Universidade de Brasília - UnB Faculdade UnB Gama - FGA Curso de Engenharia Aeroespacial

ESTUDO DE BLENDAS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS COMO ALTERNATIVAS PARA EMBALAGENS UTILIZADAS EM COMPANHIAS AÉREAS

Autor: Bruno Ramos Ribeiro Orientador: Prof^a Dr^a Sandra Maria da Luz

Brasília, DF 2022



Bruno Ramos Ribeiro

ESTUDO DE BLENDAS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS COMO ALTERNATIVAS PARA EMBALAGENS UTILIZADAS EM COMPANHIAS AÉREAS

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Aeroespacial.

Orientador: Profa Dra Sandra Maria da Luz

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

• A ficha catalográfica oficial deverá ser solicitada à Biblioteca pelo aluno após a apresentação.



ESTUDO DE BLENDAS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS COMO ALTERNATIVAS PARA EMBALAGENS UTILIZADAS EM COMPANHIAS AÉREAS

Bruno Ramos Ribeiro

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Aeroespacial da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 13/05/2022 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof^a Dr^a Sandra Maria da Luz, UnB/ FGA
Orientador

Prof^a Dr^a Maria Del Pilar Hidalgo Falla, UnB/ FGA
Membro Convidado

Prof Dr Rodrigo Arbey Muñoz Meneses, UnB/ FGA
Membro Convidado

RESUMO

As companhias aéreas utilizam uma grande quantidade de embalagens plásticas em seus serviços de bordo. Entretanto, com o crescimento da conscientização ambiental, materiais de origem natural de menor impacto estão sendo cada vez mais estudados para se tornarem substitutos de materiais sintéticos. Nesta conjuntura tem-se a hemicelulose, um polímero extraído das fibras vegetais, que apresenta vantagens como biodegradabilidade, solubilidade em água e origem renovável. Contudo, ela ainda possui uso limitado como polímero comercial. Com o intuito de aprimorar suas propriedades para que seja possível o aumento de sua aplicação, a formação de blendas com outros biopolímeros pode ser uma alternativa. Assim, com a finalidade de produzir blendas poliméricas que possam ser aplicadas como embalagens, hemicelulose extraída de fibras de curauá e o polímero biodegradável poliácido láctico (PLA) foram combinados para a produção de blendas por meio da técnica de moldagem por solvente. As concentrações de hemicelulose nas blendas variaram de 5% (m/m) até 20% (m/m) enquanto as de PLA foram de 75% (m/m) a 90% (m/m). Desta forma, utilizou-se o clorofórmio como solvente para o PLA e água destilada para a hemicelulose. O compatibilizante usado foi o ácido cítrico a uma concentração de 5% (m/m), com o intuito de buscar homogeneidade e miscibilidade nos filmes poliméricos. Os filmes das blendas foram caracterizados termicamente por análise termogravimétrica (TGA) е calorimetria exploratória diferencial (DSC), mecanicamente por meio de ensaios de tração e morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, a capacidade de absorção de água das blendas foi testada pelo método de imersão em água por 24 h. As blendas apresentaram aumento da estabilidade térmica, melhoria na capacidade de elongação antes de sua ruptura e aumento de resistência à tração em relação ao filme de hemicelulose. Em relação ao filme de PLA, as blendas demonstraram melhor capacidade de absorção de água. Devido às propriedades obtidas, as blendas possuem potencial para aplicação como embalagens em formato de filmes.

Palavras-chave: Embalagens; hemicelulose; poliácido láctico; propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas; absorção de água; blendas poliméricas; biopolímeros; companhias aéreas.

ABSTRACT

Airlines use a lot of plastic packaging in their in-flight services. However, with the growth of environmental awareness, materials of natural origin of lesser impact are being studied more and more to become substitutes for synthetic materials. At this juncture we have hemicellulose, a polymer extracted from plant fibers, which has advantages such as biodegradability, water solubility and renewable origin. However, it still has limited use as a commercial polymer. In order to improve its properties so that it is possible to increase its application, the formation of blends with other biopolymers can be an alternative. Thus, in order to produce polymer blends that can be applied as packaging, hemicellulose extracted from curauá fibers and the biodegradable polymer polylactic acid (PLA) were combined to produce blends using the solvent molding technique. The concentrations of hemicellulose in the blends ranged from 5% (w/w) to 20% (w/w) while those of PLA ranged from 75% (w/w) to 90% (w/w). In this way, chloroform was used as a solvent for PLA and distilled water for hemicellulose. The compatibilizer used was citric acid at a concentration of 5% (w/w), in order to seek homogeneity and miscibility in the polymeric films. The blend films were thermally characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), mechanically by tensile tests and morphologically by scanning electron microscopy (SEM). In addition, the water absorption capacity of the blends was tested by the method of immersion in water for 24 h. The blends showed an increase in thermal stability, an improvement in the elongation capacity before breaking and an increase in tensile strength in relation to the hemicellulose film. In relation to the PLA film, the blends showed better water absorption capacity. Due to the properties obtained, the blends have potential for application as packaging in film format.

Keywords: Packaging; hemicellulose; polylactic acid; thermal, mechanical and morphological properties; water absorption; polymer blends; biopolymers; Airlines.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química da amilose e amilopectina	9
Figura 2: Embalagens de amido	.10
Figura 3: Estrutura geral da molécula de PHA.	.11
Figura 4: Embalagens de PHA.	.11
Figura 5: Estrutura química do PBS	.12
Figura 6: Embalagens de PBS.	.13
Figura 7: Estrutura química do PLA	.14
Figura 8: Embalagens de PLA	.14
Figura 9: A planta curauá, Ananas erectifolius.	.15
Figura 10: Composição fibras de curauá	.16
Figura 11: Açúcares que compõe a hemicelulose	.17
Figura 12: Etapas de extração de hemicelulose das fibras de curauá	.21
Figura 13: Componentes em massa e solventes utilizados na produção das blenda	as
poliméricas	.22
Figura 14: Procedimento aplicado para obtenção das blendas	.24
Figura 15: Corpos de prova para ensaio de tração. AC – ácido cítrico, Hemi –	
hemicelulose.	.26
Figura 16: Corpos de prova para ensaio de absorção de água	.27
Figura 17: Processo do ensaio de absorção de água.	.28
Figura 18: Filme de PLA e blendas de hemicelulose com PLA. AC – ácido cítrico,	
Hemi – hemicelulose.	.29
Figura 19: Curvas DTG e TG (no detalhe) das blendas de hemicelulose com PLA.	30
Figura 20: Curvas DSC das blendas de hemicelulose com PLA	.31
Figura 21: Curvas tensão vs deformação representativas das blendas de	
hemicelulose com PLA.	.33
Figura 22: Micrografia dos filmes poliméricos. PLA (A) Hemi 05 – PLA 90 – AC 05	
(B)	.36
Figura 23: Micrografia das blendas de hemicelulose com PLA. Hemi 10 – PLA 85	_
AC 05 (A) Hemi 15 – PLA 80 – AC 05 (B) Hemi 20 – PLA 75 – AC 05 (C)	.37
Figura 24: Micrografia das blendas de hemicelulose com PLA. Hemi 15 – PLA 80	_
AC 05 (A) Hemi 20 – PLA 75 – AC 05 (B).	.38
Figura 25: Peso ganho ao decorrer do ensaio de absorção de água	.39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição dos principais plásticos usado em embalagens do estudo n	0
aeroporto de Barajas	5
Tabela 2: Blendas poliméricas com diferentes composições de hemicelulose (Hen	ni),
PLA e ácido cítrico (AC)	23
Tabela 3: Dados TG e DTG das blendas de hemicelulose com PLA	31
Tabela 4: Dados DSC das blendas de hemicelulose com PLA. S/I - Sem informaç	ão.
	32
Tabela 5: Propriedades mecânicas das blendas de hemicelulose com PLA.	.34
Tabela 6 : Resultados ensaio de absorção de água nas blendas poliméricas	40

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AC - Ácido cítrico

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATAG - Grupo de Ação do Transporte Aéreo

CEAPAC - Centro de apoio a projetos de ação comunitária

CO₂ - Dióxido de carbono

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DTG - Análise Termogravimétrica Derivada

Hemi - Hemicelulose

IATA - Associação Internacional de Transporte Aéreo

KOH - Hidróxido de potássio

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

NO₂ - Dióxido de nitrogênio

PBS - Polibutileno succinato

PEAD - Polietileno de alta densidade

PET - Polietileno tereftalato

PHAs - Polihidroxialcanoatos

PHB - Polihidroxibutirato

PHBV - Polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato

PLA - Poliácido láctico

PP - Polipropileno

PS - Poliestireno

SDGs - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

SO₂ - Dióxido de enxofre

TGA - Análise termogravimétrica ou termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

α - Alfa

μm - Micrômetro

°C - Grau Celsius

%(m/m) - Concentração de percentual massa por massa

%(m/v) - Concentração de percentual massa por volume

%Xc - Percentual de cristalinidade

ΔH - Variação de entalpia

ΔHf - Entalpia de fusão

ΔH°*f* - Entalpia de fusão teórica

g - Grama

GPa - Gigapascal

h - Hora

kg - Quilograma

kN - Quilonewton

kV - Quilovolt

J - Joule

J/g - Unidade de energia específica

mg - Miligrama

min - Minuto

mL - Mililitro

mm - Milímetro

MPa - Megapascal

N₂ - Gás nitrogênio

pH - Potencial Hidrogeniônico

Rpm - Rotações por minuto

S/I - Sem informação

Tf - Temperatura de fusão

Tg - Temperatura de transição vítrea

vs - Versus

w - Fração mássica

W - Watt

Wc - Peso da amostra após secagem

Vi - Peso da amostra após imersão em água destilada

Wr - Peso da amostra após re-secagem

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	vi
SUMÁRIO	xii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DE EMBALAGENS NO SETOR DE AVIAÇÃO E	
MITIGAÇÃO	4
2.2 BIOPOLÍMEROS	7
2.2.1 Amido	8
2.2.2 Polihidroxialcanoato	10
2.2.3 Polibutileno succinato	12
2.2.4 Poliácido láctico	13
2.3 HEMICELULOSE DE FIBRAS NATURAIS COMO FONTE DE POLÍMEROS .	15
2.4 BLENDAS POLIMÉRICAS	18
3. METODOLOGIA	21
3.1 PRODUÇÃO DE FILME DE HEMICELULOSE	21
3.2 PRODUÇÃO DE BLENDAS DE HEMICELULOSE COM PLA	22
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDAS DE HEMICELULOSE E PLA	24
3.3.1 Caracterização térmica (TGA/DSC)	24
3.3.2 Caracterização mecânica por ensaio de tração	25
3.3.3 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (ME	√)26
3.3.4 Caracterização de absorção de água	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Produção de blendas de Hemicelulose com PLA	29
4.2 Caracterização térmica (TGA/DSC)	30
4.3 Caracterização mecânica por ensaio de tração	33
4.4 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
4.5 Caracterização de absorção de água	39
5 CONCLUSÃO	42
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1 INTRODUÇÃO

A demanda por viagens aéreas em nível mundial era crescente e com expectativas de continuar escalando até 2030 (SWEET et al., 2019), porém com a pandemia do Covid-19 essa previsão foi prejudicada. Mesmo com a diminuição do número de passageiros nos anos de 2020 e 2021 (IATA, 2021), não se pode ignorar que, de acordo com a Associação Internacional de Transporte Aéreo, *International Air Transport Association* (IATA), em 2017 a indústria aérea teve um custo próximo de 927 milhões de dólares com resíduos de cabines gerados e que mais de 20% desses resíduos eram alimentos intocados e bebidas (SWEET et al., 2019).

Nos serviços da maioria das companhias aéreas são utilizadas embalagens plásticas. Elas apresentam características que são atrativas para o uso comercial, como elevada propriedade mecânica, peso reduzido, baixo custo e podem apresentar diferentes tamanhos e formatos (MARIA et al., 2011). As embalagens plásticas mais utilizadas comumente são formadas por polietilenos, polipropilenos, poliésteres, poliestirenos e poliuretanos (MARIA et al., 2011).

Os plásticos podem ser reciclados, porém por sua fabricação ser advinda de diferentes tipos de polímeros, eles precisam ser separados por apresentar diferentes propriedades, o que leva tempo, além de apresentar custos com lavagem, transporte e manuseio do material (MARIA *et al.*, 2011). As companhias aéreas não recebem incentivo para realizar todo esse processo e acabam enviando as embalagens, junto com outros resíduos, para aterros ou incineradores, o que acaba prejudicando o meio ambiente devido à emissão de gases poluentes como dióxido de carbono (CO₂), dióxido de enxofre (SO₂) e dióxido de nitrogênio (NO₂) (SWEET *et al.*, 2019).

Como uma forma de diminuir os problemas ambientais gerados pelas embalagens plásticas, os biopolímeros, também chamados de bioplásticos, se tornaram populares como um material não poluente e uma alternativa sustentável para os materiais não biodegradáveis (EZGI et al., 2015).

Os biopolímeros apresentam potencial de reciclagem e quando descartados no meio ambiente podem degradar naturalmente através da ação enzimática dos microrganismos (RAI *et al.*, 2021). Recentes avanços no desenvolvimento de bioplástico popularizou seu uso como membranas aplicadas em sistemas de embalagens, pois biopolímeros além de serem ambientalmente seguros, podem ser

modificados para que suas propriedades físicas e mecânicas fiquem no mesmo nível do plástico convencional (RAI *et al.*, 2021).

Nesse contexto, polímeros de materiais lignocelulósicos vem sendo estudados por apresentarem biodegradabilidade, baixo custo, baixa densidade e serem originários de fontes renováveis (SPINACÉ et al., 2009). A fibra de curauá, "Ananas erectifolius" por exemplo é uma planta que cresce naturalmente na região amazônica (ARIAS et al., 2020). Por ser um material lignocelulósico, o curauá é constituído principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (SPINACÉ et al., 2009). Entre esses componentes há um destaque para a hemicelulose, que normalmente atua como um elemento de ligação entre a celulose e a lignina, possuindo a função de proporcionar estabilidade e flexibilidade às fibras, porém sua aplicabilidade ainda não é muito estudada (BARBOSA, 2011).

O desenvolvimento de blendas poliméricas, que são misturas físicas entre dois ou mais polímeros, compostas por hemicelulose e PLA – poliácido láctico tem o objetivo reunir as boas propriedades da hemicelulose, como baixa permeabilidade ao oxigênio, resistência mecânica e flexibilidade, bem como elevar suas propriedades de estabilidade térmica e maior solubilidade em solventes orgânicos, tornando as blendas vantajosas para aplicações de filmes em embalagens (CANEVAROLO, 2002; MENDES, 2020; OLIVEIRA, 2017)

Neste trabalho foram produzidas blendas poliméricas de hemicelulose, extraída da fibra de curauá, com o polímero biodegradável de PLA, em busca de um material que possa se degradar ao meio ambiente após o descarte causado, diminuindo assim os resíduos gerados pelas embalagens plásticas utilizadas por companhias aéreas.

A morfologia das blendas foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e elas foram caracterizados termicamente por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As propriedades mecânicas das blendas foram obtidas através do ensaio de tração e a capacidade de absorção de água dos filmes foram determinadas a partir do método de imersão em água por 24 horas.

Após esta breve introdução, o trabalho está organizado em objetivos, revisão bibliográfica, metodologia, resultados e discussão, conclusão e referências bibliográficas.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é estudar as blendas poliméricas biodegradáveis de hemicelulose extraída de fibras de curauá e PLA em diferentes composições e avaliar sua viabilidade no contexto de embalagens de alimentos em companhias aéreas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

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

- Produzir as blendas poliméricas de hemicelulose com PLA.
- Determinar as propriedades das blendas poliméricas, como sua morfologia, estabilidade térmica, capacidade de absorção de água e propriedades mecânicas

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DE EMBALAGENS NO SETOR DE AVIAÇÃO E MITIGAÇÃO

Com o avançar da tecnologia, o ser humano foi capaz de romper as barreiras da distância. Devido a criação de aeronaves, é possível se deslocar em longas distâncias de forma rápida e segura. Porém esse meio de transporte gera um grande impacto ambiental, devido aos ruídos resultantes das operações de decolagem, taxiamento, pouso e em razão dos gases poluentes emitidos pelas aeronaves (BARCELLOS, 2001). Outro fator que influencia no impacto ambiental do avião é a quantidade de resíduos gerada durante o voo.

A quantidade de resíduos gerados pelas companhias aéreas durante o voo aumenta de acordo com o número de passageiros. Em 2017 as companhias aéreas geraram 5,7 milhões de resíduos de cabine, que são compostos por resíduos de limpeza, que são sobras dos itens fornecidos aos passageiros durante um voo, e por resíduos de alimentação, procedente de lanches, bebidas e refeições servidos na viagem (SWEET *et al.*, 2019).

A Associação Internacional de Transporte Aéreo, *International Air Transport Association* (IATA), realizou uma análise da composição dos resíduos de cabine de 17 voos internacionais que pousaram no aeroporto de Londres Heathrow, entre setembro de 2013 e janeiro de 2014 (SWEET *et al.*, 2019). O estudo mostrou que 352,71 kg de resíduos foram gerados por voo e que do total de resíduos analisados, 39,2% correspondem a alimentos e bebidas lacrados e avulsos, 18% a líquidos e embalagens e 17,3% a materiais potencialmente recicláveis (SWEET *et al.*, 2019).

Outra análise nesse contexto foi feita pelo projeto *LIFE Zero Cabin Waste project*, que realizou um estudo o qual caracterizou os resíduos produzidos em 145 voos da empresa aérea IBERIA que aterrissaram no aeroporto de Barajas, em Madrid, durante os meses de novembro e dezembro de 2016, sendo divididos em voos europeus, que ocorrem dentro da Europa, nacionais e internacionais (ALCUBILLA et al., 2019). Um total de 3728 kg de resíduos foram gerados e a análise mostrou que os principais materiais do total coletado foram a matéria orgânica, representando 33%, papel e papelão 28% e embalagens 12% (ALCUBILLA et al., 2019). Os materiais das embalagens coletadas são: alumínio, filme, polietileno de alta densidade (PEAD) colorido, PEAD natural, polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP), poliestireno

(PS), outros plásticos, aço, tetra pack e madeira (ALCUBILLA et al., 2019). A distribuição dos principais materiais plásticos utilizados em embalagens, que está descrita na Tabela 1, varia de acordo com o tipo de voo, que são classificados em voos nacionais, voos europeus e em voos internacionais, que são divididos em três categorias, de acordo com sua duração: curta, média e longa (ALCUBILLA et al., 2019).

Tabela 1: Distribuição dos principais plásticos usado em embalagens do estudo no aeroporto de Baraias.

de Barajas.							
Voos nacionais							
Pi	ET	PP	Filme				
2,	1%	1,2%	1,2	2%			
	Voos europeus						
PI	ET	Filme	P	PP			
3,9%		2,2%	2,	1%			
Voos internacionais							
	PET	PP	Fil	me			
Curta duração	10,5%	6,3%	5,8	8%			
	Filme	PP	PET	PS			
Média duração	7,7%	5,7%	5,2%	5,1%			
	PP	Filme	PET	PS			
Longa duração	18,0%	12,3%	9,7%	7,4%			

Fonte: Adaptado de ALCUBILLA et al., 2019.

Geralmente não ocorre a separação correta do lixo durante a limpeza das cabines, gerando uma combinação de resíduos que acabam indo para aterros ou sendo incinerados, sendo que há materiais que poderiam ser reutilizados e reciclados (SWEET et al., 2019). Isso pode ser devido ao pouco tempo disponível para a tripulação e equipe de limpeza realizarem suas tarefas, não sendo possível fazer atividades extras, como a separação correta de resíduos (SWEET et al., 2019). Outra

possível explicação é o fato de os contratos de limpeza não especificarem os custos de manuseio e descarte de resíduos, não incentivando a companhia aérea, que está obtendo esse serviço, a melhorar o tratamento do lixo ou implementar medidas para reduzi-lo (SWEET *et al.*, 2019). A Associação Internacional de Transporte Aéreo estima um custo de 500 milhões de dólares por ano com o manuseio de resíduos em cabines (ATAG, 2019).

Porém, as companhias aéreas buscam soluções para que a aviação contribua de forma positiva com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, *Sustainable Development Goals* (SDGs) (SWEET *et al.*, 2019). Como o caso do Grupo Qantas, que pretende reduzir a quantidade de resíduos que vão para aterros em 75% até o final de 2021 (QANTAS, 2020). A Etihad Airways comunicou que até em 2022 vai reduzir em 80% o uso de plásticos descartáveis em toda a empresa (ETIHAD, 2019). A companhia Delta utiliza agitadores compostáveis nos voos e retiraram as embalagens de talheres e dos kits de cortesia, eliminando cerca de 13,6 mil quilogramas de resíduos anualmente (DELTA, 2020). A Ryanair promete eliminar os plásticos não recicláveis de suas operações até 2023, com a estratégia de utilizar copos biodegradáveis, talheres de madeira e embalagens de papel (TOPHAM, 2018).

O setor de aviação comercial durante os anos de 2020 e 2021 sofreu de forma drástica devido a pandemia da Covid-19, em razão das medidas de segurança para evitar a propagação do novo coronavírus (AFONSO et al., 2021). Não obstante, anteriormente à pandemia, o setor apresentava um cenário positivo, no qual a quantidade de passageiros vinha aumentando durante a década de 2010 (ICAO, 2021). Apesar da diminuição de produção de resíduos das cabines dos aviões, que se relaciona diretamente com a queda do número de passageiros, a pesquisa para solução dos lixos gerados por voo é necessária, pois o setor de viagens aéreas está se recuperando, apesar de estar sendo de maneira lenta (IATA, 2021).

Buscas de novos materiais que são vantajosos ao meio ambiente pode ser uma solução para a redução dos resíduos gerados por embalagens. A empresa UBPack é uma fabricante de embalagens que utiliza um material biodegradável a base de amido, que pode ser decomposto por microorganismos sendo transformado em carbono, oxigênio e hidrogênio, não causando danos à natureza (UBPACK, 2019). Outra empresa de embalagem que inovou o mercado é a FLO S.P.A, que criou, em parceria com a NatureWorks, uma cápsula compostável de café, feita 100% de PLA Ingeo, que é um polímero de origem renovável (FLO, 2018). Nessa busca, os materiais de origem

vegetal, os quais estão disponíveis de forma abrangente na natureza, por serem originários de recursos renováveis, estão ganhando destaque, principalmente os materiais lignocelulósicos, que estão sendo cada vez mais estudados por apresentarem boas características ecológicas como não toxicidade, baixa densidade, pouca abrasividade durante o processamento, reciclabilidade, baixos custos e biodegradabilidade, sendo uma ótima opção para substituir os polímeros sintéticos (OLIVEIRA, 2017; SPINACÉ et al., 2009).

2.2 BIOPOLÍMEROS

Biopolímeros ou plásticos biodegradáveis podem ser produzidos por organismos vivos constituídos por monômeros como ácidos nucleicos, sacarídeos e aminoácidos, e pelo menos uma etapa de degradação ocorre através do metabolismo de organismos encontrados em ecossistemas naturais (CHULUCK et al., 2014; UDAYAKUMAR et al., 2021). Os biopolímeros possuem características notáveis como biocompatibilidade, ser renovável, não tóxicos e biodegradável. Significando que em condições favoráveis de temperatura, umidade e disponibilidade de oxigênio, a desintegração dos plásticos ocorre sem liberar resíduos tóxicos (CHULUCK et al., 2014; UDAYAKUMAR et al., 2021).

Em relação aos processos produtivos e origem das matérias primas, os biopolímeros podem ser classificados em biopolímeros naturais, que são retirados direto da natureza, como amido e celulose que são originados de plantas, como gelatina e colágeno originados de animais e proteínas de origem vegetal (CHULUCK et al., 2014). Outra categoria são os polímeros sintéticos biodegradáveis, que seus monômeros são produzidos por fermentação de carboidratos (CHULUCK et al., 2014). Os biopolímeros também podem ser produzidos por fermentação microbiana (CHULUCK et al., 2014).

Polímero é uma macromolécula composta por unidades de repetição denominadas meros, as quais são ligadas por covalência e repetidas regularmente ao longo da cadeia (CANEVAROLO, 2002; MANO, 2000). A estrutura fundamental para a formação do polímero é o monômero, uma molécula com uma unidade de repetição, que deve possuir, no mínimo, funcionalidade igual a 2, o que significa ter a capacidade de se ligar a outros dois monômeros, para assim ocorrer a reação de polimerização

(CANEVAROLO, 2002). O polímero é caracterizado pelo seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares (CANEVAROLO, 2002; MANO, 2000).

Plásticos são polímeros que possuem grande massa molar e são divididos em duas categorias: termoplásticos e termofixos (CANEVAROLO, 2002). Quando o plástico se deforma com o aumento da pressão e temperatura e essa transformação física é reversível, ele é categorizado como termoplástico, sendo fusível, solúvel e reciclável, já quando a deformação não é reversível, o plástico é infusível e insolúvel, sendo classificado como termofixo (MANO, 2000).

Os polímeros apresentam a propriedade de miscibilidade, que é a capacidade de duas macromoléculas se misturam tão bem suas cadeias poliméricas, gerando uma fase única com comportamento físico e químico mediano entre os comportamentos de cada componente (CANEVAROLO, 2002). Em relação a deterioração, os polímeros são submetidos ao processo de degradação, que é qualquer mudança química na cadeia polimérica de caráter destrutivo devido à quebra de ligações covalentes e formação de novas ligações (MANO, 2000).

Existe uma grande quantidade de biopolímeros disponíveis no mercado, utilizados na indústria biomédica, agrícola, em eletrônicos, embalagens alimentícias e de cosméticos, porém apresentam desvantagens em seu alto valor de produção, levando empresas a incentivar pesquisas na produção de polímeros biodegradáveis de baixo custo, com origem de fontes renováveis, por exemplo, como milho, mandioca e soja (MEDEIROS et al., 2020; UDAYAKUMAR et al., 2021). Alguns exemplos de biopolímeros utilizados em embalagens atualmente são o amido, polihidroxialcanoato (PHA), polibutileno succinato (PBS) e poliácido láctico (PLA).

2.2.1 Amido

O amido é composto por dois polímeros, a amilopectina e a amilose, ambos originados da glicose, e tem suas propriedades físicas, químicas e funcionais, como a viscosidade e a capacidade de geleificação, influenciadas pela proporção de cada componente, sendo que esse equilíbrio depende da origem do amido (MALI et al., 2010; VANESSA et al., 2007). Ele é proveniente de frutas e legumes, porém a extração em nível comercial do amido ocorre em fontes vegetais, como raízes, cereais e tubérculos (MALI et al., 2010).

A amilopectina é um polímero com alto grau de ramificação, com pontos de ramificações que ocorrem em α -(1 \rightarrow 6), constituindo 4 a 5% do total de ligações, e com unidades de D-glicopiranose ligadas através de ligações glicosídicas, α -(1 \rightarrow 4), em cada ramo linear (MALI et al., 2010; VANESSA et al., 2007). Em contraposição, a amilose é um polímero linear que também apresenta unidades de D-glicopiranose ligadas através de ligações α -(1 \rightarrow 4) e algumas moléculas possuem ramificações em α -(1 \rightarrow 6), porém por serem muito longas ou muito curtas e por corresponderem apenas 0,3 a 0,5% do total das ligações, as propriedades físicas da amilose são provindas das moléculas lineares (MALI et al., 2010; VANESSA et al., 2007). A estrutura química dos polímeros amilose e amilopectina estão na Figura 1.

Figura 1: Estrutura química da amilose e amilopectina. Fonte: MATHEW et al., 2014.

O amido apresenta alta disponibilidade no mercado e baixo custo já que suas principais fontes são o milho, arroz, batata, trigo, mandioca, tubérculos de inhame e grãos de aveia (CHULUCK et al., 2014; MALI et al., 2010). Ele é utilizado na indústria de embalagens alimentares, as quais alguns exemplos são vistos na Figura 2, principalmente na produção de filmes devido ao poder de geleificação da amilose e devido a sua estrutura linear que possibilita que a amilose em solução tenha suas moléculas orientadas de forma paralela, ficando próximas o suficiente para que ocorra

ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes (CHULUCK et al., 2014; MALI et al., 2010). Assim a amilose é insolúvel em água, o que favorece a formação de filmes resistentes e maiores teores de amilose são favoráveis para a confecção de filmes (CHULUCK et al., 2014; MALI et al., 2010).



Figura 2: Embalagens de amido. Fonte: LEKAC, 2020.

2.2.2 Polihidroxialcanoato

Os polihidroxialcanoatos (PHAs), poliésteres alifáticos, são uma classe de biopolímeros biodegradáveis produzidos de forma natural por bactérias e que podem ser produzidos por fontes renováveis (CARDOSO, 2017; MEEREBOER et al., 2020). São biodegradáveis em vários ambientes e tanto a produção dos PHAs, se realizada de forma otimizada, quanto o ciclo de vida dos seus produtos derivados compõem o ciclo fechado do carbono, minimizando o impacto ambiental e sendo uma boa opção para substituir o uso de plásticos descartáveis (KOLLER, 2020; MEEREBOER et al., 2020). Também não produzem metabólitos tóxicos durante a degradação devido a sua biocompatibilidade (CARDOSO, 2017).

A partir do comprimento de suas cadeias, os PHAs apresentam três classes: cadeia curta, que possui entre 3 e 5 carbonos, cadeia média, possuindo entre 6 e 14 carbonos e cadeia longa, apresentando 15 ou mais carbonos. (MEEREBOER et al., 2020). A estrutura geral dos PHAs é mostrada na Figura 3. Os PHAs mais acessíveis comercialmente são os poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) e os poli(3-hidroxibutirato) (PHB), ambos sendo de cadeia curta (MEEREBOER et al., 2020).

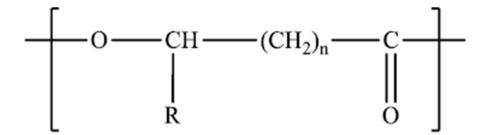


Figura 3: Estrutura geral da molécula de PHA. Fonte: CARDOSO, 2017.

O PHB foi o primeiro membro dos PHAs a ser isolado e caracterizado (MCADAM et al., 2020). É um plástico biodegradável que não libera resíduo nocivo ao meio ambiente, além de ser biocompatível na natureza, produzido a partir de açúcares, glicerol, resíduos da indústria alimentícia e agroindustriais (SIROHI et al., 2020). É bastante empregado na área médico-farmacêutica, porém pode ser utilizado na fabricação de embalagens para produtos farmacêuticos, higiênicos, cosméticos e de limpeza (COUTINHO et al., 2004).

Os PHAs são bastante utilizados na indústria biomédica, devido a sua biodegradabilidade e biocompatibilidade e são utilizados como substitutos de plásticos descartáveis na indústria alimentícia, por exemplo em produção de talheres de plástico e embalagens de alimento, cujo alguns exemplos são observados na Figura 4, porém são usados de forma limitada, devido ao seu odor, que pode ser removido por aditivos (MEEREBOER et al., 2020).



Figura 4: Embalagens de PHA. Fonte: PLASTICSTODAY, 2018.

2.2.3 Polibutileno succinato

O polibutileno succinato (PBS) é um poliéster alifático biodegradável que pode ser obtido de fontes petroquímicas ou de fontes totalmente renováveis através da fermentação de carboidratos como sacarose, glicose, frutose e maltose (CAETANO et al., 2018; FERREIRA et al., 2014). O PBS possui boa resistência térmica e estabilidade a solventes e a outros produtos químicos, boa capacidade de processamento, biodegradabilidade e baixo valor de produção (CAETANO et al., 2018; FERREIRA et al., 2014).

O PBS, cuja estrutura química está representada na Figura 5, pode ser sintetizado quimicamente por meio da policondensação do 1,4-butanodiol com o ácido succínico, apresentando menor custo de produção em relação a produtos similares derivados do petróleo (FERREIRA *et al.*, 2014). Em relação a biodegradação, microorganismos capazes de atuar sobre o PBS estão amplamente espalhados no meio ambiente, fazendo que sua decomposição ocorra em água e em dióxido de carbono (CO₂) de forma natural (TOKIWA et al., 2009; XU et al., 2010).

Figura 5: Estrutura química do PBS. Fonte: XU et al., 2019.

O PBS pode ser utilizado na indústria biomédica, agrícola, automotiva e em embalagens alimentícias e cosméticas, sendo uma boa alternativa biodegradável para substituir plásticos comuns, pois devido a sua processabilidade pode ser utilizado em injetoras e pode ser encontrado em formato de filmes, sacolas ou caixas, que são vistas na Figura 6 (XU et al., 2010).



Figura 6: Embalagens de PBS. Fonte: MCPP, 2016.

2.2.4 Poliácido láctico

O poliácido láctico (PLA) ou polilactato é um polímero constituído por moléculas de ácido láctico e é obtido de fontes renováveis, como amido de milho e beterraba através da polimerização do ácido láctico por fermentação microbiológica ou obtido por produção química a partir de matérias primas petroquímicas (CHULUCK et al., 2014; COLTELLI et al., 2020; LASPRILLA, 2011). Ele é naturalmente biodegradável, relativamente hidrofóbico, sua síntese consome CO₂ e suas propriedades dependem de sua composição estereoquímica, apresentando no geral boas propriedades mecânicas como módulo de Young por volta de 3 GPa e uma resistência à tração entre 50 e 70 MPa, em temperatura ambiente, além de possuir um baixo custo, porém detém baixa temperatura de distorção e fraca resistência ao impacto (COLTELLI et al., 2020; SPIEGEL, 2018).

O ácido láctico contém dois centros quirais de carbono, o que possibilita que três estereoisômeros possam ser formados do monômero de lactídeo: L-lactídeo, D-lactídeo e L – D-lactídeo (SPIEGEL, 2018). Quando derivado biologicamente, que é o caso do PLA produzido comercialmente, o ácido láctico apresenta ácido L-láctico em maioria na sua composição (SPIEGEL, 2018). A estrutura química do PLA é retratada na Figura 7.

$$\mathsf{Ho} = \mathsf{OH}_{\mathsf{o}} \mathsf{OH}_{\mathsf$$

Figura 7: Estrutura química do PLA. Fonte: VILLAGRAN et al., 2011.

A biodegradação do PLA é um comportamento típico do material por ele ser um poliéster, porém o PLA é altamente resistente à ação de microorganismos, devido ao seu peso molecular, fazendo com que seja necessário ser hidrolisado à temperaturas maiores que 60°C para diminuir seu peso molecular, pois assim os microrganismos começam a digerir o PLA, levando à produção de dióxido de carbono e água durante sua biodegradação (OLIVEIRA et al., 2020).

O PLA pode ser utilizado no setor têxtil, biomédico, em eletrônicos, na agricultura, em utensílios domésticos, porém sua maior aplicação é no setor de embalagens, as quais alguns exemplos estão demonstrados na Figura 8, devido às suas propriedades como biocompatibilidade, transparência, comportamento termoplástico, além da boa capacidade de moldagem e também devido a ser um material economicamente viável, podendo também ser uma boa opção para substituir sacolas plásticas (OLIVEIRA et al., 2020; CHULUCK et al., 2014; SPIEGEL, 2018).



Figura 8: Embalagens de PLA. Fonte: ENVIROMALL, 2019.

2.3 HEMICELULOSE DE FIBRAS NATURAIS COMO FONTE DE POLÍMEROS

As fibras podem ser catalogadas em naturais e sintéticas, no que se refere às suas origens, e as naturais podem ser separadas em orgânicas e inorgânicas. Existem três tipos de fibras naturais: as vegetais e animais, que são orgânicas e as minerais, que são inorgânicas (BARBOSA, 2011; MUELLER, 2003). As fibras de origem vegetal possuem natureza celulósica e as de origem animal apresentam cadeias proteicas, enquanto as fibras minerais são formadas por longas cadeias cristalinas (BARBOSA, 2011). As fibras feitas pelo homem são agrupadas em polímero natural e sintético (MUELLER, 2003).

As fibras vegetais ou naturais, conhecidas como fibras lignocelulósicas, são distribuídas por todo o vegetal e são compostas por três componentes principais: hemicelulose, celulose e lignina (BARBOSA, 2011; SPINACÉ *et al.*, 2009). A distribuição desses constituintes depende da origem da fibra e neste trabalho serão utilizadas as fibras extraídas do curauá, *Ananas erectifolius*, uma planta, mostrada na Figura 9, cultivada na região amazônica, em condições semi-áridas e que não possuía valor comercial significativo devido ao seu pequeno fruto, porém isso mudou devido à descoberta da excelente resistência mecânica das suas fibras (ARIAS *et al.*, 2020; SPINACÉ *et al.*, 2009).



Figura 9: A planta curauá, Ananas erectifolius. Fonte: SUFRAMA, 2019.

Além dos componentes principais, as fibras lignocelulósicas possuem quantidades de pectina, sais inorgânicos, substâncias nitrogenadas, corantes naturais, que são agrupados no que se denomina fração de solúveis e a composição das fibras de curauá está caracterizada na Figura 10 (BARBOSA, 2011).

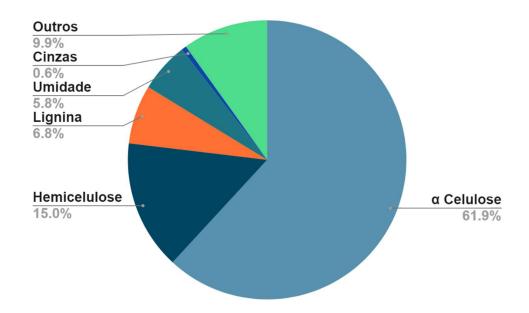


Figura 10: Composição fibras de curauá. Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2017.

A estrutura das fibras é composta por fibrilas, essas compostas por microfibrilas que são posicionadas em camadas de diferentes espessuras e ângulos de orientação (CHERIAN et al., 2011; XU, 2010). As propriedades físicas e químicas das fibras dependem de sua composição, como estrutura das fibras, celuloses, ângulos das fibrilas e grau de polimerização (XU, 2010). As camadas das paredes celulares são formadas por microfibrilas de celulose impregnado por uma matriz com teores variados de hemicelulose e lignina (OLIVEIRA, 2017).

Entre os constituintes principais das fibras vegetais, a celulose é o principal elemento da parede celular vegetal e é um polímero de cadeia longa composta por uma única unidade de açúcar, a glicose, classificado como um polissacarídeo, sendo o polissacarídeo mais numeroso na natureza (BARBOSA, 2011; BRIENZO, 2010; OLIVEIRA, 2017). Por possuir uma estrutura fibrosa, a celulose possui resistência à tração e é insolúvel em grande parte dos solventes, incluindo água, além disso, ela possui alta massa molecular e um considerável grau de cristalinidade (BRIENZO, 2010; OLIVEIRA, 2017).

A lignina, terceiro componente das fibras lignocelulósicas, é um polímero complexo de estrutura amorfa composta basicamente por unidades de fenilpropano, as quais seus acoplamentos não ocorrem de forma regular e repetitiva (BARBOSA, 2011; BRIENZO, 2010). Ela proporciona resistência à compressão às fibras e ao

tecido celular e sua concentração nas fibras influencia na morfologia, flexibilidade e taxa de hidrólise (BARBOSA, 2011).

A hemicelulose é um dos polissacarídeos que compõem as paredes vegetais e normalmente atua como um elemento de ligação entre a celulose e a lignina (BARBOSA, 2011; OLIVEIRA, 2017). Ela é um polímero natural que pode ser encontrado em grandes quantidades na natureza e entre suas características estão ser composta por 80 a 200 unidades de resíduos de açúcar, incluindo glicose, xilose, galactose, arabinose, manose e ácido glicurônico, o quais estão representados na Figura 11; apresentar uma cadeia ramificada, possuir menor massa molar do que a celulose, devido a ter um menor grau de polimerização e suas constituintes são diferentes dependendo da planta a qual é derivada, podendo ser constituída por um único monossacarídeo ou por duas ou mais unidades (BARBOSA, 2011; BRIENZO, 2010; OLIVEIRA, 2017).

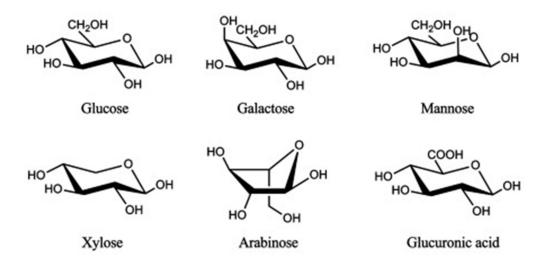


Figura 11: Açúcares que compõe a hemicelulose. Fonte: STEVEN L. SUIB, 2013.

A hemicelulose é solúvel em água e é degradada por CO₂ e ácidos carboxílicos (MENDES, 2020; OLIVEIRA, 2017). Sua solubilidade é determinada pelas ramificações de sua cadeia principal, o que também estabelece a conformação física da molécula com os demais componentes lignocelulósicos (BRIENZO, 2010).

Por serem hidrofílicas e amorfas, as hemiceluloses possuem limitações em suas aplicações e processamento; e por seu principal ponto de amolecimento ser a

transição vítrea, não apresentando temperatura de fusão, a moldagem por evaporação de solvente é a técnica indicada para obtenção de blendas de hemicelulose (MENDES, 2020; OLIVEIRA, 2017).

Devido a hemicelulose estar ligada com a celulose e a lignina, procedimentos de extração detalhadas são indispensáveis (OLIVEIRA, 2017). Dependendo da solubilidade, diferentes métodos podem ser utilizados na extração da hemicelulose, como tratamento por microondas e extração com dimetilsulfóxido, sendo o método mais comum a extração alcalina, indicada para hemiceluloses com baixa solubilidade em água (OLORUNSOLA *et al.*, 2018).

A hemicelulose pode ser classificada de acordo com sua composição de açúcares, sendo distribuídas em: xilanas, mananas, xilogalactanas e xiloglucanas (OLORUNSOLA et al., 2018). As xilanas são predominantes em cereais e em madeiras nobres, também podendo ser obtidas de cascas e madeiras macias (OLORUNSOLA et al., 2018). As mananas são abundantes em sementes de leguminosas e em madeiras macias (OLORUNSOLA et al., 2018). Xilogalactanas e xiloglucanas são também encontradas em sementes de leguminosas (OLORUNSOLA et al., 2018). As mananas e as xiloglucanas são as hemiceluloses mais encontradas frequentemente (OLIVEIRA, 2017).

As hemiceluloses estão recebendo destaque na indústria médica, em produção de medicamentos e curativos, na têxtil, em formulação de tinturas e no setor alimentício, pois com sua baixa permeabilidade ao oxigênio, resistência mecânica e flexibilidade, são boas opções sustentáveis para substituir plásticos sintéticos utilizados em embalagens (MENDES, 2020; OLIVEIRA, 2017). A xilana é o segundo polissacarídeo mais numeroso detectado na natureza, correspondendo a cerca de um terço da fonte de carbono renovável do planeta e possui alto potencial de ser utilizada em embalagens alimentícias, produtos biomédicos, adesivos, espessantes e aditivos para plásticos (OLORUNSOLA et al., 2018; OLIVEIRA, 2017).

2.4 BLENDAS POLIMÉRICAS

Blenda é uma mistura física entre dois ou mais polímeros na qual a interação entre as cadeias poliméricas é predominantemente intermolecular tornando possível a separação dos polímeros integrados por processos físicos (CANEVAROLO, 2002). As blendas apresentam compatibilidade, o que significa que suas fases são

separadas, mas a interface entre eles é estabilizada com a adição de um compatibilizante e para se obter uma blenda miscível são necessárias algumas características como condições de processamento, interações interfaciais, composições e propriedades dos componentes (CANEVAROLO, 2002; MENDES, 2020)

Um dos principais objetivos da blenda é acumular o máximo de desempenho dos polímeros utilizados, sem alterar de forma bruta as propriedades de seus componentes, com isso os biopolímeros deram destaque a tecnologia de blendas, pois suas propriedades podem ser aprimoradas, como modificação da Tg, aumento da resistência à fratura e aumento da processabilidade para a melhoria de propriedades ópticas ou de inflamabilidade (IMRE et al., 2014; MENDES, 2020).

O PLA por apresentar várias vantagens como grande escala de processamento, boa rigidez e resistência, ser produzido a partir de recursos renováveis, não gerando emissão extra de CO₂ em sua aplicação, além de ser reciclável e compostável, é bastante utilizado em blendas poliméricas (JOHN R. DORGAN *et al.*, 2001).

Em aplicações que requerem mais durabilidade e vida útil mais longa, o PLA é misturado com plásticos de engenharia, porém para aplicação em embalagens, misturas de PLA com polímeros biodegradáveis podem ser utilizadas, como blendas de PLA/PHB que apresentam bom potencial para serem utilizadas como filmes devido a combinação das boas propriedades mecânicas do PLA com as propriedades de barreira do PHB (IMRE et al., 2014; PLAVEC et al., 2020). Para a utilização em embalagens, os materiais lignocelulósicos, como a hemicelulose, são uma boa opção, devido às melhorias que as fibras vegetais podem proporcionar, como baixa densidade, biodegradabilidade, além de serem oriundas de fontes renováveis e de baixo custo (IMRE et al., 2014; MENDES, 2020).

Uma maneira de produzir blendas é o método de moldagem por solvente, que possui a capacidade de gerar filmes ultrafinos ao misturar um ou mais polímeros no estado dissolvido (THADAVIRUL et al., 2017). O método é fácil de ser reproduzido e possui a vantagem de ter simples variação de parâmetros de processamento, como tempo e temperatura de dissolução (ANBUKARASU et al., 2015).

Esse método será utilizado no presente trabalho e o solvente que será usado é o clorofórmio, porém como a hemicelulose não é solúvel em clorofórmio, ela será dissolvida em água destilada. Contudo, pela hemicelulose ser hidrofílica e o PLA ser

relativamente hidrofóbico, eles são imiscíveis, ocorrendo dificuldade na adesão interfacial entre os polímeros no processo de produção de blendas e para resolver esse problema será utilizado o ácido cítrico como possível compatibilizante, a fim de promover homogeneização (OLIVATO *et al.*, 2012).

3. METODOLOGIA

3.1 PRODUÇÃO DE FILME DE HEMICELULOSE

O procedimento de extração de hemicelulose das fibras de curauá foi realizado por Oliveira (OLIVEIRA, 2017), seguindo o procedimento baseado em Bahcegul (BAHCEGUL et al., 2012). As fibras utilizadas foram fornecidas pela CEAPAC – Santarém/Pará, e penteadas com o intuito de remover as cascas e as impurezas de suas superfícies e em seguida foram cortadas em pedaços entre 15 e 20 mm e moídas até a separação das fibras em feixes menores. As etapas seguidas para a extração da hemicelulose estão representadas na Figura 12.

Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6	Etapa 7
Inserir 10 g de fibras em 200 mL de água durante 1h à temperatura ambiente e filtrar.	Inserir o material em 100 mL de KOH, a determinada concentração, levar à agitação magnética em temperatura e tempo determinados e, em seguida,	Ajustar o pH do licor para 4,8 utilizando ácido acético.	Centrifugar o licor durante 5 min à velocidade de 1000 rpm e temperatura de 20 °C.	Adicionar ao licor 250 mL de uma solução de precipitação 1:10 de ácido acético e etanol e, após 24h, filtrar.	Secar a hemicelulose em estufa a 60 °C durante 72h, resfriar e pesar, secar por mais 5h e pesar novamente.	Lavar a porção celulósica com 200 mL de água destilada por 3 vezes e secá-la em estufa a 60 C por 24h.

Figura 12: Etapas de extração de hemicelulose das fibras de curauá. Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2017.

A etapa 1 foi realizada a fim de retirar as impurezas das fibras e facilitar a absorção da solução de extração, adicionada às fibras logo após a filtração da água, que foi realizada em filtro de papel e com auxílio de vácuo. Na etapa 2, a fibra foi imersa em 100 mL de solução de hidróxido de potássio (KOH) (Vetec, 85%) e foram levados à agitação magnética e após determinado tempo, filtrados nas mesmas condições da etapa 1.

A etapa 3 teve a finalidade de deixar o pH ácido para que a solução de precipitação, que é básica, tivesse efeito. Na etapa 4 foi utilizada uma centrífuga Legend XTR (Thermal Analysis) com o objetivo de separar qualquer partição insolúvel.

Após separada a fração insolúvel, ocorreu a etapa 5, na qual foram adicionados 250 mL de uma solução 1:10 de ácido acético glacial (Synth) e etanol (Dinâmica, 95% v/v) ao licor, com objetivo de precipitar a hemicelulose, que é insolúvel no solvente.

Posteriormente, a etapa 6 foi realizada com o intuito de identificar a massa de hemicelulose e por fim foi executada a etapa 7, de modo a retirar o excesso de resíduos de KOH, etanol e ácido acético presentes no material, que em seguida foi seco em estufa a 60°C por 24h.

Para a produção de filmes de hemicelulose foi utilizada a técnica de moldagem por água, onde a hemicelulose foi solubilizada em água destilada à concentração de 33% (m/v). Em seguida a solução passou pelo processo de agitação magnética a 35°C por 2 horas e depois foi centrifugada a 4000 rpm durante 10 minutos e depositada em uma placa de vidro. O filme foi seco em condição ambiente e após 9 dias foi retirado da base de vidro manualmente.

3.2 PRODUÇÃO DE BLENDAS DE HEMICELULOSE COM PLA

As blendas de hemicelulose e PLA, com o compatibilizante ácido cítrico foram preparadas utilizando a técnica moldagem por solvente. O PLA comercial é da fabricante "NatureWorks", semicristalino, com temperatura de fusão de 145 °C e temperatura de transição vítrea de 55 °C. O ácido cítrico (99,5% de pureza) é da marca Dinâmica e o clorofórmio (99,8% de pureza) é da marca Merck. Os polímeros, os solventes e o compatibilizante podem ser observados na Figura 13. A Tabela 2 apresenta a quantidade em massa de cada componente a ser utilizado na preparação das blendas e no filme de PLA.











Filmes de hemicelulose

Ácido cítrico

Grânulos de PLA

Água destilada Clorofórmio

Figura 13: Componentes em massa e solventes utilizados na produção das blendas poliméricas.

Tabela 2: Blendas poliméricas com diferentes composições de hemicelulose (Hemi), PLA e

ácido cítrico (AC).

	Polímeros	Hemicelulose	PLA	Ácido Cítrico
	(Filmes)	(% massa)	(% massa)	(% massa)
	PLA	0	100	0
ição	Hemi 05 - PLA 90 - AC 05	5	90	5
Composição	Hemi 10 - PLA 85 - AC 05	10	85	5
Сош	Hemi 15 - PLA 80 – AC 05	15	80	5
	Hemi 20 – PLA 75 - AC 05	20	75	5

Para a obtenção das blendas de hemicelulose com PLA foi utilizada a metodologia descrita por Mendes (MENDES, 2020), adaptada de Anbukarasu (ANBUKARASU et al., 2015). Primeiramente, a preparação de amostras seguiu as porcentagens em massa descritas na Tabela 2.

O PLA antes de ser usado no processo de produção de filmes, foi seco em estufa por 24 h a 50 °C. O segundo passo foi dissolver os grânulos de PLA em clorofórmio, com proporção de 1 g para 10 mL, em um béquer coberto sob agitação constante, em temperatura ambiente, até estar completamente dissolvido. Em seguida, a hemicelulose foi diluída em água destilada, com proporção de 1 g para 6 mL, também em um béquer coberto sob agitação constante, na temperatura de 35 °C. Após 90 minutos, período para a hemicelulose diluir completamente, foi adicionado ácido cítrico, numa proporção de 5% em massa total, ao béquer que continha hemicelulose. O béquer continuou sob agitação constante, a uma temperatura de 85 °C. Noventa minutos depois de adicionado o ácido cítrico junto a hemicelulose, foi acrescentado 2 mL de clorofórmio à mistura, a fim de aumentar a interação da hemicelulose na solução de PLA. As soluções foram então misturadas, sob agitação magnética constante por 120 minutos, em temperatura ambiente. Por fim, a solução foi vertida sobre uma placa de vidro e foi seca em condição ambiente até a completa evaporação do solvente 24 h para a remoção do filme da placa. A sucessão dos passos da metodologia pode ser acompanhada na Figura 14.



Figura 14: Procedimento aplicado para obtenção das blendas.

Para a produção do filme de PLA puro, foi utilizado 5 g do polímero, e apenas a etapa de dissolver os grânulos de PLA em clorofórmio, com proporção de 1 g para 10 mL, em um béquer coberto sob agitação constante, em temperatura ambiente, até estar completamente dissolvido. Ao final, a mistura foi moldada em uma placa de vidro e passou pelo mesmo processo de secagem descrito na produção das blendas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDAS DE HEMICELULOSE E PLA

3.3.1 Caracterização térmica (TGA/DSC)

O comportamento térmico das blendas de hemicelulose e PLA foi caracterizado pela análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para a caracterização foi utilizado um analisador térmico simultâneo (TGA/DSC), SDT Q600 (TA Instruments). As massas de aproximadamente 10 mg de amostras, relativas às cinco composições dos filmes poliméricos, foram acomodadas em cadinho de alumina e aquecidas da temperatura ambiente até 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio (N2) com fluxo de gás de 100 mL/min. Já o comportamento do filme de hemicelulose foi caracterizado pela Oliveira (OLIVEIRA, 2017), na qual foram usadas condições diferentes. O fluxo de gás foi de 50 mL/min e a amostra foi aquecida até 960 °C.

Através das curvas DSC, o grau de cristalinidade (%Xc) do PLA e das blendas foram determinados em comparação ao PLA 100% cristalino. A cristalinidade dos

filmes analisados foi obtida a partir da Equação 1, onde $\Delta H^{\circ}f$ é a entalpia de fusão teórica do PLA 100% cristalino, cujo valor é 93,1 J/g (WAHIT *et al.*, 2015), ΔHf é a entalpia de fusão, em J/g, de cada filme obtido a partir do ensaio DSC e w é a fração mássica de PLA nas blendas.

$$\%Xc = \frac{\Delta Hf * 100}{\Delta H^{\circ}f * w} \tag{1}$$

3.3.2 Caracterização mecânica por ensaio de tração

O ensaio de tração das blendas foi realizado por meio do teste de tensão uniaxial seguindo a norma ASTM D882-02 (ASTM, 2002) para ensaios de tração em filmes poliméricos. Para a preparação dos corpos de prova, os filmes foram cortados em retângulos de 100 mm x 15 mm, como ilustra a Figura 15. Foram preparados três corpos de prova para cada composição de filme. A espessura adquirida para as amostras foi de 0,30 mm aproximadamente. Os ensaios ocorreram em temperatura ambiente, com a utilização de uma máquina MTS 810 Material Test System, acoplada a uma célula de carga de 2,5 kN e velocidade de 5 mm/min. O vão entre as garras de fixação foi de 50 mm e a pressão da garra utilizada para segurar as amostras foi de 0,69 MPa.

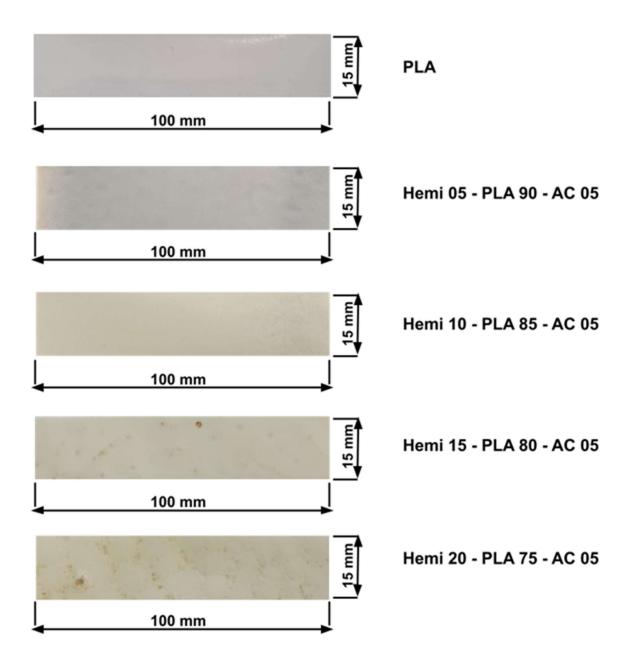


Figura 15: Corpos de prova para ensaio de tração. AC – ácido cítrico, Hemi – hemicelulose.

3.3.3 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica das blendas de hemicelulose e PLA foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. As cinco amostras, cada uma pertinente a uma composição dos filmes, foram metalizadas com ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-7001F (JEOL), operando com tensão de aceleração de 5kV e aumentos de 100x, 200x, 1000x, 5000x.

3.3.4 Caracterização de absorção de água

Para a preparação das amostras, as blendas foram cortadas em retângulos de 76,2 mm x 25,4 mm, conforme a Figura 16, de acordo com a norma ASTM D570-98 (ASTM, 2018). Foram feitos três corpos de prova para cada composição dos filmes.

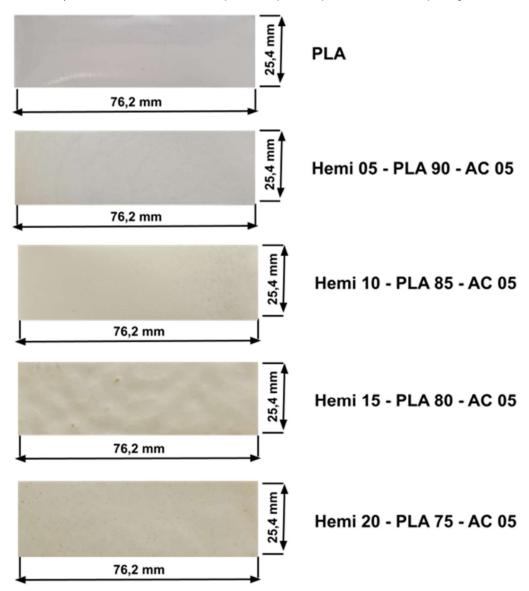


Figura 16: Corpos de prova para ensaio de absorção de água.

Foi aplicado o método de imersão de vinte e quatro horas, descrito pela norma ASTM D570-98. As amostras foram secas por 24 h à temperatura de 50 °C em uma estufa a vácuo TE-395 (TECNAL). Em seguida, as amostras foram pesadas. Logo após, os filmes secos foram imersos em 100 ml de água destilada a temperatura ambiente. A cada 24 h as amostras eram removidas da imersão e o excesso de água da superfície removidas das suas superfícies, para assim serem pesadas novamente.

O ensaio foi acompanhado durante sete dias, período nos quais os filmes apresentaram massas constantes. Por fim, os corpos de prova foram recondicionados as mesmas condições utilizadas no processo inicial de secagem, para verificar se havia resíduos solúveis em água. A indicação do processo em etapas do ensaio de absorção de água está disposta na Figura 17.



Figura 17: Processo do ensaio de absorção de água.

Para obter os resultados do ensaio de absorção de água foram utilizadas as Equações de 2 a 4, onde *Wc* é o peso da amostra após o processo de secagem, *Wi* é a massa registrada após os filmes serem imersos em água destilada e *Wr* é o peso dos corpos de prova depois do processo de re-secagem.

$$Peso Ganho(\%) = \frac{Wi - Wc}{Wc} * 100$$
 (2)

$$Peso Perdido(\%) = \frac{Wc - Wr}{Wc} * 100$$
 (3)

$$\acute{A}gua\ Absorvida(\%) = Peso\ Ganho + Peso\ Perdido$$
 (4)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Produção de blendas de Hemicelulose com PLA

As blendas de hemicelulose com PLA preparadas pela moldagem por solvente formaram filmes com aspectos parcialmente homogêneos, o que indica uma parcial interação entre os polímeros utilizados devido a presença do ácido cítrico. Os filmes produzidos estão na Figura 18.

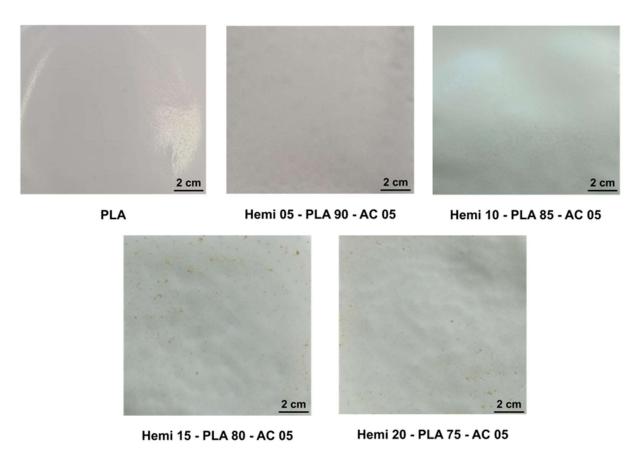


Figura 18: Filme de PLA e blendas de hemicelulose com PLA. AC – ácido cítrico, Hemi – hemicelulose.

A hemicelulose se dispersou em todas as blendas, porém as blendas Hemi 15 - PLA 80 - AC 05 e Hemi 20 - PLA 75 - AC 05 apresentaram algumas regiões aglomeradas de hemicelulose. O filme de PLA apresentou transparência, sendo possível ver de forma nítida através do filme. Nas blendas notou-se a perda da transparência, e conforme o aumento de composição de hemicelulose nas blendas os filmes apresentaram uma coloração cada vez mais bege.

4.2 Caracterização térmica (TGA/DSC)

O comportamento térmico das blendas de hemicelulose com PLA foram analisados com o intuito de observar seus desempenhos em relação ao PLA e a hemicelulose. A Figura 19 contempla as curvas TG/DTG dos filmes poliméricos.

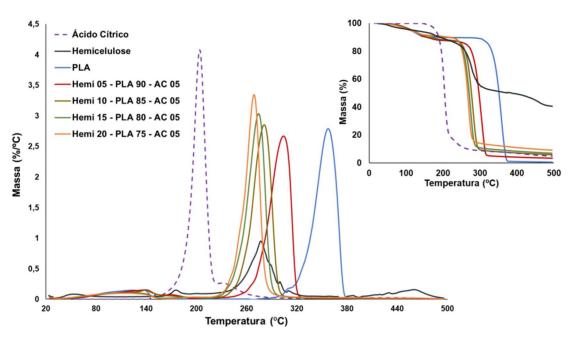


Figura 19: Curvas DTG e TG (no detalhe) das blendas de hemicelulose com PLA.

A partir da Figura 19 observa-se que as blendas degradaram em temperaturas inferiores ao filme de PLA puro, apresentando uma diminuição da estabilidade térmica com o aumento da fração em massa de hemicelulose. Isso ocorreu devido a estabilidade térmica da hemicelulose e do ácido cítrico serem inferiores à do PLA. Porém as blendas apresentaram melhoria na estabilidade térmica em relação ao filme de hemicelulose.

A partir da curva DTG, o filme de PLA apresentou temperatura de degradação máxima aproximadamente em 360 °C, o que foi de encontro com o valor encontrado por LAI utilizando clorofórmio como solvente (LAI *et al.*, 2017), que é 357,4 °C. O filme de hemicelulose demonstrou porções celulósicas, assim manifestou quatro picos de degradação, sendo os dois primeiros referentes a degradação da hemicelulose, o terceiro ligado à celulose e o quarto relativo aos resíduos provenientes do processo de extração do polímero (OLIVEIRA, 2017). O filme de hemicelulose teve temperatura máxima de degradação em torno de 275 °C, enquanto a blenda Hemi 20 – PLA 75 – AC 05 teve sua temperatura de degradação na região de 270 °C. Na Tabela 3 estão

registradas as estabilidades térmicas retiradas das curvas TG e os picos de degradação térmica das curvas DTG.

Tabela 3: Dados TG e DTG das blendas de hemicelulose com PLA.

	TG	DTG	
	Estabilidade Térmica (°C)	Tpico1 (°C)	Tpico2 (°C)
Ácido cítrico	203,80	193,89	-
Hemicelulose	252,00	213,00	275,00
PLA	337,62	357,31	-
Hemi 05 - PLA 90 - AC 05	303,97	283,93	-
Hemi 10 - PLA 85 - AC 05	264,24	280,88	-
Hemi 15 – PLA 80 – AC 05	258,44	274,24	-
Hemi 20 - PLA 75 - AC 05	255,55	268,77	-

As blendas apresentaram pico único de degradação e apesar das quatro blendas terem apresentado maior estabilidade térmica que a hemicelulose, as amostras Hemi 15 – PLA 80 – AC 05 e Hemi 20 – PLA 75 – AC 05 apresentaram pico de degradação menores do que o segundo pico do filme de hemicelulose.

A Figura 20 apresenta as curvas DSC das blendas de hemicelulose com PLA e as de seus componentes. Constata-se que os filmes apresentaram dois principais eventos endotérmicos, com exceção do filme de hemicelulose. O primeiro evento é relacionado a temperatura de fusão (Tf) e o segundo a temperatura de degradação das amostras.

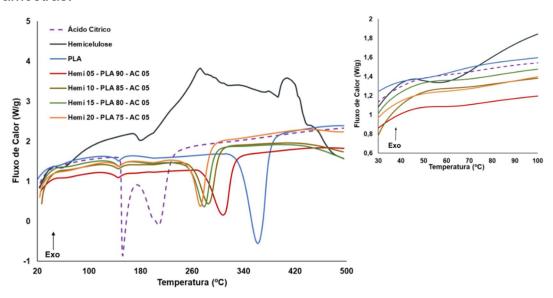


Figura 20: Curvas DSC das blendas de hemicelulose com PLA.

Todas as blendas apresentaram a temperatura de fusão próxima de 150 °C. Isso é justificado pela influência principalmente do PLA, que apresenta temperatura de fusão aproximada desta região. LAI (LAI *et al.*, 2017) obteve Tf de 151,8 °C para o filme de PLA utilizando clorofórmio como solvente. Na Tabela 4 estão registrados o pico da temperatura de fusão, a temperatura de transição vítrea e entalpia de fusão obtidos a partir das curvas DSC, além do grau de cristalinidade dos filmes.

Tabela 4: Dados DSC das blendas de hemicelulose com PLA. S/I – Sem informação.

	DSC			
Polímeros (filmes)	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	%Xc
Ácido cítrico	-	152,27	-	-
Hemicelulose	203,0	-	-	-
PLA	59,23	146,24	7,51	8,07
Hemi 05 - PLA 90 - AC 05	46,82	145,64	10,04	12,00
Hemi 10 - PLA 85 - AC 05	S/I	145,88	8,79	11,12
Hemi 15 – PLA 80 – AC 05	49,41	146,48	9,49	12,76
Hemi 20 - PLA 75 - AC 05	46,76	146,48	8,72	12,50

O filme de PLA apresentou Tg de 59,23 °C, valor próximo do encontrado por Jamshidian (JAMSHIDIAN et al., 2012), que foi de 59,7 °C, utilizando clorofórmio como solvente. A hemicelulose manifestou Tg de 203 °C, de acordo com a Oliveira (OLIVEIRA, 2017). Com exceção da blenda Hemi 10 – PLA 85 – AC 05, que não teve a temperatura de transição vítrea identificada, as blendas apresentaram Tg menores do que o filme de PLA, porém os valores se mantiveram em regiões próximas, indicando a maior influência do PLA nas blendas.

Nas curvas DSC das blendas Hemi 15 – PLA 80 – AC 05 e Hemi 20 – PLA 75 – AC 05 percebe-se um desvio suave da linha base em torno de 200 °C, como evento endotérmico, indicando ser um início de aparição da Tg da hemicelulose. Essa aparição pode ser devido a maior presença da hemicelulose nestas blendas. Porém não é um desvio significativo para considerar como uma segunda transição vítrea destas blendas. Portanto, as blendas apresentaram uma única transição vítrea e única temperatura de fusão, comportamento que indica que estão miscíveis e parcialmente homogêneas (LAI *et al.*, 2017).

O filme de PLA apresentou o menor grau de cristalização, valor próximo do encontrado por Mendes (MENDES, 2020) utilizando o clorofórmio como solvente. As blendas demonstraram maior cristalinidade do que o filme de PLA, comportamento que pode ser explicado pelo fato de moléculas de ácido cítrico poderem se localizar entre as regiões amorfas e partes cristalinas e assim cristalizarem junto com o PLA (JAMSHIDIAN *et al.*, 2012; LÓPEZ-RUBIO; LAGARON, 2010). A blenda Hemi 15 – PLA 80 – AC 05 foi a que apresentou o maior nível de cristalização. Apesar do aumento de cristalinidade nas blendas, os filmes em geral apresentaram nível de cristalização baixo, pois polímeros quando solubilizados em clorofórmio podem reduzir o tamanho de seus cristais devido à sua dissolução (XU *et al.*, 2020).

4.3 Caracterização mecânica por ensaio de tração

Polímeros geralmente não apresentam comportamento elástico, mas sim comportamento viscoelástico (OLIVEIRA, 2016). O filme de PLA apresentou Tg próxima de 59 °C e nas blendas a Tg ocorreu por volta de 47 °C. Assim, os ensaios de tração dos filmes foram realizados com as amostras em seus estados vítreos (abaixo da Tg), o que propiciou uma resposta elástica às solicitações mecânicas (OLIVEIRA, 2016). Na Figura 21 estão as curvas tensão *versus* deformação representativas de cada amostra.

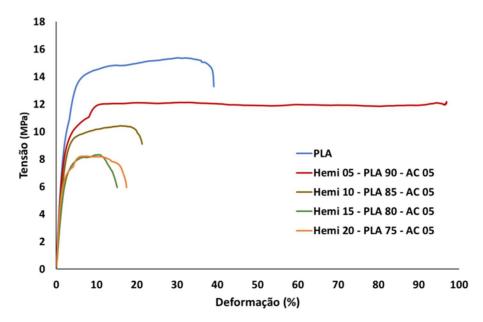


Figura 21: Curvas tensão vs deformação representativas das blendas de hemicelulose com PLA.

Os filmes apresentaram comportamento inicial elástico até a deformação de 1%, em média, com a tensão aplicada diminuindo de acordo com o acréscimo de hemicelulose. Por conseguinte, o PLA demonstrou comportamento elástico até a tensão de 6 MPa e a blenda Hemi 20 – PLA 75 – AC 05 até a tensão de 4,8 MPa. Logo após, os filmes entraram em estágio plástico de deformação, sendo que o filme de PLA e a blenda Hemi 05 – PLA 90 – AC 05 apresentaram um comportamento mais dúctil em relação aos outros filmes, por demonstrarem maior capacidade de deformação.

As propriedades mecânicas alcançadas a partir dos ensaios de tração das blendas poliméricas estão apresentados na Tabela 5, em conjunto com as propriedades dos polímeros em formato de filme.

Tabela 5: Propriedades mecânicas das blendas de hemicelulose com PLA.

Polímeros (Filme)	Resistência	Elongação	Módulo de
	máxima à tração	até ruptura	elasticidade
	(MPa)	(%)	(MPa)
Hemicelulose	2,22 ± 0,13	14,90 ± 2,65	4,17 ± 0,26
PLA	15,13 ± 1,80	55,99 ± 25,52	589,43 ± 49,88
Hemi 05 - PLA 90 - AC 05	14,39 ± 1,18	89,17 ± 13,00	592,34 ± 86,82
Hemi 10 - PLA 85 - AC 05	9,92 ± 1,07	27,19 ± 8,79	456,22 ± 110,87
Hemi 15 - PLA 80 - AC 05	8,49 ± 0,21	19,13 ± 5,32	367,27 ± 22,66
Hemi 20 - PLA 75 - AC 05	9,06 ± 0,06	18,90 ± 1,64	462,07 ± 73,54

De acordo com os resultados apresentados, com o aumento de hemicelulose nas blendas ocorreu a diminuição da resistência máxima à tração, porém a blenda Hemi 20 – PLA 75 – AC 05 apresentou resistência maior do que a blenda Hemi 15 - PLA 75 – AC 05. O filme de PLA, que apresentou maior resistência a tração, teve essa propriedade 78,21% maior que a blenda Hemi 15 – PLA 80 – AC 05, que demonstrou a menor resistência a tração entra as blendas.

Com a diminuição de PLA nas blendas, a capacidade de deformação delas diminui. No entanto, a blenda Hemi 05 – PLA 90 – AC 05 foi uma exceção ao exibir elongação 59,26% maior do que o próprio filme de PLA.

O módulo de elasticidade também demonstrou tendência a diminuir de acordo com o aumento de hemicelulose nas blendas. Contudo, a blenda Hemi 20 – PLA 75 -

AC 05 manifestou módulo de elasticidade menor apenas do que a blenda Hemi 05 - PLA 90 – AC 05. E a blenda com menor composição mássica de hemicelulose exibiu módulo de elasticidade maior do que o filme de PLA, apresentando módulo de elasticidade 0,49% maior em relação a este filme.

Em relação ao filme de hemicelulose, todas as blendas apresentaram melhoria na resistência a tração e na capacidade de elongação. Acerca do módulo de elasticidade, as blendas demonstraram ser muito mais rígidas. A blenda Hemi 05 - PLA 90 – AC 05, que demonstrou os maiores atributos, possui resistência máxima a tração 6,48, elongação 5,98 e módulo de elasticidade 142,05 vezes maiores do que o filme de hemicelulose.

A blenda Hemi 15 – PLA 80 – AC 05, que exibiu a menor resistência a tração e módulo de elasticidade, contém tais propriedades 3,82 e 88,07 vezes maiores do que o filme de hemicelulose, respectivamente. E a blenda Hemi 20 – PLA 75 – AC 05, que possui a menor capacidade de deformação, apresentou elongação 26,84% maior do que o filme de hemicelulose.

O filme de PLA apresentar melhores propriedades mecânicas do que o filme de hemicelulose era o resultado esperado por ele ser um polímero semicristalino, enquanto a hemicelulose é um polímero amorfo (JAMSHIDIAN *et al.*, 2012). Aumentando a cristalinidade de um polímero pode levar a melhoria de propriedades mecânicas, no entanto a cristalinidade não é o único fator de influência, e a blendas apesar de apresentarem maior grau de cristalização do que o filme de PLA, tiveram no geral propriedades mecânicas inferiores, com ressalva as exceções já mencionadas. Alguns trabalhos (GONÇALVES *et al.*, 2011; JAMSHIDIAN *et al.*, 2012) retrataram comportamentos semelhantes com filmes de PLA e blendas de PLA com plastificantes, na qual mesmo as blendas tendo cristalinidade maior, apresentaram propriedades mecânicas inferiores ao filme de PLA.

4.4 Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o intuito de observar a distribuição dos componentes utilizados nas blendas, caracterizar a morfologia de fase e constatar a homogeneidade nos filmes. Na Figura 22 é possível comparar a blenda Hemi 05 – PLA 90 – AC 05 com o filme de PLA.

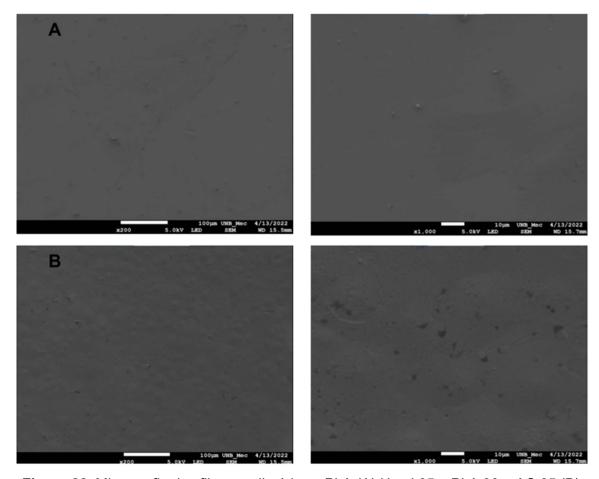


Figura 22: Micrografia dos filmes poliméricos. PLA (A) Hemi 05 – PLA 90 – AC 05 (B).

A blenda Hemi 05 – PLA 90 – AC 05 apresentou superfície homogênea, bem parecida com o filme de PLA. Observa-se na blenda que a superfície ficou levemente rugosa, devido aos surgimentos de poros. Resíduos de ácido carboxílico na estrutura das blendas podem originar poros, devido a maiores interações intermoleculares por ligação de hidrogênio, no momento que os grupos hidroxila presentes no PLA e na hemicelulose reagem com os grupos carbóxila do ácido (AZEREDO *et al.*, 2015; BONILLA *et al.*, 2013; SHAO *et al.*, 2019). Assim, a manifestação desses poros pode ser justificada pela presença de ácido cítrico na blenda. Na Figura 23 observa-se as blendas com composição em massa de hemicelulose de 10%,15% e 20%, respectivamente.

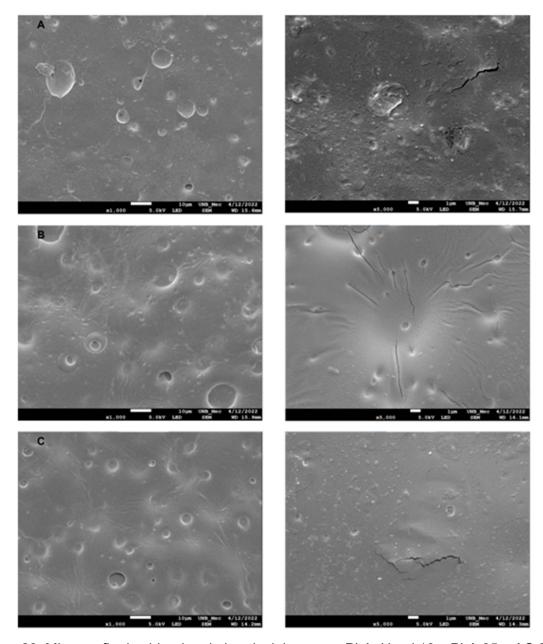


Figura 23: Micrografia das blendas de hemicelulose com PLA. Hemi 10 - PLA 85 - AC 05 (A) Hemi 15 - PLA 80 - AC 05 (B) Hemi 20 - PLA 75 - AC 05 (C).

As três blendas, por possuírem maior concentração de hemicelulose, exibiram partículas grandes, indicando fracas interações entre os polímeros e o solvente (IMRE et al., 2013; NERKAR et al., 2015). Nota-se também algumas fissuras, que podem ser originadas devido o tempo de armazenagem do filme, decorrentes de um processo de descolagem (separação de fases) (EYILER; CHU; WALTERS, 2014; IMRE et al., 2013). Essas fissuras e a aparência craquelada não podem ser vistas a olho nu e foram notadas nos filmes de hemicelulose pela Oliveira (OLIVEIRA, 2017). Na Figura 24 tem-se uma comparação entre as duas blendas com maiores composições mássicas de hemicelulose.

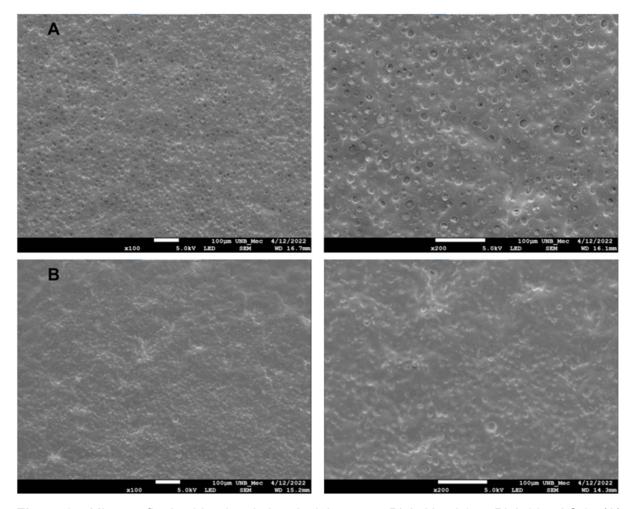


Figura 24: Micrografia das blendas de hemicelulose com PLA. Hemi 15 – PLA 80 – AC 05 (A) Hemi 20 – PLA 75 – AC 05 (B).

As duas blendas apresentaram as superfícies mais rugosas, com grande quantidade de poros. Com o acréscimo de hemicelulose na composição, possivelmente houve o aumento de reações dos grupos hidroxila da hemicelulose com os grupos carboxila do ácido cítrico, fazendo com que uma maior quantidade de poros fosse formada (AZEREDO *et al.*, 2015; BONILLA *et al.*, 2013; SHAO *et al.*, 2019).

A blenda Hemi 05 – PLA 90 – AC 05 foi a que apresentou a superfície mais lisa e a Hemi 15 – PLA 80 - AC 05 demonstrou a mais rugosa. Essa morfologia está ligada diretamente com as propriedades mecânicas das blendas, já que poros provocam uma diminuição na resistência mecânica do material (JAMSHIDIAN *et al.*, 2012). Assim a Hemi 05 – PLA 90 – AC 05 foi a blenda com maior resistência à tração, enquanto a Hemi 15 – PLA 80 - AC 05 foi a que exibiu menor resistência a tração.

4.5 Caracterização de absorção de água

Através do ensaio de absorção de água foi possível analisar três aspectos dos filmes poliméricos: peso ganho, peso perdido e água absorvida. O peso ganho é o resultado referente ao período que os corpos de prova foram pesados após a imersão em água destilada por vinte e quatro horas. O comportamento do peso ganho de cada filme durante o processo de imersão está apontado na Figura 25

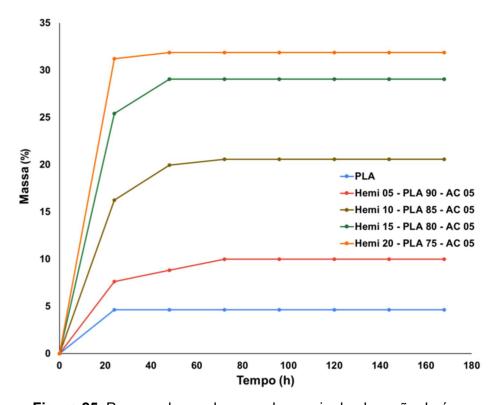


Figura 25: Peso ganho ao decorrer do ensaio de absorção de água.

O filme de PLA após absorver água no primeiro dia de imersão em água destilada, manteve a massa constante durante todo o período de imersão. As blendas Hemi 05 – PLA 90 – AC 05 e Hemi 10 – PLA 85 – AC 05 começaram a apresentar massa constante a partir de 72 horas de análise. Já as blendas Hemi 15 – PLA 80 – AC 05 e Hemi 20- PLA 75 – AC 05 demonstraram constância na massa após 48 horas de observação.

Em relação as outras análises, têm-se o peso perdido e quantidade de água absorvida. O peso perdido é referente ao momento em que as amostras foram pesadas depois da re-secagem. O processo de re-secagem foi realizado pela hemicelulose ser solúvel em água, com o intuito de comparar o peso inicial das amostras com o peso após esse processo. Se o peso pós re-secagem for menor, a

diferença entre os pesos é considerada matéria solúvel perdida durante o teste de imersão.

No caso dos filmes poliméricos apresentarem perda de matéria solúvel, a quantidade de água absorvida pelas amostras é a soma do peso ganho com o peso perdido. Os resultados referentes ao aumento de massa, massa perdida e o total de água absorvida estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados ensaio de absorção de água nas blendas poliméricas.

Polímeros	Peso Ganho	Peso Perdido	Água Absorvida
(filmes)	(%)	(%)	(%)
PLA	4,64 ± 0,12	Nenhum	4,64 ± 0,12
Hemi 05 - PLA 90 - AC 05	10,01 ± 0,15	$0,45 \pm 0,01$	10,46 ± 0,16
Hemi 10 - PLA 85 - AC 05	20,56 ± 0,16	$4,99 \pm 0,04$	25,56 ± 0,20
Hemi 15 - PLA 80 - AC 05	29,05 ± 0,35	$6,02 \pm 0,07$	35,07 ± 0,42
Hemi 20 - PLA 75 - AC 05	31,87 ± 0,06	$9,74 \pm 0,02$	41,62 ± 0,08

O filme de PLA foi o que apresentou menor aumento de massa e total de água absorvida, com esse valor correspondendo a 4,64% e sendo ele o mesmo para os dois informes. Sanyang (SANYANG et al., 2016) também encontrou resultados que o filme de PLA demonstrou menor absorção de água em relação a blendas de PLA com polímeros hidrofílicos. A baixa capacidade de absorção de água do PLA é devido ao caráter hidrofóbico do polímero.

A amostra de PLA foi a única que ao ser ressecada não teve redução de massa em relação à medição feita após a secagem inicial do filme, não apresentando matéria solúvel perdida.

Com o aumento em massa de hemicelulose na composição das blendas, percebeu-se que a quantidade de água absorvida foi maior, desse modo a blenda Hemi 20 – PLA 75 – AC 05 manifestou o maior aumento de massa, equivalente a 31,87% e o total de água absorvida, igual a 41,62%. Filmes de embalagem com alta resistência a água são vitais para conservação de alimentos e a maior absorção de água nas blendas é justificado pela hemicelulose ser um polímero hidrofílico, assim, possuindo uma boa capacidade de absorver água (SANYANG *et al.*, 2016).

A hemicelulose também influenciou na massa perdida, visto que quanto maior sua composição mássica na blenda, maior a quantidade de matéria solúvel perdida.

Esse peso perdido indica biodegradabilidade parcial das blendas em água. Assim a blenda Hemi 20 – PLA 75 – AC 05 apresentou o maior peso perdido, com o valor 9,74%. Esse comportamento é explicado pela hemicelulose ser um polímero solúvel em água, assim, parte da sua massa foi dissolvida (MENDES *et al.*, 2017).

5 CONCLUSÃO

A hemicelulose por estar entre os polissacarídeos mais abundantes na natureza torna-se desejável como matéria prima sustentável para embalagens de alimentos. Devido às características gerais dos polímeros biodegradáveis de serem não tóxicos e renováveis, eles estão sendo aplicados na indústria alimentícia, indicando ser bons substitutos para os plásticos convencionais.

Os resultados obtidos pela análise do comportamento térmico das blendas de hemicelulose com PLA indicaram que elas apresentaram maior estabilidade térmica do que o filme de hemicelulose. Todas as blendas demonstraram temperatura de fusão na faixa de 150 °C, próximas da Tf do filme de PLA. Elas também apresentaram Tg únicas, indicando homogeneidade e miscibilidade. Quanto ao grau de cristalização, as blendas exibiram maior cristalinidade do que o filme de PLA.

Em relação as propriedades mecânicas, as blendas apresentaram comportamento maleável e frágil, com exceção da blenda Hemi 05 – PLA 90 – AC 05 que apresentou um comportamento dúctil. No geral, todas as blendas apresentaram melhoria na capacidade de elongação, na resistência a tração e no módulo de elasticidade, fazendo com que as blendas tenham maior capacidade de deformação, sejam mais resistentes e mais rígidas que o filme de hemicelulose, respectivamente.

Quanto a análise morfológica, as blendas apresentaram superfícies homogêneas. Com o aumento de hemicelulose em suas composições, elas apresentaram maior formação de poros e assim superfícies mais rugosas.

No que concerne ao ensaio de absorção de água, as blendas apresentaram melhor capacidade absorção do que o filme de PLA. Filmes com alta resistência a água são fundamentais para preservação de alimentos. As blendas também mostraram biodegradabilidade parcial em água.

Assim, as caracterizações indicam que blendas poliméricas biodegradáveis produzidas a partir da hemicelulose extraída de fibras de curauá e PLA em diferentes composições têm propriedades compatíveis com aplicações relacionadas a embalagens para alimentos. Os resultados também indicam viabilidade de fabricação dos filmes para utilização como embalagem, já que o método de produção das blendas é seguro e barato.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, Lucas; DE OLIVEIRA, Meireles. **Programas, certificações e práticas de gestão ambiental em aeroportos do brasil e do mundo**. [*S. l.: s. n.*], 2021.

ALCUBILLA, G. *et al.* Airplane cabin waste characterization: Knowing the waste for sustainable management and future recommendations. **Waste Management**, [s. l.], v. 96, p. 57–64, 2019.

American Society for Testing and Material – ASTM. ASTM D570-98: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. ASTM International. West Conshohocken. PA. 2018.

American Society for Testing and Material – ASTM. ASTM D882-02: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. ASTM International. West Conshohocken. PA. 2002

ANBUKARASU, Preetam; SAUVAGEAU, Dominic; ELIAS, Anastasia. Tuning the properties of polyhydroxybutyrate films using acetic acid via solvent casting. **Scientific Reports**, [s. *I.*], v. 5, 2015.

ARIAS, Jose Jonathan Rubio *et al.* Synthesis of Polypropylene and Curauá Fiber Composites: Towards High Performance and Low Price Materials. **Fibers and Polymers**, [s. *I.*], v. 21, n. 6, p. 1316–1330, 2020.

ATAG, Air Transport Action Group. Innovative Solution To In-flight Waste._**Aviantionbenefits**.2019._Disponivel_em:https://aviationbenefits.org/newswire/2019/04/innovative-solution-to-in-flight-waste/. Acesso em 17/08/2021.

AZEREDO, Henriette M.C. *et al.* Wheat straw hemicellulose films as affected by citric acid. **Food Hydrocolloids**, [s. *l.*], v. 50, p. 1–6, 2015.

BAHCEGUL, Erinc *et al.* Evaluation of alkaline pretreatment temperature on a multi-product basis for the co-production of glucose and hemicellulose based films from lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, [s. *l.*], v. 103, n. 1, p. 440–445, 2012.

BARBOSA, Anderson de Paula. Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de Buriti. [S. l.: s. n.], 2011.

BARCELLOS, Joao Alfredo. **Aeroporto e Meio Urbano: uma análise das legislações aeronáutica e urbanística em relação aos municípios de Campinas e Ribeirão Preto**. [S. l.: s. n.], 2001.

BONILLA, J. *et al.* Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films. **Journal of Food Engineering**, [s. *l.*], v. 119, n. 2, p. 236–243, 2013.

BRIENZO, Michel. Extração da hemicelulose do bagaço de cana-de-açucar para produção de xilo-oligossacarídeos. 2010. [s. *l.*], 2010.

CAETANO, Rosana M.J. *et al.* Oil Biodegradation Systems Based on γ Irradiated Poly (Butylene Succinate). **Macromolecular Symposia**, [*s. l.*], v. 380, n. 1, 2018.

CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª edição., São Paulo: Artliber, 2002.

CARDOSO, Letícia Oliveira Bispo. **Produção de Polihidroxibutirato (PHB) por Bactérias Metilotróficas**. [S. I.: s. n.], 2017.

CHERIAN, B. M.; LEÃO, A. L.; SOUZA, S. F.; COSTA, L. M. M.; OLYVEIRA, G. M.; KOTTAISAMY, M.; NAGARAJAN, E. R.; THOMAS, S. Cellulose nanocomposites with nanofibers isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. Carbohydrate Polymers, v. 86, p. 1790–1798, 2011

CHULUCK, Camila; FONSECA, D A. Produção e utilização do biopolímero poli(hidroxibutirato) (PHB) em embalagens alimentícias. [S. l.: s. n.], 2014.

COLTELLI, Maria Beatrice *et al.* Properties and skin compatibility of films based on poly(lactic acid) (PLA) bionanocomposites incorporating chitin nanofibrils (CN). **Journal of Functional Biomaterials**, [s. l.], v. 11, n. 2, 2020.

COUTINHO, B C *et al.* A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). [S. l.: s. n.], 2004.

DELTA. Carbon Neutral From March 2020 Onward. **Delta.** 2020. Disponível em:https://www.delta.com/gb/en/about-delta/sustainability. Acesso em 17/08/2021.

ENVIROMALL. PLA clear biodegradable food packaging. **Enviromall**. 2019. Disponível em: https://enviromall.co.za/blogs/news/pla-clear-biodegradable-food-packaging. Acesso em: 18/09/2021.

ETIHAD. More Sustainable Everyday. **Etihadaviationgroup**. 2019. Disponivel_em:_https://www.etihadaviationgroup.com/en-ae/sustainability/more sustainable-every-day. Acesso em 17/08/2021.

EYILER, Ersan; CHU, I. Wei; WALTERS, Keisha B. Toughening of poly(lactic acid) with the renewable bioplastic poly(trimethylene malonate). **Journal of Applied Polymer Science**, [s. *I.*], v. 131, n. 20, 2014.

EZGI BEZIRHAN ARIKAN; HAVVA DUYGU OZSOY. A Review: Investigation of Bioplastics. **Journal of Civil Engineering and Architecture**, [s. l.], v. 9, n. 2, 2015.

FERREIRA, Letícia P. *et al.* Preparo de nanocompósitos de poli(succinato de butileno) (PBS) e argila motmorilonita organofílica via polimerização in situ. **Polimeros**, [s. *l*.], v. 24, n. 5, p. 604–611, 2014.

FLO. A new generation of coffee capsules. **Flo**. 2018. Disponível em:https://www.flo.eu/es/comunicacion/noticias/presents-generation-coffee-capsules-developed-with.aspx. Acesso em 17/08/2021.

GONÇALVES, Carla M.B. *et al.* Addition of α-tocopherol on poly(lactic acid): Thermal, mechanical, and sorption properties. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 119, n. 4, p. 2468–2475, 2011.

IATA. Domestic revenue passenger kilometres (% year-on-year) Industry Domestic Russia Domestic China Domestic USA Domestic Brazil. [s. l.], 2021.

ICAO. Effects of Novel Coronavirus (COVID-19) on Civil Aviation: Economic Impact Analysis Economic Development-Air Transport Bureau. [S. I.: s. n.], 2021.

IMRE, Balázs *et al.* Structure, properties and interfacial interactions in poly(lactic acid)/polyurethane blends prepared by reactive processing. **European Polymer Journal**, [s. *I.*], v. 49, n. 10, p. 3104–3113, 2013.

IMRE, B.; RENNER, K.; PUKÁNSZKY, B. Interactions, structure and properties in poly(lactic acid)/thermoplastic polymer blends. **Express Polymer Letters**, [s. *l*.], v. 8, n. 1, p. 2–14, 2014.

JAMSHIDIAN, Majid *et al.* Structural, mechanical and barrier properties of active PLA-antioxidant films. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 110, n. 3, p. 380–389, 2012.

JOHN R. DORGAN *et al.* Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. **Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 175, p. 55–66, 2001.

KOLLER, Martin. Advances in polyhydroxyalkanoate (PHA) production, volume 2. [S. I.]: MDPI AG, 2020.

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. **Journal of Polymer Research**. 2017 Jun 1;24(7).

LASPRILLA, Astrid Juliana Rincón. **Síntese do poli-ácido láctico a partir do ácido láctico para aplicação biomédica**. [S. I.: s. n.], 2011.

LEKAC. Why should you switch to corn starch packaging? **Lekac**. 2020. Disponível em:https://lekac.com/production/why-should-you-switch-to-corn-starch-packaging. Acesso em: 18/09/2021.

LÓPEZ-RUBIO, Amparo; LAGARON, Jose M. Improvement of UV stability and mechanical properties of biopolyesters through the addition of β-carotene. *In*: , 2010. **Polymer Degradation and Stability**. [S. I.: s. n.], 2010. p. 2162–2168.

MALI, Suzana *et al.* Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização Starch Ims: production, properties and potential of utilizationSemina: Ciências Agrárias. [S. l.: s. n.], 2010.

MANO, E. B. (2000). Polímeros como Materiais de Engenharia. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 2000.

MARIA, Andrelina *et al.* **UFRPE Universidade Federal Rural de Pernambuco Embalagem Técnico em Alimentos**. [S. l.: s. n.], 2011.

MATHEW, Aji P; OKSMAN, Kristiina; HABIBI, Youssef. **STARCH-BASED BIONANOCOMPOSITES: PROCESSING AND PROPERTIES Polysaccharide Building Blocks: A Sustainable Approach to the Development of Renewable Biomaterials**. [S. I.: s. n.], 2014. E-book. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/260165747.

MCADAM, Blaithín *et al.* **Production of polyhydroxybutyrate (PHB) and factors impacting its chemical and mechanical characteristics**. [S. I.]: MDPI AG, 2020.

MCPP. BioPBS fundamentals of paper coating technology. **Mcpp Global**. 2016. Disponível em: https://www.mcpp-global.com/pt/america/noticias/new/biopbs-fundamentals-of-paper-coating-technology/. Acesso em: 18/09/2021.

MEDEIROS, Keila M.; PEREIRA DE LIMA, Carlos Antônio. **Novas tendências** sustentáveis: os biopolímeros e os polímeros biodegradáveis. [*S. l.: s. n.*], 2020.

MEEREBOER, Kjeld W.; MISRA, Manjusri; MOHANTY, Amar K. Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites. [S. I.]: Royal Society of Chemistry, 2020.

MENDES, ívia maria lourenço. **Obtenção e caracterização de blendas poliméricas de hemicelulose com polímeros biodegradáveis**. 2020, Dissertacao de Mestrado em Integridade de Materiais da Integridade da Engenharia, Publicacao FGA.DM 089A/2020, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasilia, DF, 100 f

MENDES, Francisco R.S. *et al.* Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 70, p. 181–190, 2017.

MUELLER, D. H.; KROBJILOWSKI, A. New Discovery in the Properties of Composites Reinforced with Natural Fibers. Journal of industrial textiles, v. 33, p. 112, 2003.

NERKAR, Manoj *et al.* Improvements in the melt and solid-state properties of poly(lactic acid), poly-3-hydroxyoctanoate and their blends through reactive modification. **Polymer**, [s. I.], v. 64, p. 51–61, 2015.

OLIVATO, J. B. *et al.* Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 87, n. 4, p. 2614–2618, 2012.

OLIVEIRA, Ana Carolina Salgado; VILELA BORGES, Soraia. Poli (Ácido Láctico) Aplicado para Embalagens de Alimentos: Uma Revisão. [s. l.], 2020. Disponível em: www.ufcg.edu.br.

OLIVEIRA, J. M. (2016). **Obtenção e caracterização de compósitos biodegradáveis de poliácido láctico (PLA) reforçados com fibras de curauá**. Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Integridade da Engenharia, Publicação: FGA.DM -039A/2016, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, DF, 86 f

OLIVEIRA, Mariana R. Hemicelulose de fibras de curauá (Ananas erectifolius): obtenção e caracterização de películas poliméricas. 2017, 67 f. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia), Publicação 50A/2017, Faculdade Gama/FT, Universidade de Brasília – UnB.

OLORUNSOLA, Emmanuel O. *et al.* Emulsifying Properties of Hemicelluloses. *In*: SCIENCE AND TECHNOLOGY BEHIND NANOEMULSIONS. [S. I.]: InTech, 2018.

PLAVEC, Roderik *et al.* Recycling possibilities of bioplastics based on PLA/PHB blends. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 92, 2020.

PLASTICSTODAY. PHA bioplastics tunable solution convenience food packaging. **PlasticsToday**. 2018. Disponível em: https://www.plasticstoday.com/packaging/phabioplastics-tunable-solution-convenience-food-packaging. Acesso em: 18/09/2021.

QANTAS. Our Planet. **Qantas**. 2020. Disponível em:_https://www.qantas.com/ar/en/qantasgroup/actingresponsibly/ourplanet.html?int_cam =ar%3Aacting-responsibly%3Aarticle%3Aour-planet%3Aen%3Ann. Acesso em 17/08/2021.

RAI, Pawankumar *et al.* Recent advances in the sustainable design and applications of biodegradable polymers. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2021.

SANYANG, M. L. *et al.* Development and characterization of sugar palm starch and poly(lactic acid) bilayer films. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 146, p. 36–45, 2016.

SHAO, Hui *et al.* Facile and green preparation of hemicellulose-based film with elevated hydrophobicity: Via cross-linking with citric acid. **RSC Advances**, [s. *l.*], v. 9, n. 5, p. 2395–2401, 2019.

SIROHI, Ranjna et al. Critical overview of biomass feedstocks as sustainable substrates for the production of polyhydroxybutyrate (PHB). [S. l.]: Elsevier Ltd, 2020.

SPIEGEL, Stefan. Recent advances in applied polymer science. [S. I.]: John Wiley and Sons Inc., 2018.

SPINACÉ, Márcia A.S. *et al.* Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 77, n. 1, p. 47–53, 2009.

STEVEN L. SUIB. New and Future Developments in Catalysis. [S. I.: s. n.], 2013.

SUFRAMA. Curauá é exemplo de potencial comercial do bionegócio. **GOV**. 2019. Disponível em: https://www.gov.br/suframa/pt-br/publicacoes/noticias/curaua-e-exemplo-de-potencial-comercial-do-bionegocio. Acesso em: 18/09/2021.

SWEET, Nina et al. I ATA C A B I N W A S T E H A N D B O O K | 2. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: www.wrap.org.uk.

THADAVIRUL, Napaphat; PAVASANT, Prasit; SUPAPHOL, Pitt. Fabrication and Evaluation of Polycaprolactone–Poly(hydroxybutyrate) or Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) Dual-Leached Porous Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 302, n. 3, 2017.

TOKIWA, Yutaka et al. Biodegradability of plastics. [S. l.: s. n.], 2009.

TOPHAM, Gwyn. Ryanair makes pledge to become 'plastic free' on all flights by 2023. **TheGuardian**.2018.Disponível_em:_https://www.theguardian.com/business/2018/jan/31/ryanair-makes-pledge-plastic-free-all-flights-2023. Acesso em 17/08/2021.

UBPACK. About UBPack. **UBPACK**. 2019. Disponivel em: http://www.ubpack.com/aboutus/ubpack. Acesso em 17/08/2021.

UDAYAKUMAR, Gowthama Prabu *et al.* Biopolymers and composites: Properties, characterization and their applications in food, medical and pharmaceutical industries. [S. I.]: Elsevier Ltd, 2021.

VANESSA, Ms; ALVES, Dias. **Produção e caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais ou amidos com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. [*S. l.: s. n.*], 2007. Disponível em: http://www.livrosgratis.com.br.

VILLAGRAN, Haydee *et al.* Non-woven membranes electrospun from polylactic acid incorporating silver nanoparticles as biocide. *In*:, 2011. **Materials Research Society Symposium Proceedings**. [*S. l.: s. n.*], 2011. p. 78–83.

WAHIT, Mat Uzir *et al.* **Mechanical, Thermal and Chemical Resistance of Epoxidized Natural Rubber Toughened Polylactic Acid BlendsSains Malaysiana**. [S. I.: s. n.], 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/291287113.

XU, F. Structure, ultrastructure, and chemical composition. In: Sun R.-C. (Ed). Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. Elsevier, Amsterdam, 2010.

XU, Jingwen *et al.* Morphological, barrier and mechanical properties of films from poly (butylene succinate) reinforced with nanocrystalline cellulose and chitin whiskers using melt extrusion. **Journal of Polymer Research**, [s. *l.*], v. 26, n. 8, 2019.

XU, Lin *et al.* The effects of solvent polarity on the crystallization behavior of thin π -conjugated polymer film in solvent mixtures investigated by grazing incident X-ray diffraction. **Polymer**, [s. *l.*], v. 190, 2020.

XU, Jun; GUO, Bao-Hua. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications. *In*: [S. I.: s. n.], 2010. p. 347–388.