHB e PLA [78].

Já polímeros solubilizados em clorofórmio podem reduzir o tamanho de seus cristais devido à sua dissolução, o que acarreta na diminuição de sua cristalinidade [114]. Esse fato pode ser observado na Tabela 3, onde o PHB e PLA dissolvidos em clorofórmio apresentaram menor cristalinidade em relação ao polímero puro e solubilizado em ácido acético. Apesar desse comportamento, ou seja, o clorofórmio ser mais facilmente processado em relação ao ácido acético, sua substituição é muito requerida devido ao seu impacto ambiental, além do risco no seu processamento, como armazenamento e inflamabilidade [8].

Tabela 4 - Dados DSC e cristalinidade do PHB e PLA após a moldagem por evaporação utilizando os diferentes solventes.

		$T_{onset}$ (°C)	$T_{pico}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	% $X_c$
<b>PHB</b>	Puro	154,6	171,6	30,6	21,0
	Ácido Acético	143,9	167,8	32,4	22,2
	Clorofórmio	151,8	168,5	23,8	16,3
<b>PLA</b>	Puro	133,1	150,0	22,3	24,0
	Ácido Acético	128,2	143,2	32,1	34,5
	Clorofórmio	125,3	143,4	10,5	11,3

Os espectros de FTIR da Hemicelulose pura e com os dois solventes pode ser observado na Figura 13. Nela verificam-se vibrações de estiramento “*stretching*” e angulares “*bending*”. Segundo Silverstein [76] a primeira está associada a vibrações no mesmo eixo da ligação, porém com aumento ou diminuição da distância entre os átomos. Já nas vibrações angulares, as posições entre os átomos mudam em relação ao seu eixo original.

A espectroscopia da Hemicelulose apresenta três bandas mais intensas nas regiões de 3400, 2920 e 1036  $\text{cm}^{-1}$ . A primeira banda está relacionada às vibrações dos grupos hidroxila da hemicelulose e a presença de água residual na amostra [115], onde ocorre uma pequena redução na amostra solubilizada com ácido acético devido às interações dos grupos hidroxila da hemicelulose e carboxila do ácido [76].

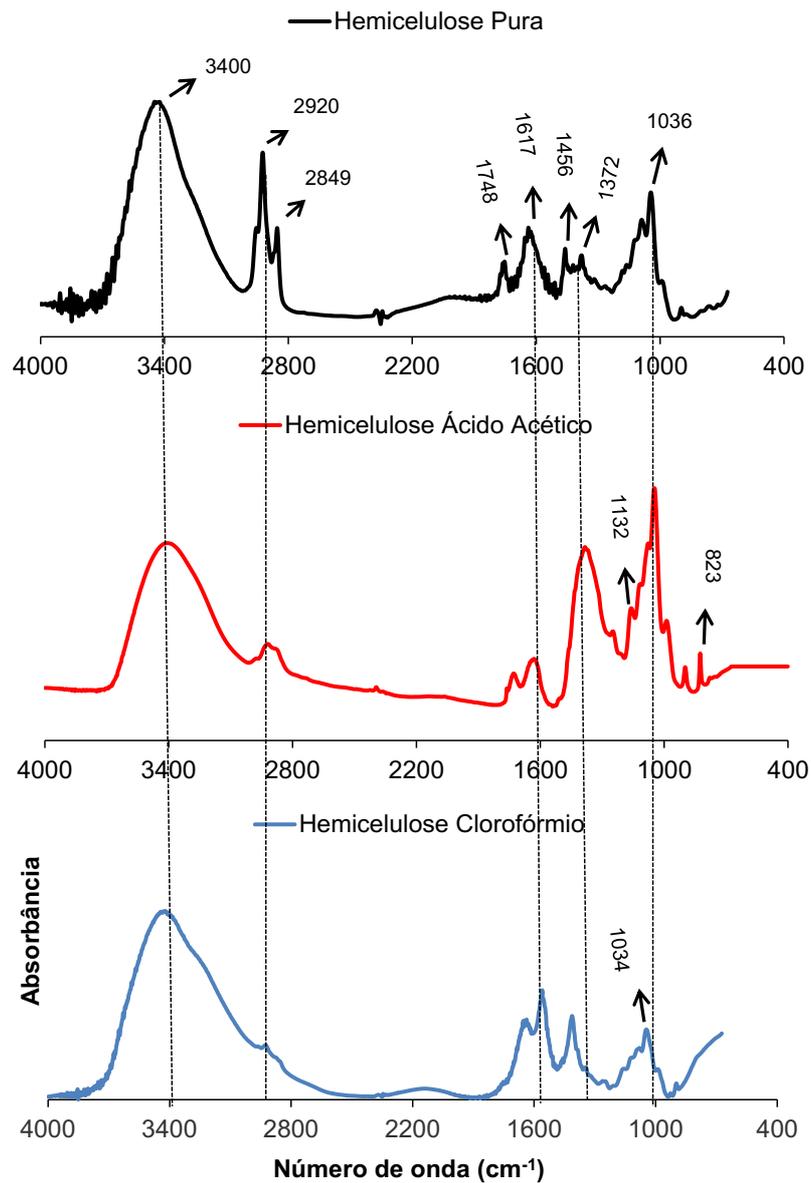


Figura 13 - Espectro de FTIR da Hemicelulose pura e solubilizada com ácido acético e clorofórmio

Já a banda em  $2920\text{ cm}^{-1}$  tem a presença de um pequeno ombro em  $2849\text{ cm}^{-1}$  que não é observado nas amostras com os dois solventes. Estas duas bandas estão relacionadas ao alongamento assimétrico e simétrico dos grupos metil e metileno da hemicelulose, respectivamente [89-103]. Na hemicelulose solubilizada com ácido acético e clorofórmio nota-se que a banda de  $2920\text{ cm}^{-1}$  foi mais larga apresentando apenas as vibrações assimétricas de C-H [116].

Em sequência, aparecem às bandas de  $1748$ ,  $1617$ ,  $1456$  e  $1372\text{ cm}^{-1}$ ; onde a primeira banda está associada ao alongamento carbonila (C=O) da hemicelulose [117], com maior intensidade na amostra com clorofórmio. Maleki [118] também

associa essa banda às vibrações de alongamento dos grupos acetila presente na hemicelulose. Já a banda de  $1617\text{ cm}^{-1}$  pode aparecer devido ao alongamento carbonila da hemicelulose e pela presença de água residual em sua estrutura [119].

Em  $1456\text{ cm}^{-1}$  ocorre uma flexão  $\text{CH}_2$  e deformação assimétrica dos grupos metil enquanto em  $1372\text{ cm}^{-1}$  acontece às deformações simétricas dos grupos metil e de C-OH [15-123]. Na hemicelulose (ácido acético) ocorreu apenas as deformações simétricas do grupo metil, de forma bem acentuada, enquanto na hemicelulose (clorofórmio) ficou nítida a banda de  $1456\text{ cm}^{-1}$ .

Já a terceira banda mais intensa de hemicelulose ( $1036\text{ cm}^{-1}$ ) está associada aos alongamentos C-O e C-C das ligações glicosídicas (C-O-C) [121-124], além de uma flexão de C-OH. Segundo Sudha [121] estas ligações glicosídicas estão associadas às unidades xilose da hemicelulose. Além disso, na hemicelulose (ácido acético) ficou nítido a banda em  $1132\text{ cm}^{-1}$  que acontece devido alongamento C-O de anéis piranose, como as unidades de açúcar xilose e glicose [83].

Ademais, a hemicelulose apresentou uma banda em  $882\text{ cm}^{-1}$  que está associada à cadeia principal das arabinoxilanas [122], onde observa-se deformações C-H das ligações glicosídicas, sendo mais referente às unidades de xilose [120]. Já a banda em  $823\text{ cm}^{-1}$ , na hemicelulose (ácido acético), indica a presença de unidades de arabinose em sua estrutura [73].

Os espectros de FTIR do PHB puro e com os dois solventes pode ser observado na Figura 14. Nele verifica-se que o PHB puro apresentou três bandas mais intensas, em  $3430$ ,  $2904$  e  $1627\text{ cm}^{-1}$ . A primeira banda está associada ao estiramento do grupo hidroxila (-OH), além da presença de carbonos e hidrogênios [60-109] e teve um pequeno deslocamento ( $\sim 2\text{ cm}^{-1}$ ) nas amostras com os dois solventes. Essa banda apresentou um pequeno ombro a  $3204\text{ cm}^{-1}$  referente ao alongamento  $-\text{CH}_3$  [123] e teve uma alteração de  $6\text{ cm}^{-1}$  na amostra solubilizada com ácido acético.

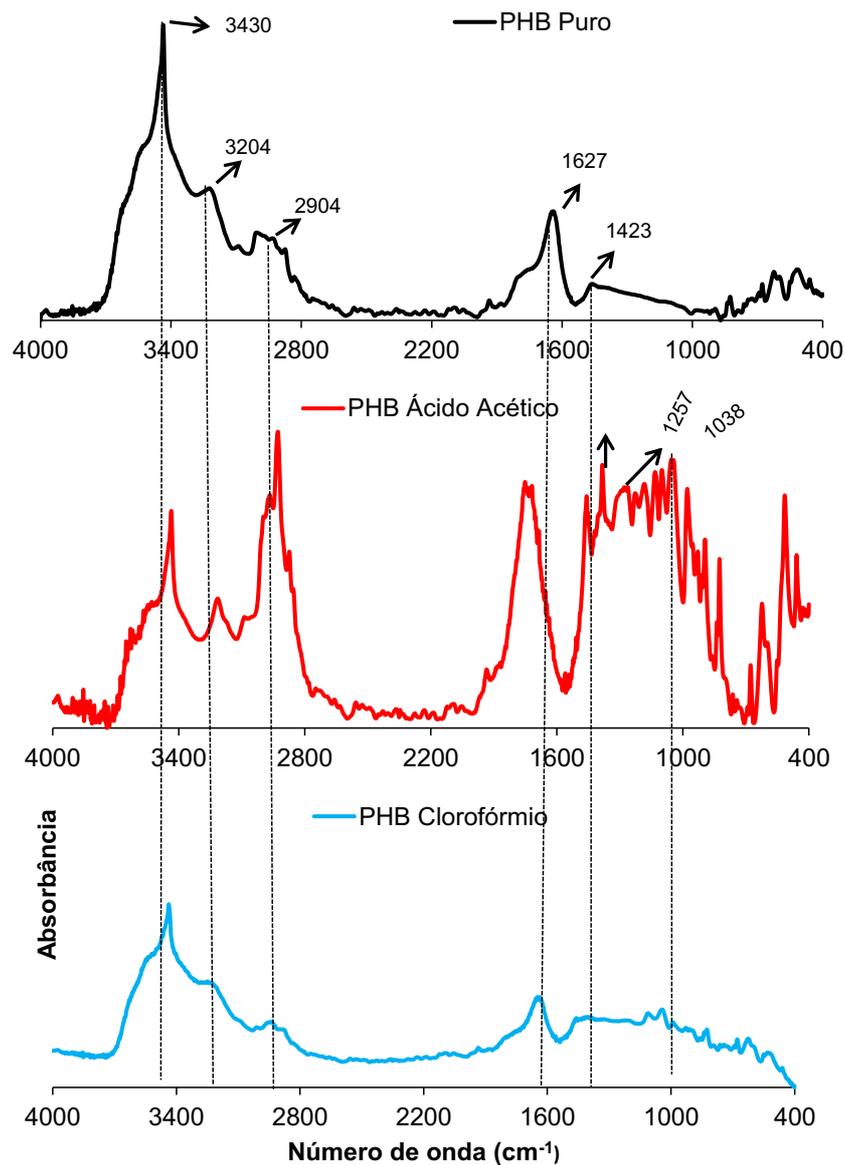


Figura 14 - Espectro de FTIR do PHB puro e solubilizado com ácido acético e clorofórmio.

Na Figura 14 observa-se uma banda com pouca intensidade em  $3051\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-H que não é notada no PHB (clorofórmio). A região de  $2967$  a  $2904\text{ cm}^{-1}$  também está relacionada ao estiramento C-H e apresentou baixa intensidade no PHB puro e com clorofórmio. Já no PHB (ácido acético) essa região de  $2967$  a  $2904\text{ cm}^{-1}$  apresentou uma intensidade alta devido a maiores vibrações de C-H [76]. Além disso, a banda em  $2865\text{ cm}^{-1}$  indica uma deformação axial de C-H [124].

O PHB, bem como os demais poliésteres apresentou seu grupo carbonila na região entre  $1800$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Araujo [125] também relatou que podem ocorrer dois

picos nesta região carbonila, um com maior intensidade que o outro. No presente estudo o PHB puro apresentou a banda referente à sua região carbonila em  $1627\text{ cm}^{-1}$  com um pequeno ombro em  $1745\text{ cm}^{-1}$ . Em alguns trabalhos [87-90], o grupo carbonila do PHB aparece entre  $1700$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Pavia [116] descreve que a ocorrência de frequências mais baixas pode está associada a ligações intramoleculares de hidrogênio ou pela presença de ligações C=C.

Já Mousavioun [126], alega que a presença de dois ombros nesta região está associada à cristalinidade do polímero, sendo o pico com menor intensidade associado à parte amorfa do componente. Esta informação corrobora com o fato de o PHB (ácido acético) apresentar um único pico do grupo carbonila e ter sua cristalinidade aumentada em relação ao polímero puro, como pode ser visto na Tabela 3. Este único pico também pode estar associado ao fato de que na região de  $1710\text{ cm}^{-1}$  está ligada a maior funcionalidade do ácido acético [127].

As bandas entre  $1350$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  ocorrem devido aos alongamentos e deformações simétricas e assimétricas de  $\text{CH}_3$ . Porém no PHB puro e com clorofórmio nota-se a presença de uma banda larga em  $1423\text{ cm}^{-1}$  demonstrando a presença de vibrações assimétricas de  $\text{CH}_3$  [128] ou de H-C-H [129]. Já o PHB (ácido acético) apresenta em  $1379\text{ cm}^{-1}$  vibração simétrica de  $\text{CH}_3$ . Gomes [130] relata que essas vibrações entre  $1300$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  são muito evidentes devido à presença do ácido acético.

Além disso, várias bandas entre  $1100$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados aos grupos C-O-C sendo mais evidentes com a presença de mais cristais [128], neste caso, na amostra de PHB (ácido acético). Arrieta [123] afirma que quando o PHB apresenta maior cristalinidade esta banda está presente em  $1257\text{ cm}^{-1}$ , podendo ter sua intensidade reduzida quando utilizado em blendas poliméricas. Já Seoane [81] alega que a presença de solventes residuais em filmes poliméricos geralmente reduzem a intensidade das bandas características dos polímeros puros. Entretanto, a presença de ácido acético no PHB intensificou algumas bandas, principalmente as associadas à cristalinidade da amostra.

Singh [131] também descreve uma banda característica do PHB em  $1038\text{ cm}^{-1}$  relacionada a presença de ligações C-O, porém ela não está muito nítida no PHB puro, onde Pi [132] relata que isto pode ocorrer devido uma sobreposição com as bandas referentes ao grupo C-H, dificultando sua visualização. Além disso, as bandas entre  $800$  e  $975\text{ cm}^{-1}$  ocorrem devido ao alongamento simétrico C-O-C [6] e

as de 490 a 882  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem pelas vibrações simétricas de H-C-H e do grupo hidroxila [129].

Na Figura 15 observa-se o espectro do PLA puro e solubilizado em ácido acético e clorofórmio. As primeiras bandas do PLA puro estão em 3644 e 3493  $\text{cm}^{-1}$  e são referentes às vibrações do grupo hidroxila e harmonia do grupo éster [126-127], respectivamente. As bandas de 2974, 2929 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas as vibrações assimétricas e simétricas de  $\text{CH}_3$  em hidrocarbonetos saturados [128-129]. Revati [136] também associa essas bandas às vibrações de flexão de CH.

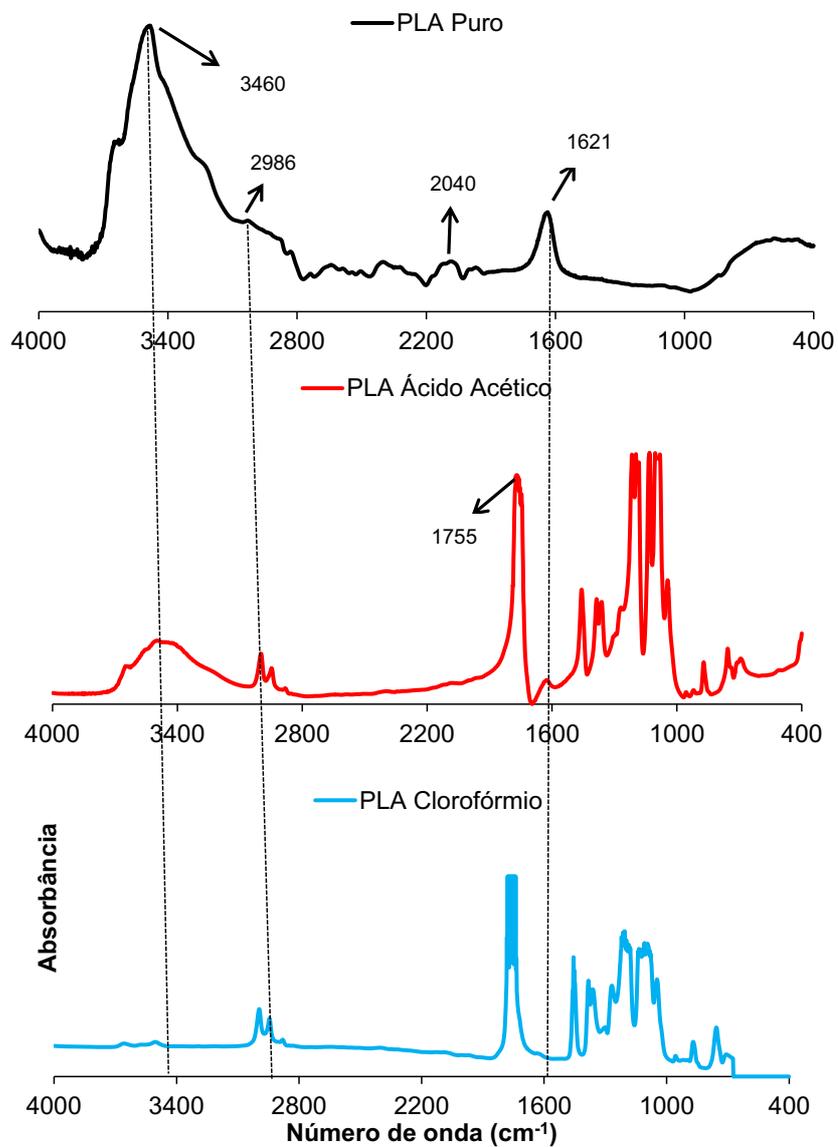


Figura 15 - Espectro de FTIR do PLA puro e solubilizado com ácido acético e clorofórmio.

O PLA com os dois solventes sofreu alteração nas bandas de 2974 e 2929  $\text{cm}^{-1}$ , onde o ácido acético e o PLA apresentaram interações intermoleculares formando uma única banda próximo a 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Chen [64] relata que essa única banda está associada ao grupo hidroxila do PLA, onde o ácido acético o torna mais hidrofílico. Já no PLA (clorofórmio) essas duas bandas também interagiram com o solvente, onde nota-se uma redução de suas intensidades. Essas reduções também apareceram nas bandas entre 2974 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  [137].

Também notou-se uma mudança na banda relacionada ao grupo carbonila, onde o PLA puro apresentou um pico duplo entre 1748 e 1707  $\text{cm}^{-1}$ . Alguns autores [45-110] alegam que a banda de 1748  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada a fase amorfa do PLA e a de 1707  $\text{cm}^{-1}$  a fase cristalina. Assim, observa-se um aumento drástico dos cristais no PLA (ácido acético) onde a banda de 1707  $\text{cm}^{-1}$  ficou muito intensa, corroborando com os dados da Tabela 3. Já o PLA (clorofórmio) reduziu seus cristais, além de apresentar uma banda intensa em 1748  $\text{cm}^{-1}$ , o que pode estar relacionado a melhor interação polímero-solvente e pela presença de solvente residual no filme após o processo de moldagem por solvente [138].

A banda em 1600  $\text{cm}^{-1}$  refere-se as vibrações C=C do PLA e também está associada as interações intermoleculares entre o PLA e os dois solventes [126-130]. Na Figura 15 observa-se que no PLA (clorofórmio) essa banda desapareceu o que indica melhor compatibilidade entre o polímero e o solvente. Além disso, as bandas entre 1451 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  ficaram mais nítidas e intensas com os dois solventes, principalmente a banda de 1255  $\text{cm}^{-1}$  referente ao alongamento C-O-C e que está associada a interações intermoleculares [110-131].

Em seguida, a banda de 1139  $\text{cm}^{-1}$  apresenta um pequeno ombro em 1103  $\text{cm}^{-1}$  onde ambos estão associados ao alongamento das ligações C-O no grupo CH-O do PLA [129-133]. Ademais, observa-se a banda em 1020  $\text{cm}^{-1}$  que está relacionada com o alongamento O-C do PLA [123]. Hardiansyah [140] alega que as bandas em 1139, 1103 e 1020  $\text{cm}^{-1}$  são ocasionadas por alongamento das ligações ésteres do PLA.

Já a região entre 900 e 650  $\text{cm}^{-1}$  é considerada uma das principais no espectro do PLA, indicando presença de vibrações angulares de C-H de anéis aromáticos [76]. A presença desses anéis é também notada nas bandas entre 1600 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  relacionada as vibrações C=C. Lopera-Valle [141] alega que as bandas em 907 e 862  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem pelo estiramento das vibrações C-C, porém outros

autores [76-109] relatam que também podem ocorrer vibrações de flexão de CH nesta mesma região.

#### 4.3 ASPECTO DOS FILMES DE BLENDA DE HEMICELULOSE, PHB E PLA UTILIZANDO MOLDAGEM COM ÁCIDO ACÉTICO OU CLOROFÓRMIO

As blendas de hemicelulose com PLA e PHB preparadas pela moldagem utilizando os dois solventes apresentaram diferenças relevantes em termo de aspecto dos filmes. Os filmes das blendas hemicelulose/ PHB preparadas utilizando o ácido acético como solvente foram quebradiças conforme pode ser visualizado na Figura 16.

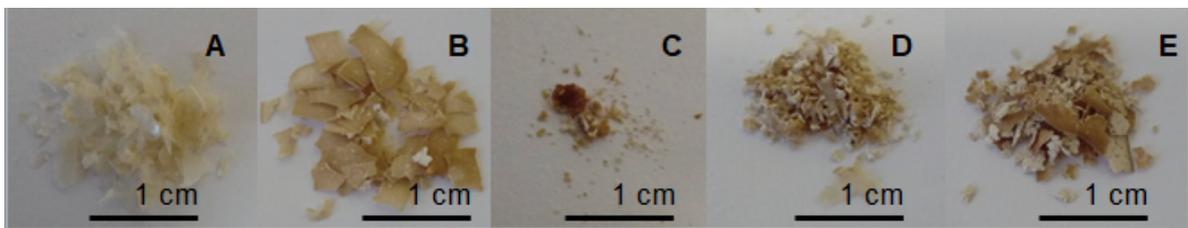


Figura 16 - Blendas de Hemicelulose 10 – PHB 90 (A), Hemicelulose 20 – PHB 80 (B), Hemicelulose 30 – PHB 70 (C), Hemicelulose 40 – PHB 60 (D) e Hemicelulose 50 – PHB 50 (E) com ácido acético.

Apesar dessas blendas não formarem filmes notou-se uma homogeneidade em sua mistura, indicando boa interação do solvente e os polímeros utilizados. Diferentemente, nas blendas com clorofórmio, conforme pode ser observado na Figura 17, observou-se a formação de filmes, porém a hemicelulose não se dispersou na maioria das blendas. A falta de interação da hemicelulose com o clorofórmio pode ter ocasionado isso.



Figura 17 - Blendas de Hemicelulose 10 – PHB 90 (A), Hemicelulose 20 – PHB 80 (B), Hemicelulose 30 – PHB 70 (C), Hemicelulose 40 – PHB 60 (D) e Hemicelulose 50 – PHB 50 (E) com clorofórmio.

Além disso, observa-se que a blenda Hemicelulose 50 – PHB 50 (Figura 17E) foi a mais homogênea apresentando uma maior dispersão da hemicelulose. Este

fato pode ocorrer devido a maior concentração de hemicelulose e clorofórmio no procedimento de obtenção da blenda [142].

Diferentemente do PHB, duas blendas de PLA e hemicelulose com ácido acético (Hemicelulose 40 – PLA 60 e Hemicelulose 50 – PLA 50) dividiram-se em dois componentes, um em forma de filme e outro de forma de espuma, como se pode observar na Figura 18. As demais blendas apresentaram a forma de pó (Figura 19). Apesar de não terem formado filme, elas também ficaram homogêneas o que corrobora com a boa interação do ácido acético com os três polímeros utilizados no presente estudo.

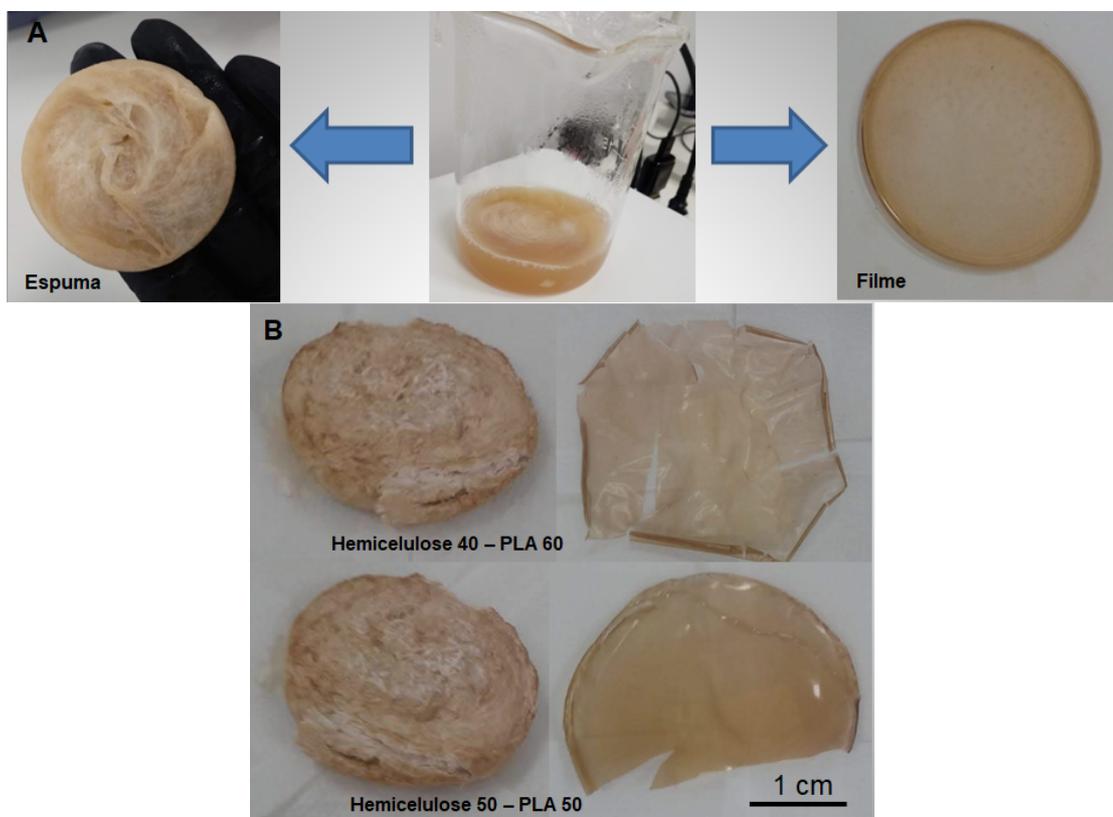


Figura 18 - Etapas de obtenção das Blendas Hemicelulose/ PLA em formato de espuma e filme (A) e Blendas Hemicelulose 40 – PLA 60 e Blendas Hemicelulose 50 – PLA 50 (B).

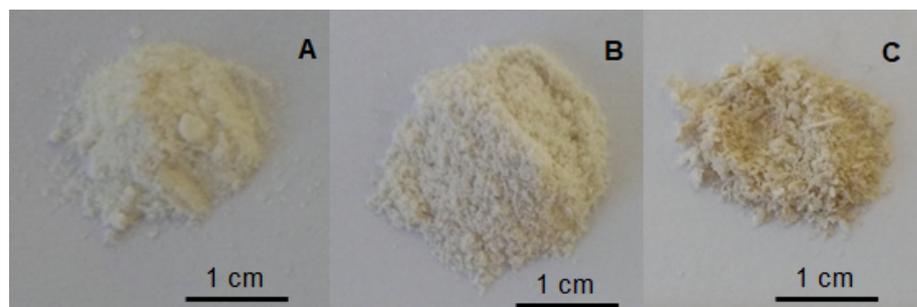


Figura 19 - Blendas de Hemicelulose 10 – PLA 90 (A), Hemicelulose 20 – PLA 80 (B) e Hemicelulose 30 – PLA 70 (C).

Como as blendas de hemicelulose/ PHB preparadas pela evaporação do ácido acético apresentaram melhores resultados. A mesma metodologia foi adotada na presença de um plastificante, o glicerol, a fim de melhorar o aspecto das blendas e quiçá a formação de filme. Essas blendas podem ser observadas na Figura 20 onde as misturas com 10 e 20% de hemicelulose, formaram filmes apesar de não ficarem contínuas.



Figura 20 - Blendas de Hemicelulose 10 – PHB 65 – Glicerol 25 (A), Hemicelulose 20 – PHB 60 – Glicerol 20 (B), Hemicelulose 30 – PHB 55 – Glicerol 15 (C), Hemicelulose 40 – PHB 50 – Glicerol 10 (D) e Hemicelulose 50 – PHB 45 – Glicerol 5 (E), preparadas com ácido acético.

A presença do clorofórmio nas blendas com PLA (Figura 21) também fez com que a hemicelulose se dispersasse no filme. Como relatado anteriormente, alguns autores [101-102] afirmam que essa dispersão pode ocorrer devido a hemicelulose não ser totalmente solúvel no clorofórmio, onde esse solvente apenas afasta alguns grupos de sua cadeia, como o grupo acetil, ou dissolve parcialmente seus grupos laterais.

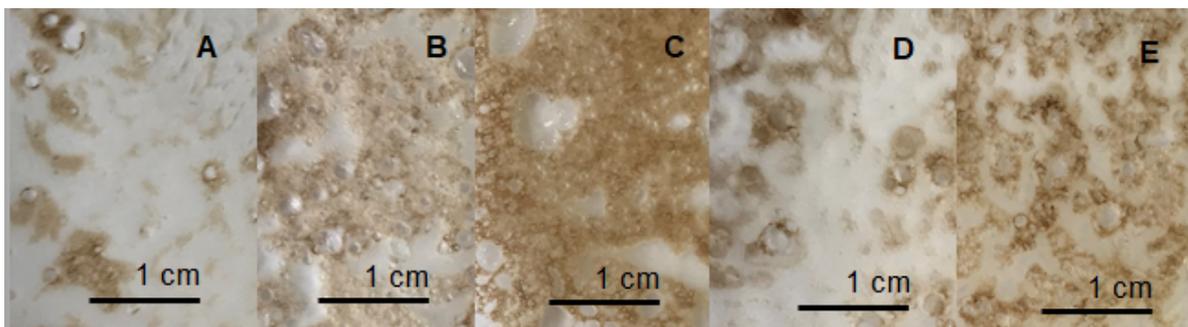


Figura 21 - Blendas de Hemicelulose 10 – PLA 90 (A), Hemicelulose 20 – PLA 80 (B), Hemicelulose 30 – PLA 70 (C), Hemicelulose 40 – PLA 60 (D) e Hemicelulose 50 – PLA 50 (E) com clorofórmio.

Além disso, devido a falta de cristalinidade da hemicelulose o processamento pela técnica de “*solvent casting*” se torna a indicada para blendas com polímeros amorfos e semicristalinos. Porém blendas preparadas por esta técnica podem

apresentar alguma separação de fases o que de certa forma, dificulta a formação de filmes [79].

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS BLENDA

O comportamento térmico das blendas de hemicelulose com PHB e PLA foi analisado pela técnica TGA/DSC a fim de se verificar o efeito que os solventes causaram na estrutura dos três polímeros. Na Figura 22 observam-se as curvas TG/DTG das blendas de hemicelulose e PHB com ácido acético e clorofórmio. Todas as blendas degradaram em temperaturas inferiores ao PHB. Em alguns trabalhos [102-134] também foi observado uma redução da temperatura de degradação e cristalinidade das blendas com PHB. Porém essas blendas apresentam funcionalidades químicas que melhoraram seu desempenho, como a maior presença de grupos hidroxilas.

Todas as blendas de hemicelulose e PHB com ácido acético apresentaram dois picos de degradação, com exceção da blenda Hemicelulose 10 – PHB 90. Elas apresentaram comportamento semelhante ao da hemicelulose solubilizada no ácido acético, porém o primeiro pico foi o mais intenso da análise (Figura 22A). Já a blenda Hemicelulose 10 – PHB 90 apresentou o mesmo comportamento do PHB (ácido acético), no entanto sua temperatura de degradação foi reduzida, ficando em torno de 224°C.

As blendas de hemicelulose e PHB com clorofórmio também apresentaram dois estágios de degradação, sendo o segundo idêntico para todas as blendas, 272°C. Esse valor foi intermediário aos obtidos para a hemicelulose e PHB dissolvidos em clorofórmio que apresentaram as temperaturas de 266 e 280°C, respectivamente.

Esse comportamento das blendas de hemicelulose e PHB com os dois solventes, indicam certa imiscibilidade entre os polímeros, onde Rayón [113] em seu estudo analisou o comportamento do PHB e PHBV com polissacarídeos. Ele determinou que a imiscibilidade das blendas estava diretamente relacionada na estabilidade térmica e flexibilidade dos filmes. Além disso, seus resultados indicaram que as blendas com PHB foram parcialmente miscíveis enquanto as com PHBV

foram imiscíveis, sendo essa imiscibilidade decorrente da fraca adesão interfacial na mistura [136-137].

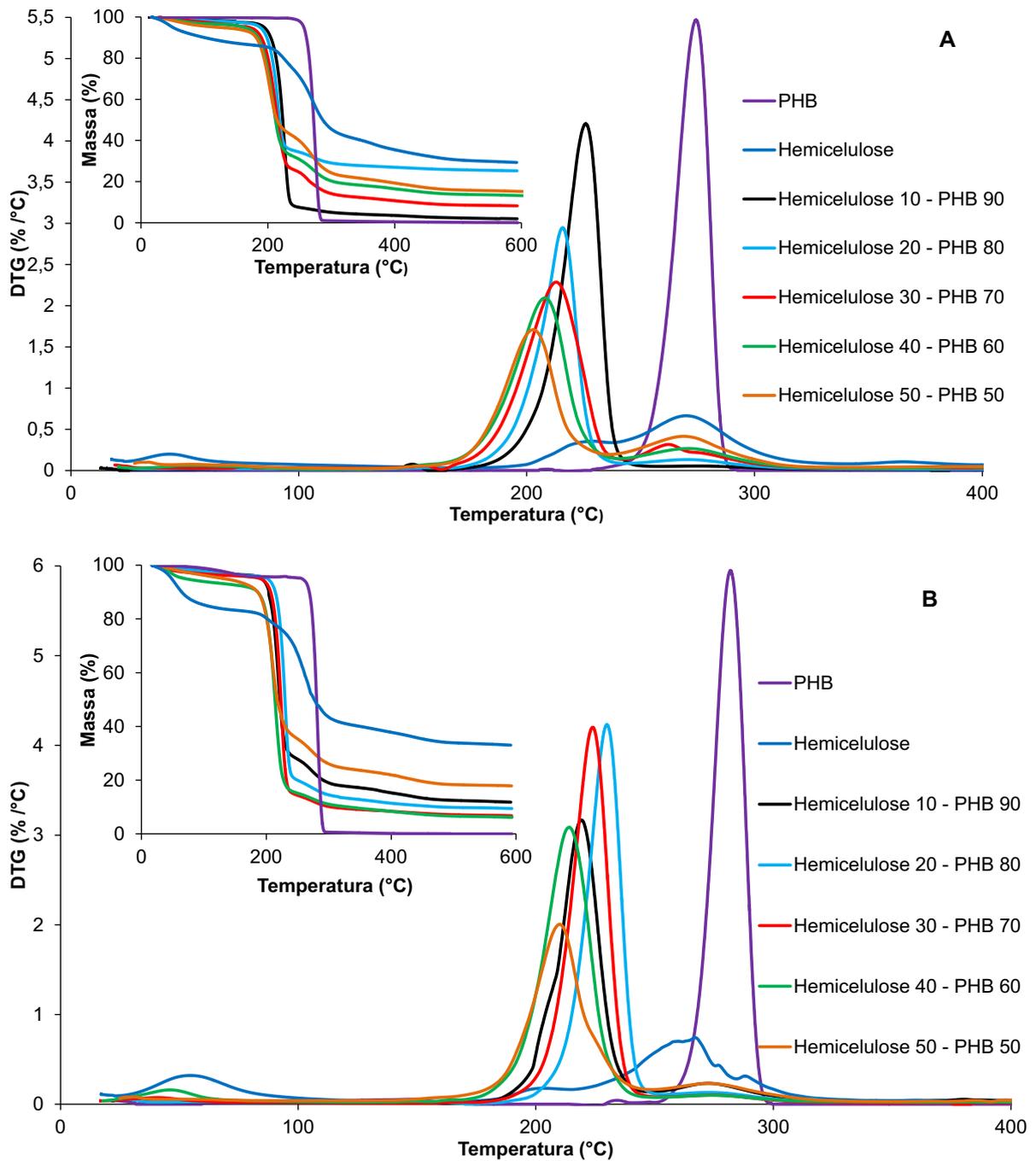


Figura 22 - Curvas TG e DTG das blendas de Hemicelulose com PHB com ácido acético (A) e clorofórmio (B).

A redução da estabilidade térmica das blendas também pode estar associada a impurezas do processo de extração da hemicelulose como hidróxido de potássio [145], além de resíduos de solvente no processamento das blendas [83]. Grande

[19] relata que resíduos de solvente podem causar uma degradação do material o que leva a diminuição de algumas propriedades da blenda.

Na Figura 23 observa-se que as blendas de hemicelulose e PHB com ambos solventes apresentaram dois principais estágios de degradação. O primeiro evento está associado a temperatura de fusão ( $T_f$ ) e o segundo a temperatura de degradação das amostras. Também se verifica na Figura 23A que as blendas com ácido acético apresentaram o pico de  $T_f$  mais intenso em relação ao PHB (ácido acético).

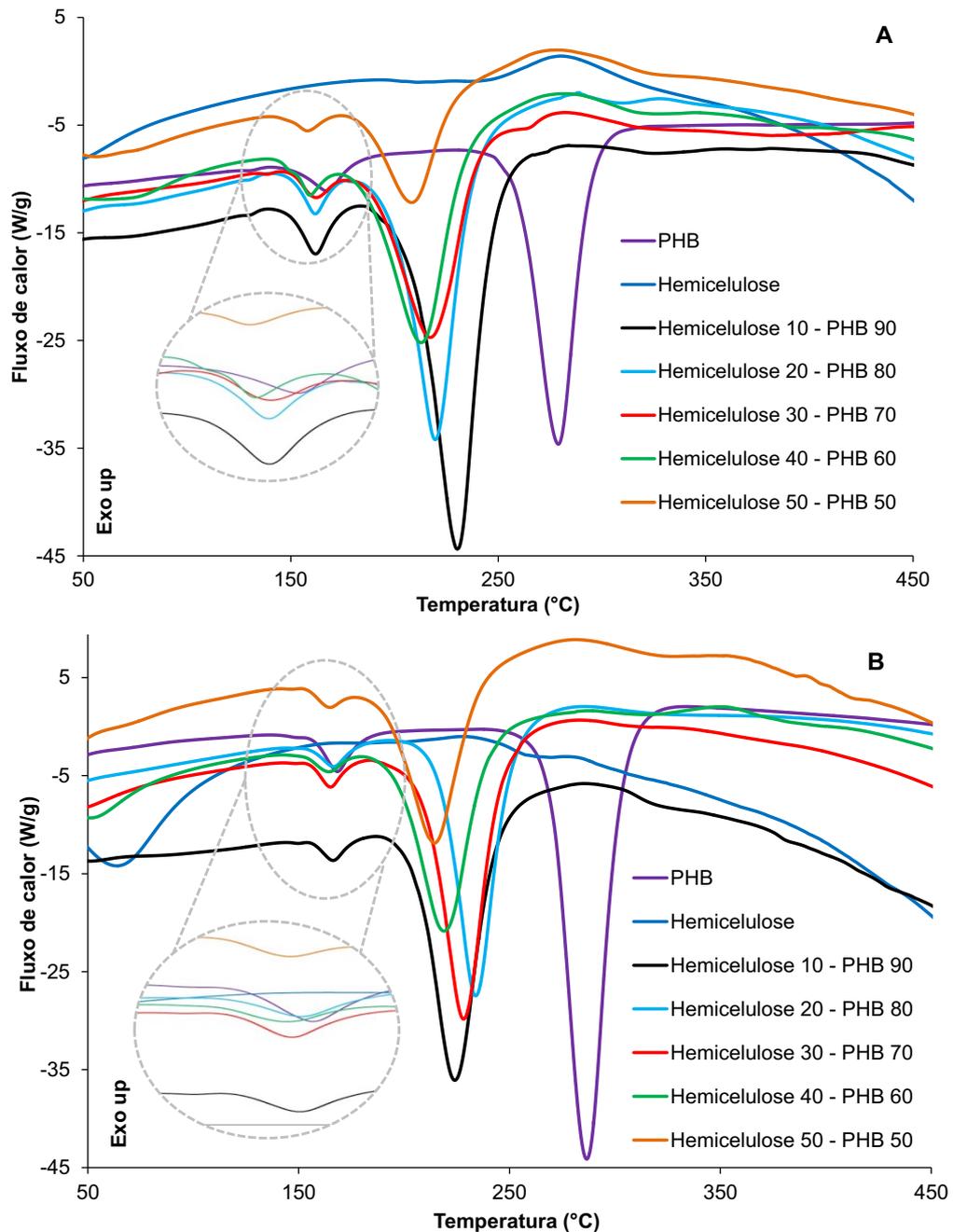


Figura 23 - Curvas DSC das blendas de Hemicelulose com PHB com ácido acético (A) e clorofórmio (B).

As blendas com clorofórmio, em sua maioria, apresentaram pico de fusão menor em relação ao PHB (clorofórmio). Na tabela 5 pode ser observada a cristalinidade das blendas de hemicelulose e PHB com os dois solventes. Também se verifica que as blendas dissolvidas com ácido acético apresentaram maior cristalinidade em relação às com clorofórmio. O PHB apresentou cristalinidade de 22% com ácido acético e 16% com clorofórmio, onde as blendas Hemicelulose 10 – PHB 90 (Ácido Acético) e Hemicelulose 30 – PHB 70 (Clorofórmio) apresentaram 25 e 18%, resultados estes superiores a dos polímeros.

Tabela 5 - Dados DTG e DSC das blendas de hemicelulose e PHB com ácido acético e clorofórmio

	Ácido Acético		Clorofórmio		Ácido Acético		Clorofórmio				
	DTG				DSC						
	T <sub>pico1</sub> (°C)	T <sub>pico2</sub> (°C)	T <sub>pico1</sub> (°C)	T <sub>pico2</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	%X <sub>c</sub>	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	%X <sub>c</sub>	
PHB	272		280		167,8	32,4	22	168,5	23,8	16	
Hemicelulose	224	267	257	266							
Hemicelulose 10 - PHB 90	224		218	272	162,0	33,2	25	166,5	12,3	9	
Hemicelulose 20 - PHB 80	215	269	230	272	161,7	18,4	16	166,6	20,4	17	
Hemicelulose 30 - PHB 70	211	261	222	272	161,9	15,8	15	165,2	18,2	18	
Hemicelulose 40 - PHB 60	205	270	212	272	159,0	14,9	17	164,2	13,7	16	
Hemicelulose 50 - PHB 50	200	267	208	272	158,1	11,0	15	164,5	5,9	8	

O aumento dos cristais nas blendas com ácido acético pode ocorrer devido a melhor interação entre o solvente com o PHB e PLA, onde os grupos ésteres de sua cadeia interagem tanto com o solvente quanto com a hemicelulose [146]. Ambos, por serem polímeros anfífilos também apresentam boa interação com solventes apolares, como clorofórmio, onde os carbonos e hidrogênios ao longo de sua cadeia interagem com o solvente [103], como pode ser visto na Figura 24.

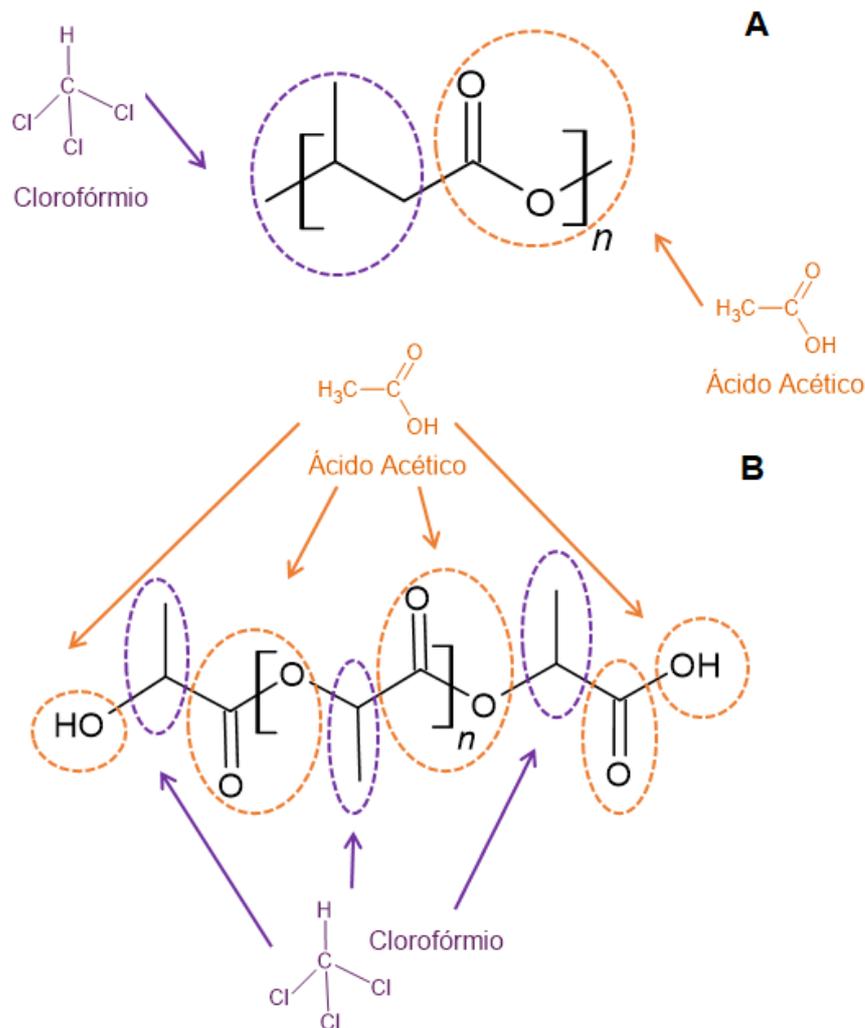


Figura 24 - Interações químicas do ácido acético e clorofórmio com o PHB (A) e o PLA (B).

Grossman [147] alega que o PHB e PLA apresentam baixa polaridade e por isso possuem maiores ligações de hidrogênio que contribuem para maiores interações intermoleculares. Ele também destaca que esses polímeros em blendas com polissacarídeos apresentam maior compatibilidade, quando se detecta a localização interfacial dos compostos anfífilos na mistura.

Também foi analisada a presença de plastificante, glicerol, nas blendas de hemicelulose e PHB com ácido acético como pode ser observado na Figura 25. Nas curvas TG/DTG (Figura 25A), a presença do plastificante fez com que as blendas apresentassem um único estágio de degradação entre 207 e 217°C. Segundo Requena [139] isto ocorre devido o rearranjo das moléculas indicando interação dos polímeros com o glicerol.

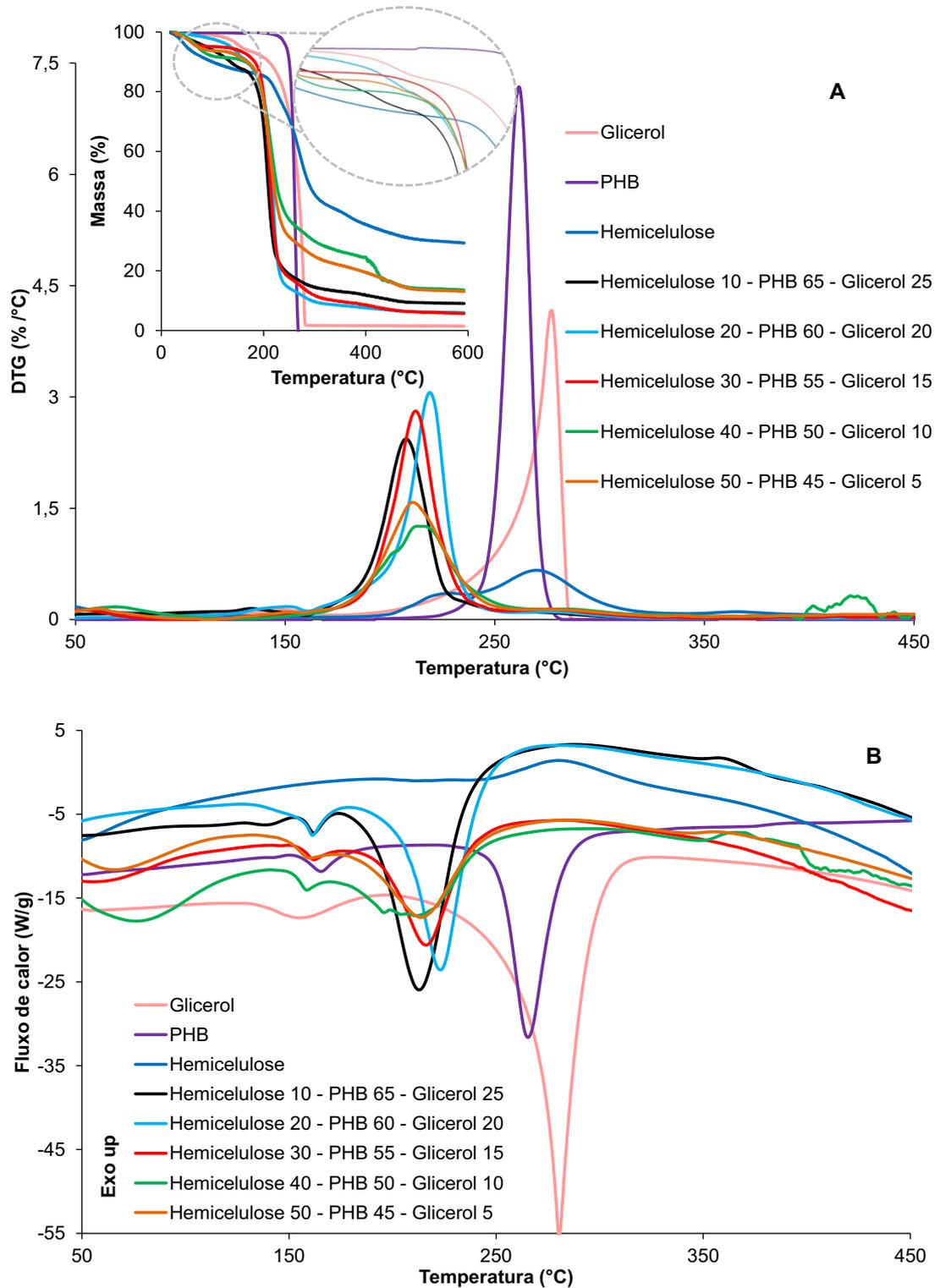


Figura 25 - Curvas TG/DTG (A) e DSC (B) das blendas de Hemicelulose e PHB com ácido acético e glicerol.

A intensidade dos picos no gráfico DTG também foi reduzida com a presença do glicerol, para as blendas com 10 e 40% em massa de hemicelulose, onde pode ter ocorrido uma alteração na estrutura da hemicelulose, além da remoção de parte

do PHB presente na blenda [142-143]. Além disso, foi observado nas curvas DSC (Figura 25B) uma redução da temperatura de fusão de algumas blendas, onde Heikkinen [86] descreve como uma mobilidade do plastificante na estrutura do polímero, logo que em seu estudo o PHB com glicerol apresentou uma redução de  $T_f$  de ( $\sim 3^\circ\text{C}$ ), valor este próximo às blendas analisadas.

A cristalinidade das blendas, com exceção da blenda com 20% em massa de hemicelulose, teve uma redução que pode estar associada à diminuição em massa do PHB na blenda, como também uma interação dos grupos hidroxilas presentes no glicerol com as ligações ésteres do PHB e hemicelulose [63-142]. Essa diminuição da cristalinidade das blendas também pode estar associada a uma perda de massa do glicerol, em torno de  $155^\circ\text{C}$ , onde em alguns trabalhos ficou evidente entre  $170$  e  $230^\circ\text{C}$  [2].

O gráfico TG/DTG das blendas de hemicelulose e PLA com ácido acético pode ser observado na Figura 26. Nesta figura verifica-se que as blendas de Hemicelulose 40 – PLA 60 e Hemicelulose 50 – PLA 50, na forma de filme, apresentaram comportamento semelhante ao da hemicelulose (ácido acético). Isso caracteriza que nessas blendas onde houve maior incremento de hemicelulose ocorreu uma separação do PLA na mistura.

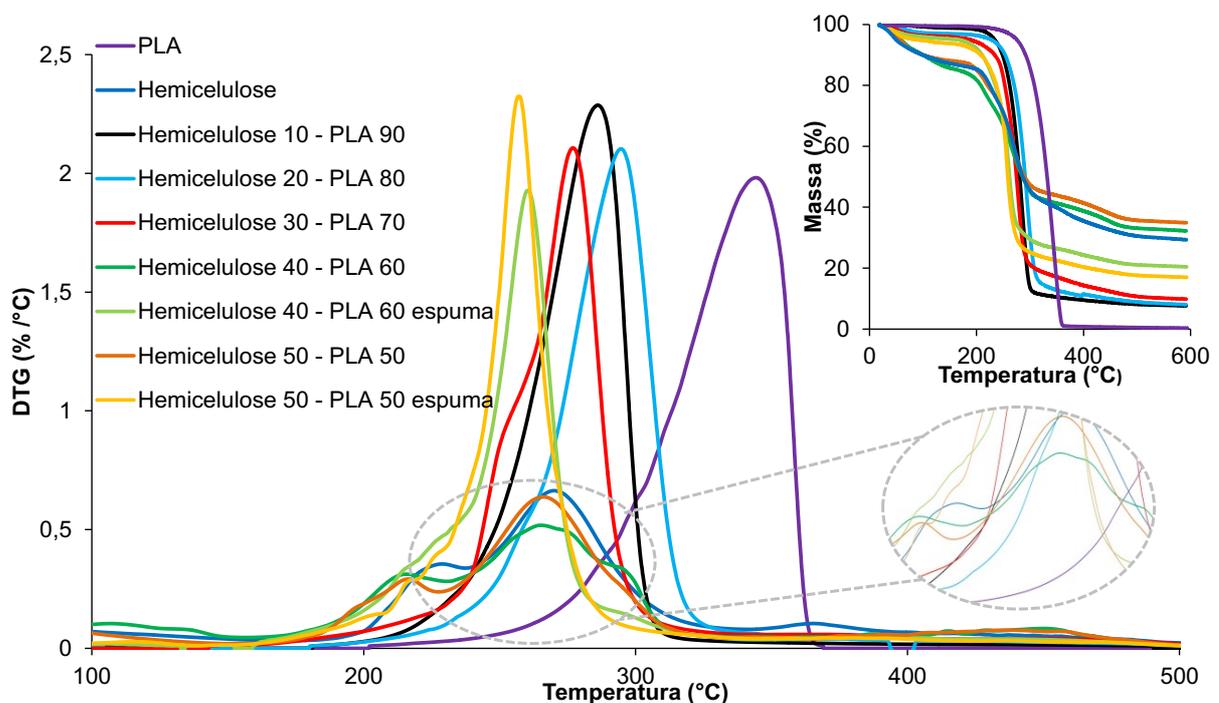


Figura 26 - Curvas TG/DTG das blendas de hemicelulose e PLA com ácido acético

Além disso, as blendas de hemicelulose e PLA apresentaram maior intensidade dos picos DTG em comparação com as blendas com PHB, como maiores temperaturas de degradação. Também houve uma diferença na quantidade de picos de degradação, já que as blendas com PLA, com exceção das que ficaram com aspecto espumoso, apresentaram um único pico de degradação (Tabela 6).

Tabela 6 - Dados DTG e DSC das blendas de hemicelulose e PLA com ácido acético

	DTG		DSC					
	T <sub>pico1</sub> (°C)	T <sub>pico2</sub> (°C)	T <sub>g</sub> PLA (°C)	T <sub>g</sub> Hemi (°C)	T <sub>f1</sub> (°C)	T <sub>f2</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	%Xc
PLA	342	-	35	-	137,7	147,8	32,1	34,5
Hemicelulose	224	267	-	200	-	-	0,0	0,0
Hemicelulose 10 - PLA 90	284	-	62	-	136,0	151,3	23,1	27,6
Hemicelulose 20 - PLA 80	292	-	-	-	139,0	152,3	22,7	30,5
Hemicelulose 30 - PLA 70	274	-	-	-	150,2	-	17,3	26,5
Hemicelulose 40 - PLA 60	260	-	53	135	-	-	0,0	0,0
Hemicelulose 40 - PLA 60 espuma	214	264	-	-	147,6	-	10,5	18,8
Hemicelulose 50 - PLA 50	255	-	55	185	-	-	0,0	0,0
Hemicelulose 50 - PLA 50 espuma	214	263	-	-	148,4	-	9,0	19,3

Na Figura 27 observam-se as curvas DSC das blendas de Hemicelulose/PLA. As blendas Hemicelulose 10 – PLA 90, Hemicelulose 40 – PLA 60 e Hemicelulose 50 – PLA 50 apresentaram T<sub>g</sub> referente à presença do PLA na blenda; 62°C, 53°C e 55°C; respectivamente. O PLA puro apresentou T<sub>g</sub> igual a 60°C onde alguns autores [6-110] obtiveram resultado semelhante. Já o PLA (ácido acético) teve uma redução da T<sub>g</sub> passando para aproximadamente 35°C, onde Lopera-Valle [150] em seu trabalho determinou que a transição vítrea do PLA foi 31°C.

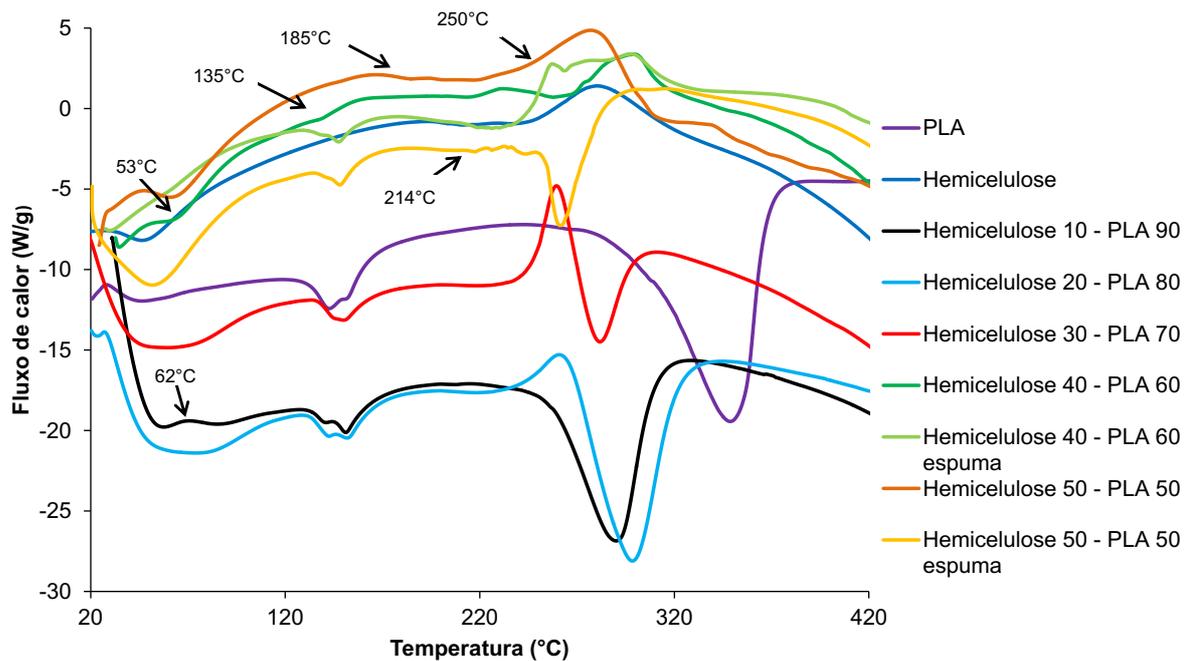


Figura 27 - Curvas DSC das blendas de hemicelulose e PLA com ácido acético.

Essa redução da  $T_g$  com a adição do solvente pode estar associada à interação dos grupos hidroxilas e ésteres do PLA com os grupos carboxila do ácido acético. Na Tabela 6 também ficou evidenciado duas blendas com pico duplo de fusão, como o PLA (ácido acético). Gordobil [151] relata que quando isso ocorre em blendas de PLA assume-se que o menor pico é o de fusão real e o segundo é referente à fusão dos cristalitos formados durante a varredura.

Além disso, a cristalinidade das blendas de hemicelulose com PLA foi maior em relação às com PHB, já que o PLA apresentou ser mais cristalino que o PHB. Ainda nota-se que a blenda Hemicelulose 20 – PLA 60 foi a que apresentou cristalinidade mais próxima a do PLA (ácido acético), cerca de 30%. As blendas de 40 e 50% em massa de hemicelulose, que apresentaram aspecto espumoso, apresentaram cristalinidade entre 18,8 e 19,5%.

Na Figura 27 também verifica-se que as blendas com 20 e 30% em massa de hemicelulose apresentaram duas temperaturas de degradação, o primeiro pico exotérmico entre 257 e 262°C, referente à degradação da hemicelulose que é cerca de 190 a 350°C [23] e o segundo endotérmico entre 280 e 295°C, referente à degradação do PLA, porém com uma redução devido à mistura com hemicelulose.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DAS BLENDS COM OS DOIS SOLVENTES

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar a composição química das blends de hemicelulose com PHB e PLA através da presença de grupos funcionais existentes na estrutura dos polímeros puros e após a mistura. Essa técnica fornece informações sobre os componentes utilizados através de bandas de absorção, onde também é comumente usada para observar as mudanças estruturais que ocorrem durante as modificações químicas e térmicas das blends [76].

Na Figura 28 estão os espectros das blends de hemicelulose e PHB com ácido acético. Essas blends apresentaram certa uniformidade. Nota-se ainda uma banda intensa próxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$  referente a presença de água residual nas blends, além de um aumento dos grupos hidroxilas e solvente residual nas amostras [60-113]. Já as bandas entre  $2967$  a  $2923\text{ cm}^{-1}$  sofreram redução de intensidade na maioria das blends, devido uma sobreposição das deformações de C-H do PHB e das vibrações dos grupos metil e metileno da hemicelulose [58-89].

As bandas referentes ao grupo carbonila variaram entre  $1717$  e  $1538\text{ cm}^{-1}$ , sendo a blenda Hemicelulose 40 – PHB 60 a com pico mais semelhante ao PHB (ácido acético). Esse deslocamento para regiões mais baixas indicam interações intermoleculares fortes, como ligações de hidrogênio e de polaridade [19].

Outro fato que está associado a esses deslocamentos das bandas, é devido ao PHB e o PLA serem polímeros anfífilicos, ou seja, compostos por uma parte polar e uma apolar. Assim, o ácido acético tem mais interação com a parte hidrofílica do PHB juntamente com a hemicelulose [152]. Essas interações podem ser observadas na Figura 24, que também representam a interação com o clorofórmio.

Além disso, as bandas de  $1257$  e  $1036\text{ cm}^{-1}$  também estão associadas a essas interações intermoleculares nas blends, onde os pequenos deslocamentos e a diminuição na intensidade mostram uma interação entre os polímeros e o solvente [77-147]. As blends Hemicelulose 10 – PHB 90, Hemicelulose 30 – PHB 70 e Hemicelulose 40 – PHB 60 apresentaram a banda em torno de  $1257\text{ cm}^{-1}$  mais evidente, o que ocorre devido ao rearranjo dos cristais do PHB quando dissolvido

com ácido acético, entretanto sua intensidade foi reduzida nas blendas devido a hemicelulose [90-118].

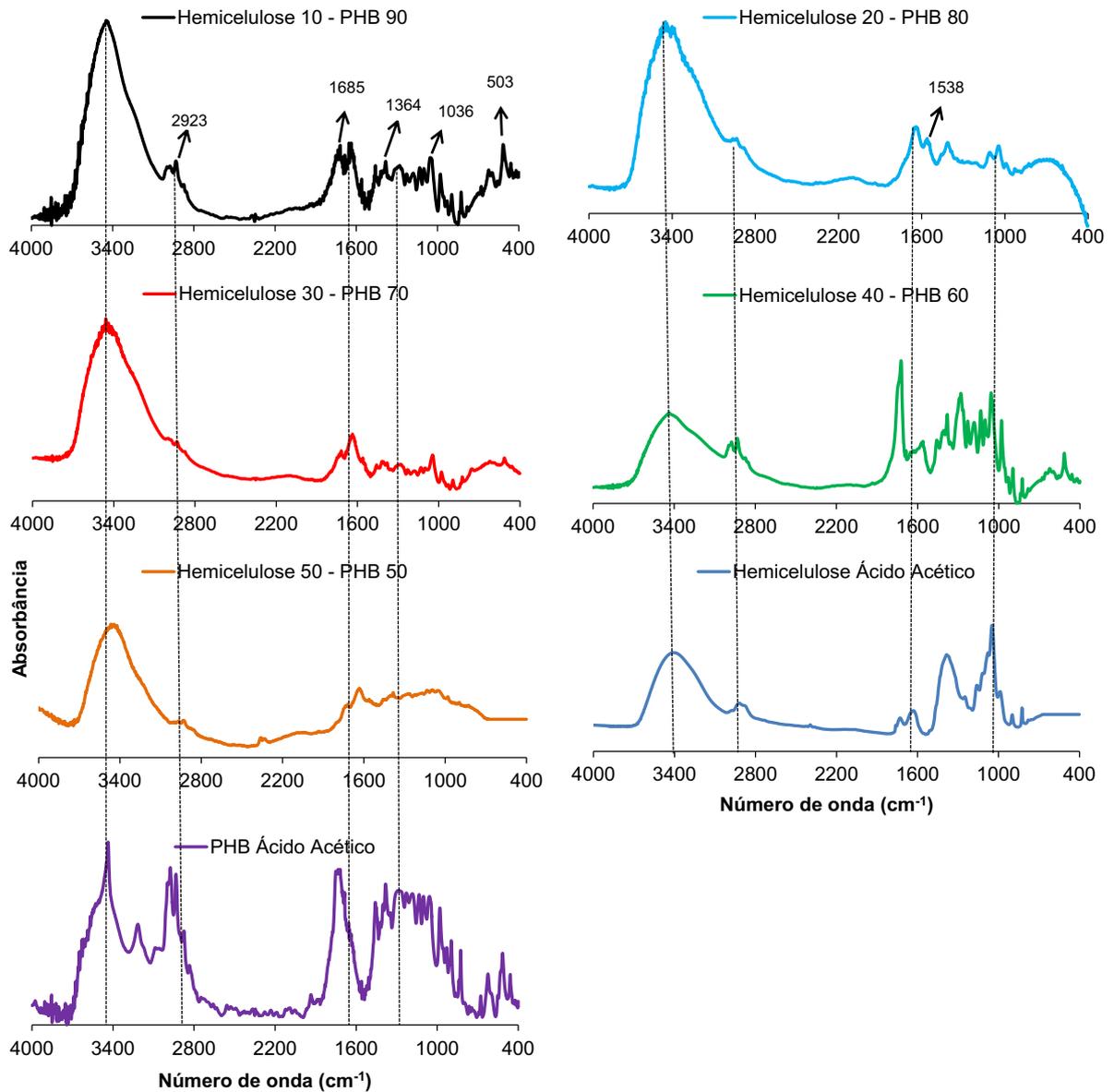


Figura 28 - Espectro de FTIR das blendas de hemicelulose e PHB com ácido acético.

Da mesma forma que em todas as blendas com ácido acético, não foram observadas novas bandas o que corrobora com uma boa compatibilidade entre os polímeros e o solvente [122]. No entanto, foi adicionado o glicerol nessas blendas a fim de verificar melhores interações, como pode ser visualizado na Figura 29.

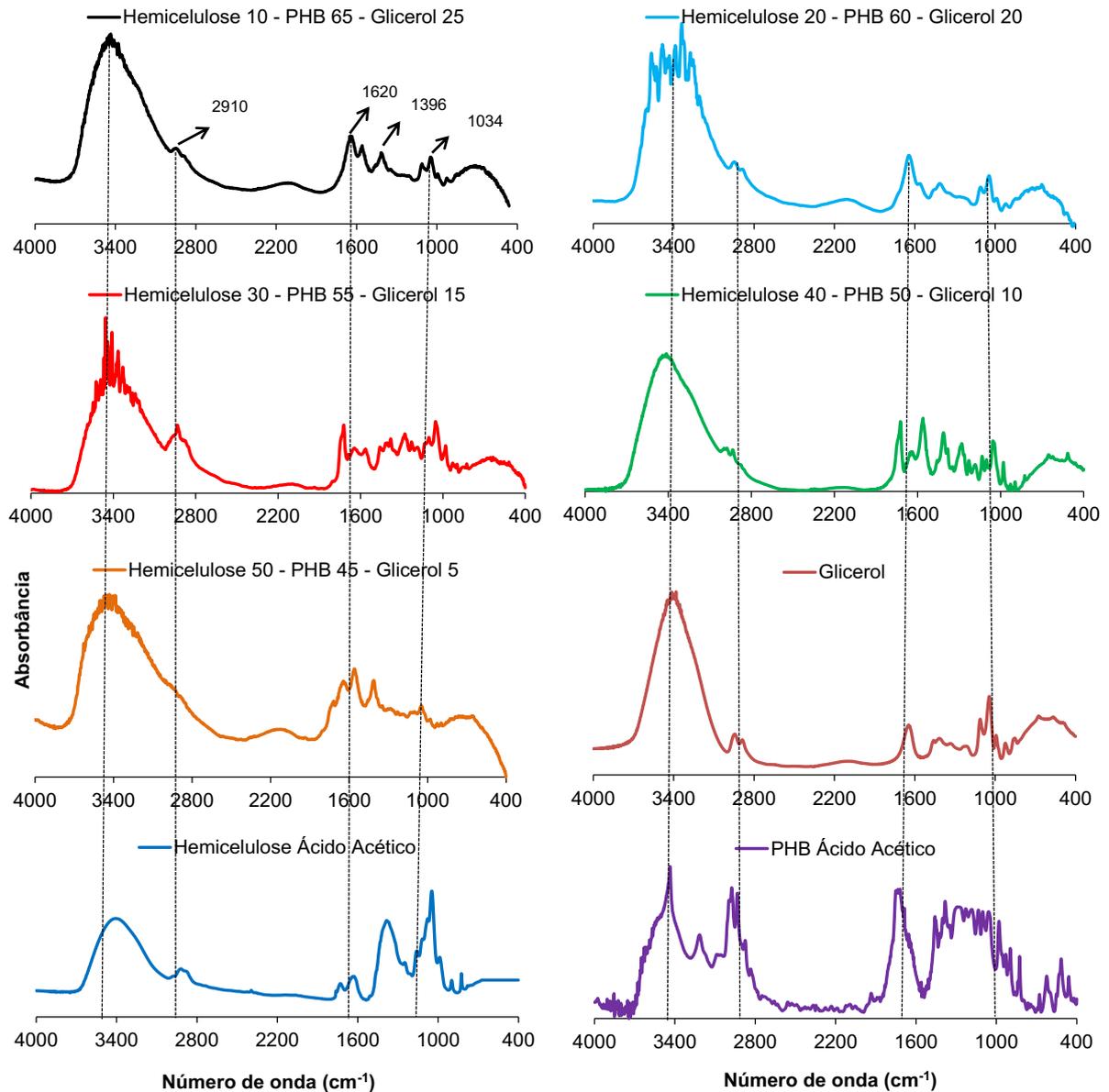


Figura 29 - Espectro de FTIR das blendas de hemicelulose e PHB com ácido acético e glicerol.

As bandas referentes às vibrações OH ( $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ) das blendas apresentaram maior intensidade com o glicerol, com exceção da blenda com 10% em massa de hemicelulose, devido a maior umidade da amostra e por possíveis remoções das hidroxilas do glicerol pelo ácido acético [85]. Também nota-se nas blendas com 20 e 30% em massa de hemicelulose, a presença de inúmeros picos na banda hidroxila, onde Cerqueira [149], indica que é um comportamento característico da blenda com maiores concentrações de glicerol.

Também foram observadas as bandas entre  $2967$  a  $2910 \text{ cm}^{-1}$  que apresentaram uma diminuição na intensidade com a presença do glicerol, referentes

ao alongamento C-H. Entretanto a banda com 30% de hemicelulose em massa apresentou aumento significativo com a presença do glicerol na sua estrutura. Cerqueira [149] relata que essa diminuição está associada ao comportamento hidrofílico do glicerol e pelas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas da hemicelulose e glicerol. Como relatado anteriormente, a presença de glicerol também alterou as bandas de 1257 e 1036  $\text{cm}^{-1}$  que são relacionadas a interações intermoleculares nas blendas. Além disso, a diminuição destas bandas estão relacionadas à redução de cristais na amostra [90-118].

Na região final do espectro, todas as blendas de hemicelulose e PHB com glicerol, apresentaram comportamento semelhante ao glicerol puro, sem a presença de bandas fortes, o que indica a ausência de esqueleto aromático na estrutura [76]. Segundo Jakubowska [154], esta região representa as vibrações C-C devido à presença de glicerol na amostra.

As blendas de hemicelulose e PHB com clorofórmio podem ser visualizadas na Figura 30, onde observa-se maior intensidade das bandas entre 1800 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas estão associadas a melhor interação do PHB com o solvente utilizado, já que o poli-hidroxi-butirato por apresentar baixa polaridade se dissolve com maior facilidade em solventes apolares como o clorofórmio [155]. Comparando as Figuras 28 e 30 nota-se que as blendas com ácido acético apresentaram melhores interações com a hemicelulose, com bandas que indicam interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio.

As bandas 2967 a 2923  $\text{cm}^{-1}$  apresentaram maior intensidade nas blendas com clorofórmio, enquanto a hemicelulose e o PHB (clorofórmio) apresentaram bandas com pequenas intensidades nessa região. Essa modificação pode ter ocorrido devido alguma interação intermolecular entre os dois polímeros com o solvente ou uma leve dispersão dos grupos acetil da hemicelulose [104]. Além disso, vários picos nessa região de 2900  $\text{cm}^{-1}$  também aparecem em decorrência da presença de alongamentos simétricos e assimétricos dos grupos metil e metileno dos dois polímeros [138].

A região referente ao grupo carbonila também sofreu alterações. Enquanto o PHB (clorofórmio) apresentou uma banda com um pequeno ombro ( $\sim 1627 \text{ cm}^{-1}$ ), as blendas com exceção da blenda Hemicelulose 50 – PHB 50 apresentaram uma única banda com alta intensidade na faixa de 1713  $\text{cm}^{-1}$ . Como descrito anteriormente, alguns autores [83-92] relatam que quando ocorre esse pico duplo, o

de maior faixa de absorção está relacionado à fase amorfa da blenda com PHB, onde os espectros corroboram o fato de as blends com clorofórmio terem apresentado menor taxa de cristalização em relação ao ácido acético. Ademais, a alteração do grupo carbonila também pode estar associada a resíduos de clorofórmio na mistura e a sua não evaporação total [138].

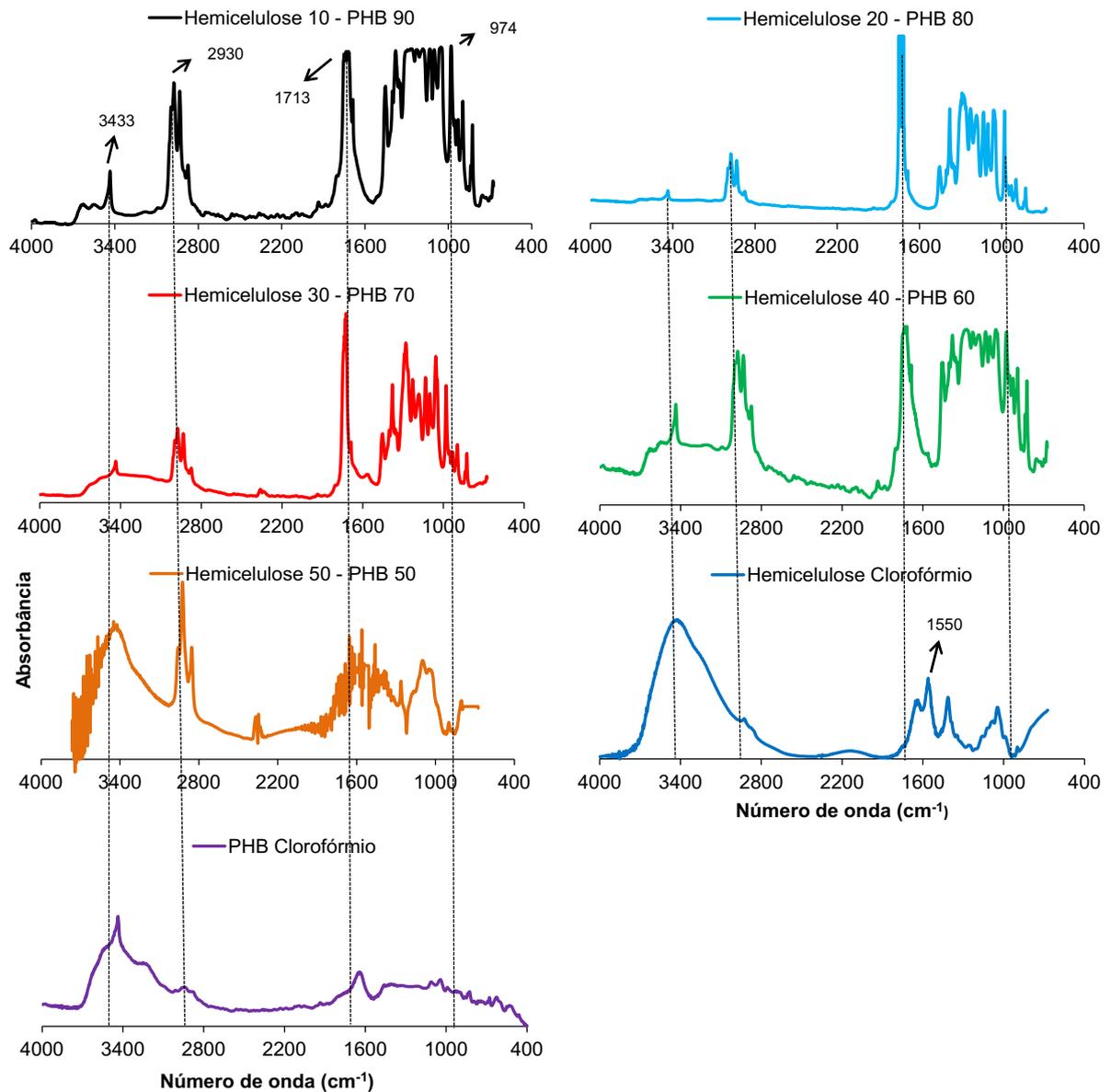


Figura 30 - Espectro de FTIR das blends de hemicelulose e PHB com clorofórmio.

Ademais, a banda de  $1538\text{ cm}^{-1}$  referente à hemicelulose pode ser observada em todas as blends. Esse fato reafirma que a hemicelulose se dispersou na superfície do filme e não foi dissolvida pelo clorofórmio. Assim, as blends com PHB e clorofórmio foram parcialmente compatíveis, já que o clorofórmio reagiu com a

parte apolar do PHB (Figura 24) e com as cadeias laterais da hemicelulose (Figura 11) [79-118].

Os espectros das blendas de hemicelulose e PLA com ácido acético estão representados na Figura 31 onde nota-se que todas as blendas apresentaram a banda em  $3405\text{ cm}^{-1}$  intensa referente ao grupo hidroxila. Como descrito anteriormente isto ocorre por possíveis ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da hemicelulose, com a carbonila e ligações ésteres do ácido acético e PLA [134].

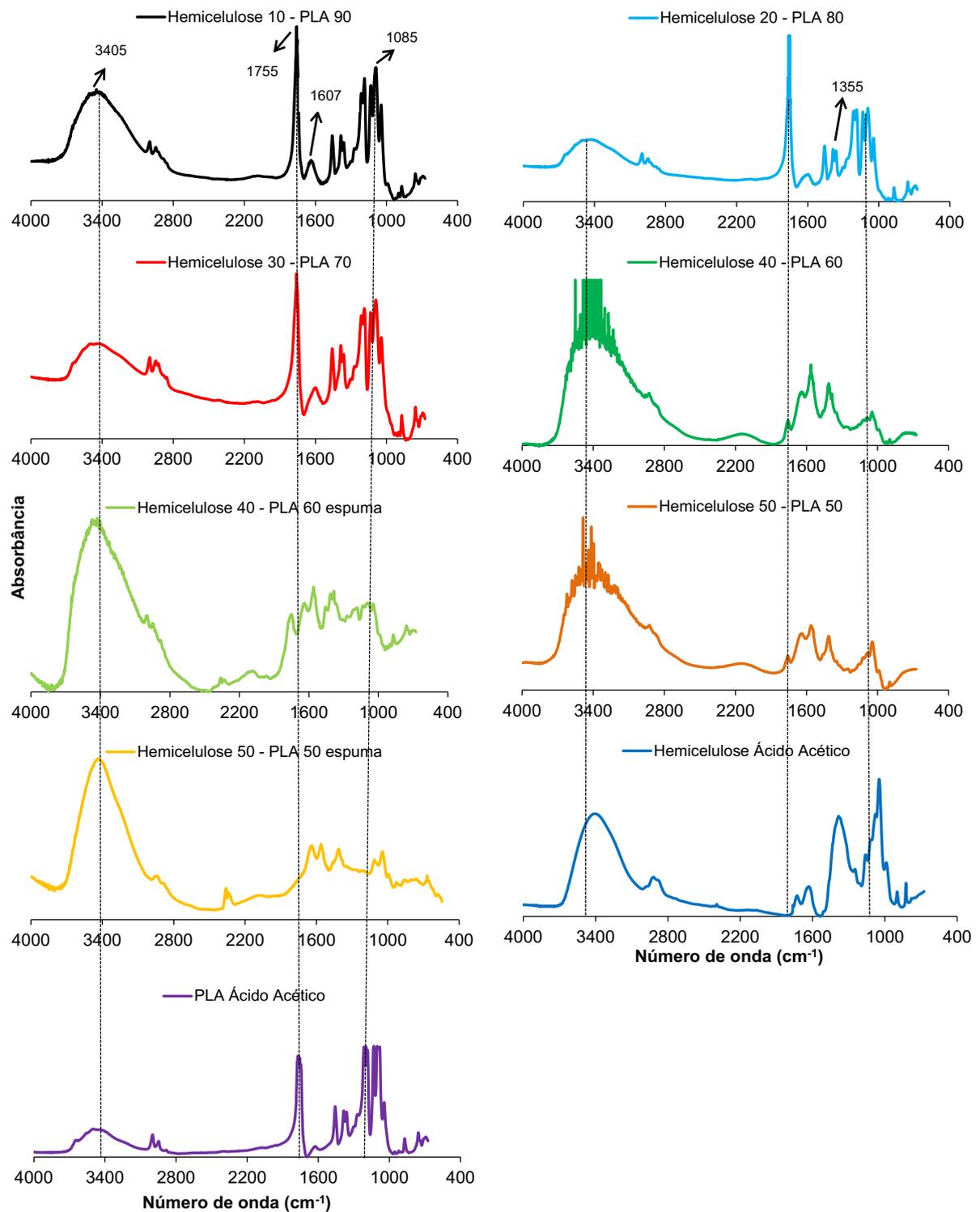


Figura 31 - Espectro de FTIR das blendas de hemicelulose e PLA com ácido acético.

Como observado nos espectros do PHB, as bandas 2974 e 2929  $\text{cm}^{-1}$  também apresentaram intensidade baixa, por uma possível sobreposição das vibrações dos grupos metil e metileno da hemicelulose com as vibrações C-H do grupo metil do PLA [76]. Em algumas blendas nota-se que essas bandas ficaram

quase que sobrepostas às vibrações do grupo hidroxila que pode ocorrer pela presença de ácido acético na amostra, tornando o PLA mais hidrofílico [133].

A banda referente às vibrações carbonila também apresentou algumas mudanças, onde observa-se que as blendas Hemicelulose 10 – PLA 90, Hemicelulose 20 – PLA 80 e Hemicelulose 30 – PLA 70 exibiram maiores intensidades em  $1755\text{ cm}^{-1}$ . Já as demais blendas apresentaram comportamentos distintos onde a blenda Hemicelulose 50 – PLA 50 teve comportamento semelhante ao da hemicelulose dissolvida em ácido acético, com um pico duplo em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Já as blendas Hemicelulose 40 – PLA 60, Hemicelulose 40 – PLA 60 espuma e Hemicelulose 50 – PLA 50 espuma apresentaram as bandas referentes ao PLA (ácido acético), porém com baixa intensidade, indicando uma falta de interação entre os polímeros [156].

A banda em  $1607\text{ cm}^{-1}$  também pode estar associada ao grupo hidroxila da hemicelulose ou às vibrações do alongamento C=C do PLA [36-83]. Zalineeva [157] informa que esta banda está associada à presença de umidade na amostra e costuma ficar sobreposta com o grupo carbonila dificultando a determinação de sua posição exata. Corroborando esta informação, esta banda ficou mais evidente nas blendas com 10, 20 e 30% em massa de hemicelulose, já que nas demais nesta mesma região observa-se as vibrações do grupo carbonila da hemicelulose.

Algumas blendas apresentaram a banda em  $1447\text{ cm}^{-1}$  que está associada à flexão assimétrica de  $\text{CH}_3$  [134], porém como descrito anteriormente, o grupo carbonila da hemicelulose pode interferir nessa região do espectro fazendo com que essas bandas não apareçam nas blendas com maior concentração de hemicelulose, como as com 40 e 50% em massa [157]. Nestas blendas de 40 e 50% em massa de hemicelulose, ficou evidente a banda em  $1550\text{ cm}^{-1}$  onde estão os grupos ésteres e acetil da hemicelulose [69].

A banda em torno de  $1355\text{ cm}^{-1}$  apareceu em todas as blendas e pode ocorrer pela flexão ou deformação assimétrica de CH do grupo  $\text{CH}_3$  do PLA [110-131], ou pela deformação simétrica de  $\text{CH}_2$  e C-OH da hemicelulose [83]. Arrieta [158] descreve que esta banda pode alterar em blendas pela deformação simétrica do  $\text{CH}_3$  da hemicelulose.

As blendas de hemicelulose e PLA com clorofórmio (Figura 32) não apresentaram banda intensa de OH em seus espectros. Porém na blenda Hemicelulose 40 – PLA 60 esta banda foi mais intensa que nas demais, o que

demonstra uma melhor interação das ligações nessa proporção de polímeros. Ademais as blendas não apresentaram alterações de picos, resultando em um comportamento semelhante ao PLA (clorofórmio).

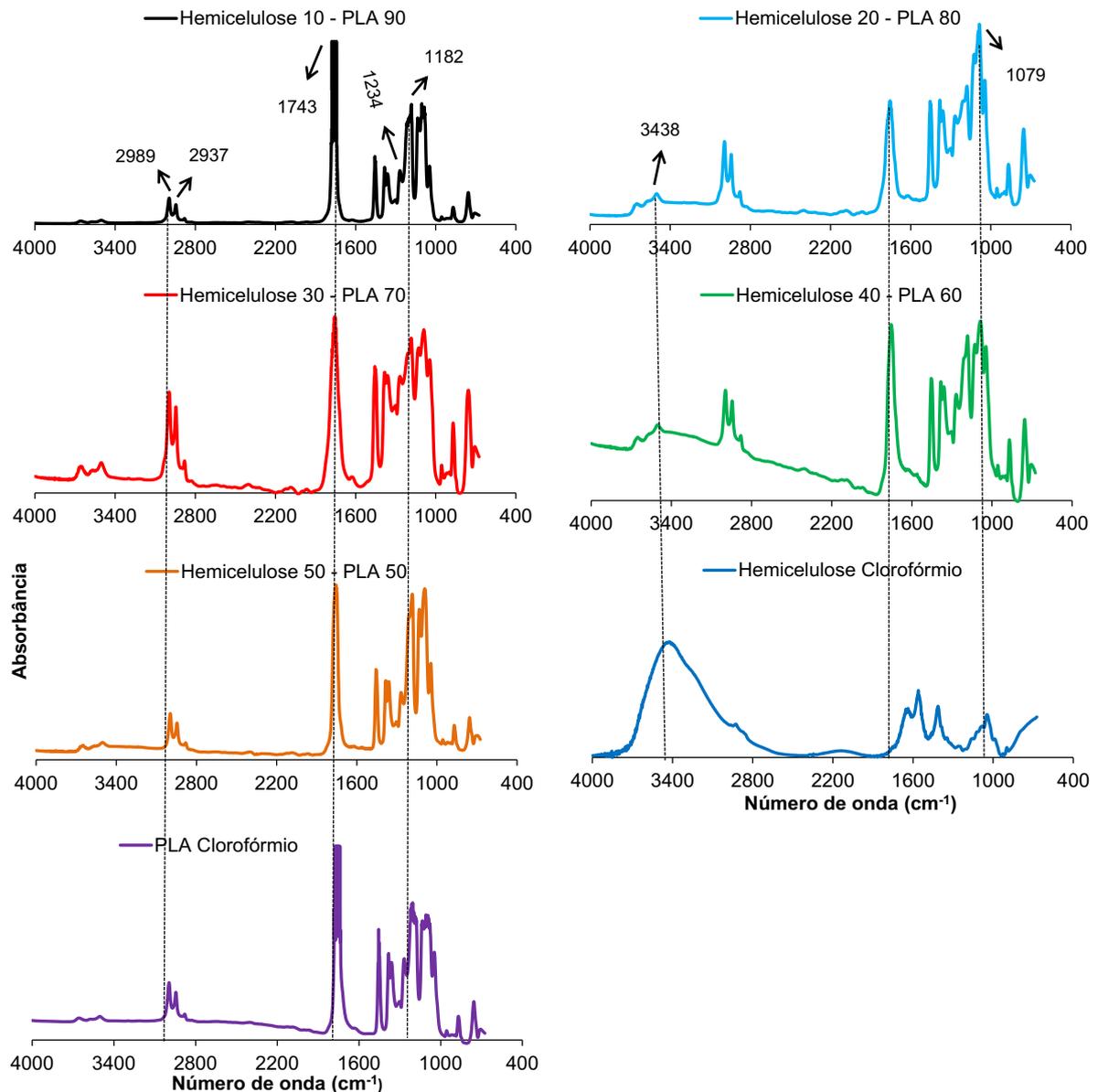


Figura 32 - Espectro de FTIR das blendas de hemicelulose e PLA com clorofórmio.

Além disso, nota-se a presença de várias bandas em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$  (entre  $2989$  e  $2870\text{ cm}^{-1}$ ) que indicam a presença de alongamentos simétricos e assimétricos dos grupos metil e metileno da hemicelulose e PLA [76]. Também se observa uma redução da intensidade dessas bandas em relação as com ácido acético onde Marigliano [138] alega que elas são afetadas em consequência da

presença de clorofórmio, isto é, estão diretamente relacionadas com as ligações de hidrogênio ocorridas na blenda.

Também observa-se que todas as blendas apresentam a banda em torno de  $750\text{ cm}^{-1}$  o que indica vibrações dos alongamentos simétricos e assimétricos do clorofórmio residual nas blendas [159]. Comparando essa banda nas blendas e no PLA (clorofórmio) conclui-se que não ocorreram alterações indicando a falta de ligações intermoleculares nesta região do espectro [138]. Além disso, observa-se pequena diminuição da intensidade na banda carbonila ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) em algumas blendas. Segundo Ohta [160] isto é interpretado como falta de associação de alguns compostos na solução, ou seja, baixa interação da hemicelulose com o clorofórmio.

Da mesma forma que observado para o PHB, as blendas com PLA apresentaram melhores interações com o ácido acético devido a melhor interação da hemicelulose com esse solvente. Esse fato ocorreu apesar do PHB e PLA apresentarem melhor interação com o clorofórmio, já que esse solvente dispersa os grupos da hemicelulose fazendo com que ela se separe na superfície do filme.

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DAS BLENDA COM OS DOIS SOLVENTES

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito utilizada para caracterizar a morfologia de fase nas blendas poliméricas. Ela indica informações importantes na amostra estudada, como sua topografia e composição [77]. Além disso, essa técnica auxilia o pesquisador a prever a distribuição dos componentes utilizados e a verificar a homogeneidade da amostra.

Como descrito anteriormente, foram escolhidas para a análise amostras de blendas que formaram filmes ou apresentaram regiões homogêneas. Desta forma, foram analisadas sete amostras sendo duas blendas de hemicelulose e PHB com glicerol, uma blenda de hemicelulose e PHB com ácido acético, duas blendas de hemicelulose e PHB com clorofórmio e duas blendas de hemicelulose e PLA com ácido acético.

A Figura 33 mostra as micrografias do MEV das blendas de hemicelulose e PHB com ácido acético e com glicerol. Na Figura 33A, nota-se que a blenda de hemicelulose e PHB sem a presença de um plastificante apresentou dispersão de

um dos polímeros ao longo de toda superfície do filme. Essa dispersão pode estar associada à hemicelulose que não é totalmente solúvel no ácido acético.

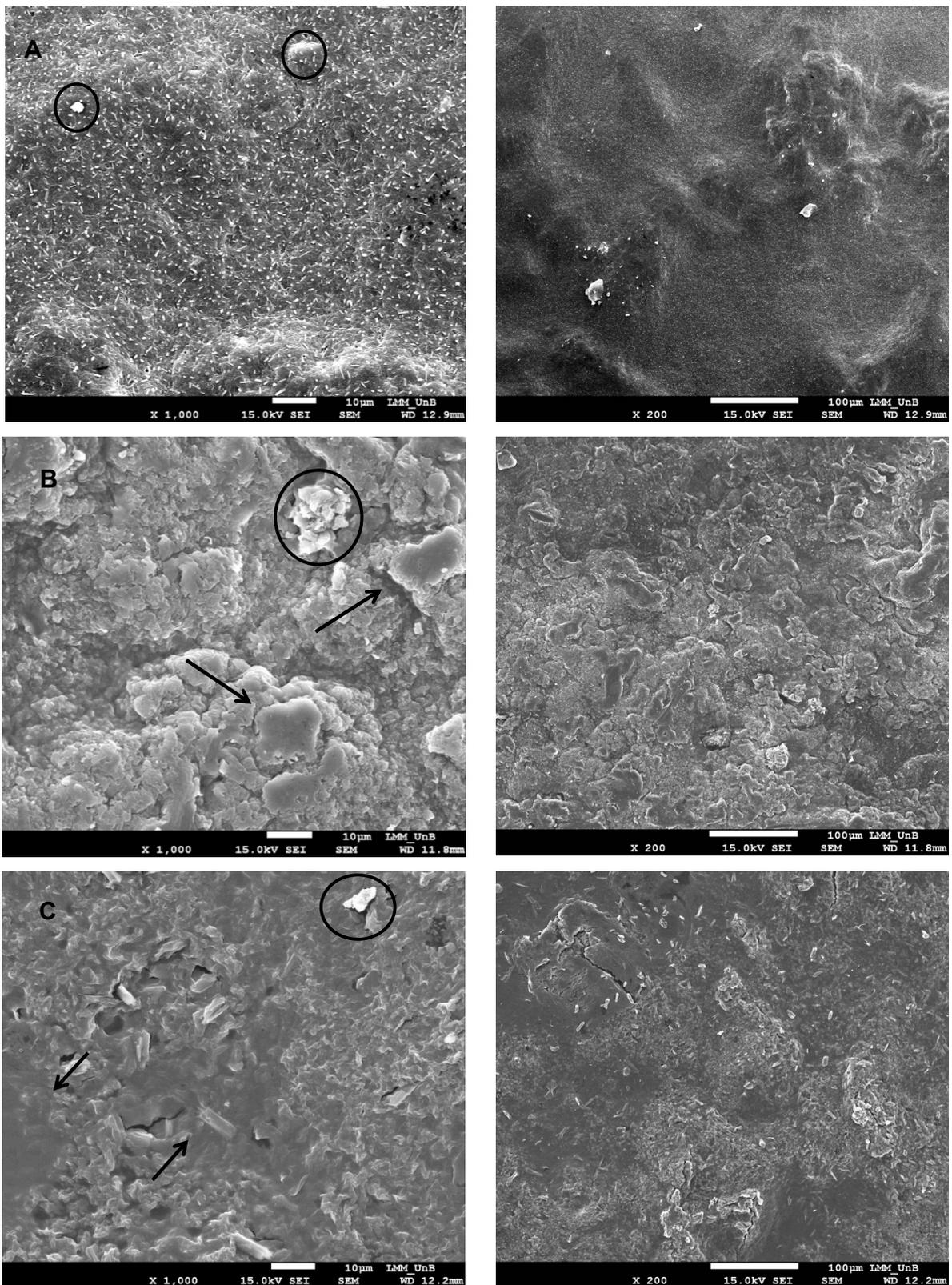


Figura 33 - Micrografias das blendas de hemicelulose e PHB: Hemicelulose 20 – PHB 80 (A) Hemicelulose 10 – PHB 65 – Glicerol 25 (B) Hemicelulose 20 – PHB 60 – Glicerol 20 (C)

Lopera-Valle [141] em seu estudo de blendas de PHB e PLA com nanocristais de celulose descreveu que aglomerados isolados ao longo da blenda são característicos do polissacarídeo utilizado. Apesar disso, as blendas apresentaram pequenas regiões mais homogêneas indicando interações intermoleculares, logo que a presença de pequenas partículas dispersas indica que as blendas são parcialmente miscíveis [66].

Já as blendas de hemicelulose e PHB com glicerol (Figura 33B e 33C) apresentaram regiões mais ordenadas (indicadas pelas setas) que ocorrem devido a presença do plastificante no filme [148]. Além disso, notam-se regiões separadas na blenda (indicadas pelos círculos), entretanto não indicam uma imiscibilidade. Eyiler [161], em seu estudo de blendas com poliésteres, relatou a presença de regiões separadas na micrografia, porém somente as com formato esférico indicavam imiscibilidade entre os polímeros.

Além disso, essas regiões separadas podem ocorrer devido a diferença de solubilidade dos polímeros com o solvente utilizado, ou por um processo de descolagem na blenda [66-161]. Nas três blendas observam-se alguns vazios que estão associados à mistura ineficiente entre os polímeros e a miscibilidade entre eles [141]. Lima [162] também relata que esses vazios podem estar atribuídos a partículas de um dos polímeros que foi retirado da matriz.

Na Figura 34, para as blendas de hemicelulose e PLA com ácido acético, notaram-se que as duas blendas apresentaram algumas partículas dispersas como nas blendas com PHB. Essas partículas podem ser referentes a cristais do PLA ou provenientes de resíduos do processo de extração da hemicelulose e fabricação da blenda. Oliveira [50] em sua pesquisa identificou resíduos similares como cristais de potássio (K), provenientes da solução de extração da hemicelulose; silício (Si), principal componente de poeira e ouro (Au), decorrente da metalização da amostra.

A micrografia da Figura 34A também revela algumas partículas (indicadas por círculos) que podem ocorrer devido uma diferença de solubilidade dos dois polímeros com o solvente [66]. Além disso, essas partículas podem ser referentes ao processamento da blenda, onde um dos polímeros teve suas partículas rompidas. A Figura 34A também revelou algumas fissuras na superfície do filme, impossíveis de serem observadas a olho nu. Oliveira [50] também identificou essas fissuras nos filmes de hemicelulose.

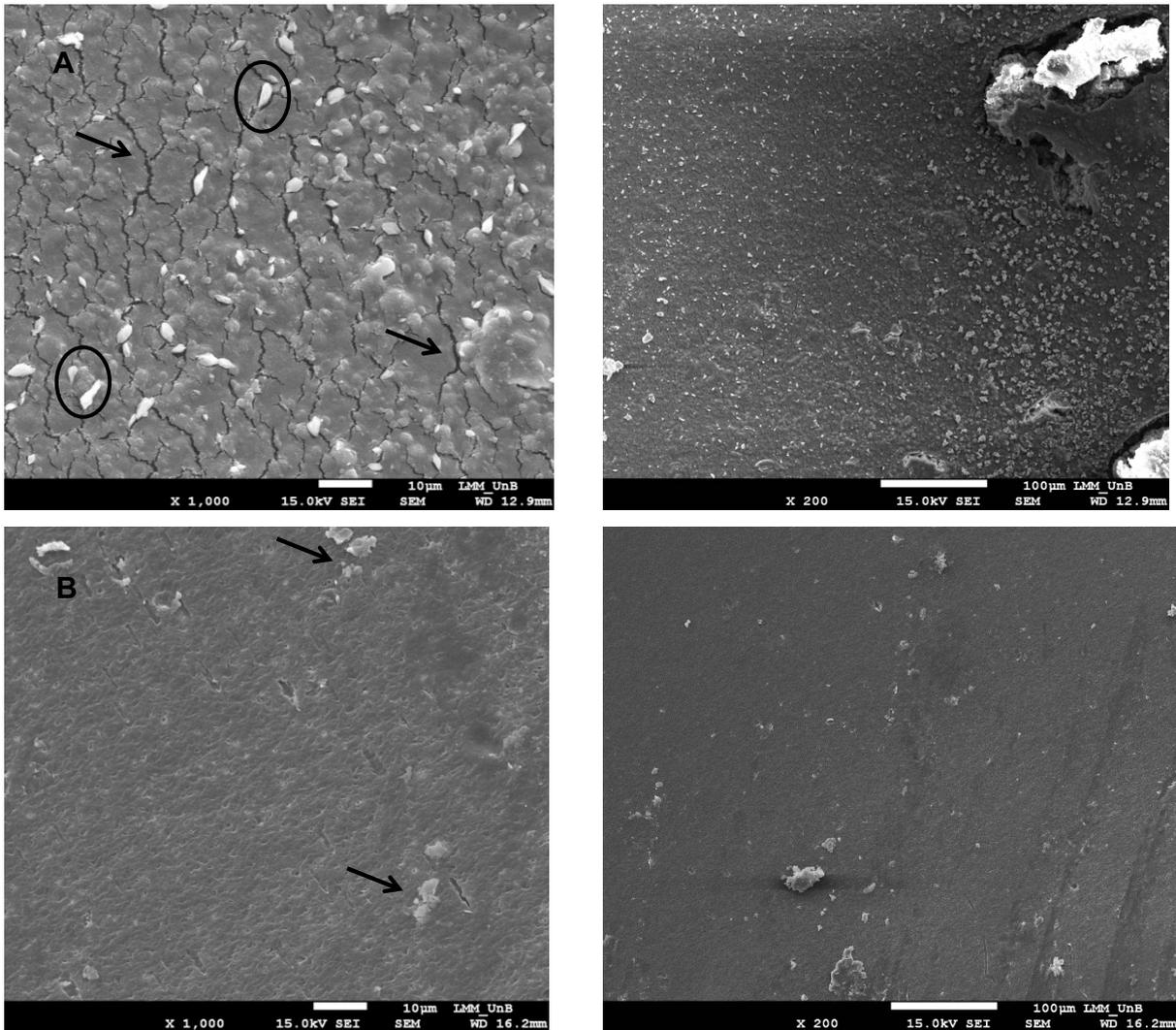


Figura 34 - Micrografias das blendas de hemicelulose e PLA: Hemicelulose 40 – PLA 60 (A) Hemicelulose 50 – PLA 50 (B) com ácido acético

Já na Figura 34B observou-se que além das partículas dispersas, regiões com pequenos poros. Esses poros podem aparecer devido a presença de ácido acético na blenda. Alguns estudos [63-163] relatam que resíduos de solventes, em especial ácidos carboxílicos, na estrutura da blenda podem acarretar no surgimento de poros, tornando-a rugosa. Além disso, Shao [164] relata que a rugosidade dos filmes aumentam com a presença de ácidos carboxílicos devido a maiores interações intermoleculares por ligação de hidrogênio, logo que os grupos carboxila presentes no ácido reagem com os grupos hidroxila presentes na hemicelulose e PLA.

Por conseguinte, notaram-se as micrografias das blendas de hemicelulose e PHB com clorofórmio (Figura 35). Elas apresentaram aspecto liso e com poucas partículas dispersas, indicando boa interação com o solvente utilizado [164].

Também se verifica a presença de algumas partículas dispersas que estão associadas a hemicelulose que não é solúvel no clorofórmio.

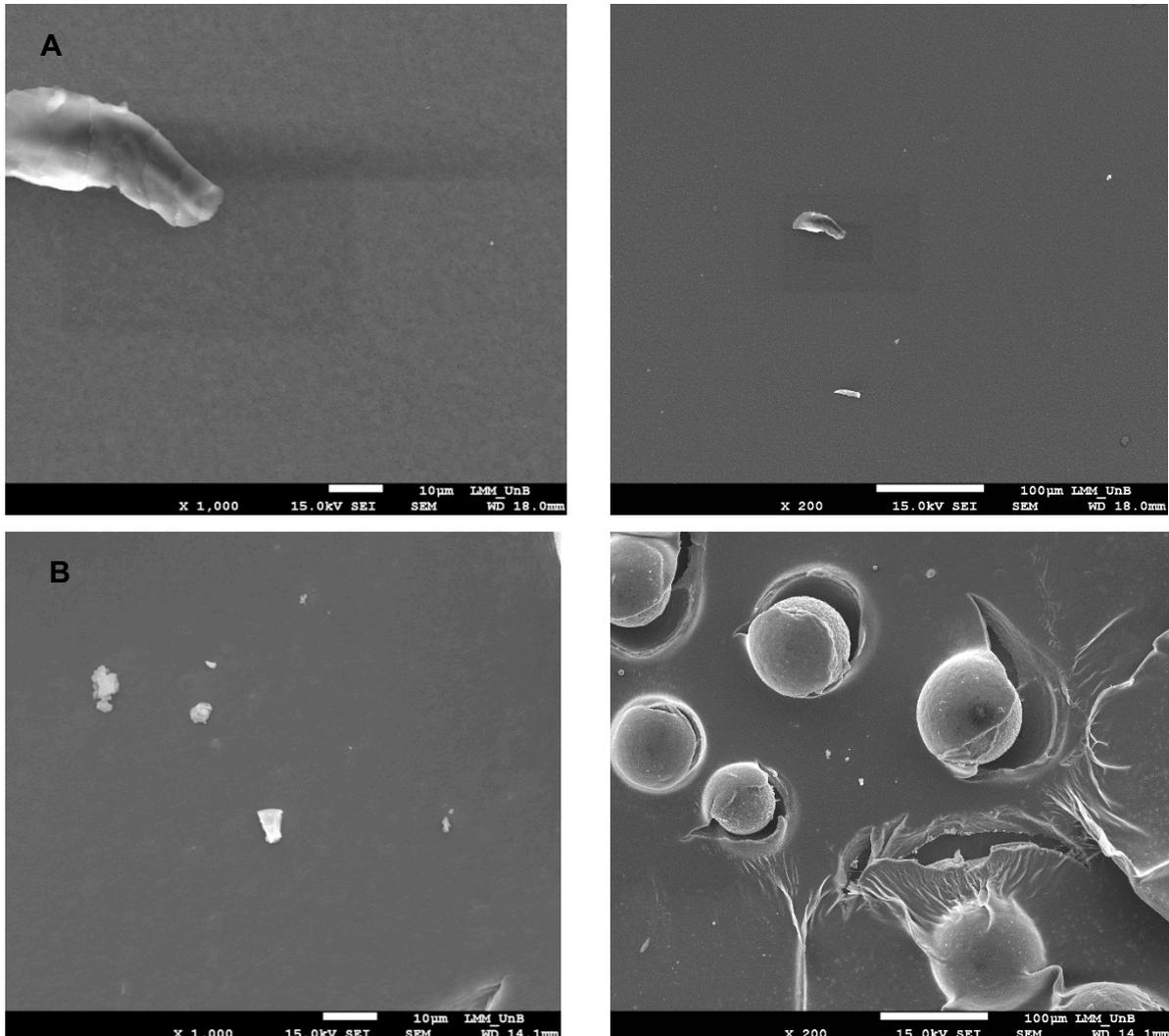


Figura 35 - Micrografias das blendas de hemicelulose e PHB: Hemicelulose 10 – PHB 90 (A) Hemicelulose 50 – PHB 50 (B) com clorofórmio

A análise de MEV também revelou que a blenda com maior concentração de hemicelulose (Figura 35B) apresentou partículas grandes, evidenciando fracas interações entre os polímeros e o solvente [9-66]. Eyiler [161] alegou que essas partículas e algumas fissuras decorrem de um processo de descolagem (separação de fases) que podem ocorrer até pelo tempo de armazenagem do filme.

Choudhary [165] também relata que o tamanho da partícula da fase dispersa está diretamente ligada com a compatibilização da blenda, ou seja, essas partículas da hemicelulose indicam sua falta de compatibilidade com o PHB e solvente utilizado.

## 5. CONCLUSÕES

No decorrer do trabalho os resultados experimentais obtidos e analisados possibilitam a extração das seguintes afirmações:

- As blendas de Hemicelulose e PHB apresentaram os melhores aspectos visuais, ou seja, apresentaram algumas características de filme. Dentre as blendas com melhores formatos estão as: Hemicelulose 20 – PHB 80, Hemicelulose 10 – PHB 65 – Glicerol 25, Hemicelulose 20 – PHB 60 – Glicerol 20, moldadas com ácido acético e as blendas moldadas com clorofórmio: Hemicelulose 10 – PHB 90, Hemicelulose 50 – PHB 50.

- A análise do comportamento térmico e químico das blendas de hemicelulose e PHB indicou que apesar das blendas apresentarem temperatura de degradação menor em relação ao PHB, elas melhoraram suas funcionalidades químicas como a presença de ligações de hidrogênio. Além disso, essas ligações foram responsáveis pela interação de alguns compostos químicos do PHB com a hemicelulose.

- As blendas de PHB com ácido acético apresentaram melhores resultados devido ao fato deste solvente também interagir com os grupos hidroxilas da hemicelulose, já que o clorofórmio dissolveu apenas sua cadeia lateral e dispersou seus grupos acetila. Também se observou que o glicerol interagiu com a hemicelulose e o PHB, logo que reduziu os dois pequenos picos de degradação das blendas para um único de forma mais intensa. Essa interação do glicerol com os dois polímeros também é observada na análise de MEV onde o plastificante tornou o filme mais homogêneo reduzindo as partículas dispersas em sua superfície.

- As blendas com PLA apresentaram maior temperatura de degradação em relação às com o PHB, com picos mais intensos evidenciando sua degradação de forma rápida. As blendas com 40 e 50% (m/v) de hemicelulose também apresentaram um formato de espuma. Essa forma pode ser investigada em estudos futuros para analisar sua viabilidade como uma nova aplicação comercial do PLA.

- A temperatura de fusão das blendas obtidas a partir da técnica de DSC indicou que todas as blendas com PHB apresentaram  $T_f$  próximas a 160°C, onde as com ácido acético apresentaram maior cristalinidade. Também se verificou que a blenda Hemicelulose 10 – PHB 90 apresentou a maior cristalinidade ( $X_c = 25\%$ ).

- Por meio da espectroscopia de infravermelho observou-se que as blendas com ácido acético apresentaram bandas de interações intermoleculares evidentes, além de intensificar e/ou modificar as já existentes. Além do mais, as blendas com glicerol sofreram redução da cristalinidade, e sofreram interações intermoleculares mais evidentes, fato este observado nas bandas 1257 e 1036  $\text{cm}^{-1}$ . Apesar disso, as blendas com clorofórmio apresentaram regiões do espectro bastante definidas pelo fato do PHB e PLA serem mais solúveis com o clorofórmio.

- As blendas solubilizadas com ácido acético apresentaram melhores resultados térmicos e interações químicas entre os componentes da blenda em comparação às blendas preparadas com clorofórmio.

## **6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

Os resultados obtidos pelas análises realizadas forneceram informações essenciais para a caracterização inicial das blendas de hemicelulose. No entanto, para um estudo ainda mais aprofundado, recomenda-se a realização de ensaios para caracterização mecânica das blendas, a fim de verificar sua resistência para possíveis aplicações comerciais. Também se indica o uso de outros polímeros biodegradáveis e solventes, com o intuito de melhorar as interações intermoleculares e resultados térmicos para a hemicelulose. Além de outros compatibilizantes que melhorem as interações nas blendas de hemicelulose com PHB. A partir de tais análises, juntamente com as propriedades já obtidas, será possível estudar novas aplicações para as blendas de hemicelulose.

## REFERÊNCIAS

1. Salam A, Venditti RA, Joel J, El-tahlawy K, Ayoub A. Extraction and Utilization of Hemicelluloses for New Biomaterial Applications. 4th Int Conf Pulping, Papermak Biotechnol. 2012;1–6.
2. Cavalcante MP, Toledo ALMM, Rodrigues EJR, Neto RPC, Tavares MIB. Correlation between traditional techniques and TD-NMR to determine the morphology of PHB/PCL blends. *Polym Test*. 2017;58:159–65.
3. Egüés I, Eceiza A, Labidi J. Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties. *Ind Crops Prod*. 2013;47:331–8.
4. Thadavirul N, Pavasant P, Supaphol P. Fabrication and Evaluation of Polycaprolactone – Poly (hydroxybutyrate) or Poly (3-Hydroxybuty - rate- co -3-Hydroxyvalerate) Dual-Leached Porous Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications. *Macromol Mater Eng*. 2017;302:1600289.
5. Doppalapudi S, Jain A, Khan W, Domb AJ. Biodegradable polymers-an overview. *Polym Adv Technol*. 2014;25(5):427–35.
6. Pachekoski WM, Dalmolin C, Agnelli JAM. The influence of the industrial processing on the degradation of poly(hidroxybutyrate) - PHB. *Mater Res*. 2013;16(2):327–32.
7. Bugnicourt E, Cinelli P, Lazzeri A, Alvarez V. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *Express Polym Lett*. 2014;8(11):791–808.
8. Sanchez-Sala M, Vallcorba O, Domingo C, Ayllón JA. Acetic acid as a solvent for the synthesis of metal–organic frameworks based on trimesic acid. *Polyhedron*. 2019;170:458–62.
9. Nerkar M, Ramsay JA, Ramsay BA, Vasileiou AA, Kontopoulou M. Improvements in the melt and solid-state properties of poly(lactic acid), poly-3-hydroxyoctanoate and their blends through reactive modification. *Polymer (Guildf)*. 2015;64:51–61.
10. Sjostrom E. Wood chemistry, fundamentals and applications. Vol. 252, *Carbohydrate Research*. 1994. 293 p.
11. Olorunsola EO, Akpabio EI, Adedokun MO, Ajibola DO. Emulsifying Properties of Hemicelluloses. In: *Science and Technology Behind Nanoemulsions*. 2018.

- p. 29–42.
12. Fengel D, Wegener G. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Kessel Verlag; 1989. 613 p.
  13. Dodd D, Cann IKO. Enzymatic deconstruction of xylan for biofuel production. *GCB Bioenergy*. 2009;1(1):2–17.
  14. Jahan MS, Kanna GH, Mun SP, Chowdhury DAN. Variations in chemical characteristics and pulpability within jute plant (*Corchorus capsularis*). *Ind Crops Prod*. 2008;28(2):199–205.
  15. Muchlisyam, Silalahi J, Harahap U. Hemicellulose: Isolation and Its Application in Pharmacy. In: *Handbook of Sustainable Polymers: Processing and Applications*. 2015. p. 305–40.
  16. Peng X, Ren J, Zhong L, Sun R. Nanocomposite Films Based on Xylan-Rich Hemicelluloses and Cellulose Nanofibers with Enhanced Mechanical Properties. 2011;3321–9.
  17. Du J, Li C, Zhao Y, Wang H. Hemicellulose isolated from waste liquor of viscose fiber mill for preparation of polyacrylamide-hemicellulose hybrid films. *Int J Biol Macromol*. 2018;108:1255–60.
  18. Kirk-Othmer, editor. Hemicellulose. In: *Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000. p. 1–17.
  19. Grande R, Pessan LA, Carvalho AJF. Thermoplastic blends of chitosan: A method for the preparation of high thermally stable blends with polyesters. *Carbohydr Polym*. 2018;191:44–52.
  20. Phan The D, Debeaufort F, Voilley A, Luu D. Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arabinoxylan blends. *J Food Eng*. 2009;90(4):548–58.
  21. Bahcegul E, Toraman HE, Ozkan N, Bakir U. Evaluation of alkaline pretreatment temperature on a multi-product basis for the co-production of glucose and hemicellulose based films from lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol*. 2012;103(1):440–5.
  22. Farhat W, Venditti RA, Hubbe M, Taha M, Becquart F, Ayoub A. A Review of Water-Resistant Hemicellulose-Based Materials: Processing and Applications. Vol. 10, *ChemSusChem*. 2017.
  23. Peng P, She D. Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review. *Carbohydr Polym*. 2014;112:701–

- 20.
24. Albertsson A, Edlund U, Varma IK. Synthesis, Chemistry and Properties of Hemicelluloses. In: *Biopolymers - New Materials for Sustainable Films and Coatings*. 2011. p. 133–50.
25. Zhao X, Morikawa Y, Qi F, Zeng J, Liu D. A novel kinetic model for polysaccharide dissolution during atmospheric acetic acid pretreatment of sugarcane bagasse. *Bioresour Technol*. 2014;151:128–36.
26. Zhou F, Wang C, Wei J. Simultaneous acetic acid separation and monosaccharide concentration by reverse osmosis. *Bioresour Technol*. 2013;131:349–56.
27. Li Y, Liu W, Hou Q, Han S, Wang Y, Zhou D. Release of acetic acid and its effect on the dissolution of carbohydrates in the autohydrolysis pretreatment of poplar prior to chemi-thermomechanical pulping. *Ind Eng Chem Res*. 2014;53(20):8366–71.
28. Rombaldo CFS, Lisboa ACL. Brazilian natural fiber (jute) as raw material for activated carbon production. *Ann Brazilian Acad Sci*. 2014;86:2137–44.
29. Du Z, Zheng T, Wang P. Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption for Cu(II) removal from aqueous solution by carboxyl modified jute fiber. *Powder Technol*. 2018;338:952–9.
30. Jahan MS, Al-Maruf A, Quaiyyum M. Comparative Studies of Pulping of Jute Fiber, Jute Cutting and Jute Caddis. *Bangladesh J Sci Ind Res*. 2007;42(4):425–34.
31. Islam M, Saheb Ali M. Industrial Research Advances of Jute in Bangladesh. *Int J Agric Biosyst Eng*. 2018;3:1–9.
32. Gon D, Das K, Paul P, Maity S. Jute Composites as Wood Substitute. *Int J Text Sci*. 2012;1(6):84–93.
33. UN F of the. *Unlocking the commercial potential of natural fibres*. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2012.
34. Araújo K. Gargalos das culturas do sisal, malva, piaçava, coco, seda e bambu: breve panorama para orientar uma proposta de governança. *CSFN/MAPA - Câmara Setoriais Fibras Nat*. 2019;33.
35. Rohit K, Dixit S. A Review - Future Aspect of Natural Fiber Reinforced Composite. 2016;7(2):43–60.
36. Faruk O, Bledzki AK, Fink H, Sain M. Biocomposites reinforced with natural

- fibers : 2000 – 2010. *Prog Polym Sci.* 2012;37(11):1552–96.
37. Abraham E, Deepa B, Pothan LA, Jacob M, Thomas S, Cvelbar U, et al. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydr Polym.* 2011;86(4):1468–75.
  38. Ashraf MA, Zwawi M, Mehran MT, Kanthasamy R, Bahadar A. Jute based bio and hybrid composites and their applications. *Fibers.* 2019;7(9):1–29.
  39. Biagiotti J, Puglia D, Kenny JM. A Review on Natural Fibre-Based Composites- Part I. *J Nat Fibers.* 2004;1(2):37–68.
  40. Satyanarayana KG, Arizaga GGC, Wypych F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. *Prog Polym Sci.* 2009;34(9):982–1021.
  41. Kalia S, Dufresne A, Cherian BM, Kaith BS, Avérous L, Njuguna J, et al. Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review. *Int J Polym Sci.* 2011;2011:1–35.
  42. Horticulture and Tropical (RAMHOT) Products Team Trade and Markets Division. Jute, kenaf, sisal, abaca, coir and allied fibres. Food Agric Organ United Nations. 2017;1–40.
  43. Homma AKO. A imigração japonesa na amazônia sua contribuição ao desenvolvimento agrícola. Embrapa. 2016. 255 p.
  44. Jahan MS, Nayeem J, Rahman MM, Islam M, Quaiyyum MA. Chemical characteristics of ribbon retted jute and its effect on pulping and papermaking properties. *Ind Crop Prod.* 2016;84:116–20.
  45. Aly-Hassan MS. A new perspective in multifunctional composite materials. In: *Multifunctionality of Polymer Composites: Challenges and New Solutions.* Elsevier Inc.; 2015. p. 42–67.
  46. Chand N, Fahim M. Jute reinforced polymer composites. In: *Tribology of Natural Fiber Composites.* 2008. p. 108–28.
  47. Chand N, Fahim M. Natural fibers and their composites. In: *Tribology of Natural Fiber Composites.* 2008. p. 1–58.
  48. Feng T, Qin J, Shao Y, Jia L, Li Q, Hu Y. Size-controlled transparent jute fiber for replacing transparent wood in industry production area. *Coatings.* 2019;9(7):1–12.
  49. Ferreira JM, Capela C, Manaia J, Costa JD. Mechanical properties of woven mat jute/epoxy composites. *Mater Res.* 2016;19(3):702–10.

50. Oliveira MR de. Hemicelulose de fibras de curauá (*Ananas erectifolius*): obtenção e caracterização de películas poliméricas. Diss Mestr em Integridade Mater da Integridade da Eng. 2017;(Publicação FGA.DM – 50A/2017, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília):53.
51. Rhim JW, Mohanty AK, Singh SP, Ng PKW. Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: Thermocompression versus solvent casting. *J Appl Polym Sci*. 2006;101(6):3736–42.
52. Uzun G, Aydemir D. Biocomposites from polyhydroxybutyrate and bio-fillers by. 2017;40(2):383–93.
53. Gasser E. Mikrobielle Synthese von Biopolymeren aus der nachwachsenden Rohstoffquelle Weizenstroh. 2014.
54. Weinmann S, Bonten C. Thermal and rheological properties of modified polyhydroxybutyrate (PHB). *Polym Eng Sci*. 2019;59(5):1057–64.
55. Duangphet S, Szegda D, Song J, Tarverdi K. The Effect of Chain Extender on Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): Thermal Degradation, Crystallization, and Rheological Behaviours. *J Polym Environ*. 2014;22(1):1–8.
56. Domb AJ, Kumar N, Ezra A. Biodegradable Polymers in Clinical Use and Clinical Development. Society. Wiley - A John Wiley & Sons; 2011. 734 p.
57. Farah S, Anderson DG, Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Adv Drug Deliv Rev*. 2016;107:367–92.
58. Vp S, Mohanty S, Nayak SK. Effect of poly (lactic acid)-graft-glycidyl methacrylate as a compatibilizer on properties of poly (lactic acid)/banana fiber biocomposites. *Polym Adv Technol*. 2016;27(4):515–24.
59. Wang LF, Rhim JW, Hong SI. Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. *LWT - Food Sci Technol*. 2016;68:454–61.
60. Gottermann S, Standau T, Weinmann S, Altstädt V, Bonten C. Effect of Chemical Modification on the Thermal and Rheological Properties of Polylactide. *Polym Eng Sci*. 2017;1–10.
61. Masutani K, Kimura Y. Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid). Di Lorenzo ML, Androsch R, editors. Vol. 279, Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid). 2018. 350 p.
62. Du J, Wang Y, Xie X, Xu M, Song Y. Styrene-assisted maleic anhydride grafted

- poly(lactic acid) as an effective compatibilizer for wood flour/poly(lactic acid) bio-composites. *Polymers (Basel)*. 2017;9(11).
63. Azeredo HMC, Kontou-Vrettou C, Moates GK, Wellner N, Cross K, Pereira PHF, et al. Wheat straw hemicellulose films as affected by citric acid. *Food Hydrocoll*. 2015;50:1–6.
  64. Chen WY, Matthews A, Jones FR, Chen KS. Immobilization of carboxylic acid groups on polymeric substrates by plasma-enhanced chemical vapor or atmospheric pressure plasma deposition of acetic acid. *Thin Solid Films*. 2018;666:54–60.
  65. De Fátima V, Marques M, Melo RP, Da S. Araujo R, Do N, Lunz J, De O. Aguiar V. Improvement of mechanical properties of natural fiber-polypropylene composites using successive alkaline treatments. *J Appl Polym Sci*. 2015;132(12):1–12.
  66. Imre B, Renner K, Pukánszky B. Interactions, structure and properties in poly(lactic acid)/thermoplastic polymer blends. *Express Polym Lett*. 2014;8(1):2–14.
  67. Ulery BD, Nair LS, Laurencin CT. Biomedical applications of biodegradable polymers. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2011;49(12):832–64.
  68. Gupta P, Nayak KK. Compatibility study of alginate/keratin blend for biopolymer development. *J Appl Biomater Funct Mater*. 2015;13(4):E332–9.
  69. Dasan YK, Bhat AH, Ahmad F. Polymer blend of PLA/PHBV based bionanocomposites reinforced with nanocrystalline cellulose for potential application as packaging material. *Carbohydr Polym*. 2017;157:1323–32.
  70. D'Amico DA, Iglesias Montes ML, Manfredi LB, Cyras VP. Fully bio-based and biodegradable polylactic acid/poly(3-hydroxybutyrate) blends: Use of a common plasticizer as performance improvement strategy. *Polym Test*. 2016;49:22–8.
  71. Gao T, Li Y, Bao R, Liu Z, Xie B, Yang M. Tailoring co-continuous like morphology in blends with highly asymmetric composition by MWCNTs : Towards biodegradable high-performance electrical conductive poly (l-lactide)/ poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) blends. *Compos Sci Technol*. 2017;152:111–9.
  72. Ding Y, Feng W, Huang D, Lu B, Wang P, Wang G, et al. Compatibilization of immiscible PLA-based biodegradable polymer blends using amphiphilic di-block copolymers. *Eur Polym J*. 2019;118:45–52.

73. Ruiz HA, Cerqueira MA, Silva HD, Rodríguez-Jasso RM, Vicente AA, Teixeira JA. Biorefinery valorization of autohydrolysis wheat straw hemicellulose to be applied in a polymer-blend film. *Carbohydr Polym.* 2013;92(2):2154–62.
74. Xi Y, Wolf CM, Pozzo LD. Self-assembly of donor-acceptor conjugated polymers induced by miscible ‘poor’ solvents.’ *Soft Matter.* 2019;15(8):1799–812.
75. Fashandi H, Karimi M. Influence of Solvent/Polymer Interaction on Miscibility of PMMA/PCL Blend: Thermal Analysis Approach. *J Text Polym.* 2014;2:71–8.
76. Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* 2005. 502 p.
77. Khan I, Mansha M, Mazumder MAJ. Polymer Blends. In: *Functional Polymers, Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series.* 2018. p. 1–38.
78. Anbukarasu P, Sauvageau D, Elias A. Tuning the properties of polyhydroxybutyrate films using acetic acid via solvent casting. *Sci Reports - Nat.* 2015;5:1–14.
79. Zubairi SI. Porous three dimensional ( 3-D ) scaffolds of poly ( 3-hydroxybutyric acid ) ( PHB ) and poly ( 3-hydroxybutyric-co-3- hydroxyvaleric acid ) ( PHBV ): determination of salt leaching efficiency of solvent-casting particulate-leaching ( SCPL ). 2014.
80. Höglund A, Hakkarainen M, Albertsson AC. Migration and hydrolysis of hydrophobic polylactide plasticizer. *Biomacromolecules.* 2010;11(1):277–83.
81. Seoane IT, Manfredi LB, Cyras VP. Effect of two different plasticizers on the properties of poly (3-hydroxybutyrate) binary and ternary blends. *J Appl Polym Sci.* 2018;46016:1–12.
82. Hamad K, Kaseem M, Ayyoob M, Joo J, Deri F. Progress in Polymer Science Poly(lactic acid) blends : The future of green , light and tough. *Prog Polym Sci.* 2018;85:83–127.
83. Mendes FRS, Bastos MSR, Mendes LG, Silva ARA, Sousa FD, Monteiro-Moreira ACO, et al. Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends. *Food Hydrocoll.* 2017;70:181–90.
84. Vieira MGA, Da Silva MA, Dos Santos LO, Beppu MM. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *Eur Polym J.* 2011;47(3):254–63.
85. Hu B, Lu Q, Wu YT, Liu J, Li K, Dong CQ, et al. Interaction between Acetic Acid and Glycerol: A Model for Secondary Reactions during Holocellulose

- Pyrolysis. *J Phys Chem A*. 2019;123(3):674–81.
86. Heikkinen SL, Mikkonen KS, Koivisto P, Heikkilä MI, Pirkkalainen K, Liljeström V, et al. Long-term physical stability of plasticized hemicellulose films. *BioResources*. 2014;9(1):906–21.
87. Christoph R, Schmidt B, Steinberner U, Dilla W, Karinen R. Glycerol. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 1998. p. 67–82.
88. Safaei HR, Shekouhy M, Rahmanpur S, Shirinfeshan A. Glycerol as a biodegradable and reusable promoting medium for the catalyst-free one-pot three component synthesis of 4H-pyrans. *Green Chem*. 2012;14(6):1696–704.
89. Panaitescu DM, Nicolae CA, Frone AN, Chiulan I, Stanescu PO, Draghici C, et al. Plasticized poly(3-hydroxybutyrate) with improved melt processing and balanced properties. *J Appl Polym Sci*. 2017;134(19):1–14.
90. Banu I, Bumbac G, Bombos D, Velea S, Gălan AM, Bozga G. Glycerol acetylation with acetic acid over Purolite CT-275. Product yields and process kinetics. *Renew Energy*. 2020;148:548–57.
91. Morais JPS. *Procedimentos para Análise Lignocelulósica*. Embrapa. 2010;54.
92. Wellen RMR, Canedo EL, Rabello MS. Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate)/carbon black compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. *J Mater Res*. 2015;30(21):3211–26.
93. Goonoo N, Bhaw-Luximon A, Passanha P, Esteves S, Schönherr H, Jhurry D. Biomineralization potential and cellular response of PHB and PHBV blends with natural anionic polysaccharides. *Mater Sci Eng*. 2017;76:13–24.
94. Flórez-Pardo LM, González-Córdoba A, López-Galán JE. Evaluation of different methods for efficient extraction of hemicelluloses leaves and tops of sugarcane. *DYNA*. 2018;85(204):18–27.
95. Schädel C, Richter A, Blöchl A, Hoch G. Hemicellulose concentration and composition in plant cell walls under extreme carbon source-sink imbalances. *Physiol Plant*. 2010;139(3):241–55.
96. Kataoka LF de MS, Luz SM da. The influence of concentration and time of potassium hydroxide treatment to obtain jute cellulosic fibers. *Univerdade Brasília - UnB*. 2019;
97. Bahcegul E, Akinalan B, Toraman HE, Erdemir D, Ozkan N, Bakir U. Extrusion of xylans extracted from corn cobs into biodegradable polymeric materials. *Bioresour Technol*. 2013;149:582–5.

98. Gassan J, Bledzki AK. Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres. *Compos Sci Technol.* 1999;59(9):1303–9.
99. Rodrigues BS, García RM, Leão RM, Amico SC, Luz SM. Hemicellulose Removal in Curaua (*Ananas erectifolius*) Fibers for Polyester Composites. *Nov Sci.* 2018;10(21):154.
100. Verma S, Amritphale SS, Das S. Improvement of strength and radiation protection properties of biodegradable jute fiber reinforced material. *Strength Mater.* 2017;49(5):689–98.
101. Akil HM, Cheng LW, Mohd Ishak ZA, Abu Bakar A, Abd Rahman MA. Water absorption study on pultruded jute fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Compos Sci Technol.* 2009;69(11–12):1942–8.
102. Zhang H, Xu L, Xu Y, Huang G, Zhao X, Lai Y, et al. Enhanced Self-Organized Dewetting of Ultrathin Polymer Blend Film for Large-Area Fabrication of SERS Substrate. *Sci Rep.* 2016;6:1–11.
103. Wang X, Liow SS, Wu Q, Li C, Owh C, Li Z, et al. Codelivery for Paclitaxel and Bcl-2 Conversion Gene by PHB-PDMAEMA Amphiphilic Cationic Copolymer for Effective Drug Resistant Cancer Therapy. *Macromol Biosci.* 2017;17(11):1–11.
104. de Carvalho DM, Berglund J, Marchand C, Lindström ME, Vilaplana F, Sevastyanova O. Improving the thermal stability of different types of xylan by acetylation. *Carbohydr Polym.* 2019;220:132–40.
105. Chu S, Subrahmanyam A V, Huber GW. The pyrolysis chemistry of a  $\beta$ -O-4 type oligomeric lignin model compound. *Green Chem.* 2013;(1):1–25.
106. Peng Y, Wu S. The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose. *J Anal Appl Pyrolysis* [Internet]. 2010;88(2):134–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2010.03.006>
107. Holmes PA. Application of PHB: a microbially produced biodegradable thermoplastic. *Phys Technol.* 1985;32(16):32–6.
108. Li Y, Li J, Xia Q, Zhang B, Wang Q, Huang Q. Understanding the dissolution of  $\alpha$ -zein in aqueous ethanol and acetic acid solutions. *J Phys Chem B.* 2012;116(39):12057–64.
109. Machado MLC, Pereira NC, Miranda LF De, Terence MC. Study of Mechanical and Thermal Properties of the Polymer Poly-3-Hydroxybutyrate (PHB) and

- PHB/Wood Flour Composites. 2010;20:65–71.
110. Lin H, Han L, Dong L. Thermal degradation behavior and gas phase flame-retardant mechanism of polylactide/PCPP blends. *J Appl Polym Sci*. 2014;131(13):1–11.
  111. Härdelin L, Bernin D, Börjesson M, Ström A, Larsson A. Altered Thermal and Mechanical Properties of Spruce Galactoglucomannan Films Modified with an Etherification Reaction. *Biomacromolecules*. 2020;A-I.
  112. Mendes ÍM, Jr VDL, Luz SM. Cinética de degradação térmica de polímeros biodegradáveis. In: *CBPOL - Congresso Brasileiro de Polímeros*. 2019. p. 912–6.
  113. Rayón E, Ferrandiz S, Rico MI, López J, Arrieta MP. Microstructure, mechanical, and thermogravimetric characterization of cellulosic by-products obtained from biomass seeds. *Int J Food Prop*. 2015;18(6):1211–22.
  114. Xu L, Zhang H, Lu Y, An L, Shi T. The effects of solvent polarity on the crystallization behavior of thin  $\pi$ -conjugated polymer film in solvent mixtures investigated by grazing incident X-ray diffraction. *Polymer (Guildf)*. 2020;190:122259.
  115. Rossa LV, Scienza LC, Jose A. Effect of Curauá Fiber Content on the Properties of Poly (hydroxybutyrate-co-valerate) Composites. *Polym Compos*. 2013;450–6.
  116. Pavia; DL, Lampman; GM, Kriz; GS, Vyvyan JR. Espectroscopia no infravermelho. In: *Introdução à espectroscopia*. p. 15–59.
  117. Huang B, Tang Y, Pei Q, Zhang K, Liu D, Zhang X. Hemicellulose-Based Films Reinforced with Unmodified and Cationically Modified Nanocrystalline Cellulose. *J Polym Environ*. 2018;26(4):1625–34.
  118. Maleki L, Edlund U, Albertsson A. Synthesis of full interpenetrating hemicellulose hydrogel networks. *Carbohydr Polym*. 2017;170:254–63.
  119. Morán JI, Cyras VP, Giudicessi SL, Erra-Balsells R, Vázquez A. Influence of the Glycerol Content and Temperature on the Rheology of Native and Acetylated Starches During and After Gelatinization. *J Appl Polym Sci*. 2011;120(5):3410–20.
  120. Chen GG, Qi XM, Guan Y, Peng F, Yao CL, Sun RC. High Strength Hemicellulose-Based Nanocomposite Film for Food Packaging Applications. *ACS Sustain Chem Eng*. 2016;4(4):1985–93.

121. Sudha S, Thilagavathi G. Effect of alkali treatment on mechanical properties of woven jute composites. *J Text Inst.* 2016;107(6):691–701.
122. Ahmad N, Tayyeb D, Ali I, Alruwaili NK, Ahmad W, ur Rehman A, et al. Development and characterization of hemicellulose-based films for antibacterial wound-dressing application. *Polymers (Basel).* 2020;12(3).
123. Arrieta MP, López J, López D, Kenny JM, Peponi L. Development of flexible materials based on plasticized electrospun PLA-PHB blends: Structural, thermal, mechanical and disintegration properties. *Eur Polym J.* 2015;73:433–46.
124. Li S, He J, Yu PH, Cheung MK. Thermal Degradation of Poly (3-hydroxybutyrate) and Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) as Studied by TG , TG – FTIR , and Py – GC / MS. *J Appl Polym Sci.* 2003;89:1530–6.
125. Araujo PLB, Ferreira CRPC, Araujo ES. Biodegradable conductive composites of poly (3-hydroxybutyrate) and polyaniline nanofibers: Preparation, characterization and radiolytic effects. *Express Polym Lett.* 2011;5(1):12–22.
126. Mousavioun P, Doherty WOS, George G. Thermal stability and miscibility of poly (hydroxybutyrate) and soda lignin blends. *Ind Crop Prod.* 2010;32(3):656–61.
127. Nakagame S, Chandra RP, Kadla JF, Saddler JN. Enhancing the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass by increasing the carboxylic acid content of the associated lignin. *Biotechnol Bioeng.* 2011;108(3):538–48.
128. Roa JPB, Patrícia PS, Oréface RL, Lago RM. Improvement of the thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) by low molecular weight polypropylene glycol (LMWPPG) addition. *J Appl Polym Sci.* 2013;128(5):3019–25.
129. Du L, Chen W, Gu Z, Zou J, Wan F, Wang P, et al. Analysis of acetic acid dissolved in transformer oil based on laser Raman spectroscopy. *ICHVE 2016 - 2016 IEEE Int Conf High Volt Eng Appl.* 2016;1–4.
130. Gomes GJ, Zalazar MF, Lindino CA, Scremin FR, Bittencourt PRS, Costa MB, et al. Adsorption of acetic acid and methanol on H-Beta zeolite: An experimental and theoretical study. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017;252(June):17–28.
131. Singh G, Kumari A, Mittal A, Yadav A, Aggarwal NK. Poly  $\beta$ -Hydroxybutyrate

- Production by *Bacillus subtilis* NG220 Using Sugar Industry Waste Water. Hindawi. 2013;2013:1–10.
132. Pi F, Wang J, Suttiwijitpukdee N, Chen X, Zhang J. Dependence of poly(3-hydroxybutyrate) crystal modifications on film thickness as revealed by reflection-absorption infrared spectroscopy. *Vib Spectrosc*. 2016;86:35–9.
  133. Moura I, Botelho G, Machado A V. Characterization of EVA/PLA Blends When Exposed to Different Environments. *J Polym Environ*. 2014;22(1):148–57.
  134. Wang L, Rhim J, Hong S. Preparation of poly (lactide)/ poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. *LWT - Food Sci Technol*. 2016;68:454–61.
  135. Xiuyu M, Yufeng W, Jianqing W, Yaning X. Effect of PBAT on Property of PLA/PHB Film Used for Fruits and Vegetables. *MATEC Web Conf*. 2016;88:1–6.
  136. Revati R, Majid MSA, Ridzuan MJM, Normahira M, Nasir NFM, Rahman MNY, et al. Mechanical , thermal and morphological characterisation of 3D porous *Pennisetum purpureum* / PLA biocomposites scaffold. *Mater Sci Eng C*. 2017;75:752–9.
  137. Lai SM, Liu YH, Huang CT, Don TM. Miscibility and toughness improvement of poly(lactic acid)/poly(3-Hydroxybutyrate) blends using a melt-induced degradation approach. *J Polym Res*. 2017;24(7):1–12.
  138. Marigliano ACG, Campos VDV, Fernández L, Roldán ML, Sólamo HN. Spectroscopic and thermodynamic evidence of dimer and trimer hydrogen bonded complex formation between chloroform and 2-butanone. Excess molar enthalpy for the chloroform + 2-butanone binary system at 303 K. *J Phys Chem B*. 2013;117(17):5121–8.
  139. Requena R, Jiménez A, Vargas M, Chiralt A. Effect of plasticizers on thermal and physical properties of compression-moulded poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)] films. *Polym Test*. 2016;56:45–53.
  140. Hardiansyah A, Tanadi H, Yang MC, Liu TY. Electrospinning and antibacterial activity of chitosan-blended poly(lactic acid) nanofibers. *J Polym Res*. 2015;22(4):1–10.
  141. Lopera-Valle A, Caputo J V., Leão R, Sauvageau D, Luz SM, Elias A. Influence of epoxidized Canola Oil (eCO) and Cellulose Nanocrystals (CNCs) on the mechanical and thermal properties of polyhydroxybutyrate (PHB)-Poly(lactic

- acid) (PLA) blends. *Polymers (Basel)*. 2019;11(6).
142. Jin C, Zhang X, Geng Z, Pang X, Wang X, Ji J, et al. Effects of various co-solvents on the solubility between blends of soybean oil with either methanol or ethanol. *Fuel*. 2019;244(January):461–71.
143. Goonoo N, Bhaw-Luximon A, Jonas U, Jhurry D, Schönherr H. Enhanced Differentiation of Human Preosteoblasts on Electrospun Blend Fiber Mats of Polydioxanone and Anionic Sulfated Polysaccharides. *ACS Biomater Sci Eng*. 2017;3(12):3447–58.
144. Qiang T, Yu D, Gao H. Wood Flour/Poly(lactide) Biocomposites Toughened with Polyhydroxyalkanoates. *J Appl Polym Sci*. 2012;124:1831–9.
145. Cerqueira MA, Souza BWS, Simões J, Teixeira JA, Domingues MRM, Coimbra MA, et al. Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. *Carbohydr Polym*. 2011;83(1):179–85.
146. Yeo JCC, Muiruri JK, Thitsartarn W, Li Z, He C. Recent advances in the development of biodegradable PHB-based toughening materials: Approaches, advantages and applications. *Mater Sci Eng C*. 2018;92(October):1092–116.
147. Grossman RF, Nwabunma D. POLY(LACTIC ACID) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. Auras, Rafael; Lim, Loong-Tak; Selke, Susan E M; Tsuji H, editor. *Wiley Series on Polymer Engineering and Technology*. 2010. 499 p.
148. Diaz AB, Moretti MM de S, Bezerra-Bussoli C, Carreira Nunes C da C, Blandino A, da Silva R, et al. Evaluation of microwave-assisted pretreatment of lignocellulosic biomass immersed in alkaline glycerol for fermentable sugars production. *Bioresour Technol*. 2015;185:316–23.
149. Cerqueira MA, Souza BWS, Teixeira JA, Vicente AA. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films - A comparative study. *Food Hydrocoll*. 2012;27(1):175–84.
150. Lopera-Valle A, Elias A. Amine Responsive Poly(lactic acid) (PLA) and Succinic Anhydride (SAh) Graft-Polymer: Synthesis and Characterization. *Polymers (Basel)*. 2019;11(9):1466.
151. Gordobil O, Egüés I, Llano-Ponte R, Labidi J. Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polym Degrad Stab*. 2014;108:330–8.
152. Barouti G, Jarnouen K, Cammas-Marion S, Loyer P, Guillaume SM. Polyhydroxyalkanoate-based amphiphilic diblock copolymers as original

- biocompatible nanovectors. *Polym Chem.* 2015;6(30):5414–29.
153. Ganesh M, Senthamarai A, Shanmughapriya S, Natarajaseenivasan K. Effective production of low crystallinity Poly(3-hydroxybutyrate) by recombinant *E. coli* strain JM109 using crude glycerol as sole carbon source. *Bioresour Technol.* 2015;192:677–81.
  154. Kachel-Jakubowska M, Matwijczuk A, Gagoś M. Analysis of the physicochemical properties of post-manufacturing waste derived from production of methyl esters from rapeseed oil. *Int Agrophysics.* 2017;31(2):175–82.
  155. Rudin A, Choi P. *The Elements of Polymer Science and Engineering.* Polymer Science and Engineering. 2013. 551 p.
  156. Abdullah I, Ahmad I, Ahmed M, Ahsan Q, Ali ZA, Bavan DS, et al. *Natural Polymers, Biopolymers, Biomaterials, and their Composites, Blends, and Ipn.* Thomas S, Ninan N, Mohan S, Francis E, editors. 2012. 422 p.
  157. Zalineeva A, Baranton S, Coutanceau C. How do Bi-modified palladium nanoparticles work towards glycerol electrooxidation? An in situ FTIR study. *Electrochim Acta.* 2015;176:705–17.
  158. Arrieta MP, Fortunati E, Dominici F, Rayón E, López J, Kenny JM. Multifunctional PLA – PHB / cellulose nanocrystal films : Processing , structural and thermal properties. *Carbohydr Polym.* 2014;107:16–24.
  159. Martínez-Abad A, Sánchez G, Fuster V, Lagaron JM, Ocio MJ. Antibacterial performance of solvent cast polycaprolactone (PCL) films containing essential oils. *Food Control.* 2013;34(1):214–20.
  160. Ohta T, Asano H, Nagata I. Thermodynamic study of complex formation in four binary liquid mixtures containing chloroform. *Fluid Phase Equilib.* 1980;4(1–2):105–14.
  161. Eyiler E, Chu I, Walters KB. Toughening of Poly (lactic acid) with the Renewable Bioplastic Poly (trimethylene malonate). 2014;40888:1–7.
  162. Lima JCC, Araújo EAG, Agrawal P, Mélo TJA. PLA/SEBS Bioblends: Influence of SEBS Content and of Thermal Treatment on the Impact Strength and Morphology. *Macromol Symp.* 2019;383(1):1–6.
  163. Bonilla J, Fortunati E, Vargas M, Chiralt A, Kenny JM. Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films. *J Food Eng.* 2013;119(2):236–43.

164. Shao H, Sun H, Yang B, Zhang H, Hu Y. Facile and green preparation of hemicellulose-based film with elevated hydrophobicity: Via cross-linking with citric acid. *RSC Adv.* 2019;9(5):2395–401.
165. Choudhary P, Mohanty S, Nayak SK, Unnikrishnan L. Poly ( L -lactide )/ Polypropylene Blends : Evaluation of Mechanical , Thermal , and Morphological Characteristics. 2011;