



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALCEU EDINARDO GUSMÃO MONTEIRO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLI (BUTILENO
ADIPATO-CO-TEREFTALATO) (PBAT)/ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) E POLI
(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) (PBAT)/DIÓXIDO DE TITÂNIO
(TiO₂)**

Recife

2020

ALCEU EDINARDO GUSMÃO MONTEIRO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLI (BUTILENO
ADIPATO-CO-TEREFTALATO) (PBAT)/ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) E POLI
(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) (PBAT)/DIÓXIDO DE TITÂNIO
(TiO₂)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos parciais para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Renate Maria Ramos Wellen.

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

- M775d Monteiro, Alceu Edinardo Gusmão.
Desenvolvimento de compósitos poliméricos de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)/óxido de zinco (ZnO) e poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)/dióxido de titânio (TiO₂) / Alceu Edinardo Gusmão Monteiro - 2020.
155 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.
Coorientadora: Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.
Inclui Referências e Apêndices.
1. Engenharia Química. 2. Cristalização. 3. Dióxido de titânio (TiO₂). 4. Óxido de zinco (ZnO). 5. Poli (butileno-adipato-co-tereftalato) PBAT. 6. Reologia. I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de (Orientadora). II. Wellen, Renate Maria Ramos (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2020-162

ALCEU EDINARDO GUSMÃO MONTEIRO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE POLI (BUTILENO
ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT)/ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) E POLI
(BUTILENO-ADIPATO CO-TEREFTALATO) (PBAT)/DIÓXIDO DE TITÂNIO
(TiO₂)**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em: 18 / 02 / 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Dr^a. Anna Raffaella da Costa (Examinadora Externa)
Fundação de Amparo a Ciência de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Tatianny Soares Alves (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Piauí

Dr^a. Viviane Fonseca Caetano (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

À minha esposa

Aos meus filhos

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida e saúde;

Às minhas orientadoras Prof^a. Dr^a. Yêda M. B. Almeida e Prof^a. Dr^a. Renate M. R. Wellen, pela oportunidade de realização deste trabalho e acompanhamento.

À minha colega e irmã Raquel Marques, pela ajuda no processamento e pelos debates sobre o tema em estudo.

Aos integrantes do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC), ao Laboratório de Cromatografia Instrumental (LCI) e aos estudantes do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEMat) da UFCG, pela assistência nos experimentos realizados e pelo espaço cedido;

À Universidade Federal de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por permitir a realização deste trabalho;

A CAPES pelo apoio financeiro;

Aos meus pais, irmãos, cunhada, sobrinhos, primos, tios e sogros, pelas orações, incentivos e carinho;

Aos meus amigos pela amizade e companheirismo;

À minha esposa, Elaine Cristina, pela dedicação e compreensão nos momentos de ausência;

Aos meus filhos por serem fonte de inspiração e combustível para nunca desistir.

RESUMO

Neste trabalho, compósitos poliméricos foram desenvolvidos a partir de um poliéster biodegradável, o poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT), e dois óxidos, óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂), nas concentrações 1%, 3% e 5%. Avaliou-se a influência dos óxidos sobre as propriedades reológicas, térmicas, mecânicas, antimicrobianas, de biodegradabilidade e morfológicas dos compósitos, através da reometria de torque, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho médio (IR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaio mecânico de tração e impacto, teste de difusão em disco, biodegradação em solo e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Compósitos de PBAT e ZnO/ TiO₂ foram preparados em um misturador interno, sendo possível quantificar a dependência do torque com a velocidade de rotação dos rotores pelo índice de pseudoplasticidade pela Lei da Potência. A avaliação reológica dos compósitos obtidos mostrou a dependência do torque e da temperatura com a quantidade de óxido adicionado. A adição do ZnO ao PBAT diminuiu a estabilidade térmica da matriz enquanto que o TiO₂ não influenciou tal propriedade. A análise dos resultados obtidos pelo DSC indicou que a temperatura de fusão e a cristalinidade durante a fusão não sofreram mudanças significativas, e que durante a cristalização o TiO₂ antecipou o evento. Os modelos macrocinéticos estudados, Pseudo-Avrami e Mo, correlacionaram de forma satisfatória os valores experimentais e calculados para a cristalinidade relativa. Propriedades mecânicas, como resistência à tração e alongamento na ruptura, tiveram valores menores do que o do PBAT puro com a adição do ZnO, já a incorporação do TiO₂ promoveu aumento nestas duas propriedades. A resistência ao impacto não sofreu mudança significativa com a adição das duas cargas. Os filmes dos compósitos não promoveram inibição bacteriana, mas mostraram-se suscetíveis à ação de microrganismos em solo. A morfologia dos compósitos com ZnO indicou a formação de aglomerados e fraca interação entre a carga e a matriz, já para os compósitos com TiO₂ foi verificada boa dispersibilidade com boa interação entre os constituintes.

Palavras-chave: Cristalização. Dióxido de titânio (TiO₂). Óxido de zinco (ZnO). Poli(butileno-adipato-co-tereftalato) PBAT. Reologia.

ABSTRACT

In this work, polymeric composites based on a biodegradable polyester, poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT), and two oxides, zinc oxide (ZnO) and titanium dioxide (TiO₂), at contents 1 %, 3% and 5%, respectively, were melt processed. The oxides' influence on the rheological, thermal, mechanical, antimicrobial, biodegradability and morphological properties on the composites was evaluated through torque rheometry, thermogravimetric analysis (TGA), medium infrared spectroscopy (IR), differential scanning calorimetry (DSC), tensile tests, impact test, disk diffusion test, soil biodegradation and scanning electron microscopy (SEM). PBAT and ZnO/TiO₂ composites were processed in an internal mixer, allowing to measure the torque dependence with the rotor speed by the pseudoplasticity index from the Power Law. Rheological measurements showed the torque and temperature dependences with the added oxide. ZnO addition to PBAT decreased its thermal stability whereas TiO₂ did not influence this property. DSC analysis indicated the melting temperature and crystallinity did not change significantly, and that during crystallization TiO₂ anticipates the event. The studied macrokinetic models, Pseudo-Avrami and Mo, correlated satisfactorily the experimental and calculated values for the relative crystallinity. Mechanical properties of ZnO composites, such as tensile strength and elongation at break, presented lower values than neat PBAT, whereas TiO₂ addition increased these two properties. Impact strength did not change significantly upon oxides addition. Films made from the composites did not present bacterial inhibition, but were susceptible to the action of microorganisms in the soil. From morphological analysis ZnO composites presented particles agglomeration and weak interaction between the filler and PBAT matrix, while for TiO₂ composites good dispersion interaction between the constituents were verified.

Keywords: Poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT). Zinc oxide (ZnO). Titanium dioxide (TiO₂). Rheology. Crystallization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.....	24
Figura 2 -	Representação da unidade estrutural do poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).....	25
Figura 3 -	Distribuição e dispersão da carga na matriz.....	27
Figura 4 -	Estrutura Cristalina do (A) anatásio, (B) do rutilo e do (C) bruquita.....	29
Figura 5 -	Estruturas cristalinas de ZnO: (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita, onde as esferas em cinza e em preto representam o zinco e o oxigênio, respectivamente.....	30
Figura 6 -	Constituição de um material compósito.....	32
Figura 7 -	Esquema de classificação dos compósitos.....	33
Figura 8 -	Diagrama esquemático mostrando as regiões dos materiais compósitos poliméricos.....	34
Figura 9 -	Gráfico exemplificativo de torque versus tempo obtido por um misturador interno.....	39
Figura 10 -	Fluxo de calor em função da temperatura.....	42
Figura 11 -	Misturador interno Haake Rheomix 3000.....	50
Figura 12 -	Curva fornecida pelo DSC para a composição PBAT/5%ZnO, com taxa de 7,5 °C/min para os três estágios.....	54
Figura 13 -	Exemplo de pico de cristalização com pontos inicial e final determinados a partir das retas tangentes à linha de base para uma amostra de compósito PBAT/5%ZnO.....	54
Figura 14 -	Dimensões do corpo de prova tipo IV.....	56
Figura 15 -	Fluxograma do procedimento de isolamento de <i>Streptomyces sp.</i> do solo.....	58
Figura 16 -	Curva de distribuição de tamanho de partícula para a amostra de ZnO em pó.....	60
Figura 17 -	Difratograma de raios-X do ZnO.....	61
Figura 18 -	Micrografia do ZnO com ampliação de 10000x.....	62
Figura 19 -	Micrografia do ZnO com ampliação de 25000x.....	62

Figura 20 -	Curva de distribuição de tamanho de partícula para a amostra de TiO_2 em pó.....	64
Figura 21 -	Difratograma de raios -X do TiO_2	65
Figura 22 -	Micrografia do TiO_2 com ampliação de 10000x.....	65
Figura 23 -	Micrografia do TiO_2 com ampliação de 25000x.....	66
Figura 24 -	Torque (a) e temperatura (b) versus tempo para amostras de PBAT e compósitos PBAT/ZnO com diferentes teores de carga (indicadas).....	67
Figura 25 -	Torque (a) e temperatura (b) versus tempo para amostras de PBAT e compósitos PBAT/ TiO_2 com diferentes teores de carga (indicadas).....	67
Figura 26 -	Torques corrigidos (Z^*) para os compósitos PBAT/ZnO na temperatura de 180 °C.....	68
Figura 27 -	Torques corrigidos (Z^*) para os compósitos PBAT/ TiO_2 na temperatura de 180 °C.....	69
Figura 28 -	Temperatura para o PBAT e seus compósitos com ZnO durante os três minutos finais de processamento.....	69
Figura 29 -	Temperatura para o PBAT e seus compósitos com TiO_2 durante os três minutos finais de processamento.....	70
Figura 30 -	Processamento do PBAT/5%ZnO a diferentes temperaturas de parede da câmara. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura do material.....	71
Figura 31 -	Processamento do PBAT/5% TiO_2 a diferentes temperaturas de parede da câmara. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura do material.....	71
Figura 32 -	Plot de $\ln(Z_{\text{médio}})$ em função de $(T_{\text{média}} - T^*)$. (a) PBAT/5%ZnO; (b) PBAT/5% TiO_2	73
Figura 33 -	Processamento do PBAT/5%ZnO a diferentes rotações. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura do material.....	73
Figura 34 -	Processamento do PBAT/5% TiO_2 a diferentes rotações. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura do material.....	74
Figura 35 -	Plot de $\ln(Z^*_{\text{médio}})$ em função de $\ln(N)$ para o processamento do PBAT/5%ZnO (a) e do PBAT/5% TiO_2	75
Figura 36 -	Espectros FTIR do PBAT puro e compósitos com ZnO.....	78

Figura 37 -	Espectros FTIR do PBAT puro e compósitos com TiO_2	78
Figura 38 -	Curvas de TGA referentes à análise térmica do PBAT puro e compósitos com ZnO	80
Figura 39 -	Curvas de TGA referentes à análise térmica do PBAT puro e compósitos com TiO_2	81
Figura 40 -	Fluxo de calor <i>versus</i> tempo para o PBAT puro e compósitos com ZnO	83
Figura 41 -	Fluxo de calor <i>versus</i> tempo para o PBAT puro e compósitos com TiO_2	84
Figura 42 -	Fração fundida e taxa de fusão <i>versus</i> temperatura para o PBAT e compósitos PBAT/ ZnO	84
Figura 43 -	Fração fundida e taxa de fusão <i>versus</i> temperatura para o PBAT e compósitos PBAT/ TiO_2	85
Figura 44 -	Curvas de fração fundida em função da temperatura para o PBAT puro e os compósitos com ZnO . (a) 5°C/min; (b) 7,5°C/min; (c) 15°C/min; (d) 20°C/min.....	87
Figura 45 -	Curvas de fração fundida em função da temperatura para o PBAT puro e os compósitos com TiO_2 . (a) 5°C/min; (b) 7,5°C/min; (c) 15°C/min; (d) 20°C/min.....	88
Figura 46 -	Curvas de taxa de fusão em função da temperatura para o PBAT puro e os compósitos com ZnO . (a) 5°C/min; (b) 7,5°C/min; (c) 15°C/min; (d) 20°C/min.....	89
Figura 47 -	Curvas de taxa de fusão em função da temperatura para o PBAT puro e os compósitos com TiO_2 . (a) 5°C/min; (b) 7,5°C/min; (c) 15°C/min; (d) 20°C/min.....	89
Figura 48 -	Temperatura de fusão em função das taxas empregadas para compósitos com ZnO (a) e (b) compósitos com TiO_2	90
Figura 49 -	Grau de cristalinidade em função das taxas empregadas para compósitos com ZnO (a) e (b) compósitos com TiO_2	90
Figura 50 -	Curvas de cristalinidade relativa e a taxa de cristalização <i>versus</i> temperatura para o PBAT e os compósitos PBAT/ ZnO	91
Figura 51 -	Curvas de cristalinidade relativa e a taxa de cristalização <i>versus</i> temperatura para o PBAT e os compósitos PBAT/ TiO_2	92

Figura 52 -	Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para o PBAT puro e compósitos com ZnO. (a) 5 °C/min; (b) 7,5 °C/min; (c) 15 °C/min; (d) 20 °C/min.....	94
Figura 53 -	Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para o PBAT puro e compósitos com TiO ₂ . (a) 5 °C/min; (b) 7,5 °C/min; (c) 15 °C/min; (d) 20 °C/min.....	95
Figura 54 -	Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para o PBAT puro e compósitos com ZnO. (a) 5 °C/min; (b) 7,5 °C/min; (c) 15 °C/min; (d) 20 °C/min.....	96
Figura 55 -	Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para o PBAT puro e compósitos com TiO ₂ . (a) 5 °C/min; (b) 7,5 °C/min; (c) 15 °C/min; (d) 20 °C/min.....	97
Figura 56 -	Temperatura de cristalização em função das taxas empregadas para compósitos com ZnO (a) e (b) compósitos com TiO ₂	98
Figura 57 -	Cristalinidade em função das taxas empregadas para compósitos com ZnO (a) e (b) compósitos com TiO ₂	99
Figura 58 -	Gráfico de y versus ln (τ) da cristalização e regressão do (a) PBAT/3%ZnO e (b) PBAT/1%TiO ₂ para obtenção dos parâmetros de Pseudo-Avrami para as taxas de resfriamento empregadas.....	100
Figura 59 -	Ajuste da cristalinidade relativa em função da temperatura pelo modelo de Pseudo-Avrami para cristalização do compósito PBAT/3%ZnO (a) e do compósito PBAT/1%TiO ₂ (b).....	102
Figura 60 -	Erro absoluto versus cristalinidade relativa experimental para o compósito PBAT/3%ZnO (a) e PBAT/1%TiO ₂ (b) para diferentes taxas de resfriamento.....	102
Figura 61 -	Plot de Mo a diferentes taxas de cristalinidade relativa para o PBAT/3%ZnO (a) e PBAT/1%TiO ₂ (b).....	104
Figura 62 -	Influência da cristalinidade relativa sobre os parâmetros de Mo para o PBAT/3%ZnO e PBAT/1%TiO ₂	105
Figura 63 -	Comparação entre os pontos experimentais (círculos) e calculados pelo modelo de Mo (linhas) com as taxas empregadas para o PBAT/3%ZnO.....	107

Figura 64 -	Comparação entre os pontos experimentais (círculos) e calculados pelo modelo de Mo (linhas) com as taxas empregadas para o PBAT/1%TiO ₂	107
Figura 65 -	Erro relativo em função da cristalinidade experimental para o PBAT/3%ZnO (a) e PBAT/1%TiO ₂ (b).....	108
Figura 66 -	Resistência à tração para o PBAT puro e compósitos PBAT/ZnO (a) e PBAT/TiO ₂ (b).....	109
Figura 67 -	Alongamento na ruptura para o PBAT puro e compósitos PBAT/ZnO (a) e PBAT/TiO ₂ (b).....	110
Figura 68 -	Corpos de prova do PBAT puro após o ensaio de resistência ao impacto.....	111
Figura 69 -	Micrografias com ampliação de 10000x da superfície do PBAT puro.....	113
Figura 70 -	Micrografias com ampliação de 10000x da superfície do PBAT/5%ZnO.....	114
Figura 71 -	Micrografias com ampliação de 10000x da superfície do (a) PBAT/1%TiO ₂ e (b) PBAT/5%TiO ₂	115
Figura 72 -	Micrografias das regiões da fratura: (a) PBAT puro (ampliação de 39x) e (b) PBAT/5%TiO ₂ (ampliação de 40x).....	116
Figura 73 -	Resultados dos testes de difusão em disco frente à bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> para (a) ZnO; (b)TiO ₂	117
Figura 74 -	Resultados dos testes de difusão em disco frente à bactéria <i>Escherichia coli</i> para (a) ZnO; (b) TiO ₂	117
Figura 75 -	Resultados do teste de difusão em disco frente a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> para (a) PBAT puro; (b)PBAT/1%ZnO; (c) PBAT/3%ZnO; (d)PBAT/5%ZnO.....	119
Figura 76 -	Resultados do teste de difusão em disco frente a bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> para (a) PBAT puro; (b)PBAT/1%TiO ₂ ; (c) PBAT/3%TiO ₂ ; (d)PBAT/5%TiO ₂	119
Figura 77 -	Resultados do teste de difusão em disco frente a bactéria <i>Escherichia coli</i> para (a) PBAT puro; (b)PBAT/1%ZnO; (c) PBAT/3%ZnO; (d)PBAT/5%ZnO.....	120

Figura 78 -	Resultados do teste de difusão em disco frente a bactéria <i>Escherichia coli</i> para (a) PBAT puro; (e)PBAT/1%TiO ₂ ; (f) PBAT/3%TiO ₂ ; (g)PBAT/5%TiO ₂	120
Figura 79 -	Filmes do PBAT puro e compósitos antes da biodegradação.....	123
Figura 80 -	Filmes do PBAT puro e compósitos após 90 dias de biodegradação.....	124
Figura 81 -	Focos de desintegração pela ação de microrganismos para os filmes de PBAT puro (a) e PBAT/5%TiO ₂ (b).....	125
Figura 82 -	Espectros FTIR dos filmes de PBAT puro e compósitos com ZnO antes do ensaio de biodegradação.....	125
Figura 83 -	Espectros FTIR dos filmes de PBAT puro e compósitos com TiO ₂ antes do ensaio de biodegradação.....	126
Figura 84 -	Espectros FTIR dos filmes de PBAT puro e compósitos com ZnO após o ensaio de biodegradação.....	126
Figura 85 -	Espectros FTIR dos filmes de PBAT puro e compósitos com TiO ₂ após o ensaio de biodegradação.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Famílias das cargas minerais utilizadas com polímeros.....	28
Tabela 2 -	Processamento do PBAT/5%ZnO e PBAT/5%TiO ₂	52
Tabela 3 -	Resultado de fluorescência de raios-X para o óxido de zinco.....	60
Tabela 4 -	Distribuição de tamanho de partícula para a amostra de ZnO em pó em μm	61
Tabela 5 -	Resultado de fluorescência de raios-X para o dióxido de titânio (TiO ₂).....	63
Tabela 6 -	Distribuição de tamanho de partícula para a amostra de TiO ₂ em pó em μm	64
Tabela 7 -	Valores médios de Torque e Temperatura nos últimos 3 minutos de processamento para o PBAT/5%ZnO.....	72
Tabela 8 -	Valores médios de Torque e Temperatura nos últimos 3 minutos de processamento para o PBAT/5%TiO ₂	72
Tabela 9 -	Rotação nominal e correspondente torque corrigido médio para os 3 minutos finais do processamento do PBAT/5%ZnO.....	74
Tabela 10 -	Rotação nominal e correspondente torque corrigido médio para os 3 minutos finais do processamento do PBAT/5%TiO ₂	75
Tabela 11 -	Valores de temperatura média ($T_{\text{média}}$), torque corrigido médio ($Z^*_{\text{médio}}$), inclinação do torque corrigido médio ($-dZ^*/dt$), taxa relativa de diminuição do torque (R_Z) e a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal (R_M) para o PBAT e seus compósitos com ZnO nos últimos três minutos de processamento.....	76
Tabela 12 -	Valores de temperatura média ($T_{\text{média}}$), torque corrigido médio ($Z^*_{\text{médio}}$), inclinação do torque corrigido médio ($-dZ^*/dt$), taxa relativa de diminuição do torque (R_Z) e a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal (R_M) para o PBAT e seus compósitos com TiO ₂ nos últimos três minutos de processamento.....	77
Tabela 13 -	Índice de carbonila (IC) para o PBAT puro e compósitos com ZnO e TiO ₂	80
Tabela 14 -	Temperaturas de degradação a 10%, 50% e $T_{\text{máx}}$ de degradação do material para as amostras de PBAT puro e PBAT/ZnO em diferentes concentrações.....	82

Tabela 15 -	Temperaturas de degradação a 10%, 50% e $T_{\text{máx}}$ de degradação do material para as amostras de PBAT puro e PBAT/TiO ₂ em diferentes concentrações.....	82
Tabela 16 -	Dados da fusão referentes aos compósitos PBAT/ZnO, obtidos do programa Integral.....	85
Tabela 17 -	Dados da fusão referentes aos compósitos PBAT/TiO ₂ , obtidos do programa Integral.....	86
Tabela 18 -	Dados da cristalização referentes aos compósitos PBAT/ZnO, obtidos do programa Integral.....	92
Tabela 19 -	Dados da cristalização referentes aos compósitos PBAT/TiO ₂ , obtidos do programa Integral.....	93
Tabela 20 -	Parâmetros do modelo macrocinético de Pseudo-Avrami para o compósito PBAT/3%ZnO.....	101
Tabela 21 -	Parâmetros do modelo macrocinético de Pseudo-Avrami para o compósito PBAT/1%TiO ₂	102
Tabela 22 -	Valores interpolados do $\ln \tau$ em função da cristalinidade relativa e taxa de resfriamento para o compósito PBAT/3%ZnO.....	103
Tabela 23 -	Valores interpolados do $\ln \tau$ em função da cristalinidade relativa e taxa de resfriamento para o compósito PBAT/1%TiO ₂	104
Tabela 24 -	Parâmetros de M_0 e suas incertezas <i>versus</i> cristalinidade relativa para o PBAT/3%ZnO e PBAT/1%TiO ₂	105
Tabela 25 -	Coeficientes das equações 22 e 23 para o PBAT/3%ZnO e PBAT/1%TiO ₂	106
Tabela 26 -	Valores médios e seus respectivos desvios padrão para o ensaio de propriedades mecânicas de tração para o PBAT puro e compósitos com ZnO e TiO ₂	109
Tabela 27 -	Resistência ao Impacto para o PBAT puro e compósitos com ZnO e TiO ₂ , com teste de Tukey (5% de significância.....	112
Tabela 28 -	Resultado na análise de fertilidade do solo.....	122
Tabela 29 -	Cálculo do IC para os filmes do PBAT puro e compósitos com ZnO e TiO ₂	127

Tabela 30 - Perda de massa para os filmes do PBAT puro e compósitos com ZnO e TiO ₂ após os 90 dias de ensaio de biodegradação.....	128
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
PBAT	Poli (butileno adipato co-tereftalato)
PLA	Poli (ácido láctico)
PHB	Polihidroxibutirato
PP	Polipropileno
PVC	Poli (cloreto de vinila)
TGA	Análise Termogravimétrica
TiO ₂	Dióxido de titânio
ZnO	Óxido de zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas

$C_{\max}$	Taxa máxima de cristalização (s^{-1})
E_0	Energia total liberada no evento de cristalização (J)
F	Fator de preenchimento
F	Parâmetro do modelo de Mo
ΔH_c	Calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero cristalizável (J/kg)
ΔH^0_m	Calor latente de fusão por unidade de massa do polímero com 100% de cristalinidade absoluta (J/kg)
J	Fluxo de energia (W)
J_0	Fluxo de energia relativo à troca de calor sensível (linha de base virtual) (W)
K'	Parâmetro de Pseudo-Avrami ($s^{-n'}$)
m_s	Massa da amostra (kg)
M_w	Massa molar ponderal média (kg/mol)
N	Índice de pseudoplasticidade
n'	Parâmetro do modelo Pseudo-Avrami
N	Velocidade nominal de rotação dos rotores (Hz)
P_1	Ponto inicial do evento de cristalização
P_2	Ponto final do evento de cristalização
T	Tempo (s)
t_1	Tempo em que se inicia o evento de cristalização (s)
t_2	Tempo em que termina o evento de cristalização (s)
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
$T_{\text{média}}$	Temperatura média ($^{\circ}C$)
T^*	Temperatura de referência arbitrária ($^{\circ}C$)
T_c	Temperatura de cristalização ($^{\circ}C$)
T_m	Temperatura de fusão ($^{\circ}C$)
V_F	Volume livre da câmara de processamento (m^3)
W	Fração mássica de carga no compósito
x	Cristalinidade relativa (%)

X	Cristalinidade absoluta (%)
ΔX	Variação da cristalinidade absoluta (%)
Z	Torque (N.m)
Z^*	Torque corrigido (N.m)
$Z_{\text{médio}}$	Torque médio (N.m)
$Z^*_{\text{médio}}$	Torque corrigido médio (N.m)
R_z	Taxa relativa de queda do torque
R_M	Taxa relativa de queda da massa molar

Letras Gregas

α	Parâmetro do modelo de Mo
β	Coeficiente de temperatura exponencial da viscosidade (K^{-1})
ϕ	Taxa de aquecimento/ resfriamento (K/s)
γ	Taxa de cisalhamento (s^{-1})
T	Tempo medido desde o início do evento de cristalização não isotérmica (s)
τ_c	Tensão de cisalhamento (Pa)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	26
2.1.1	Poli(butileno-adipato-co-tereftalato)PBAT	28
2.2	CARGAS	29
2.2.1	Cargas minerais	31
2.2.1.1	Dióxido de titânio (TiO ₂).....	32
2.2.1.2	Óxido de zinco (ZnO).....	33
2.3	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	34
2.3.1	Compósitos poliméricos com TiO₂	38
2.4	PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS	41
2.5	DEGRADAÇÃO DURANTE O PROCESSAMENTO	43
2.6	FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DE COMPÓSITOS	44
2.7	MODELOS MACROCINÉTICOS DE CRISTALIZAÇÃO	47
2.7.1	Modelo macrocinético de Pseudo-Avrami.....	48
2.7.2	Modelo macrocinético de Mo.....	48
3	METODOLOGIA.....	50
3.1	MATERIAIS.....	50
3.2	MÉTODOS	50
3.2.1	Caracterização dos óxidos.....	50
3.2.1.1	Fluorescência de raios-X	51
3.2.1.2	Espalhamento dinâmico de luz	51
3.2.1.3	Difração de raios-X (DR-X)	51
3.2.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
3.2.2	Preparação dos compósitos	52
3.2.3	Caracterização reológica.....	54
3.2.4	Análise termogravimétrica.....	54
3.2.5	Espectroscopia no infravermelho médio.....	54
3.2.6	Estudo da cristalização e da fusão dos compósitos	55
3.2.7	Ensaio mecânicos.....	57
3.2.7.1	Confecção dos corpos de prova	57
3.2.7.2	Ensaio de tração.....	57

3.2.7.3 Ensaio de impacto.....	58
3.2.8 Atividade antimicrobiana.....	58
3.2.8.1 Preparação dos filmes.....	59
3.2.8.2 Teste do halo.....	59
3.2.9 Biodegradação em solo	59
3.2.9.1 Caracterização do solo.....	60
3.2.9.2 Ensaio de biodegradação	61
3.2.9.3 Caracterização das amostras	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS.....	62
4.1.1 Óxido de zinco	62
4.1.2 Dióxido de titânio	65
4.2 PROCESSAMENTO.....	68
4.2.1 Preparação dos compósitos.....	68
4.2.2 Caracterização Reológica.....	72
4.2.3 Degradação durante o processamento	78
4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO	79
4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	82
4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	85
4.5.1 Estudo da fusão dos compósitos	86
4.5.1.1 Influência das taxas e do teor de carga na fusão dos compósitos.....	88
4.5.2 Estudo da cristalização dos compósitos	93
4.5.2.1 Influência das taxas e do teor de carga na cristalização dos compósitos	95
4.6 MODELOS MACROCINÉTICOS.....	99
4.6.1 Modelo de Pseudo-Avrami.....	100
4.6.2 Modelo de Mo.....	103
4.7 ENSAIOS MECÂNICOS	108
4.7.1 Ensaio de tração	108
4.7.2 Ensaio de impacto	111
4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	113
4.9 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA	116
4.10 BIODEGRADAÇÃO EM SOLO	121
4.10.1 Caracterização do solo.....	121
4.10.2 Ensaio de biodegradação.....	122

5	CONCLUSÃO.....	130
	REFERÊNCIAS.....	132
	APÊNDICE A – DTG DO PBAT E COMPÓSITOS COM ZNO E TiO_2	150
	APÊNDICE B – RESULTADOS DO MODELO MACROKINÉTICO DE PSEUDO-AVRAMI.....	151
	APÊNDICE C – RESULTADOS DO MODELO MACROKINÉTICO DE MO153	

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos, a utilização de polímeros tem sido ampliada em vários campos devido à diversidade de suas características, tais como: baixa densidade, baixo custo e facilidade de moldagem. São estas características que os tornam atraentes para aplicações em automóveis, embalagens, utensílios domésticos, etc. No entanto, a eliminação e descarte dos materiais poliméricos de forma inadequada contribuem para sérios problemas ambientais no planeta. Devido à sua estabilidade, os polímeros demoram centenas de anos para se degradarem no solo (AKÇAOZOGLU; ULU, 2014; CHONG-QUING *et al.*, 2015; KOKKARACHEDU *et al.*, 2017).

À medida que o uso dos materiais plásticos tem se intensificado, a sociedade também começou a ter preocupações com relação ao meio ambiente. Pesquisas técnico-científicas vêm buscando o desenvolvimento de materiais versáteis que apresentem baixo custo, mas que considerem também sua biodegradabilidade ao serem descartados. Assim, a utilização de polímeros biodegradáveis oferece oportunidades para reduzir os impactos dos resíduos através da biodegradação, a fim de alcançar um ecossistema sustentável bem como a capacidade de serem aplicados em campos convencionais, como agricultura, embalagens, campo biomédico, engenharia, etc (CASARIN *et al.*, 2013; DERVAL *et al.*, 2014; ERCEG; KOVACIC; KLARIC, 2005; LI *et al.*, 2018a; MARVDASHTI; KOOCHKEI; YAVARMANESH, 2017).

O Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), conhecido comercialmente como Ecoflex®, é produzido pela empresa Alemã BASF desde 1997, e foi o primeiro material totalmente biodegradável produzido pela empresa. É um copoliéster alifático aromático biodegradável sintético, obtido a partir de dióis e de ácidos dicarboxílicos via polimerização por condensação que apesar de possuir excelentes propriedades vem sendo objeto de estudo de muitos pesquisadores, através da adição de outros aditivos a esse polímero, formando os compósitos, com o intuito de ampliar o seu leque de aplicações (GUO *et al.*, 2015; KASHI *et al.*, 2016; YAMAMOTO *et al.*, 2005;).

Os polímeros, quando puros, apresentam propriedades que muitas vezes não atendem as especificações técnicas que devem possuir. Propriedades dos polímeros tais como resistência à tração, resistência química a ataques ácidos e básicos, resistência à deformação ao calor são aprimoradas através da adição de cargas minerais, tratadas ou não superficialmente, em quantidades adequadas (LIMA, 2007).

A incorporação de cargas minerais aos materiais termoplásticos tem se tornado cada vez mais frequente na indústria de polímeros. As cargas são adicionadas aos plásticos visando melhorar as propriedades térmicas e mecânicas, mudando a aparência superficial e as características de processamento, e em particular reduzindo os custos da composição polimérica (LIMA, 2007).

O óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO₂) são cargas minerais que vêm sendo bastante exploradas na indústria polimérica. O ZnO tem recebido atenção considerável em aplicações como fotocatalisadores, sensores de gás, células solares, condutores transparentes, materiais piezoeletrônicos e materiais de higiene, devido ao seu excelente desempenho eletrônico, mecânico, óptico e antibacteriano (GUO; DIAO; CAI, 2007; HSIEH *et al.*, 2017; KASRAEI *et al.*, 2014).

O dióxido de titânio (TiO₂) é amplamente utilizado como fotocatalisador em materiais que necessitam de uma superfície autolimpante, em tintas especiais devido ao seu elevado índice de refração, durabilidade, coloração e natureza química inerte, sendo sua atividade antibacteriana a que tem recebido destaque em pesquisas no desenvolvimento de compósitos com poliuretano (PU) e poli(ácido láctico) (PLA) (ELAHI *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2017; TANG *et al.*, 2005; WENG *et al.*, 2016)

Os compósitos têm se mostrado como uma das alternativas promissoras para o uso de polímeros biodegradáveis, já que existe a possibilidade de melhorar as propriedades físicas e mecânicas de produtos obtidos com estes polímeros a partir da incorporação de uma carga em uma matriz polimérica (AZEVEDO *et al.*, 2016).

O polímero biodegradável, poli(butileno adipato co-tereftalato) PBAT, vem sendo proposto como um bom polímero para o uso em embalagens. Porém, como matriz em compósitos com ZnO e TiO₂ há poucos trabalhos tecnológicos científicos tratando do tema e estes focam seus estudos nas propriedades térmicas, mecânicas, antibacteriana e biodegradação (CAPELEZZO *et al.*, 2018; VENKATESAN; RAJESWARI, 2016; VENKATESAN; RAJESWARI, 2017). Nosso trabalho além de explorar tais propriedades desenvolve estudos a respeito da reologia do processamento e da cinética de cristalização dos compósitos.

O presente trabalho reporta a preparação de compósitos PBAT/ZnO e PBAT/TiO₂, trabalhando com as cargas minerais em tamanho micrométrico, através do processamento termomecânico num misturador interno e investiga e avalia as influências dessas cargas nas

propriedades reológicas, térmicas, mecânicas, antimicrobianas, de biodegradabilidade e na morfologia dos materiais obtidos. Os objetivos específicos do trabalho são os seguintes:

- a) Desenvolver compósitos poliméricos de PBAT/ZnO e PBAT/TiO₂ com 1, 3 e 5% de teor de carga em massa e estudar a reologia e a degradação durante o processamento dos compósitos num misturador interno (reômetro de torque);
- b) Investigar o comportamento térmico dos materiais através da análise termogravimétrica e os eventos de fusão e cristalização por calorimetria exploratória diferencial;
- c) Descrever a cinética de cristalização a partir dos modelos macrocinéticos de Pseudo-Avrami e Mo.
- d) Caracterizar os materiais por ensaio mecânico de tração e verificar a influência das cargas nas propriedades de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo elástico.
- e) Investigar a resistência ao impacto;
- f) Examinar a atividade antimicrobiana dos filmes frente às bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* pelo teste do halo.
- g) Analisar a biodegradabilidade dos filmes em solo;
- h) Avaliar a influência da adição das cargas na morfologia das superfícies dos filmes produzidos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os materiais plásticos sintéticos têm recebido especial atenção por originarem várias questões que devem ser focalizadas, principalmente a não-biodegradabilidade e a dificuldade de reciclagem, o que acaba por gerar um grande acúmulo deste tipo de material nos mais diversos lugares. Uma das soluções para diminuir o tempo em que os resíduos poliméricos permanecem poluindo e agredindo o meio ambiente é a substituição por outros materiais menos agressivos ao meio ambiente, como os polímeros biodegradáveis (REUL, CARVALHO, CANEDO, 2017).

2.1 POLÍMEROS BIODERADÁVEIS

Os plásticos são materiais amplamente utilizados em nosso cotidiano por apresentarem elevada durabilidade, preço atrativo e leveza. O seu consumo global é de cerca de 200 milhões de toneladas por ano, com uma taxa de crescimento anual de aproximadamente 5%. Mais de 40% da produção total de plásticos é utilizada na indústria de embalagens, sendo que, quase metade desse total é destinada aos produtos farmacêuticos e alimentícios. Paralelamente ao aumento da produção e do consumo a sociedade tem questionado as consequências que os resíduos gerados promovem, uma vez que o tempo de degradação desses materiais é da ordem de 400 anos, e portanto rios, mares, florestas e outros ecossistemas vêm sofrendo com essa poluição (MASOOD *et al.*, 2018; MUENMEE; CHIEMCHASRI, W.; CHIEMCHASRI, C., 2015).

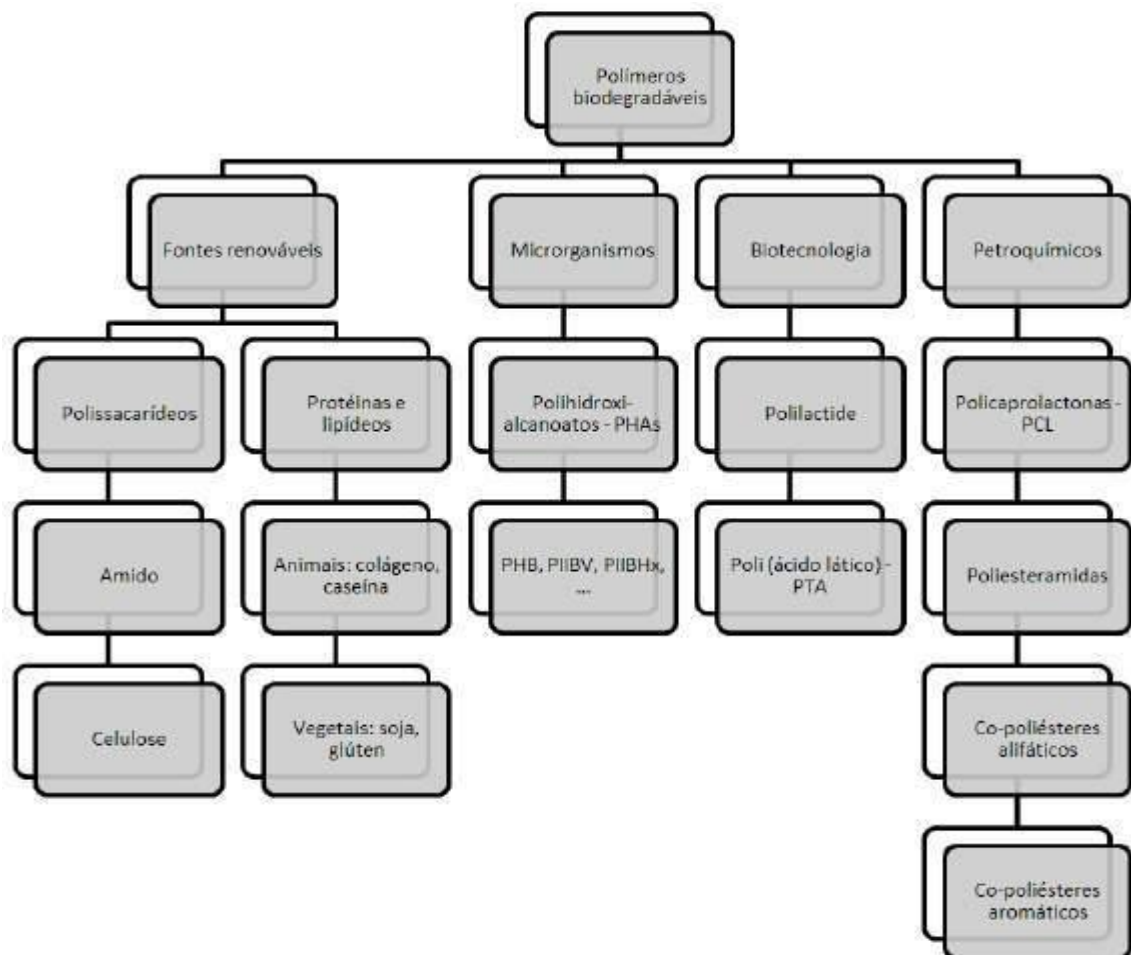
Devido às preocupações ambientais, pesquisas técnico-científicas com resíduos sólidos, sustentabilidade, ecologia, biodegradabilidade e reciclagem vêm se aperfeiçoando e buscando desenvolver especialmente materiais que quando descartados não gerem desequilíbrio ao meio ambiente. Os polímeros biodegradáveis tornam-se uma alternativa interessante nesse contexto já que quando descartados de maneira correta contribuem com a estabilidade ecológica e também apresentam desempenhos semelhantes aos dos polímeros comerciais em campos como agricultura, embalagens, biomedicina, engenharia de tecidos, sutura cirúrgica e controle de drogas (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2013; LI *et al.*, 2018a; WEI *et al.*, 2015).

Segundo a norma para terminologias da “American Society for Testing and Materials” (ASTM D-883-10), polímeros biodegradáveis são definidos como um plástico degradável, em

que a degradação é resultado da ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas. No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em parceria com o Instituto Nacional do Plástico (INP) criou a norma NBR 15448-1, que define os polímeros biodegradáveis como sendo aqueles que apresentam degradação por processos biológicos, a partir de microrganismos, em condições naturais adequadas, num período de até 180 dias, com resíduos não apresentando resquício de toxicidade ou possibilidade de dano ao meio ambiente (PACHEKOSKI; DALMOLIN; AGNELLI, 2014).

A forma mais tradicional de definir as classes dos polímeros biodegradáveis é classificá-los a partir de suas fontes de obtenção. De acordo com a Figura 1, esses polímeros podem ser originários de fontes renováveis, microrganismos, biotecnologia e da rota petroquímica (AVÉROUS; POLLET, 2012).

Figura 1 – Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção



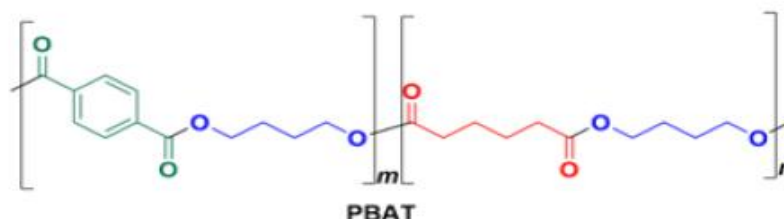
Fonte: Adaptado de AVÉROUS; POLLET, 2012; RHIM; PARK; HÁ, 2013.

A biodegradação desses polímeros pode ser resumida em duas etapas: 1) quebra da cadeia polimérica (hidrólise) resultando em cadeias curtas; 2) ação das enzimas excretadas por microrganismos, que usam os produtos da hidrólise (oligômeros, monômeros e dímeros) como fonte de energia, produzindo CO₂, H₂O, CH₄ e biomassa (FREITAS *et al.*, 2017).

2.1.1 Poli(butileno-adipato-co-tereftalato)PBAT

O poli(butileno-adipato-co-tereftalato) ou PBAT é um copoliéster termoplástico semicristalino sintético de origem petroquímica, sendo o principal representante da família dos copoliésteres-alifáticos-aromáticos. Apresenta um bom potencial de mercado e é conhecido comercialmente por Ecoflex® (KIJCHAVENGKUL *et al.*, 2010; FUKUSHIMA; RASYIDA; YANG, 2013; YU; LI, 2014). Sua obtenção se dá pela policondensação do 1,4-butanodiol e ácido adípico, e 1,4-butanodiol e ácido tereftálico, conforme Figura 2 (ARRUDA, 2015; ZHAO *et al.*, 2010).

Figura 2 – Representação da unidade estrutural do poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)



Fonte: Adaptado ARRUDA, 2015; ZHAO *et al.*, 2010; MUROI *et al.*, 2017.

O PBAT é constituído por dois tipos de co-monômeros: a unidade repetitiva “m”, que consiste num segmento rígido de butileno tereftalato (BT), formado por monômeros de 1,4 butanodiol e ácido tereftálico e a unidade “n”, um segmento flexível de butileno adipato (BA), formado por monômeros de 1,4-butanodiol e ácido adípico. A unidade “m” representa 43% da estrutura, enquanto a unidade “n” ocupa o restante da estrutura. Diante dessa representação os monômeros aromáticos contribuem para a boa estabilidade térmica e propriedades mecânicas e os monômeros alifáticos fornecem flexibilidade e boa biodegradabilidade (GUO *et al.*, 2015; KIM, J.; LEE; KIM, G., 2015; MUROI *et al.*, 2017).

O PBAT apresenta boas propriedades térmicas e mecânicas, incluindo propriedades de tração comparáveis às do polietileno de baixa densidade (PEBD), as quais podem ser ajustadas pela razão molar dos co-monômeros (TAVARES *et al.*, 2018; ZEHETMEYER *et*

al., 2016). O alongamento na ruptura, por exemplo pode atingir valores superiores a 600% (TOUCHALEAUME *et al.*, 2016). Em relação ao processamento, ele pode ser processado em equipamentos convencionais (misturadores, extrusoras, injetoras) apresentando boa estabilidade. Além disso, possui algumas propriedades de barreira interessantes para um material que pode ser transformado em filmes para a indústria de embalagens. Em comparação com o PEBD, o PBAT puro tem uma menor permeabilidade ao oxigênio (50%) e uma permeabilidade muito maior ao vapor de água (80 vezes). Os filmes de PBAT comercializados são destinados principalmente para a agricultura e protetores hidrofóbicos para embalagens de alimentos (COSTA *et al.*, 2015; MARINHO *et al.*, 2017).

O PBAT degrada em temperaturas de processamento na faixa de 140-230 °C e como a maioria dos poliésteres ele sofre degradação por hidrólise da ligação éster e por cisão da cadeia induzida pela temperatura, resultando numa diminuição da massa molar média que é observada após o processamento e em alterações significativas nas propriedades finais dos produtos como viscosidade, temperatura de degradação térmica e resistência mecânica (ALMEIDA *et al.*, 2016; AL-TRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2014; MARINHO *et al.*, 2017).

2.2 CARGAS

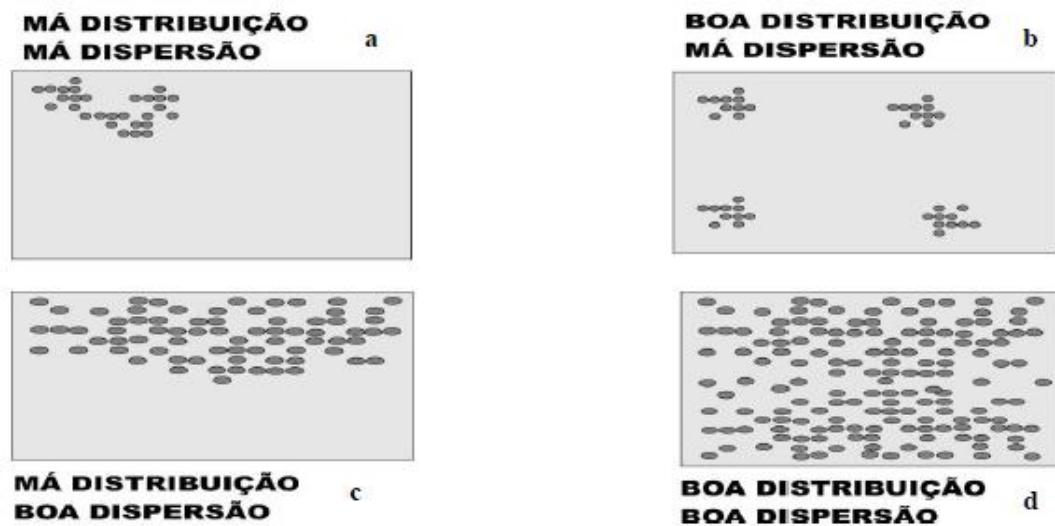
As cargas são aditivos sólidos, não solúveis que são incorporados em uma matriz polimérica com o intuito de reduzir custos e promover melhorias às propriedades e ao desempenho do produto (HARPER, 2002; LEBLANC, 2002; MEDALIA; KRAUS, 1994). Melhorias em propriedades como dureza, rigidez, viscosidade, resistência ao impacto e resistência à fadiga podem ser observadas, sendo atribuídas basicamente a parâmetros como a natureza das cargas, distribuição e orientação das cargas na matriz, às interações que surgem entre o polímero e a carga ou devido ao volume ocupado pela carga na matriz (RZATKI; BARRA, 2014; SEGATELLI *et al.*, 2012; SEVER *et al.*, 2012).

Quando uma matriz polimérica é reforçada com cargas, as tensões impostas à matriz são transferidas ao material de carga através da interface entre eles. Desta forma, para se reforçar um polímero é necessário ter uma boa interação na interface matriz/carga e quanto maior for essa força de adesão, maior será o reforço e quanto menores forem as partículas (maior área interfacial), melhor também será a eficiência deste reforço (BAIN; MROZEK; LENHART, 2017; FU *et al.*, 2008).

O tamanho das partículas desempenha um papel decisivo nas propriedades estruturais, mecânicas e na interface dos materiais (LAUKE, 2013). À medida que as partículas se tornam mais finas, a área superficial específica das mesmas aumenta consideravelmente. Assim também é aumentada a interface gerada entre as partículas e a matriz polimérica, já que as cargas com dimensões nanométricas promovem uma maior área de contato entre a matriz e a carga, e se as partículas estiverem devidamente dispersas na matriz, maior será a interação entre ambas (FU *et al.*, 2008; LIANG; LI, 2010; PERTHUÉ *et al.*, 2018).

Dispersar significa desaglomerar e a dispersão da carga na matriz polimérica provoca influências na resistência mecânica, transparência óptica, resistência ao desgaste. Assim, controlar a uniformidade e homogeneidade da morfologia estudada é de fundamental importância para se garantir as propriedades desejadas. O mecanismo de dispersão geralmente é prejudicado pela formação de aglomerados que resultam das forças de Van der Waals entre as partículas de tamanho reduzido. A Figura 3 apresenta situações de distribuição e dispersão da carga na matriz.

Figura 3 – Distribuição e dispersão da carga na matriz.



Fonte: AJAYAN, SCHADLER, BRAUN, 2003.

Para um efetivo incremento nas propriedades dos compósitos, é necessária a minimização dos aglomerados com a obtenção de uma boa distribuição e dispersão homogênea das partículas na matriz, como apresentado na Figura 3 (d), as demais situações da Figura 3 (a, b e c) não se mostram satisfatórias (AL-TURAIIF, 2010; KLONOS *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2012).

2.2.1 Cargas minerais

As cargas minerais são substâncias inorgânicas compostas por grãos pouco flexíveis que são incorporadas à massa polimérica com a finalidade de reduzir custos e de agregarem aos materiais características que os tornam capazes de serem utilizados em plásticos, tintas e em componentes de materiais de engenharia devido às suas propriedades físicas e químicas (ROTHON, 1995; THOMAS, 1987; NURDINA; MARIATTI; SAMAYAMUTTHIRIAN, 2009; FIRMINO *et al.*, 2017). As cargas minerais empregadas em polímeros podem ser subdivididas em famílias de acordo com o que apresenta a Tabela 1.

Tabela 1 – Famílias das cargas minerais utilizadas com polímeros

Famílias	Exemplos
Óxidos	Vidro (fibras, esferas, esferas ocas, flocos) MgO, SiO ₂ , Sb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ e ZnO
Hidróxidos	Al(OH) ₃ e Mg(OH) ₂
Sais	CaCO ₃ , BaSO ₄ , CaSO ₄ , fosfatos e hidrotalcita
Silicatos	Talco, mica, caulim, wollastonita, feldspato e amianto

Fonte: XANTHOS, 2010.

Cada tipo de carga mineral tem propriedades diferentes e estas são influenciadas pelo tamanho da partícula, pela forma, dureza, composição química, estrutura cristalina. Vários tipos de cargas minerais tais como talco, mica, caulim, sílica, óxido de zinco e dióxido de titânio vêm sendo utilizadas com polímeros para o desenvolvimento de novos compósitos (LEONG *et al.*, 2004; NURDINA; MARIATTI; SAMAYAMUTTHIRIAN, 2009; RAO; FORSSBERG; FORSLING, 1998).

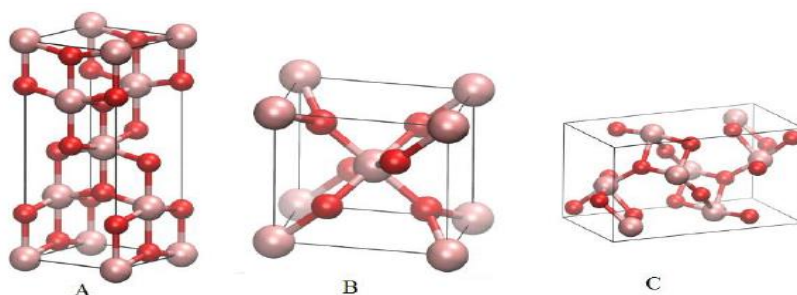
As cargas de mica, talco e caulim são geralmente utilizadas para melhorar a rigidez da matriz polimérica termoplástica, a sílica tem atraído atenção por melhorar as propriedades mecânicas e reduzir o coeficiente de dilatação térmica dos compósitos. O óxido de zinco vem sendo empregado em materiais que necessitem absorver energia UV e apresentem atividade antibacteriana e o dióxido de titânio em fotocatalisadores e pigmentos (ALSWAT *et al.*, 2016; SANCAKTAR; WALKER, 2004; SCUREDÌ *et al.*, 2016).

2.2.1.1 Dióxido de titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) é a substância mais utilizada no mundo como pigmento branco em plásticos industriais (KARLSSON *et al.*, 2019). Ele é estável quimicamente, possui boa estabilidade térmica, boa dispersibilidade, não apresenta toxicidade e seu comprimento de onda de absorção de $\lambda = 365$ nm o torna atrativo para aplicações diversas relacionadas à interação com a luz como no melhoramento do brilho, aumenta a opacidade dos materiais através do espalhamento da luz, protege da degradação através da absorção da luz UV e agrega alvura na indústria de tintas. Além disso, apresenta aplicações em cosméticos, fotocatalisadores, agentes antibacterianos, agentes redutores de atrito (CALDERON *et al.*, 2018; CLOSE; GODFREY; THOMSON, 2005; KUBACKA *et al.*, 2007; RAIMO; MARTUSCELLI, 2003; RAY; GUNDABALA, 2017; TONG *et al.*, 2000).

O dióxido de titânio pode ser encontrado em três formas cristalinas: anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica) (Figura 4).

Figura 4 - Estrutura Cristalina do (A) anatásio, (B) do rutilo e do (C) bruquita



Fonte: LUTTRELL *et al.*, 2014.

As formas anatásio e rutilo são as mais estudadas e utilizadas em inúmeras aplicações, enquanto que a fase bruquita é estável apenas a temperaturas muito baixas (DIAS, *et al.*, 2019; SALEIRO *et al.*, 2010). As células unitárias tanto do rutilo quanto do anatásio podem ser descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas, sendo estas estruturas constituídas por íons de Ti⁴⁺ no centro de um octaedro formado por seis íons O²⁻. Cada átomo de oxigênio tem três titânios vizinhos, pertencendo a três octaedros diferentes. As estruturas do anatásio e do rutilo diferenciam-se pelas distorções de seus octaedros e pela disposição dos mesmos. Ambas as formas cristalinas possuem simetria tetragonal, no entanto, a célula unitária do anatásio contém quatro *clusters* de TiO₆ com maiores espaços entre os octaedros, enquanto no rutilo existem dois *clusters* por

célula unitária. Com isso, a estrutura do anatásio é mais alongada e possui maior volume que a célula unitária do rutilo, a qual é mais densa e compacta (GRANT, 1959; NERIS, 2014; QOURZAL, *et al.*, 2005; SAMSONOV, 1982).

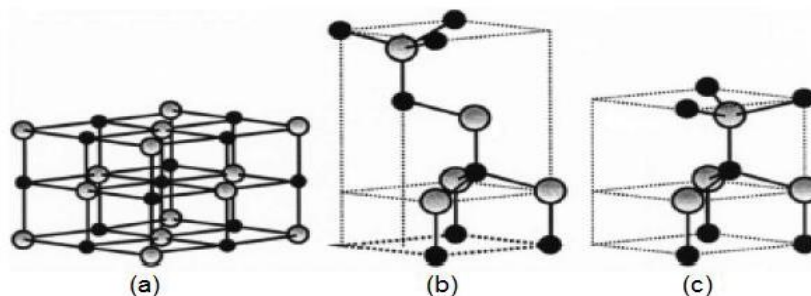
Estas formas de TiO_2 podem ser encontradas naturalmente ou podem ser preparadas sinteticamente, entretanto, apenas as fases anatásio e rutilo são comercializadas. O anatásio e bruquita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável). Em particular a transformação de fase anatásio-rutilo não ocorre numa temperatura de transição definida. Isto é decorrente do fato de não existir um equilíbrio de fase envolvido. Dessa forma a transformação de fase anatásio-rutilo ocorre sobre uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175 °C. Em geral, a transformação de fase anatásio-rutilo é influenciada pelo método de preparação da amostra, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação (ALBUQUERQUE; SANTOS; SAMBRANO, 2014; SALEIRO *et al.*, 2010).

2.2.1.2 Óxido de zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um produto sintético de constituição inorgânica, quimicamente inerte. Trata-se de um pó fino, branco, inodoro, solúvel em ácidos e álcalis e insolúvel em água, álcool e óleo (GONÇALVES; LIMA; DAVOLOS, 2002). É um material semicondutor com aplicações em dispositivos de conversão de energia solar, optoeletrônicos e geradores piezoelétricos, mas também é um importante aditivo na indústria de borracha e plástico por possuir propriedade de absorção UV, atividade antibacteriana em pH entre 7-8 sem a presença de luz, antisséptico e desodorante (AWAD *et al.*, 2011; GAO *et al.*, 2016; RAMESAN; NIDHISHA; JAYAKRISHNAN, 2017; YU *et al.*, 2010).

As estruturas cristalinas dos cristais de ZnO podem ser do tipo wurtzita, blenda de zinco ou sal de rocha como mostrado na Figura 5. Apesar de o ZnO apresentar três tipos de estruturas, a fase mais estável em condições ambientais é a fase wurtzita que possui estrutura hexagonal (OLIVEIRA, 2009).

Figura 5 – Estruturas cristalinas de ZnO: (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita, onde as esferas em cinza e em preto representam o zinco e o oxigênio, respectivamente.



Fonte: OLIVEIRA, 2009.

A estrutura cristalina Sal de rocha é metaestável e necessita de pressões elevadas (10 GPa) para ser formada. O íon Zn^{2+} está ligado equidistante a seis íons de O^{2-} . A Blenda de zinco também é metaestável e para que ela seja sintetizada é necessário que seja crescida em substrato de fase cristalina cúbica, onde o íon Zn^{2+} é ordenado tetraedricamente com quatro íons O^{2-} . Já o óxido de zinco na fase Wurtzita é uma estrutura estável e geralmente encontrada em condições normais de pressão e temperatura, na sua estrutura hexagonal o íon Zn^{2+} encontra-se no centro do tetraedro com vértices formados por O^{2-} (ESCUDEIRO; ESCAMILLA, 2011; OZGUR *et al.*, 2005; YOGAMALAR; BOSE, 2013).

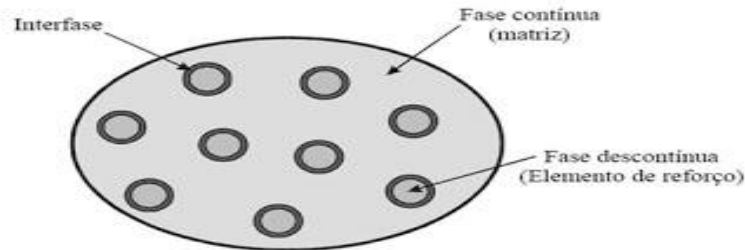
Na indústria da borracha o óxido de zinco atua como agente vulcanizante permitindo uma cura mais rápida e controlável (PORTER, 1991). O ZnO é um catalisador e acelerador de reações para a borracha dos pneus do carro, melhorando consideravelmente a condutividade térmica que é crucial para dissipar o calor produzido pela deformação, quando o pneu roda, por ser fungicida, protege os pneus da ação dos fungos (BROWN, 1976). Devido à combinação de diversas propriedades físicas e químicas (alto ponto de fusão e condutividade térmica, capacidade de absorver eficazmente os raios ultravioleta, de alta fotossensibilidade), o óxido de zinco é utilizado em uma ampla variedade de indústrias, em particular na fabricação de cremes cosméticos e géis dos protetores solares e antibacterianos (GUDKOVA *et al.*, 2005; JAKUES *et al.*, 2017a).

2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os compósitos poliméricos (Figura 6) são materiais formados por dois ou mais componentes, com identidade química e formas diferentes que se conservam distintos após o processamento e que são separados por uma interface mais ou menos definida. Esses materiais apresentam uma fase denominada matriz polimérica (por exemplo, polipropileno,

polietileno, poli (cloreto de vinila) e outra que é reforçada ou preenchida com partículas ou fibras, chamada de carga (FERRANTE, 2002; MATTOS *et al.*, 2015).

Figura 6 - Constituição de um material compósito.



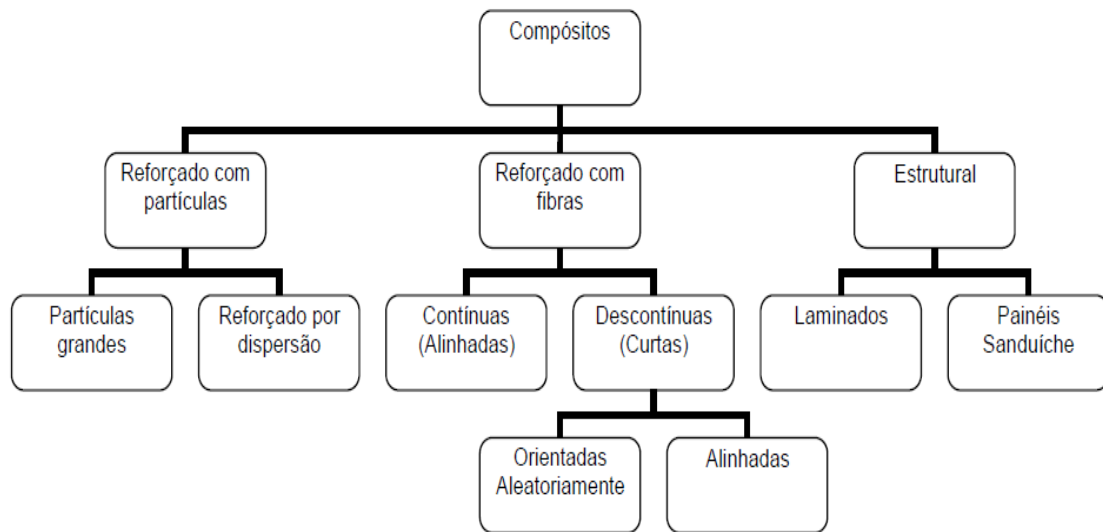
Fonte: CERQUEIRA; ALVES, 2006.

Em termos de matrizes de compósitos, essas podem ser termorrígidas, como poliuretanos e a resina epóxi, ou termoplásticas, como o polietileno e o PBAT. A principal diferença entre elas está no comportamento quando são aquecidas. As termoplásticas são capazes de serem moldadas várias vezes devido às suas características de se tornarem fluidos sob a ação da temperatura e depois se solidificarem quando a temperatura diminui. Por sua vez, as termorrígidas não têm o comportamento de fluidos devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (DI CAPRIO *et al.*, 2017; DE FARIA *et al.*, 2017).

Os polímeros termoplásticos normalmente são fundidos durante o processamento e podem ser reciclados, pois fundem e podem retornar ao seu estado anterior sem degradação do material. Por consequência os compósitos de termoplásticos, podem ser moldados por injeção, extrusão ou por outras técnicas de moldagem por aquecimento. As maiores restrições de peças termoplásticas são as dimensões e o custo de equipamentos de processo, pois quanto maior a peça, maior susceptibilidade ao empenamento, e mais caro o equipamento de processo (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; FEDULOV *et al.*, 2017).

Callister (2012) propõe o seguinte esquema de classificação (Figura 7) para os vários tipos de compósitos:

Figura 7 – Esquema de classificação dos compósitos.



Fonte: CALLISTER, 2012.

A fase dispersa para compósitos reforçados com partículas é equiaxial (as dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções); já para compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa possui geometria com uma razão grande entre o comprimento e o diâmetro (CALLISTER, 2012; GONZÁLEZ *et al.*, 2017; ZHANG; ZHAO; RABCZUK, 2018).

Os compósitos fibrosos são aqueles em que a sua fase dispersa encontra-se sob a forma de fibras contínuas ou descontínuas. O arranjo e a orientação das fibras, a concentração de fibras e a distribuição também constituem um fator de grande influência sobre a resistência mecânica, massa, rigidez e comportamento viscoelástico dos compósitos reforçados por fibras (CALLISTER, 2012; CHEN *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2018b). Compósitos estruturais são projetados para suportar carregamentos estáticos e/ou dinâmicos, resultando de combinações de materiais homogêneos ou até mesmo de outros compósitos, suas propriedades dependem não somente das propriedades dos materiais constituintes, mas também do projeto geométrico dos vários elementos estruturais (PARDINI, 2000).

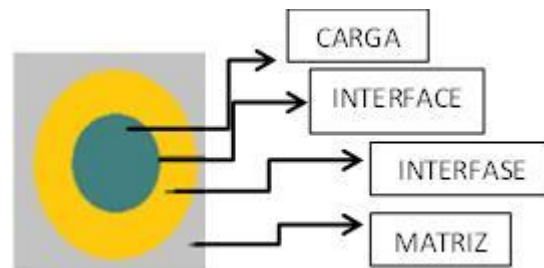
Compósitos reforçados com microestruturas que apresentam partículas de uma fase embutida na outra são conhecidos como compósitos particulados (VENTURA, 2009). Esses materiais são resultantes da introdução de componentes que apresentam uma razão entre sua maior e menor dimensão (Razão de Aspecto ou Razão de Forma) pouco pronunciada (normalmente menor que 3). Esses compósitos reforçados com partículas as quais geralmente são rígidas, podem ser de origem orgânica e inorgânica, e constituem um dos métodos mais

aplicados e importantes de modificação de materiais poliméricos (LIANG, 2013; LAUKE; FU, 2013).

Os aspectos físico-químicos da interface de materiais compósitos poliméricos é um assunto complexo que requer muita investigação para ser compreendido. Frequentemente, as interações físicas e químicas entre o reforço e a matriz geram nessa região descontinuidades estruturais. A região interfacial, responsável pela adesão, é denominada como interfase (CAMPOS *et al.*, 2016).

A Figura 8 mostra esquematicamente a interfase e a interface.

Figura 8 – Diagrama esquemático mostrando as regiões dos materiais compósitos poliméricos.



Fonte: CAMPOS *et al.*, 2016.

A interface entre a carga e a matriz pode ser definida como a superfície limite entre esses componentes, através da qual ocorre uma descontinuidade de alguns parâmetros. Na prática, uma região interfacial possui uma espessura limitada. A interface é um plano hipotético de espessura "zero" que une o reforço e a matriz por um determinado mecanismo de adesão. A interfase é a região formada do resultado da interação entre a carga e a matriz, com morfologias e/ou composições químicas significativamente distintas. A região da interfase pode ser uma zona de difusão, de nucleação, de reação química ou qualquer combinação entre esses parâmetros. A região da interfase pode ser formada com a deposição de uma camada fina de polímero na superfície do reforço, por exemplo, ou desenvolvida espontaneamente, devido às interações da matriz com a superfície do reforço (CAHN; HAASEN; KRAMER, 1996; CHUANG; CHU; WHANG, 1990; PANGELINAN; MCCULLOUGH; KELLEY, 1994).

A relação entre as propriedades do material e as características de sua interface é relativamente complexa. Propriedades como rigidez, degradação ambiental e resistência à fadiga são afetadas pelo perfil da interface. Na interface normalmente existe uma

descontinuidade na natureza química, cristalina e em propriedades mecânicas, específica para cada tipo de combinação matriz-reforço, onde a rugosidade do reforço deve ser levada em consideração (BURADOWSKI; REZENDE, 2001).

Almeida *et al.* (2016) estudaram compósitos de PBAT com duas fibras vegetais: mesocarpo de babaçu e epicarpo de babaçu. Os materiais foram processados num misturador interno e o efeito do tipo de carga e concentração na taxa de degradação foram avaliados através da reometria de torque, que foi utilizada para estimar em tempo real da degradação durante o processo de fusão. Constatou-se que as duas cargas aumentaram a tendência à degradação da matriz. Tal tendência foi diagnosticada pela alta sensibilidade que apresenta a viscosidade de fusão às mudanças na massa molar.

Marinho *et al.* (2017) produziram misturas de PBAT/amido termoplástico (TPS) processadas a diferentes temperaturas num misturador interno durante 15 min. Passados 10 min de processamento, foi adicionado à mistura um extensor de cadeia, que também pode atuar como compatibilizante, Joncryl PRO10, um oligômero que é capaz de compatibilizar o sistema PBAT/TPS e o processamento se estendeu por mais 5 min. A taxa de variação do torque durante a etapa de processamento da massa fundida precisou ser ajustada para eliminar pequenas variações de temperatura, o que indica uma sensível variação da massa molar devido à degradação e recuperação. Os autores verificaram também que o teor de TPS promove a degradação térmica nas misturas PBAT/TPS a níveis acima dos observados em componentes puros e a adição de 1% do extensor de cadeia reverte parcialmente o processo de degradação, especialmente durante o processamento a altas temperaturas.

Jaques *et al.* (2017b) processaram compósitos de PHB/TiO₂ e PHB/ZnO num misturador interno, avaliaram a cristalização por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O processamento utilizado resultou em uma boa dispersão das nanopartículas de TiO₂ e ZnO na matriz de PHB. A adição de partículas de ZnO não influenciou a cristalinidade total nem a taxa de cristalização do PHB, já o TiO₂ atuou como agente nucleante aumentando a cristalização e a taxa de cristalização do PHB.

2.3.1 Compósitos poliméricos com TiO₂

A incorporação de dióxido de titânio (TiO₂) em matrizes poliméricas a fim de produzir um compósito é uma das maneiras de proporcionar modificações e melhorias nas

propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e térmicas dos polímeros com o objetivo de expandir sua aplicabilidade (ESTHAPPAN; KUTTAPPAN; JOSEPH, 2012). Estudos de polímeros com TiO_2 vêm sendo realizados e entre eles é importante destacar face a semelhança com os estudos realizados nesse trabalho, o desenvolvimento de compósitos com os polímeros poliuretano (PU), poliacrilato de sódio (PAS), poliestireno (PS) com TiO_2 visando sua atividade antimicrobiana (CHORIANOPOULOS *et al.*, 2011; HITKOVA *et al.*, 2012; SALINAS *et al.*, 2013; TALLÓSY *et al.*, 2016).

Thomas, Joseph e Sabu (2004) estudaram compósitos de poliestireno (PS) com diferentes percentuais de cargas de dióxido de titânio processados num reômetro de torque a uma velocidade de 60 rpm. As propriedades mecânicas dos compósitos, tais como resistência à tração, resistência ao impacto e resistência à flexão, foram estudadas em função do teor de carga. Os módulos de tração foram aumentados com o teor de dióxido de titânio. A resistência à tração indicou inicialmente um aumento seguido de uma diminuição com o aumento do teor de carga. Para melhorar a adesão entre o material de enchimento e a matriz foi utilizado um agente de acoplamento de amino silano. Os compósitos com agente de acoplamento apresentaram propriedades mecânicas melhoradas.

Pozo *et al.* (2014) desenvolveram compósitos PS/ TiO_2 em forma de filmes por *solution casting* e avaliaram o desenvolvimento de biofilmes de *Pseudomonas fluorescens* na superfície através de microscopia eletrônica de varredura. Constatou-se que a presença de partículas de TiO_2 em baixa concentração impede a formação de biofilme de *Pseudomonas fluorescens* na superfície do PS/ TiO_2 .

Altan e Yildirim (2012) prepararam compósitos de polipropileno (PP)/dióxido de titânio (TiO_2) em uma extrusora de dupla rosca. As partículas de TiO_2 foram modificadas com anidrido maleico, estireno-etileno-butileno-estireno e silano. Os corpos de prova dos compósitos foram moldados por injeção e submetidos a testes mecânicos para determinação da resistência à tração, módulo de elasticidade e resistência ao impacto. Os resultados indicaram que os materiais modificados apresentaram melhores propriedades mecânicas do que os compósitos não modificados.

Nguyen *et al.* (2013) desenvolveram compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) e dióxido de titânio (TiO_2) tanto com a forma anatásio quanto com a forma rutilo, num reômetro de torque a temperatura de 140 °C, velocidade de 50 rpm e tempo de processamento de 6 min. A superfície das cargas foi modificada com viniltrimetoxisilano, e fez-se um estudo comparativo entre os compósitos modificados e não-modificados. A

Microscopia Eletrônica de Varredura indicou boa inserção do viniltrimetoxissilano na superfície das partículas de TiO_2 com boa dispersão e adesão das partículas modificadas na matriz de PEBD. O ensaio de tração apontou que as propriedades mecânicas dos compósitos modificados foram melhores do que os não-modificados. Quando expostos ao intemperismo, os compósitos com o TiO_2 na forma anatásio sofreram maior degradação do que os com a carga do tipo rutilo.

Lulianelli *et al.* (2018) produziram compósitos de PHB/ TiO_2 pela técnica de *solution casting* e caracterizaram em termos de propriedades térmicas e morfológicas. A análise de TGA revelou que todos os sistemas PHB/ TiO_2 apresentaram melhoria na estabilidade térmica e morfológicamente as partículas de TiO_2 promoveram mudanças notáveis, comportando-se como agente nucleante para o PHB.

2.3.2 Compósitos poliméricos com ZnO

O óxido de zinco é um semicondutor que tem recebido muita atenção devido à sua fácil síntese, manuseio e aplicações como sensor químico, fotocatalisador para a degradação de poluentes ambientais, tais como corantes orgânicos e também devido à sua ação antibacteriana (KHAN *et al.*, 2011; VENKATESAN; RAJESWARI, 2016).

Seil e Webster (2011) investigaram as propriedades antibacterianas de compósitos formados por poli (cloreto de vinila) (PVC) e partículas de óxido de zinco. Bactérias *Staphylococcus Aureus* foram semeadas em películas de PVC com diferentes concentrações de ZnO. As análises de densidade óptica e de coloração indicaram uma presença reduzida das bactérias nos compósitos em comparação com o polímero puro.

Jurado, Hernández e Vargas (2012) prepararam por *solution casting* compósitos de poli (óxido de etileno) (PEO) com partículas de ZnO e concluíram que a incorporação da carga na matriz polimérica permitiu a formação de retículos cristalinos nos compósitos, e os resultados de difração de raio X e espalhamento Ramam mostraram picos bem mais definidos a medida que o teor de ZnO aumentou, indicando que a carga permaneceu na matriz polimérica como uma fase cristalina separada.

Chang *et al.* (2014) estudaram o comportamento de compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com diferentes percentuais (5-20% em massa) de ZnO com relação as propriedades de compressão, tração, dureza e atividade antibacteriana. Os resultados experimentais mostraram que o reforço de óxido de zinco geraram melhorias nas

propriedades mecânicas e que foi conferida atividade antibacteriana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus Aureus*.

Venkatesan e Rajeswari (2016) estudaram o efeito de diferentes quantidades de carga de ZnO numa matriz de PBAT visando uma potencial aplicação em embalagens alimentícias. Os filmes dos compósitos foram preparados pelo método *solution casting* em composições com 0, 1, 3, 5 e 10% em massa de ZnO. A morfologia da superfície indicou que as partículas de ZnO estavam dispersas homogeneamente na matriz de PBAT. A composição com 10% de ZnO apresentou uma resistência à tração 20% maior do que o polímero puro, houve melhoria na estabilidade térmica e além disso a atividade antimicrobiana teve resultados muito satisfatórios para *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.

Lima Júnior et al. (2016) produziram através de *solution casting* filmes de PHB com a adição de ZnO em diferentes proporções (1%, 3%, 5% m/m). Os filmes foram caracterizados por TGA, DSC, MEV e infravermelho. A atividade antimicrobiana dos filmes na presença da bactéria *Escherichia coli* também foi avaliada. Foram obtidos filmes homogêneos com boa dispersão das partículas na matriz polimérica. A estabilidade do polímero não foi comprometida pelas partículas, que funcionaram como agentes nucleantes aumentando a cristalinidade do polímero. A análise por componentes principais (PCA) mostrou que a carga alterou as vibrações dos grupos funcionais indicando a existência de interações entre o ZnO e o polímero. O filme contendo 5% do óxido inibiu o crescimento da bactéria patogênica *Escherichia coli*, mostrando-se, portanto, promissor em aplicações na indústria de embalagens para alimentos.

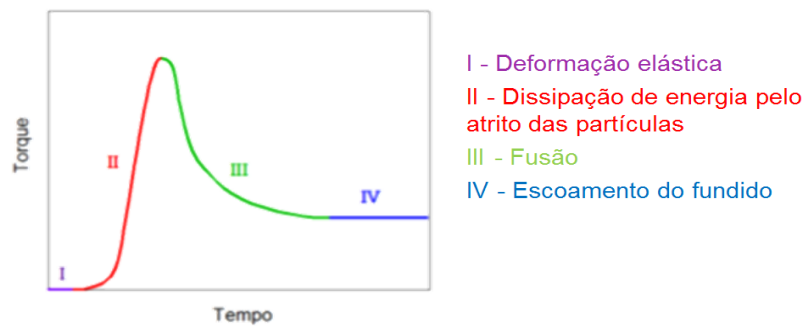
2.4 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

Para garantir uma boa preparação de compósitos é necessário que a fase que representa a carga esteja bem dispersa na matriz do polímero fundido, e que o equipamento utilizado proporcione um melhor contato entre as fases e uma dispersão uniforme da carga (BRAZEL; ROSEN, 2012; CANEDO; ALVES, 2015).

Os misturadores internos que podem ser comercializados como reômetro de torque são equipamentos utilizados em pesquisas acadêmicas e industriais que satisfazem essas condições em menor escala. Nestes equipamentos, a velocidade de rotação dos rotores é pré-determinada, sendo medido o torque necessário para a fusão e homogeneização da mistura (ALVES et al., 2016; FERRETO, 2006).

Durante o processamento, o misturador fornece registros do torque e da temperatura no interior da câmara de processamento em função do tempo. O resultado do processamento no misturador segue uma série de quatro estágios, os quais são ilustrados na Figura 9.

Figura 9 - Gráfico exemplificativo de torque versus tempo obtido por um misturador interno.



Fonte: CANEDO e ALVES, 2015.

No estágio I, ocorre a deformação elástica das partículas, onde o torque é aproximadamente nulo. Muitas vezes, esse estágio não é observado, pois o misturador pode iniciar o registro apenas quando há mudança de torque significativa. No segundo estágio (II), há dissipação de energia pelo atrito entre as partículas de sólido presente e pela deformação plástica das partículas poliméricas, ocorrendo um aumento do torque. No terceiro estágio (III), acontece a fusão do polímero, fazendo com que o torque diminua. No estágio IV, ocorre a estabilização do torque pelo escoamento do fluido fundido (CANEDO; ALVES, 2015).

Os polímeros fundidos ou em solução, no geral, comportam-se como pseudoplásticos. Esse tipo de comportamento é devido à perturbação, uma vez aplicada a força, que ocorre nas longas cadeias provocando alongação na direção do cisalhamento (BRAZEL; ROSEN, 2012; BILLMEYER, 1984). Logo, os polímeros não se comportam conforme a lei de Newton da viscosidade, mas segundo a lei de potência dada pela Equação 1:

$$\tau_c = m\gamma^n \quad (1)$$

sendo τ_c a tensão de cisalhamento, m o índice de consistência do fluido, γ a taxa de cisalhamento e n o índice da lei da potência (ou de pseudoplasticidade). Um valor de n igual a 1 corresponde a um fluido newtoniano; para $n < 1$ corresponde aos pseudoplásticos e para $n > 1$ corresponde aos fluidos dilatantes.

No último estágio do processamento (estágio IV da Figura 9) quando a carga está dispersa no polímero totalmente fundido, o torque (Z) em função do tempo apresentado no misturador interno é função da temperatura dentro da câmara (T) e da velocidade de rotação

dos rotores (N), como pode ser visto na Equação 2 (COSTA *et al.*, 2015; COSTA *et al.*, 2018).

$$Z = kN^n \exp\{-n\beta(T-T^*)\} \quad (2)$$

Na Equação 2, k é uma constante de proporcionalidade, n o índice de pseudoplasticidade do material, β o coeficiente de temperatura da viscosidade do material e T^* uma temperatura de referência.

Para ensaios em diferentes temperaturas e com a mesma velocidade dos rotores, a Equação 2 pode ser reescrita pela Equação 3 em termos de valores médios no intervalo final da fase do processamento onde o coeficiente “ $n\beta$ ” pode ser estimado por uma regressão linear de $\ln(Z_{\text{médio}})$ *versus* $(T_{\text{média}} - T^*)$.

$$\ln(Z_{\text{médio}}) = \ln(kN^n) - n\beta(T_{\text{média}} - T^*) \quad (3)$$

É possível eliminar a dependência da temperatura com o torque da Equação 2 definindo um torque ajustado (Z^*) na temperatura de referência (T^*) (Equação 4).

$$Z^* = Z \exp\{-n\beta(T - T^*)\} \quad (4)$$

Em um determinado intervalo de tempo, na última etapa do processamento, tem-se a Equação 5.

$$\ln(Z^*_{\text{médio}}) = \ln(k) + n\ln(N) \quad (5)$$

Para testes a diferentes velocidades do rotor e mantendo a temperatura de parede constante, o índice de pseudoplasticidade (n) pode ser estimado pela regressão linear de $\ln(Z^*_{\text{médio}})$ *versus* $\ln(N)$.

2.5 DEGRADAÇÃO DURANTE O PROCESSAMENTO

Blendas e compósitos termoplásticos de polímeros biodegradáveis são particularmente suscetíveis à degradação térmica e termo-oxidativa proveniente do processamento, manifestada através da diminuição da massa molar, que pode afetar significativamente as propriedades finais do produto (AL-TRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012, SIGNORI;

COLTELLI; BRONCO, 2009). A taxa de degradação durante o processamento pode ser estimada a partir dos resultados obtidos na última etapa do processamento. O torque ajustado definido pela Equação 4 é - em princípio - independente da temperatura. Para testes realizados mantendo-se a velocidade dos rotores constantes, a mudança do torque ajustado com o tempo pode ser atribuída a uma alteração na massa molecular da matriz. Assim, uma queda no torque ajustado pode estar associada à degradação incipiente da matriz polimérica durante o processamento. Esta característica vem sendo explorada em pesquisas recentes (ALMEIDA *et al.*, 2016; FALCÃO *et al.*, 2017; MARINHO *et al.*, 2017).

De acordo com Canedo (2017), a taxa de mudança do torque ajustado no intervalo final de processamento pode ser estimada pela regressão linear de Z^* versus t e a taxa relativa de queda de torque (R_Z) pode ser estimada pela Equação (6):

$$R_Z = \frac{1}{Z_{\text{médio}}^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (6)$$

na qual $Z_{\text{médio}}^*$ é o valor médio de torque no intervalo de tempo em questão. A queda relativa da massa molar média (R_M) é estimada de acordo com Almeida e colaboradores (2016) pela Equação 7.

$$R_M = \frac{1}{M_w} \frac{dM_w}{dt} \approx \frac{1}{2,5 + n} R_Z \quad (7)$$

Tanto R_M quanto R_Z são medidas da taxa de degradação durante o processamento do fundido.

2.6 FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO DE COMPÓSITOS

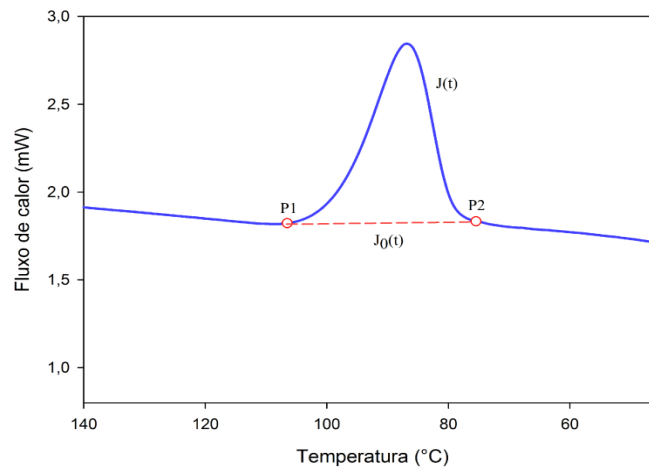
A maior parte dos polímeros são parcialmente cristalinos, apresentando regiões onde as cadeias se encontram ordenadas e regiões onde não há ordenação (regiões amorfas). Por esse motivo, os polímeros semicristalinos fundem-se e cristalizam-se em uma larga faixa de temperaturas devido à distribuição de tamanho das macromoléculas e das fases cristalinas presentes (CALLISTER JR, 2012).

A temperatura de fusão (T_m) é determinada, por convenção, no ponto em que a taxa de fusão é máxima (no máximo do pico de fusão). Entretanto, Menczel e Prime (2009) preferiram definir a temperatura de fusão no ponto final do pico de fusão, onde toda a

cristalinidade desaparece. A temperatura de cristalização (T_c) é, formalmente, determinada no ponto máximo do pico de cristalização (CANEDO; ALMEIDA, 2016).

O pico de cristalização é formado quando ocorre o processo de cristalização de um polímero, no qual há a liberação de calor latente pela mudança de fase, gerando um pico exotérmico como apresentado na Figura 10. No pico de fusão ocorre uma absorção de calor latente, gerando um pico endotérmico (EHRENSTEIN, RIEDEL e TRAWIEL, 2004).

Figura 10 - Fluxo de calor em função da temperatura.



Fonte: CANEDO;ALMEIDA, 2016.

Observando a Figura 10, o calor latente de mudança de fase por unidade de massa pode ser estimado integrando, o fluxo de energia entre os pontos inicial (P1) e final (P2), através da Equação 8.

$$\Delta H = \frac{1}{m_s} \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (8)$$

sendo ΔH o calor latente de mudança de fase [$\text{mJ/mg} = \text{J/g} = \text{kJ/kg}$]; m_s a massa da amostra [mg]; $J(t)$ o fluxo de energia entre a amostra e a vizinhança em [mW]; $J_0(t)$ a linha de base virtual durante o evento térmico [mW], t_1 e t_2 os tempos no início do pico e final do pico [s].

Quando se trata de compósitos poliméricos, expressa-se o calor latente por unidade de massa de polímero cristalizável. Nesse caso, substitui-se a massa de amostra pela massa de polímero através da fração mássica da carga (w), obtendo-se a Equação 9.

$$\Delta H = \frac{1}{(1-w)m_s} \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (9)$$

As Equações 8 e 9 são válidas tanto para eventos exotérmicos de cristalização, onde é obtido o calor latente de cristalização (ΔH_c), quanto para eventos endotérmicos de fusão onde é obtido o calor latente de fusão (ΔH_m).

Uma boa estimativa dos calores latentes de mudança de fase se consegue ao determinar o ponto inicial e final do evento através da linha de base virtual. Para definir o ponto inicial e final do pico, as linhas de base foram traçadas antes e depois do pico. O ponto inicial será escolhido como o menor tempo em que o sinal do fluxo de energia se separa da linha de base anterior (P1) e, o ponto final, o menor tempo que o sinal do fluxo de energia se confunde novamente com linha de base posterior (P2), como pode ser observado na Figura 10 (CANEDO; ALMEIDA, 2016).

A conversão (fração cristalizada ou fundida) $x = x(t)$ pode ser estimada pela Equação 10:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (10)$$

na qual onde J é o fluxo de calor durante o evento de transição de fase (fusão ou cristalização), J_0 é uma linha de base virtual adequada e E_0 (Equação 11) é o calor total trocado entre a amostra e a vizinhança durante o evento.

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (11)$$

A taxa de cristalização ou fusão $c = c(t)$ é dada pela Equação 12.

$$c(t) \equiv \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (12)$$

Vários parâmetros característicos transição de fase podem ser estimados. O grau de cristalinidade, durante o evento, pode ser calculado pela Equação 13.

$$X = 100 \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \quad (13)$$

sendo que, ΔH_m^0 é o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino, que para o PBAT é 114 J/g (AL-TRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012).

Um estudo envolvendo a cristalização de compósitos foi realizado por Jaques *et al.* (2017b). Os autores realizaram um estudo comparativo do efeito do TiO₂ e do ZnO na cristalização do PHB através de DSC. Através das imagens de MEV foi observado que as nanopartículas de ZnO e TiO₂ ficaram bem dispersas na matriz e que a adição de TiO₂ e ZnO modificou a temperatura de cristalização e a taxa de cristalização do PHB, sem afetar significativamente a cristalinidade total. Em geral, a adição da carga TiO₂ promoveu alterações mais significativas na matriz de PHB, acelerou bastante a cristalização do PHB, a taxa de cristalização aumentou com o conteúdo de carga, que se comportou como um agente nucleante.

Fukushima *et al.* (2012) produziram num misturador interno compósitos à base de PBAT com 5 e 10% em massa de três tipos diferentes de carga: montmorinólita, mica e sepiólita. Os resultados de DSC mostraram que as partículas de sepiólita foram capazes de aumentar a temperatura de cristalização e que os compósitos produzidos com estas cargas apresentaram os maiores valores de grau de cristalinidade.

2.7 MODELOS MACROCINÉTICOS DE CRISTALIZAÇÃO

Os processos envolvendo a cristalização normalmente ocorrem sob condições de cristalização não isotérmicas. A fim de procurar as condições ótimas num processo industrial e obter produtos com melhores propriedades, é necessário ter avaliações quantitativas do processo de cristalização. Os modelos de cristalização fornecem explicações para os resultados cinéticos e proporcionam métodos analíticos ou numéricos que predizem medições cinéticas de processos reais (MUBARAK *et al.*, 2001).

Os modelos macrocinéticos do processo de cristalização não isotérmica são conduzidos a taxas de resfriamento/aquecimento constantes. A partir dos dados (tempo, temperatura e fluxo de calor) fornecidos pela calorimetria diferencial exploratória (DSC) é possível obter outros parâmetros que caracterizam o processo de cristalização, além dos modelos cinéticos. Com o objetivo de estudar os modelos no decorrer do tempo em que ocorre o evento de cristalização, estudar-se-á os modelos de Pseudo-Avrami e Mo.

2.7.1 Modelo macrocinético de Pseudo-Avrami

O modelo de Pseudo-Avrami também conhecido como modelo de Avrami modificado ou modelo de Avrami para cristalização não isotérmica, foi proposto por Jeziorny (1978) e pode ser expresso pela Equação 14.

$$x = 1 - \exp(-K' \tau^{n'}) \quad (14)$$

sendo x a cristalinidade relativa e τ o tempo medido desde o início do evento de cristalização não isotérmica, e K' e n' os parâmetros do modelo Pseudo-Avrami

Esta equação faz uma correlação entre os dados de cristalinidade relativa e o tempo para taxa de aquecimento/resfriamento constante. Este modelo é uma variação do modelo de Avrami, o qual utiliza procedimentos semelhantes correlacionando cristalinidade relativa em função do tempo para temperatura constante (cristalização isotérmica) (CANEDO; ALMEIDA, 2016).

Os parâmetros do modelo, $K' = K'(\varphi)$ e n' não estão relacionados com os parâmetros de Avrami. Os parâmetros de Pseudo-Avrami podem ser determinados pela regressão dos dados experimentais de x versus τ e através da relação linear podem ser calculados pela Equação 15 que é derivada da Equação 14.

$$\ln\left(\ln \frac{1}{1-x}\right) = \ln(K') + n' \ln \tau \quad (15)$$

Embora o significado físico de K' e n' não possa ser relacionado com a cristalização isotérmica de uma forma simples, a sua utilização fornece mais informações sobre a cinética de cristalização não-isotérmica. O parâmetro $K' = K'(\varphi)$, como está expresso, é dependente da taxa de aquecimento/resfriamento aplicada, enquanto n' é independente (CANEDO; ALMEIDA, 2016).

2.7.2 Modelo macrocinético de Mo

O modelo atribuído a Mo (LIU *et al*, 1997; LIU; MO; ZHANG, 1998; AN *et al*, 1998) correlaciona a taxa de aquecimento e resfriamento como função do tempo à cristalinidade relativa constante. Esse modelo é dado pela Equação 16.

$$\phi = F \tau^{-\alpha} \quad (16)$$

sendo $\phi = |dT/dt|$ é a taxa de aquecimento/resfriamento, τ é o tempo medido a partir do início da cristalização, e F e α são os parâmetros de Mo. Assim como o modelo de Ozawa, pode ser utilizado tanto para a cristalização a frio ($dT/dt > 0$) quanto para a cristalização a partir do fundido ($dT/dt < 0$) (OZAWA; 1971).

A relação entre taxa de aquecimento/resfriamento e tempo na Equação 16 é medida a cristalinidade relativa constante. Porém, os testes de cristalização não isotérmica são conduzidos à taxa de aquecimento/resfriamento constante. A partir dos dados experimentais é possível obter a relação desejada; antes de correlacionar os dados experimentais é necessário extrair deles os seguintes dados através da Equação 17 (CANEDO; ALMEIDA, 2016).

$$x = x(\tau) \text{ a } \phi = \text{constante} \rightarrow \phi = \phi(\tau) \text{ a } x = \text{constante} \quad (17)$$

Os parâmetros de Mo são determinados, para cada cristalinidade relativa, pela regressão dos dados experimentais de ϕ versus τ , através da relação linear dada pela Equação 18 que é derivada da Equação 16:

$$\ln \phi = \ln F - \alpha \ln \tau \quad (18)$$

utilizando os pares (ϕ, τ) avaliados anteriormente para cada valor de x .

3 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho reporta a descrição do polímero utilizado e das cargas empregadas para produção dos compósitos, bem como os métodos de caracterização das cargas e dos compósitos.

3.1 MATERIAIS

- a) **Matriz polimérica:** o polímero utilizado foi o poli(butileno-adipato-co-tereftalato), adquirido na forma de *pellets*, comercializado pela BASF com o nome comercial Ecoflex[®] F Blend C1200.

O Ecoflex[®] F Blend C1200 é um copolímero aleatório com relação adipato/tereftalato de 47/53 em mols, apresenta ponto de fusão na faixa de 110-120 °C, temperatura de transição vítrea (T_g) de -29 °C, densidade de 1,25-1,27 g/cm³, índice de fluidez de 2,7-4,9g/10min (190 °C, 2,16 kg) (ADRAR *et al.*, 2018; SANGRONIZ *et al.*, 2018).

b) **Carga:**

- ZnO em pó foi fornecido pela Labsynth e foi utilizado como recebido. O óxido de zinco possui ponto de fusão igual a 1975 °C.
- O TiO₂ em pó foi fornecido pela Du PontTM e foi utilizado como recebido. O dióxido de titânio possui ponto de fusão igual a 1843 °C.

3.2 MÉTODOS

Inicialmente realizou-se a caracterização dos óxidos para que se pudesse entender e investigar tanto a influência de cada um deles quanto o percentual nas propriedades dos compósitos produzidos.

3.2.1 Caracterização dos óxidos

Para compreender a influência dos óxidos foram estudadas as composições das amostras, a distribuição do tamanho de partículas, a estrutura dos cristais e a morfologia.

3.2.1.1 Fluorescência de raios-X

A composição das amostras de óxido de zinco e dióxido de titânio foi determinada pela técnica de Fluorescência de raios-X. Uma porção da amostra foi seca em estufa a 110°C e prensada em cápsulas de alumínio com 30 toneladas de força. A pastilha prensada foi analisada em espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku modelo ZSX Primus II, equipado com tubos de Rh e 7 cristais analisadores.

O ensaio foi realizado no Núcleo de Estudos Geoquímicos – Laboratório de Isótopos Estáveis (NEG -LABISE), Departamento de Geologia da UFPE e os resultados foram expressos em massa (%). Nos resultados, os valores correspondentes a traços são identificados com a sigla Tr, e valores não detectados por Nd.

3.2.1.2 Espalhamento dinâmico de luz

A distribuição do tamanho de partícula do ZnO e do TiO₂ em pó foi determinada pela técnica de espalhamento dinâmico de luz, utilizando o equipamento Mastersizer 2000, da Malvern Instruments. O acessório empregado foi o Hydro 2000UM e as partículas foram dispersas em água.

Para cada um dos materiais em pó, os dados obtidos foram agrupados em classes e expressos em percentual de volume das partículas em uma tabela. Em seguida foi construída a curva de distribuição de tamanho de partícula.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Minerais Industriais (LMI) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMINAS) do Centro de Tecnologia e Geociência (CTG) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.2.1.3 Difração de raios-X (DR-X)

Para determinar a estrutura dos cristais, a análise de difração de raios X foi realizada para as amostras de óxido de zinco e dióxido de titânio utilizando um difratômetro de raios X marca RIGAKU, modelo Ultima operado a 40 kV e 20 mA, com fonte de Cu $k\alpha$ ($\lambda=0,154$ nm) e filtro de cobre. A aquisição de dados foi realizada no intervalo de 2θ variando de 5 a

80° a uma velocidade de $0,02^{\circ}\text{s}^{-1}$. As análises foram realizadas no Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP).

3.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas de ZnO e TiO_2 foi determinada pela técnica de MEV. As imagens foram obtidas utilizando microscópio eletrônico de varredura com canhão por emissão de campo (FEG-MEV) da Tescan, modelo Mira 3. As amostras foram previamente fixadas em um porta-amostra com fita de carbono e em seguida recobertas com uma fina camada de ouro (com espessura média de 20 nm). Os ensaios foram realizados no Departamento de Física (DF) do CCEN da UFPE. Também foram realizadas a análise de morfologia do PBAT e seus compósitos empregando esta mesma técnica.

3.2.2 Preparação dos compósitos

O poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT) e compósitos de PBAT com 1, 3 e 5% (em massa) do óxido de zinco e dióxido de titânio foram preparados por mistura no estado fundido no Laboratório de Processamento de Polímeros da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG) em um misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 com rotores tipo “roller” (Figura 11).

Figura 11 - Misturador interno Haake Rheomix 3000.



Fonte: POLIMATE, 2015.

Inicialmente, foi adicionado ao polímero puro no misturador interno (Figura 11) pelo funil de alimentação e após a fusão completa (aproximadamente 5 min) do mesmo foram adicionados os respectivos óxidos.

O material foi processado à velocidade nominal de rotação dos rotores (N) de 60 rpm, com a parede da câmara mantida a 180 ± 1 °C e um fator de preenchimento de aproximadamente 70% nas condições de processamento do fundido. Todo o processamento foi realizado no intervalo de tempo de 15 min.

Durante o processo de mistura, o equipamento registra a temperatura no interior da câmara e o torque ao longo do tempo, dados estes necessários para a análise do comportamento reológico do material.

A metodologia aplicada foi a empregada no laboratório nos diversos trabalhos (NUNES *et al.*, 2018) com algumas adaptações, estabelecendo as condições de processamento com base nos critérios seguintes:

- a) A velocidade nominal de rotação dos rotores, $N = 60$ rpm, assim como o tempo de processamento, $t_p = 15$ min.
- b) A temperatura da parede da câmara (T^*) foi fixada em $T^* = 180$ °C. A temperatura foi escolhida de forma a garantir a fusão completa do PBAT e também a diminuição da viscosidade para facilitar a retirada do material do misturador interno. Além disso, com uma viscosidade menor, há uma melhor distribuição das partículas no polímero fundido. Em temperaturas mais baixas, as partículas ficam submetidas a um maior cisalhamento, o que facilita a cisão das mesmas (CANEDO, 2017).
- c) O fator de preenchimento que é a fração do volume livre ocupado pelo material, f aproximadamente igual a 0,70 a 180 °C, facilita a incorporação de cargas, permite o desenvolvimento dos mecanismos de dissipação de energia mecânica durante o processamento dos sólidos particulados e garante a circulação axial do material durante o processamento do fundido (CANEDO, 2017).
- d) As massas em batelada foram determinadas levando em consideração os balanços de massa, considerando o volume livre da câmara de processamento ($V_F = 310$ cm³) da combinação misturador/rotores utilizado.

Os materiais processados foram moídos num moinho de facas, para que fossem cortados em partículas pequenas o suficiente para análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e confecção de corpos de prova. Os materiais processados em temperaturas

e agitações diferentes tiveram seus dados utilizados apenas para análise reológica, como apresentado no item 3.2.3.

3.2.3 Caracterização reológica

Além das misturas, foram realizados também testes com os compósitos com 5% de ZnO e 5% de TiO₂ a diferentes rotações e diferentes temperaturas de parede da câmara (Tabela 2) para determinação dos parâmetros reológicos. Essas composições foram escolhidas por apresentarem o maior teor de carga, o que provavelmente promoveria maiores variações nas propriedades reológicas estudadas neste trabalho.

Tabela 2 – Processamento do PBAT/5%ZnO e PBAT/5%TiO₂.

Temperatura da parede da câmara (°C)	Velocidade de rotação (rpm)
180	30
180	60
180	120
200	60
220	60

Fonte: O Autor, 2020.

3.2.4 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas do PBAT puro e dos compósitos PBAT/ZnO e PBAT/TiO₂ foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG-60H, utilizando cadinho de alumina sob atmosfera de nitrogênio (fluxo: 50 mL/min) com massa aproximada das amostras de 10 mg. As amostras foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 30 a 700°C. As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (CA-DQF-UFPE)

3.2.5 Espectroscopia no infravermelho médio

Para auxiliar na determinação dos grupos funcionais, os espectros de FTIR do PBAT e dos compósitos PBAT/ZnO e PBAT/TiO₂ foram obtidos por transmissão direta empregando pastilhas de brometo de potássio (KBr), preparadas através da compactação de uma mistura

de aproximadamente 1 mg da amostra e 100 mg de KBr. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400 FTIR, os resultados foram registrados em absorvância *versus* número de onda, faixa espectral: 4000 a 400 cm^{-1} e resolução espectral: 4 cm^{-1} . O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Combustíveis (LAC) do DEQ/UFPE.

3.2.6 Estudo da cristalização e da fusão dos compósitos

No estudo da cristalização/fusão realizado por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), os seguintes parâmetros foram analisados:

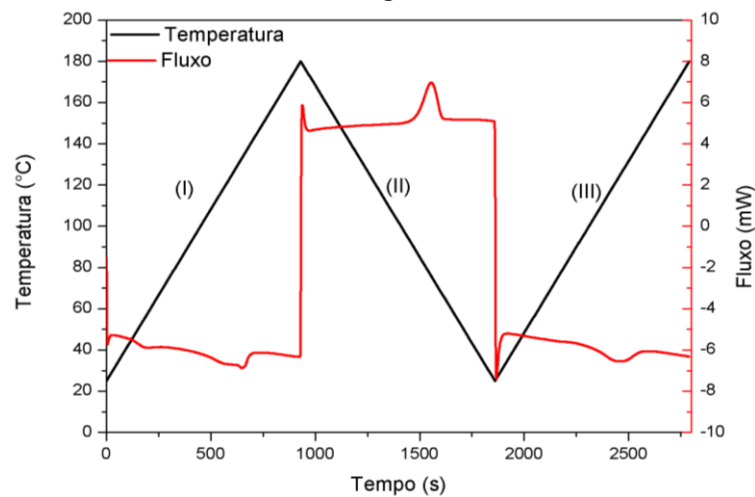
- a) Φ = taxa de aquecimento/resfriamento;
- b) $T_{0,1\%}$, $T_{50\%}$, $T_{99,9\%}$ = temperaturas necessárias para atingir respectivamente 0,1%, 50% e 99,9% de cristalinidade relativa (fração cristalizada) ou fusão relativa (fração fundida);
- c) T_c = temperatura do pico de cristalização;
- d) T_F = temperatura do pico de fusão;
- e) $\Delta T_{1/2}$ = largura do pico à metade de sua altura;
- f) $c_{\max}$ = taxa máxima de cristalização (taxa de cristalização a $T = T_c$);
- g) $f_{\max}$ = taxa máxima de fusão (taxa de fusão a $T = T_F$);
- h) $c_{5-95\%}$ = taxa média de cristalização entre 5 a 95% de cristalinidade relativa (taxa média do 90% do polímero cristalizável);
- i) $f_{5-95\%}$ = taxa média de fusão entre 5 a 95% de fração fundida;
- j) $\tau_{1/2}$ = tempo necessário para atingir 50% de cristalinidade relativa, medido desde o início do evento;
- k) ΔH_C = calor latente de cristalização;
- l) ΔH_F = calor latente de fusão;
- m) ΔX_C = cristalinidade desenvolvida durante o evento; baseada no valor $\Delta H_m^\circ = 114 \text{ J/g}$ para o PBAT 100% cristalino (FERREIRA *et al.*, 2019).
- n) ΔX_F = cristalinidade medida durante a fusão.

Testes com a finalidade de estudar o efeito da carga na cristalização e na fusão do PBAT puro e nos compósitos PBAT/ZnO e PBAT/TiO₂ nas composições de 1, 3 e 5%, foram realizados no DSC da Mettler-Toledo modelo DSC-1 do Departamento de Engenharia

Química/UFPE. Utilizou-se cadinhos de alumínio sob atmosfera de nitrogênio (fluxo: 50 mL/min) com massa aproximada das amostras de 5 a 8 mg.

Todos os testes foram conduzidos em três estágios: aquecimento de 25 °C a 180 °C, resfriamento até 25 °C, e reaquecimento novamente até 180 °C, como pode ser observado na Figura 12. O primeiro aquecimento é utilizado para fundir completamente todos os cristais do material e eliminar o efeito de memória para todas as composições. As taxas empregadas foram de 5, 7,5, 15 e 20 °C/min.

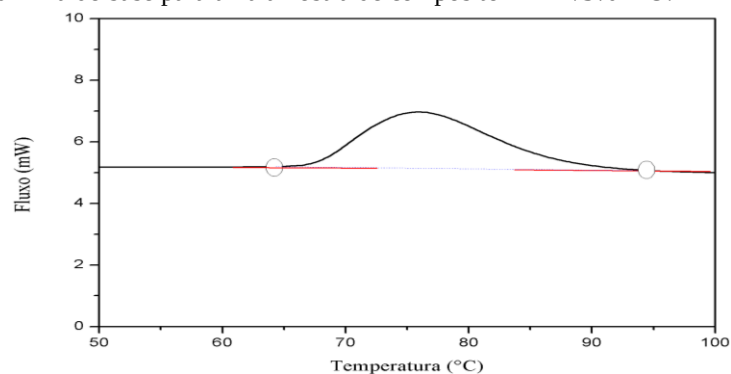
Figura 12 – Curva fornecida pelo DSC para a composição PBAT/5%ZnO, com taxa de 7,5 °C/min para os três estágios



Fonte: O Autor, 2020.

Para o tratamento dos dados obtido no DSC, da curva fornecida por esse equipamento para cada amostra testada, foi isolado o pico que surge na etapa de resfriamento ou reaquecimento, relativo à cristalização a partir do fundido ou fusão (exemplo na Figura 12), e determinou-se o ponto inicial e o final do evento de acordo com retas tangentes à linha de base, como ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Exemplo de pico de cristalização com pontos inicial e final determinados a partir das retas tangentes à linha de base para uma amostra de compósito PBAT/5%ZnO.



Fonte: O Autor, 2020.

Um programa computacional, desenvolvido por Canedo (2017) para facilitar a avaliação dos calores latentes e frações cristalizadas ou fundidas em função do tempo e da temperatura foi utilizado para analisar as curvas DSC da matriz e dos compósitos possibilitando avaliar a influência da carga na cristalização dos sistemas.

3.2.7 Ensaios mecânicos

Com objetivo de estudar a resistência mecânica do polímero puro e dos compósitos realizou-se os ensaios mecânicos de tração e de impacto.

3.2.7.1 Confecção dos corpos de prova

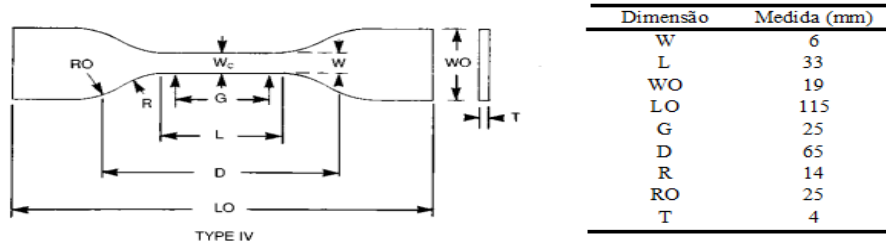
Os corpos de prova para os ensaios mecânicos de tração e impacto foram confeccionados por compressão numa prensa hidráulica uniaxial SOMAR com capacidade de 15 T. Entre as placas horizontais da prensa, aquecidas a 140 °C, colocou-se uma folha de teflon, o molde metálico com dimensões 22 x 22 x 0,3 cm preenchido por grânulos do polímero ou compósito em questão e outra folha de teflon. Uma vez colocado este conjunto entre as placas da prensa, o mesmo foi submetido a uma pressão inicial de 0,5 T por 1,5 min, e em seguida uma pressão final de 2 T por 2 min de forma a garantir a completa fusão do material. Então, o conjunto foi retirado da prensa, colocado para esfriar à temperatura ambiente e depois removidos os corpos de prova de dentro do molde. As rebarbas foram cuidadosamente retiradas com uso de estilete e os corpos de prova que ficaram mal formados foram descartados dos ensaios (NUNES *et al.*, 2018).

3.2.7.2 Ensaio de tração

O equipamento utilizado para a realização dos ensaios de resistência à tração foi a Máquina de Ensaio Universal DL-500MF, com capacidade máxima de 5 kN. Os experimentos foram realizados segundo a norma ASTM D638-10, com célula de carga de 5 kN, velocidade de ensaio de 50 mm/min. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente e os resultados foram reportados como média de 5 corpos de prova do tipo IV (Figura 14). A máquina de ensaio de tração pertence ao Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização do

Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (LMPC-DEQ-UFPE).

Figura 14 – Dimensões do corpo de prova tipo IV.



Fonte: ASTM D638, 2010.

3.2.7.3 Ensaio de impacto

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados conforme a norma ASTM D 256 (2004) em aparelho da marca Ceast modelo Resil 5.5, com pêndulo de 5,5 J em configuração Izod no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG).

Os corpos de prova foram entalhados com profundidade do entalhe de aproximadamente 2,5 mm em entalhador Ceast, e tiveram sua espessura medida com o auxílio de um paquímetro. A resistência ao impacto (Equação 19) foi reportada como a energia absorvida por unidade de espessura da amostra (J/m). Os resultados médios de 7 corpos de prova foram reportados.

$$RI = \frac{E_{CP} - E_{ar}}{e} \quad (19)$$

Sendo RI a resistência ao impacto, e a espessura do corpo de prova, E_{CP} a resistência medida para o corpo de prova e E_{ar} a resistência do ar.

3.2.8 Atividade antimicrobiana

Para avaliar a atividade antimicrobiana do polímero e dos compósitos, realizou-se o teste do halo em filmes para todas as composições estudadas.

3.2.8.1 Preparação dos filmes

Filmes do polímero e dos compósitos com aproximadamente 0,2 mm de espessura foram preparados por compressão em uma prensa hidráulica aquecida a 140 °C, posicionou-se uma folha de teflon, uma quantidade do material (PBAT ou compósitos) no centro do filme e em seguida outra folha de teflon. Aplicou-se uma pré-prensagem sem carga por 3 min, e então uma pressão de 0,5 T por 5 min. Em seguida o conjunto foi retirado da prensa, colocado para esfriar à temperatura ambiente e depois os filmes foram coletados (COSTA *et al.*, 2018).

3.2.8.2 Teste do halo

A avaliação da atividade antimicrobiana dos filmes de PBAT puro, PBAT/ZnO e PBAT/TiO₂ foi realizada no Laboratório de Microbiologia do Departamento de Engenharia Química da UFPE, de acordo com o método de difusão em disco (OSTROSKY *et al.*, 2008). Foram selecionados dois micro-organismos para análise da atividade antimicrobiana, *Escherichia coli* (Gram-negativa) e *Staphylococcus aureus* (Gram-positiva). Para a realização do teste do halo foi necessária a preparação de suspensões bacterianas em solução salina (NaCl a 0,85% p/v) estéril a partir das cepas testes. Em seguida, realizou-se a padronização pela escala de McFarland comparando com a turbidez do tubo 0,5, da referida escala, que corresponde a 10⁸ Unidades Formadoras de Colônias por mililitro (UFC.mL⁻¹). As análises foram realizadas em triplicata, com os discos dispostos em placas de Petri contendo o meio nutritivo Ágar Nutriente (AN), inoculado com 0,1 mL de suspensão bacteriana. Em seguida as placas foram incubadas a temperatura de 35 °C por 48h. Após o período de incubação, foi observada a formação de halos.

3.2.9 Biodegradação em solo

Os ensaios de biodegradação em solo foram realizados com filmes que foram preparados segundo o item 3.2.8.1, seguiram a metodologia do teste *soil burial* e foram executados com base na norma ASTM G160 (2012).

3.2.9.1 Caracterização do solo

O solo utilizado apresentava a seguinte composição: 3 kg de esterco de boi, 3 kg de areia grossa e 3 kg de solo de jardim, os três componentes foram misturados e peneirados em peneira com abertura de 2 mm e foram caracterizados de acordo com os seguintes testes:

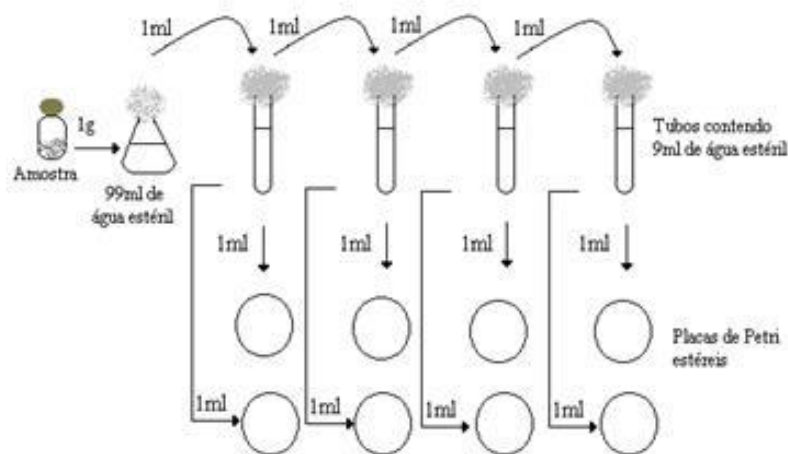
a) Análise de fertilidade do solo

O solo foi analisado no Laboratório de Fertilidade do Solo do Instituto Agronômico de Pernambuco (IPA) para determinação do teor de cálcio, magnésio, sódio, entre outros.

b) Isolamento de *Streptomyces* sp. do solo

Um grama de terra foi pesado e transferido para um Erlenmeyer que continha água estéril. Agitou-se para obter uma suspensão dos microrganismos existentes. Com uma pipeta estéril, foi realizada a transferência de 1 mL da suspensão para um dos tubos de água estéril. Deste tubo foi retirado 1 mL e transferido para outro tubo com água e assim sucessivamente sendo realizada uma série de diluições 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} . De cada tubo foi transferido para três placas estéreis, amostra de 1mL, depois adicionado a cada placa cerca de 15 mL de meio de Czapeck (CZ) fundido e resfriado a 45°C. Um fluxograma do procedimento está representado na Figura 15.

Figura 15 – Fluxograma do procedimento de isolamento de *Streptomyces* sp. do solo.



Fonte: Marques *et al.* (2013).

Após a solidificação do meio por um período de 3 minutos, as placas foram invertidas e em seguida foram incubadas à temperatura ambiente durante 7 dias. Depois do tempo decorrido foram observadas e contadas as colônias que cresceram.

c) Isolamento de bacilos esporulados do solo

Foi transferido com o auxílio de uma pipeta estéril, 1 mL da suspensão preparada anteriormente no Erlenmeyer para um tubo de caldo glicosado. O tubo foi imerso em água fervente por 5 minutos. As diluições realizadas foram 10^{-3} e 10^{-4} e o restante do procedimento seguiu a metodologia utilizada para o isolamento de *Streptomyces sp.* do solo utilizando, em cada placa, cerca de 15 mL de meio de Agar Nutritivo (NA) fundido e resfriado a 45°C.

Após a solidificação do meio por um período de 3 minutos, as placas foram invertidas e em seguida foram incubadas à temperatura ambiente durante 48 horas. Depois do tempo decorrido foram observadas e contadas as colônias que cresceram.

d) Isolamento de bolores do solo

Foi realizado o mesmo procedimento de isolamento de *Streptomyces sp.* do solo com diluições de 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} . No entanto, o meio estava levemente acidificado com ácido láctico para favorecimento dos bolores. Depois do tempo decorrido foram observadas e contadas as colônias típicas de bolores.

3.2.9.2 Ensaio de biodegradação

Amostras em quadruplicatas dos filmes do PBAT puro e compósitos com ZnO e TiO₂ foram confeccionadas no tamanho de 4 x 4 cm e dispostas no solo em bandejas plásticas. A umidade do solo foi mantida entre 20 e 30% e a água perdida durante o experimento devido à evaporação foi recolocada sem deformar o solo. As bandejas foram inseridas em uma Incubadora refrigerada – B.O.D. TE-371 da marca TECNAL e mantidas à temperatura em $30 \pm 2^\circ\text{C}$. Após 90 dias, as amostras foram removidas, cuidadosamente lavadas em água destilada, secas em estufa a vácuo a 30°C por 24 horas e guardadas ao abrigo da luz e umidade.

3.2.9.3 Caracterização das amostras

Para identificar possíveis sinais de degradação nos filmes, as amostras antes e após o ensaio de biodegradação foram analisadas pelos seus aspectos visuais e por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), conforme metodologia já descrita no item 3.2.5, e quando foi possível, foi determinada a perda de massa das amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos estão apresentados a seguir, inicialmente apresenta-se a caracterização dos óxidos e em seguida a caracterização do polímero puro e dos compósitos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS

A caracterização dos óxidos foi descrita primeiro para o óxido de zinco e em seguida para o dióxido de titânio.

4.1.1 Óxido de zinco

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos por fluorescência de raios-X para a amostra de óxido de zinco. Os resultados estão expressos em peso percentual (%).

Tabela 3 - Resultado de fluorescência de raios-X para o óxido de zinco.

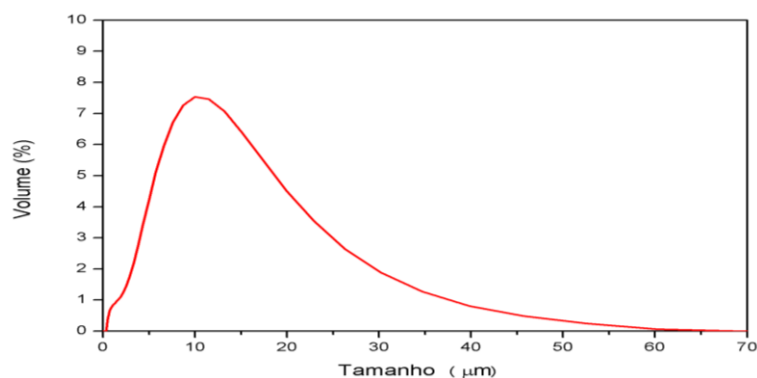
Composto	Massa (%)
MgO	0,03
Al ₂ O ₃	0,04
SiO ₂	0,08
P ₂ O ₅	Tr
Fe ₂ O _{3t}	Nd
NiO	0,01
ZnO	99,84
Total	100,00

Fonte: O Autor, 2020.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, a amostra analisada apresenta pureza de 99,84%.

Os resultados da distribuição de tamanho da partícula para a amostra de ZnO em pó estão dispostos na Figura 16 e na Tabela 4.

Figura 16 - Curva de distribuição de tamanho de partícula para a amostra de ZnO em pó.



Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 4 – Distribuição de tamanho de partícula para a amostra de ZnO em μm .

I	ai (μm)	Ai (μm)	v (%)	I	ai (μm)	Ai (μm)	v (%)
1	0,316	0,417	0,26	11	5,012	6,607	11,08
2	0,417	0,550	0,76	12	6,607	8,710	13,99
3	0,550	0,724	1,19	13	8,710	11,482	14,99
4	0,724	0,955	1,51	14	11,482	13,183	13,45
5	0,955	1,259	1,73	15	13,183	17,378	10,01
6	1,259	1,660	1,96	16	17,378	22,909	6,18
7	1,660	2,188	2,35	17	22,909	30,2	3,15
8	2,188	2,884	3,2	18	30,2	39,811	1,29
9	2,884	3,802	4,9	19	39,811	52,481	0,31
10	3,802	5,012	7,67	20	52,481	69,183	0,02

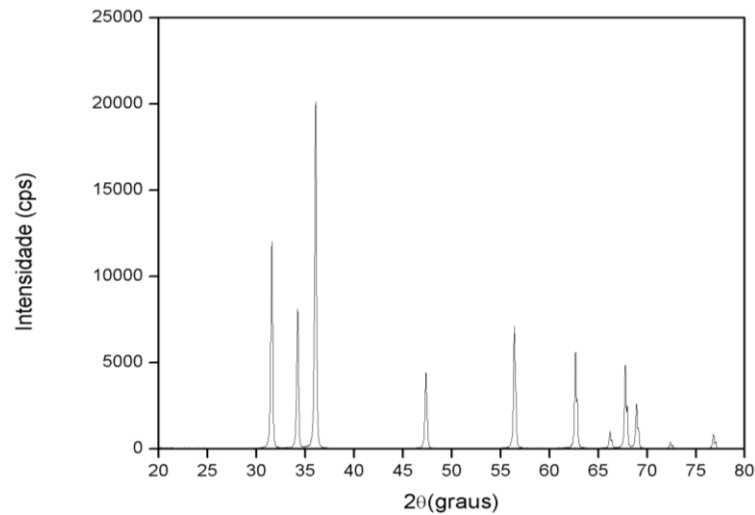
i = intervalo de classe; ai = limite inferior do intervalo de classe i; Ai = limite superior do intervalo de classe i e vi = frequência relativa do intervalo de classe i.

Fonte: O Autor, 2020.

A amostra analisada apresentou tamanho médio da partícula de $8,612 \mu\text{m}$ e área específica da superfície com valor de $1,32 \text{ m}^2/\text{g}$. No presente estudo, 99,67% das partículas apresentam tamanho inferior a $40 \mu\text{m}$ (ver Tabela 4).

A Figura 17 apresenta o difratograma de raios-X da amostra de ZnO.

Figura 17 – Difratoograma de raios-X do ZnO.

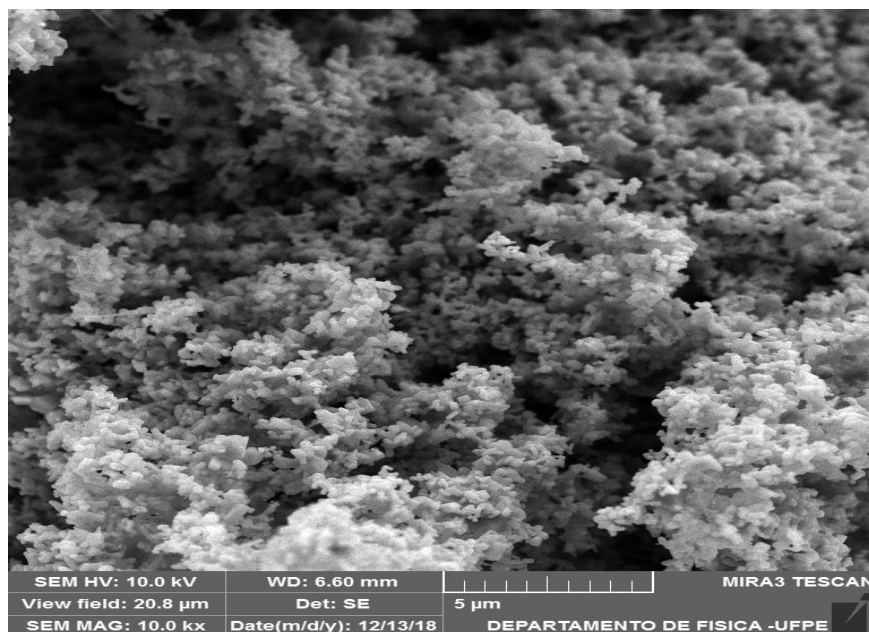


Fonte: O Autor, 2020.

De acordo com o difratograma, a amostra analisada apresentou características semelhantes as das apresentadas pela ficha cristalográfica ICSD-65119, sendo a estrutura cristalina da fase wurtzita, que é a fase mais estável em condições ambientais (ALBERTSON; ABRAHAMS; KVICK, 1989). O resultado foi compatível com o trabalho de Wen *et al.* (2005) que obtiveram óxido de zinco por meio de síntese hidrotérmica a baixa temperatura.

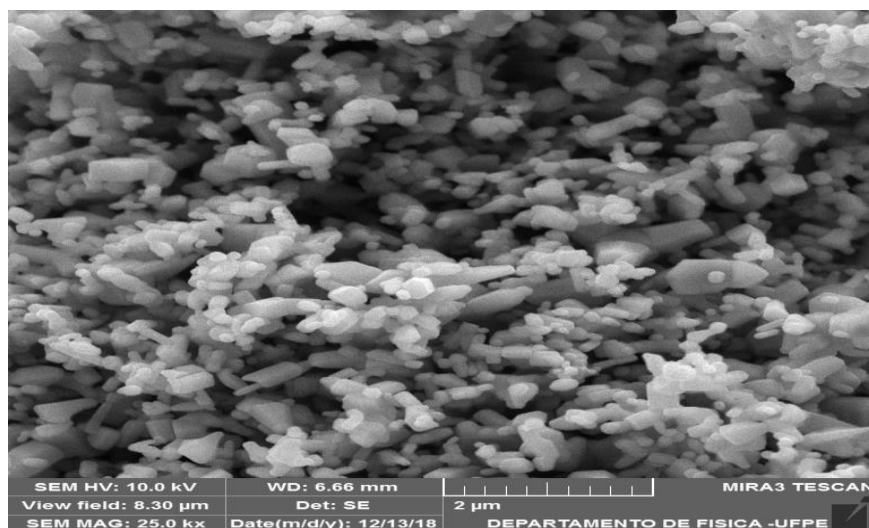
As Figuras 18 e 19 apresentam as micrografias da amostra de óxido de zinco (ZnO).

Figura 18 – Micrografia do ZnO com ampliação de 10000x.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 19 – Micrografia do ZnO com ampliação de 25000x.



Fonte: O Autor, 2020.

Observa-se que a amostra de ZnO microestruturada apresenta uma estrutura organizacional formada por aglomerados com partículas de tamanhos variados, sob forma de prisma hexagonal irregular. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Thabit e Kabir (2018).

4.1.2 Dióxido de titânio

A Tabela 5 apresenta o resultado da fluorescência de raios-X para a amostra de dióxido de titânio. Os resultados estão expressos em massa percentual (%).

Tabela 5 - Resultado de fluorescência de raios-X para o dióxido de titânio (TiO₂).

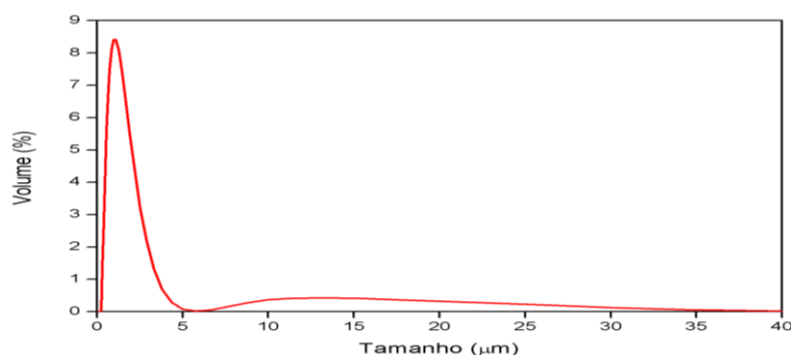
Composto	Massa (%)
TiO ₂	95,46
Al ₂ O ₃	3,96
SiO ₂	0,13
CaO	0,01
SO ₃	0,09
Fe ₂ O _{3t}	0,02
K ₂ O	0
Nb ₂ O ₅	0
ZrO ₂	0,25
P ₂ O ₅	0,06
TOTAL	100

Fonte: O Autor, 2020.

De acordo com a composição apresentada na Tabela 5, a amostra analisada apresentou pureza de 95,46%.

Os resultados da distribuição de tamanho da partícula para a amostra de dióxido de titânio em pó estão dispostos na Figura 20 e na Tabela 6.

Figura 20 – Curva de distribuição de tamanho de partícula para a amostra de TiO_2 em pó.



Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 6 – Distribuição de tamanho de partícula para a amostra de TiO_2 em pó em μm .

I	ai (μm)	Ai (μm)	v (%)	I	ai (μm)	Ai (μm)	v (%)
1	0,209	0,275	0,72	10	2,512	3,311	3,5
2	0,275	0,363	3,67	11	3,311	3,802	0,96
3	0,363	0,479	7,83	12	3,802	5,012	0,1
4	0,479	0,631	12,19	13	5,012	6,607	0,2
5	0,631	0,832	15,57	14	6,607	8,710	0,64
6	0,832	1,096	16,82	15	8,710	11,482	0,85
7	1,096	1,445	15,53	16	11,482	15,136	0,78
8	1,445	1,905	12,08	17	15,136	19,963	0,59
9	1,905	2,512	7,58	18	19,963	34,674	0,39

Fonte: O Autor, 2020.

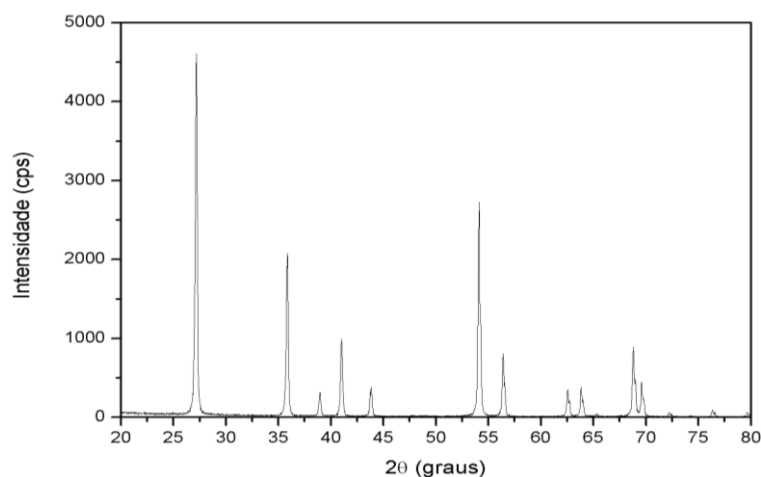
i = intervalo de classe; ai = limite inferior do intervalo de classe i; Ai = limite superior do intervalo de classe i e vi = frequência relativa do intervalo de classe i.

A amostra analisada apresentou tamanho médio da partícula de $0,98 \mu\text{m}$ e área específica da superfície com valor de $7,15 \text{ m}^2/\text{g}$. A distribuição de tamanho de partícula da Tabela 6 mostrou que 100% da amostra apresentou tamanho inferior a $35 \mu\text{m}$.

Por meio da comparação dos resultados da distribuição de tamanho de partícula do ZnO com o do TiO_2 , foi constatado que o tamanho médio do ZnO é nove vezes maior que o TiO_2 , mas por outro lado a área específica da superfície é cinco vezes menor do que a do TiO_2 .

A Figura 21 apresenta o difratograma de raios-X da amostra de TiO_2 .

Figura 21 – Difratoograma de raios -X do TiO_2 .

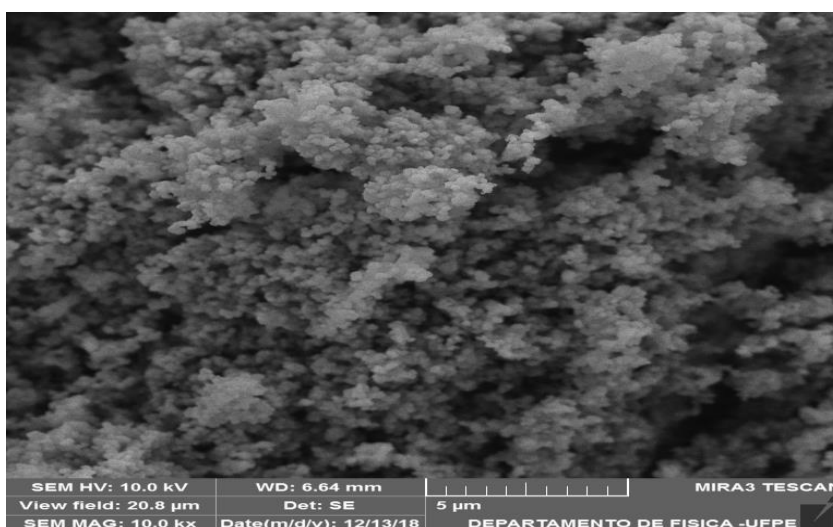


Fonte: O Autor, 2020.

De acordo com o difratograma, a amostra analisada apresentou características semelhantes as das apresentadas pela ficha cristalográfica ICSD-193270, correspondendo a estrutura cristalina da forma rutilo. AL-DHAHIR e AL-HAITHAM (2013) obtiveram espectro semelhante ao apresentado na Figura 21.

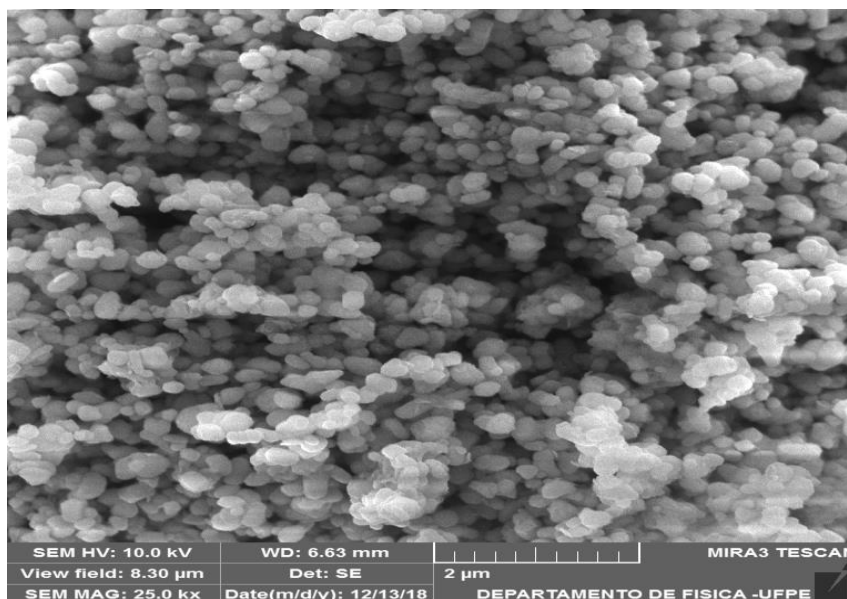
As Figuras 22 e 23 mostram as micrografias da amostra de dióxido de titânio (TiO_2).

Figura 22 – Micrografia do TiO_2 com ampliação de 10000x.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 23 – Micrografia do TiO_2 com ampliação de 25000x.



Fonte: O Autor, 2020.

Observa-se que a amostra de TiO_2 apresenta uma estrutura organizacional formada por aglomerados, com partículas de tamanhos heterogêneos e formatos não uniformes tendendo a se aproximarem da forma esférica. Resultados semelhantes foram obtidos por HAIDER *et al.* (2017) e KUSIAK-NEJMAN *et al.* (2019) em seus respectivos estudos.

4.2 PROCESSAMENTO

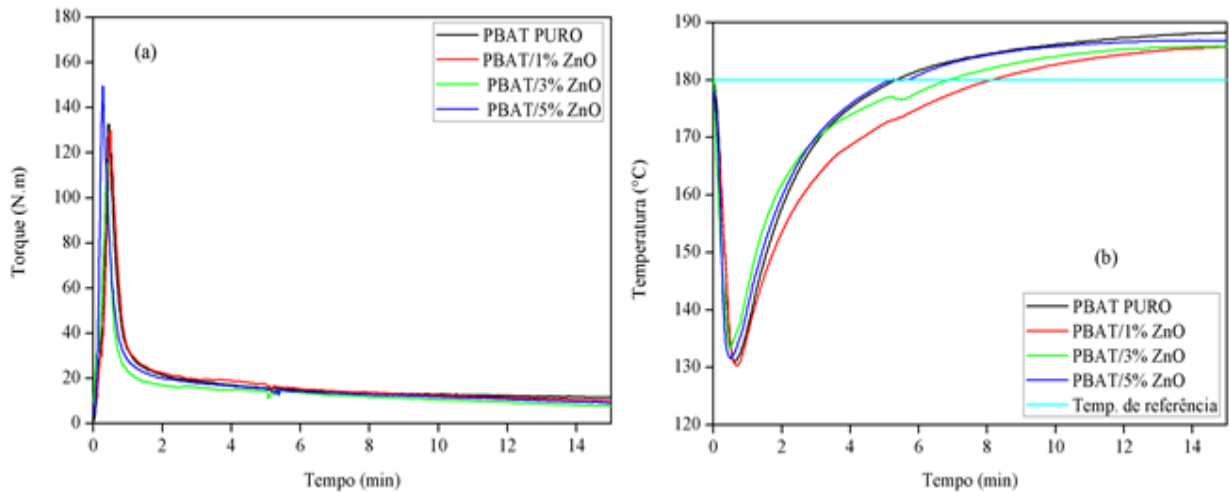
O misturador interno de laboratório é designado frequentemente como reômetro de torque, isto é, como um instrumento apropriado para determinar as características reológicas dos materiais. Como tal, o misturador interno permite avaliar a viscosidade de fluidos newtonianos e não newtonianos, em particular de resinas poliméricas fundidas, mas não outras características reológicas associadas com os fluidos ou sólidos viscoelásticos (CANEDO; ALVES, 2015).

4.2.1 Preparação dos compósitos

As Figuras 24 e 25 apresentam os gráficos de torque *versus* tempo (Figura 24a e 25a) e temperatura *versus* tempo (Figura 24b e 25b) para o PBAT puro e os compósitos PBAT/ ZnO e PBAT/ TiO_2 , respectivamente, com 1, 3 e 5% de carga processados a uma rotação de 60 rpm e temperatura de 180°C. Na preparação dos compósitos, o polímero foi introduzido sem os

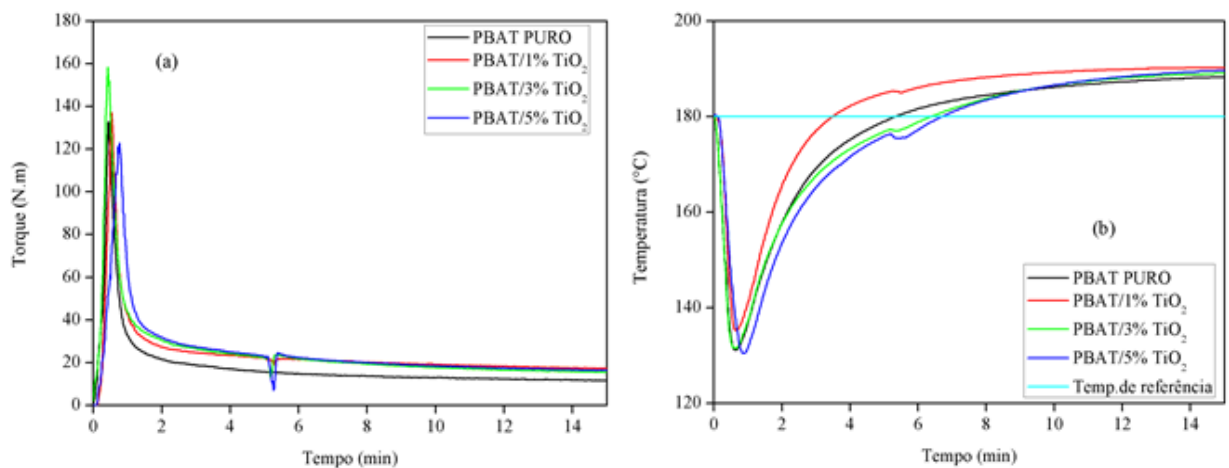
aditivos, e após 5 minutos o ZnO e o TiO₂ foram introduzidos à câmara de processamento. Este procedimento foi adotado para que garantíssemos a fusão do polímero e assim fosse facilitada a incorporação da carga na matriz polimérica.

Figura 24 - Torque (a) e temperatura (b) versus tempo para amostras de PBAT e compósitos PBAT/ZnO com diferentes teores de carga (indicadas).



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 25 - Torque (a) e temperatura (b) versus tempo para amostras de PBAT e compósitos PBAT/TiO₂ com diferentes teores de carga (indicadas).



Fonte: O Autor, 2020.

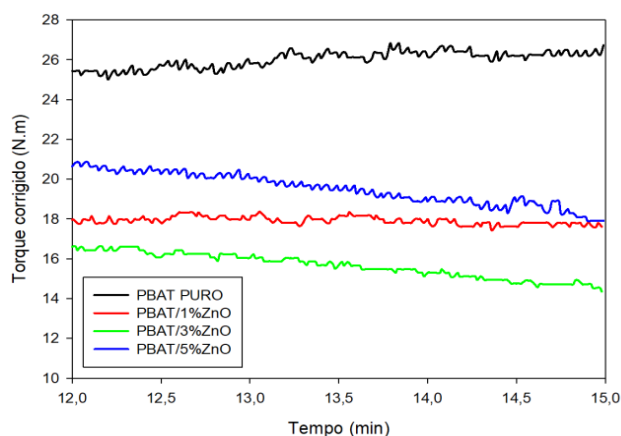
A partir das Figuras 24a e 25a, foi possível observar que todos os perfis de torque apresentaram um pico, no início do processamento, associado ao atrito das partículas entre si e com as paredes da câmara, e também deformação plástica das partículas poliméricas, de forma que, para manter a mesma velocidade de rotação, foi necessário o fornecimento de maior energia mecânica, se traduzindo num aumento do torque. Em tempos próximos a 5 minutos foi detectado um rápido decréscimo e acréscimo dos valores do torque que são

referentes à abertura da câmara para inserção dos aditivos. Conforme o polímero começa a escoar e as partículas de carga são envolvidas pelo polímero, a dissipação de energia passa a ser dominada pelo atrito viscoso entre camadas de fluido, provocando a queda do torque até se estabilizar (CANEDO; ALVES, 2015).

Nas Figuras 24b e 25b, foi possível observar que a temperatura do polímero ou do compósito dentro da câmara passa por uma redução no início do processamento, resultante da adição dos materiais à temperatura ambiente, e depois esta volta a se elevar e tende a estabilidade. Em tempos próximos a 7 minutos de processamento a temperatura dos materiais ultrapassa a da parede da câmara devido à dissipação de energia mecânica pelo do atrito viscoso.

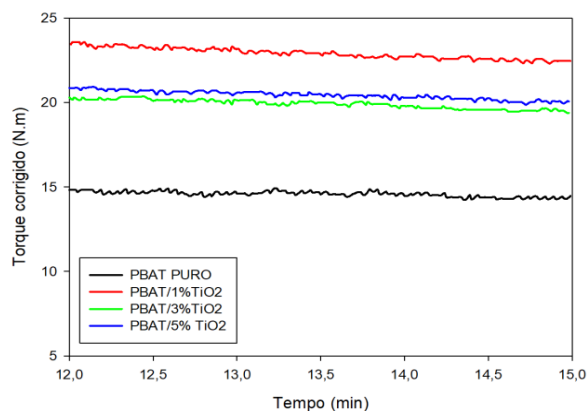
Para avaliar quantitativamente o efeito do teor de óxido de zinco e dióxido de titânio no comportamento reológico dos compósitos durante o processamento a 60 rpm foi calculado o torque corrigido (Z^*) à temperatura de referência ($T^* = 180^\circ\text{C}$) de acordo com a Equação 4 para as composições estudadas. Foi necessário utilizar o valor do parâmetro “ $n\beta$ ” encontrado na seção 4.2.2, e supondo que este parâmetro não varia consideravelmente com a incorporação da carga ao polímero, foram selecionadas as composições com 5% de carga para calcular-se o valor de $n\beta$. O valor calculado para o compósito PBAT/5%ZnO foi $n\beta = 0,0995$ e para a composição PBAT/5%TiO₂ o valor de $n\beta = 0,0256$. O torque corrigido é uma correção no valor do torque com o intuito de eliminar a influência da temperatura no valor do mesmo. Os resultados são apresentados nas Figuras 26 e 27 para o intervalo de 12 a 15 min de processamento.

Figura 26 - Torques corrigidos (Z^*) para os compósitos PBAT/ZnO na temperatura de 180 °C.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 27 - Torques corrigidos (Z^*) para os compósitos PBAT/TiO₂ na temperatura de 180 °C.

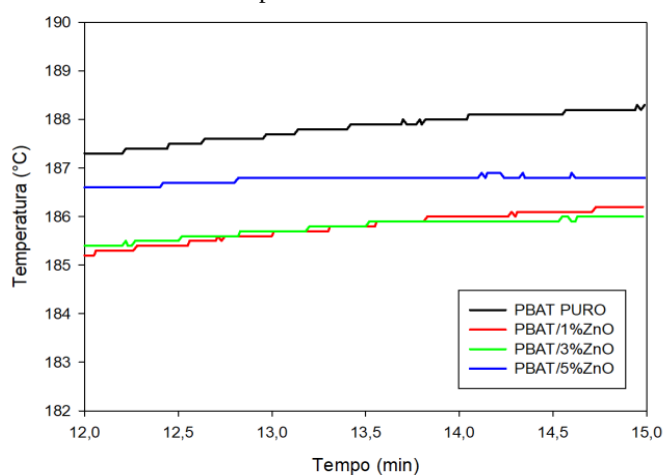


Fonte: O Autor, 2020.

A partir das Figuras 26 e 27, pode-se perceber que houve uma pequena variação nos valores do torque tanto para o PBAT puro quanto para os compósitos. Essa inclinação pode ser um indicativo de que o processamento ainda não atingiu a estabilidade e também que a matriz polimérica pode estar sofrendo degradação térmica. O estudo sobre a degradação será mais detalhado na seção 4.2.3.

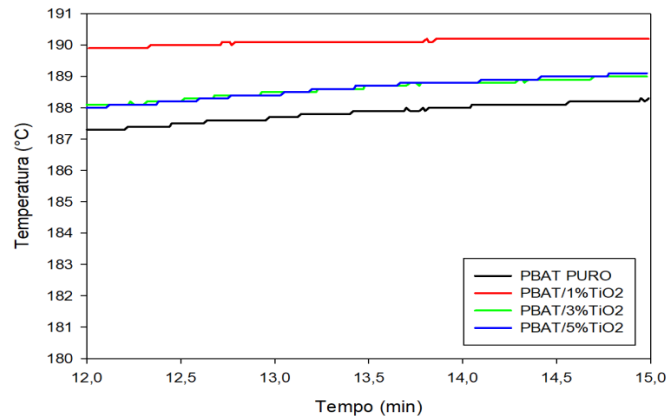
Nas Figuras 28 e 29 são apresentadas as temperaturas durante os últimos três minutos de processamento para o PBAT puro e seus compósitos com óxido de zinco e dióxido de titânio, respectivamente.

Figura 28 – Temperatura para o PBAT e seus compósitos com ZnO durante os três minutos finais de processamento.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 29 – Temperatura para o PBAT e seus compósitos com TiO_2 durante os três minutos finais de processamento.



Fonte: O Autor, 2020.

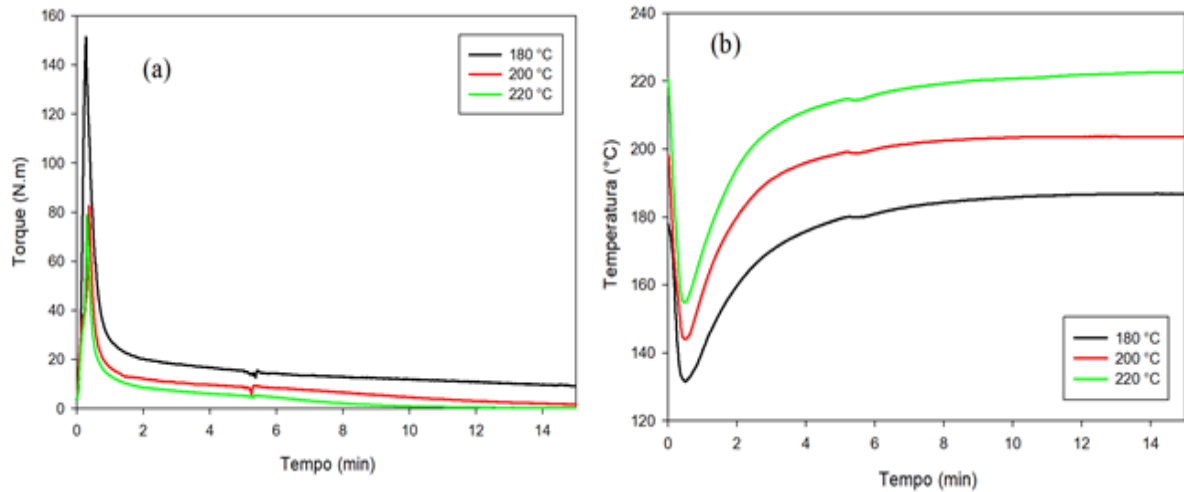
Nas Figuras 28 e 29, é possível observar que, embora a temperatura não se estabilize, as variações entre os valores iniciais e finais do período tende a ser menores que 2°C , não apresentando uma diferença significativa.

4.2.2 Caracterização Reológica

Visando investigar as propriedades reológicas dos compósitos PBAT/5%ZnO e PBAT/5% TiO_2 , foi realizado o processamento destas composições em duas fases distintas: no primeiro processamento, diferentes temperaturas da parede da câmara (180, 200 e 220°C) com rotação de 60 rpm; no segundo processamento, diferentes rotações (30, 60 e 120 rpm) mantendo-se a temperatura da parede da câmara a 180°C .

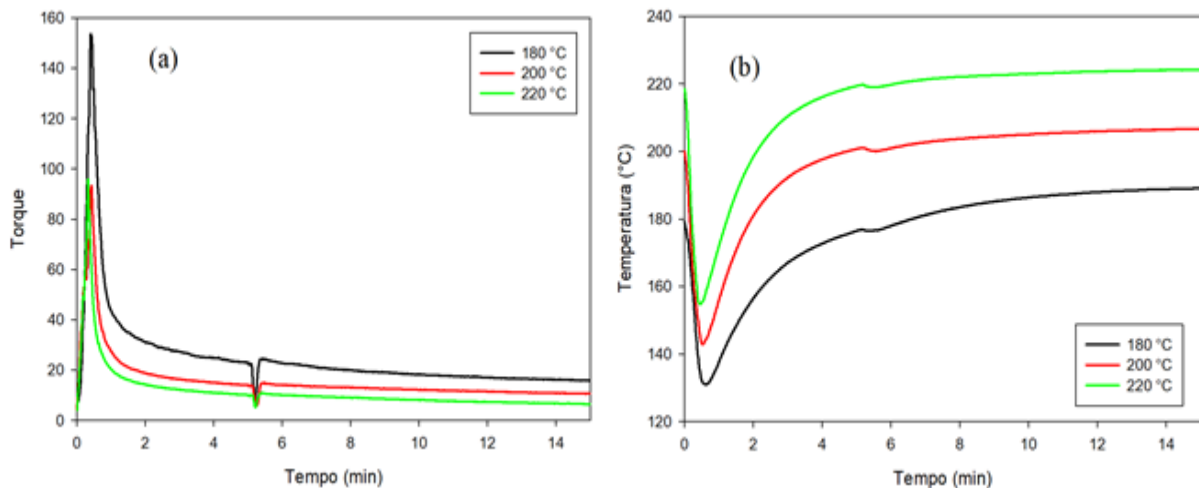
Nas Figuras 30 e 31 são apresentados os resultados dos perfis de torque (Figura 30a e 31a) e temperatura (Figura 30b e 31b) para o PBAT puro e compósitos com 5%ZnO e 5% TiO_2 .

Figura 30 - Processamento do PBAT/5%ZnO a diferentes temperaturas de parede da câmara. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura do material.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 31 - Processamento do PBAT/5%TiO₂ a diferentes temperaturas de parede da câmara. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura do material.



Fonte: O Autor, 2020.

Os resultados obtidos apontaram que nos três minutos finais, momento considerado como o processamento do fundido, o torque e a temperatura de todas as condições (180, 200 e 220 °C) estão estabilizados. Foi observado também que o aumento da temperatura da câmara influencia diretamente na temperatura final do polímero. O aumento da temperatura diminui a viscosidade do polímero, diminuindo assim o torque no estágio final (COSTA *et al.*, 2018).

A partir das Figuras 30 e 31 foram calculadas as médias aritméticas dos valores dos torques médios ($Z_{\text{médio}}$) e temperaturas médias ($T_{\text{média}}$) nos últimos três minutos dos processamentos. Em seguida foi aplicada a função $\ln$ (logaritmo neperiano) aos valores dos

torques médios e determinou-se as diferenças entre as temperaturas médias e a temperatura de referência ($T_{\text{média}} - T^*$). Os valores são apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7 – Valores médios de Torque e Temperatura nos últimos 3 minutos de processamento para o PBAT/5%ZnO.

Temperatura da parede da câmara (°C)	$Z_{\text{médio}}$ (Nm)	$T_{\text{média}}$ (°C)	$\ln(Z_{\text{médio}})$	$(T_{\text{média}} - T^*)$
180	9,96	186,76	2,30	6,76
200	2,26	203,62	0,81	23,62
220	0,29	222,38	-1,24	42,38

Fonte: O Autor, 2020.

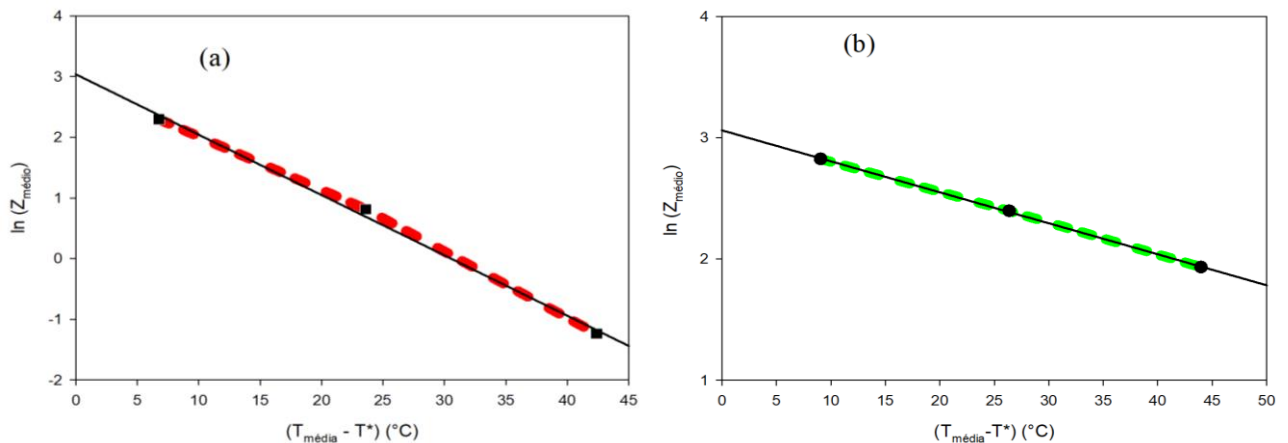
Tabela 8 – Valores médios de Torque e Temperatura nos últimos 3 minutos de processamento para o PBAT/5%TiO₂.

Temperatura da parede da câmara (°C)	$Z_{\text{médio}}$ (Nm)	$T_{\text{média}}$ (°C)	$\ln(Z_{\text{médio}})$	$(T_{\text{média}} - T^*)$
180	16,86	189,05	2,82	9,05
200	10,99	206,38	2,40	26,38
220	6,90	223,98	1,93	43,98

Fonte: O Autor, 2020.

A partir dos valores das Tabelas 7 e 8 foi possível plotar um gráfico de $\ln(Z_{\text{médio}})$ em função de $(T_{\text{média}} - T^*)$, onde de acordo com a Equação 3, o coeficiente angular corresponde a ‘ $-\frac{n\beta}{\ln 10}$ ’ (produto do índice de pseudoplasticidade pelo coeficiente de temperatura exponencial da viscosidade). Os gráficos de $\ln(Z_{\text{médio}})$ versus $(T_{\text{média}} - T^*)$ podem ser vistos na Figura 32, sendo (a) para o PBAT/5%ZnO e (b) para o PBAT/5%TiO₂, respectivamente.

Figura 32 - Plot de $\ln(Z_{\text{médio}})$ em função de $(T_{\text{médio}} - T^*)$. (a) PBAT/5%ZnO; (b) PBAT/5%TiO₂.

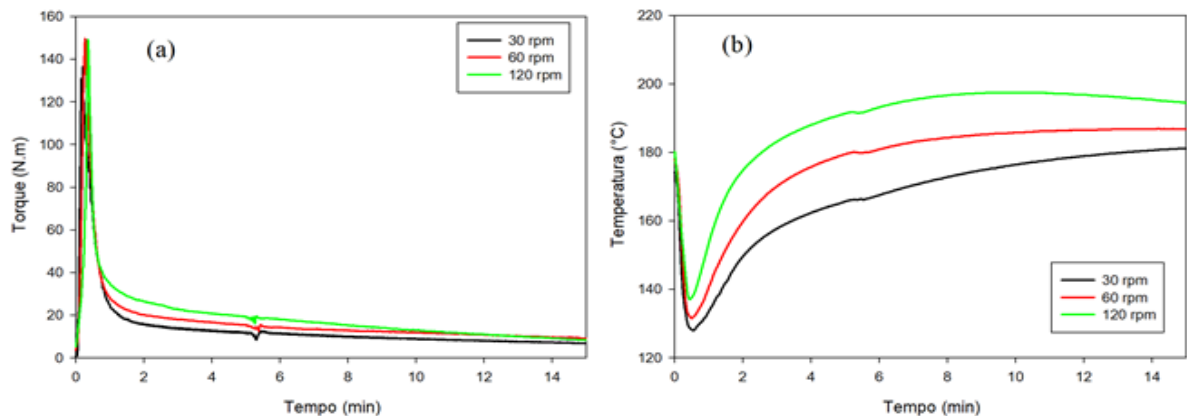


Fonte: O Autor, 2020.

De acordo com as regressões realizadas foi determinado para o compósito PBAT/5%ZnO um coeficiente angular de valor -0,0995 e para o PBAT/5%TiO₂ um coeficiente igual a -0,0256, o que significa $n\beta = 0,0995$ (PBAT/5%ZnO) e $n\beta = 0,0256$ (PBAT/5%TiO₂). Com os valores de $n\beta$ conhecidos é possível converter dados reais de Z e T em valores de torque corrigido Z^* para uma temperatura T^* desejada.

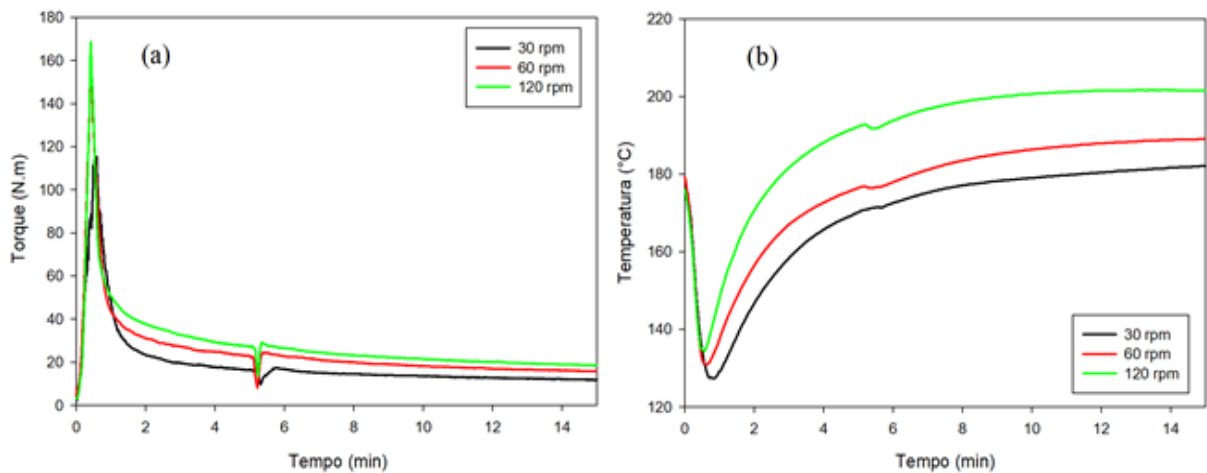
Para determinar o índice de pseudoplasticidade para as duas composições estudadas, foi necessário realizar o processamento a diferentes velocidades de rotação dos rotores para uma mesma temperatura de parede. Nas Figuras 33 e 34 são apresentados os resultados para os perfis de torque e temperatura neste novo processamento. Com o aumento da velocidade de rotação dos rotores, ocorre o aumento do torque e da temperatura no estágio final do processamento devido a uma maior quantidade de energia mecânica que é transformada em energia térmica.

Figura 33 - Processamento do PBAT/5%ZnO a diferentes rotações. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura do material.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 34 - Processamento do PBAT/5%TiO₂ a diferentes rotações. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura do material.



Fonte: O Autor, 2020.

A partir dos dados das Figuras 33 e 34 foi possível obter o valor do índice de pseudoplasticidade ‘ n ’ dos compósitos. Com o valor de ‘ $\eta\beta$ ’ determinado anteriormente, foi calculado os valores correspondentes de Z^* (para $T^* = 180$ °C) através da Equação 4 para o intervalo de tempo correspondente aos três minutos finais de cada ensaio desta fase. Com uma relação linear entre $\ln(Z^*_{\text{médio}})$ e $\ln(N)$ (Equação 5), o coeficiente angular desta relação é o índice de pseudoplasticidade ‘ n ’ procurado. Os valores de $Z^*_{\text{médio}}$ são apresentados nas Tabelas 9 e 10, e os gráficos de $\ln(Z^*_{\text{médio}})$ e $\ln(N)$ podem ser vistos na Figura 35.

Tabela 9 – Rotação nominal e correspondente torque corrigido médio para os 3 minutos finais do processamento do PBAT/5%ZnO.

Rotação nominal N (rpm)	$Z^*_{\text{médio}}$ (N.m)	$\ln(N)$	$\ln(Z^*_{\text{médio}})$
30	7,56	3,40	2,02
60	19,51	4,09	2,97
120	46,31	4,79	3,83

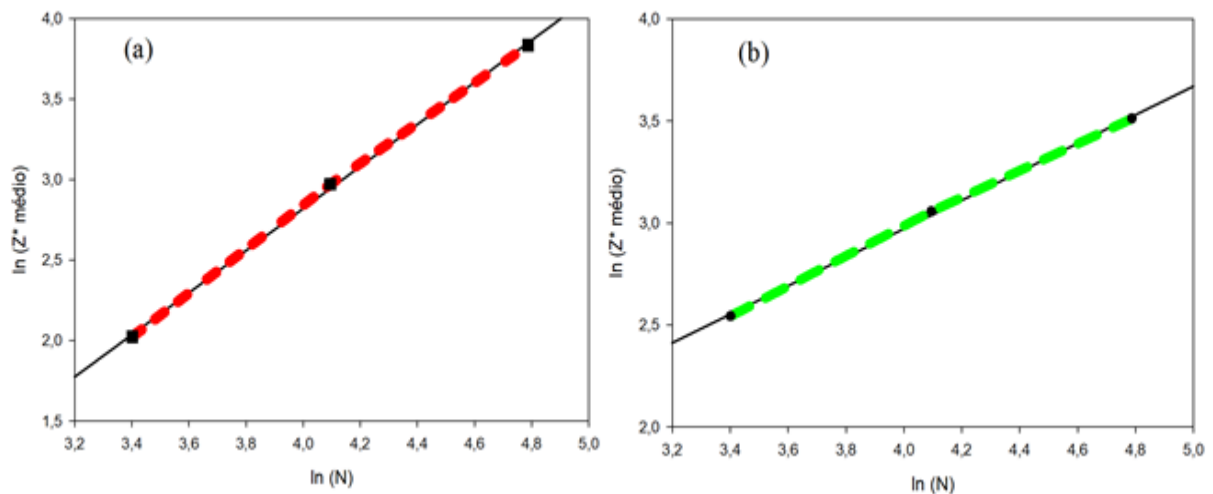
Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 10 – Rotação nominal e correspondente torque corrigido médio para os 3 minutos finais do processamento do PBAT/5%TiO₂.

Rotação nominal N (rpm)	$Z^*_{\text{médio}}$ (N.m)	$\ln(N)$	$\ln(Z^*_{\text{médio}})$
30	12,71	3,40	2,54
60	21,51	4,09	3,07
120	33,51	4,79	3,51

Fonte: O Autor, 2020.

Figura 35 - Plot de $\ln(Z^*_{\text{médio}})$ em função de $\ln(N)$ para o processamento do PBAT/5%ZnO (a) e do PBAT/5%TiO₂.



Fonte: O Autor, 2020.

O índice de pseudoplasticidade encontrado para o PBAT/5%ZnO foi $n=1,31$, indicando que esse compósito comporta-se como um fluido dilatante e o do PBAT/5%TiO₂ foi $n=0,70$, o que caracteriza o comportamento de um fluido pseudoplástico. O polímero fundido geralmente comporta-se como um pseudoplástico ($n < 1$), resultados semelhantes ao apresentado pelo PBAT/5%TiO₂ foram encontrados por de Almeida *et al.* (2016), ao estudar o processamento do PBAT com fibras vegetais, onde o valor de n foi igual a 0,8 e por Costa *et al.* (2015) ao estudar o processamento do PBAT com um extensor de cadeia (Joncryl), onde o valor de n foi igual a 0,5. Para o PBAT/5%ZnO, o valor de n encontrado pode ser atribuído à alguma hipótese assumida pelo modelo que não se aplique para descrever o comportamento reológico do compósito.

4.2.3 Degradação durante o processamento

Retomando as Figuras 26 e 27 é possível observar uma breve inclinação das curvas que descrevem o comportamento dos torques corrigidos. Essa inclinação pode significar tanto que o processamento ainda não atingiu a estabilidade, como também que a matriz polimérica pode estar sofrendo degradação térmica. Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados os valores de algumas grandezas referentes aos torques corrigidos das composições, nos últimos três minutos do processamento, como a Temperatura média ($T_{\text{média}}$), Torque corrigido médio ($Z^*_{\text{médio}}$) bem como a taxa de diminuição do torque ($-dZ^*/dt$), taxa relativa de diminuição do torque (R_Z) e a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal (R_M).

Tabela 11 – Valores de temperatura média ($T_{\text{média}}$), torque corrigido médio ($Z^*_{\text{médio}}$), inclinação do torque corrigido médio ($-dZ^*/dt$), taxa relativa de diminuição do torque (R_Z) e a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal (R_M) para o PBAT e seus compósitos com ZnO nos últimos três minutos de processamento.

Material	($T_{\text{média}}$) (°C)	($Z^*_{\text{médio}}$) (N.m)	($-dZ^*/dt$) (Nm/min)	R_Z (min ⁻¹)	R_M (min ⁻¹)
PBAT	187,8 ± 0,3	26,0 ± 0,4	-0,38 ± 0,02	-0,015 ± 0,001	-0,0039 ± 0,0003
PBAT/1% ZnO	185,8 ± 0,3	17,9 ± 0,2	0,12 ± 0,01	0,0067 ± 0,0006	0,0017 ± 0,0002
PBAT/3% ZnO	185,8 ± 0,2	15,6 ± 0,6	0,71 ± 0,01	0,045 ± 0,001	0,012 ± 0,001
PBAT/5% ZnO	186,8 ± 0,1	19,5 ± 0,8	0,88 ± 0,01	0,045 ± 0,002	0,012 ± 0,001

Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 12 – Valores de temperatura média ($T_{\text{média}}$), torque corrigido médio ($Z^*_{\text{médio}}$), inclinação do torque corrigido médio ($-dZ^*/dt$), taxa relativa de diminuição do torque (R_Z) e a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal (R_M) para o PBAT e seus compósitos com TiO_2 nos últimos três minutos de processamento.

Material	($T_{\text{média}}$) (°C)	($Z^*_{\text{médio}}$) (N.m)	($-dZ^*/dt$) (Nm/min)	R_Z (min^{-1})	R_M (min^{-1})
PBAT	$187,8 \pm 0,3$	$14,6 \pm 0,2$	$0,14 \pm 0,01$	$0,001 \pm 0,001$	$0,003 \pm 0,002$
PBAT/1% TiO_2	$190,1 \pm 0,1$	$22,9 \pm 0,3$	$0,36 \pm 0,01$	$0,016 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,004$
PBAT/3% TiO_2	$188,6 \pm 0,3$	$19,9 \pm 0,3$	$0,29 \pm 0,01$	$0,015 \pm 0,001$	$0,005 \pm 0,001$
PBAT/5% TiO_2	$188,6 \pm 0,3$	$20,4 \pm 0,2$	$0,28 \pm 0,01$	$0,014 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,001$

Fonte: O Autor, 2020.

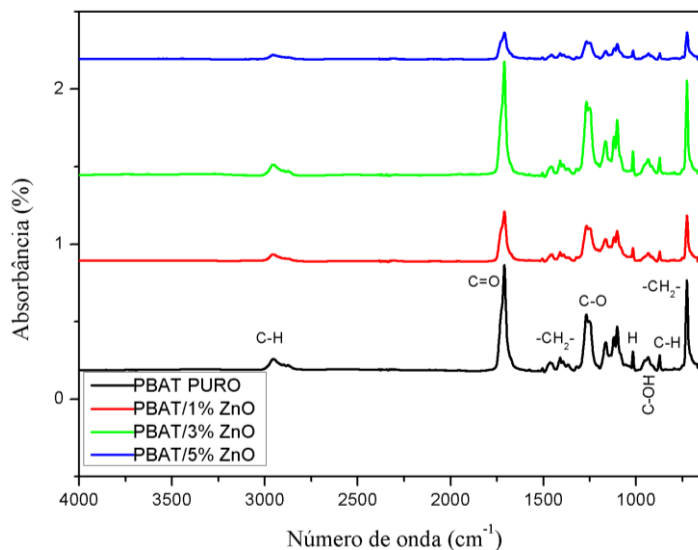
Como é possível observar nas Tabelas 11 e 12, a queda do torque ($-dZ^*/dt$) é pequena, indicando que o material foi bem preparado. Os maiores valores de $-dZ^*/dt$ foram das composições com 3 e 5% de ZnO , que podem ser confirmados graficamente pela inclinação das curvas na Figura 26. Para R_Z e R_M , que representam as taxas de degradação durante o processamento do fundido, os valores são pequenos, indicando que a degradação da matriz foi baixa, tendo como maiores valores os apresentados pelas composições PBAT/3% ZnO e PBAT/5% ZnO .

Os valores da inclinação do torque corrigido médio ($-dZ^*/dt$), da taxa relativa de diminuição do torque (R_Z) e da taxa de variação relativa da massa molar média ponderal (R_M) referentes ao PBAT/3% ZnO e ao PBAT/5% ZnO podem significar tanto que o processamento ainda não atingiu a estabilidade, como também que a matriz polimérica pode estar sofrendo um início de degradação térmica.

4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO

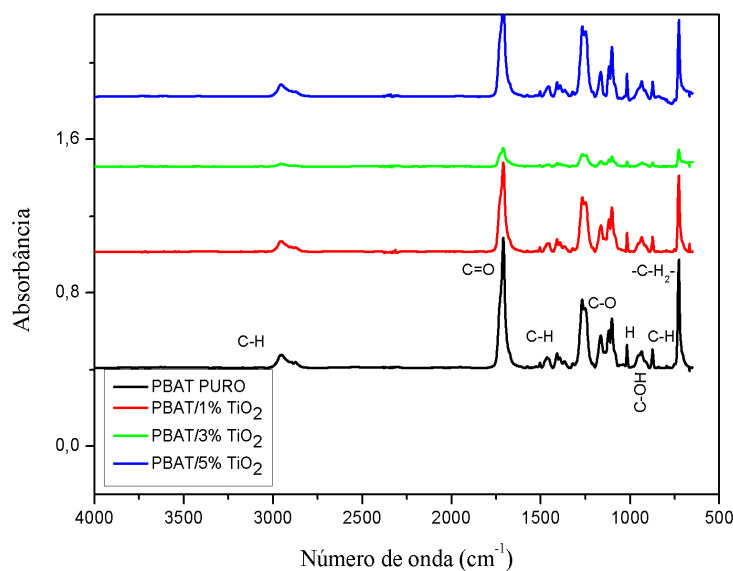
Nas Figuras 36 e 37 são apresentados os espectros FTIR do PBAT puro e dos compósitos com ZnO e TiO_2 , respectivamente.

Figura 36 – Espectros FTIR dos pellets PBAT puro e compósitos com ZnO.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 37 – Espectros FTIR dos pellets do PBAT puro e compósitos com TiO₂.



Fonte: O Autor, 2020.

A partir dos espectros das Figuras 36 e 37 é possível confirmar tanto para o PBAT puro quanto para os compósitos a presença das seguintes bandas de vibração: 2953 cm^{-1} a qual é atribuída à deformação axial da ligação C-H, podendo ser das alifáticas e aromáticas (AL-ITRY et al., 2012; WENG et al., 2013); 1709 cm^{-1} , que representa a vibração de estiramentos dos grupos carbonila (C=O) nas ligações ésteres (KIJCHAVENGKUL; AURAS; RUBINO, 2008; VENKATESAN; RAJESWARI, 2017); 1454 cm^{-1} e 1409 cm^{-1} podem ser relacionadas à vibração da ligação C-H nos grupos metil (CH₃) (LI et al., 2018c); 1268 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} e 1103 cm^{-1} representam a vibração de estiramento do C-O na ligação éster (AL-

ITRY et al., 2012; WENG et al., 2013; SIRISINHA; SOMBOON, 2012); 1018 cm^{-1} representa a flexão da superfície de átomos de hidrogênio adjacentes ao anel fenil (CAI; LV; FENG, 2013; LI *et al.*, 2018c); 936 cm^{-1} está relacionada à deformação para fora do plano do C-OH; 874 cm^{-1} é atribuído ao dobramento da ligação C-H dos anéis aromáticos (AL-ITRY *et al.*, 2012). A banda em 727 cm^{-1} representa quatro ou mais grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$) adjacentes presentes na cadeia (KIJCHAVENGKUL; AURAS; RUBINO, 2008; KUMAR et al., 2010; VENKATESAN; RAJESWARI, 2017).

A composição com 3% de ZnO apresentou os picos mais similares ao do PBAT puro. As outras duas composições com ZnO (1 e 5%) tiveram os valores de intensidade dos picos bastante reduzidos. As reduções no comprimento de onda 1709 cm^{-1} e no grupo 1268, 1165 e 1103 cm^{-1} podem estar relacionadas aos grupos C=O e C-O nas ligações ésteres, indicando que ocorreu alguma degradação nessas regiões (VENKATESAN; RAJESWARI, 2016).

As intensidades dos picos para a composição com 1% de TiO_2 foram próximos dos apresentados pelo polímero. As variações mais significativas foram observadas com a adição de 3% da carga. Da mesma forma que com o ZnO, há indícios de degradação nos grupos C=O e C-O nas ligações ésteres (VENKATESAN; RAJESWARI, 2017).

Para confirmar os possíveis indícios de degradação nos grupos C=O nas ligações ésteres, foi calculado o índice de carbonila (IC) utilizando a Equação 20, onde I_{1709} é a intensidade da banda de número de onda 1709 cm^{-1} , que representa a vibração do grupo carbonila da ligação éster, e I_{1409} é a intensidade da banda de número de onda 1409 cm^{-1} (banda de referência), que representa a vibração do grupo metil (ANANKAPHONG; PENTRAKOON; JUNKASEM, 2015).

$$\text{IC} = \frac{I_{1709}}{I_{1409}} \quad (20)$$

Utilizando os dados extraídos das Figuras 36 e 37, os valores de IC, para cada composição foi calculado a partir da Equação 20 e estão registrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Índice de carbonila (IC) para o PBAT puro e compósitos com ZnO e TiO₂.

Composição	IC	Composição	IC
PBAT puro	9,24	PBAT puro	9,24
PBAT/1%ZnO	6,96	PBAT/1%TiO ₂	8,85
PBAT/3%ZnO	9,18	PBAT/3%TiO ₂	7,31
PBAT/5%ZnO	5,67	PBAT/5%TiO ₂	8,36

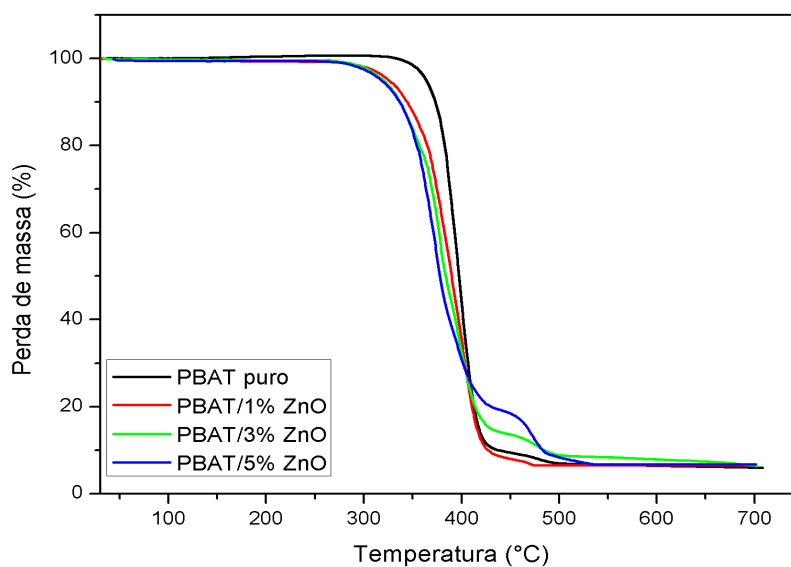
Fonte: O Autor, 2020.

A hidrólise das ligações ésteres gera como consequência uma redução de grupos carbonila, que pode ser verificada com a redução do IC (ANANKAPHONG; PENTRAKON; JUNKASEM, 2015). Os valores do IC para os compósitos com ZnO e TiO₂ foram todos menores do que o do polímero puro, tendo os compósitos PBAT/3%ZnO e PBAT/1%TiO₂ os valores mais próximos do apresentado pelo PBAT puro.

4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

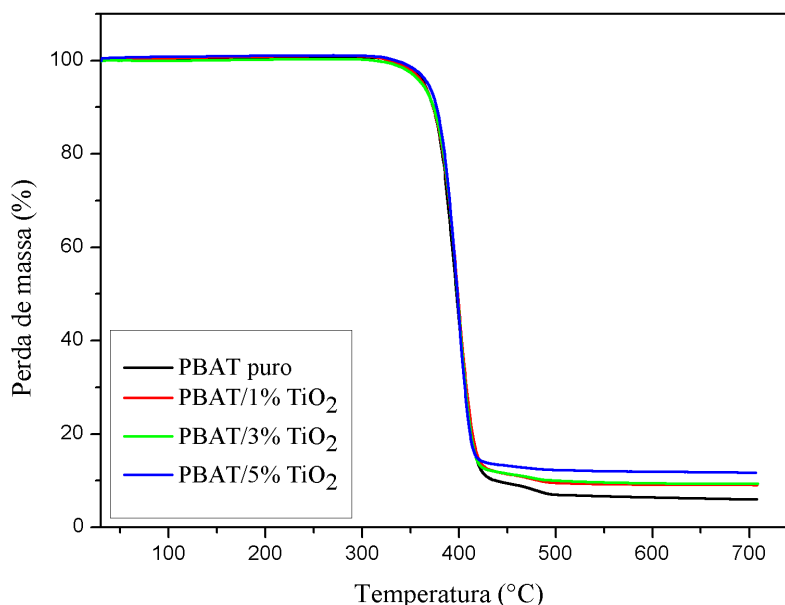
Nas Figuras 38 e 39 são apresentadas as curvas de TGA para a amostra de PBAT puro e compósitos de PBAT/ZnO e PBAT/TiO₂.

Figura 38 - Curvas de TGA referentes à análise térmica do PBAT puro e compósitos com ZnO.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 39 - Curvas de TGA referentes à análise térmica do PBAT puro e compósitos com TiO_2 .



Fonte: O Autor, 2020.

De acordo com as Figuras 38 e 39 é possível observar que o polímero puro e os compósitos com TiO_2 apresentaram uma única etapa de degradação térmica, enquanto que os compósitos com a introdução do ZnO apresentaram duas etapas como encontrado nos trabalhos de Venkatesan e Rajeswari (2016) e Venkatesan e Rajeswari (2017). A temperatura inicial de degradação do PBAT foi registrada em torno de 320 °C e a adição dos diferentes percentuais da carga de ZnO antecipou essa temperatura para valores próximos a 250°C. Já as curvas que descrevem a degradação dos compósitos com TiO_2 , sobrepuseram-se à curva do PBAT na região da degradação, apresentando temperatura inicial de 320 °C e final de 430 °C.

Das curvas de DTG (Figuras A1 e A2 do Apêndice A), identificou-se a taxa máxima de degradação para cada composição que são em valores aproximados, -1,7703 para o PBAT, -1,5105 para o PBAT/1% ZnO , -1,3599 para o PBAT/3% ZnO , -1,4285 para o PBAT/5% ZnO , -1,9641 para o PBAT/1% TiO_2 , -1,7695 para o PBAT/3% TiO_2 e -1,9640 para o PBAT/5% TiO_2 .

As Tabelas 14 e 15 mostram algumas temperaturas de degradação para o PBAT e compósitos com ZnO e TiO_2 , obtidas a partir das Figuras 38 e 39 e de acordo com os dados de TGA e DTG.

Tabela 14 - Temperaturas de degradação a 10% ($T_{10\%}$), 50% ($T_{50\%}$) e temperatura de máxima taxa de degradação ($T_{\max}$) para as amostras de PBAT puro e PBAT/ZnO em diferentes concentrações.

Amostra	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)	Resíduo a 700 °C
				(%)
PBAT puro	373	397	394	6,0
PBAT/1%ZnO	344	390	394	6,5
PBAT/3%ZnO	337	384	378	6,4
PBAT/5%ZnO	336	378	377	6,8

Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 15 - Temperaturas de degradação a 10% ($T_{10\%}$), 50% ($T_{50\%}$) e temperatura de máxima taxa de degradação ($T_{\max}$) para as amostras de PBAT puro e PBAT/TiO₂ em diferentes concentrações.

Amostra	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)	Resíduo a 700 °C
				(%)
PBAT puro	373	397	394	6,0
PBAT/1%TiO ₂	373	399	395	9,0
PBAT/3% TiO ₂	373	398	395	9,0
PBAT/5% TiO ₂	376	398	395	11,7

Fonte: O Autor, 2020.

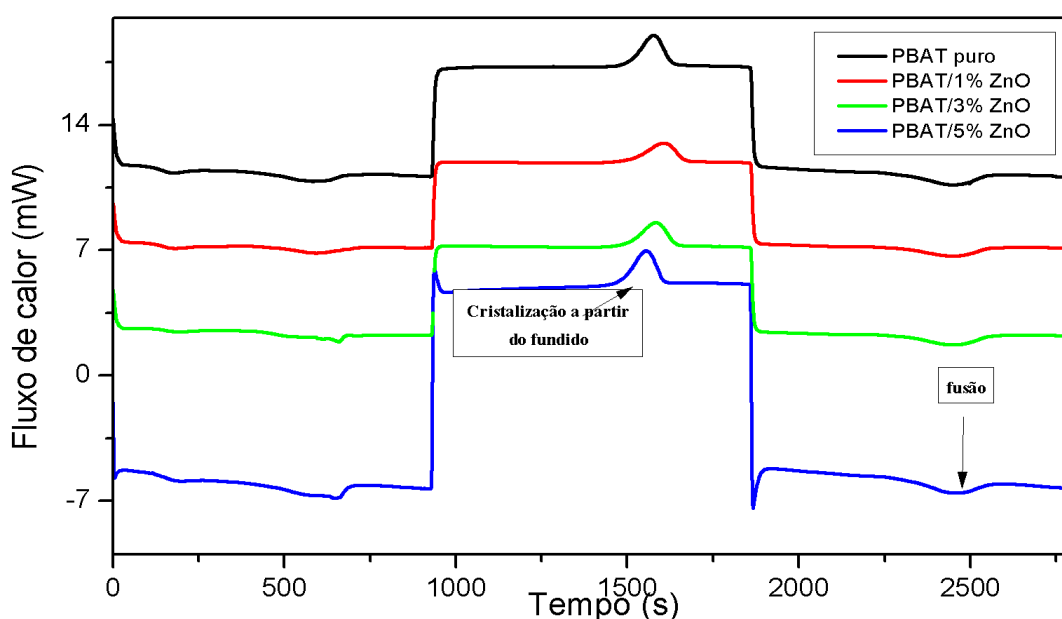
Como mostrado anteriormente nas Figuras 38 e 39, os valores apresentados nas Tabelas 14 e 15 comprovam as influências já mencionadas pelos dois óxidos. Para os compósitos com TiO₂ os valores de $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ e $T_{\max}$ foram semelhantes ao do PBAT puro e o aumento da massa residual sugere que seja em função da carga adicionada. Porém, para os compósitos com ZnO os valores de $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ e $T_{\max}$ foram menores quando comparados ao do PBAT puro.

O efeito de diminuição da estabilidade térmica pela adição de ZnO pode ser explicado pelo fato da carga está acelerando a troca de calor e o transporte de massa necessário para que haja degradação, que esteja aumentando a mobilidade da matriz polimérica ou ainda proporcionando um efeito catalítico sobre a degradação da matriz (D'AMICO; MANFREDI; CYRAS, 2012). Nesse caso específico, o metal parece induzir reações de hidrólise, que são comuns em poliésteres. Resultados semelhantes foram encontrados por Bheemaneni, Saravana e Kandaswamy (2018) em seu trabalho com compósitos PBAT/wollastonita e Lima Júnior *et al.* (2016) no estudo da degradação térmica de nanocompósitos PHB/ZnO.

4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

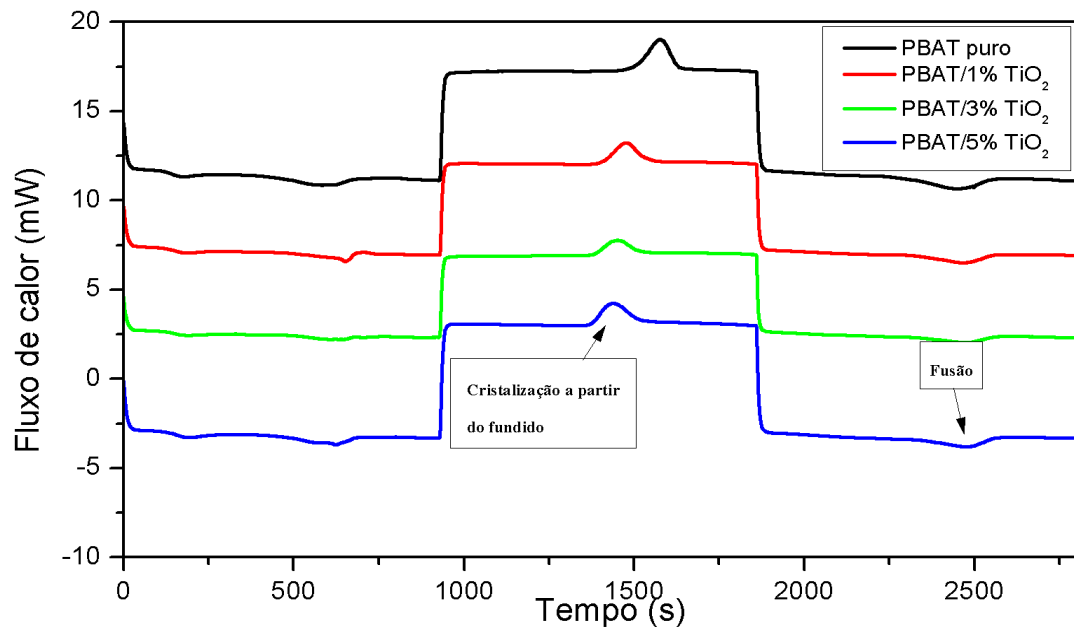
Foram construídos gráficos do fluxo de calor *versus* tempo para todas as composições estudadas, os quais são mostrados nas Figuras 40 e 41. Em todos os casos foi identificado um evento exotérmico que caracteriza a mudança de fase durante o resfriamento (cristalização a partir do fundido do PBAT puro e dos compósitos PBAT/ZnO e PBAT/TiO₂) e outro evento endotérmico que representa a mudança de fase durante o aquecimento (fusão da fase cristalina do PBAT puro e dos compósitos PBAT/ZnO e PBAT/TiO₂).

Figura 40 – Fluxo de calor *versus* tempo para o PBAT puro e compósitos com ZnO.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 41 – Fluxo de calor versus tempo para o PBAT puro e compósitos com TiO_2 .



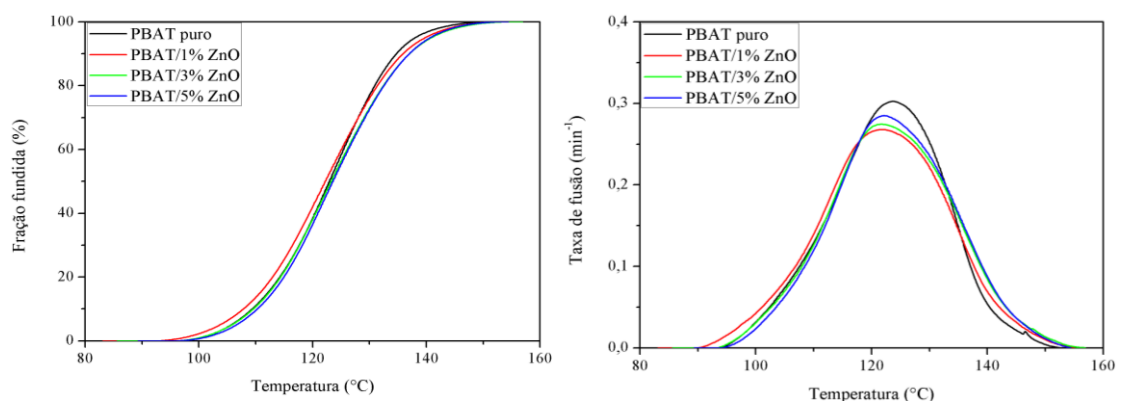
Fonte: O Autor, 2020.

Os dados obtidos no DSC foram tratados e os eventos da fusão e da cristalização foram analisados no programa INTEGRAL, um programa que foi desenvolvido para facilitar a avaliação de alguns parâmetros envolvidos nos eventos estudados (CANEDO, 2016).

4.5.1 Estudo da fusão dos compósitos

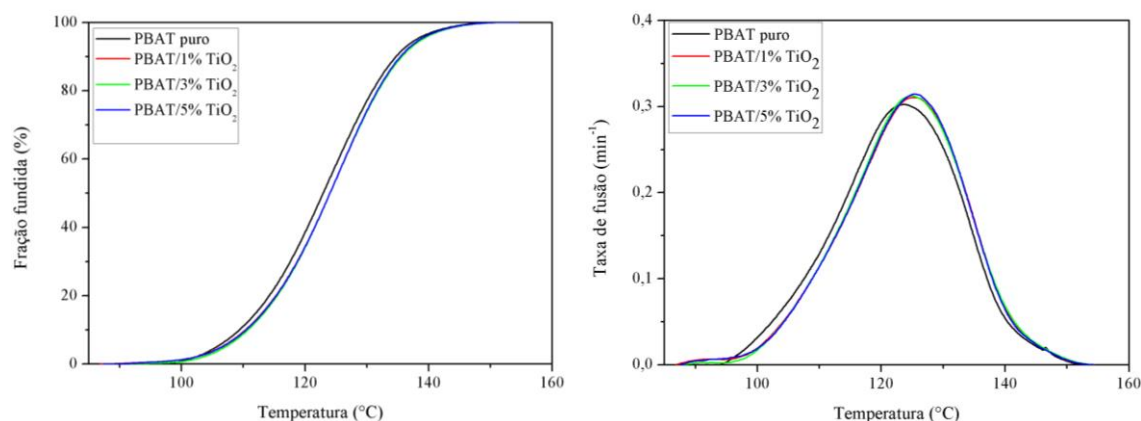
A fusão das composições foi estudada inicialmente a uma taxa fixa de aquecimento de $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As Figuras 42 e 43 apresentam a fração fundida e a taxa de fusão para o PBAT e os compósitos PBAT/ ZnO e PBAT/ TiO_2 .

Figura 42 - Fração fundida e taxa de fusão versus temperatura para o PBAT e compósitos PBAT/ ZnO .



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 43 - Fração fundida e taxa de fusão versus temperatura para o PBAT e compósitos PBAT/TiO₂.



Fonte: O Autor, 2020.

As Tabelas 16 e 17 apresentam os dados do evento de fusão para os compósitos PBAT/ZnO e PBAT/TiO₂.

Tabela 16 – Dados da fusão referentes ao PBAT puro e compósitos PBAT/ZnO, obtidos do programa Integral à taxa de 7,5 °C/min.

$\Phi = 7,5^\circ\text{C/min}$	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_m (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$f_{\text{máx}}$ (min ⁻¹)	$f_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_F (J/g)	ΔX_F (%)
PBAT puro	9,27	97,75	122,93	149,26	123,77	23,25	0,3024	0,2089	3,36	12,63	11,08
PBAT/1% ZnO	7,48	93,91	122,21	151,77	121,80	26,00	0,2677	0,1874	3,77	15,87	13,92
PBAT/3% ZnO	7,31	97,33	123,25	152,70	121,52	25,75	0,2741	0,1927	3,46	14,78	12,97
PBAT/5% ZnO	8,59	97,47	123,55	151,52	122,11	24,88	0,2847	0,1983	3,48	14,22	12,47

Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 17 – Dados da fusão referentes ao PBAT puro e aos compósitos PBAT/TiO₂, obtidos do programa Integral à taxa de 7,5 °C/min.

$\Phi = 7,5^\circ\text{C/min}$	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_m (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$f_{\text{máx}}$ (min ⁻¹)	$f_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_F (J/g)	ΔX_F (%)
PBAT puro	9,27	97,75	122,93	149,26	123,77	23,25	0,3024	0,2089	3,36	12,63	11,08
PBAT/1% TiO₂	7,58	89,63	124,04	149,98	124,75	22,38	0,3105	0,2088	4,59	11,86	10,40
PBAT/3% TiO₂	5,76	92,37	124,06	150,33	124,87	22,50	0,3122	0,2121	4,22	16,48	14,45
PBAT/5% TiO₂	8,59	90,34	124,03	149,99	125,37	22,13	0,3143	0,2106	4,49	10,51	9,22

Fonte: O Autor, 2020.

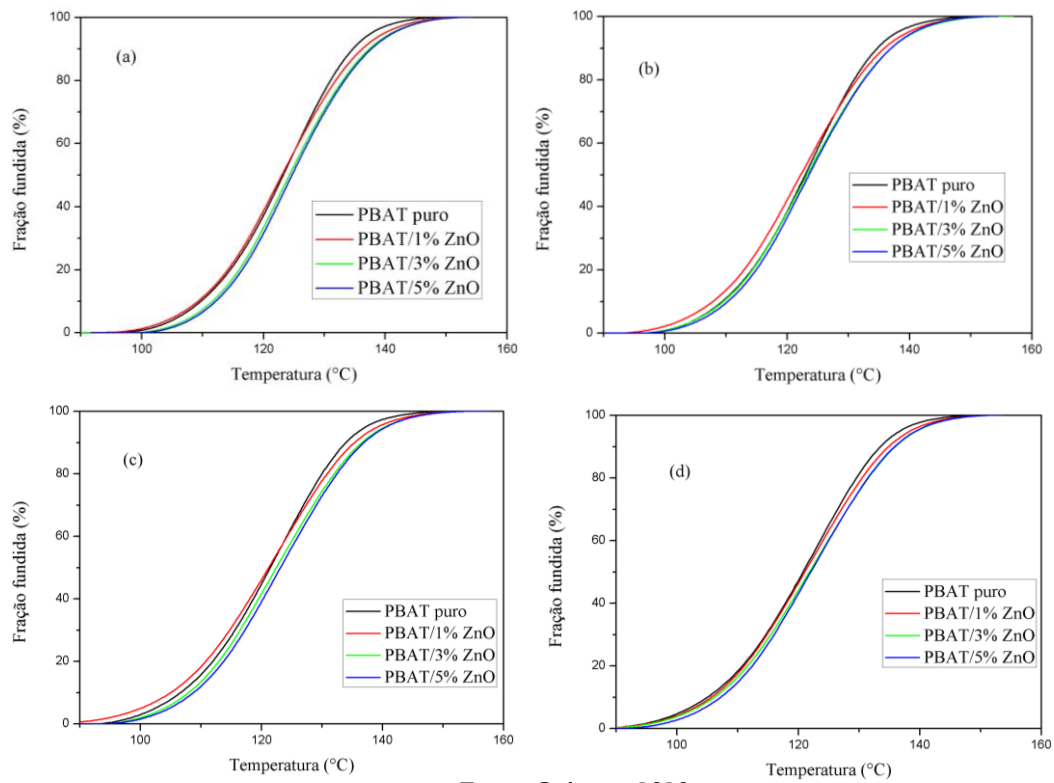
A partir dos dados das Tabelas 16 e 17, observa-se que o início da fusão ($T_{0,1\%}$) foi antecipado com a adição da carga de TiO_2 . Em relação às temperaturas de fusão (T_m) os valores apresentados pelos compósitos foram bem próximos do apresentado pelo polímero puro, porém, para os compósitos com ZnO esses valores foram menores do que o do polímero e para os compósitos com TiO_2 os valores foram maiores acompanhados da tendência de quanto maior o teor de carga maior a temperatura de fusão. As taxas de fusão máxima ($f_{\text{máx}}$) para os compósitos com TiO_2 apresentaram valores maiores quando comparados tanto ao PBAT puro quanto aos compósitos com ZnO . Avaliando a cristalinidade exibida durante o evento da fusão (ΔX_F), a adição das cargas não afetou tal propriedade. Para os compósitos com ZnO , a maior variação de cristalinidade corresponde a aproximadamente 3% em relação ao PBAT puro, e para os com TiO_2 esse valor é próximo a 3,5%.

Os valores encontrados para os compósitos com ZnO e TiO_2 foram próximos do PBAT puro, exceto os valores que representam a temperatura inicial da fusão ($T_{0,1\%}$) para os compósitos com TiO_2 , onde a presença da carga em qualquer quantidade antecipou o início do evento. Silva *et al.* (2017) estudaram a influência do ZnO na matriz de PHB e através da análise de DSC constataram que a adição do ZnO como verificado nesse trabalho também não promoveu efeitos significativos sobre as temperaturas de fusão. Variações semelhantes para a cristalinidade durante a fusão (ΔX_F) foram encontradas por Hoffmann *et al.* (2019) ao estudarem o impacto da adição de fibras de babaçu na blenda PBAT/PHB.

4.5.1.1 Influência das taxas e do teor de carga na fusão dos compósitos

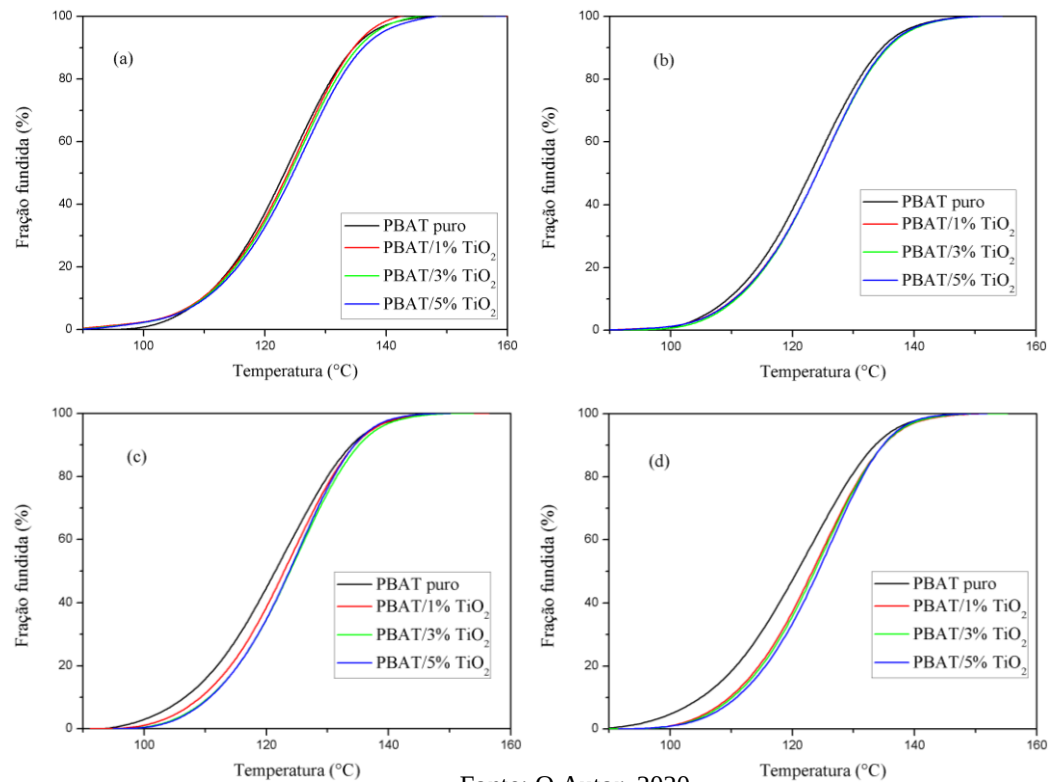
As Figuras 44 e 45 mostram os perfis da fração fundida em função da temperatura para o PBAT puro e seus compósitos 1, 3 e 5% de óxido de zinco e dióxido de titânio, separados pelas taxas de aquecimento de 5, 7,5, 15, e 20 °C/min.

Figura 44- Curvas de fração fundida em função da temperatura para o PBAT puro e os compósitos com ZnO. (a) 5°C/min; (b) 7,5°C/min; (c) 15°C/min; (d) 20°C/min.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 45- Curvas de fração fundida em função da temperatura para o PBAT puro e os compósitos com TiO₂. (a) 5°C/min; (b) 7,5°C/min; (c) 15°C/min; (d) 20°C/min.

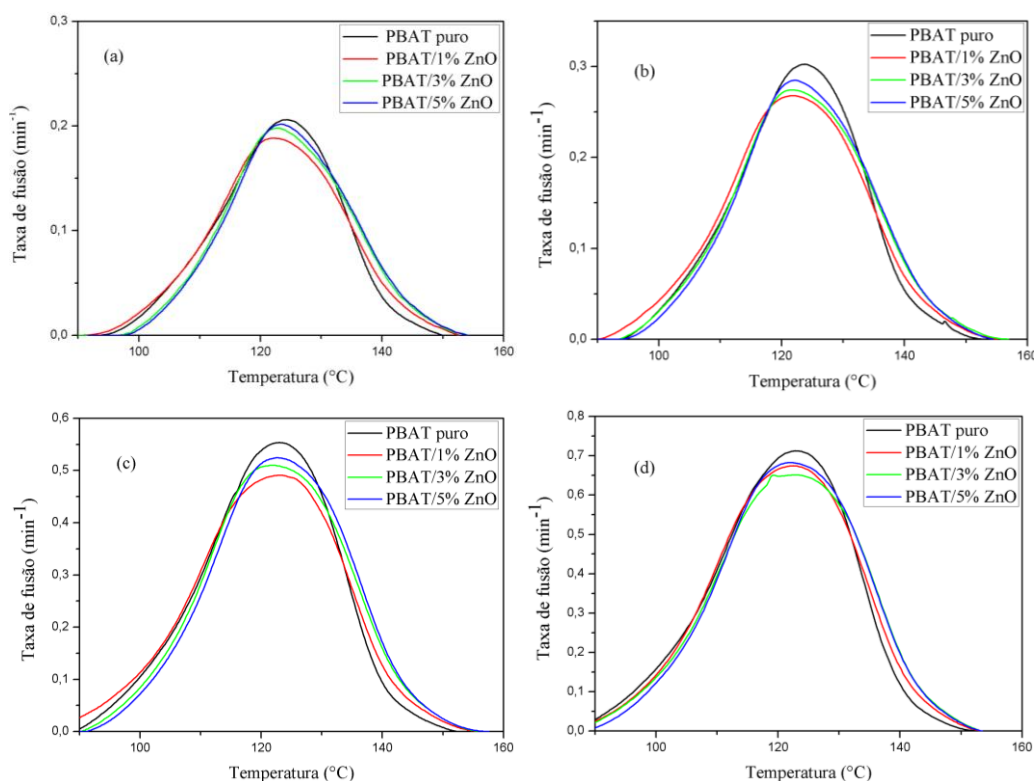


Fonte: O Autor, 2020.

Para as composições com ZnO (Figura 44), as curvas tendem a sobreposição independente do valor da taxa, indicando que o teor de óxido não influenciou nem no início nem no final desse evento. Para as composições com TiO₂ (Figura 45), houve sobreposição das curvas a taxas pequenas (5 °C/min (a) e 7,5 °C/min (b)) e para as demais taxas é possível observar que a presença do dióxido de titânio proporcionou um retardo do início do evento de fusão, mas que a conclusão do evento ocorreu a temperaturas próximas.

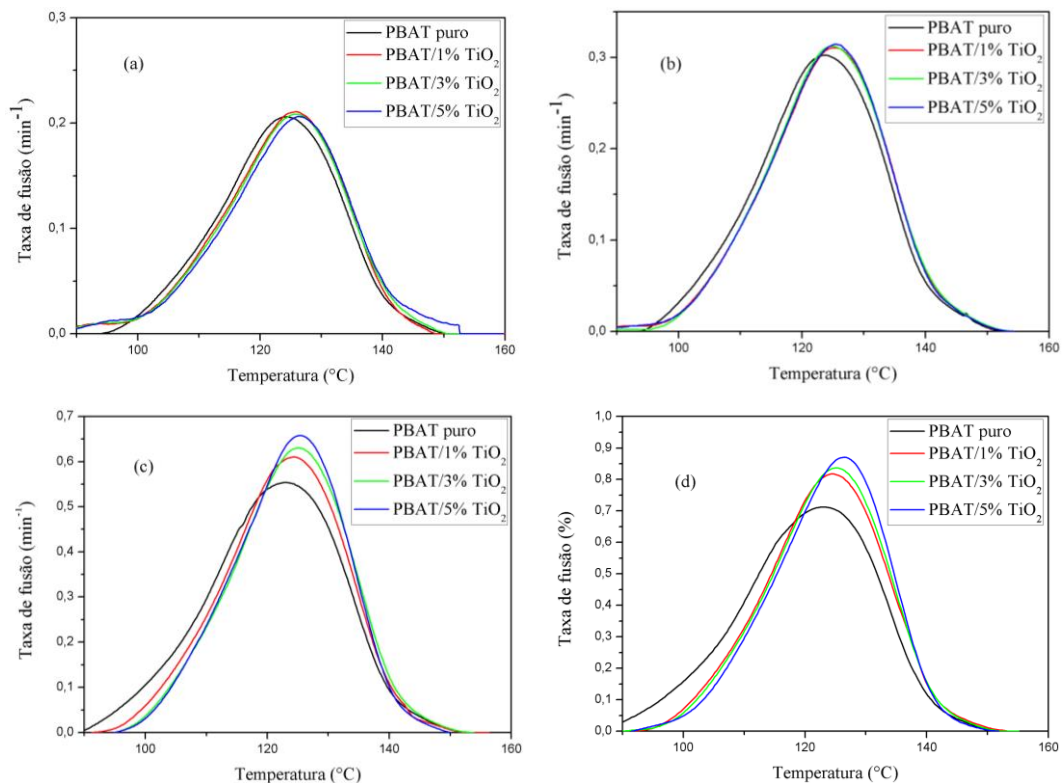
Nas Figuras 46 e 47 são apresentadas as curvas de taxa de fusão em função da temperatura para as composições estudadas, organizadas de acordo com as taxas de aquecimento empregadas.

Figura 46- Curvas de taxa de fusão em função da temperatura para o PBAT puro e os compósitos com ZnO. (a) 5°C/min; (b) 7,5°C/min; (c) 15°C/min; (d) 20°C/min.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 47- Curvas de taxa de fusão em função da temperatura para o PBAT puro e os compósitos com TiO_2 . (a) $5^\circ\text{C}/\text{min}$; (b) $7,5^\circ\text{C}/\text{min}$; (c) $15^\circ\text{C}/\text{min}$; (d) $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

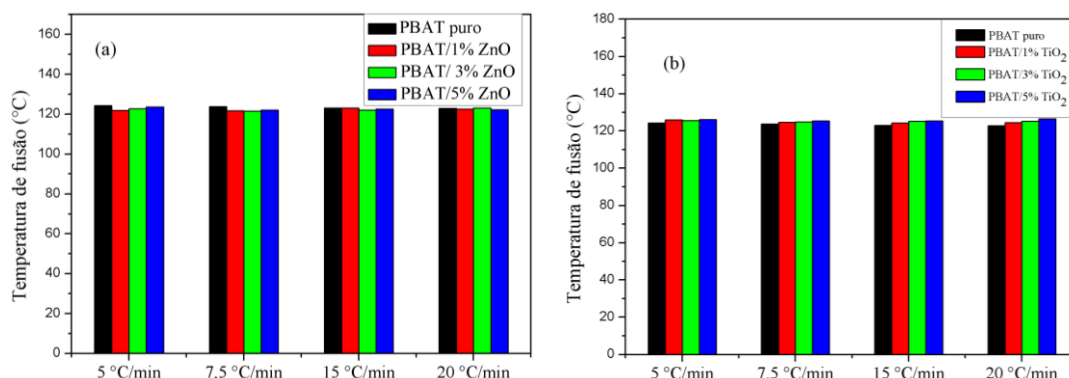


Fonte: O Autor, 2020.

O aumento da taxa de aquecimento elevou a taxa máxima de fusão, ponto correspondente à altura do pico formado por cada curva. Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de que com uma velocidade maior, o material tem menos tempo para passar pelo processo de fusão, necessitando de uma taxa maior para completar tal evento (CIPRIANO *et al.*, 2016; WELLEN *et al.*, 2015a). Para o efeito da presença das cargas, é possível observar que a maior parte dos compósitos com ZnO apresentaram taxa máxima de fusão menores do que a do polímero puro, já para os compósitos com TiO_2 , o efeito foi contrário, a maior parte desses compósitos apresentaram taxa máxima de fusão maior do que a do PBAT puro.

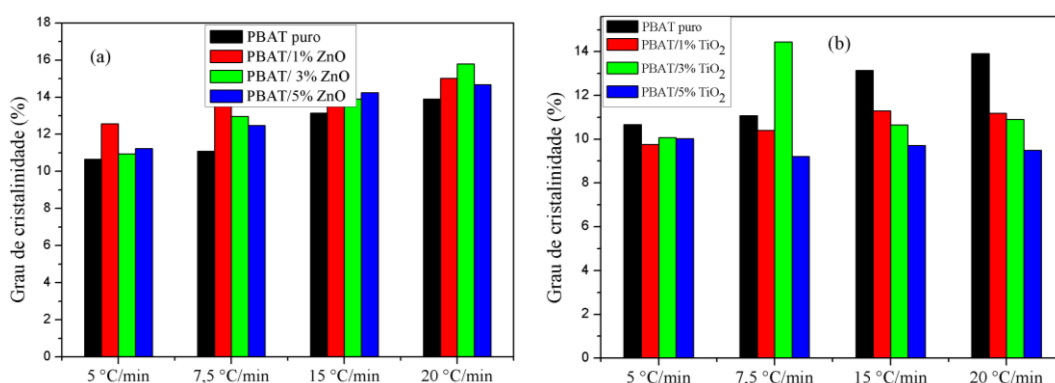
Nas Figuras 48 e 49 são apresentadas as temperaturas de fusão e cristalinidade durante a fusão para o PBAT e seus compósitos com ZnO e TiO_2 .

Figura 48 – Temperatura de fusão em função das taxas empregadas para compósitos com ZnO (a) e (b) compósitos com TiO₂.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 49 – Grau de cristalinidade em função das taxas empregadas para compósitos com ZnO (a) e (b) compósitos com TiO₂.



Fonte: O Autor, 2020.

Na Figura 48, nota-se que a temperatura de fusão tende a permanecer constante independente da taxa de fusão empregada ou do teor de carga presente, indicando que a temperatura de fusão parece não foi afetada nem pela taxa nem pelo teor de carga.

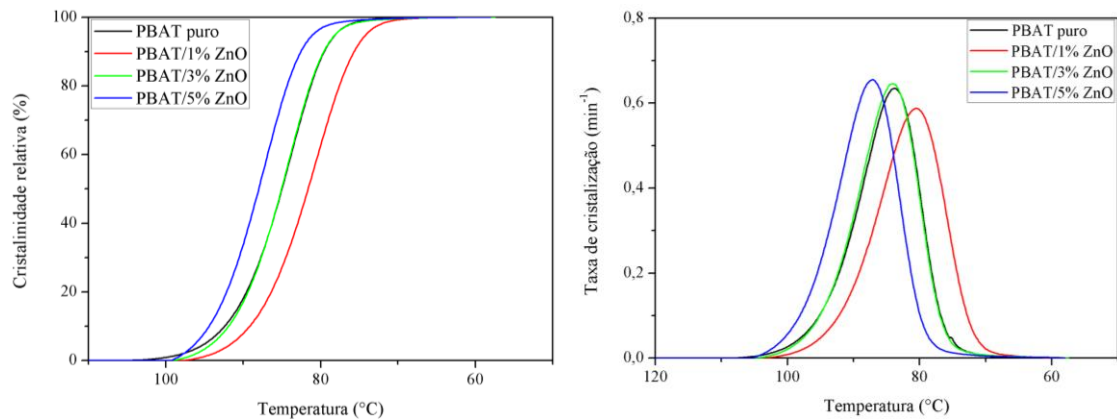
Na Figura 49, o polímero puro e as composições com ZnO apresentaram progressivos aumentos do grau de cristalinidade com o aumento da taxa. Os compósitos com TiO₂ não apresentaram tendência com o aumento da taxa de aquecimento. Em relação ao teor de carga foi observado que todos os compósitos com ZnO apresentaram cristalinidade maior do que o PBAT puro e para os compósitos com TiO₂ os valores da cristalinidade foram todos menores do que o do PBAT puro.

A variabilidade dos valores dos graus de cristalinidade durante a fusão ficaram na faixa de 9-16%, indicando que houve pouca variação dessa propriedade e que baixas e altas taxas de reaquecimento podem ser aplicadas sem que a reorganização macromolecular seja prejudicada. Esta mesma observação foi encontrada no trabalho realizado por Hoffmann *et al.* (2019) quando estudaram o evento de fusão da blenda PBAT/PHB.

4.5.2 Estudo da cristalização dos compósitos

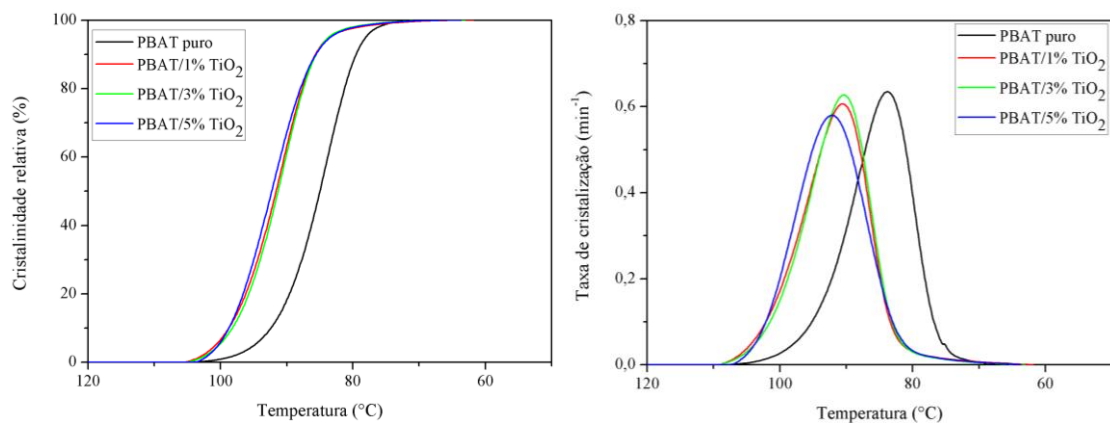
A cristalização dos compósitos com ZnO e TiO₂ foi estudada para uma taxa de resfriamento fixa de 7,5 °C/min. As Figuras 50 e 51 mostram a cristalinidade desenvolvida durante o evento da cristalização e a taxa de cristalização para o PBAT puro e os compósitos PBAT/ZnO e PBAT/TiO₂, respectivamente.

Figura 50 – Curvas de cristalinidade relativa e a taxa de cristalização em função da temperatura para o PBAT e os compósitos PBAT/ZnO.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 51 – Curvas de cristalinidade relativa e a taxa de cristalização em função da temperatura para o PBAT e os compósitos PBAT/TiO₂.



Fonte: O Autor, 2020.

As Tabelas 18 e 19 apresentam os dados do evento de cristalização para as composições mencionadas.

Tabela 18 – Dados da cristalização referentes ao PBAT puro e aos compósitos com PBAT/ZnO, obtidos do programa Integral para a taxa de 7,5 °C/min

$\Phi = 7,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$C_{\max}$ (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
PBAT puro	9,27	104,01	85,00	69,89	83,79	10,63	0,6349	0,4004	2,54	18,28	16,03
PBAT/1% ZnO	7,48	97,42	81,62	64,31	80,58	11,75	0,5876	0,3880	2,11	20,54	18,02
PBAT/3% ZnO	7,31	98,91	85,06	63,40	84,05	10,63	0,6455	0,4243	1,85	19,56	17,16
PBAT/5% ZnO	7,01	99,28	88,00	63,93	87,11	10,72	0,65,48	0,4446	1,50	18,66	16,37

Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 19 – Dados da cristalização referentes ao PBAT puro e aos compósitos PBAT/TiO₂, obtidos do programa Integral para a taxa de 7,5 °C/min.

$\Phi = 7,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$C_{\max}$ (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
PBAT puro	9,27	104,01	85,00	69,89	83,79	10,63	0,6349	0,4004	2,54	18,28	16,03
PBAT/1% TiO₂	7,58	105,24	91,62	66,42	90,57	11,25	0,6066	0,3922	1,82	17,23	15,11
PBAT/3% TiO₂	5,76	104,94	91,32	68,27	90,38	11,00	0,6269	0,4027	1,82	23,78	20,86
PBAT/5% TiO₂	8,59	103,65	92,28	67,75	92,15	12,25	0,5801	0,3981	1,52	15,16	13,30

Fonte: O Autor, 2020.

A partir das Figuras 50 e 51 e das Tabelas 18 e 19 pode-se verificar que o início da cristalização ($T_{0,1\%}$) para os compósitos com ZnO aconteceu em temperaturas menores (evento retardado) do que a apresentada pelo polímero puro. Para os compósitos com TiO₂ os valores das temperaturas foram próximos da temperatura do PBAT puro. A análise da temperatura de cristalização (T_c) não encontra tendência para os compósitos com ZnO, mas o valor apresentado pelo compósito PBAT/3%ZnO ($T_c=84,05$ °C) é muito próximo da T_c do polímero puro ($T_c=83,79$ °C). No entanto para os compósitos com TiO₂, os valores da T_c são todos maiores do que o do polímero. A cristalinidade (ΔX_c) apesar de não apresentar grandes variações pela adição das duas cargas apresentou uma tendência com a adição do ZnO, uma vez que para esses compósitos os valores da ΔX_c aumentaram, sendo o maior aumento para a composição com 1% da carga que aumentou 2% em relação ao PBAT. Já para os compósitos

com TiO_2 , o com 1% da carga apresentou valor muito próximo do encontrado para o polímero puro.

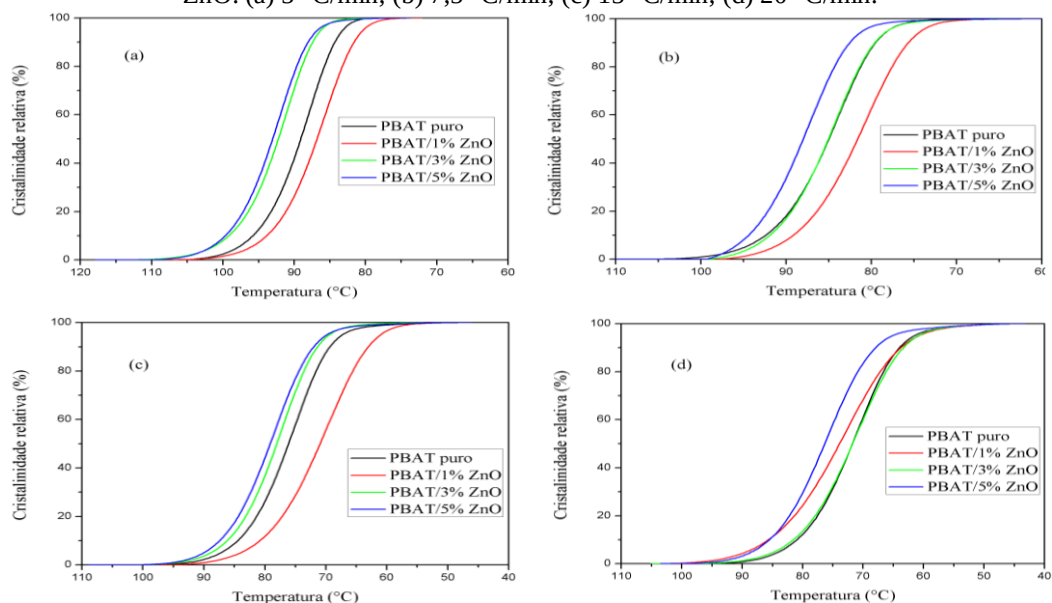
Silva *et al.* (2017) estudaram a influência do ZnO na cristalização do PHB e verificaram que a cristalinidade apresentou tendência contrária à encontrada neste trabalho, enquanto a adição do ZnO na matriz de PBAT aqui estudada aumentou a cristalinidade após o evento de cristalização, na matriz de PHB os valores da cristalinidade diminuíram sucessivamente com o aumento do teor da carga.

Outro estudo envolvendo cristalização foi realizado por Jaques *et al.* (2018), que avaliaram a cristalização de compósitos PHB/ TiO_2 . Como verificado neste estudo, a adição do dióxido de titânio antecipou o evento da cristalização sugerindo que o TiO_2 é um agente nucleante para o PHB.

4.5.2.1 Influência das taxas e do teor de carga na cristalização dos compósitos

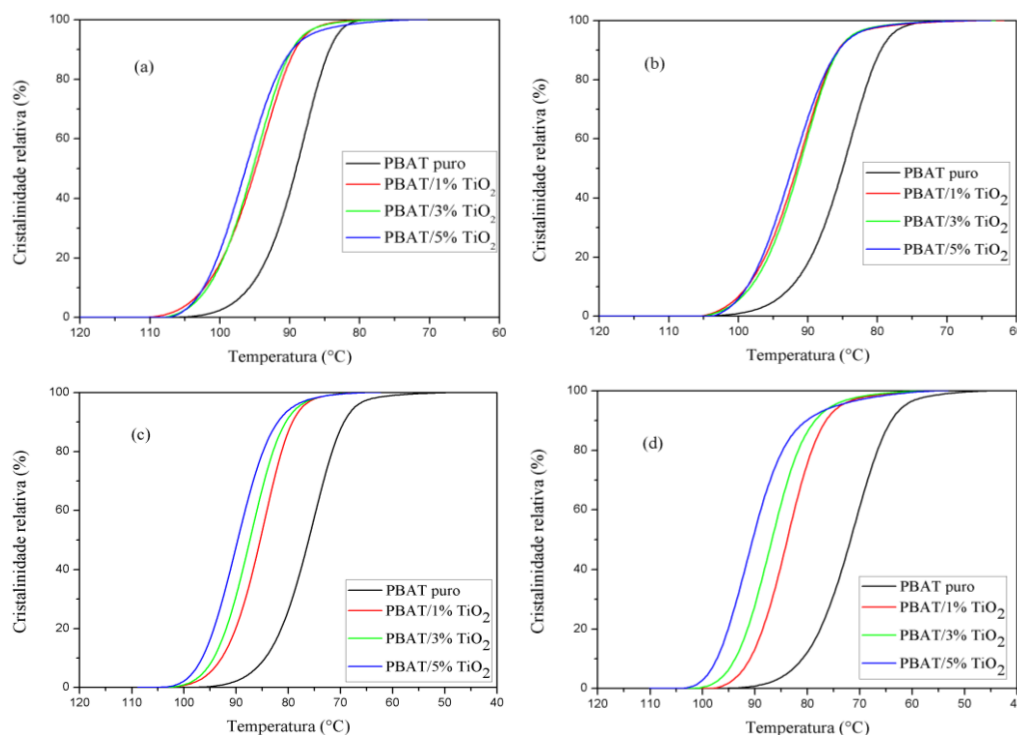
Nas Figuras 52 e 53 estão apresentados os perfis de cristalinidade relativa em função da temperatura para o PBAT puro e os compósitos com 1, 3 e 5% de ZnO e TiO_2 , respectivamente.

Figura 52 - Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para o PBAT puro e compósitos com ZnO. (a) 5 °C/min; (b) 7,5 °C/min; (c) 15 °C/min; (d) 20 °C/min.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 53 - Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para o PBAT puro e compósitos com TiO_2 . (a) 5 °C/min; (b) 7,5 °C/min; (c) 15 °C/min; (d) 20 °C/min.



Fonte: O Autor, 2020.

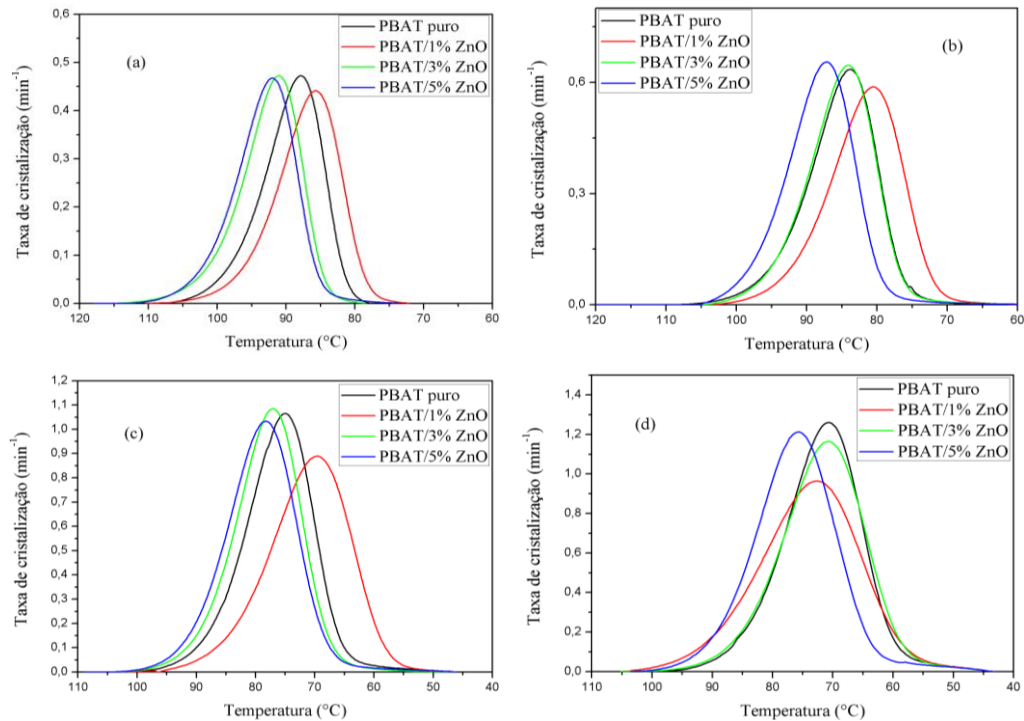
Nas Figuras 52 e 53 pode-se observar que, para todas as composições testadas, a taxa de resfriamento tem influência significativa no perfil da cristalinidade relativa. Com o aumento das taxas, o evento é deslocado para temperaturas mais baixas. Como o processo de cristalização ocorre mais rapidamente, não há tempo suficiente para o seu desenvolvimento acarretando num deslocamento do evento para temperaturas menores (EHRENSTEIN; RIEDEL; TRAWIEL, 2004).

Em relação ao teor de carga, o compósito com 1% de ZnO foi o que apresentou perfil mais diferenciado comparado às demais composições do seu grupo, com o evento de cristalização ocorrendo em instantes posteriores aos demais nas três primeiras taxas, fato que pode ser atribuído a alguma irregularidade morfológica como por exemplo a formação de aglomerados ou má distribuição da carga na matriz. De maneira geral o ZnO proporcionou pouca influência sobre as sigmóides apresentadas. Jaques *et al.* (2017b), obtiveram perfis semelhantes aos apresentados na Figura 52 ao estudarem a cinética de cristalização de compósitos PBT/ZnO.

Já para os compósitos com TiO_2 , a presença da carga antecipou o evento de cristalização sugerindo que o dióxido de titânio atuou como agente nucleante para o PBAT e as sigmóides foram semelhantes às apresentadas por Jaques *et al.* (2018) no estudo da cristalização de compósitos PHB/ TiO_2 .

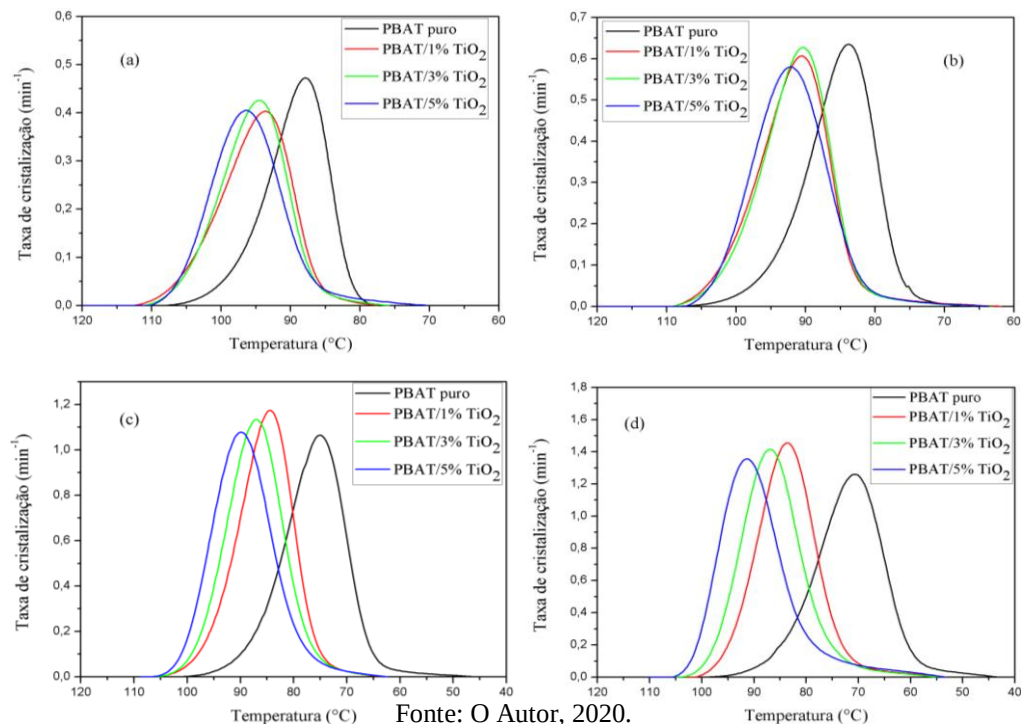
Nas Figuras 54 e 55 são apresentados os perfis de taxa de cristalização em função da temperatura para o PBAT puro e compósitos com ZnO e TiO₂, de acordo com taxa de resfriamento empregada.

Figura 54 - Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para o PBAT puro e compósitos com ZnO. (a) 5 °C/min; (b) 7,5 °C/min; (c) 15 °C/min; (d) 20 °C/min.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 55 - Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para o PBAT puro e compósitos com TiO₂. (a) 5 °C/min; (b) 7,5 °C/min; (c) 15 °C/min; (d) 20 °C/min.



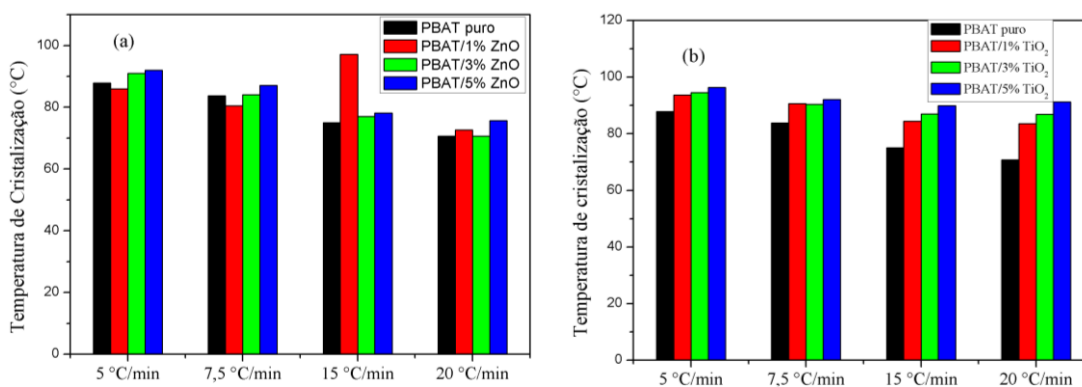
Fonte: O Autor, 2020.

O aumento da taxa de resfriamento foi acompanhado por um aumento na taxa máxima de cristalização, correspondente à altura do pico formado por cada curva, além de deslocar o pico para temperaturas menores. Pois com uma velocidade mais rápida, o material tem menos tempo para se cristalizar, necessitando de uma taxa maior para realizar tal fenômeno. A composição com 1% de ZnO em todas as taxas e todos os compósitos com TiO₂ nas três primeiras taxas, mostraram um alargamento das suas curvas acompanhados de uma respectiva diminuição da intensidade do pico, o que torna o processo mais lento com um tempo maior para cristalização dos compósitos.

Perfis semelhantes aos apresentados nas Figuras 54 e 55 foram encontrados por Wellen, Canedo e Rabelo (2015a) e Wellen *et al.* (2015b) nos seus estudos de cristalização com o PHB.

A Figura 56 apresenta um gráfico comparativo da temperatura de cristalização para os materiais estudados em função da taxa de resfriamento utilizada.

Figura 56 – Temperatura de cristalização em função das taxas empregadas para compósitos com ZnO (a) e (b) compósitos com TiO₂.



Fonte: O Autor, 2020.

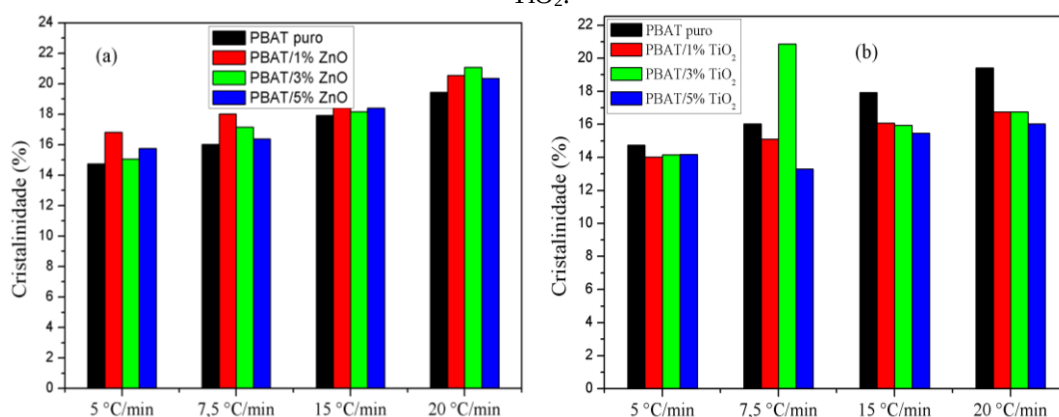
Na Figura 56 observa-se que o aumento da taxa de resfriamento diminui a temperatura de cristalização, exceto para a composição com 3% de ZnO e 5% de TiO₂. Essa tendência (retardo da cristalização) pode estar relacionada ao fato de que com baixa taxa de resfriamento as cadeias poliméricas têm tempo suficiente para promover a mudança de fase e a cristalização pode acontecer em temperaturas mais altas. Resultados semelhantes foram obtidos por Shehzad *et al.* (2014) no estudo da cristalização de compósitos de PET de alta densidade com grafeno.

Não foi possível detectar nenhuma tendência para a influência da adição da carga de óxido de zinco à matriz de PBAT na temperatura de cristalização (Figura 56a). Para a

influência da adição de TiO_2 (Figura 56b), fica evidente que a carga antecipa o evento de cristalização aumentando o valor da temperatura de cristalização. SOUZA *et al.* (2019) encontraram características semelhantes em seus estudos de cristalização de compósitos PBAT/fibra de côco.

Na Figura 57 estão apresentados os perfis de cristalinidade em função das taxas de resfriamento para o PBAT puro e compósitos com ZnO (a) e TiO_2 (b), respectivamente.

Figura 57 – Cristalinidade em função das taxas empregadas para compósitos com ZnO (a) e (b) compósitos com TiO_2 .



Fonte: O Autor, 2020.

Para os compósitos com ZnO (Figura 57a), o aumento progressivo das taxas acarretaram em maiores valores da cristalinidade. Para os compósitos com TiO_2 (Figura 57b), o aumento da taxa foi acompanhado pelo aumento sucessivo da cristalinidade apenas para o compósito com 1% de TiO_2 . Em relação ao teor de carga observou-se que a cristalinidade de todos os compósitos com ZnO foi levemente maior do que a cristalinidade do polímero puro, e para os compósitos com TiO_2 os valores da cristalinidade foram todos menores, exceto para a composição com 3% de TiO_2 analisada à taxa de 7,5 °C/min.

4.6 MODELOS MACROKINÉTICOS

Para a construção dos modelos macrocinéticos de Pseudo-Avrami e Mo, foram selecionados os resultados da cristalização das amostras de PBAT/3%ZnO e PBAT/1% TiO_2 , as quais possuíam valores de temperatura de cristalização (T_c) e cristalinidade (X) mais próximos do PBAT puro.

4.6.1 Modelo de Pseudo-Avrami

A modelagem relaciona a fração cristalizada (x , variável dependente) como função do tempo desde o início do evento (τ , a variável independente), avaliados a taxa de resfriamento (ϕ) constante. O evento de cristalização pode ser expresso pela Equação 14 (equação do modelo).

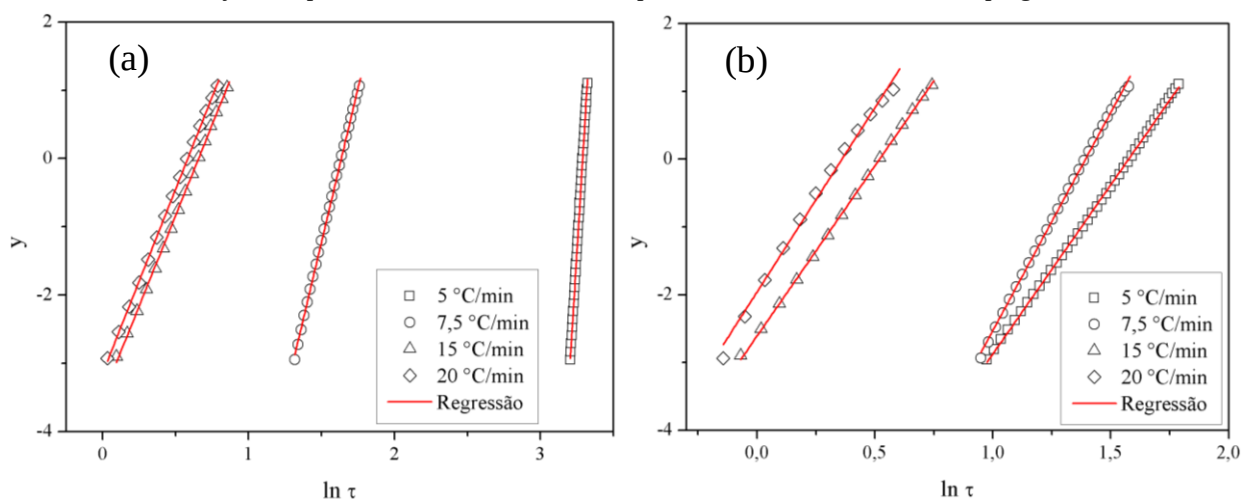
Nomeando-se de 'y' o membro esquerdo da Equação 15, obtém-se a Equação 21:

$$y = \ln(K') + n' \ln(\tau) \quad (21)$$

A partir da regressão linear de y versus $\ln(\tau)$ (Equação 21), os parâmetros do modelo K' e n' , onde $K' = K'(\phi)$ é o parâmetro do modelo e n' é um expoente (adimensional) que, em princípio, é independente de ϕ , mas que será modelado como possível função da taxa de resfriamento.

A Figura 58 mostra os valores de y como função do $\ln(\tau)$ obtidos através da Equação 21 para os valores experimentais do evento de cristalização a partir do fundido. Em seguida fez-se uma regressão linear desses valores e constatou-se que no início e no término do evento, os pontos experimentais afastaram-se da reta que representa a regressão, por isso para melhorar o ajuste do modelo a linearização abrangeu os pontos de 5 a 95% da cristalinidade.

Figura 58 - Gráfico de y versus $\ln(\tau)$ da cristalização e regressão do (a) PBAT/3%ZnO e (b) PBAT/1%TiO₂ para obtenção dos parâmetros de Pseudo-Avrami para as taxas de resfriamento empregadas.



Fonte: O Autor, 2020.

As Tabelas 20, 21 e B1 do Apêndice B apresentam os valores de $\ln K'$, K' , n' e r^2 para o PBAT/3%ZnO, PBAT/1%TiO₂ e PBAT puro, respectivamente, em relação às taxas de resfriamento estudadas. Os valores foram obtidos a partir das retas linearizadas num intervalo de 5-95% da cristalinidade relativa.

Tabela 20 – Parâmetros do modelo macrocinético de Pseudo-Avrami para o compósito PBAT/3%ZnO.

ϕ (°C.min ⁻¹)	$\ln K'$	K'	n'	r^2
5	-114,1838 ± 0,1070	2,57x10 ⁻⁵⁰	34,7048 ± 0,1070	0,9856
7,5	-14,7671 ± 0,02873	3,86x10 ⁻⁷	9,0273 ± 0,0184	0,9945
15	-3,4947 ± 0,0079	0,0303	5,3958 ± 0,0099	0,9863
20	-3,1454 ± 0,0051	0,0430	5,3160 ± 0,0139	0,9939

Fonte: O Autor, 2020.

Tabela 21 – Parâmetros do modelo macrocinético de Pseudo-Avrami para o compósito PBAT/1%TiO₂.

ϕ (°C.min ⁻¹)	$\ln K'$	K'	n'	r^2
5	-7,8633 ± 0,0133	0,000385	4,9915 ± 0,0091	0,9827
7,5	-8,9605 ± 0,0198	0,000128	6,4349 ± 0,0151	0,9882
15	-2,6077 ± 0,0049	0,0737	5,4349 ± 0,0578	0,9836
20	-1,9561 ± 0,0204	0,141	5,0233 ± 0,0106	0,9956

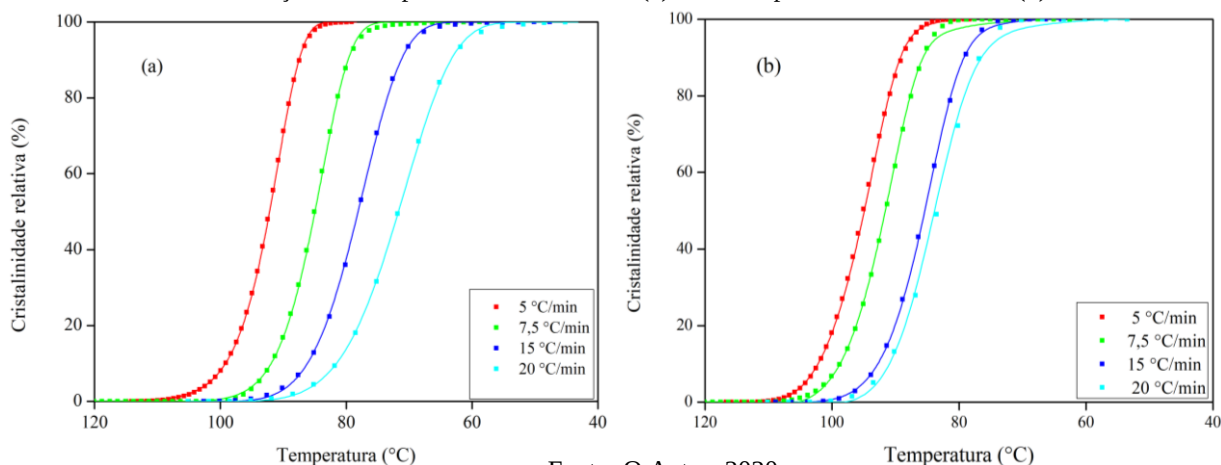
Fonte: O Autor, 2020.

O parâmetro K' aumenta à medida que a taxa de resfriamento aumenta para o compósito PBAT/3%ZnO e para o PBAT puro, confirmando a dependência de K' com ϕ , o que está de acordo com o modelo de Pseudo-Avrami. Para a composição com 1% de TiO₂, o aumento de K' com ϕ ocorre a partir da taxa de 7,5 °C.min⁻¹, sugerindo que essa tendência para o TiO₂ ocorra a partir de taxas médias. Em relação ao parâmetro n' , verifica-se uma variação negativa com o aumento da taxa para a composição com 3% de ZnO, e para o compósito com 1% de TiO₂ e o polímero puro verifica-se a mesma variação negativa, porém a partir da taxa de 7,5 °C.min⁻¹, novamente. Resultados semelhantes foram encontrados por Ries *et al.* (2016) utilizando compósitos de PHB/ZnO.

A partir dos parâmetros obtidos nas Tabelas 20, 21 e B1, foi feito o cálculo da cristalinidade relativa estimada pelo modelo de Pseudo-Avrami para cada taxa de resfriamento. Os valores da cristalinidade calculada foram comparados com a cristalinidade

relativa experimental em função da temperatura. As comparações entre os valores das cristalinidades podem ser vistas nas Figuras 59 e B1, onde a linha contínua representa o modelo e o símbolo (quadrado) representa o valor experimental.

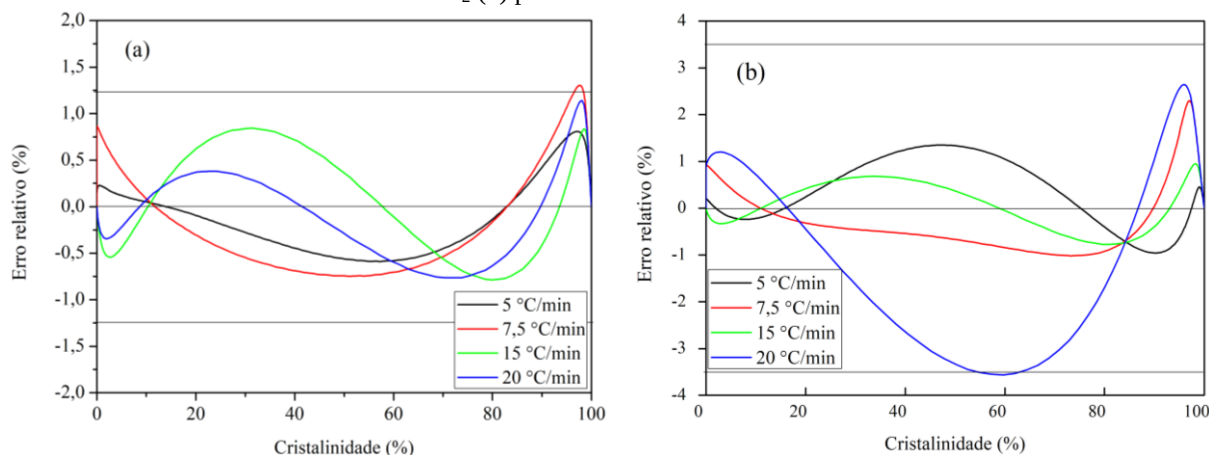
Figura 59 - Ajuste da cristalinidade relativa em função da temperatura pelo modelo de Pseudo-Avrami para cristalização do compósito PBAT/3%ZnO (a) e do compósito PBAT/1%TiO₂ (b).



Fonte: O Autor, 2020.

As linhas contínuas nas Figuras 59 e B1 representam os dados experimentais em função da temperatura, já os símbolos descrevem os dados estimados a partir dos parâmetros de Pseudo-Avrami para cada taxa de resfriamento estudada. Percebe-se que os dados estimados conseguem se ajustar bem a este evento de cristalização não isotérmica a partir do fundido. O modelo de Pseudo-Avrami é bem representativo para todas as taxas de resfriamento estudadas e pode ser utilizado para prever os valores da cristalinidade relativa com um erro de aproximadamente 1,25% para o compósito com 3% de ZnO, 3,5% para o compósito com 1% de TiO₂ e de 7,5% para o PBAT puro, conforme Figuras 60 e B2.

Figura 60 - Erro relativo versus cristalinidade relativa experimental para o compósito PBAT/3%ZnO (a) e PBAT/1%TiO₂ (b) para diferentes taxas de resfriamento.



Fonte: O Autor, 2020.

O modelo de Pseudo-Avrami para o evento de cristalização não-isotérmica consegue ser representativo para as quatro taxas de resfriamento estudadas, apresentando erros de aproximadamente 1,25%, 3,5% e 7,5%. É importante ressaltar que o trabalho tem o foco em estudar a cinética de cristalização, porém não está no âmbito deste trabalho indicar a adequação desses modelos a algum processo específico. O estudo da cinética de cristalização fornece informações importantes se o modelo superestima ou subestima os valores da cristalinidade e qual erro envolvido. Cabe para cada processo avaliar se um erro de, por exemplo, 3,5% é aceitável ou não.

4.6.2 Modelo de Mo

O modelo de Mo estabelece a partir da Equação 16 uma correlação entre a taxa de resfriamento (ϕ) com o tempo (τ) medido a partir do início do evento, mantendo a cristalinidade relativa (x) constante, na qual $F(x)$ é o parâmetro do modelo descrito como função da cristalinidade relativa e α é o expoente que pode ou não ser função da cristalinidade relativa. Os valores de $F(x)$ e α são obtidos por intermédio da Equação 18 pela regressão linear dos dados.

Os dados experimentais necessários às correlações são obtidos a taxa de resfriamento constante com uma transformação a partir da Equação 17. Esta transformação é realizada pelo programa INTERPOL. Os dados das interpolações para as composições estudadas encontram-se nas Tabelas 22, 23 e C1 do Apêndice C.

Tabela 22 – Valores interpolados do $\ln(\tau)$ em função da cristalinidade relativa (x) e taxa de resfriamento (ϕ) para o compósito PBAT/3%ZnO.

ϕ (°C/min)	Cristalinidade relativa (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
5	1,07	1,24	1,33	1,40	1,46	1,51	1,55	1,60	1,66
7,5	0,56	0,74	0,85	0,92	0,98	1,04	1,09	1,15	1,22
15	-0,09	0,09	0,21	0,29	0,36	0,42	0,48	0,54	0,62
20	-0,32	-0,12	0,01	0,09	0,16	0,23	0,30	0,36	0,44

Fonte: O Autor, 2020.

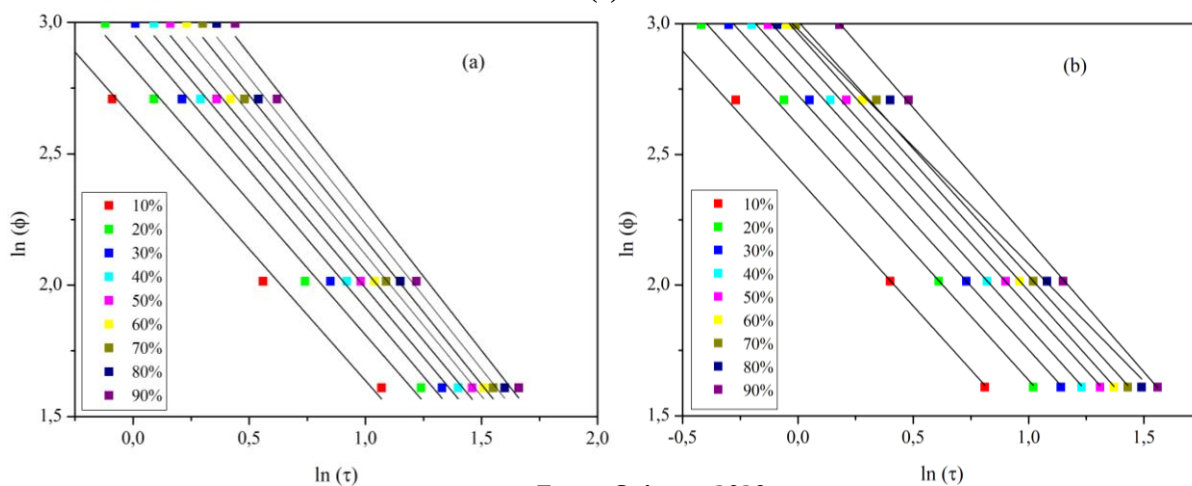
Tabela 23 – Valores interpolados do $\ln(\tau)$ em função da cristalinidade relativa (x) e taxa de resfriamento (ϕ) para o compósito PBAT/1%TiO₂.

ϕ (°C/min)	Cristalinidade relativa (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
5	0,81	1,02	1,14	1,23	1,31	1,37	1,43	1,49	1,56
7,5	0,40	0,61	0,73	0,82	0,90	0,96	1,02	1,08	1,15
15	-0,27	-0,06	0,05	0,14	0,21	0,28	0,34	0,40	0,48
20	-0,63	-0,42	-0,30	-0,20	-0,13	-0,05	-0,01	-0,09	0,18

Fonte: O Autor, 2020.

A partir dos dados das Tabelas 22, 23 e C1, plotou-se os gráficos de $\ln(\phi)$ versus $\ln(\tau)$, conhecido como plot de Mo. As curvas estão apresentadas nas Figuras 61 e C1 do Apêndice C para os diferentes valores de cristalinidade relativa (x).

Figura 61 – Plot de Mo a diferentes taxas de cristalinidade relativa para o PBAT/3%ZnO (a) e PBAT/1%TiO₂ (b).



Fonte: O Autor, 2020.

O plot de Mo dá uma ideia de qual grau de regressão deverá ser utilizado para se obter os parâmetros do modelo, $F(x)$ e α . A partir das Figuras 61 e C1, constata-se que o comportamento das curvas se aproxima de uma função do primeiro grau e, portanto, foi realizada uma regressão linear para encontrá-los. Foi realizada uma regressão linear para obtenção dos parâmetros de Mo, $F(x)$ e α .

A Tabela 24 apresenta os valores de $\ln(F)$, F , α e o coeficiente de correlação (r^2) para o PBAT/3%ZnO e PBAT/1%TiO₂. Para o PBAT puro, esses valores ($\ln(F)$, F , α , r^2) encontram-se na Tabela C2.

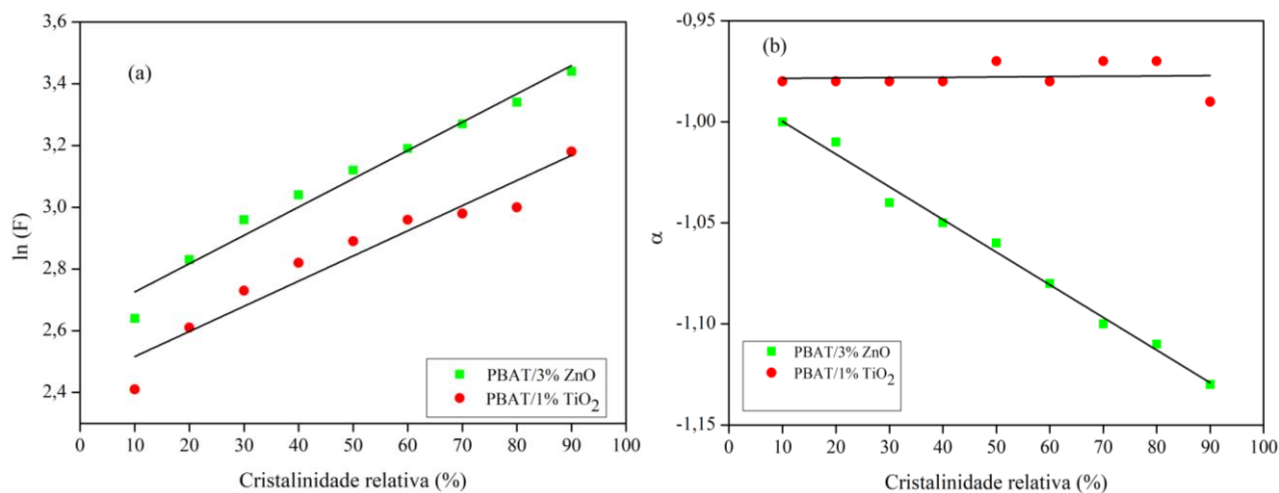
Tabela 24 – Parâmetros de Mo e suas incertezas *versus* cristalinidade relativa para o PBAT/3%ZnO e PBAT/1%TiO₂.

x (%)	PBAT/3%ZnO				PBAT/1%TiO ₂			
	ln (F)	F	α	r ²	ln (F)	F	A	r ²
10	2,64 ± 0,03	14,01	-1,00 ± 0,05	0,99	2,41 ± 0,02	11,13	-0,98 ± 0,03	0,99
20	2,83 ± 0,04	16,94	-1,01 ± 0,06	0,99	2,61 ± 0,02	13,60	-0,98 ± 0,03	0,99
30	2,96 ± 0,05	19,30	-1,04 ± 0,06	0,99	2,73 ± 0,01	15,33	-0,98 ± 0,01	0,99
40	3,04 ± 0,05	20,90	-1,05 ± 0,06	0,99	2,82 ± 0,01	16,78	-0,98 ± 0,02	0,99
50	3,12 ± 0,06	22,65	-1,06 ± 0,06	0,99	2,89 ± 0,02	17,99	-0,97 ± 0,02	0,99
60	3,19 ± 0,06	24,29	-1,08 ± 0,06	0,99	2,96 ± 0,01	19,30	-0,98 ± 0,01	0,99
70	3,27 ± 0,07	26,31	-1,10 ± 0,07	0,99	2,98 ± 0,06	19,69	-0,97 ± 0,02	0,99
80	3,34 ± 0,07	28,22	-1,11 ± 0,07	0,99	3,00 ± 0,02	20,08	-0,97 ± 0,06	0,98
90	3,44 ± 0,07	31,19	-1,13 ± 0,07	0,99	3,18 ± 0,01	24,04	-0,99 ± 0,01	0,99

Fonte: O Autor, 2020.

Observando as Tabelas 24 e C2, percebe-se que ln (F) e α variam com o progressivo aumento da cristalinidade relativa, exceto os valores de α para o PBAT/1%TiO₂ que mantiveram-se praticamente constantes. Os parâmetros de Mo (ln (F) e α) foram exibidos graficamente como funções da cristalinidade relativa (x), nas Figuras 62 e C2.

Figura 62 – Influência da cristalinidade relativa sobre os parâmetros de Mo, (a) ln (F) e (b) α para o PBAT/3%ZnO e PBAT/1%TiO₂.



Fonte: O Autor, 2020.

De acordo com as Figuras 62 e C2, a dependência dos parâmetros $\ln(F)$ e α com a cristalinidade podem ser descritas por funções do primeiro grau, sendo obtidas pelas Equações 22 e 23.

$$\boxed{\ln F = a_0 + a_1x} \quad (22)$$

$$\boxed{\alpha = b_0 + b_1x} \quad (23)$$

A Tabela 25 apresenta os coeficientes das Equações 22 e 23 para o PBAT/3%ZnO e PBAT/1%TiO₂.

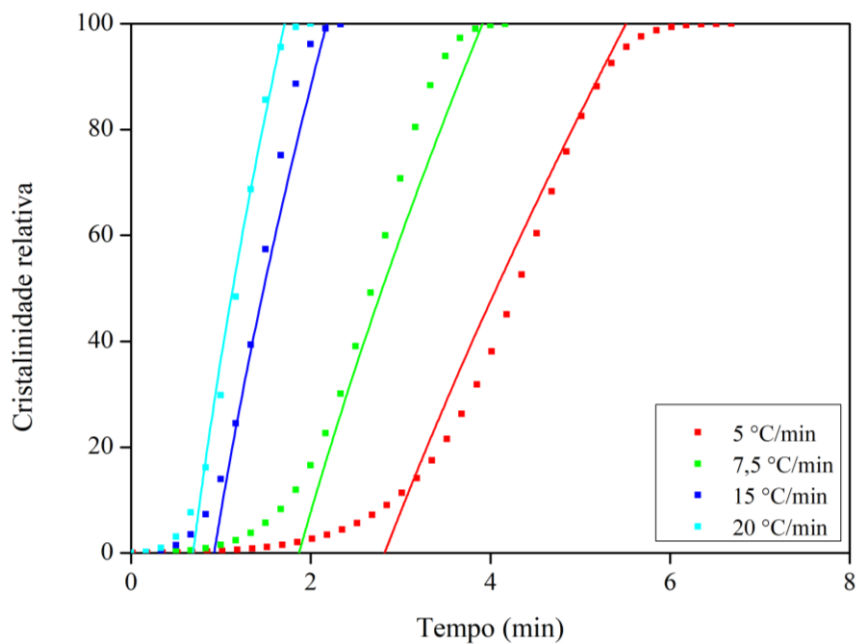
Tabela 25 – Coeficientes das equações 22 e 23 para o PBAT/3%ZnO e PBAT/1%TiO₂.

Parâmetro	Coeficiente	PBAT puro	PBAT/3%ZnO	PBAT/1%TiO ₂
$\ln F$	a_0	$2,61 \pm 0,04$	$2,63 \pm 0,03$	$2,43 \pm 0,04$
	a_1	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$
α	b_0	$-1,045 \pm 0,004$	$-0,984 \pm 0,003$	$-0,978 \pm 0,005$
	b_1	$-0,001 \pm 0,001$	$-0,002 \pm 0,001$	$-0,001 \pm 0,001$

Fonte: O Autor, 2020.

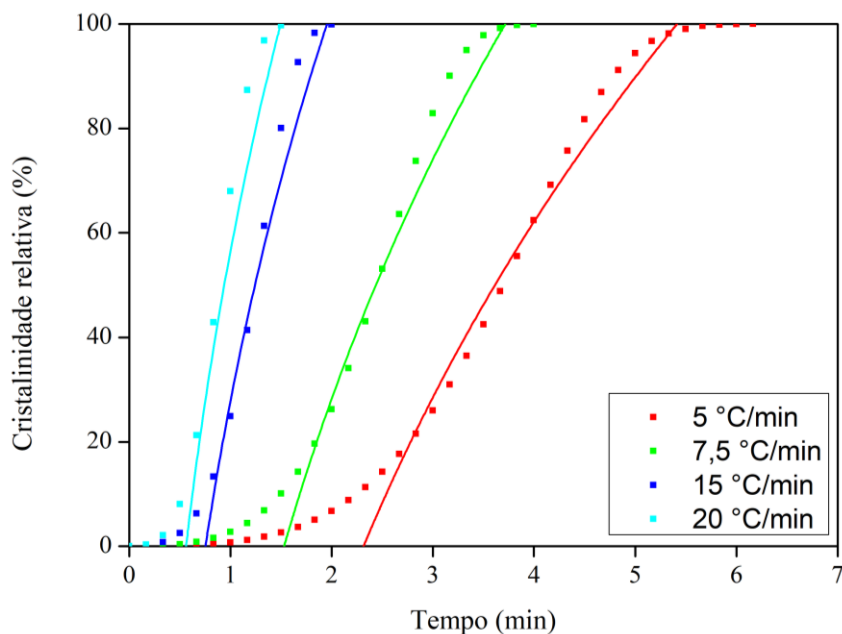
Com os dados da Tabela 25 e fazendo uma manipulação da Equação 16 foram realizados cálculos para o tempo como função da cristalinidade em diferentes taxas de resfriamento. As Figuras 63, 64 e C3 apresentam os resultados do modelo (linha) e os experimentais (quadrado) para o PBAT/3%ZnO, PBAT/1%TiO₂ e PBAT puro, respectivamente.

Figura 63 – Comparação entre os pontos experimentais (quadrados) e calculados pelo modelo de Mo (linhas) com as taxas empregadas para o PBAT/3%ZnO.



Fonte: O Autor, 2020.

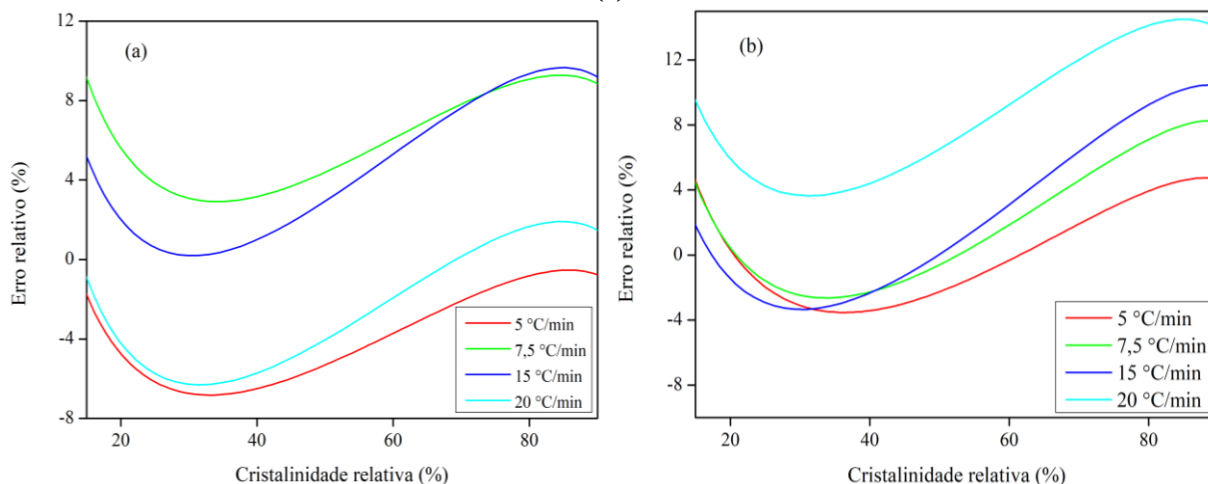
Figura 64 – Comparação entre os pontos experimentais (quadrados) e calculados pelo modelo de Mo (linhas) com as taxas empregadas para o PBAT/1%TiO₂.



Fonte: O Autor, 2020.

Com os dados das Figuras 63, 64 e C3 foram realizados cálculos dos erros relativos do tempo entre o valor experimental e o calculado pelo modelo de Mo, para uma faixa de cristalinidade entre 15 e 90% e na faixa de 5-90%. As curvas que descrevem o erro relativo para as composições estudadas encontram-se nas Figuras 65 e C4 do Apêndice C.

Figura 65 – Erro relativo em função da cristalinidade experimental para o PBAT/3%ZnO (a) e PBAT/1%TiO₂ (b).



Fonte: O Autor, 2020.

O modelo de Mo correlaciona de maneira satisfatória os dados experimentais com erros relativos de até 14% numa faixa de cristalinidade que varia entre 15-90%. Resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho foram apresentados por Souza *et al.* (2019) em seu estudo macrocinético de compósitos PBAT/fibra de côco.

4.7 ENSAIOS MECÂNICOS

Nas duas próximas seções serão apresentados os resultados dos ensaios mecânicos de tração (4.7.1) e de impacto (4.7.2).

4.7.1 Ensaio de tração

A Tabela 26 descreve os resultados de ensaio de tração obtidos para o polímero puro e seus compósitos com ZnO e TiO₂, os quais foram submetidos à análise estatística por método de Tukey (95%), que permite avaliar se os conjuntos diferem entre si.

Tabela 26 - Valores médios e seus respectivos desvios padrão para o ensaio de tração para o PBAT puro e compósitos com ZnO e TiO₂.

Composição	σ_R (MPa)	E (MPa)	ϵ (%)
PBAT puro	14,21 $\pm$ 1,09 b	19,27 $\pm$ 1,09 a	1120,20 $\pm$ 46,57 b
PBAT/1%ZnO	7,15 $\pm$ 0,15 c	22,03 $\pm$ 6,07 a	48,99 $\pm$ 5,90 c
PBAT/3%ZnO	6,36 $\pm$ 0,57 c	20,07 $\pm$ 7,16 a	35,65 $\pm$ 8,22 c
PBAT/5%ZnO	4,23 $\pm$ 0,74 d	22,10 $\pm$ 5,80 a	22,91 $\pm$ 4,67 c
PBAT/1%TiO ₂	16,57 $\pm$ 1,24 a	26,85 $\pm$ 1,89 a	1159,80 $\pm$ 64,57 ab
PBAT/3%TiO ₂	17,01 $\pm$ 0,97 a	23,47 $\pm$ 2,43 a	1227,80 $\pm$ 64,84 a
PBAT/5%TiO ₂	16,44 $\pm$ 0,41 a	25,62 $\pm$ 1,80 a	1210,60 $\pm$ 31,89 a

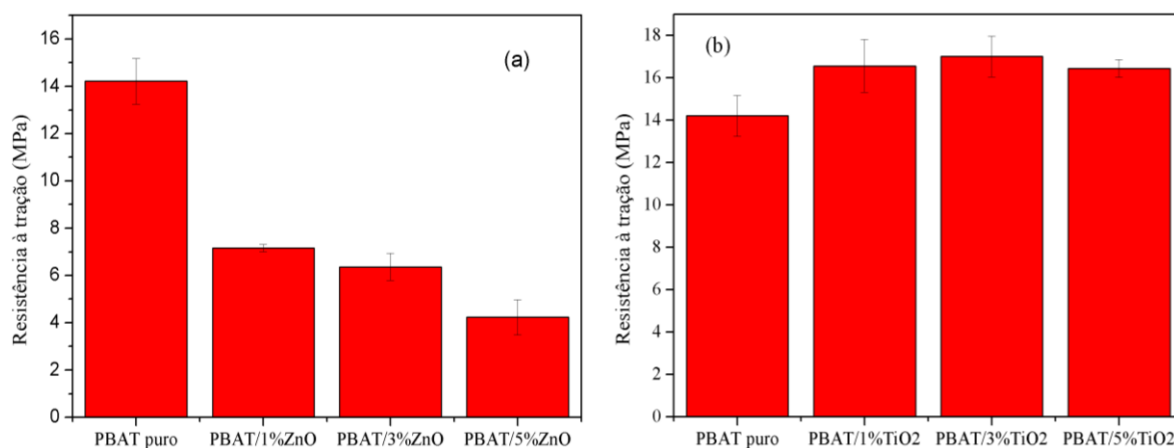
σ_R =resistência à tração na ruptura, E=módulo elástico, ϵ =alongamento na ruptura

Fonte: O Autor, 2020.

Para os resultados do módulo elástico (E) pode ser observado que de acordo com a análise estatística a adição das cargas não promoveu diferenças significativas nesta propriedade. Já para as propriedades de resistência à tração na ruptura (σ_R) e alongamento na ruptura (ϵ) os resultados da análise estatística comprovaram que a inserção das cargas alterou significativamente tais propriedades.

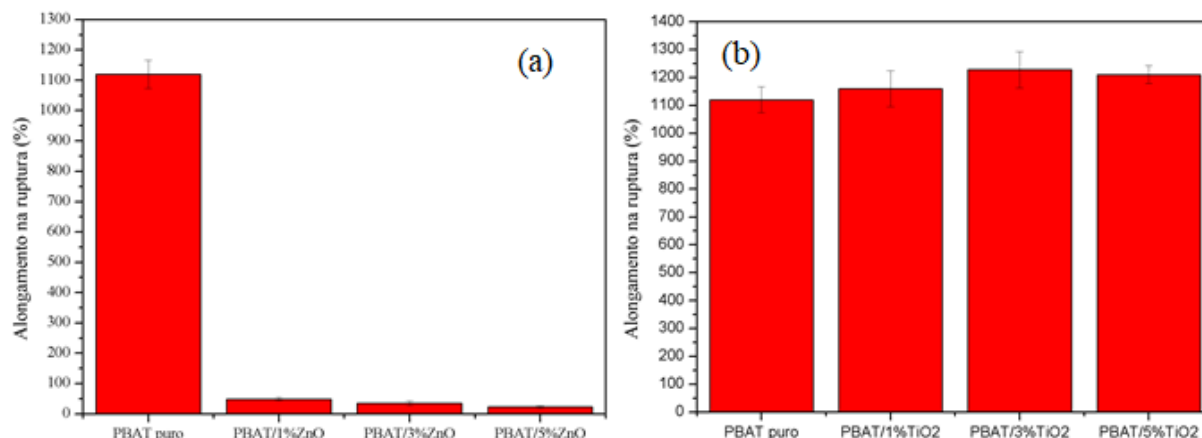
As Figuras 66 e 67 ilustram as médias da resistência à tração e do alongamento na ruptura respectivamente com índice de confiabilidade simultâneo de 95% de Tukey.

Figura 66 – Resistência à tração para o PBAT puro e compósitos PBAT/ZnO (a) e PBAT/TiO₂ (b).



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 67 – Alongamento na ruptura para o PBAT puro e compósitos PBAT/ZnO (a) e PBAT/TiO₂ (b).



Fonte: O Autor, 2020.

Com relação à resistência à tração observou-se que esta foi reduzida para todos os sistemas com óxido de zinco (ZnO): a resistência do compósito com 5% de ZnO é aproximadamente 70% menor que o polímero puro. Para as composições com dióxido de titânio (TiO₂) a resistência à tração foi aumentada, porém o aumento no teor da carga (TiO₂) pareceu não influenciar em tal propriedade. A composição com 3% de TiO₂ apresentou um valor da resistência cerca de 20% maior do que o PBAT puro.

O alongamento na ruptura diminuiu drasticamente com a presença da carga de ZnO, porém o aumento no teor de ZnO não provocou mudanças significativas nos valores dos alongamentos. A adição do dióxido de titânio (TiO₂) melhorou os valores do alongamento, a composição com 3% de TiO₂ apresentou valor de alongamento 10% maior quando comparado com o alongamento do polímero puro.

Os resultados da adição do ZnO podem estar associados à fraca adesão entre os constituintes dos compósitos ou pela má dispersão do ZnO na matriz, o que origina a formação de aglomerados (AZEVEDO *et al.*, 2016; SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014). Considerando os resultados para os compósitos com TiO₂, pode-se inferir que ocorreu boa interação carga/matriz, uma vez que nem o polímero e nem a carga receberam qualquer tipo de tratamento.

O TiO₂ apresentou tamanho médio da partícula quase nove vezes menor do que o ZnO e uma área específica da superfície quase seis vezes maior do que o ZnO. Devido à maior área superficial, cargas de tamanhos menores, acompanhadas de uma boa dispersão e molhabilidade na matriz, proporcionam transferência de esforço da matriz para a carga,

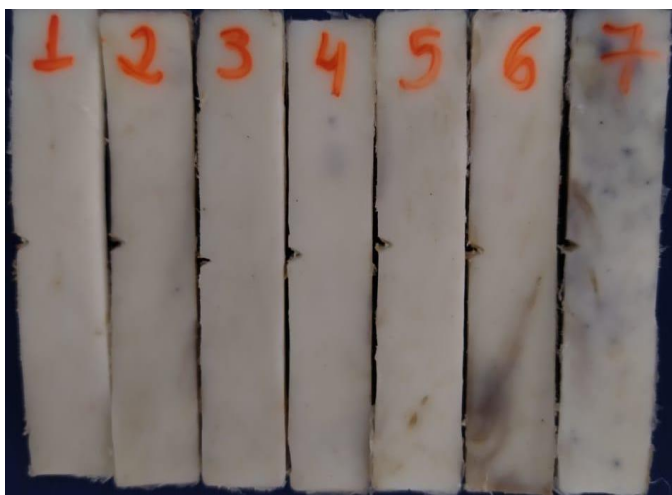
resultando em um aumento da resistência à tração e do alongamento (AZEVEDO *et al.*, 2016; GIROTO, 2016; WANG *et al.*, 2019).

Venkatesan e Rajeswari (2016, 2017) em dois estudos diferentes produziram filmes PBAT/ZnO (1, 3, 5 e 10% de carga) e PBAT/TiO₂ (1, 3, 5, 7 e 10% de carga), respectivamente, com cargas de tamanhos nanométricos e avaliaram o comportamento mecânico desses compósitos. Para os compósitos com ZnO os valores das propriedades mecânicas foram bem distintos dos apresentados nesse trabalho, sendo que a resistência à tração teve seu valor aumentado e o alongamento na ruptura também aumentou, proporcionando uma maior flexibilidade ao material. Para os compósitos com TiO₂, os valores da resistência à tração e do módulo elástico das composições com 1, 3, 5 e 7% da carga foram aumentados concordando com os resultados obtidos nesse trabalho, e para a composição com 10% os valores dessas propriedades foram diminuídos, sendo o decréscimo atribuído ao aumento da carga, o que fez surgir grande quantidade de aglomerados.

4.7.2 Ensaio de impacto

A Figura 68 apresenta a imagem dos corpos de prova da composição PBAT puro após serem submetidos ao ensaio de impacto do tipo Izod, tanto para o polímero puro quanto para os demais compósitos, todos os corpos de prova passaram pelo processo de entalhe.

Figura 68 – Corpos de prova do PBAT puro após o ensaio de resistência ao impacto.



Fonte: O Autor, 2020.

Verifica-se na Figura 68 que os corpos de prova para o PBAT puro não sofreram qualquer tipo de trinca ou fratura, mesmo sendo entalhados, o que facilitaria a propagação da fratura, esse comportamento também foi verificado para todos os compósitos. Outro destaque importante a ser citado é que alguns corpos de prova foram ensaiados inicialmente com o pêndulo de 2,75J e como não foi verificada fratura nas amostras passou-se a utilizar o de 5,5J, mas mesmo assim os corpos de prova não sofreram fratura.

A Tabela 27 apresenta os resultados da resistência ao impacto obtido para o ensaio de impacto Izod, que também foram analisados estatisticamente pelo método de Tukey para verificação de diferença entre os conjuntos de amostras.

Tabela 27 – Resistência ao Impacto para o PBAT puro e compósitos com ZnO e TiO₂, com teste de Tukey (5% de significância).

Amostra	R. I. (J/m)	Amostra	R. I. (J/m)
PBAT puro	150 ± 30 a	PBAT puro	150 ± 30 a
PBAT/1%ZnO	140 ± 30 a	PBAT/1%TiO ₂	170 ± 20 a
PBAT/3%ZnO	160 ± 40 a	PBAT/3%TiO ₂	150 ± 20 a
PBAT/5%ZnO	160 ± 40 a	PBAT/5%TiO ₂	170 ± 30 a

Fonte: O Autor, 2020.

A partir da análise estatística é possível verificar que não houve diferença significativa entre a resistência ao impacto do PBAT e dos compósitos com ZnO e TiO₂.

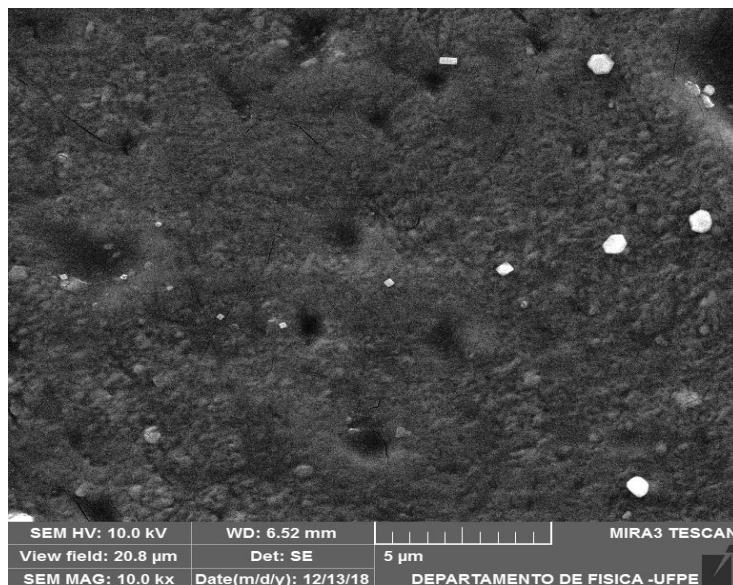
Sabe-se que a adição de cargas inorgânicas em polímeros contribui para o aumento da rigidez do material, e ao mesmo tempo, reduz a resistência ao impacto, fenômeno não observado nesse estudo com a adição do ZnO e TiO₂. A razão para este comportamento é que as cargas adicionadas não proporcionaram alterações significativas na cristalinidade do material, não atuaram como concentradores de tensões e os defeitos iniciados em torno do reforço não tiveram tempo suficiente para gerar trincas que causam a fratura ou falha do material (VIANA; ARAÚJO, MÉLO, 2012; SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014).

Durante os ensaios, os corpos de prova não se romperam, mas tiveram a capacidade de absorver as energias de impacto. Esse comportamento revela que as amostras do polímero PBAT e respectivos compósitos apresentaram comportamentos similares aos de materiais elastoméricos, quando submetidos ao impacto.

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A micrografia obtida por MEV para a superfície do PBAT puro está mostrada na Figura 69.

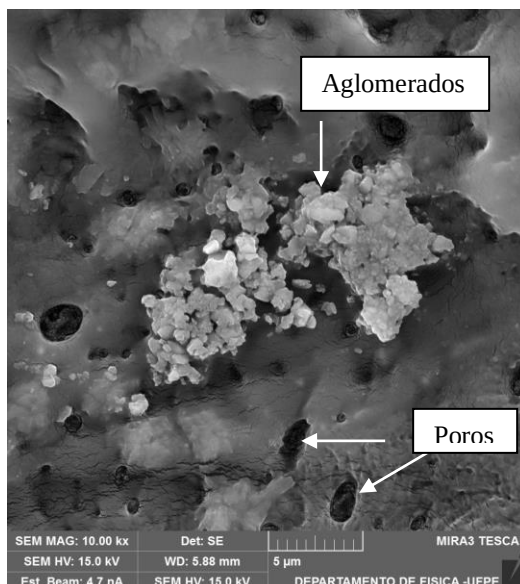
Figura 69 – Micrografia com ampliação de 10000x da superfície do PBAT puro.



Fonte: O Autor, 2020.

Observa-se que o PBAT puro apresentou uma estrutura densa com poucos poros distribuídos e algumas partículas dispersas, possivelmente devido a presença de polímero não dissolvido (WANG *et al.*, 2015). Com a adição da carga de ZnO o perfil da estrutura superficial passou a apresentar um aspecto rugoso com uma maior quantidade de poros, e também foi possível identificar a formação de aglomerados, como pode ser visto na Figura 70 que representa a micrografia do compósito PBAT/5%ZnO (MISHRA *et al.*, 2010).

Figura 70 – Micrografia com ampliação de 10000x da superfície do PBAT/5%ZnO.

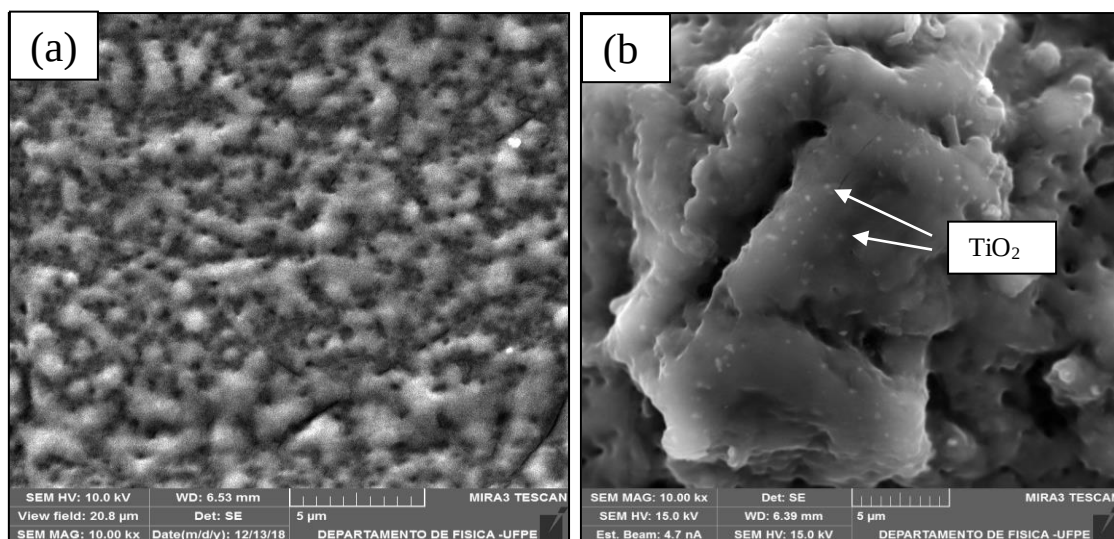


Fonte: O Autor, 2020.

A rugosidade pode estar relacionada à presença das partículas de ZnO na superfície (PARK *et al.*, 2016; SHANKAR; RHIM, 2016). A presença dos poros nas imagens é uma indicação da fraca adesão interfacial entre as partículas da carga e a matriz polimérica (FOURATI *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2017). Estudos indicam que a falta de interação carga/matriz e a formação de aglomerados promovem o empobrecimento de propriedades mecânicas, o que provavelmente ocasionou a redução na resistência à tração e no alongamento na ruptura para os compósitos com ZnO (AZEVEDO *et al.*, 2016; SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014). Também em uma observação feita por Raghupathi, Koodali e Manna (2011), foi evidenciado que uma má dispersão da carga na matriz é um fator impedidor de uma inibição microbiana eficaz.

As micrografias obtidas por MEV para os compósitos com 1 e 5% de TiO₂ estão apresentadas na Figura 71.

Figura 71 – Micrografias com ampliação de 10000x da superfície do (a) PBAT/1%TiO₂ e (b) PBAT/5%TiO₂.

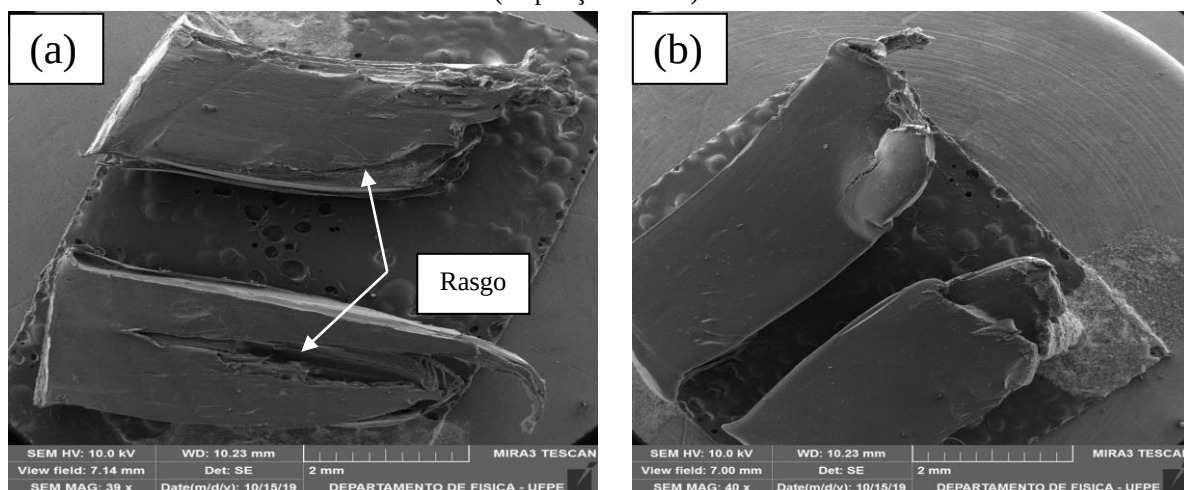


Fonte: O Autor, 2020.

Como observado para os compósitos com ZnO, a incorporação de TiO₂ na matriz polimérica também proporcionou o surgimento de rugosidade na superfície. A Figura 71 (a) apresenta a imagem do compósito PBAT/1%TiO₂. Esta imagem mostra uma dispersão uniforme de partículas de TiO₂ na matriz de PBAT. À medida que o percentual da carga é aumentado houve maior interação entre as fases, evidenciada pela redução da fase que representa a carga, e também foi verificada uma boa dispersão da carga na matriz. Esta característica fica evidente na Figura 71 (b) que representa o compósito com 5% da carga (FONSECA; ORÉFICE, 2009; VENKATESAN; RAJESWARI, 2017).

A Figura 72 apresenta as micrografias da região da fratura para o ensaio de tração para o PBAT puro e compósito PBAT/5%TiO₂.

Figura 72 – Micrografias das regiões da fratura: (a) PBAT puro (ampliação de 39x) e (b) PBAT/5%TiO₂ (ampliação de 40x).



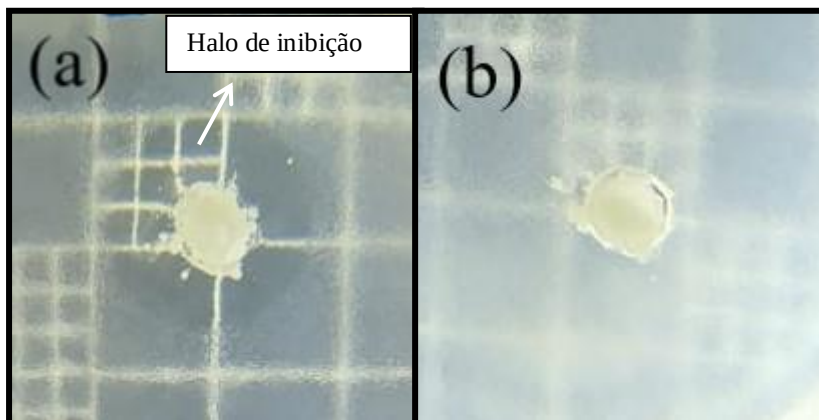
Fonte: O Autor, 2020.

Para o PBAT puro, verificam-se na superfície das áreas fraturadas algumas regiões parecidas com “rasgos” no sentido transversal à fratura (sentido do ensaio de tração). Para o compósito com 5% de TiO_2 , estes “rasgos” não foram identificados e a superfície do material apresentou-se mais densa, sugerindo que a melhoria da adesão interfacial vista anteriormente (Figura 71) ajuda os materiais a gerar um grande número de zonas de deformação plástica ao longo da direção do ensaio para absorver uma grande quantidade de energia e melhorar algumas propriedades mecânicas tais como a resistência à tração e o alongamento na ruptura (WANG *et al.*, 2019; OJJO; RAY; SADIKU, 2013; ZHANG *et al.*, 2013).

4.9 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA

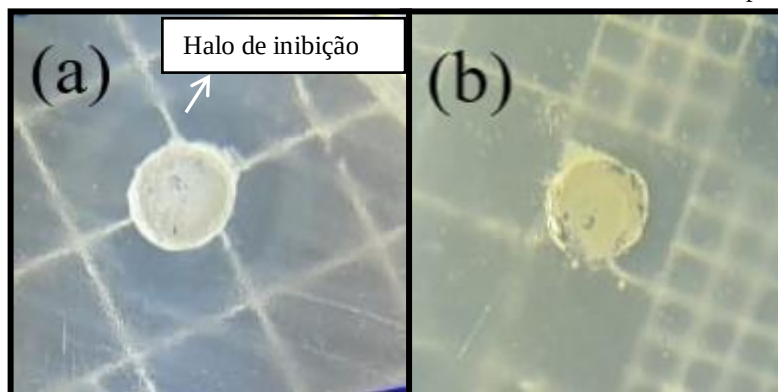
As Figuras 73 e 74 apresentam os resultados dos testes de difusão em disco frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* para o óxido de zinco e dióxido de titânio, respectivamente.

Figura 73 – Resultados dos testes de difusão em disco frente à bactéria *Staphylococcus aureus* para (a) ZnO ; (b) TiO_2 .



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 74 – Resultados dos testes de difusão em disco frente à bactéria *Escherichia coli* para (a) ZnO ; (b) TiO_2 .



Fonte: O Autor, 2020.

Os ensaios de inibição microbiológica mostraram atividade antimicrobiana para o ZnO, com a formação de halos de inibição para ambas bactérias, já os ensaios com TiO₂ não apresentaram atividade antimicrobiana. Para as micropartículas de óxido de zinco frente à *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* os halos de inibição foram de $1,9 \pm 0,2$ cm e $1,5 \pm 0,1$ cm, respectivamente.

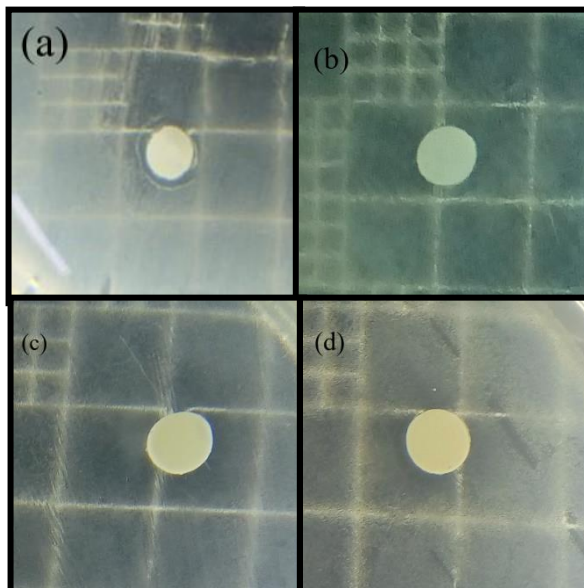
Como observado nas Figuras 73(a) e 74(a), o maior halo de inibição para as partículas de óxido de zinco foi frente à bactéria gram-positiva, *Staphylococcus aureus*, esse resultado é decorrente da característica das células bacterianas gram-positivas que possuem apenas uma camada exterior como membrana plasmática, o que facilita a penetração de compostos antimicrobianos e a interação com o citoplasma bacteriano, tornando as gram-positivas mais susceptíveis quando comparadas as gram-negativas. As bactérias gram-negativas possuem uma membrana adicional, formando uma estrutura de bicamada fosfolipídica mais resistente que aumenta a proteção citoplasmática de agentes antimicrobianos, a exemplo da bactéria *Escherichia coli* (BONILLA; GARCIA, 2012; MOHR *et al.*, 2017).

Outra característica que explica a maior resistência da bactéria *Escherichia coli*, em relação a *Staphylococcus aureus* para as partículas de ZnO, pode também ser atribuída a diferença na polaridade da membrana celular, uma vez que a membrana da *Staphylococcus aureus* tem carga negativa menor quando comparada a membrana da *Escherichia coli*. Com diferenças menores de carga é possível maiores fluxos de penetração de radicais livres, tais como radicais hidroxila, superóxido e íons peróxido, para o citoplasma. Este efeito conduz com maior facilidade a morte celular das bactérias *Staphylococcus aureus* em relação a *Escherichia coli* (CAPELEZZO *et al.*, 2018; GORDON *et al.*, 2011; SONOHARA *et al.*, 1995).

Em relação às partículas de TiO₂, alguns estudos atestam que estas possuem atividade antimicrobiana frente às bactérias gram-positivas e gram-negativas em virtude de sua atividade fotocatalítica, estando esta atividade associada aos pares elétron/buraco gerados no processo de fotoexcitação, os quais interagem com a membrana celular dos microrganismos, causando danos à mesma e ocasionando vazamento de minerais, proteínas e materiais genéticos, culminando em morte celular. Porém, tal atividade se limita a exposição do composto a luz UV e/ou luz visível, agentes responsáveis por promover a ativação do composto e consequente geração dos pares elétron/buraco. Logo, sem a presença deste agente, as micropartículas de TiO₂ não apresentam atividade antimicrobiana eficaz, o que é comprovado no presente estudo (FARIAS *et al.*, 2014; MOHR *et al.*, 2017).

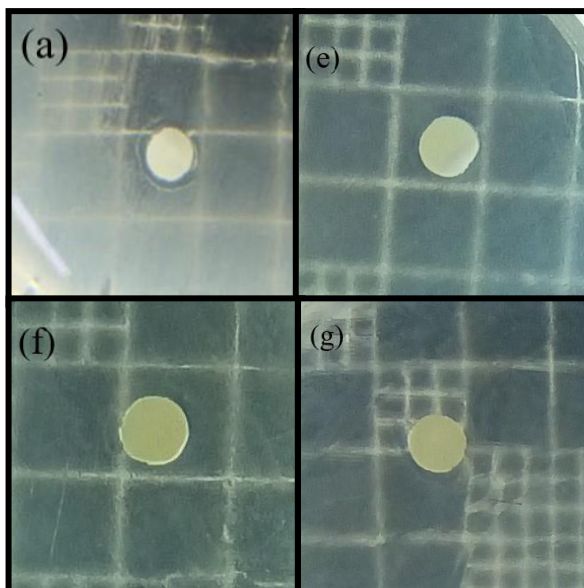
Os resultados das inoculações para os filmes em forma de disco tanto para o PBAT puro quanto para os compósitos com ZnO e TiO₂ estão apresentados nas Figuras 75, 76, 77 e 78.

Figura 75 – Resultados do teste de difusão em disco frente a bactéria *Staphylococcus aureus* para (a) PBAT puro; (b) PBAT/1%ZnO; (c) PBAT/3%ZnO; (d) PBAT/5%ZnO.



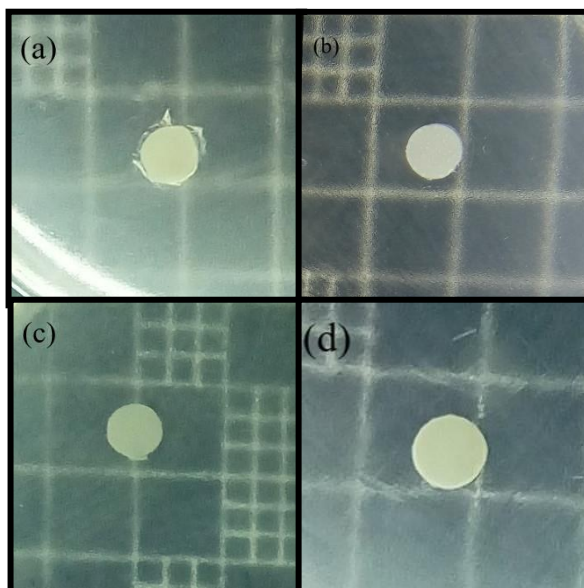
Fonte: O Autor, 2020.

Figura 76 – Resultados do teste de difusão em disco frente a bactéria *Staphylococcus aureus* para (a) PBAT puro; (b) PBAT/1%TiO₂; (c) PBAT/3%TiO₂; (d) PBAT/5%TiO₂.



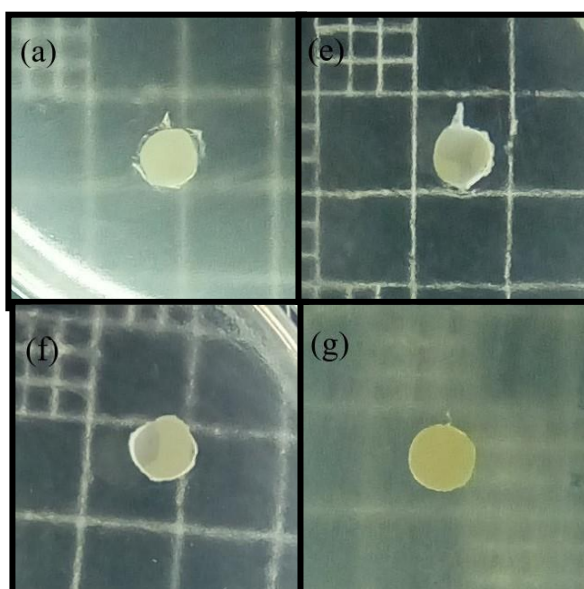
Fonte: O Autor, 2020.

Figura 77 – Resultados do teste de difusão em disco frente a bactéria *Escherichia coli* para (a) PBAT puro; (b) PBAT/1%ZnO; (c) PBAT/3%ZnO; (d) PBAT/5%ZnO.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 78 – Resultados do teste de difusão em disco frente a bactéria *Escherichia coli* para (a) PBAT puro; (e) PBAT/1%TiO₂; (f) PBAT/3%TiO₂; (g) PBAT/5%TiO₂.



Fonte: O Autor, 2020.

Observando as Figuras 75, 76, 77 e 78, fica evidenciado que nenhum dos filmes inoculados promoveu inibição bacteriana, onde pode-se perceber o crescimento das bactérias no entorno dos mesmos. A ausência de zona de inibição pode estar associada a uma possível falta de homogeneização das cargas na matriz, formando aglomerados, e dessa forma a

distribuição das mesmas ficou prejudicada, impossibilitando que a atividade antimicrobiana fosse verificada (CAPELEZZO *et al.*, 2018).

Outro aspecto está relacionado ao tamanho das partículas. Alguns estudos comprovaram que partículas com tamanhos nanométricos proporcionaram atividade antimicrobiana mais eficiente do que as produzidas por micropartículas. Isto é possível porque partículas de tamanhos menores podem mais facilmente penetrar na membrana bacteriana devido à sua alta área interfacial, aumentando assim a atividade antibacteriana (PADMAVATHY; VIJAYARAGHAVAN, 2016; SIRELKHATIM *et al.*, 2015).

Capelezzo *et al.*, (2018) produziram numa extrusora compósitos de PBAT/ZnO (1 e 2% m/m) com micropartículas e nanopartículas de ZnO e fizeram um estudo comparativo da atividade antimicrobiana dos filmes frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Os resultados mostraram que tanto para os filmes nanoestruturados quanto os microestruturados os melhores resultados foram frente à bactéria *Staphylococcus aureus*, fato já esperado devido à diferença na parede celular dessas bactérias. Em relação ao tamanho das partículas, os filmes com micropartículas de ZnO apresentaram maior eficiência, o que foi relacionado ao fato de se dispersarem mais uniformemente na matriz polimérica quando comparadas às nanopartículas de ZnO, que formaram aglomerados prejudicando desta forma a atividade antimicrobiana. Este resultado (maior eficiência das micropartículas) foi diferente do encontrado pelo trabalho aqui desenvolvido, onde as micropartículas de ZnO formaram aglomerados que possivelmente prejudicaram a atividade antimicrobiana.

Venkatesan e Rajeswari (2016) produziram filmes de PBAT com nanopartículas de ZnO através do método *solution casting* e encontraram resultados distintos aos apresentados nesse trabalho para os compósitos de PBAT com micropartículas de ZnO. Eles observaram através da morfologia que as nano partículas estavam dispersas homogeneamente na matriz de PBAT e a atividade antimicrobiana foi eficiente, apresentando melhores resultados para a bactéria *Staphylococcus aureus* quando comparada à *Scherichia coli*.

Resultados diferentes para a atividade antimicrobiana também foram encontrados por Venkatesan e Rajeswari (2017) quando produziram filmes de PBAT com nanopartículas de TiO₂ em diferentes percentuais, e a morfologia dos filmes indicou que a superfície lisa do PBAT tornou-se rugosa e com boa dispersão da carga na matriz, tendo uma atividade antimicrobiana eficiente e melhorada com o aumento do teor de TiO₂. Dos resultados de MEV (Figura 71) para os compósitos com TiO₂ observou-se que a adição do TiO₂ na matriz de

PBAT tornou a superfície rugosa com boa dispersão, porém a ineficiência da atividade antimicrobiana pode ser atribuída ao tamanho da partícula que foi na escala micrométrica.

Huppmann *et al.*, (2015) produziram numa extrusora filmes de polipropileno com duas amostras distintas de dióxido de titânio, uma amostra apenas contendo a fase rutilo e a outra sendo uma mistura da fase rutilo e anatásio. Os filmes passaram por exposição à radiação ultravioleta e em seguida foi avaliada a atividade antimicrobiana frente à bactéria *Escherichia coli*. Como resultado a amostra contendo a fase rutilo não apresentou atividade antimicrobiana, resultado semelhante ao apresentado na Figura 78 para os compósitos PBAT com TiO_2 na fase rutilo. Já a outra amostra (anatásio/rutilo) apresentou atividade antimicrobiana intensa.

4.10 BIODEGRADAÇÃO EM SOLO

Nas seções seguintes (4.10.1 e 4.10.2) serão apresentados os resultados da caracterização do solo e do ensaio de biodegradação, respectivamente.

4.10.1 Caracterização do solo

O resultado para análise de fertilidade do solo preparado está apresentado na Tabela 28.

Tabela 28 – Resultado da análise de fertilidade do solo.

Índice	Valor
pH (H ₂ O)	7,7
Sódio (meq/100g de solo)	5,02
Magnésio (meq/100)	7,89
Cálcio (meq/100)	7,02
Potássio (meq/100)	5,07
Hidrogênio (meq/100)	0,02
Alumínio (meq/100)	0,00
Carbonato de cálcio	Presença
Matéria Orgânica (%)	*
Carbono Orgânico (%)	*
Nitrogênio (%)	*
Fosfóro Assimilável (mg/100g)	6,32

Fonte: O Autor, 2020.

*O solo apresentou valores superiores ao detectável pelo equipamento.

Os resultados obtidos para o isolamento de *streptomyces sp.*, bacilos esporulados e isolamento de bolores do solo, foram, aproximadamente, $8,3 \times 10^6$, $2,7 \times 10^4$ e $7,5 \times 10^3$ UFC/g, respectivamente. Estes resultados em conjunto com o da fertilidade indicaram um solo adequado para a realização do ensaio de biodegradação.

4.10.2 Ensaio de biodegradação

Antes que as amostras fossem submetidas ao início da biodegradação, foram registradas suas imagens em câmera fotográfica para se ter um parâmetro inicial a ser seguido e assim compará-lo com as imagens após o período de biodegradação. A Figura 79 apresenta as imagens dos filmes do PBAT puro e compósitos antes da biodegradação em solo.

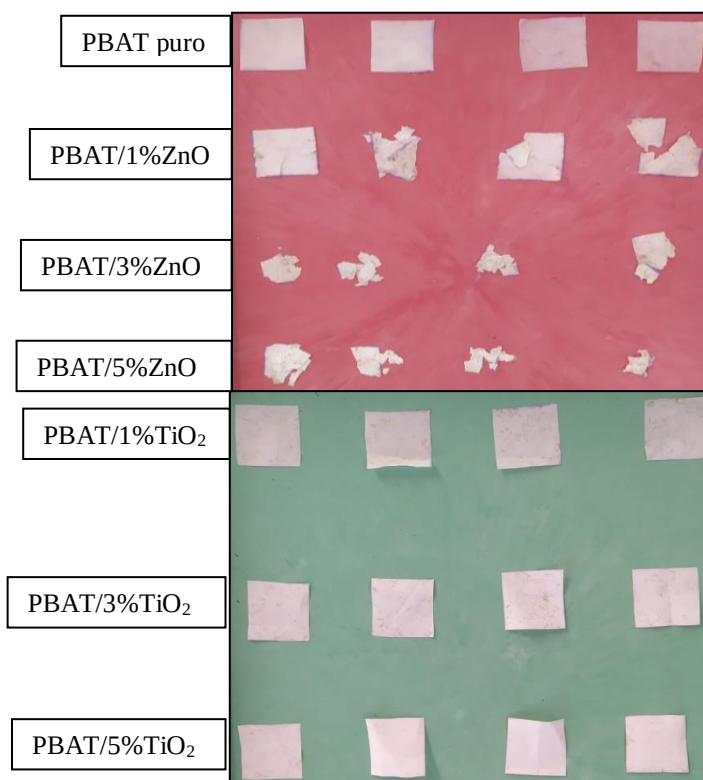
Figura 79 – Filmes do PBAT puro e compósitos antes da biodegradação.



Fonte: O Autor, 2020.

A Figura 80 mostra as imagens dos filmes dos materiais após 90 dias de biodegradação em solo.

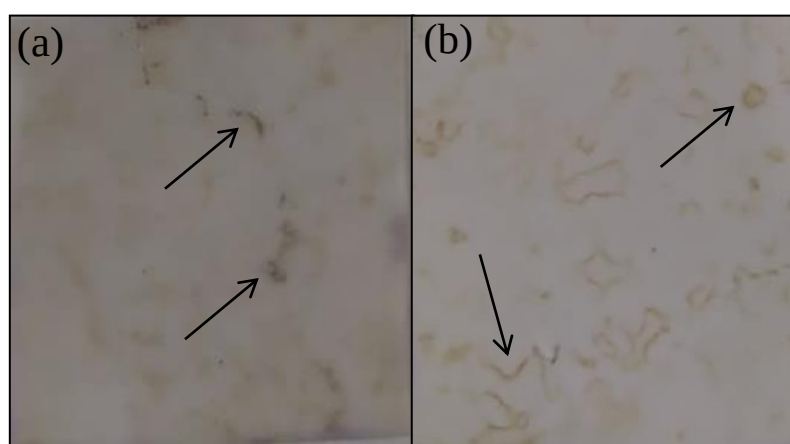
Figura 80 – Filmes do PBAT puro e compósitos após 90 dias de biodegradação.



Fonte: O Autor, 2020.

Após 90 dias de biodegradação os filmes sofreram mudanças em seu aspecto físico, podendo estas serem atribuídas a um processo biodegradativo. Os compósitos com óxido de zinco apresentaram várias áreas com fissuras que podem estar associadas à quebra hidrolítica das cadeias, característica da biodegradação de poliésteres, com consequente fragmentação e perda de integridade física (MEI; OLIVEIRA, 2017). Os filmes do PBAT puro e dos compósitos com TiO_2 não apresentaram áreas com fissuras, mas surgiram alguns focos de desintegração devido ao ataque do material por microrganismos como indicado pelas setas na Figura 81.

Figura 81 – Focos de desintegração pela ação de microrganismos para os filmes de PBAT puro (a) e PBAT/5% TiO_2 (b).

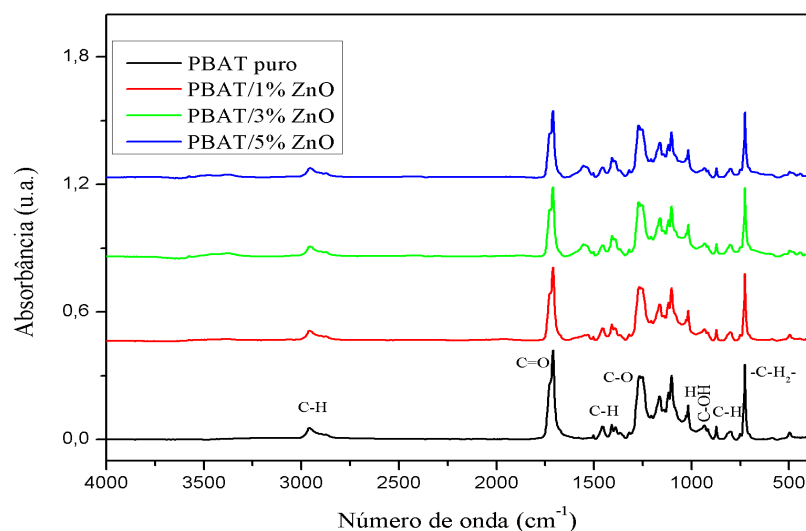


Fonte: O Autor, 2020.

Os filmes antes e após o período de biodegradação também foram submetidos à análise de Espectroscopia no Infravermelho Médio (FTIR) seguindo a metodologia do item 3.2.5 e foi verificada a variação no índice de carbonila (IC), utilizando a Equação 20, para avaliar possíveis indícios de degradação.

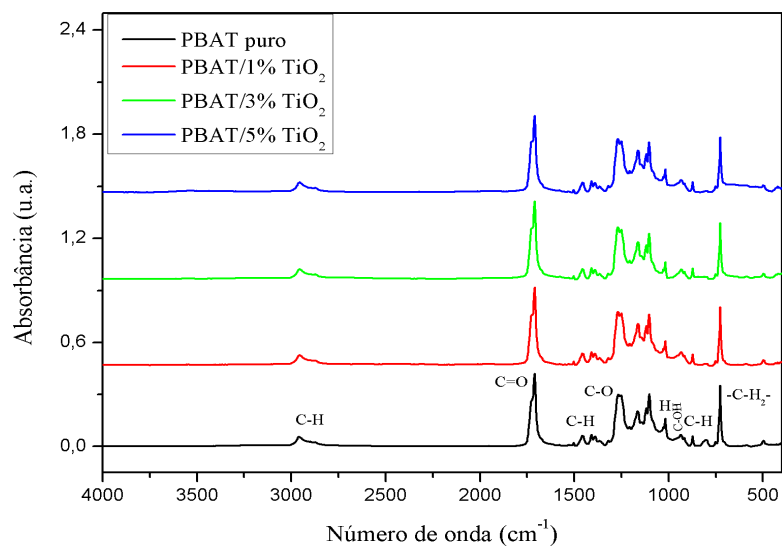
As Figuras 82 e 83 apresentam os espectros antes do ensaio de biodegradação, e as Figuras 84 e 85 representam os espectros dos materiais após o período de biodegradação, respectivamente.

Figura 82 – Espectros FTIR dos filmes de PBAT puro e compósitos com ZnO antes do ensaio de biodegradação.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 83 – Espectros FTIR dos filmes de PBAT puro e compósitos com TiO₂ antes do ensaio de biodegradação.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura 84 – Espectros FTIR dos filmes de PBAT puro e compósitos com ZnO após o ensaio de biodegradação.

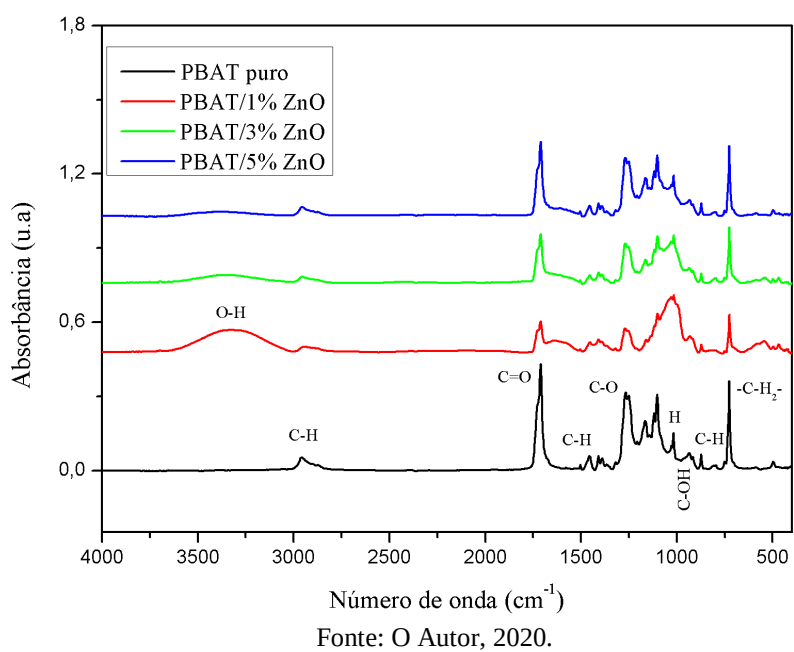
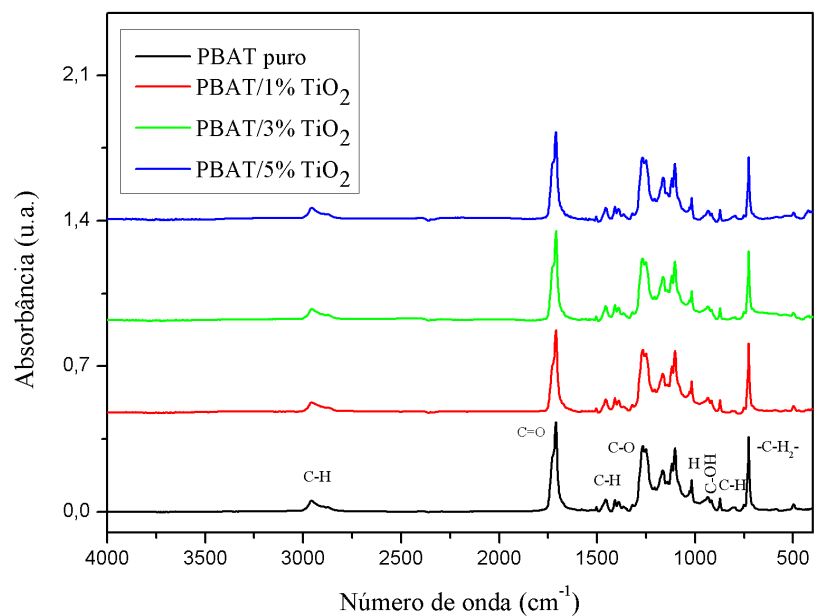


Figura 85 – Espectros FTIR dos filmes de PBAT puro e compósitos com TiO₂ após o ensaio de biodegradação.



Utilizando os dados dos gráficos das Figuras 82, 83, 84 e 85, os valores de IC foram calculados através da Equação 20 e os resultados estão registrados na Tabela 29.

Tabela 29 – Cálculo do IC para os filmes do PBAT puro e compósitos com ZnO e TiO₂.

Composição	IC antes da biodegradação	IC depois da biodegradação	Composição	IC antes da biodegradação	IC depois da biodegradação
PBAT puro	7,3	5,99	PBAT puro	7,3	5,99
PBAT/1%ZnO	4,44	2,35	PBAT/1%TiO ₂	5,87	5,73
PBAT/3%ZnO	4,34	3,42	PBAT/3%TiO ₂	7,23	7,14
PBAT/5%ZnO	5,81	3,34	PBAT/5%TiO ₂	6,97	6,91

Fonte: O Autor, 2020.

Fazendo comparações entre os valores do IC antes e depois do ensaio de biodegradação, constata-se que o IC depois da biodegradação é menor em todos os casos quando comparado com o seu respectivo valor antes do ensaio. Isso confirma as alterações observadas nos aspectos físicos das Figuras 80 e 81, as quais podem ser relacionadas à ação de microrganismos. Na degradação de poliésteres alifáticos por microrganismos ocorre a hidrólise de ligações ésteres, gerando, como consequência, uma redução de grupos carbonila da ligação éster (redução do IC). Portanto a redução do IC é um indicativo da evolução da biodegradação (ANANKAPHONG et al., 2015).

Para os filmes de PBAT puro e compósitos com ZnO e TiO₂ foram quantificadas as perdas de massa através da Equação 24.

$$PM = \frac{M_o - M_f}{M_o} \cdot 100\% \quad (24)$$

Sendo PM a perda de massa, Mo a massa inicial e Mf a massa final.

Na Tabela 30 estão os valores das perdas de massa após os 90 dias de ensaio para as composições avaliadas. A perda de massa foi avaliada apenas no final do ensaio (90 dias) devido à dificuldade de se manipular e limpar os filmes, os quais eram muito finos e a impregnação do solo dificultava a limpeza.

Tabela 30 – Perda de massa para os filmes do PBAT puro e compósitos com ZnO e TiO₂ após os 90 dias de ensaio de biodegradação.

Composição	Perda de massa (%)	Composição	Perda de massa (%)
PBAT puro	2,66 ± 0,21	PBAT puro	2,66 ± 0,21
PBAT/1%ZnO	15,33 ± 0,56	PBAT/1%TiO ₂	3,09 ± 0,79
PBAT/3%ZnO	32,49 ± 0,48	PBAT/3%TiO ₂	3,05 ± 0,39
PBAT/5%ZnO	38,45 ± 0,82	PBAT/5%TiO ₂	2,97 ± 0,17

Fonte: O Autor, 2020.

Os filmes dos compósitos com ZnO apresentaram maior perda de massa quando comparados ao polímero puro e aos compósitos com TiO₂, chegando a ter uma diminuição de 38% para a composição com 5% de ZnO. A perda de massa do polímero puro e dos compósitos com TiO₂ apresentaram valores bem limitados e próximos de 3% durante o período de ensaio. Isto sugere que a biodegradação do PBAT é influenciada pelo ZnO, mas não sofre influência do TiO₂.

A biodegradação do PBAT vem sendo estudada por alguns pesquisadores e resultados distintos foram observados de acordo com as características do ambiente empregado.

Mohanty e Nayak (2012) verificaram que o PBAT sofre biodegradação sob condições de compostagem, atingindo 80% de biodegradação em 180 dias. Muniyasamy *et al.*, (2013) observaram um comportamento de degradação semelhante, onde a taxa de biodegradação foi cerca de 90% em um período de 180 dias sob condições de compostagem.

Casarin *et al.*, (2013) avaliaram o processo de biodegradação em solo do Ecoflex[®] e verificaram após 90 dias uma perda de massa de 3,27 ± 0,21%, valores semelhantes aos apresentados pelo PBAT puro e compósitos com TiO₂ deste trabalho. Será *et al.*, (2016) estudaram a biodegradação do Ecoflex[®] puro em solo sob condições aeróbicas a 25 °C, sendo que o referido polímero apresentou uma biodegradação muito limitada, atingindo um nível geral de mineralização de cerca de 7% após 100 dias de incubação. Saadi *et al.*, (2013) obtiveram 10% degradação do PBAT após 75 dias de incubação em solo a 30 °C, inferindo que em condições muito semelhantes as utilizadas no presente estudo para o Ecoflex[®] a degradação é muito limitada, sendo necessárias condições muito específicas, como por exemplo, a compostagem, para que de fato esse polímero se degrade em um curto espaço de tempo (CAPELEZZO *et al.*, 2018).

Uma possível explicação para a biodegradabilidade dos compósitos PBAT/ZnO é que a carga atuou favorecendo as reações de hidrólise, o que levou a uma considerável velocidade de biodegradação da amostra. Já para a carga de TiO_2 , esta pareceu não favorecer as reações de hidrólise e devido à fração aromática presente no PBAT observa-se uma biodegradação limitada (NUNES; BARDI; CARVALHO, 2016).

5 CONCLUSÃO

Os compósitos poliméricos de PBAT/ZnO e PBAT/TiO₂ com 1, 3 e 5% de teor de carga em massa foram produzidos num misturador interno e os resultados referentes à reologia confirmaram uma boa preparação dos compósitos. O torque durante o escoamento do fundido apresentou leve inclinação para baixo, mas as observações em relação à degradação da matriz confirmaram que a queda do torque foi pequena, revelando baixa degradação da matriz de PBAT. Destarte ao avaliar possíveis indícios de degradação por intermédio do índice de carbonila foi confirmada degradação pela presença dos dois óxidos.

Os resultados da análise termogravimétrica inferem que a presença do óxido de zinco diminuiu a estabilidade térmica do PBAT, antecipando (diminuindo) a sua temperatura de degradação.

O processo de fusão não sofreu alterações significativas com a adição das cargas quando feita uma comparação com as propriedades da matriz polimérica. O evento ocorreu em uma mesma faixa de temperatura independente da taxa de aquecimento ou do teor de carga.

No evento de cristalização, para as duas cargas o aumento da taxa de resfriamento deslocou o pico de cristalização para temperaturas menores. O aumento do teor de dióxido de titânio antecipa o evento de cristalização aumentando o valor da temperatura de cristalização. O valor da cristalinidade para os compósitos com óxido de zinco é ligeiramente maior do que o valor do polímero puro, e para os compósitos com dióxido de titânio é ligeiramente menor.

Os modelos macrocinéticos de Pseudo-Avrami e Mo correlacionaram de forma satisfatória os valores experimentais e os valores calculados da cristalinidade relativa, apresentando discrepâncias máximas de 7,5% para o modelo de Pseudo-Avrami e de 14% para o modelo de Mo.

A adição de óxido de zinco ao PBAT diminuiu a resistência à tração e o alongamento na ruptura, provavelmente devido à fraca adesão entre os constituintes do compósito ou pela formação de aglomerados de óxido de zinco na matriz. O dióxido de titânio proporcionou aumento da resistência à tração e do alongamento na ruptura, o que pode ser atribuído à boa interação carga/matriz e boa dispersão desta carga na matriz. Já a resistência ao impacto não sofreu mudança significativa com a adição das cargas.

Os filmes produzidos não apresentaram atividade antimicrobiana provavelmente devido ao tamanho médio das partículas de ZnO (8,61 µm) e TiO₂ (0,98 µm).

Os filmes do PBAT puro e dos compósitos mostraram-se suscetíveis à ação de microrganismos no ensaio de biodegradação, o que pode ser confirmado pela avaliação visual, variação do índice de carbonila e perda de massa. A taxa de degradação dos compósitos com óxido de zinco foi maior do que a taxa do polímero puro e dos compósitos com dióxido de titânio, pelo fato da carga de óxido de zinco possivelmente favorecer as reações de hidrólise.

REFERÊNCIAS

- ADRAR, S.; HABI, A.; AJJI, A.; GROHENS, Y. Synergistic effects in epoxy functionalized graphene and modified organo-montmorillonite PLA/PBAT blends. **Applied Clay Science**, v. 157, p. 65-75, 2018.
- AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite science and technology**. 1 ed, Alemanha: WILEY-VCH, 2003.
- AKÇAOZOGLU, S.; ULU, C. Recling of waste PET granules as aggregate in álcali-activated blast furnace slag/metakaolin blends. **Construction and Building Materials**, v. 58, p. 31-37, 2014.
- ALBERTSSON, J.; ABRAHAMS, S.C.; KVICK, A. Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO. **Acta Crystallographica, Section B: Structural Science**. V.45, p34-p40, 1989.
- ALBINANTE, S.R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L.L.Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.
- ALBUQUERQUE, A. R.; SANTOS, I. M. G.; SAMBRANO, J. R. Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO₂ anatase: cálculos b3lyp-d* em sistemas periódicos bidimensionais. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-6, 2014.
- AL-DHAIR, T. A.; AL-HAITHAM, I. B. N. Quantitative phase analysis for titanium dioxide from X-ray poder diffraction data using the Rietveld method. **Divala Journal for Pure Science**, v. 9, n. 2, p. 108-119, 2013.
- AI-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZA, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 1898- 1914, 2012.
- AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: physico-chemical and rheological properties. **European polymer Journal**, v. 58, p. 90-102, 2014.
- ALMEIDA, T. G.; NETO, J. E. S.; COSTA, A. R. M.; DA SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation during processing in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry. **Polymer Testing**, v. 55, p. 204-211, 2016.
- ALSWAT, A. A.; AHMAD, M. B.; SALEH, T. A.; HUSSEIN, M. Z. B.; IBRAHIM, N. A. Effect of zinc oxide amounts on the properties and antibacterial activities of zeolite/zinc oxide nanocomposite. **Materials Science and Engineering: C**, v. 68, p. 505-511, 2016.

- ALTAN, M.; YILDIRIM, H. Mechanical and antibacterial properties of injection molded polypropylene/TiO₂ nano-composites: effects of surface modification. **Journal of materials Science & Technology**, v. 28, p. 686-692, 2012.
- AL-TURAIF, H. A. Effect of nano TiO₂ particle size on mechanical properties of cured epoxy resin. **Organic Coatings**, v. 69, p. 241-246, 2010.
- ALVES, T. S.; NETO, J. E. S.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Process simulation of laboratory internal mixers. **Polymer Testing**, v. 50, p. 94-100, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 256-04. **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 638-10. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM G 160-02. **Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial**, 2012.
- AN, Y.; DONG, L.; MO, Z.; LIU, T.; FENG, Z. Nonisothermal crystallization kinetics of poly(beta-hydroxybutyrate). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 36, 1305-1312, 1998.
- ANANKAPHONG, H.; PENTRAKON, D.; JUNKASEM, J. Effect of Rubberwood Content on Biodegradability of Poly(butylene succinate) Biocomposites. **International Journal of Polymer Science**, v. 6, p. 1-9, 2015.
- ARRUDA, L. C. **Efeito do extensor de Cadeia na Morfologia, propriedades reológicas e mecânicas de filme tubular de blendas de Poli(ácido láctico) PLA com Poli(butileno-adipato-co-tereftalato) PBAT**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2015.
- AVÉROUS, L.; POLLET, E. **Environmental silicate nano-biocomposites**. **Green Energy and Technology**. Springer-Verlag, London, 2012.
- AWAD, S.; CHEN, H.; CHEN, G.; GU, X. & LEE, J. Free Volumes, Glass Transitions, and Cross-Links in Zinc Oxide/Water borne Polyurethane Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 44, p. 29-38, 2011.
- AZEVEDO, J. B.; VIANA, J. D. V.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Caracterização de compósitos obtidos a partir de polímero biodegradável e casca de arroz utilizando duas técnicas de processamento. **Revista Matéria**, v. 21, n. 2, p. 391-406, 2016.
- BAIN, E. D.; MROZEK, R. A.; LENHART, J. L. Role of weak particle-matrix interfacial adhesion in deformation and fracture mechanisms of rigid particulate-filled poly(methyl methacrylate). **Mechanics of Materials**, v. 104, p. 1-12, 2017.

BHEEMANENI, G.; SARAVANA, S.; KANDASWAMY, R. Processing and Characterization of Poly (butylene adipate-coterephthalate)/Wollastonite Biocomposites for Medical Applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 1807-1816, 2018.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3. ed. New York: J. Wiley, 1984.

BONILLA, A.M.; GARCÍA, M.F. Polymeric materials with antimicrobial activity. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 281– 339, 2012.

BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.; Hidrofilicidade de filmes de amido/poli(butileno adipato co-tereftalato) (Pbat) adicionados de tween 80 e óleo de soja. **Polímeros** v. 23, n° 2, p. 1-7, 2013.

BRAZEL, C. S.; ROSEN, S. L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials**. 3. ed. Hoboken: J. Wiley, 2012.

BROWN, H. **Zinc oxide properties and applications**. New York: The New Jersey Zinc Company Brown, 1976.

BURADOWSKI, L.; REZENDE, M. C. Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 51-57, 2001.

CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. **Materials Science and Technology: a Comprehensive Treatment. Structure and Properties of Nonferrous Alloys**. v. 8. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, p.837, 1996.

CAI, Y.; LV, J.; FENG, J. Spectral Characterization of Four Kinds of Biodegradable Plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate-Co-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy. **Journal of Polymers and the Environment**, v.21, n. 1, p. 108-114, 2013.

CALDERON, J. A. G.; ESPARZA, R. L.; GUERRERO, R. S.; CAMARILLO, A. A. Improvement in the energy dissipation capacity of polypropylene composites through a surface modification of titanium dioxide particles with a dicarboxylic acid. **Thermochimica Acta**, v. 664, p. 48-56, 2018.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais – uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAMPOS, M. C.; SOUFEN, C. A.; SANDER, C. A.; IMAIZUMI, M. & BRANDINO, T. L. S. Caracterização da degradação superficial da interface reforço – Matriz de materiais compósitos poliméricos. **Revista Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 34, p. 63 – 67, 2016.

CANEDO E. L.; ALMEIDA Y. M. B. **Cristalização de Polímeros – Tratamento de Dados e Modelagem Macrocínética**. ANP PRH-28/DEQ/UFPE, Recife, 2016.

CANEDO, E. L. **Polymer Processing in the Internal Laboratory Mixer**. PPGCEMat/UFCG -Campina Grande (PB), 2ª ed. 2017.

CANEDO, E. L.; ALVES, T.S. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. Workshop CFD/UFCG, Campina Grande, 2015.

CAPELEZZO, A. P.; MOHR, L. C.; DALCANTON, F.; CAROLINA BARRETA, R. D. M.; MARIA MARTINS, A. P. M.; MÁRCIO FIORI, A.; MELLO, J. M. M. Polímero biodegradável antimicrobiano através da aditivação com compostos à base de zinco. **Química Nova**, v. 41, n. 4, p. 367-374, 2018.

CASARIN, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M. & ROSÁRIO, F. Blendas PHB/copolíésteres biodegradáveis – biodegradação em solo. **Polímeros**, v. 23, p. 115-122, 2013.

CERQUEIRA, H. M. G.; ALVES, B. M. R. Disponível em: <http://compositoskevlar.blogspot.com.br>. Acesso em: 15 fev. 2018.

CHANG, B. P.; AKIL, H. M.; NASIR, R. B. M.; BANDARA, I. M. C. C. D. & RAJAPAKSE, S. The effect of ZnO nanoparticles on the mechanical, tribological and antibacterial properties of ultra-high molecular weight polyethylene. **Reinforced plastics and composites**, v. 33, n. 7, p. 674-686, 2014.

CHEN, Y.; GUO, Z.; GAO, X.-L.; DONG, L.; ZHONG, Z. Constitutive modeling of viscoelastic fiber-reinforced composites at finite deformations. **Mechanics of Materials**, disponível online, fevereiro, 2019.

CHONG-QING, W.; HUI, W.; JIAN-GANG, F.; YOU-NIAN, L. Flotation separation os waste plastics for recycling. **A Review Waste Management**, v. 41, p. 28-38, 2015.

CHORIANOPOULOS, N. G.; TSOUKLERIS, D. S.; PANAGOU, E. Z.; FALARAS, P.; NYCHAS, G.-J. E. Use of titanium dioxide (TiO₂) photocatalysts as alternative means for *Listeria monocytogenes* biofilm disinfection in food processing. **Food Microbiology**, v. 28, n. 1, p. 164–170, 2011.

CHUANG, S. L.; CHU, N. J.; WHANG, W. T. Effect of polyamic acids on interfacial shear strength in carbon fiber/aromatic thermoplastics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 41, p. 373-382, 1990.

CIPRIANO, P. B.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. Nonisothermal melt crystallization of PHB/babassu compounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 126, p. 755-769, 2016.

CLOSE, C. M.; GODFREY, A. B.; THOMSON, S. R. Titanium made the EDO way should see prices drop. **Metal Powder Report**, v. 60, p. 20-25, 2005.

COSTA, A. R. M.; ALMEIDA, T. G.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Chain extension in poly(butylene adipate-co-terephthalate). Inline analysis in a laboratory internal mixer. **Polymer Testing**, v. 42, p. 115-121, 2015.

COSTA, A. R. M.; REUL, L. T. A.; SOUSA, F. M.; ITO, E. M.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation during processing of vegetable fiber compounds based on PBAT/PHB blends. **Polymer Testing**, v. 69, p. 266-275, 2018.

D'AMICO, D. A.; MANFREDI, L. B.; CYRAS, V. P. Relationship between thermal properties, morphology, and crystallinity of nanocomposites based on polyhydroxybutyrate. *Journal of applied Polymer Science*, v. 123, n.1, p. 200-208, 2012.

DE FARIA, M. C. M.; DE OLIVEIRA, P. C.; RIBEIRO, B.; MARTET, J. M. F.; BOTELHO E. C. Estudo da influência do condicionamento higrotérmico nas propriedades viscoelásticas de compósitos termoplásticos. **Polímeros**, v. 27, p. 77-83, 2017.

DERVAL, R. S.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. I. & MARIN-MORALES, M. A. Estudo da influência de argilas organofílicas no processo de biodegradação do PLA. **Polímeros**, v. 24, n. 1, p. 110-116, 2014.

DI CAPRIO, M. R.; TAMMARO, D.; DI MAIO, E.; CAVALCA, S.; PARENTI, V.; FANGAREGGI, A.; LANNACE, S. A pressure vessel for studying gas foaming of thermosetting polymers: sorption, synthesis and processing. **Polymer Testing**, v. 62, p. 137-142, 2017.

EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. **Thermal Analysis of Plastics**. Hanser Publishers, Munich, 2004.

ELAHI, A.; IRFAN, M.; SHAKOOR, A.; NIAZ, N. A.; MAHMOOD, A.; QASIM, M. Effect of loading titanium dioxide on structural, electrical and mechanical properties of polyaniline nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 651, p. 328-332, 2015.

ERCEG, M.; KOVACIC, T.; KLARIC, I. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, p. 313-318, 2005.

ESCUADERO, R.; ESCAMILLA, R. Ferromagnetic behavior of high-purity ZnO nanoparticles. **Solid State Communications**, v. 151, p. 97-101, 2011.

ESTHAPPAN, S.; KUTTAPPAN, S. K.; JOSEPH, R. Effect of titanium dioxide on the thermal ageing of polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 4, p. 615-620, 2012.

FALCÃO, G. A.; VITORINO, M. B.; ALMEIDA, T. G.; BARDI, M. A.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. PBAT/organoclay composite films: preparation and properties. **Polymer Bulletin**, v. 74, p. 4423-4436, 2017.

FARIAS, E. A. O.; DIONÍSIO, N. A.; QUELEMES, P. V.; LEAL, S. H.; MATOS, J. M. E.; FILHO, E. C. S.; BECHTOLD, I. H.; LEITE, J. R. S. A.; EIRAS, C. Development and characterization of multilayer films of polyaniline, titanium dioxide and CTAB for potential antimicrobial applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 35, 449-454, 2014.

FEDULOV, B. N.; SAFONOV, A. A.; KANTOR, M. M.; LOMOV, S. V. Modelling of thermoplastic polymer failure in fiber reinforced composites. **Composite Structures**, v. 163, p. 293-301, 2017.

FERRANTE, M. **Seleção de materiais**. 2. ed. São Paulo: EDUFSCAR, p.286, 2002.

FERREIRA, F. V.; MARIANO, M.; LEPESQUEUR, L.S.S.; PINHEIRO, I. F.; SANTOS, L. G.; SANCHES, J. B.; SOUZA, D. H. S.; KOGA-ITO, C. Y.; TEIXEIRA-NETO, A. A.; MEI, L. H. I.; GOUVEIA, R. F.; LONA, L. M. F. Silver nanoparticles coated with dodecanethiol used as fillers in non-cytotoxic and antifungal PBAT surface based on nanocomposites.

Materials Science and Engineering: C, v. 98, p. 800-807, 2019.

FIRMINO, H.C.T, MELO, P.M.A.,CHAGAS, T.F, SILVA, L.B. Caracterização de compósitos particulados de polietileno de alta densidade/pó de concha de molusco. **Revista Matéria**, v.22, n.4, 2017.

FONSECA, F. M. C.; ORÉFICE, R. L. Efeito da incorporação de nanopartículas de TiO₂ na estrutura e propriedades de blendas de polipropileno e poli(hidroxibutirato) submetidas a testes de envelhecimento acelerado. **Polímeros**, v. 24, n. 3, p. 395-401, 2014.

FOURATI, Y.; TARRÉS, Q.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. PBAT/thermoplastic starch blends: Effect of compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 199, p. 51-57, 2018.

FREITAS, A. L. P. L.; FILHO, L. R. T.; CALVÃO, P. S.; DE SOUZA, A. M. C. Effect of montmorillonite and chain extender on rheological, morphological and biodegradation behavior of PLA/PBAT blends. **Polymer Testing**, v. 62, p. 189-195, 2017.

FU, S. –Y.; FENG, X. –Q.; LAUKE, B.; MAI, Y. –W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, p. 933-961, 2008.

FUKUSHIMA, K.; WU, M.-H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M.-C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 6, 1331-1351, 2012.

FUKUSHIMA, K.; RASYIDA, A.; YANG, M. C.; Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites. **Applied Clay Science**. v. 80-81, 291-298, 2013.

GAO, D.; LIANG, Z.; LYU, B.; FENG, J.; MA, J.; WEI, Q. “Soft” polymer latexes stabilized by a mixture of zinc oxide nanoparticles and polymerizable surfactants: Binders for pigment printing. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 262-269, 2016.

GIROTO, A. **Compósitos de polipropileno reforçados com partículas de quartzo – Efeitos de agentes compatibilizantes nas propriedades mecânicas**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2016.

GONÇALVES, A. de S.; LIMA, S. A. M. & DAVOLOS, M. R. Dimer derivative of Zn and Mn Porphirin: Synthesis, characterization and energy transfer studies. **Eclética Química**, v. 27, 2002.

GONZÁLEZ, C.; VILATELA, J. J.; ALDAREGUÍA, J. M.; LOPES, C. S.; LLORCA, J. Structural composites for multifunctional applications: Current challenges and future trends. **Progress in Materials Science**, v. 89, p. 194-251, 2017.

GORDON, T.; PERLSTEIN, B.; HOUBARA, O.; FELNER, I.; BANIN, E.; MARGEL, S. Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties. **Colloids and Surfaces A**, v. 374, n. 1-3, p. 1-8, 2011.

GRANT, F. A. Properties of rutile (titanium dioxide). **Reviews of Modern Physics**, v. 31, p. 646-674, 1959.

GUDKOVA, A. V.; KIENSKAYA, K. I.; NAZAROV, V. V.; KIM, V. & MUKHTAROVA, S. Synthesis and Use of Highly Dispersed Zinc Oxide. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 78, p. 1757-1760, 2005.

GUO, G.; ZHANG, C.; DU, Z.; ZOU, W.; TIAN, H.; XIANG, A. & LI, H. Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends. **Industrial Crops and products**, v. 74, p. 731-736, 2015.

GUO, M.; DIAO, P.; CAI, S. Highly hydrophilic and superhydrophobic ZnO nanorod array films. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 7162-7166, 2007.

HAIDER, A. J.; AL-ANBARI, R. H.; KADHIM, G. R.; SALAME, C. T. Exploring potential Environmental applications of TiO₂ Nanoparticles. **Energy Procedia**, v. 119, 332-345, 2017.

HARPER, C. A. **Handbook of plastics, elastomers and composites**. 4 ed. New York: McGraw-Hill Companies, p.884, 2002.

HITKOVA, H.; STOYANOVA, A.; IVANOVA, N.; SREDKOVA, M.; POPOVA, V.; IORDANOVA, R.; NEDELICHEVA, A. B-. Study of antibacterial activity of nonhydrolytic synthesized TiO₂ againsts *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*. **Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials**, v. 4, n. 1, p. 9-17, 2012.

HOFFMANN, R.; MORAIS, D. D. S.; BRAZ, C. J. F.; HAAG, K.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H.; KOSCHEK, K. Impact of the natural filler babassu on the processing and properties of PBAT/PHB films. **Composites part A: Applied Science and Manufacturing**, v.24, 2019.

HSIEH, C. T.; TZOU, D. Y.; HUANG, Z. S.; HSU, J. P.; LEE, C. Y. Decoration of zinc oxide nanoparticles onto carbon fibers as composite filaments for infrared heaters. **Surfaces and Interfaces**, v. 6, p. 98-102, 2017.

HUANG, S.; GUILD, B.; NEETHIRAJAN, S.; THERRIEN, P.; LIM, L. T.; WARRINER, K. Antimicrobial coatings for controlling *Listeria monocytogenes* based on polylactide modified with titanium dioxide and illuminated with UV-A. **Food Control**, v. 73, part B, p. 421-425, 2017.

HUPPMANN, T.; YATSENKO, S.; LEONHARDT, S.; KRAMPE, E.; RADOVANOVIC, I.; BASTIAN, M.; WINTERMANTEL, E. Antimicrobial polymers -The antibacterial effect of photoactivated nano titanium dioxide polymer composites. **AIP Conference Proceedings**, 2015.

Imagem ilustrativa de um misturador interno. Importadora e Exportadora de Medidores Polimate Ltda. Disponível em <http://www.polimate.com.br/poli/pd/196-haake-polylab-qc.html>. Acesso em 21/12/18.

JAQUES, N. G.; SILVA, I. D. S.; NETO, M. C. B.; DINIZ, R. K. M.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Comparative study of the effect of TiO₂ and ZnO on the crystallization of PHB. **Matéria**, v. 22, n. 4, 2017b.

JAQUES, N. G.; SILVA, I. D. S.; NETO, M. C. B.; RIES, A.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Effect of heat cycling on melting and crystallization of PHB/TiO₂ compounds. **Polímeros**, v. 28, n. 2, p. 161-168, 2018.

JAQUES, N. G.; SILVA, I. D. S.; RIES, A.; CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R. Nonisothermal crystallization studies of PBT/ZnO compounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 3, p. 2569-2577, 2017a.

JEZIORNY, A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC. **Polymer**, v. 19, p. 1142-1144, 1978.

JURADO, J. F.; HERNÁNDEZ, C. V. & VARGAS, R. A. Preparation of zinc oxide and poly-ethylene oxide composite membranes and their phase relationship. **Revista Unal**, v. 79, n. 174, p. 26-31, 2012.

KARLSSON, M. C. F.; ABBAS, Z.; BORDES, R.; CAO, Y.; LARSSON, A.; TAYLOR, P.; STEENARI, B.-M. Characterisation of silicon, zirconium and aluminium coated titanium dioxide pigments recovered from paint waste. **Dyes and Pigments**, v. 162, p. 145-152, 2019.

KASHI, S.; GUPTA, R. K.; KAO, N. & BHATTACHARYA, S. Viscoelastic properties and physical gelation of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/grapheme nanoplatelet nanocomposites at elevated temperatures. **Polymer**, v. 101, p. 347-357, 2016.

KASRAEI, S.; SAMI, L.; HENDI, S.; ALIKHANI, M. Y.; REZAEI-SOUFI, L. KHAMVERDI, Z. Antibacterial properties of composite resins incorporating silver and zinc oxide nanoparticles on *Streptococcus mutans* and *Lactobacillus*. **Restorative Dentistry Endodontics**, v. 39, n. 2, p. 109-114, 2014.

KHAN, S.B.; FAISAL, M.; RAHMAN, M. M. & JAMAL, A. Low-temperature growth of ZnO nanoparticles: Photocatalyst and acetone sensor. **Talanta**, v. 85, p. 943-949, 2011.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. **Polymer Testing**, v. 27, p. 55-60, 2008.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 2641-2647, 2010.

KIM, J.-H.; LEE, J. C.; KIM, G.-H.; Study on poly(butylene adipate-co-terephthalate)/starch composites with polymeric methylenediphenyl diisocyanate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 1-7, 2015.

KLONOS, P.; SULIM, I. Y.; STERNIK, D.; KONSTANTINOPOULOS, P.; GONCHARUK, O. V.; MARCZEWSKA, A. D.; GUN'KO, V. M.; RITSIS, A. K.; PISSIS, P. Morphology,

crystallization and rigid amorphous fraction in PDMS adsorbed onto carbon nanotubes and grafite. **Polymer**, v. 139, p. 130-144, 2018.

KOKKARACHEDU, V.; PARIGUANA, M.; RAGHAVENDRA, G. M.; JAYARAMUDU, T. & ROTINI, S. Development of biodegradable metaloxide/polymer nanocomposite films based on poli- ϵ -caprolactone and terephthalic acid. **Materials Science Engineering:C**, v. 70, p. 85-93, 2017.

KUBACKA, A.; CERRADA, M.L.; SERRANO, FERRER, M.; LÜNSDORF, H.; BIELECKI, P.; FERNANDÉZ-GARCÍA, M.; FERRER, M.; FERNANDÉZ-GARCÍA, M. High-performance dual-action polymer-TiO₂ nanocomposite films via melting processing. **Nano Letters**, v.7, n. 8, p. 2529-2534, 2007.

KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K.; PARVAIZ, M.R. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8406–8415, 2010.

KUSIAK-NEJMAN, E.; WROBEL, R. J.; KAPICA-KOZAR, J.; WANAG, A.; SZYMANSKA, K.; MIJOWSKA, E.; MORAWSKI, A. W. Hybrid carbon-TiO₂ spheres: Investigation of structure, morphology and spectroscopic studies. **Applied Surface Science**, v. 469, p. 684-690, 2019.

LAUKE, B. Effect of particle size distribution on debonding energy and crack resistance of polymer composites. **Computational Materials Science**, v. 77, p. 53-60, 2013.

LAUKE, B.; FU, S.-Y.; Aspects of fracture toughness modelling of particle filled polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, p. 1569-1574, 2013.

LEBLANC, J. L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 4, p. 627-687, 2002.

LEONG, Y. W.; ABU BAKAR, M. B.; ISHAK, Z. A.; ARIFFIN, A.; PUKANSKY, B. Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 3315-3326, 2004.

LI, J.; SLESARENKO, V.; GALICH, P. I.; RUDYKH, S. Instabilities and pattern formations in 3D-printed deformable fiber composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 148, p. 114-122, 2018b.

LI, S.; SUN, X.; LI, H.; YAN, S. The crystallization behavior of biodegradable polymer in thin film. **European Polymer Journal**, v. 102, p. 238-253, 2018a.

LI, X.; TAN, D.; XIE, L.; SUN, H.; SUN, S.; ZHONG, G.; REN, P. Effect of surface property of halloysite on the crystallization behavior of PBAT. **Applied Clay Science**, v. 157, p. 218-226, 2018c.

LI, Z.; GAO, Y.; MOON, K. -S.; YAO, Y. TANNENBAUM, A.; WONG, C. P. Automatic quantification of filler dispersion in polymer composites. **Polymer**, v.53, n. 7, p. 1571-1580, 2012.

LIANG, J.-Z. Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate filled polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 51, p. 224-232, 2013.

LIANG, J.-Z.; LI, A. Inorganic particle size and content effects on tensile strength of polymer composites. **Journal of Reinforced plastics and composites**, v. 29, n. 18, p. 2744-2752, 2010.

LIMA JÚNIOR, R. G.; VINHAS, G. M.; SOUTO-MAIOR, R. M.; SANTOS, A. M. P.; SANTOS, E. J. P.; ALMEIDA, Y. M. B. Desenvolvimento e caracterização de filmes à base de poli(3-hidroxibutirato) aditivado com ZnOnano. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, p. 1-10, 2016.

LIMA, A. B. T. **Aplicações de Cargas Minerais em Polímeros**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 2007.

LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.; ZHANG, H. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone). **Polymer Engineering & Science**, v. 37, 568-575, 1997.

LIU, T.; MO, Z.; ZHANG, H. Nonisothermal crystallization behavior of a novel poly(aryl ether ketone): PEDEKmk. **Journal of Applied Polymer Science**, v 67, 815-821, 1998.

LULIANELLI, G. C. V.; DAVID, G. S.; SANTOS, T. N.; SEBASTIÃO, P. J. O.; TAVARES, M. I. B. Influence of TiO₂ nanoparticle on the thermal, morphological and molecular characteristics of PHB matrix. **Polymer Testing**, v. 65, p. 156-162, 2018.

LUTTREL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1-8, 2014.

MARINHO, V. A. D.; PEREIRA, C. A. B.; VITORINO, M. B. C.; SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation and recovery in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/ thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, v. 58, p. 166-172, 2017.

MARQUES, O. M.; LIMA, M. A. G.; PALHA, M. A. P.; ALBUQUERQUE, S. M. S. C. **Práticas de microbiologia**. UFPE, 2013.

MARVDASHTI, L. M.; KOOCHKEI, A. & YAVARMANESH, M. Alyssum homolocarpum seed gum-polyvinyl alcohol biodegradable composite film: Physicochemical, mechanical, thermal and barrier properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 280-293, 2017.

MASOOD, F.; AZIZ, M.; HAIDER, H.; SHAKIL, O.; YASIN, T.; HAMEED, A. Biodegradation of gamma irradiated poly-3-hydroxybutyrate/sepiolite nanocomposites. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 126, p.1-9, 2018.

- MATTOS, B. D.; MISSIO, A. L.; CADEMARTORI, P. H. G.; GATTO, D. A.; MAGALHÃES, W. L. E. Compósitos polímero-madeira preparados por polimerização in situ de metil metacrilato usando aditivos bifuncionais. **Polímeros**, v. 25(número especial), p. 10-18, 2015.
- MEDALIA, A. I.; KRAUS, G. **Science and technology of rubber**. 2 ed. San Diego: Academic Press, p. 387-418, 1994.
- MEI, L. H.; OLIVEIRA, N. Characterization of composite polymeric biodegradable using Poly (ϵ -caprolactone) and coffee grounds. **Polímeros**, v. 27(número especial), p. 99-109, 2017.
- MISHRA, A. K.; MISHRA, R. S.; NARAYAN, R.; RAJU, K. V. S. N. Effect of nano ZnO on the phase mixing of polyurethane hybrid dispersions. **Progress in Organic Coatings**, v. 67, n. 4, p. 405-413, 2010.
- MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Biodegradable Nanocomposites of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and Organically Modified Layered Silicates. **Journal of Polymers and the environment**, v. 20, n. 01, p. 195-207, 2012.
- MOHR, L. C.; CAPELEZZO, A. P.; RIPPEL, T.; TERNUS, R. Z.; DALCANTON, F.; FIORI, M. A.; MELLO, J. M. M. Efeito antimicrobiano de nanopartículas de ZnO e TiO₂ frente às bactérias *S. aureus* e *E. coli*. **Revista do Congresso Sul Brasileiro de Engenharia de Alimentos**, v. 3, n. 1, 2017.
- MUBARAK, Y.; HARKIN-JONES, E. M. A.; MARTIN, P. J.; AHMAD, M. Modeling of non-isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene. **Polymer**, v.42, p. 3171-3182, 2001.
- MUENMEE, S.; CHIEMCHAI SRI, W.; CHIEMCHAI SRI, C. Microbial consortium involving biological methane oxidation in relation to the biodegradation of waste plastics in a solid waste disposal open dump site. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 102, p. 172-181, 2015.
- MUNIYASAMY, S.; REDDY, M. M.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Biodegradable green composites from bioethanol co-product and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 812-819, 2013.
- MUROI, F.; TACHIBANA, Y.; SOULENTHONE, P.; YAMAMOTO, K.; MIZUNO, T.; SAKURAI, T.; KOBAYASHI, Y.; KASUYA, K. Characterization of a poly(butylene adipate-co-terephthalate) hydrolase from the aerobic mesophilic bacterium *Bacillus pumilus*. **Polymer Degradation and Stability**, v. 137, p. 11-22, 2017.
- NERIS, A. M. **Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄@TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 2014.
- NGUYEN, V. G.; THAI, H.; MAI, D. C.; TRAN, H. T.; TRAN, D. L.; VU, M. T. Effect of titanium dioxide on the properties of polyethylene/TiO₂ nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, p. 1192-1198, 2013.

- NUNES, M. A. B. S.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H. Biodegradação em solo simulado de blendas de PBAT/TPS e seus biocompósitos com mesocarpo de babaçu. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, 105–111, 2016.
- NUNES, M. A. B. S.; MARINHO, V. A. D.; FALCÃO, G. A. M.; CANEDO, E. L.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H. Rheological, mechanical and morphological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends and its biocomposite with babassu mesocarp. **Polymer Testing**, v. 70, p. 281-288, 2018.
- NURDINA, A. K.; MARIATTI, M.; SAMAYAMUTTHIRIAN, P. Effect of single-mineral filler and hybrid-mineral filler additives on the properties of polypropylene composit. **Journal of Vinyl Additive Tecnologia**, v. 15, p. 20-28, 2009.
- OJJO, V.; RAY, S. S.; SADIKU, R. Toughening of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene succinate-co-adipate) Blends via in Situ Reactive Compatibilization. **Applied Materials & Interface**, v. 5, n. 10, p. 4266-4276, 2013.
- OLIVEIRA, A. L. M. **Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico**. João Pessoa. 2009. 68p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, Instituto de Química, Brasil.
- OLIVEIRA, T. A.; OLIVEIRA, R. R.; BARBOSA, R.; AZEVEDO, J. B.; ALVES, T. S. Effect of reprocessing cycles on the degradation of PP/PBAT-thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v.168, p. 52-60, 2017.
- OSTROSKY, E.; MIZUMOTO, M. K.; LIMA, M.; KANEKO, T. M. Métodos para avaliação da atividade antimicrobiana e determinação da Concentração Mínima Inibitória (CMI) de plantas medicinais. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, n. 2, 2008.
- OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v.12, p. 150-158, 1971.
- ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 1-103, 2005.
- PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. Blendas Poliméricas Biodegradáveis de PHB e PLA para Fabricação de Filmes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 24, n. 4, p. 501-507, 2014.
- PADMAVATHY, N.; VIJAYARAGHAVAN, R. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, n. 3, 2016.
- PANGELINAN, A. B.; MCCULLOUGH, R. L.; KELLEY, M. J. Analytic model for surface-induced molecular weight segregation in thermoplastic composites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 32, p. 2383-2394, 1994.
- PARDINI, L. C. Preformas para compósitos estruturais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 2, p. 100-109, 2000.

PARK, S. H.; KO, Y. S.; PARK, S. J.; LEE, J. S.; CHO, J.; BAEK, K. Y. Immobilization of silver nanoparticle-decorated sílica particles on polyamide thin film composite membranes for antibacterial properties. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 80-89, 2016.

PERTHUÉ, A.; BUSSIERE, P.-O.; BABA, M.; LARCHE, J.-F.; THERIAS, S.; KARASU, F.; BARGHORN, C. C. Impact of particle size in PE/ATH composites: The relationship between the interphase and water uptake. **Progress in Organic Coatings**, v. 114, p. 145-153, 2018.

PORTER, F. **Zinch and book: properties, processing, and use in design**. Boca Raton: CRC Press, 1991.

POZO, I. N.; OLMOS, D.; ORGAZ, B.; BOZANIC, D. K.; BENITO, J. G. Titania nanoparticles prevent development of *Pseudomonas fluorescens* biofilms on polystyrene surfaces. **Materials Letters**, v. 127, p. 1-3, 2014.

QOURZAL, S.; TAMIMI, M.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 286, p. 621-626, 2005.

RAGHUPATHI, K. R.; KOODALI, R. T.; MANNA, A. C. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of Zinc Oxide nanoparticles. **Langmuir**, v. 27, n. 7, p. 4020-4028, 2011.

RAIMO, M.; MARTUSCELLI, E. Influence of Titanium Dioxide on Crystallization Behavior of an Ethylene–Propylene Copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 3409-3416, 2003.

RAMESAN, M. T.; NIDHISHA, V.; JAYAKRISHNAN, P. Synthesis, characterization and conducting properties of novel poly (vinyl cinnamate)/zinc oxide nanocomposites via in situ polymerization. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 63, p. 253-260, 2017.

RAO, K. H.; FORSSBERG, K. S. E.; FORSLING, W. Interfacial interactions and mechanical properties of mineral filled polymer composites: wollastonite in PMMA polymer matrix. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 133, p. 107-117, 1998.

RAY, N. K.; GUNDABALA, V. Synthesis and characterization of titanium dioxide encapsulated poly(styrene-co-butyl acrylate-co-acrylic acid) nanocomposite látex. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, p. 93-98, 2017.

REUL, L. T. A.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Características Reológicas e Térmicas de Compósitos Policaprolactona/Babaçu. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 3, p. 174-182, 2017

RHIM, J. W.; PARK, H. M. & HA, C. S.; Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1629-1652, 2013.

RIES, A.; CANEDO, E. L.; SOUTO, C. R.; WELLEN, R. M. R. Non-isothermal cold crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) filled with zinc oxide. **Thermochimica Acta**, v. 637, p. 74-81, 2016.

ROTHON, R. **Particulate filled polymer composite**. Londres: Longman Scientific and Technical, 1995.

RZATKI, F. D.; BARRA, G. M. O. - Efeito da modificação de superfície de fibras nas propriedades mecânicas de compósitos a base de poli (tereftalato de butileno) reforçado por fibras naturais inorgânicas. **Polímeros**, vol. 24, n. 3, p. 344-350, 2014.

SAADI, Z.; CESAR, G.; BEWA, H.; BENGUIGUI, L. Fungal Degradation of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) in Soil and in Compost. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 04, p. 893-901, 2013.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.

SALINAS, J. L. A.; AGUILAR, J. R. P.; HERNÁNDEZ, S. A. M.; CRUZ, J. S. Bactericidal activity of TiO₂ on cells of *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, p. 1-7 2013.

SAMSONOV, G. V. **The Oxide Handbook**. New York: IFI/PLENUM Press, 1982.

SANCAKTAR, E.; WALKER, E. Effects of calcium carbonate, talc, mica, and glass-fiber fillers on the ultrasonic weld strength of polypropylene. **Journal Applied Polymer Science**, v. 94, p. 1986-1998, 2004.

SANGRONIZ, A.; SANGRONIZ, L.; ARANBURU, N.; FERNÁNDEZ, M.; SANTAMARIA, A.; IRIARTE, M.; ETXEBERRIA, A. Blends of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) with poly(hydroxi amino ether) for packaging applications: Miscibility, rheology and transport properties. **European Polymer Journal**, v. 105, p. 348-358, 2018.

SCUREDÌ, V.; BUCCHERI, M. A.; IMPELLIZZERI, A.; DI MAURO, A.; RAPPAZZO, G.; BERGUM, K.; SVENSSON, B. G.; PRIVITERA, V. Photocatalytic and antibacterial properties of titanium dioxide flat film. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 32-35, 2016.

SEGATELLI, M. G.; DA SILVA, C. A.; YOSHIDA, I. V. P.; GONÇALVES, M. C. Polypropylene and silica short fibers composites. **Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 33, n. 1, p. 95-102, 2012.

SEIL, J. T.; WEBSTER, T. J. Antibacterial zinc oxide nanoparticles in polymer biomaterial composites. **Materials Research Society**, v. 1316, p. 15-19, 2011.

SERÁ, J.; STLOUKAL, P.; JANCOVÁ, P.; VERNEY, V.; PEKAROVA, S.; KOUTNÝ, M. Accelerated Biodegradation of Agriculture Film Based on Aromatic-Aliphatic Copolyester in

Soil under Mesophilic Conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n.28, p. 5653-5661, 2016.

SEVER, K.; SARIKANAT, M.; SEKI, Y.; ERKAN, G.; ERDOGAN, U. H.; ERDEN, S. Surface treatments of jute fabric: The influence of surface characteristics on jute fabrics and mechanical properties of jute/polyester composites. **Industrial Crops and Products**, v. 35, p. 22- 30, 2012.

SHANKAR, S.; RHIM, J.-W. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. **LWT-Food Science and Technology**, v. 72, p. 149-156, 2016.

SHEHZAD, F.; THOMAS, S. P.; AL-HARTHI, M. A. Non-isothermal crystallization kinetics of high density polyethylene/graphene nanocomposites prepared by in-situ polymerization. **Thermochimica Acta**, v. 589, p. 226-234, 2014.

SIGNORI, F.; COLTELLI, M. –B.; BRONCO, S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 74-82, 2009.

SILVA, I. D. S.; JAQUES, N. G.; NETO, M. C. B.; AGRAWAL, P.; RIES, A.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Melting and crystallization of PHB/ZnO compounds: effect of heating and cooling cycles on phase transition. **Journal os Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, n. 1, p. 571-580, 2017.

SILVA, M. C.; OLIVEIRA, S. V.; ARAÚJO, E. M. Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 112-117, 2014.

SIRELKHATIM, A.; MAHMUD, S.; SEENI, A.; KAUS, N. H, M.; ANN, L. C.; BAKHORI, S. K. M.; HASAN, H.; MOHAMAD, D. Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. **Nano-Micro Letters**, v. 7, n. 3, p. 219-242, 2015.

SIRISINHA, K.; SOMBOON,W. Melt Characteristics, Mechanical, and Thermal Properties of Blown Film from Modified Blends of Poly(butylenes adipate-co- 87 terephthalate) and Poly(lactide). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 4986– 4992, 2012.

SONOHARA, R.; MURAMATSU, N.; OHSHIMA, H.; KONDO, T. Difference in surface properties between Escherichia coli and Staphylococcus aureus as revealed by electrophoretic mobility measurements. **Biophysical Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 273-277, 1995.

SOUZA, J. C.; ARRUDA, S. A.; LIMA, J. C.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; ALMEIDA, Y. M. B. Crystallization kinetics of poly (butylene adipate terephthalate) in biocomposite with coconut fiber. **Revista Matéria**, v. 24, n. 3, 2019.

TALLÓSY, S. P.; JANOVÁK, L.; NAGY, E.; DEÁK, A.; JUHÁSZ, A. CSAPÓ, E.; BUZÁS, N.; DÉKÁNY, I. Adhesion and inactivation of Gram-negative and Gram-positive bacteria on photoreactive TiO₂/polymer and Ag–TiO₂/polymer nanohybrid films. **Applied Surface Science**, v. 371, p. 139-150, 2016.

TANG, J.; REDL, F.; ZHU, Y.; SIEGRIST, T.; BRUS, L. E.; STEIGERWALD, M. L. An organometallic synthesis of TiO₂ nanoparticles. **Nano Letters**, v. 5, n. 3, p. 543-548, 2005.

TAVARES, L. B.; ITO, N. M.; SALVADORI, M. C.; DOS SANTOS, D. J.; ROSA, D. S. PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. **Polymer Testing**, v. 67, p. 169-176, 2018.

THABIT, H. A.; KABIR, N. A. The study of X-ray effect on structural, morphology and optical properties of ZnO nanopowder. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 436, p. 278-284, 2018.

THOMAS, H. F. **Principales of Filler Selection and Use**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987.

THOMAS, S. P.; JOSEPH, K. & SABU, T. Mechanical properties of titanium dioxide-filled polystyrene microcomposites. **Materials Letters**, v. 58, p. 281-289, 2004.

TONG, T.; LI, Y.; XIE, F.; DING, M. Preparation and characteristics of polyimide–TiO₂ nanocomposite film. **Polymer International**, v. 49, p. 1543-1547, 2000.

TOUCHALEAUME, F.; MARTIN-CLOSAS, L.; ANGELLIER-COUSSY, H.; CHEVILLARD, A.; CESAR, G.; GONTARD, N.; GASTALDI, E. Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films. **Chemosphere**, v. 144, p. 433-439, 2016.

VENKATESAN, R.; RAJESWARI, N. TiO₂ nanoparticles/poly(butylene adipate-co-terephthalate) bionanocomposite films for packaging applications. **Polymers for advanced technologies**, v. 28, n. 12, p. 1699-1706, 2017.

VENKATESAN, R.; RAJESWARI, N. ZnO/PBAT nanocomposite films: Investigation on the mechanical and biological activity for food packaging. **Polymers for advanced technologies**, v. 28, p. 20-27, 2016.

VENTURA, A. M. F. M. Os compósitos e sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 3/4, 2009.

VIANA, J. D.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Avaliação das Propriedades Mecânicas e Morfológicas de Bionanocompósitos PLA/PBAT/Argila organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 1, p. 20-25, 2012.

WANG, H.; WEI, D.; ZHENG, A.; XIAO, H. Soil burial biodegradation of antimicrobial biodegradable PBAT films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 116, p. 14-22, 2015.

WANG, X.; PENG, S.; CHEN, H.; YU, X.; ZHAO, X. Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization. **Composites Part B: Engineering**, v. 173, n. 107208, 2019.

WEI, D.; WANG, H.; XIAO, H.; ZHENG, A.; YANG, Y. Morphology and mechanical properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/potato starch blends in the presence of

synthesized reactive compatibilizer or modified poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 275-282, 2015.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; ARAUJO JÚNIOR, I. C.; FECHINE, G. J. M.; CANEDO, E. L. Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate): effect of heating/cooling rates on phase transformation. **Polímeros**, v. 25, p. 296-304, 2015a.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S. Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate)/carbon black compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. **Journal of Materials Research**, v. 30, p. 3211-3226, 2015b.

WEN, F.; LI, W.; MOON, J.-H.; KIM, J. H. Hydrothermal synthesis of ZnO:Zn with green emission at low temperature with reduction process. **Solid State Communications**, v. 135, n.1, p. 34-37, 2005.

WENG, X.; NIEKERK, J.; NEETHIRAJAN, S.; WARRINER, K. Characterization of antimicrobial efficacy of photocatalytic polymers against foodborne biofilms. **Food Science and Technology**, v. 68, p. 1-7, 2016.

WENG, Y.-X.; JIN, Y.-J.; MENG, Q.-Y.; WANG, L. ZHANG, M. WANG, Y.-Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co- terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, p. 918-926, 2013.

XANTHOS, M. **Functional Fillers for Plastics**. 2 ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

YAMAMOTO, M.; WITT, U.; SKUPIN, G.; BEIMBORN, D. & MULLER, R. J. Biodegradable Aliphatic-aromatic Polyesters: ECOFLEX®. **Biopolymers Online**, p. 299-305, 2005.

YOGAMALAR, R. N.; BOSE, C. A. Synthesis, Dopant Study and Device Fabrication of Zinc Oxide Nanostructures: Mini Review. **Progress in Nanotechnology and Nanomaterials**, v. 2, p. 1-20, 2013.

YU, T.; LI, Y.; Influence of poly(butylenes adipate-co-terephthalate) on the properties of the biodegradable composites based on ramie/poly(lactic acid). **Composites: Part A**, v. 58, p. 24-29, 2014.

YU, W.; LAN, C.; WANG, S.; FANG, P. & SUN, Y. Influence of zinc oxide nanoparticles on the crystallization behavior of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanofibers. **Polymer**, v. 51, p. 2403-2409, 2010.

ZEHETMEYER, G.; MEIRA, S. M. M.; SCHEIBEL, J. M.; DE OLIVEIRA, R. V. B.; BRANDELLI, A.; SOARES, S. M. D. Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. 43212-43221, 2016.

ZHANG, N.; ZENG, C.; WANG, L.; REN, J. Preparation and Properties of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blend with Epoxy-Functional

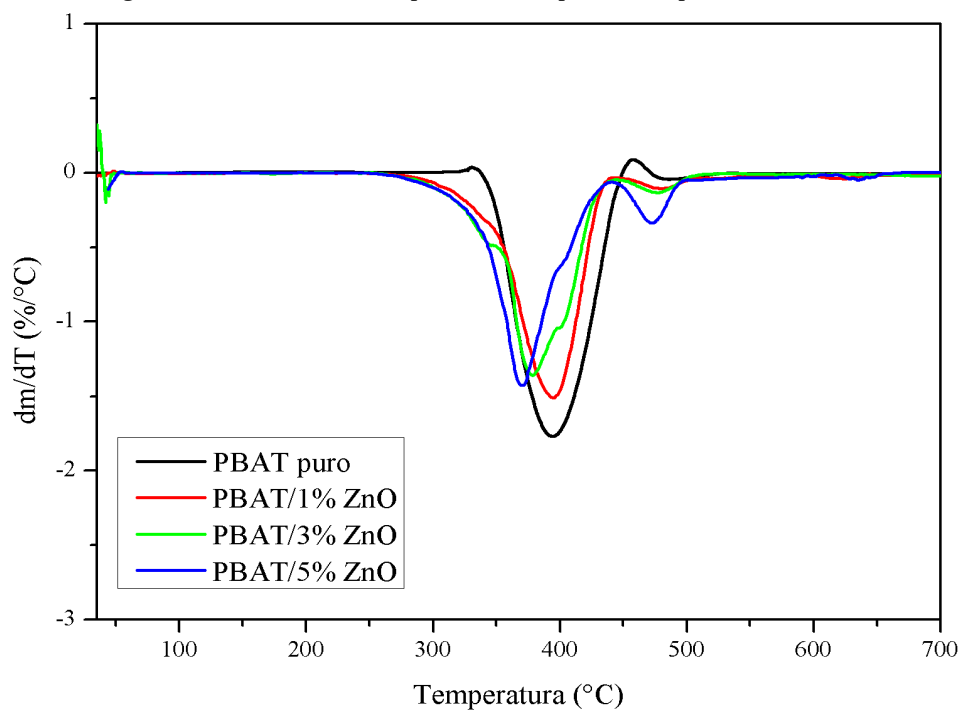
Styrene Acrylic Copolymer as Reactive Agent. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 286-292, 2013.

ZHANG, C.; ZHAO, J.; RABCZUK, T. The interface strength and delamination of fiber-reinforced composites using a continuum modeling approach. **Composites Part B: Engineering**, v. 137, p. 225-234, 2018.

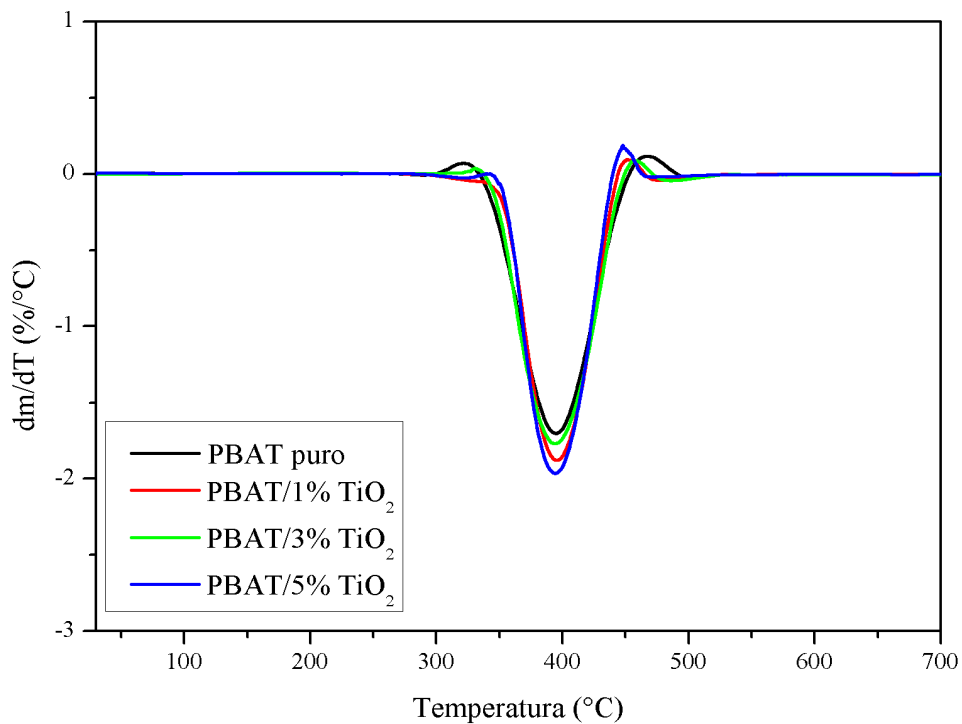
ZHAO, P.; LIU, W.; WU, Q.; REN, J. Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends. **Nanomaterials**, 2010.
<https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutyrate>. Acesso em: 14 mar. 2018.

APÊNDICE A – DTG DO PBAT E COMPÓSITOS COM ZNO E TiO_2 .

Figura A1 – Curvas de DTG para o PBAT puro e compósitos com ZnO.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura A2 – Curvas de DTG para o PBAT puro e compósitos com TiO_2 .

Fonte: O Autor, 2020.

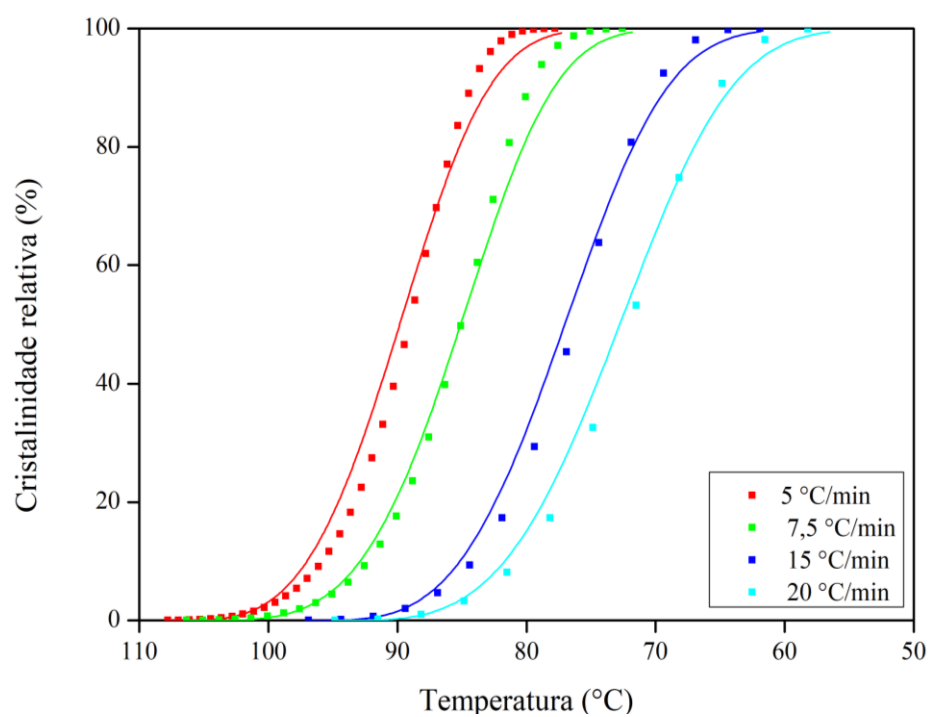
APÊNDICE B – RESULTADOS DO MODELO MACROCINÉTICO DE PSEUDO-AVRAMI

Tabela B1 – Parâmetros do modelo macrocinético de Pseudo-Avrami para o PBAT puro.

ϕ (°C.min ⁻¹)	$\ln K'$	K'	n'	r^2
5	$-5,0805 \pm 0,00348$	0,0062	$3,6851 \pm 0,0298$	0,9792
7,5	$-4,6318 \pm 0,0272$	0,0097	$4,1048 \pm 0,0325$	0,9894
15	$-1,3671 \pm 0,2548$	0,2548	$3,6317 \pm 0,0420$	0,9851
20	$-0,7227 \pm 0,0258$	0,4854	$3,5731 \pm 0,0399$	0,9867

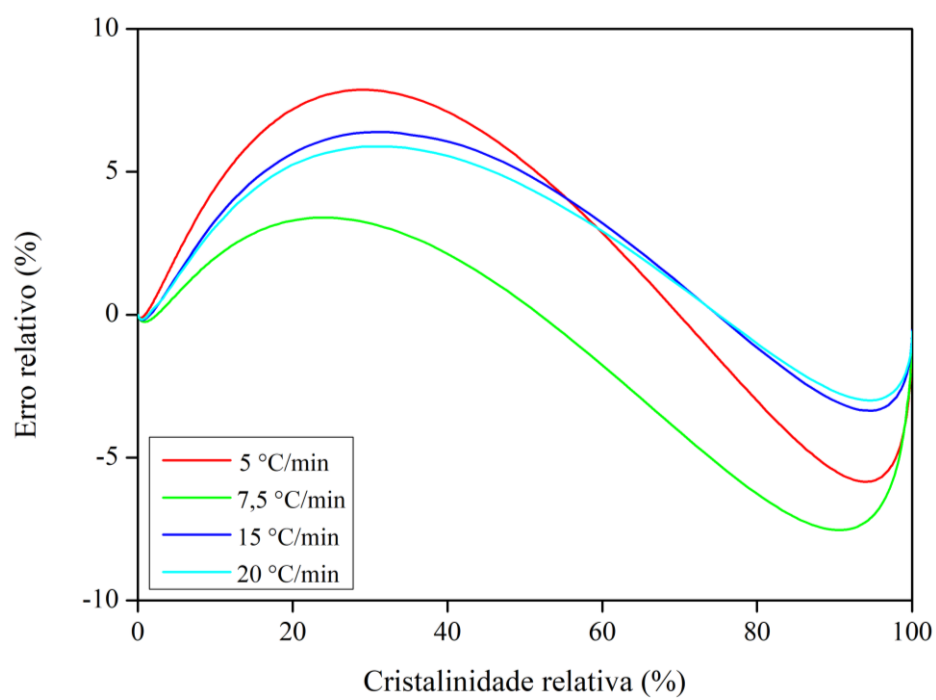
Fonte: O Autor, 2020.

Figura B1 - Ajuste da cristalinidade relativa em função da temperatura pelo modelo de Pseudo-Avrami para o PBAT puro.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura B2 - Erro relativo versus cristalinidade relativa experimental para o PBAT puro nas diferentes taxas de resfriamento.



Fonte: O Autor, 2020.

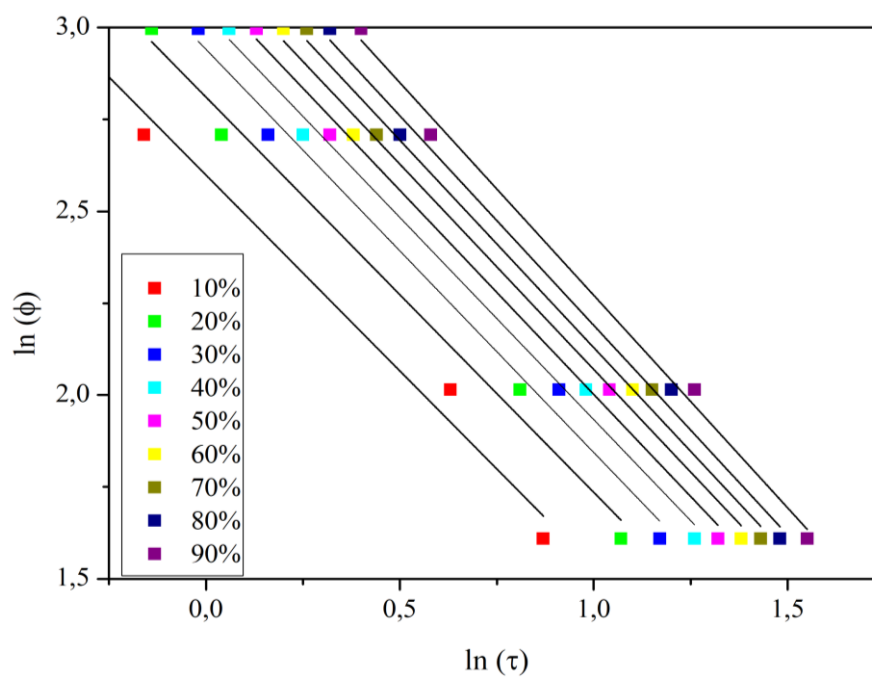
APÊNDICE C – RESULTADOS DO MODELO MACROKINÉTICO DE MO

Tabela C1 – Valores interpolados do $\ln(\tau)$ em função da cristalinidade relativa (x) e taxa de resfriamento (ϕ) para o PBAT puro.

ϕ (°C/min)	Cristalinidade relativa (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
5	0,87	1,07	1,17	1,26	1,32	1,38	1,43	1,48	1,55
7,5	0,63	0,81	0,91	0,98	1,04	1,10	1,15	1,20	1,26
15	-0,16	0,04	0,16	0,25	0,32	0,38	0,44	0,50	0,58
20	-0,34	-0,14	-0,02	0,06	0,13	0,20	0,26	0,32	0,40

Fonte: O Autor, 2020.

Figura C1 – Plot de Mo Para o PBAT puro.

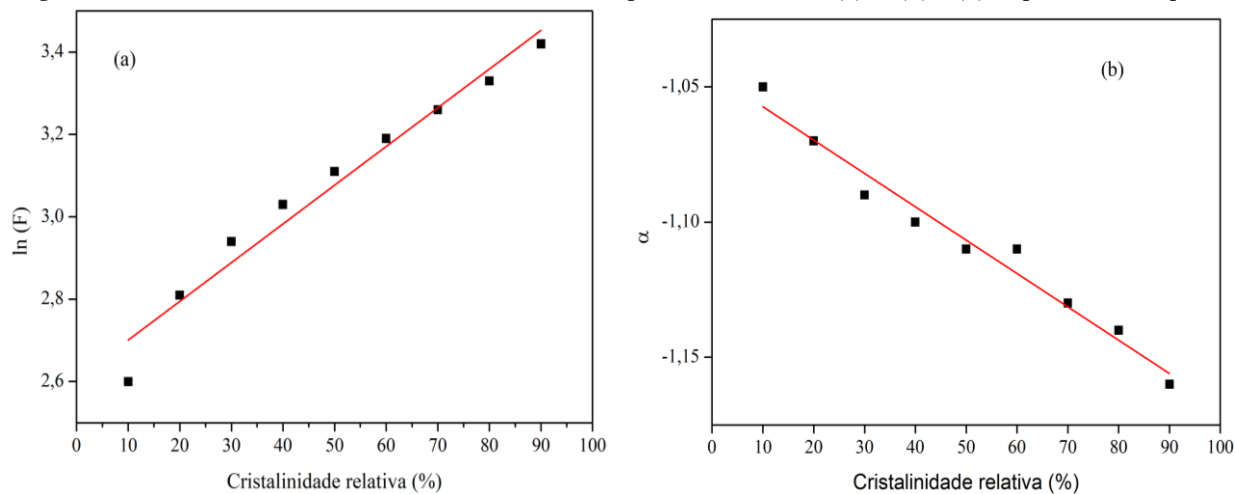


Fonte: O Autor, 2020.

Tabela C2 – Parâmetros de Mo e suas incertezas *versus* cristalinidade relativa para o PBAT puro.

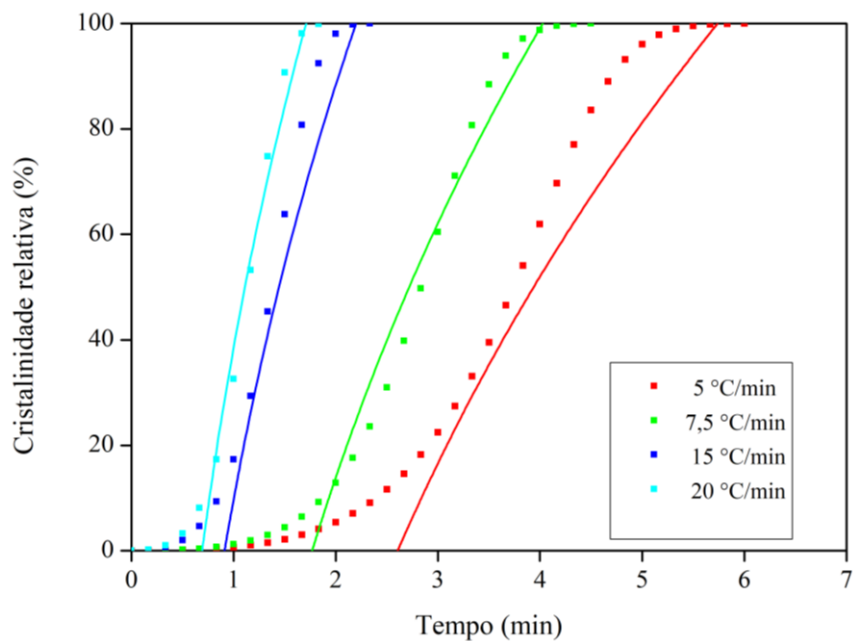
x (%)	PBAT puro			
	ln (F)	F	A	r ²
10	2,60 ± 0,05	13,46	-1,05 ± 0,08	0,98
20	2,81 ± 0,05	16,61	-1,07 ± 0,07	0,99
30	2,94 ± 0,05	18,91	-1,09 ± 0,07	0,98
40	3,03 ± 0,05	20,70	-1,10 ± 0,06	0,99
50	3,11 ± 0,05	22,42	-1,11 ± 0,06	0,99
60	3,19 ± 0,06	24,29	-1,11 ± 0,06	0,99
70	3,26 ± 0,06	26,05	-1,13 ± 0,06	0,99
80	3,33 ± 0,06	27,94	-1,14 ± 0,06	0,99
90	3,42 ± 0,06	30,57	-1,16 ± 0,06	0,99

Fonte: O Autor, 2020.

Figura C2 – Influência da cristalinidade relativa sobre os parâmetros de Mo, (a) ln (F) e (b) α para o PBAT puro.

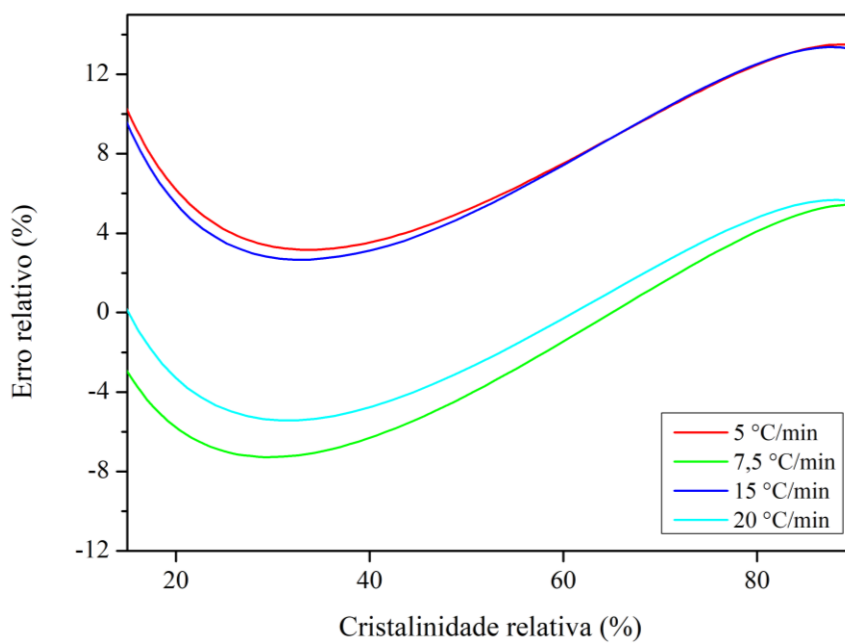
Fonte: O Autor, 2020.

Figura C3 – Comparação entre os pontos experimentais (quadrados) e calculados pelo modelo de Mo (linhas) com as taxas empregadas para o PBAT puro.



Fonte: O Autor, 2020.

Figura C4 – Erro relativo em função da cristalinidade experimental para o PBAT puro.



Fonte: O Autor, 2020.