



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

GABRIELLA AMORIM MUNIZ FALCÃO

**EFEITO DE DIFERENTES TIPOS DE CARGAS NAS PROPRIEDADES DE FILMES
COMPÓSITOS DE POLICAPROLACTONA**

Recife
2022

GABRIELLA AMORIM MUNIZ FALCÃO

**EFEITO DE DIFERENTES TIPOS DE CARGAS NAS PROPRIEDADES DE FILMES
COMPÓSITOS DE POLICAPROLACTONA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Ciências dos Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutora em Ciências dos Materiais**.

Área de Concentração: Materiais não metálicos

Orientador(a): Prof.^a Dr.^a Yêda Medeiros Bastos de Almeida;

Agência Financiadora: CNPQ

Recife
2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

F178e Falcão, Gabriella Amorim Muniz
Efeito de diferentes tipos de cargas nas propriedades de filmes compósitos de policaprolactona / Gabriella Amorim Muniz Falcão. – 2022.
141 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Yêda Medeiros Bastos de Almeida.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2022.
Inclui referências e apêndice.

1. Materiais não metálicos. 2. Argila organofílica. 3. Compósitos. 4. Fibras. 5. PCL. I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de (orientadora). II. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2023 - 010

GABRIELLA AMORIM MUNIZ FALCÃO

**EFEITO DE DIFERENTES TIPOS DE CARGAS NAS PROPRIEDADES DE FILMES
COMPÓSITOS DE POLICAPROLACTONA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 07/12/2022.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^a. Dr^a. Carolina Lipparelli Morelli (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Anna Raffaella de Matos Costa (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Campina Grande

Prof^a. Dr^a. Juliana de Castro Macêdo Fonsêca (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^o. Dr. Severino Alves Júnior (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Ao meu eterno orientador e amigo Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo (*in memoriam*),

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir alcançar meus objetivos.

Aos meus pais, Isabel Amorim e Fabiano Falcão, por dedicarem tanto de suas vidas a minha formação e crescimento. Por sempre acreditarem em meu potencial e vibrarem com todas as minhas conquistas. Tudo que sou hoje, todas as minhas vitórias, são graças à educação, amor e cuidado de vocês.

À minha irmã Bella, minha parceira de vida, pela cumplicidade e amor, nesta caminhada e em todos os momentos, sempre.

Ao meu noivo, Júnior, pelo incentivo e compreensão em todos os momentos, obrigada por me ajudar a não desistir.

Aos meus amigos, que me incentivaram e ajudaram nesta trajetória, em especial, Fernanda Menezes e Lindembergue Pereira, parceiros na execução deste trabalho.

Às minhas queridas orientadoras, Yêda Medeiros, Glória Vinhas, Laura Hecker e Tatiara Almeida, pelas suas disponibilidades e incentivos que foram fundamentais na conclusão deste estudo.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro na concedido.

Ao Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – PB pela colaboração na realização do trabalho.

RESUMO

O descarte inadequado dos polímeros é o responsável pelo seu acúmulo indiscriminado na natureza, gerando grandes impactos ambientais, uma vez que a degradação dos polímeros provenientes de fontes não renováveis é bastante lenta. Uma alternativa viável para minimizar essa problemática é a utilização total ou parcial dos polímeros biodegradáveis. A poli(ϵ -caprolactona), PCL, é um polímero semicristalino, que apresenta boas propriedades mecânicas, possuem biodegradabilidade no ambiente e apresenta boa processabilidade especialmente para filmes, características que o tornam um material adequado para produção de embalagens. Nesse contexto, no presente estudo foram desenvolvidos filmes compósitos de matriz biodegradável (PCL) com argila organofílica (C20A), palha de milho e bagaço de cana-de-açúcar. O efeito dos diferentes tipos de cargas inseridos na matriz polimérica na permeabilidade, na biodegradação, nas propriedades mecânicas e térmicas, destes sistemas foi avaliado. Compósitos contendo 1, 3 e 5% de argila e fibras foram processados em um misturador interno de laboratório e as curvas de reometria do torque foram analisadas. As composições obtidas foram granuladas e extrusadas na forma de filmes planos. Os resultados mostraram que a adição de pequenas quantidades (1,3 e 5%) da argila organofílica e fibras vegetais ao PCL não aumentou a degradação da matriz polimérica durante o processamento. Os resultados de DSC mostraram que a incorporação de cargas fibrosas e particuladas à PCL não afetou significativamente a temperatura de fusão ou de cristalização dos filmes. A incorporação das cargas na matriz polimérica diminuiu a permeabilidade ao e ao vapor d'água e aos gases oxigênio e dióxido de carbono dos filmes produzidos. Os filmes compósitos apresentaram maior resistência à tração, maior rigidez e menor alongamento na ruptura. Os resultados de biodegradação mostraram um aumento significativo das perdas de massa dos compósitos, comparado a matriz PCL puro. Portanto, os resultados confirmam o potencial de uso desses sistemas em aplicações para embalagens.

Palavras-chave: argila organofílica; compósitos; fibras; PCL; permeabilidade.

ABSTRACT

The improper disposal of polymers is responsible for its accumulation in nature, generating great environmental impacts, since degradation of polymers from non-renewable sources is quite slow. A viable alternative to minimize this problem is the total or partial replacement of synthetic polymers by biodegradable polymers. Polycaprolactone (PCL) is considered one of the most promising polymers for the production of biodegradable film packaging. The present study deals with the production, characterization and properties of films composed of biodegradable matrix (PCL) with organophilic clay (C20A), corn straw and sugarcane bagasse. The effect of the different types of fillers inserted in the polymeric matrix was investigated by analyzing film permeability, biodegradation, mechanical and thermal properties. The compounds containing 1.3 and 5% clay and fibers were processed in an internal laboratory mixer and the torque rheometry curves were analyzed. The compositions used were granulated and extruded as flat films. The results show that the addition of small amounts of organophilic clay and fibers did not increase the degradation of the PCL polymeric matrix during processing. Clay and fibers addition to the polymeric matrix decreased the permeability to oxygen gases and carbon dioxide of the films manufactured. As expected, the tensile strength and modulus of the films increase and their elongation at break decreased with filler (clay and vegetable fibers) addition. DSC data show that the melting and crystallization temperatures of the composite films did not change with the addition of fibrous and particulate fillers.

Keywords: PCL; organophilic clay; permeability; fibers; composites.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 1 – | Representação da reação de abertura de anel ϵ caprolactona..... | 22 |
| Figura 2 – | Estrutura de uma fibra vegetal..... | 25 |
| Figura 3 – | Estrutura química da celulose..... | 26 |
| Figura 4 – | Representação esquemática da hemicelulose..... | 27 |
| Figura 5 – | Estrutura química da lignina..... | 28 |
| Figura 6 – | Fibras brasileiras utilizadas no desenvolvimento de compósitos: A) Bagaço de cana-de-açúcar, B) Juta, C) Curauá, D) Bananeira, E) Carnaúba, F) Sisal, G) Coco, H) Palha de arroz, I) Palha de milho e J) Palha de trigo..... | 30 |
| Figura 7 – | Comparativo da produção de milho total (1 ^a , 2 ^a e 3 ^a safras) no Brasil e por Região, em mil toneladas. Safras 1976/77 e 2021/22 | 32 |
| Figura 8 – | Características da planta do milho. a) Planta do milho. b) Espiga do milho. c) Sabugo do milho. | 33 |
| Figura 9 – | Plantação de milho após a colheita, com resíduos da palha de milho. | 34 |
| Figura 10 – | Camadas constituintes da esmectita: folha tetraédrica (acima) e folha octaédrica (abaixo). | 38 |
| Figura 11 – | Estrutura da montmorilonita (MMT). | 40 |
| Figura 12 – | Gráfico exemplificativo de torque versus tempo obtido por um misturador interno. | 49 |
| Figura 13 – | Representação esquemática das principais partes que compõem um extrusora..... | 52 |
| Figura 14 – | Esquema ilustrativo da produção de filmes..... | 53 |
| Figura 15 – | Modelo proposto para o caminho de difusão em um polímero nanocompósito de argila, quando utilizado como uma barreira de gás..... | 58 |
| Figura 16 – | Esquema de permeação em um filme polimérico..... | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 17 – Argila organofílica comercial Closite 20A..... | 61 |
| Figura 18 – Palha de milho..... | 62 |
| Figura 19 – Bagaço de Cana-de-açúcar..... | 62 |
| Figura 20 – Misturador interno Haake Rheomix 3000..... | 64 |
| Figura 21 – Extrusora de filmes poliméricos Chill roll AX PLÁSTICOS..... | 66 |
| Figura 22 – Equipamento para ensaio de tração em filmes INSTRON..... | 71 |
| Figura 23 – Amostras de PCL para ensaio de tração em filmes..... | 72 |
| Figura 24 – Permeâmetro GPD C Brugger..... | 72 |
| Figura 25 – Câmara simuladora de biodegradação..... | 76 |
| Figura 26 – Perfis de Temperatura (a) e torque (b) como funções de tempo na câmara misturadora interna para PCL e PCL / C20A em diferentes composições..... | 77 |
| Figura 27 – Perfis de Temperatura (a) e torque (b) como funções de tempo na câmara misturadora interna para PCL e PCL / Bagaço de Cana-de-açúcar em diferentes composições. | 78 |
| Figura 28 – Perfis de Temperatura (a) e torque (b) como funções de tempo na câmara misturadora interna para PCL e PCL / Palha de milho em diferentes composições. | 78 |
| Figura 29 – Perfis de Temperatura (a) e torque (b) como função de tempo na câmara misturadora interna para PCL e PCL / C20A em diferentes composições, no intervalo de 8-12min..... | 80 |
| Figura 30 – Perfis de Temperatura (a) e torque (b) como função de tempo na câmara misturadora interna para PCL e PCL / Palha de milho em diferentes composições, no intervalo de 8-12min..... | 80 |
| Figura 31 – Perfis de Temperatura (a) e torque (b) como função de tempo na câmara misturadora interna para PCL e PCL / Bagaço de cana-de-açúcar em diferentes composições, no intervalo de 8-12min.... | 81 |
| Figura 32 – Torque ajustado a 150°C no intervalo 8-12 minutos para a PCL pura e compósitos PCL/20A, PCL/Palha de milho e PCL/Cana- | 83 |

| | |
|---|-----|
| de-açúcar..... | |
| Figura 33 – Perda de Massa molar média ponderal (%) para PCL e compósitos. | 85 |
| Figura 34 – Filme de PCL obtido pelo processo de extrusão..... | 87 |
| Figura 35 – Filmes de PCL/C20A a) 1%C20A b) 3%C20A c) 5%C20A..... | 87 |
| Figura 36 – Filmes de PCL/BCA a) 1%BCA b) 5%BCA..... | 88 |
| Figura 37 – Filmes de PCL/PM a) 1%PM b) 5%PM..... | 88 |
| Figura 38 – Gramatura dos filmes de PCL, PCL/C20A , PCL/PM e PCL/BCA.. | 93 |
| Figura 39 – Curvas DSC para o PCL puro e seus compósitos com 1, 3 e 5% de argila, palha de milho e bagaço da cana-de-açúcar..... | 95 |
| Figura 40 – Exemplo de avaliação dos picos de cristalização para o PCL/ 1%C20A..... | 96 |
| Figura 41 – Cristalinidade relativa (esquerda) e taxa de cristalização (direita) a partir do fundido como função da temperatura nas amostras de PCL e compósitos. | 97 |
| Figura 42 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para a PCL e os compósitos: temperatura pico de cristalização (a), taxa máxima de cristalização (b) e cristalinidade (c)..... | 99 |
| Figura 43 – Exemplo de avaliação dos picos de fusão para o PCL/ 1%C20A... | 100 |
| Figura 44 – Fração fundida (a) e taxa de fusão (b) a partir do fundido como função da temperatura nas amostras de PCL e compósitos..... | 101 |
| Figura 45 – Parâmetros de fusão para a PCL e os compósitos: temperatura pico de fusão (a), taxa máxima de fusão (b) e cristalinidade (c). | 103 |
| Figura 46 – Resistência á tração para a PCL e compósitos PCL/C20A, PCL/ BCA. e PCL/PM respectivamente..... | 106 |
| Figura 47 – Alongamento para a PCL e compósitos PCL/C20A, PCL/ BCA. e PCL/PM..... | 107 |
| Figura 48 – Módulo elástico para a PCL e compósitos PCL/C20A, PCL/ BCA. e PCL/PM..... | 108 |

| | |
|--|-----|
| Figura 49 – Permeabilidade ao oxigênio (a) e ao dióxido de carbono (b) à temperatura ambiente para os filmes de PCL e PCL / argila organofílica..... | 112 |
| Figura 50 – Permeabilidade ao oxigênio (a) e ao dióxido de carbono (b) à temperatura ambiente para os filmes de PCL e PCL / Fibras..... | 112 |
| Figura 51– Variação de massa PCL e PCL/C20A..... | 119 |
| Figura 52 – Variação de massa PCL , PCL/BCA e PCL/PM..... | 119 |
| Figura 53 – Aspecto visual dos filmes durante o processo de biodegradação.. | 122 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|--|-----|
| Tabela 1 – | Teor de celulose, hemicelulose e lignina das fibras do resíduo de milho..... | 34 |
| Tabela 2 – | Características do bagaço de cana-de-açúcar..... | 36 |
| Tabela 3 – | Comparação entre as propriedades das fibras vegetais e fibras de vidro..... | 44 |
| Tabela 4 – | Dados fornecidos pelo fabricante com propriedades típicas da PCL..... | 61 |
| Tabela 5 – | Codificação das amostras dos compósitos em estudo..... | 64 |
| Tabela 6 – | Características Químicas do solo comercial utilizado para ensaio de biodegradação..... | 75 |
| Tabela 7 – | Parâmetros do reômetro de torque durante o estágio final de processamento (8-12 min)..... | 82 |
| Tabela 8 – | Índice de Fluidez dos filmes de PCL, PCL/C20A , PCL/PM e PCL/BCA..... | 86 |
| Tabela 9 – | Teor de umidade dos filmes de PCL, PCL/C20A, PCL/ Palha de milho e PCL/ Bagaço de Cana-de-açúcar.) | 90 |
| Tabela 10 – | Espessura média dos filmes de PCL e dos compósitos de PCL/Palha de milho e PCL/Bagaço de Cana-de-açúcar..... | 92 |
| Tabela 11 – | Gramatura dos filmes de PCL, PCL/C20A , PCL/PM e PCL/BCA..... | 93 |
| Tabela 12 – | Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para o PCL, PCL/C20A, PCL/PM e PCL/BCA | 98 |
| Tabela 13 – | Parâmetros da segunda fusão para o PCL, PCL/C20A, PCL/PM e PCL/BCA..... | 102 |
| Tabela 14 – | Propriedades mecânicas do PCL puro e dos compósitos de PCL/argila e PCL/fibras (BCA e PM) | 105 |
| Tabela 15 – | Permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono para a PCL e compósitos PCL/C20A, PCL/ BCA. e PCL/PM..... | 111 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 16 – Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e permeabilidades ao vapor de água (PVA), para todas as amostras..... | 115 |
| Tabela 17 – Valores de variação de massa em função do tempo de biodegradação obtidos para os compósitos | 118 |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 17 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 19 |
| 2.1 | Polímeros Biodegradáveis..... | 19 |
| 2.2 | Policaprolactona (PCL) | 21 |
| 2.3 | Fibras Vegetais..... | 24 |
| 2.4 | Palha de milho..... | 31 |
| 2.5 | Bagaço de Cana-de-açúcar..... | 34 |
| 2.6 | Argila Organofílica..... | 37 |
| 2.7 | Compósitos e nanocompósitos poliméricos..... | 41 |
| 2.8 | Compósitos poliméricos com fibras vegetais e argila organofílica..... | 43 |
| 2.9 | Filmes compósitos com Argila organofílica ou Fibras naturais.... | 45 |
| 2.10 | Processamento de materiais poliméricos..... | 48 |
| 2.11 | Degradação durante o processamento..... | 50 |
| 2.12 | Processamento de filmes poliméricos..... | 51 |
| 2.13 | Degradação de polímeros..... | 54 |
| 2.14 | Permeabilidade em filmes de nanocompósitos poliméricos..... | 57 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 61 |
| 3.1 | Materiais..... | 61 |
| 3.1.1 | Matriz Polimérica..... | 61 |
| 3.1.2 | Carga..... | 61 |
| 3.1.3 | Fibras vegetais..... | 62 |
| 3.2 | Metodologia..... | 63 |
| 3.2.1 | Beneficiamento da fibra..... | 63 |
| 3.2.2 | Preparação dos compósitos..... | 63 |

| | | |
|--------------|--|------------|
| 3.2.3 | Preparação dos Filmes compósitos..... | 66 |
| 3.2.4 | Caracterização das Amostras..... | 66 |
| 3.2.4.1 | <i>Degradação durante o processamento.....</i> | 66 |
| 3.2.4.2 | <i>Análise Visual.....</i> | 68 |
| 3.2.4.3 | <i>Determinação do teor de umidade dos filmes.....</i> | 68 |
| 3.2.4.4 | <i>Gramatura.....</i> | 68 |
| 3.2.4.5 | <i>Índice de Fluidez (MFI)</i> | 69 |
| 3.2.4.6 | <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</i> | 69 |
| 3.2.4.7 | <i>Propriedades Mecânicas em Tração.....</i> | 71 |
| 3.2.4.8 | <i>Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono.....</i> | 72 |
| 3.2.4.9 | <i>Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)</i> | 73 |
| 3.2.4.10 | <i>Ensaio de Biodegradação.....</i> | 74 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 77 |
| 4.1 | Preparação dos compósitos..... | 77 |
| 4.2 | Degradação durante o processamento..... | 81 |
| 4.3 | Índice de Fluidez (MFI) | 85 |
| 4.4 | Análise Visual..... | 87 |
| 4.5 | Determinação do teor de umidade dos filmes..... | 89 |
| 4.6 | Determinação de espessura dos filmes compósitos..... | 91 |
| 4.7 | Gramatura..... | 92 |
| 4.8 | Calorimetria exploratória diferencial (DSC) | 95 |
| 4.8.1 | Cristalização..... | 95 |
| 4.8.2 | Fusão..... | 100 |
| 4.9 | Propriedades mecânicas em tração | 104 |
| 4.10 | Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono..... | 109 |
| 4.11 | Permeabilidade ao vapor de água..... | 114 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.12 | Ensaio de Biodegradação..... | 117 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 124 |
| | REFERÊNCIAS | 126 |
| | APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA..... | 141 |

1 INTRODUÇÃO

O avanço da industrialização e o desenvolvimento tecnológico, principalmente no setor de embalagens, vêm resultando na utilização e descarte de enormes quantidades de materiais plásticos, que não são facilmente degradados no ambiente. Sendo assim, o impacto ambiental causado pelo descarte desses materiais, o desejo de reduzir o uso de recursos não renováveis na produção de materiais poliméricos, bem como, de produzir materiais capazes de se degradar mais rapidamente quando descartados no meio ambiente, levaram a busca por desenvolver embalagens a partir de materiais biodegradáveis (NÓBREGA *et al.*, 2015).

De acordo com a Organização das Nações Unidas (2022), as cidades mais sustentáveis e justas são essenciais para a sobrevivência do Planeta e da humanidade. Por isso, o consumo e produção responsável figura entre um dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) para 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU), especificamente, no ODS 12 que assegura padrões de produção e de consumo sustentáveis.

Produzir filmes biodegradáveis para serem empregados como embalagens, se torna uma maneira atual de diminuir a problemática do acúmulo de materiais plásticos no meio ambiente, já que os biodegradáveis são capazes de se degradar em tempos relativamente curtos se comparados aos polímeros convencionais geralmente utilizados em embalagens. Um destes polímeros é a policaprolactona (PCL), que apesar de derivada do petróleo, é um polímero biodegradável, biocompatível e hidrofóbico (FAKHOURI *et al.*, 2009).

A policaprolactona é um poliéster termoplástico alifático biodegradável de elevada cristalinidade e de origem sintética (LABET; THIELEMANS, 2009). Pode ser processada por meio de formas convencionais de transformação de termoplásticos, tais como extrusão e moldagem por injeção (WOODRUFF; HUTMACHER, 2010). Muito utilizada como plastificante sólido de poli(cloreto de vinila) (PVC) ou para aplicações de poliuretano, como polióis. Também apresenta aplicações baseadas no seu caráter biodegradável na biomedicina, por exemplo, como matriz em sistemas de liberação controlada para fármacos. Por possuir degradação lenta *in vivo* é bastante adequada para dispositivos de liberação controlada e pode ser aplicada em

filmes para embalagens alimentícias, artefatos termomoldados, injetados, soprados e extrusados (AVEROUS; POLLET, 2012).

Com a necessidade cada vez maior de encontrar alternativas para minimizar os impactos ambientais desencadeados pelo crescente consumo de materiais poliméricos, faz-se necessário investigar e conhecer o comportamento de polímeros biodegradáveis e estudar formas de melhorar seu desempenho. A utilização de cargas em forma de fibras vegetais ou argilas organofílicas para a formação de compósitos poliméricos é uma importante alternativa na busca por melhorar as propriedades destes materiais.

Compósitos tendo polímeros biodegradáveis como matriz e fibras naturais como carga têm por objetivo o desenvolvimento de materiais com mínimo impacto ambiental e com propriedades adequadas à várias aplicações (BOGOEVA-GACEVA *et al.*, 2007). Assim, esforços de investigação em filmes poliméricos compósitos vêm sendo focados na modificação das propriedades de barreira a gases e vapores, propriedades mecânicas, óticas, entre outras, a fim de se obter materiais com propriedades adequadas a sua aplicabilidade, mas que sejam menos agressivos ao meio ambiente (THIYAGU, 2015). Estudos relatam que a inserção de cargas na matriz biodegradável Policaprolactona vem aumentando a sua resistência mecânica e rigidez consideravelmente como resultado do reforço de cargas (MOHANTY *et al.*, 2005; PEREZ *et al.*, 2008).

A pesquisa de materiais para o desenvolvimento de embalagens deve observar, além da capacidade de biodegradação, a capacidade de proteção e manutenção das características dos produtos nelas contido. Assim, estudar a permeabilidade a diferentes gases destes filmes produzidos é um indicativo da capacidade de proteção que o filme pode oferecer ao conteúdo das embalagens (BARDI *et al.*, 2014).

Portanto, a finalidade deste trabalho é a inovação no desenvolvimento de filmes compósitos biodegradáveis de PCL utilizando argila organofílica e fibra vegetal de palha de milho e bagaço de cana-de-açúcar, como cargas e, dessa forma, avaliar o efeito dos diferentes tipos e teores das cargas na estrutura, nas propriedades de barreira, térmicas, reológicas, mecânicas, e na biodegradabilidade desses compósitos, e, desse modo, colaborar com o desenvolvimento de novos materiais a partir da PCL, ampliando e inovando as alternativas para a sua aplicação no setor de filmes plásticos com fibras naturais e argila organofílica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Biodegradáveis

Enormes variedades de polímeros são produzidas principalmente a partir de combustíveis fósseis. Esses materiais normalmente acabam como resíduos sólidos urbanos depois de terem sido descartados de maneira inapropriada. Por não se degradarem espontaneamente, uma das alternativas utilizadas atualmente é o tratamento por incineração, resultando em grandes quantidades de gases como o dióxido de carbono, contribuindo para o aquecimento global. Outras opções para esses materiais é o aproveitamento nos processos de reciclagem e o descarte em aterros sanitários (IBRAHIM *et al.* 2010).

Um estudo divulgado pela OCDE (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico) apontou que apenas 9% dos 353 milhões de toneladas de resíduos plásticos do mundo foram reciclados em 2019. Ainda de acordo com os dados da pesquisa sobre as perspectivas mundiais do plástico, das 460 milhões de toneladas produzidas em 2019 no mundo, 353 milhões acabaram como resíduos. Apenas 9% dos resíduos plásticos foram reciclados, enquanto 19% foram incinerados e cerca de 50% acabaram em aterros controlados. Os 22% restantes foram deixados em aterros ilegais, queimados ou abandonados no meio da natureza", revela o relatório final (OCDE, 2022).

Em virtude do impacto ambiental trazido pelas embalagens plásticas nos últimos anos, o interesse em buscar alternativas sustentáveis para o planeta desperta o interesse de pesquisa por polímeros biodegradáveis, como o Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), Poli-3-hidroxibutirato (PHB), Poli(ácido láctico) (PLA), Policaprolactona PCL). Pesquisas vêm sendo realizadas tanto para descobrir novas fontes formadoras de plásticos, assim como alternativas para aprimorar as características das fontes já pesquisadas. No entanto, a produção dos polímeros biodegradáveis ainda apresenta alto custo quando comparada à produção dos polímeros convencionais (BARDI *et al.*, 2014).

Os polímeros biodegradáveis são polímeros cuja degradação resulta da ação de micro-organismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas podendo ser consumidos em semanas ou meses quando em condições adequadas

de biodegradação. Em geral, derivam desse processo gás carbônico (CO₂), gás metano (CH₄), componentes microbianos, conhecido como biomassa microbiana, (aumento da concentração de fungos, bactérias, microalgas) entre outros produtos presentes nos solos, como ácidos, alcois e outros metabolitos secundários. Estes polímeros podem ser tanto de fontes renováveis como não renováveis, e essa capacidade de se degradar em meio biológico possibilita sua aplicação em diversas áreas, principalmente nas embalagens plásticas (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em naturais ou sintéticos. As proteínas ou polissacarídeos, por exemplo, colágeno ou derivados à base de amido e alginato, quitosana, agarose que sofrem degradação enzimática são polímeros biodegradáveis naturais. Os polímeros sintéticos biodegradáveis podem conter ligações hidrolisáveis tais como ésteres, amida, ureia, uretano ou anidrido na estrutura polimérica que se hidrolisa facilmente. Exemplos de tais polímeros sintéticos incluem poliésteres, tais como poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido iglicólico) (PGA) e a policaprolactona (PCL), polianidridos e seus derivados; poli(álcool vinílico) e poliamida; etc. (PATEL;CHAKRABORTY, 2013).

Biopolímeros são polímeros naturais produzidos por seres vivos, como: celulose, amido, quitina, proteínas, peptídeos e outros. São materiais que podem contribuir significativamente para o desenvolvimento sustentável em termos de meio ambiente e sistemas ecológicos, pois podem vir a apresentar propriedades semelhantes aos plásticos convencionais e oferecem vantagens na gestão de resíduos sólidos e redução das emissões de CO₂. Além de se degradar em meses, muito menos tempo que os plásticos comuns, que levam anos para tal, reduzindo consideravelmente a poluição no meu ambiente. Ao longo das últimas duas décadas, a utilização de materiais poliméricos de base biológica e/ou biodegradável tem ganhado atenção significativa tanto na academia como nas indústrias de embalagens (MUTHURAJ *et al.*, 2015).

A biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química, causada pela ação de micro-organismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio e nutrientes orgânicos e minerais adequados (AMASS *et al.*, 1998). Segundo Flemming (1998), a biodeterioração de materiais poliméricos, é causada por micro-organismos que colonizam sua superfície, formando biofilmes, que consistem de micro-organismos embebidos em uma matriz de biopolímeros

excretados por eles que, em contato com os polímeros, causam mudanças estruturais e/ou morfológicas. A biodegradação pode ser facilitada por aplicação de processos prévios de luz (UV) e/ou calor na matriz polimérica. A presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, uma estereoconfiguração correta, um balanço entre hidrofobicidade e hidrofiliabilidade e uma certa flexibilidade conformacional são fatores que contribuem para a biodegradação do polímero. Por depender de vários fatores, os testes de biodegradabilidade são de difícil padronização (HUANG *et al.*, 1995; XU; GUO., 1995; PACI *et al.*, 1999).

Embora polímeros biodegradáveis ainda apresentem maior custo e suas propriedades sejam muitas vezes inferiores aos dos polímeros *commodities* tradicionais, a busca por materiais alternativos que minimizem os impactos ambientais, tornou-se de grande importância na produção de materiais poliméricos, onde a tendência mercadológica é de grande crescimento, com a melhora em tecnologia de produção, que possibilite um maior custo-benefício desse tipo de material. Atualmente são crescentes os investimentos na indústria com foco na produção de produtos com embalagens biodegradáveis (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013).

Um exemplo de polímero biodegradável é a poli (ϵ -caprolactona) – PCL. A PCL é um dos polímeros sintéticos mais investigados do mundo. Nos últimos cinco anos foram publicados mais de trinta mil trabalhos tendo a PCL como polímero estudado nos mais diversos campos de aplicações (PORTAL DE PERIÓDICOS CAPES/MEC, 2022). A PCL é viável para uso como agente biológico devido sua ação biodegradável, sua baixa massa molar e também sua aplicação como veículo para a liberação controlada de fármacos. A PCL vem sendo usada também em microeletrônicos, embalagens, revestimentos, adesivos, componentes da suspensão de carros, indústria de calçados, entre outros (SABOYA, 2013).

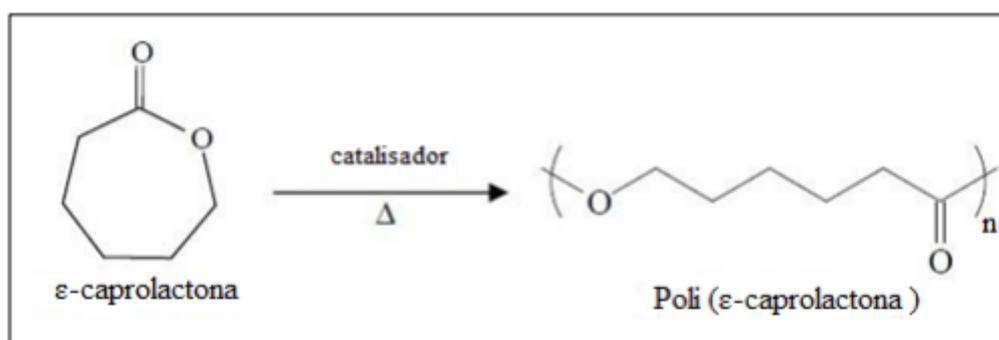
2.2 Policaprolactona (PCL)

A policaprolactona (PCL), 1,7-polioxepan-2-ona, é um poliéster sintético, alifático linear, biodegradável, biocompatível e hidrofóbico. Possui temperatura de transição vítrea de $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ e temperatura de fusão de $58-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ dependendo do grau de cristalinidade, que por sua vez é ditado pela massa molar (normalmente $3.000-100.000\text{ g/mol}^{-1}$). Devido à baixa T_g , a poli (ϵ -caprolactona) apresenta propriedades

mecânicas como um alongamento de 700% até sua ruptura e baixo módulo (MOHANTY *et al.*, 2005; PEREZ *et al.*, 2008).

A síntese da poli (ϵ -caprolactona) ocorre pela polimerização por abertura de anel (ROP) do monômero ϵ -caprolactona, conforme mostra a Figura 1, utilizando catalisadores aniônicos, catiônicos e de coordenação ou via radical livre. O catalisador mais utilizado é o 2-etilhexanoato de estanho II. (WOODRUFF; HUTMACHER, 2010; ESMAEILZADEH *et al.*, 2017).

Figura 1 - Representação da reação de abertura de anel ϵ -caprolactona.



Fonte: Esmailzadeh *et al.*, (2017).

A PCL é conhecida por sua hidrofobicidade, flexibilidade e biodegradabilidade. É amplamente utilizada como plastificante sólido de poli(cloreto de vinila) (PVC) ou para aplicações de poliuretano, como polióis. Encontram-se algumas aplicações baseadas no seu caráter biodegradável na biomedicina, como por exemplo, como matriz em sistemas de liberação controlada para fármacos. A PCL inicia sua degradação térmica em temperaturas acima de 220°C em atmosfera de oxigênio e acima de 340°C em atmosfera de nitrogênio (CHANDRA, 1998; WU, 2010; AVÉROUS; POLLET, 2012).

De acordo com a Qy Research Reports (2018), que atua como fonte de dados de pesquisas de mercado em ramos como energia, produtos químicos, maquinário e materiais, o mercado global da policaprolactona está sendo impulsionado devido à crescente demanda deste material por parte das indústrias automobilísticas, de dispositivos médicos, de embalagens, entre outras, em menor escala.

O foco dos principais fabricantes de PCL é o estudo da capacidade de produção, valor, participação de mercado e planos de desenvolvimento, para os

próximos anos. Analistas preveem que o mercado da policaprolactona global aumentará em milhões de dólares até 2025, dessa forma, crescerá com uma taxa anual composta (CAGR) em mais de 10,5%, comparado ao ano de 2017 que foi considerado como o ano base e 2018-2025 como o período de previsão para estimar o tamanho do mercado para policaprolactona global. Para a região da Ásia-Pacífico, o crescimento do mercado deste polímero em termos de volume, para este mesmo período, é estimado em 12,0% CAGR até 2021 (QY RESEARCH REPORTS, 2018).

Segundo Mogoşanu e Grumezescu (2014), a policaprolactona já vem sendo bastante utilizada na área médica, na obtenção de *scaffolds* e matrizes para liberação controlada de fármacos. Além destes fatores, muitos dos dispositivos de liberação produzidos com PCL já são aprovados pela FDA (*Food and Drug Administration, EUA*), facilitando a introdução de novos produtos originados desta matéria-prima no mercado.

Pereira (2020) desenvolveu e avaliou filmes poliméricos para liberação controlada de atorvastatina. Foram desenvolvidos filmes de policaprolactona (PCL), um polímero sintético biodegradável, contendo ATV. O autor afirma que os filmes desenvolvidos têm potencial aplicação para liberação controlada de fármacos, podendo futuramente ser utilizado como biomaterial para regeneração do tecido cartilaginoso.

Heidemann (2018) estudou as superfícies de filmes de policaprolactona (PCL), poli (ácido láctico) (PLA) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD) onde foi realizado um tratamento com plasma atmosférico não térmico para melhorar a adesão destes filmes de amido. O tratamento resultou em aumento da rugosidade superficial dos filmes e diminuição do ângulo de contato com a água. A autora realizou testes de migração do sorbato de potássio (SP) dos filmes para simulantes de alimentos, os testes demonstraram que, para alimentos semissólidos a migração é praticamente instantânea enquanto que para alimentos gordurosos a migração foi lenta e influenciada pela temperatura. A aplicação dos filmes com SP para embalagens de queijo indicou eficácia quanto ao caráter conservante, mostrando que os filmes desenvolvidos são muito promissores para aplicações de embalagem.

Pina *et al* (2020), desenvolveu filmes à base de PCL e óxido de zinco nanoestruturado (ZnO nano) para aplicação em embalagens de alimentos, onde o

mesmo realizou análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Ótica (MO), Microscopia de Força Atômica (AFM), atividade antimicrobiana e citotoxicidade. Os resultados demonstraram que os filmes de PCL com nanopartículas de ZnO dispersas homoganeamente na matriz polimérica oferecem grande potencial para serem aplicados em filmes de interesse comercial para utilização como embalagens de alimentos.

2.3 Fibras Vegetais

Com a crescente conscientização sobre os problemas ambientais, a pesquisa e desenvolvimento tem dado grande atenção à substituição de materiais convencionais por materiais de fontes renováveis. Ultimamente pesquisas estão sendo voltadas na ênfase do potencial das fibras naturais serem usadas como substitutas das fibras sintéticas que são, hoje, predominantemente usadas em compósitos. Isto terá impacto tanto na redução da dependência de materiais oriundos de fontes não renováveis, quanto em aspectos ambientais e econômicos (SANYANG *et al.*, 2016; RUBIO-LÓPEZ *et al.*, 2017).

De maneira geral, os resíduos agrícolas concebem uma dificuldade de descarte, uma vez que podem se tornar um passivo ambiental. Parte desses resíduos é composto por fibras naturais, constituídos por materiais lignocelulósicos. Essas fibras lignocelulósicas vêm sendo estudadas como matérias-primas de agente de reforço em materiais compósitos em diferentes áreas, como na construção civil, elaboração de cosméticos e embalagens, indústria automotiva (XU *et al.*, 2018).

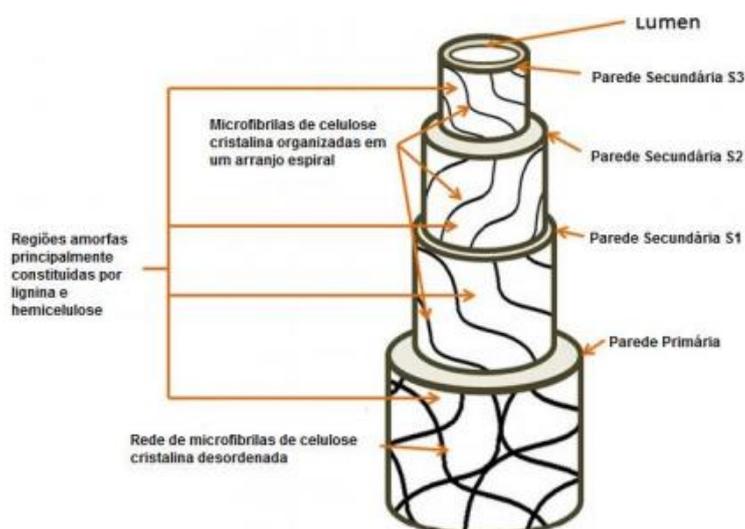
As fibras naturais são encontradas na natureza e são classificadas quanto à origem em: minerais, animais e vegetais, sendo que os vegetais possuem origem celulósica, tendo como exemplo: o algodão, juta, seda e linho. No Brasil, existe uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. Tal diversidade permite a utilização destas fibras em várias aplicações e aumenta a importância para a realização de pesquisas visando obter materiais com melhores propriedades. Elas possuem potencial para serem empregadas em compósitos biodegradáveis, devido à sua boa estabilidade térmica e propriedades mecânicas (PANDEY *et al.*, 2015; PUGLIA *et al.*, 2017)

Entre as vantagens da utilização das fibras vegetais no reforço de compósitos estão a possibilidade de fabricação de peças mais leves e de manuseio mais seguro já que não formam arestas cortantes ao serem quebradas, baixo custo, menor densidade e utilização de pouca quantidade de energia derivada de combustíveis fósseis, considerando que sua produção depende da energia da luz solar (SANYANG *et al.*, 2016).

As fibras vegetais são complexas, tridimensionais, constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. Estes polímeros contendo hidroxilas estão distribuídos por toda a parede da fibra, onde sua constituição se dá basicamente por: celulose (60-80%), hemicelulose (20-30%), lignina (5-20%) e outros constituintes (20%) como pectina, cera, entre outros, que são formados por compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em menor quantidade, os compostos inorgânicos. O teor e a proporção dos componentes variam de acordo com a espécie, parte da planta e o tipo de fibra, determinando as propriedades desta (MARINELLI *et al.*, 2008; TAYLOR *et al.*, 2017).

Na Figura 2 é apresentada a estrutura de uma fibra vegetal, onde é possível visualizar suas regiões amorfas, compreendendo de regiões constituídas por lignina e hemicelulose. Bem como é possível observar as paredes primárias e secundárias das fibras.

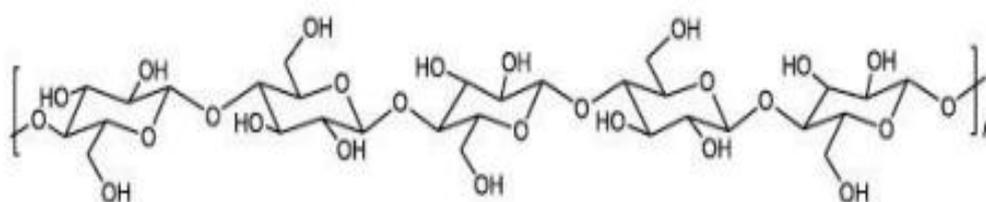
Figura 2 - Estrutura de uma fibra vegetal



Fonte: Adaptado de Zhang e Ramamoorthy *et al.*, (2015).

A celulose, de estrutura química representada na Figura 3, é o polímero natural de maior ocorrência no mundo. É um polímero linear de alta massa molar, constituído exclusivamente de moléculas poli(β -D-glucose), que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem ao polissacarídeo linear constituído por um único tipo de unidade de açúcar, com um grau de polimerização (n) em torno de 10.000 e, altamente cristalino (60 a 90%). A celulose apresenta regiões cristalinas e amorfas e corresponde ao principal componente da parede celular da fibra (MOHANTY *et al.*, 2005; DEY; XANTHOS, 2010).

Figura 3 - Estrutura química da celulose



Fonte: Adaptado: Dey; Xantos, (2010).

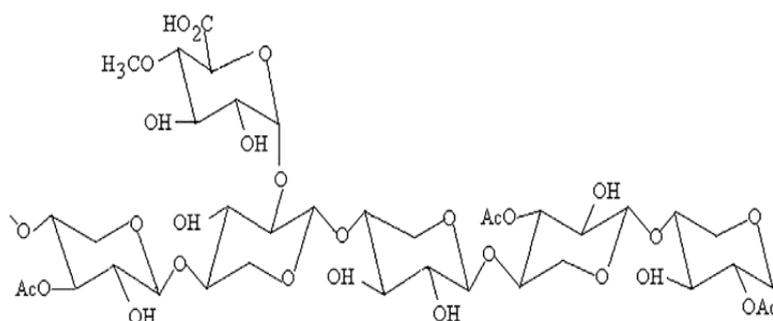
As cadeias moleculares são unidas por ligações de hidrogênio intermoleculares, entre unidades de glucose de moléculas adjacentes, responsável pela formação da fibra vegetal e ligações de hidrogênio intramoleculares, entre unidades de glucose da mesma molécula, determinando a rigidez das cadeias unitárias. As estruturas primárias alinham-se formando microfibrilas, que se unem para formar as fibrilas e estas se ordenam para formar as sucessivas camadas da parede celular das fibras (MOHANTY, 2000, MOHANTY *et al.*, 2005).

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos complexos compostos por D-glucose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metil-glucurônico, ou seja, uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molar que varia entre 25.000 a 35.000 g/mol, e está associada com a celulose e a lignina nos tecidos vegetais. Sua estrutura apresenta ramificações que interagem facilmente com a celulose, conferindo estabilidade e flexibilidade, são altamente hidrofílicas e solúveis em ácidos e bases. A hemicelulose é o componente responsável pela biodegradação, absorção de umidade e degradação térmica da

fibra. A maior parte das hemiceluloses pode ser extraída por tratamento com soluções alcalinas e aquosas (LIMA *et al.*, 2013).

A hemicelulose (Figura 4) apresenta uma estrutura semelhante à da celulose, mas é constituída por vários tipos de unidade de açúcares (polioses), além de a cadeia polimérica ser mais curta e ramificada. Comparadas com a celulose, as hemiceluloses apresentam maior susceptibilidade à hidrólise ácida, pois oferecem uma maior acessibilidade aos ácidos minerais comumente utilizados como catalisadores. Esta reatividade é usualmente atribuída ao caráter amorfo destes polissacarídeos (SANCHEZ *et al.*, 2010; DEY; XANTHOS, 2010; NETO *et al.*, 2013).

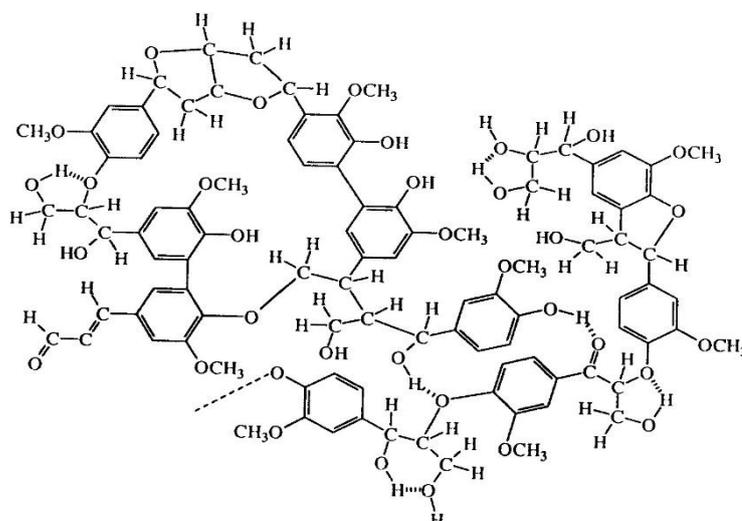
Figura 4 - Representação esquemática da hemicelulose.



Fonte: Sanchez *et al.*, (2010).

A lignina, depois da celulose, é a macromolécula mais abundante dentre as biomassas lignocelulósicas (Figura 5), constituindo a terceira substância macromolecular componente da madeira. Trata-se de um polímero reticulado, amorfo, de composição química complexa constituída de um sistema aromático composto por unidades de fenilpropano, que confere firmeza e rigidez estrutural ao conjunto de fibras de celulose e atua como um agente permanente de ligação entre as células. A lignina não apresenta uma composição química definida, apenas um conjunto de compostos correlatos cujo teor e identidade variam nas plantas. É menos polar do que a celulose e atua como um adesivo químico dentro e entre as fibras que, por isso, recebe o nome de “lignocelulósica” (MOHANTY *et al.*, 2000; MOHANTY *et al.*, 2005; DEY; XANTHOS, 2010).

Figura 5 - Estrutura química da lignina.



Fonte: Sanchez *et al.*, (2010).

As fibras naturais vegetais apresentam como vantagens: a) serem materiais renováveis e de disponibilidade ilimitada; b) serem menos abrasivas que as fibras artificiais usualmente utilizadas como reforço, gerando um menor desgaste dos equipamentos envolvidos no seu processamento; c) serem biodegradáveis; d) possuírem baixa densidade e alta deformabilidade quando comparadas com outros materiais de aplicação semelhante; e) terem baixo custo em relação aos reforços atualmente empregados. Por esses motivos, compósitos reforçados com fibras naturais utilizando matrizes biodegradáveis são considerados os materiais menos agressivos ao meio ambiente (MEI; OLIVEIRA, 2017)

As propriedades dos materiais compósitos fibrosos são fortemente dependentes das propriedades da fibra, bem como de seus parâmetros micro estruturais tais como: o diâmetro, comprimento, distribuição, fração de volume, arranjo e orientação das fibras. Além disso, as propriedades da interface entre o polímero e a fibra determinam as propriedades finais dos compósitos lignocelulósicos. Devido à sua alta capacidade de absorção de umidade e interação com o meio ambiente, os compósitos reforçados com fibras vegetais enfrentam um risco maior de degradação quando sujeitos a aplicações externas se comparados aos compósitos de fibras sintéticas. A biodegradação de um compósito pode ocorrer com a degradação dos seus constituintes individuais, bem como, com a perda da resistência interfacial (AZWA *et al.*, 2013).

O processamento de compostos termoplásticos modificados com fibras naturais é bastante complexo devido à natureza hidrofílica das fibras lignocelulósicas. Estas fibras apresentam a tendência de absorver umidade, que pode formar vapores durante o processamento, o que torna fundamental sua secagem adequada antes da moldagem. Para artigos moldados pelo processo de injeção, a formação de gases resultará em um produto com porosidade e com microestrutura semelhante a um expandido estrutural (MANRICH, 2005; MARINELLI *et al.*, 2008).

A porosidade é influenciada pelas condições de processamento, afetando as propriedades mecânicas do material modificado. A presença de água absorvida, também pode agravar a degradação térmica do material celulósico. A liberação de substâncias voláteis ocorre em torno de 200°C devido à degradação hidrolítica das fibras vegetais e estas apresentam início de perda de massa em aproximadamente 220°C, fato que limita sua temperatura de processamento. Os materiais lignocelulósicos possuem grupos hidroxila polares na superfície, oriundos da celulose, hemicelulose e lignina que os compõe e, por isso, têm grande facilidade em interagir com matrizes poliméricas polares (MARINELLI *et al.*, 2008).

Além de serem utilizadas na indústria têxtil, fibras naturais são empregadas como reforço em matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas e, mais recentemente, como material adsorvente de metais pesados no tratamento de resíduos industriais, entre outras aplicações (MARINELLI *et al.* 2008).

Conforme Rowell *et al.* (1997), as fibras vegetais mais utilizadas como material de reforço em compósitos poliméricos são as fibras de sisal, coco, juta e banana, além de fibras de madeira, bagaço de cana-de-açúcar e bambu. Muitas fibras para compósitos são regularmente cultivadas, como o algodão, o linho, o cânhamo, o rami, o sisal e a juta, enquanto outras são o subproduto de plantas com a finalidade para alimentação, como o bagaço de cana-de-açúcar, a casca do coco, o caule da bananeira, a casca de arroz e a palha do milho (MONTEIRO *et al.*, 2006).

Scandola (2011) afirma que uma maneira de preservar a terra é a extração de fibras a partir de resíduos agrícolas. A utilização de subprodutos agrícolas, como uma fonte de fibras naturais, ajuda na preservação da terra e dos recursos naturais necessários para o cultivo de novas fibras, é benéfica para a agricultura e contribui para solucionar o problema da eliminação dos resíduos agrícolas. Conforme Machado *et al.* (2010), no Brasil, há uma grande variedade de fibras vegetais devido

à biodiversidade existente no território do País, como: sisal, coco, juta, curauá, fibra de bagaço de cana-de-açúcar e outras, com diferentes propriedades químicas e físicas. Na Figura 6 é possível visualizar o aspecto de algumas das fibras brasileiras que possuem potencial para serem utilizadas como reforço em compósitos.

Figura 6 - Fibras brasileiras utilizadas no desenvolvimento de compósitos: A) Bagaço de cana-de-açúcar, B) Juta, C) Curauá, D) Bananeira, E) Carnaúba, F) Sisal, G) Coco, H) Palha de arroz, I) Palha de milho e J) Palha de trigo.



Fonte: Machado *et al.* (2010), Matéria Brasil (2015).

Outras vantagens na utilização de fibras vegetais em compósitos incluem baixo custo, atoxidade, baixa densidade, menor abrasão comparada às fibras sintéticas e baixo consumo de energia na sua produção (MOHANTY *et al.*, 2000). No que diz respeito às desvantagens das fibras vegetais, Scandola (2011) afirma que a principal é a variabilidade nas propriedades mecânicas, como consequência da variação da idade da planta, da área geográfica, das condições climáticas e dos métodos de colheita. Outra possível desvantagem das fibras vegetais é a elevada absorção de água que ocorre devido aos grupos hidroxila da celulose, o que pode ocasionar baixa adesão entre as fibras e a matriz. Assim, conforme comentado anteriormente, durante o processamento de compósitos, é importante realizar sempre a secagem das fibras.

Barcelos (2022), realizou um estudo sobre os compósitos poliméricos e o meio ambiente, analisando cargas alternativas e compósitos de polipropileno no

século XXI no Brasil. O autor afirma que, a diversidade de materiais de origem vegetal ou mineral empregados como cargas ou material de reforço em matrizes termoplásticas desde o ano 2000 é enorme. Artigos publicados entre 2000 – 2021 empregando cargas alternativas em matrizes termoplásticas tem como cargas, madeira de pinus, pó de madeira, fibra de curauá, madeira de eucalipto, cinza de casca de arroz, fibra de piaçava, fibras de bananeira, mesocarpo de babaçu, folhas de Phormium tenax, fibras de coco, entre outras. Estudos reportados mostraram, na maioria dos casos, a possibilidade de redução do polímero sintético chega a ser de até 30%, com a incorporação de materiais diversos, inclusive resíduos industriais, e ainda promove um ganho em algumas propriedades, como resistência ao impacto ou tração.

Nunes (2021), estudou a caracterização mecânica e morfológica de fibras de coco tratadas superficialmente para utilização como reforço em polímeros. Foram realizados tratamentos superficiais de merceirização através de solução de NaOH ,para a melhor adesão da fibra na matriz polimérica. Segundo o autor os tratamentos aumentaram a resistência a tração e módulo de elasticidade das fibras, contribuindo para a utilização de fibra de coco como reforço em materiais poliméricos.

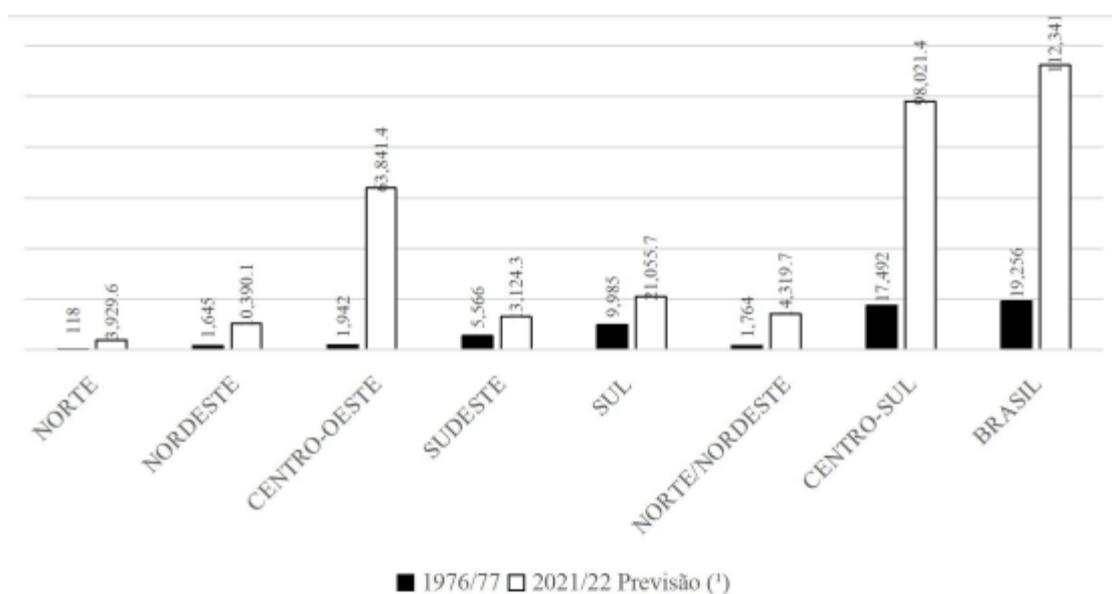
2.4 Palha de milho

O milho é a maior cultura agrícola do mundo, única a já ter ultrapassado a marca de 1 bilhão de toneladas colhidas por ano. A importância do milho em diversas cadeias produtivas, principalmente aquelas vinculadas à produção de carne, incentivou a produção do cereal em todas as partes do globo ao longo das últimas décadas (Conab, 2022).

O Brasil é um país com elevada produção agrícola e, por conseguinte, assídua produção de resíduos, sendo o milho um dos principais produtos agrícolas existentes, o cereal mais produzido no mundo. No que se refere à produção de milho, segundo levantamento da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), o Brasil é o terceiro maior produtor mundial, com produção estimada em 112.341,1milhões de toneladas entre os anos de 2021 e 2022, destacando as regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul. Esse número representa crescimento de 483% sobre aos anos de 1976/77, quando o país colheu 19.256 milhões de toneladas.

Com o avanço tecnológico verifica-se um aumento da produção total de milho em território nacional, na figura observa-se o comparativo da produção de milho total (1ª, 2ª e 3ª safras) no Brasil e por região, em mil toneladas, das safras 1976/77 e 2021/22 é (Figura 7). De acordo De Sá Fernandes (2022), no país houve um incremento de 483% na produção de milho. Entre as Regiões do país se destaca a região Norte (3.221%), seguida pela região Centro-Oeste (3.188%), Nordeste(531%), Sudeste (136%) e Sul (111%).

Figura 7 - Comparativo da produção de milho total (1ª, 2ª e 3ª safras) no Brasil e por Região, em mil toneladas. Safras 1976/77 e 2021/22

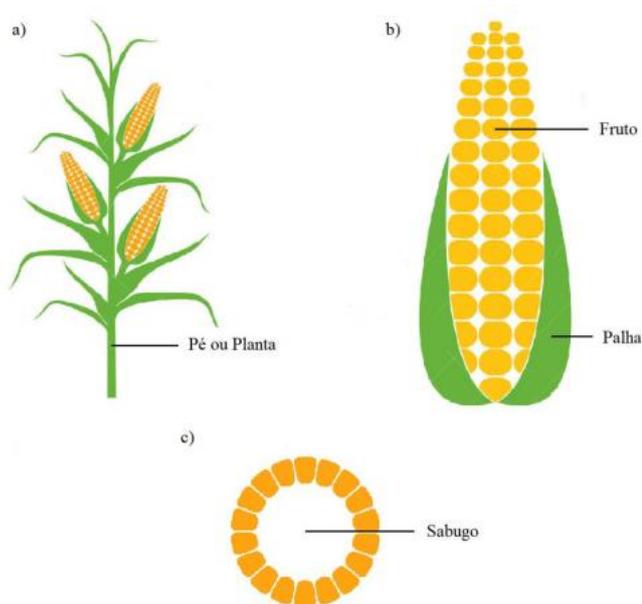


Fonte: Conab, (2022).

A viabilidade econômica do milho se dá pela sua variedade de aproveitamento, sendo o principal destino desse grão a produção de ração animal e a menor parte é destinada para o consumo interno (DEMARCHI, 2019; GUTH, 2019). O milho em espigas, além de ser utilizado na alimentação humana, gera também uma variedade de produtos industriais importantes, como por exemplo, amido, óleo vegetal e ração animal.

A espiga do milho é compreendida pelo fruto do milho disposto em fileiras regulares presas no sabugo e envolta pela palha, que tem a função de proteger a espiga (Figura 8) (GODI; SILVA, 2010).

Figura 8 - Características da planta do milho. a) Planta do milho. b) Espiga do milho. c) Sabugo do milho.



Fonte: Lenhani (2019).

Sultana (2007) afirma que, a palha de milho é obtida durante a colheita e grandes quantidades são descartadas, por não possuírem uma posterior utilização, tornando-se um resíduo. A palha de milho é uma fibra natural do tipo lignocelulósica, podendo ser destinada para a produção de artesanatos, cigarros, embalagens e ainda ser utilizada para a obtenção de celulose. Enquanto o sabugo, parte interna e mais densa do milho, é o resíduo proveniente do debulhamento, utilizado como ração animal ou segue para o descarte como matéria orgânica para o solo.

A palha de milho é muito utilizada para alimentação de animais, mas uma parte significativa ainda não é aproveitada, permanecendo expostas no campo. A Figura 9 mostra uma plantação de milho com a planta seca e sem o fruto, o que vem a ser o resíduo aqui referido como “palha de milho”, como já mencionado. A palha de milho apresenta significativa proporção de celulose, entre 25 – 41,2%, principal componente de diversas fibras naturais como algodão, linho, cânhamo, juta e sisal. Essas fibras tornam-se uma alternativa interessante para a agroindústria visto a disponibilidade decrescente da madeira para a produção da celulose (WILLIANS, 2011).

Figura 9 - Plantação de milho após a colheita, com resíduos da palha de milho.



Fonte: Willians, Doheity, Christopher (2011).

A composição química da palha de milho consiste essencialmente de celulose, hemicelulose, lignina, cinzas, proteínas, lipídios, pectina, açúcares solúveis e compostos fenólicos. Além do potencial para aplicação na adsorção, as frações de celulose e hemicelulose podem ser convertidas em energia pela combustão direta, pirólise ou conversão biológica (PORDÉSIMO *et al*, 2005).

De acordo com Lenhani (2019), na Tabela 1 estão apresentados os dados de composição de materiais lignocelulósicos das fibras do resíduo do milho.

Tabela 1 - Teor de celulose, hemicelulose e lignina das fibras do resíduo de milho.

| | Celulose (%) | Hemicelulose(%) | Lignina(%) | Referência |
|--------|--------------|-----------------|-------------|---------------------------------|
| Palha | 32,3 ± 2,0 | 29,4 ± 1,3 | 19,0 ± 2,1 | Souza <i>et al.</i> , (2015) |
| Planta | 38,5 | 28,0 | 15,0 | Sun e Tomkinson., (2000) |
| Sabugo | 31,2 ± 3,1 | 43,1 ± 4,0 | 16,50 ± 2,0 | Silvério <i>et al.</i> , (2013) |

Fonte: Gurgel, *et al* (2008).

2.5 Bagaço de Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é historicamente um dos principais produtos agrícolas do Brasil, sendo cultivada desde a época da colonização. Do seu processo de industrialização obtêm-se como produtos o açúcar nas suas mais variadas formas e tipos, o álcool (anidro e hidratado), o vinhoto e o bagaço (MULINARI *et al*, 2009).

O seu cultivo apresenta a maior produção mundial com 633,26 milhões de toneladas na safra 2018/2019 segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (2020). O grande cultivo da cana-de-açúcar se dá pela demanda na produção de açúcar e etanol, ambos produzidos a partir do caldo extraído da cana-de-açúcar chamadas indústrias sucroalcooleiras. Após a moagem da cana-de-açúcar e a extração do suco presente, o resíduo fibroso restante desse processo é conhecido como o bagaço da cana-de-açúcar que, em sua grande maioria, é destinado como combustível para a produção de energia elétrica dentro das próprias indústrias sucroalcooleiras (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2020).

O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo do processamento e da moagem da cana-de-açúcar para produção de açúcar e de biocombustíveis. De acordo com a União da Indústria da Cana-De-Açúcar (UNICA) a projeção de moagem de cana-de-é de 585,70 milhões de toneladas na safra de 2020/2021. É relevante ressaltar que cada tonelada de cana-de-açúcar produz aproximadamente 250 kg de bagaço e 204 kg de palhas e ponteiros com cerca de 50% de umidade. (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2020).

A grande quantidade de bagaço de cana-de-açúcar tem causado sérios problemas de estocagem além, é claro, do grande impacto ao meio ambiente. Por isso, atualmente o bagaço de cana-de-açúcar, além de ser utilizado para a geração de energia, tem se prestado para diversas outras aplicações, tais como: reforço para compósitos poliméricos (MULINARI *et al.*, 2009; Guimarães *et al.*, 2010); materiais adsorventes (GURGEL *et al.*, 2008) e componentes para as indústrias da construção civil (AKRAM, 2008).

O bagaço de cana-de-açúcar é um material lignocelulósico fibroso, no entanto, do ponto de vista físico, é constituído por aproximadamente 50% de umidade (água), 45% de estruturas fibrilares, sendo a estrutura de celulose a mais abundante em quantidade, e 5% de extrativos e componentes inorgânicos (D'ALMEIDA, 1978). Algumas características do bagaço de cana são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características do bagaço de cana-de-açúcar.

| Componente | Bagaço integral (%) |
|---|----------------------------|
| Celulose | 46,6 |
| Polioses | 25,2 |
| α - celulose | 38,3 |
| Lignina | 20,7 |
| Extrativos | 2,7 |
| Solubilidade em H ₂ O quente | 4,1 |
| Solubilidade em H ₂ O fria | 2,2 |
| Solubilidade em NaOH 1% | 34,9 |
| Cinzas | 2,6 |

Fonte: Gurgel, *et al* (2008).

De acordo com Loh *et al* (2013), a composição química do bagaço o faz uma matéria-prima excepcional para a fabricação de materiais compósitos, além de apresentar baixo custo de extração. Ainda que para a utilização dessa fibra, visando a melhoria de propriedades em compósitos, haja custos com possíveis e necessários tratamentos da fibra, seu uso ainda é viável economicamente. Ademais, o bagaço de cana atende à requisitos de menor impacto ambiental sendo biodegradável, reciclável e reutilizável.

Toscan (2018) avaliou o potencial de utilização de resíduos da agricultura para a produção de embalagens biodegradáveis, entre os resíduos destacou o bagaço da cana-de-açúcar e a resina biodegradável a base de mamona, Os resultados dos testes de tração realizados em um período de 28 dias mostraram que as amostras se comportaram de forma semelhante ao longo do tempo, sendo que entre os resíduos analisados o bagaço de cana-de-açúcar foi o resíduo agrícola que apresentou maior resistência mecânica ao teste de tração, demonstrando possíveis potenciais para aplicações em embalagens.

Jesus (2019) desenvolveu compósitos de poliestireno reciclado reforçados com fibra de celulose do bagaço de cana-de-açúcar. Seus resultados mostraram que as fibras ricas em lignina residual atuaram como reforço melhorando a rigidez do material com a adição das fibras, bem como promoveram o aumento da temperatura de deflexão térmica. A estabilidade térmica dos compósitos foi intermediária entre a fibra e matriz, diminuindo com o aumento do teor de fibras. A utilização do poliestireno como matriz na obtenção de compósitos reforçados com fibras naturais é viável e sugeriu o uso deste resíduo como uma excelente alternativa para o setor de reciclagem.

Da costa Pereira (2020) desenvolveu compósitos PEAD/bagaço de cana-de-açúcar e analisou a influência do processamento bem como a fonte de PEAD virgem. Os resultados mostraram que foi possível reduzir a quantidade de polímero oriundo do petróleo, com a inserção de 10 % de um resíduo, no caso o bagaço de cana-de-açúcar, sendo os melhores resultados obtidos para compósitos utilizando o 90 % do polímero virgem em extrusora dupla-rosca, em termos de propriedades físicas e térmicas.

2.6 Argila Organofílica

As argilas pertencem à classe dos argilominerais, que se originam das rochas, ou de sedimentos rochosos, como resultado do intemperismo (SANTOS, 1989). A formação dos diversos tipos de argilominerais depende da abundância de água e de íons metálicos presentes nas rochas, principalmente Fe, Al, Mg e K.

A argila é um material pulverulento, natural ou processado industrialmente, constituído por uma ou mais espécies mineralógicas com características cristalográficas especiais denominadas argilominerais. Estes podem conter teores variáveis de minerais provenientes da gênese da argila denominados minerais associados (SANTOS, 1989).

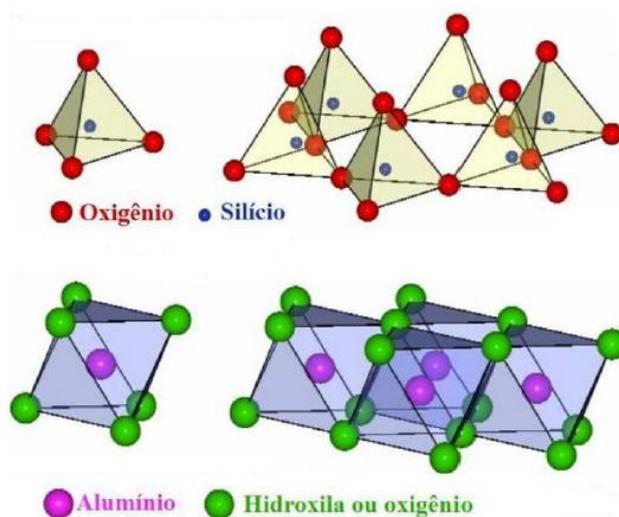
Dentre os minerais de argila, destaca-se o grupo da montmorilonita, um argilomineral do grupo das esmectitas, que é o principal componente da argila bentonita. Estas, por sua vez, podem ser acompanhadas de outros minerais argilosos como a caulinita, ou não argilosos como o quartzo e matéria orgânica na forma de ácidos húmicos. As esmectitas apresentam, também, em sua estrutura

vários tipos de água como, por exemplo, água de superfície ou água livre, e água adsorvida. Por permitirem a intercalação de moléculas de água e de outras moléculas orgânicas, variando assim à distância interplanar basal, as argilas do grupo das esmectitas são chamadas de argilas expansíveis (SANTOS, 1989; HELLER-KALLAI, 2006).

As esmectitas são constituídas por partículas cristalinas e lamelares, descritas como placas ou lâminas de perfil irregular, muito finas dispostas em arranjo T–O–T 2:1, indicando que se repetem duas camadas tetraédricas (T) de silício alternadas com uma camada octaédrica (O) de metais (que podem ser Fe, Mg, entre outros, porém mais comumente Al) (UTRACKI, 2004).

As esmectitas são aluminossilicatos hidratados pertencentes à categoria de silicatos ou filossilicatos (os silicatos em camadas mais comuns usados nos nanocompósitos), com estrutura cristalina em camadas, tendo importantes propriedades relacionadas à essa configuração lamelar. Cada uma das camadas é formada por uma folha central de alumina hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) com estrutura octaédrica, entre duas folhas de sílica (SiO_2) com estrutura tetraédrica unidas por íons O^{2-} e OH^- comuns aos planos entre as folhas (UTRACKI, 2004). As unidades das estruturas cristalinas estão representadas na Figura 10.

Figura 10 - Camadas constituintes da esmectita: folha tetraédrica (acima) e folha octaédrica (abaixo).



Fonte: Adaptado de Carastan e Dermarquette (2007).

Um argilomineral natural possui distância interplanar basal $d(001)$ (SANTOS, 1989) e a espessura determinada para o espaçamento interlamelar é da ordem de 9 a 15 Å. As interações entre as lamelas de argilominerais cristalinos ocorrem por forças de Van der Waals. De maneira geral essas interações entre as lamelas são fracas e as forças de Van der Waals variam rapidamente com a distância que separa as lamelas que interagem entre si. Isso significa que as forças aumentam muito com a diminuição da distância de separação entre as lamelas e vice-versa.

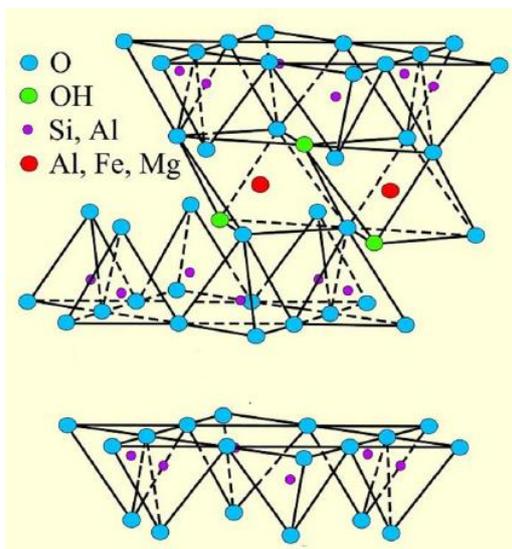
O empilhamento das camadas por fracas forças de Van der Waals e eletrostáticas dá origem a um espaço vazio chamado de galeria interlamelar. Nas camadas, íons de alumínio (Al^{+3}) podem ser substituídos por íons de ferro (Fe^{+2}) e magnésio (Mg^{+2}), assim como, íons de magnésio podem ser substituídos por íons lítio (Li^{+}) e, para que a carga negativa resultante seja neutralizada, cátions alcalinos e alcalino-terrosos se situam entre as camadas de argila. Além disso, a água e outras moléculas polares, tais como, certas moléculas orgânicas, podem entrar nas camadas unitárias causando uma expansão da rede (BRIGATTI *et al.*, 2006).

A célula unitária da montmorilonita tem a seguinte fórmula teórica:



em que o M^{+} é o cátion monovalente que balanceia a carga negativa da célula unitária e pode ser também trocável de forma reversível por outros cátions (ROBINET *et al.*, 2012). A estrutura geométrica do argilomineral montmorilonita é mostrada na Figura 11, uma camada tripla (acima), a folha tetraédrica superior de outra camada (em baixo) e a galeria ou espaço entre camadas ocupado por cátions inorgânicos hidratados (Na^{+} , Ca^{2+} , etc).

Figura 11 - Estrutura da montmorilonita (MMT).



Fonte: Adaptado de Murray (2007).

O tipo e o grau das substituições isomórficas definem os diferentes minerais esmectíticos. A montmorilonita, em particular, é uma esmectita onde uma quantidade significativa de íons Al^{3+} das subcamadas octaédricas é substituído por íons Mg^{2+} . Em menor grau, ainda é possível observar trocas do Al^{3+} por Fe^{3+} ou Fe^{2+} nas camadas octaédricas e de Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas. Geralmente, os cátions hidratados localizados nas galerias são usualmente Ca^{2+} e/ou Na^+ . De acordo com o cátion predominante, as montmorilonitas podem ser classificadas como cálcicas ou sódicas, podendo apresentar na estrutura cristalina outros íons em pequenas proporções como Ti^{4+} e Zn^{2+} , e cátions hidratados, K^+ e Mg^{2+} , nas galerias. O nível destas substituições atípicas é característico da jazida onde a argila foi beneficiada (RAY; OKAMOTO, 2003; UTRACKI, 2004).

As bentonitas sódicas adsorvem água em ambiente atmosférico apenas na superfície das camadas de átomos. Em meio aquoso elas adsorvem completamente, ocorrendo a delaminação (separação de suas camadas) ou desfolhamento, até sua completa dispersão. As bentonitas cálcicas ou líticas em meio à umidade atmosférica adsorvem apenas superficialmente água e em meio aquoso quase não se dispersam, ocorrendo apenas pequeno inchamento e precipitação de suas partículas (TEIXEIRA - NETO, 2009). Em geral, as montmorilonitas naturais são predominantemente cálcicas, sendo a forma sódica a mais utilizada para as aplicações como nanocargas em compósitos poliméricos.

A maioria dos polímeros, em particular os copoliésteres e biopoliésteres, são considerados compostos organofílicos. Sendo assim, para obter uma melhor afinidade entre a fase dispersa e a matriz e, eventualmente, para melhorar as propriedades finais dos nanocompósitos que venham a ser formados, os cátions inorgânicos localizados no interior das galerias (Na^+ , Ca^{+2} , etc) geralmente são trocados por sais de amônio ou fosfônio. As argilas resultantes deste processo são chamadas organomodificadas e/ou organofílicas e, no caso dos silicatos em camadas, é possível compatibilizar a matriz e a carga, mediante a modificação das características hidrofílicas das lamelas de argila, bem como aumentar a distância interplanar para facilitar a incorporação do polímero no interior das lamelas para, conseqüentemente, poder gerar nanocompósitos (ZAIDI *et al.*, 2010).

Segundo Utracki (2004), a obtenção e utilização das esmectitas organofílicas remonta à década de 30, sendo que inicialmente, estas foram utilizadas como agentes viscosificantes. Tal material é obtido a partir das esmectitas naturais tratadas com sais orgânicos, geralmente sais quaternários de amônio. A síntese das argilas esmectíticas organofílicas, em geral, é feita a partir de suspensões aquosas de esmectitas sódicas juntamente com os sais quaternários de amônio em condições especiais de processamento. O motivo pelo qual as esmectitas sódicas são preferidas para o preparo de argilas organofílicas se baseia principalmente na sua capacidade de troca de cátions (CTC).

Sob a perspectiva de obtenção de nanocompósitos poliméricos a partir de argilas esmectíticas, a obtenção das argilas organofílicas e sua intercalação com sais quaternários de amônio têm como finalidade expandir o espaçamento basal (facilitando a difusão da matriz polimérica entre as lamelas), reduzir as interações entre as lamelas da argila e incrementar interações de superfície entre polímero e argila (UTRACKI, 2004).

2.7 Compósitos e nanocompósitos poliméricos

Os materiais compósitos são uma classe de materiais heterogêneos, tanto em escala macroscópica quanto microscópica; multifásicos, resultantes de uma combinação racional, em que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural ou reforço) e o outro, contínuo, o meio

de transferência deste esforço (componente matricial ou matriz). De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades (CANEVAROLO, 2002; THOMAS, 2019).

Em compósitos poliméricos, a matriz polimérica tem a função de dispersar a fase de reforço e deformar o necessário para distribuir e transferir as tensões para o componente de reforço quando submetido a uma tensão, além de protegê-lo dos efeitos nocivos do meio ambiente. A carga de reforço constitui a fase dispersa que está envolvida pela matriz e apresenta descontinuidade dentro da estrutura do compósito modificando suas propriedades mecânicas. Em se tratando de fibras com alto teor de celulose, estas apresentam elevada resistência à tração bem como variações nas propriedades mecânicas, tanto ao longo do comprimento individual da fibra quanto entre as fibras (BOTAN *et al.*, 2011).

De acordo com esse princípio da ação combinada, esses materiais apresentam propriedades únicas que seriam impossíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. As propriedades dos compósitos são muitas vezes uma combinação sinérgica ou totalmente nova em relação a seus componentes isolados. Muitos materiais compósitos são formados por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa. Quando uma das fases apresenta-se em escala nanométrica e interage com a matriz em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito (BHATTACHARYA *et al.*, 2008).

Os nanocompósitos são materiais desenvolvidos pela introdução de nanopartículas ou nano fibras em uma matriz de amostra macroscópica, resultando em incrementos substanciais nas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e elétricas, podendo influenciar significativamente acelerando a biodegradação das matrizes poliméricas, devido a inserção de nano partículas. Silicatos em camadas, popularmente conhecidos como argilas, são exemplos de nanopartículas bastante utilizadas na síntese de polímeros para preparação de nanocompósitos (RAY; OKAMOTO, 2003; CHANG *et al.*, 2004).

O interesse e desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas, impulsionado pelas propriedades especiais apresentadas pelos nanocompósitos,

levou a um grande crescimento e relevância dessa área: não apenas por possibilitarem a obtenção de propriedades mecânicas e térmicas equivalentes ou superiores às dos compósitos tradicionais, em baixos teores de carga, mas também por exibirem propriedades de barreira, ópticas, elétricas e magnéticas, diferentes dos polímeros em seu estado puro.

2.8 Compósitos poliméricos com fibras vegetais e argila organofílica

O desenvolvimento na área de compósitos reforçados com fibras naturais e argila organofílica vem crescendo gradativamente ao longo dos anos. Por serem materiais considerados “ecologicamente corretos, sustentável” compósitos reforçados com fibras naturais, por exemplo, têm se mostrado uma alternativa viável na substituição, em muitas aplicações, como de polímeros reforçados com fibras de vidro e outras cargas. Um fator importante que favorece o emprego de fibras naturais como insumo renovável é a crescente perspectiva de economia de energia por meio da redução de peso dos componentes, bem como os aspectos relacionados à recuperação das matérias-primas e ao reaproveitamento dos materiais no final do ciclo de vida do produto (XU *et al.*,2018). A Tabela 3 mostra as principais vantagens das fibras vegetais quando comparadas às fibras de vidro.

Tabela 3 - Comparação entre as propriedades das fibras vegetais e fibras de vidro.

| Propriedades | Fibras Vegetais | Fibras de Vidro |
|---|------------------------|------------------------|
| Densidade | Baixa | Alta |
| Reciclabilidade | Sim | Não |
| Fonte Renovável | Sim | Não |
| Consumo de energia para a produção | Baixo | Alto |
| Custo | Baixo | Alto |
| Abrasividade aos equipamentos | Não | Sim |
| Risco à saúde quando inalada | Não | Sim |
| Descarte ambiental | Biodegradável | Não-Biodegradável |

Fonte: Adaptado de Mulinari, *et al* (2009).

Além de todas as características apresentadas na tabela anterior, os compósitos de matriz biodegradável reforçados por fibras vegetais podem ser compostados, minimizando os impactos ao meio ambiente (MARINELLI *et al.*, 2008).

Reul *et al.* (2019) estudaram compósitos policaprolactona/babaçu, e avaliaram o efeito do processamento nas propriedades reológicas e térmicas destes compósitos em função do tipo e teor de carga. A incorporação de fibra vegetal aumentou a viscosidade dos compósitos fundidos, que depende do tipo e teor de carga, sendo o efeito maior para compósitos com epicarpo de babaçu. Os resultados mostraram que a PCL e os compósitos são bastante estáveis e degradam minimamente durante o processamento e a presença de carga diminuiu moderadamente a estabilidade térmica do material.

Nitz *et al.* (2011) estudaram compósitos biodegradáveis de PCL com farinha de madeira e compósitos de lignina com policaprolactona enxertada com anidrido maleico utilizado como compatibilizante. Foi possível observar que a presença do anidrido maleico melhorou as propriedades mecânicas e a adesão interfacial do material, assim como a adição de lignina retardou a biodegradação dos compósitos.

Hamid, *et al.* (2010) estudaram biocompósitos de policaprolactonas e fibras de cachos de frutos vazios de dendezeiros. A fim de melhorar as propriedades mecânicas dos biocompósitos, as fibras de cachos de frutos vazios de dendezeiros foram modificadas por enxerto com metacrilato de metila (MMA). A resistência à tração e à flexão do compósito foi aprimorada, indicando boa interação entre a PCL, as fibras de cachos de frutos vazios de dendezeiros e o MMA.

Santos (2019) investigou o comportamento reológico do poli (adipato-tereftalato de butileno) (PBAT) e de seus compósitos preparados com três argilas organofílicas. Os resultados mostraram que nanodispersões nas camadas de argila foram obtidas durante o processamento e que, tal como a matriz pura, em altas taxas de cisalhamento, os compostos seguem a lei da potência, embora com maior viscosidade. A interação do polímero com a argila organofílica é responsável pelo aumento da viscosidade do fundido (observado por aumentos no torque e no tempo de relaxação) dos sistemas híbridos.

Ilyas *et al* (2022) estudaram sobre Biocompósitos Verdes e Híbridos de Policaprolactona Reforçados com Fibra Natural para várias aplicações, foram avaliados quanto às suas propriedades mecânicas e térmicas. Segundo os autores as características e propriedades das fibras naturais podem influenciar muito nas propriedades finais dos biocompósitos à base de PCL. A maioria dos estudos relataram que o desempenho dos biocompósitos de PCL melhorou, em comparação com o PCL puro depois de misturado com fibras naturais. Além disso, usos emergentes de nanocargas, como nanocelulose e MMT, também conseguiram melhorar o desempenho de biocompósitos verdes e híbridos baseados em PCL, em termos de propriedades mecânicas e térmicas. Além disso, observou-se que os biocompósitos baseados em PCL têm enorme utilização e potencial para aplicação em dispositivos de entrega de medicamentos, dispositivos médicos, embalagens e na área da engenharia de tecidos.

2.9 Filmes compósitos com Argila organofílica ou Fibras naturais

Salesa *et al* (2019) afirmam que os nanocompósitos, com o teor de cargas na ordem de 2 a 5% e os materiais compósitos, podem apresentar melhorias

significativas nas suas propriedades em relação às propriedades dos polímeros puros. As melhorias incluem:

- Propriedades mecânicas, tais como, resistência á tração, módulo de elasticidade, resistência à fratura;
- Propriedades de barreira, tais como a permeabilidade a gases e resistência a solventes;
- Propriedades ópticas;
- Condutividade iônica.

As vantagens da adição de menor teor de carga estão na obtenção de componentes mais leves com propriedades elevadas e adequadas, que é um fator desejável em muitas aplicações, especialmente em transportes onde a eficiência de uso de combustível é bastante importante. Além disso, são também importantes para aplicações onde são toleradas pequenas perdas nas propriedades das matrizes, como por exemplo, ductilidade e resistência ao impacto (FORNES e PAUL, 2003).

Aguiar *et al* (2016), prepararam um compósito de PCL e celulose e avaliaram seu desempenho mecânico. Os compósitos foram preparados em uma extrusora dupla rosca adicionando celulose (a 2, 5 e 10% em peso) e mantendo o tempo de processamento constante. Os resultados sugeriram que o aumento da cristalinidade da celulose leva a um aumento do efeito de nucleação para PCL e que a celulose com baixa cristalinidade dificulta a cristalização da matriz. Além disso, fibras de celulose mais curtas promovem maior efeito de nucleação na matriz PCL. A análise dinâmico-mecânica mostrou um aumento no módulo elástico dos biocompósitos contendo a partir de 5% em peso de celulose.

Rhim *et al.* (2013), afirmam que, atualmente, indústrias de embalagens têm como interesse a utilização de materiais e métodos ecologicamente adequados para minimizar perdas e prejuízos ao meio ambiente. Pesquisas mostram que incorporação de nanoargilas e nanofibras em filmes tem sido uma alternativa, já que os filmes produzidos apresentam melhor desempenho em propriedades de barreira à gás (oxigênio, dióxido de carbono) e vapor d'água, quando comparados à matriz polimérica pura, bem como elevada resistência mecânica, estabilidade térmica, estabilidade química, possibilidade de reciclagem, biodegradabilidade, estabilidade dimensional, resistência ao calor, propriedades óticas e desenvolvimento de

superfícies antimicrobianas entre outras. São crescentes as pesquisas e o desenvolvimento de tecnologias para produção de biofilmes nanocompósitos, buscando melhorar a vida útil e reduzir os custos de embalagens (ILYAS, 2022).

Falcão *et al.* (2017) afirmam que a adição de pequenas quantidades da argila organofílica (C20A) a filmes de Poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), não aumenta significativamente a degradação da matriz polimérica durante o processamento, enquanto reduz significativamente sua permeação aos gases onde para o gás carbônico foi obtido uma redução de 24% e para o gás oxigênio 13%, de tal modo que o desempenho dos filmes obtidos é semelhante ao de embalagens de polietileno. Essas características tornam os nanocompósitos de PBAT com até 5% de argila organofílica, adequados para a preparação de filmes para a indústria de embalagens, uma alternativa interessante aos materiais convencionais, uma vez que a matriz é totalmente biodegradável em aterros comuns, comprovando que filmes nanocompósitos produzidos com polímeros biodegradáveis são uma alternativa para a indústria alimentícia.

Lenhani (2019) estudou filmes compósitos de amido com fibra celulósica de palha de milho e constatou uma menor solubilidade em água quando comparados ao filme controle. O compósito de amido com fibra de palha de milho também apresentou menor permeabilidade ao vapor de água, em comparação aos demais compósitos, com sabugo e planta do milho.

Borghesi (2016) estudou filmes compósitos de PCL com palha de café e afirma que a incorporação da palha de café como carga orgânica na matriz PCL gerou um aumento na sua taxa de biodegradação no solo. A utilização da palha de café como carga orgânica para a PCL se mostrou uma opção viável, uma vez que esta carga é um resíduo encontrado em abundância. Além de aumentar a perda de massa da PCL no meio ambiente, a incorporação da palha de café também proporciona uma diminuição do custo do polímero. Dessa forma, sistemas de PCL com cargas orgânicas são considerados, hoje, alternativas viáveis e benéficas ao meio ambiente.

2.10 Processamento de materiais poliméricos

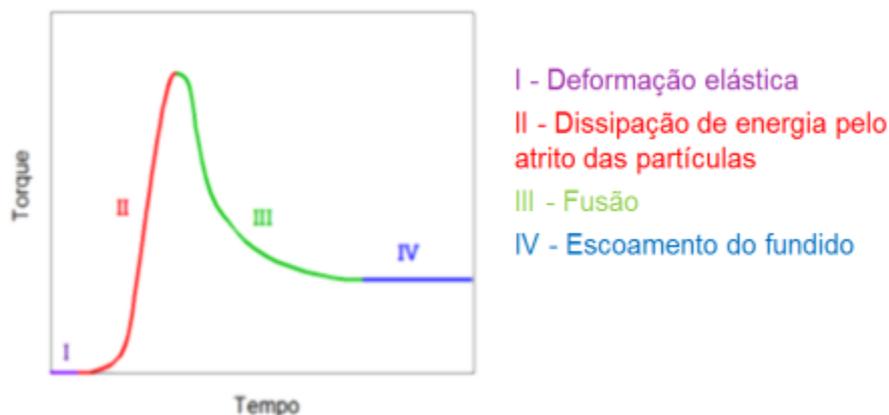
O processamento de polímeros é a parte da engenharia relacionada com as operações realizadas em sistemas poliméricos para aumentar sua utilidade. Estas operações envolvem reações químicas – excluindo as reações químicas de síntese de polímeros – e/ou escoamentos e/ou a modificação permanente de alguma propriedade física dos sistemas (CANEDO, 2017).

Nos materiais compósitos, para sua preparação, se faz necessário que a carga seja dispersada em uma matriz de polímero fundido, ou seja, é fundamental utilizar um equipamento que proporcione contato entre as fases e promova dispersão uniforme da carga (BRAZEL; ROSEN, 2012; CANEDO; ALVES, 2015).

Dessa forma, os misturadores internos que podem ser comercializados como reômetro de torque são equipamentos que correspondem 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 (FERRETO; LIMA 2006).

Durante o processamento, o misturador oferece registros do torque e da temperatura no interior da câmara de processamento em função do tempo. O resultado do processamento no misturador é realizado em quatro estágios, os quais são ilustrados na Figura 12. No estágio I, decorre a deformação elástica das partículas, onde o torque é aproximadamente nulo. Em algumas situações, esse estágio não é observado, pois o misturador pode iniciar o registro apenas quando há mudança de torque significativa. No 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 estágio III, transcorre 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).

Figura 12 - Gráfico exemplificativo de torque versus tempo obtido por um misturador interno



Fonte: Canedo e Alves (2015).

Os polímeros em estado fundido ou em solução, apresentam-se de maneira geral como pseudoplásticos. Esse tipo de comportamento acontece devido à perturbação, uma vez aplicada a força, que geram alongação das longas cadeias poliméricas na direção do cisalhamento (BRAZEL; ROSEN, 2012; BILLMEYER, 1984). Por isso, os polímeros não se comportam conforme a lei de Newton da viscosidade, mas segundo a lei de potência, dada pela Equação 2:

$$t_c = m \cdot g \eta \quad (2)$$

sendo t_c a tensão de cisalhamento, m o índice de consistência do fluido, γ a taxa de cisalhamento e η o índice da lei da potência (ou de pseudoplasticidade). Um valor de η igual a 1 corresponde a um fluido newtoniano; para $\eta < 1$ corresponde aos pseudoplásticos e para $\eta > 1$ corresponde aos fluidos dilatantes. No último estágio do processamento (estágio IV da Figura 12) 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 3.

$$Z = kN^\eta \exp\{-\eta\beta(T - T^*)\} \quad (3)$$

Na equação 3, 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 3 pode ser reescrita pela Equação 4 em termos de valores médios no intervalo final da fase do processamento onde o coeficiente, β pode ser estimado por uma regressão linear de $\ln \bar{Z}$ versus $(T - T^*)$. Diferentes velocidades de rotores geram níveis de atrito distintos que elevam a temperatura de processamento e causam redução na viscosidade e, conseqüentemente no torque. Portanto, para que se possam comparar os dados, usa-se uma temperatura de referência (T^*).

$$\ln \bar{Z} = \ln(kN^\eta) - \eta\beta(T - T^*) \quad (4)$$

É possível eliminar a dependência da temperatura com o torque da Equação 3 definindo um torque ajustado (Z^*) na temperatura de referência (T^*) (Equação 5).

$$Z^* = Z \exp \{-\eta\beta(T - T^*)\} \quad (5)$$

Em um determinado intervalo de tempo, na última etapa do processamento, tem-se a Equação 6.

$$\ln \bar{Z}^* = \ln k + \eta \ln N \quad (6)$$

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

2.11 Degradação durante o processamento

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 5 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 e um aumento à formação de reticulações. 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 (7):

$$R_z = \frac{1}{Z^*} \frac{\Delta Z}{\Delta t} \quad (7)$$

onde qual Z^* é o valor médio de torque no intervalo de tempo em questão. A queda relativa da massa molar media (RM) é estimada de acordo com Almeida *et al.* (2016) (Equação 8).

$$R_M = \frac{1}{\Delta t} \left(\frac{\Delta Z^*}{Z^*} \right) \quad (8)$$

2.12 Processamento de filmes poliméricos

A extrusão é um processo pelo qual ocorre transporte mecânico (por rosca ou pistão) de material (a quente ou a frio) através de uma matriz que lhe dá à forma desejada do material e por resfriamento em água e/ou ar, a peça extrusada vai solidificando progressivamente (GALDINO, 2014)

O processo de extrusão básico é utilizado para conversão de grãos e pós de resinas poliméricas em produtos contínuos como chapas, tubos, fibras e filmes. Na obtenção de artefatos plásticos o processo consiste em bombear um polímero aquecido através de uma matriz para se obter uma massa fluida e contínua cuja forma depende da matriz utilizada (BRODY, 1997).

Segundo Morton-Jones (1989) nos processos para polímeros, uma rosca é usada para conduzir o polímero ao estado fundido ou borrachoso ao longo do cilindro da máquina. As extrusoras disponíveis comercialmente podem ser de rosca cônica simples, rosca dupla, ou rosca “supercônica”, sendo que a máquina mais

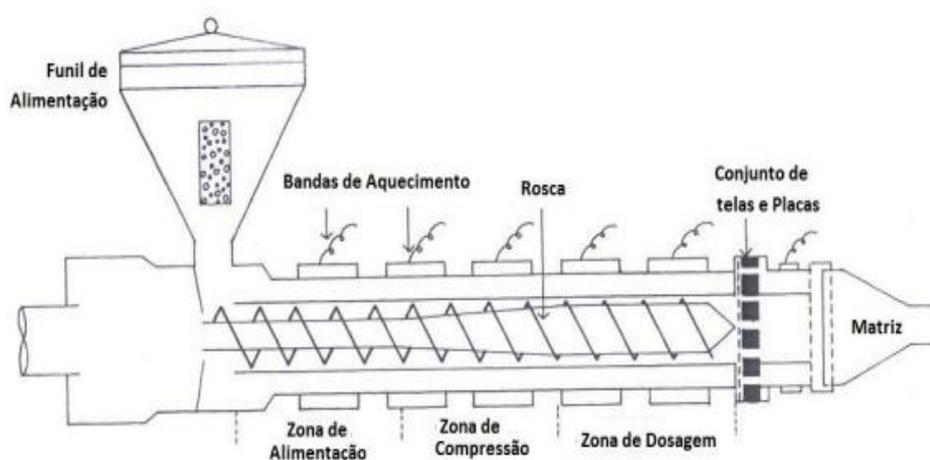
amplamente utilizada nesse processo é a de rosca simples por serem as mais viáveis econômica e tecnicamente. Os equipamentos com rosca dupla são mais apropriados quando o objetivo é o preparo e a extrusão de compostos de resinas termoplásticas, por exemplo, devido às suas excelentes características de mistura.

Uma matriz apropriada é colocada na extremidade livre do parafuso, sendo que é esta matriz que dá a forma desejada ao polímero fundido, ou seja, uma matriz cilíndrica produz um extrudado de forma tubular, e uma matriz plana produz um extrudado em forma de folha. Filmes podem ser produzidos por extrusão tanto pelo processo tubular quanto pelo processo plano e extrusão por sopro. (PROGELHOF; THRONE, 1992).

De acordo com Brody e Marsh (1997), a definição de filme mais apropriada na diferenciação dos demais artefatos extrusados é a de uma película plástica relativamente fina e flexível, obtida a partir de um ou mais polímeros que podem ser misturados em uma mesma camada ou coextrusados.

A Figura 13 mostra um desenho simplificado das principais partes constituintes de uma extrusora.

Figura 13 - Representação esquemática das principais partes que compõem um extrusora.



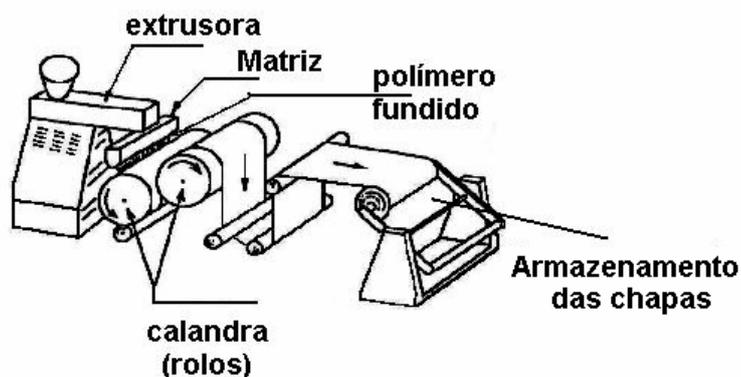
Fonte: Morton-Jones (1989).

No processo de extrusão são considerados parâmetros importantes: temperatura ao longo do cilindro e da matriz, geometria e velocidade de rotação da rosca, alimentação do funil e torque desenvolvido durante o processamento. Portanto, são as condições de processamento que irão interferir diretamente na

degradação e na cristalinidade do material e, conseqüentemente, nas suas propriedades físicas e mecânicas (OCHOA-YEPES, *et al.*, 2019).

Os filmes planos são produzidos pela extrusão do fundido através de uma matriz em forma de fendas com dimensões (espessura e largura) controladas para dar o formato desejado ao filme produzido. Após passar pela matriz, a massa fluida de polímero é resfriada pelo contato direto com cilindros frios. Os rolos, além de controlar o resfriamento, são responsáveis também por controlar o estiramento do material. A Figura 14 mostra o esquema de produção de filmes e chapas planas em uma extrusora.

Figura 14 - Esquema ilustrativo da produção de filmes.



Fonte: Falcão (2017b).

Os filmes planos são produzidos sob tensão constante, pois são puxados a uma mesma velocidade pelos rolos de bobinamento. Estes filmes possuem uma transparência superior à dos filmes tubulares, devido principalmente ao choque térmico (contato do polímero com os rolos resfriados) que limita o crescimento de esferulitos na estrutura do filme, tornando-o mais transparente (RYAN, 1998). Além de ter a possibilidade de uma maior produtividade, tal aumento na produtividade de uma linha de extrusão de filmes planos pode ser atingido considerando-se o fato de que o resfriamento proporcionado pelo contato com os rolos frios ocorre de maneira mais uniforme e rápida do que o método de resfriamento a ar empregado em linha de filmes tubulares. O processo de extrusão de filmes resulta em artefatos com predominância de orientação na direção da máquina, mas existem métodos de

orientar o filme nas duas direções ortogonais, assim como obter propriedades óticas, mecânicas e físicas melhores (ROSATO *et al.*, 2004).

Parâmetros da extrusão de filmes como: temperatura da rosca, abertura dos lábios da matriz, velocidade da rosca, velocidade e temperatura dos rolos de puxamento, afetam diretamente a espessura dos filmes extrudados, o que, por sua vez, influencia a cristalinidade, propriedades mecânicas e de barreira dos filmes poliméricos.

Ludueña *et al.*, (2014) estudaram o efeito das condições do processamento de extrusão de filmes no desempenho de nanocompósitos de PCL/argila organofílica. Foi demonstrado que os parâmetros de extrusão não influenciaram na massa molar da policaprolactona, na morfologia dos nanocompósitos e nas propriedades térmicas / mecânicas dos filmes.

2.13 Degradação de polímeros

A degradação pode ser entendida como qualquer reação química destrutiva dos polímeros, que pode ser causada por agentes físicos e/ou químicos. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidenciada pela deterioração progressiva de suas propriedades, incluindo o seu aspecto visual (NARAIN, 2020).

Mais especificamente, a degradação polimérica é um conjunto de reações que resultam no rompimento de ligações químicas da cadeia principal, o que produzirá fragmentos de baixa massa molar e/ou outros produtos de degradação (LAM *et al.*, 2008).

A degradação de um polímero pode ser causada pela ação de um ou mais agentes. Nas degradações por agentes combinados, a análise é muito complexa, caracterizando, em geral, situações muito severas. Quando os agentes de degradação são físicos podem ser: radiação solar e outras radiações (α, β, γ), temperatura e atrito mecânico intenso (danos mecânicos). Quanto aos agentes químicos, pode-se ter: água, ácidos, bases, solventes e outros agentes químicos, oxigênio, ozônio e poluentes atmosféricos. Os agentes biológicos basicamente são: microorganismos, tais como fungos e bactérias (AGNELLI, 1999). Além desses tipos de mecanismos de degradação, Koerner *et al.*, (1990) ainda apresenta como

agentes degradadores a expansão por absorção de líquidos, extração de um ou mais componentes do material polimérico e oxidação.

Os efeitos da degradação podem ser sentidos tanto no nível físico quanto químico, o que vai depender do período de exposição ao agente degradante. No primeiro caso, observa-se perda de propriedades mecânicas ou elétricas, por exemplo; já no segundo, observam-se mudanças estruturais e de composição molecular (KUMAR *et al.*, 2009). Em muitos casos, todavia, alterações físicas se devem ao processo de degradação química. Com o conhecimento dos mecanismos de degradação, é possível obter efeitos antagônicos: melhorar o desempenho do produto, por meio da sua estabilização, ou desenvolver agentes degradantes para a produção de materiais mais facilmente degradáveis, com vistas à proteção ambiental.

A biodegradação é um processo de decomposição pela ação de microrganismos, especialmente por processos biológicos sem que haja interferência física ou química: biodegradação, com uma completa assimilação e desaparecimento do material, resultando em resíduos não tóxicos, orgânicos e seguros para o meio-ambiente (PEDROTI, 2007).

A biodegradação pode ser dividida em três categorias: (a) mineralização, onde os compostos químicos orgânicos são transformados a compostos químicos inorgânicos como dióxido de carbono, água e amônia; (b) biotransformação, onde os compostos orgânicos químicos são transformados em estruturas menores e (c) cometabolismo, onde outro composto é metabolizado primeiramente ou simultaneamente a um composto específico (DALTON; STIRLING 1982).

Materiais poliméricos são normalmente degradados por hidrólise (fase da biodegradação), seguido de oxidação. Na fase inicial ocorre a desintegração, que está associada à deterioração das propriedades físicas: descoloração, fragilidade e fragmentação. A segunda fase, a última, é a conversão dos fragmentos dos polímeros, depois da quebra em tamanho menor, para CO₂, água, biomassa (condições aeróbias) e CH₄ e biomassa em casos de condições anaeróbias e em energia para os micro-organismos, em ambos os casos (KRZAN *et al.*, 2006).

Polímeros contendo ligações hidrolisáveis ao longo da cadeia, isto é, ligações amida, éster e ureia, são suscetíveis à biodegradação por microorganismos. A

presença de anéis aromáticos na cadeia polimérica influencia a taxa de biodegradação dos polímeros, ou seja, polímeros alifáticos tendem a degradar hidroliticamente mais rapidamente que polímeros aromáticos (CASARIN *et al.*, 2013).

Como característica definida por pesquisadores, os polímeros biodegradáveis quando degradados, devem ser fragmentados ou convertidos a compostos orgânicos mais simples, por via aeróbia ou anaeróbia, mineralizados e re-inseridos aos ciclos elementares tais como o do carbono, do nitrogênio e do enxofre (FECHINE, 2013).

Patil *et al.* (2021) analisaram o efeito da mistura de polímeros nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes compostos biodegradáveis à base de amido-álcool polivinílico. Os filmes compostos foram preparados incorporando várias proporções de PVA (10, 30, 50, 70 e 90% de peso de amido) ao amido usando o método de moldagem por solvente. Os materiais em análise degradaram-se rapidamente em solo umedecido dentro de 3 semanas após o enterramento. Segundo os autores o estudo de biodegradabilidade mostrou um potencial promissor de filmes compostos de amido-PVA para o desenvolvimento de material de embalagem de alimentos ecologicamente correto.

Amaya (2018) investigou a degradabilidade do PCL dosado com lignina de fibra de bananeira onde foram feitas misturas de 5, 10 e 15% de lignina com PCL. Os materiais foram analisados quanto à degradação em estufa por quatro semanas, onde se observou que a maior degradação foi encontrada na amostra dosada com 5% de lignina. Os resultados mostraram que a adição de lignina aumentou a degradabilidade do PCL, chegando a uma perda de massa de aproximadamente 32,3%.

Serra (2022) elaborou filmes biodegradáveis com policaprolactona e amido - celulose da casca de banana verde (*Musa Paradisiaca*) como uma possível alternativa para a substituição das coberturas plásticas. Os filmes com maior quantidade de policaprolactona apresentaram uma melhora nas propriedades mecânicas, funcionais, físicas e biodegradáveis, apresentando uma maior degradabilidade em relação aos plásticos convencionais.

2.14 Permeabilidade em filmes de nanocompósitos poliméricos

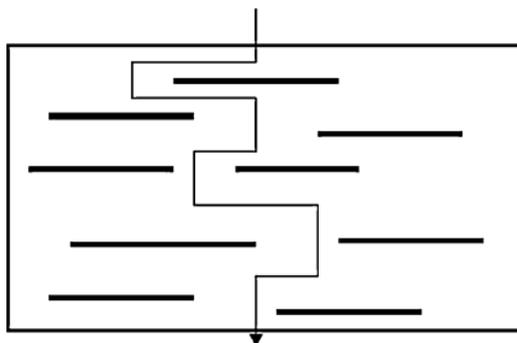
Os filmes poliméricos devem proteger os produtos de danos físicos e da ação de gases, luzes, vapor de água e odores, além de constituir uma barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior. A obtenção de filmes compósitos e nanocompósitos tem atraído muito o interesse de pesquisadores, pois materiais baseados na inserção de nanoentidades, na forma de argilominerais e nanofibras em matrizes poliméricas, foram capazes de gerar materiais com elevadas propriedades mecânicas, de barreira, elevadas propriedades térmicas, entre outras (BARDI *et al*, 2014).

A permeabilidade é uma propriedade de barreira que representa a taxa de transmissão de vapor de água ou gases por unidade de área e espessura do material, em função da diferença de pressão parcial entre duas superfícies, sob condições específicas de temperatura e umidade relativa (BARDI *et al*, 2014).

A alteração do desempenho de um nanocompósito relativo à sua matriz base é um forte indicativo das condições morfológicas da argila e da fibra. Com relação às propriedades de barreira, a redução da permeabilidade em relação à matriz polimérica pura tem sido atribuída ao elevado fator de forma das camadas de argilomineral, que aumentam o caminho livre percorrido por um determinado penetrante no material e a restrição imposta pela baixa mobilidade das cadeias poliméricas entre os espaços lamelares do argilomineral, ou seja, as camadas da nanoargila criam um caminho difuso, mais tortuoso, como mostrado na Figura 15. Conseqüentemente, tanto mudanças na cristalinidade do material quanto o tortuoso caminho percorrido pela substância, devido à presença da argila, devem ser tomados em consideração para analisar o efeito de nanopartículas na permeabilidade de nanocompósitos (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010).

As propriedades de barreira de compósitos e nanocompósitos dependem também da orientação e do estado de dispersão de partículas e nanopartículas na matriz polimérica. Bionanocompósitos baseados em nanoargila ganharam mais importância na indústria de embalagens, devido à disponibilidade, facilidade de processamento e baixos custos em comparação com outras nanocargas como nanocelulose e nanotubos de carbono (SHANKAR; RHIM, 2016).

Figura 15 - Modelo proposto para o caminho de difusão em um polímero nanocompósito de argila, quando utilizado como uma barreira de gás.



Fonte: Adaptado de Morelli e Ruvolo Filho (2010).

Shankar e Rhim (2016), afirmam que a determinação das propriedades de barreira de um polímero é crucial para estimar o tempo de conservação do produto. A exigência de uma barreira específica nos sistemas de embalagens está relacionada com as características do produto e à sua aplicação final. Geralmente, plásticos são relativamente permeáveis a pequenas moléculas, tais como gases, vapor de água, vapores orgânicos e líquidos, de modo que proporcionam uma vasta gama de características de transferência de massa, variando de excelente a baixo valor de barreira. O vapor de água e o oxigênio são os dois dos permeantes mais estudados em aplicações de embalagens, porque podem transferir a partir do ambiente externo ou interno através da embalagem de polímero, resultando numa contínua mudança na qualidade do produto e prazo de validade.

O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água e a gases é imprescindível para se definir possíveis aplicações dos filmes em embalagens, pois, o grau de permeabilidade de um material condiciona a sua utilidade. Essa característica dos filmes garante o prazo de validade planejado para o produto embalado, evitando deterioração e mudanças de qualquer aspecto. Não apenas alimentos requerem esse tipo de barreira, mas também alguns dispositivos na área de tecnologia precisam ter proteção contra oxidação, como os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e células solares de di-seleneto de índio e gálio (CIGS) (BISHOP; MOUNT 2010).

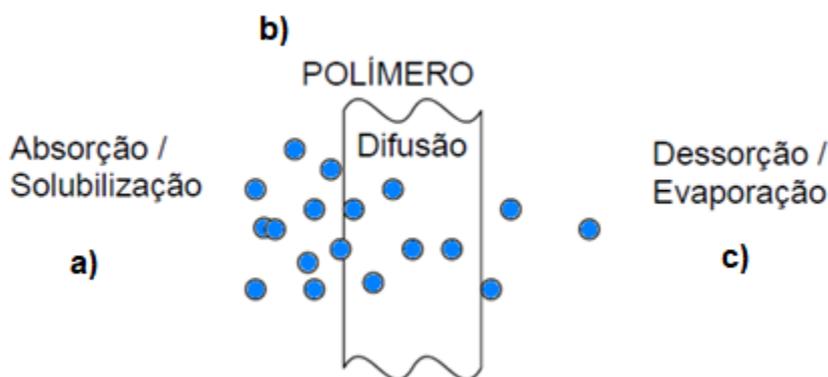
Existem aplicações de filmes que podem necessitar tanto de uma elevada permeabilidade, quanto de uma baixa permeabilidade. Um material muito permeável ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais frescos,

enquanto um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados, por exemplo. (CAMERON *et al.*, 2002).

A permeabilidade em filmes e embalagens baseia-se na migração de um dado composto de um lado para outro em uma embalagem, devido principalmente a espaços intramoleculares entre as cadeias poliméricas, e é quantificada pela Taxa de Permeabilidade, dada pela quantidade de substância permeante que atravessa determinada área do material em uma dada quantidade tempo, em regime estacionário e sob condições controladas (OLIVEIRA;QUEIROZ, 2008).

A permeação através de um filme polimérico, conforme a Figura 16, ocorre em três estágios: a) sorção das moléculas do gás na superfície do filme, b) difusão do gás através do filme de acordo com a Lei de Fick e, c) dessorção do gás na superfície oposta do filme. Em princípio, espera-se uma redução na difusividade do gás em nanocompósitos se comparados com a difusividade do gás na matriz de polímero puro. No entanto, o oposto pode ocorrer caso a presença das cargas gere porosidade ou defeitos superficiais que gerem caminhos livres para a difusão do gás através do filme (MORALES *et al.*, 2010).

Figura 16 - Esquema de permeação em um filme polimérico.



Fonte: Van Willige (2002).

A permeabilidade é medida diretamente por células experimentais, onde a membrana com uma dada espessura e área divide a célula em dois compartimentos. No primeiro compartimento começa a circular o gás permeante a uma dada pressão. Com o tempo o gás começa a permear pela membrana e a concentração do gás aumenta, no outro compartimento, até que se estabelece um fluxo constante, em estado estacionário, quando se faz a determinação da permeabilidade (PARK; CRANK, 1968).

Para Van Willige (2002), o transporte do permeante através das regiões não cristalinas do polímero se caracteriza como difusão, processo pelo qual o gás permeante atravessa as zonas amorfas da matriz polimérica onde existe uma maior quantidade de espaços livres. A solubilidade depende das forças de Van der Waals entre o gás permeante e as moléculas do polímero que irá ser permeado. Quanto maior a interação entre as moléculas do permeante e o polímero, maior será a dissolução deste gás permeante através do filme, e maior a permeabilidade.

A permeabilidade de um material polimérico está diretamente relacionada à estrutura física e à composição molecular do material, além de também estar relacionada à polaridade e forma do permeante. Permeantes apolares se difundem mais em polímeros apolares, assim como os permeantes polares se difundem melhor nos fluidos polares. As moléculas de tamanho pequeno se difundem mais rapidamente que as maiores (ASHLEY, 1985).

Ashley (1985), alega que, quaisquer alterações de um polímero que aumentem a densidade, a orientação e o grau de cristalização provocarão uma diminuição da permeabilidade, porque tendem a diminuir o coeficiente de difusividade. A densidade de um polímero está associada aos espaços vazios na sua estrutura, o que facilita o fluxo do permeante. Um alto grau de cristalinidade resulta em boa barreira, visto que as regiões cristalinas são impermeáveis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Matriz Polimérica

A matriz polimérica utilizada foi a Policaprolactona (PCL) de nome comercial Capa™ 6500 fornecida pela Perstorp (Suécia) e adquirida junto à MCassab, na forma de pellets. Algumas propriedades típicas desse material estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados fornecidos pelo fabricante com propriedades típicas da PCL.

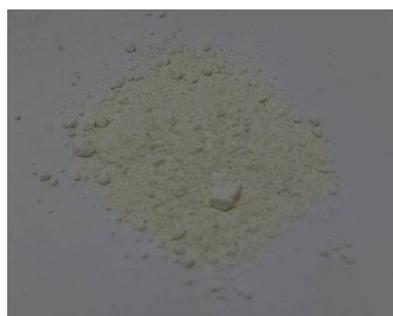
| Propriedades | Valores |
|---|-------------------------|
| Densidade mássica | 1,145 g/cm ³ |
| Ponto de Fusão | 58-60 °C |
| Cristalinidade | 35-40% |
| Índice de fluidez ASTM D 1238 (190°C/2,16 kg) | 1,6-2,2 dg/min |
| Pureza | >99,5% |

Fonte: Autor (2022).

3.1.2 Carga

A carga empregada foi a argila organofílica comercial Cloisite® 20A (Figura 17), adquirida junto à Southern Clay Products - Texas/EUA. Segundo dados do fabricante, trata-se de uma montmorilonita com capacidade de troca catiônica de 0,95 meq/g, modificada com cloreto de amônio quaternário contendo dois grupos metila e os outros dois oriundos, predominantemente, de ácidos graxos saturados de cadeia linear de 18 átomos de carbono apresentando distância basal de 2,42 nm.

Figura 17 - Argila organofílica comercial Cloisite 20A.



Fonte: Autor (2020).

3.1.3 Fibras vegetais

As fibras vegetais utilizadas foram a palha de milho e o bagaço de cana-de-açúcar, ambas coletadas na cidade de Campina Grande – PB pelos alunos do Laboratório de Alimentos no Núcleo de Pesquisa e Extensão em Alimentos – NUPEA, da Universidade Estadual da Paraíba. As Figuras 18 e 19 mostram o aspecto das cargas utilizadas.

As densidades das cargas foram medidas (em triplicata) em picnômetro com hexano, obtendo-se os valores de $(0,157 \pm 0,06)$ g/cm³ e $(0,12 \pm 0,02)$ g/cm³ para a palha de milho e o bagaço da cana-de-açúcar, respectivamente.

Figura 18 - Palha de milho.



Fonte: Autor (2020).

Figura 19 – Bagaço de Cana-de-açúcar.



Fonte: Autor (2020)

3.2 Metodologia

3.2.1 Beneficiamento da fibra

As fibras foram secas em estufa com circulação de ar a 60°C por 24 horas, sendo em seguida trituradas em um triturador industrial e peneiradas em uma série de peneiras industriais, sendo para ambas as fibras utilizadas a fração passante em peneira de malha 80 com 0,177 mm de abertura, utilizando a fração passante em malha 80 e retida em malha 100.

3.2.2 Preparação dos compósitos

Os compósitos poliméricos à base de PCL com 1, 3 e 5% de carga (argila organofílica, fibra de bagaço de cana ou de palha de milho micronizadas) foram processados em um misturador interno Rheomix 3000 (Figura 20), com câmara apresentando volume de 310 cm³, acoplado a um reômetro de torque PolyLab QC da Thermo Fisher. A Tabela 5 apresenta a codificação utilizada ao longo do trabalho para os compósitos.

Tabela 5 - Codificação das amostras dos compósitos em estudo.

| Nome da composição | Código |
|--------------------------------------|---------------|
| PCL Puro | PCL |
| PCL + 1% de argila C20A | PCL + 1%C20A |
| PCL + 3% de argila C20A | PCL + 3%C20A |
| PCL + 5% de argila C20A | PCL + 5%C20A |
| PCL + 1% de Bagaço de cana-de-açúcar | PCL + 1% BCA |
| PCL + 3% de Bagaço de cana-de-açúcar | PCL + 3% BCA |
| PCL + 5% de Bagaço de cana-de-açúcar | PCL + 5% BCA |
| PCL + 1% de Palha de milho | PCL + 1% PM |
| PCL + 3% de Palha de milho | PCL + 3% PM |
| PCL + 5% de Palha de milho | PCL + 5% PM |

Fonte: Autor (2022).

O processamento desses sistemas foi realizado no Laboratório de Processamento de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

Figura 20 - Misturador interno Haake Rheomix 3000



Fonte: Importadora e Exportadora de Medidores Polimate Ltda (2020).

O material foi processado à velocidade nominal de rotação dos rotores (N) de 60 rpm, com a parede da câmara mantida a 150 ± 1 °C e um fator de preenchimento de 70% nas condições de processamento do fundido. Todos os testes tiveram uma duração de 12 min.

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

Foi utilizada a metodologia já consolidada no laboratório (ALVES *et al.*, 2016; COSTA *et al.*, 2015) com algumas adaptações, escolhendo-se as condições de processamento com base nos critérios seguintes:

- A velocidade nominal de rotação dos rotores, $N = 60$ rpm, assim como o tempo de processamento, $tp = 12$ min.
- A temperatura da parede da câmara (T_0) foi escolhida depois de verificar que a PCL tem a fusão completa a aproximadamente 80 °C, com base em testes preliminares realizados por Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC. Escolheu-se $T_0 = 150$ °C para facilitar a retirada do material do misturador interno, diminuindo sua viscosidade com o aumento da temperatura. Além disso, com uma viscosidade menor, há uma melhor distribuição das partículas e das fibras no polímero fundido. Em temperaturas mais baixas, as partículas ficam submetidas a tensões muito elevadas, o que pode ocasionar a ruptura das mesmas (CANEDO, 2017).
- O fator de preenchimento, que é a fração do volume livre ocupado pelo material, f igual a 0,70 a 150 °C, facilita a incorporação de cargas e das fibras, permite o engajamento 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).

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) e da combinação misturador/rotores utilizada.

3.2.3 Preparação dos Filmes compósitos

As diferentes amostras processadas no misturador interno foram granuladas em um moinho de facas, secas em estufa, e, em seguida, processadas em uma extrusora monorosca de bancada Lab-16 Chill roll AX PLÁSTICOS, Diadema/SP (Figura 21) equipada com matriz plana, de modo a serem obtidos os filmes poliméricos. O equipamento operou com o perfil de temperatura das três zonas de aquecimento à 150°C. A espessura dos filmes foi medida em um micrômetro digital ZAAS com precisão de 0,001 mm.

A extrusão plana foi realizada no Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

Figura 21 - Extrusora de filmes poliméricos Chill roll AX PLÁSTICOS.



Fonte: Ax plásticos (2016).

3.2.4 Caracterização das Amostras

3.2.4.1 Degradação durante o processamento

A viscosidade no estado fundido, a massa molar média e a estabilidade térmica dos nanocompósitos foram testadas em reômetro de torque, em função do teor de cargas e fibras e das condições de processamento dos materiais. Foi utilizado misturador interno Rheomix 3000, descrito anteriormente.

Os testes no misturador interno foram realizados à velocidade e temperatura de parede constantes. A degradação dos sistemas, foi analisada durante o último estágio do processamento (com o material completamente fundido).

A viscosidade é uma propriedade muito sensível a pequenas variações na temperatura e na massa molar dos materiais, e pode ser utilizada para estimar o efeito do processamento e da incorporação de cargas na degradação dos polímeros durante o processamento. Para todos os termoplásticos conhecidos (com pouquíssimas exceções) a viscosidade depende da massa molar média ponderal (M_w) de acordo com a clássica “lei da potência 3,4” (DEALY; LARSON 2006). Para o processamento (em taxa de cisalhamento e temperatura constantes) de um polímero fundido com índice de pseudoplasticidade é proporcional à massa molar média ponderal (9) ,

$$\eta \propto M_w^{2,5+n} \quad (9)$$

Para o caso do PCL pode-se assumir $n \approx 0,94$ nas condições de processamento adotadas (SOUSA *et al.*, 2018).

Porém, como mencionado anteriormente na seção 2.12, o torque também depende da temperatura. Consequentemente, a variação do torque durante o processamento, no seu estágio final, pode ser atribuída ao efeito combinado da variação da temperatura do fundido e da massa molar da matriz.

O efeito da temperatura na viscosidade, e portanto no torque, pode ser eliminado utilizando um torque ajustado à uma temperatura de referência (equação 6). Esse torque é o que seria observado se a temperatura média na câmara de processamento fosse T^* (*constante*)^{*} e β é o coeficiente exponencial de temperatura do material. No caso do PCL, o valor $\beta \approx 0,014^\circ\text{C}^{-1}$ foi determinado experimentalmente por grupo de pesquisa na UFCG (SOUSA *et al.*, 2018).

Escolhido um intervalo de tempo (Δt) ao final do processamento, no caso presente o intervalo entre 8 e 12 min de processamento, estimou-se a taxa de degradação (Equação 7) neste intervalo de tempo. A taxa de variação da massa molar média ponderal foi estimada levando em consideração a dependência do torque com a massa molar, conforme Equação 8, utilizando $n = 0,94$ valor obtido para o PCL a partir de dados experimentais (SOUSA *et al.*, 2018).

3.2.4.2 Análise Visual

A aparência macroscópica dos filmes produzidos foi avaliada através de observações visuais e táteis, tendo como objetivo selecionar apenas os filmes que exibiram um bom acabamento superficial, ou seja, isentos de impurezas, rasgos, riscos e /ou bolhas. As imagens obtidas foram capturadas utilizando uma câmera de câmera de 12 megapixels com uma resolução de 4000x3000 pixels.

3.2.4.3 Determinação do teor de umidade dos filmes

O teor de umidade das fibras vegetais foi determinado, em duplicata, por gravimetria (Equação 10). As amostras foram colocadas em uma estufa a 100°C durante 24 h para determinar sua massa seca.

$$Pm (\%) = [(m_i - m_f)/m_i] \times 100 \quad (10)$$

sendo:

m_i = massa inicial, antes da secagem (g)

m_f = massa final, após a secagem (g)

3.2.4.4 Gramatura

O cálculo da gramatura foi realizado através da razão entre a massa do filme dividida pela respectiva área ocupada, sendo o resultado expresso em g/cm^2 (DA COSTA, 2020). O cálculo foi realizado em amostras de tamanho 2 x 2 cm, de acordo com a Equação 11:

$$G = \frac{m_s}{A} \quad (11)$$

onde, G é a gramatura expressa em g/cm^2 , m_s é a massa do filme seca e A é a área ocupada pelo filme.

3.2.4.5 Índice de Fluidez (MFI)

As medidas de índice de fluidez (MFI) foram conduzidas em um Plastômetro modelo DSM MI-3, conforme norma ASTM D1238, com uma carga de 2,16 kg sob temperatura de 190°C para a PCL. Para o cálculo do índice de fluidez, foi utilizada a Equação 12:

$$MFI(g/10\text{min}) = \frac{\text{massa}(g) \times 10}{\text{tempo de corte}(\text{min})} \quad (12)$$

3.2.4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Testes por DSC foram realizados em equipamento da Mettler Toledo, utilizando cadinho de alumínio com tampa fechada, com massa da amostra em torno de 5 mg, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

Um programa de temperatura em três estágios foi utilizado: aquecimento de 25°C até 100°C; resfriamento até 0°C; reaquecimento até 100°C. Os ensaios por DSC foram realizados no Laboratório de Petroquímica (LPQ) do Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia. O software do instrumento fornece a temperatura da amostra T (°C) e o fluxo de calor entre a amostra e a vizinhança J (mW) em função do tempo t (min) à razão de 300 pontos por minuto.

As propriedades térmicas (temperatura e taxa de mudança de fase, cristalinidade, etc) exibida durante a fusão e cristalização não isotérmica a partir do fundido foram determinadas em função do tipo de carga, do teor de carga e das condições de processamento, com auxílio de software desenvolvido no Grupo de Pesquisa (programa INTEGRAL), pelo Professor Eduardo Canedo) (Programa *Integral*). A metodologia de análise de dados empregada é discutida em detalhe em Canedo *et al* (2016), e foi amplamente testada (WELLEN; CANEDO, 2014; WELLEN; Canedo, 2015; WELLEN *et al*, 2015a; WELLEN *et al*, 2015b; WELLEN *et al*, 2015c; WELLEN *et al*, 2016; SOUZA *et al*, 2016).

A partir do gráfico de J versus t é determinado visualmente o tempo inicial (t1) e final (t2) do evento nos pontos em que a curva de fluxo de energia se separa das

linhas de base antes e depois do evento. A conversão (fração mássica cristalizada ou fundida) $x = x(t)$ (Equação 13) é avaliada como:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(T')| dt \quad (13)$$

onde J é o fluxo de calor durante o evento, J_0 uma linha de base virtual, e E_0 , dado pela Equação 14, é o calor latente total trocado entre a amostra e a vizinhança durante o evento de mudança de fase

$$E_0 = \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(T')| dt \quad (14)$$

A taxa de cristalização ou fusão $c = c(t)$ (Equação 15) é:

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (15)$$

Parâmetros característicos de cada evento foram estimados. O calor latente de cristalização por unidade de massa ou entalpia específica de cristalização foi calculado a partir da Equação 16.

$$\Delta H = \frac{E_0}{(1 - w_{fibra\ e\ carga})m_s} \quad (16)$$

onde m_s é a massa da amostra e $w_{fibra\ ou\ carga}$ a fração mássica de carga (argila ou fibras) nos compósitos; a cristalinidade do material exibida durante o evento e calculada através da Equação 17.

$$\Delta x = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \quad (17)$$

onde ΔH_m^0 é o calor latente de fusão da matriz 100% cristalina. Para a PCL o valor $\Delta H_m^0 = 145$ J/g foi utilizado (MANDELKERN; ALAMO, 2007; VAN KREVELEN e TE NIJENHUIS, 2009).

3.2.4.7 Propriedades Mecânicas em Tração

O ensaio resistência à tração dos filmes foi realizado a temperatura ambiente (25°C) utilizando um equipamento Instron, modelo 5982 (Figura 22), operando a uma velocidade de estiramento de 25 mm/min e distância entre as garras de 5 cm de acordo com a norma ASTM D 882-02, e, célula de carga de 5,0kN. As medidas de espessura dos filmes submetidos ao ensaio mecânico foram realizadas com um micrômetro digital ZAAS com precisão de 0,001 mm, sendo medida em 5 pontos e seu valor médio utilizado no ensaio.

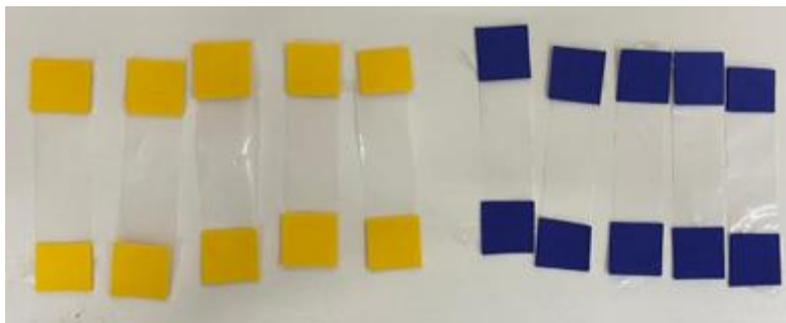
Figura 22 – Equipamento para ensaio de tração em filmes – INSTRON.



Fonte: Instron (2020).

As amostras foram cortadas em tiras retangulares de dimensões (1 x 9 cm) (Figura 23) com o auxílio de um cortador de lâmina de marca Vonter e acondicionadas a temperatura ambiente (25 °C) por 24 horas. Para a amostra foram fixados EVA nas amostras, para melhorar a fixação nas garras do equipamento. Os ensaios de tração em filmes foram realizados no SENAI – Ipojuca/PE.

Figura 23 – Amostras de PCL para ensaio de tração em filmes.



Fonte: Autor (2020).

3.2.4.8 Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono

Para avaliar as propriedades de barreira dos filmes, bem como a influência das cargas nos mesmos, foi realizado o teste de permeabilidade.

O teste de permeabilidade dos filmes planos aos gases dióxido de carbono e oxigênio foi realizado em um equipamento GPD-C Brugger (Figura 24) de acordo com as normas ASTM D 1434 e ISO 15105/1 a uma temperatura controlada de 25°C. O teste foi iniciado com uma evacuação contínua do sistema durante 20 minutos, a fim de retirar o ar do equipamento e garantir que a célula comportasse unicamente o gás permeante desejado. A evacuação foi suspensa, o gás desejado liberado no interior da câmara e a coleta de dados iniciada pelo equipamento. A área de filme testado é uma superfície plana circular de 78,4cm². A quantidade de gás que passa através da unidade de área do filme por segundo está diretamente relacionada à espessura e composição química do material analisado.

Figura 24 - Permeâmetro GPD-C Brugger.



Fonte: Brugger (2020).

A permeabilidade dos filmes (P) foi calculada multiplicando-se o valor da solubilidade(S) pela difusividade(D) do material ambas obtidas no ensaio (Equação 18). O equipamento informa a solubilidade sob condições padrão de temperatura e pressão - STP - (0°C, 1 atm) em unidades de cm³STP/cm³.bar e a difusividade em cm²/s. O resultado da permeabilidade é expresso em cm³STP/cm.s.bar. O valor foi multiplicado por 3600 s/h para obter a permeabilidade expressa em cm³STP/cm.h.bar, unidade mais usual.

$$P = D.S \quad (18)$$

3.2.4.9 Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada seguindo o procedimento ASTM E 96-80, à temperatura de 25°C. Amostras de filmes em formato circular foram afixadas sobre o topo de potes cilíndricos de vidro de aproximadamente 7 cm de diâmetro interno (D) e 6 cm de altura, contendo 50 mL de água destilada. Os potes foram colocados numa caixa de vidro vedada, no interior da qual foram inseridos recipientes abertos contendo sílica gel, de forma a assegurar um gradiente hídrico no sistema, para garantir uma atmosfera com baixa umidade relativa (u), e mantidos a temperatura constante e ambiente (T).

A massa inicial dos potes, contendo 50 ml de água destilada, m_0 , e a massa em função do tempo $m(t)$ foram determinadas pesando os potes inicialmente e em intervalos de tempos pré-determinados (durante 8 dias, a cada 24 horas). A perda da massa dos potes no tempo t , $\Delta m(t) = m(t) - m_0$, corresponde à massa total de água que permeou através do filme entre o tempo inicial e o tempo t . A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada seguindo a metodologia adaptada de Nazan e Sahbaz (2004). O cálculo foi realizado através da regressão linear entre os pontos de ganho de peso, seguindo a Equação 19:

$$PVA = \left(\frac{g}{t \cdot A} \right) * \frac{x}{\Delta P} \quad (19)$$

sendo, PVA é a permeabilidade ao vapor de água expresso em gmm/m²dia kPa, g é o ganho de peso dos potes contendo os filmes afixados, A é a área de permeação do filme, t é o tempo total em horas, x é a espessura média do filme expressa em mm, ΔP é a diferença de pressão de vapor do ambiente contendo sílica gel (0,6 kPa, a 25°C) e a água pura (6,7 kPa, a 25°C) g/t que foi calculada por regressão linear entre os pontos de ganho de peso e tempo (regime permanente).

3.2.4.10 *Ensaio de Biodegradação*

O ensaio de biodegradação foi realizado em um solo simulado a partir de fertilizante orgânico simples (de esterco de galinha), da marca Vitaplan, terra fértil e humus de minhoca, misturados manualmente por cerca de 30 minutos. A fertilidade do solo foi previamente analisada através de ensaio de fertilização no Laboratório de Irrigação e Salinidade do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande. A Tabela 6 apresenta a características químicas do solo utilizado.

Tabela 6 - Características Químicas do solo comercial utilizado para ensaio de biodegradação

| Características Químicas | Quantidades |
|--|--------------------|
| Cálcio (meq/100g de solo) | 4,35 |
| Magnésio (meq/100g de solo) | 6,09 |
| Sódio (meq/100g de solo) | 0,18 |
| Potássio (meq/100g de solo) | 0,83 |
| Hidrogênio (meq/100g de solo) | Ausência |
| Alumínio (meq/100g de solo) | Ausência |
| Carbonato de Cálcio Qualitativo | Presença |
| Carbono Orgânico (%) | 2,40 |
| Matéria orgânica (%) | 4,14 |
| Nitrogênio (%) | 0,02 |
| Fósforo assimilável (mg/100g solo) | 6,43 |
| pH H ₂ O (1:2,5) | 7,75 |
| Cond Elétrica – (mmhos/cm) (Suspensão Solo- água) | 4,84 |

Fonte: Autor (2022).

O solo assim preparado foi dividido em partes iguais distribuído em caixas de plástico que simulam um ambiente de degradação onde as amostras foram enterradas e, em seguida, colocadas em estufa mantida a uma temperatura de 30-35°C, com uma unidade de umidificação para controle da umidade relativa do solo, mantendo a umidade relativa do ar em torno de 80% e do solo em torno de 60%. Amostras foram removidas para inspeção visual e pesagem a cada 8 dias, durante 16 semanas. Os resultados reportados são valores médios de 5 amostras de cada composição. A figura 25 abaixo mostra imagem do sistema de biodegradação utilizado.

Figura 25 – Câmara simuladora de biodegradação.



Fonte: Autor (2022).

Antes de serem enterrados, os corpos de prova foram mantidos em um dessecador durante aproximadamente 24h e então pesados. Após serem retirados do solo foram lavados e secados. O cálculo de perda de massa utilizada é dada pela Equação 20.

$$P = \frac{M_0 - M_f}{M_0} \times 100 \quad (20)$$

Sendo:

M_0 : Massa inicial do corpo de prova (g)

M_f : Massa final do corpo de prova (g)

A partir dos dados de perda de massa foram calculados os valores médios e desvio padrão, objetivando determinar se houve diferença significativa entre as perdas de massa das diferentes amostras.

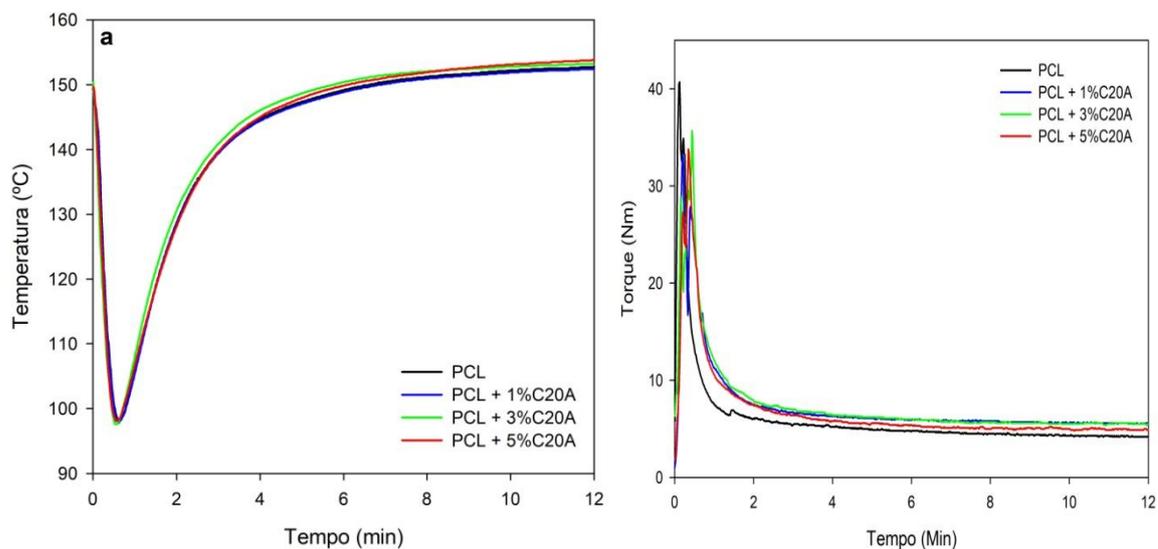
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação dos compósitos

Foram preparadas amostras no misturador interno de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.2.2.

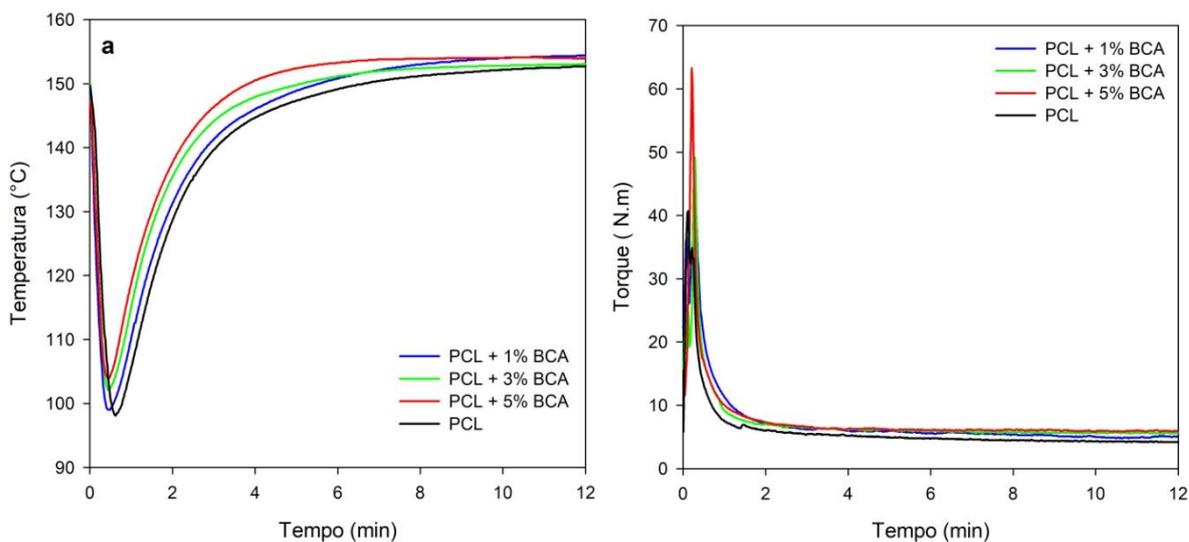
O software do misturador forneceu os dados de temperatura e torque versus tempo, a intervalos de 1 segundo. Nas Figuras 26, 27 e 28 são apresentadas as curvas de temperatura e torque versus tempo para a PCL e os compósitos.

Figura 26 – Perfis de Temperatura (a) e torque (b) como funções de tempo na câmara misturadora interna para PCL e PCL / C20A em diferentes composições.



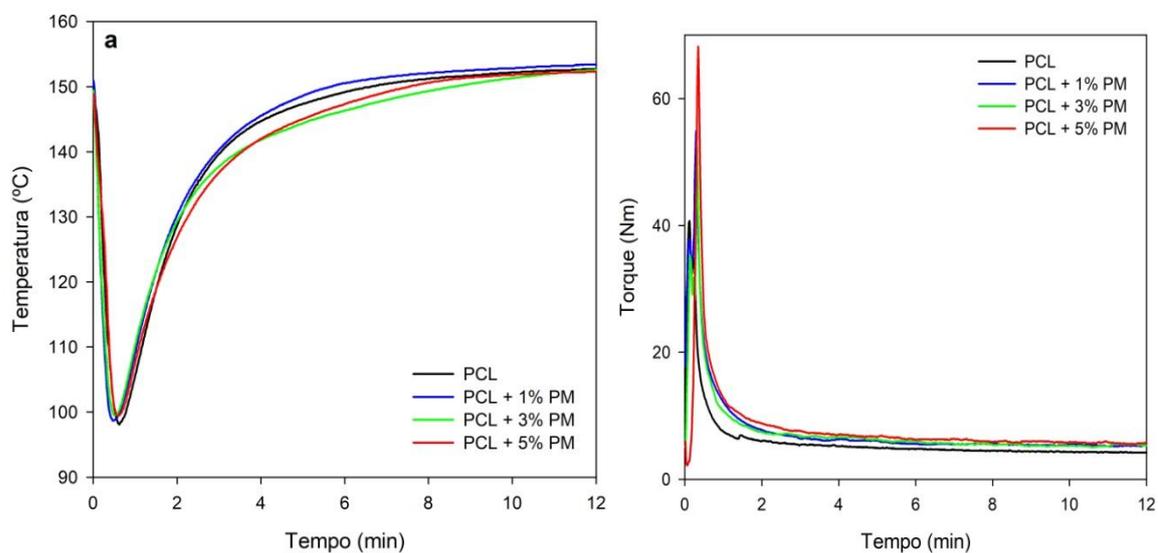
Fonte: Autor (2022).

Figura 27 – Perfis de Temperatura (a) e torque (b) como funções de tempo na câmara misturadora interna para PCL e PCL / Bagaço de Cana-de-açúcar em diferentes composições.



Fonte: Autor (2022).

Figura 28 - Perfis de Temperatura (a) e torque (b) como funções de tempo na câmara misturadora interna para PCL e PCL / Palha de milho em diferentes composições.



Fonte: Autor (2022).

Pode-se observar que a temperatura em função do tempo sofre uma queda, associada à introdução dos insumos, e atinge uma considerável estabilidade após 8 minutos de processamento até o tempo de final de processamento adotado (12

minutos). Essa temperatura diminui de forma mais acentuada quando as cargas são adicionadas à matriz polimérica.

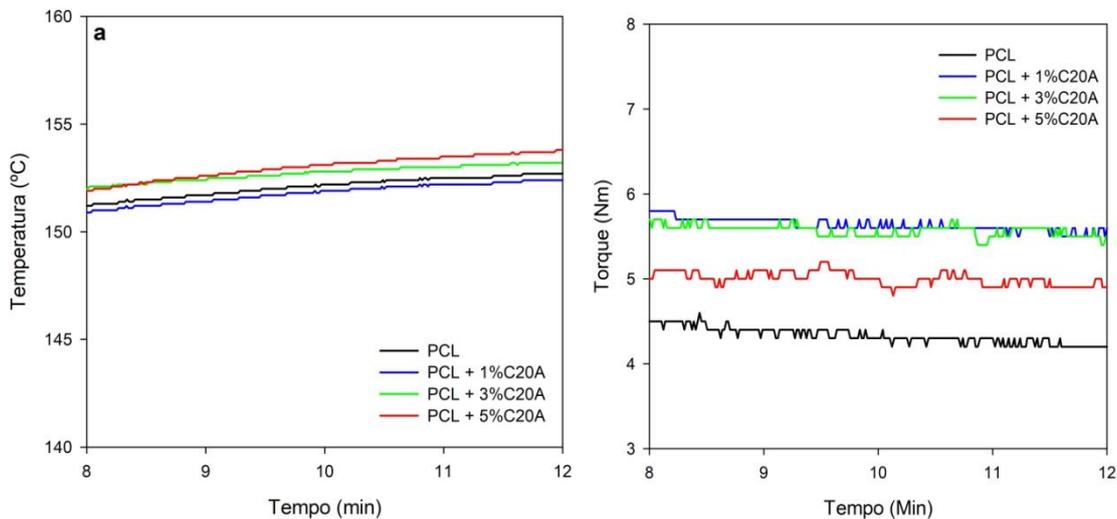
O torque aumenta no início do processamento devido à dissipação de energia mecânica nos sólidos particulados, atinge um pico e decresce quando o polímero funde (ou amolece), e o mecanismo de dissipação de energia mecânica é dominado pelo atrito viscoso na matriz fundida. Esse aumento no torque é mais acentuado a medida que se adicionou uma quantidade maior de fibras, mostrando que a adição das fibras causou uma dissipação de energia ainda maior do que a carga particulada. O torque decresce com o tempo atingindo um platô aproximadamente estável a partir de 4 minutos de processamento.

Dessa maneira, pode-se assumir que o polímero se encontra substancialmente fundido após 4 minutos de processamento. A pequena diminuição do torque com o tempo durante esta fase sugere a degradação térmica incipiente da matriz polimérica durante o processamento.

No entanto, assume-se que as mudanças de torque devido ao aumento do grau de dispersão são insignificantes durante o estágio final do processamento, que foi considerado como sendo os quatro últimos minutos, ou seja, de 8 a 12 minutos de processamento. Visto que a velocidade do rotor é constante, o torque e a viscosidade de fusão são, nesta fase, diretamente proporcionais, de modo que a diminuição do torque pode ser atribuída a aumento na temperatura de fusão e a redução na massa molar do polímero devido à degradação durante o processamento (ALVES *et al.*, 2016).

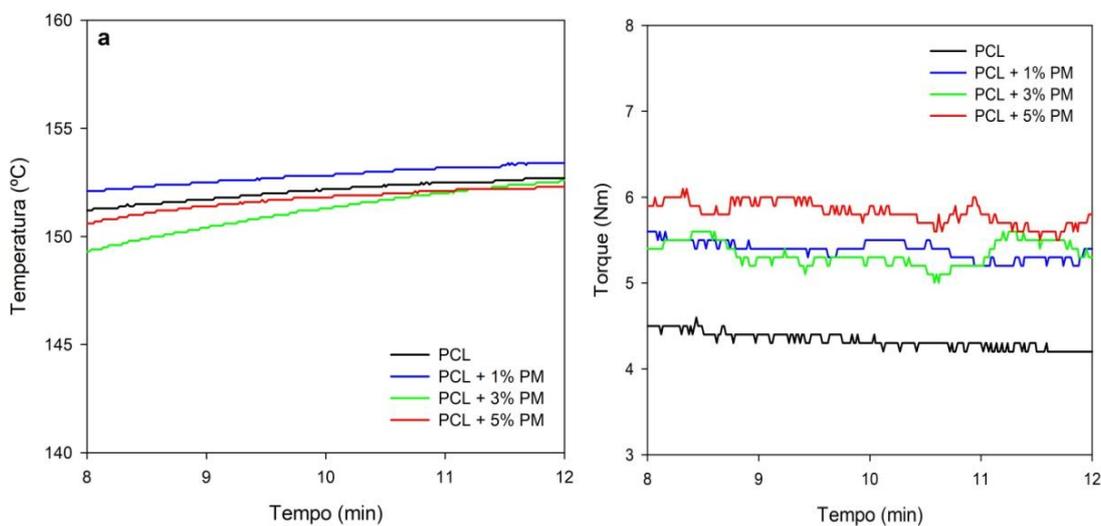
As Figuras 29, 30 e 31 (uma ampliação das Figuras 26, 27 e 28) mostram a evolução da temperatura e do torque no intervalo 8-12 minutos de processamento para todas as amostras testadas.

Figura 29 – Perfis de Temperatura (a) e torque (b) como função de tempo na câmara misturadora interna para PCL e PCL / C20A em diferentes composições, no intervalo de 8–12 min.



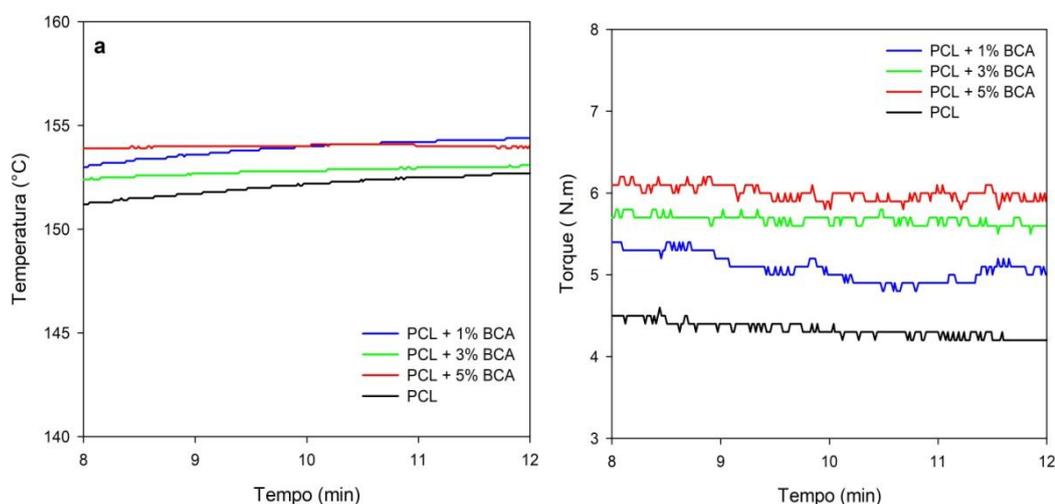
Fonte: Autor (2022).

Figura 30 – Perfis de Temperatura (a) e torque (b) como função de tempo na câmara misturadora interna para PCL e PCL / Palha de milho em diferentes composições, no intervalo de 8–12 min.



Fonte: Autor (2022).

Figura 31 – Perfis de Temperatura (a) e torque (b) como função de tempo na câmara misturadora interna para PCL e PCL / Bagaço de cana-de-açúcar em diferentes composições, no intervalo de 8–12 min.



Fonte: Autor (2022).

Observa-se nos últimos 4 minutos de processamento um pequeno aumento na temperatura do fundido dos compósitos, quando comparados com a do polímero puro. Nota-se também que, apesar da temperatura no interior da câmara de processamento tender a aumentar com o teor de cargas nos compósitos, esta se mantém inferior à do PCL puro. Com relação ao torque, observa-se uma pequena redução do torque em função do tempo (esse efeito é melhor percebido no PCL puro). Os resultados também evidenciam que o torque aumenta com o aumento da quantidade de cargas nas composições, evidenciando que o efeito do teor de cargas e fibras é considerável quando comparado com a matriz pura, o aumento no teor de fibras gerou um aumento no torque do compósito.

4.2 Degradação durante o processamento

De acordo com Canedo (2017), a taxa relativa de alteração do torque ajustado pode ser considerada como uma medida da taxa de degradação Eq. (5) durante o processamento, conforme visto na seção 2.12. Vários parâmetros de interesse para o processamento da matriz PCL pura e dos compósitos PCL/C20A, PCL/ Bagaço de Cana-de-açúcar e PCL/Palha de milho, que podem auxiliar a quantificar o efeito das cargas (C20A e fibras) na degradação da matriz, são apresentados na Tabela 7, incluindo os valores médios do torque ajustado a 150°C e

duas medidas da taxa de degradação: a taxa relativa de diminuição do torque ajustado, $-R_z$, e a taxa relativa de redução da massa molar média ponderal, $-R_M$, calculada de acordo com as Eqs. (7) - (8), apresentadas na metodologia.

O intervalo de tempo de processamento de 8 a 12 min foi escolhido para analisar a relação torque-temperatura-tempo de acordo com o procedimento descrito na metodologia, tomando como temperatura de referência $T^* = 150\text{ }^\circ\text{C}$

Tabela 7 - Parâmetros do reômetro de torque durante o estágio final de processamento (8-12 min).

| Amostra | \bar{T} ($^\circ\text{C}$) | \bar{Z}^* (Nm) | $-R_z$ (min^{-1}) % | $-R_M$ (min^{-1}) % |
|---------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| PCL | 154,59±0,35 | 5,50±0,48 | 0,006±0,002 | 0,017±0,006 |
| PCL + 1%C20A | 152,16±0,15 | 10,80±0,04 | 0,031±0,001 | 0,013±0,008 |
| PCL + 3%C20A | 153,02±0,13 | 10,84±0,06 | 0,046±0,009 | 0,036±0,001 |
| PCL + 5%C20A | 153,50±0,19 | 10,26±0,07 | 0,126±0,002 | 0,067±0,005 |
| PCL + 1% BCA | 153,78±0,10 | 10,61±0,11 | 0,113±0,006 | 0,027±0,003 |
| PCL + 3% BCA | 153,31±0,15 | 10,46±0,07 | 0,095±0,001 | 0,032±0,002 |
| PCL + 5% BCA | 152,61±0,07 | 10,87±0,08 | 0,551±0,004 | 0,160±0,003 |
| PCL + 1% PM | 154,21±0,11 | 10,94±0,05 | 0,548±0,006 | 0,159±0,004 |
| PCL + 3% PM | 152,95±0,01 | 10,34±0,11 | 1,228±0,004 | 0,356±0,005 |
| PCL + 5% PM | 154,03±0,01 | 10,39±0,06 | 1,270±0,003 | 0,368±0,009 |

Fonte: Autor (2022).

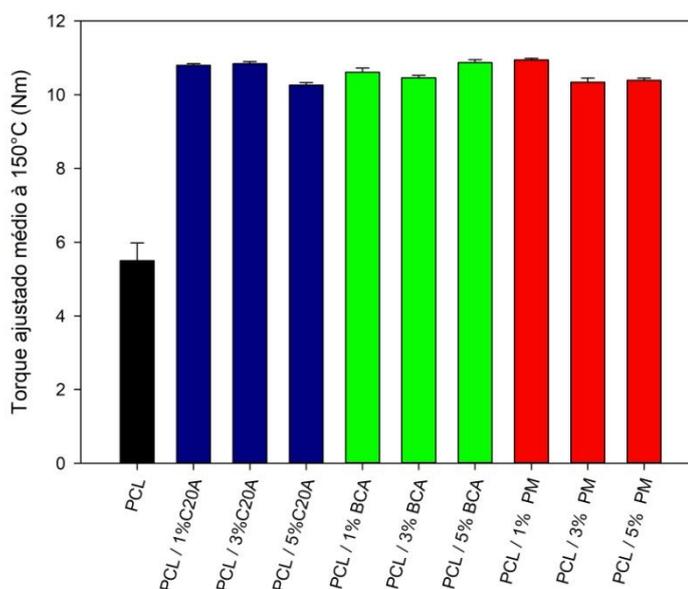
Os resultados da Tabela 7 mostram que a PCL e os compósitos são bastante estáveis e degradam minimamente durante o processamento, dados que foram comprovados com os resultados obtidos nos cálculos da taxa relativa de variação da massa molar média ponderal, $-R_M$. O torque ajustado no polímero puro quando comparado com todos os compósitos aumenta cerca de 45%, sendo 5,50Nm para o polímero puro e variando para 10,50 Nm para os compósitos.

A Figura 32 apresenta o torque ajustado médio no estágio final de processamento. Nas condições de processamento, o torque é diretamente

proporcional à viscosidade, portanto o gráfico pode ser analisado em termos da viscosidade da suspensão das cargas sólidas (C20A e fibras) na matriz fundida.

Dessa forma, foi possível observar que, à medida em que diferentes cargas foram inseridas na matriz, obteve-se um aumento no torque ajustado e, conseqüentemente, um aumento na viscosidade. Em geral, a viscosidade das dispersões de partículas sólidas em matrizes fundidas estáveis é maior que a viscosidade da matriz pura e aumenta com o teor de carga. Observa-se na Figura 32 que a viscosidade da PCL pura é menor que todas as viscosidades dos compósitos e que a viscosidade dos compósitos não variou significativamente com o teor de carga.

Figura 32 - Torque ajustado a 150°C no intervalo 8-12 minutos para a PCL pura e compósitos PCL/20A, PCL/Palha de milho e PCL/Cana-de-açúcar.



Fonte: Autor (2022).

A incorporação tanto da argila quanto das fibras, aumentou discretamente a taxa de degradação, que depende do tipo e teor de carga, atingindo valores de 0,006 a 1,27%, na queda do torque ajustado por minuto de processamento (Tabela 7).

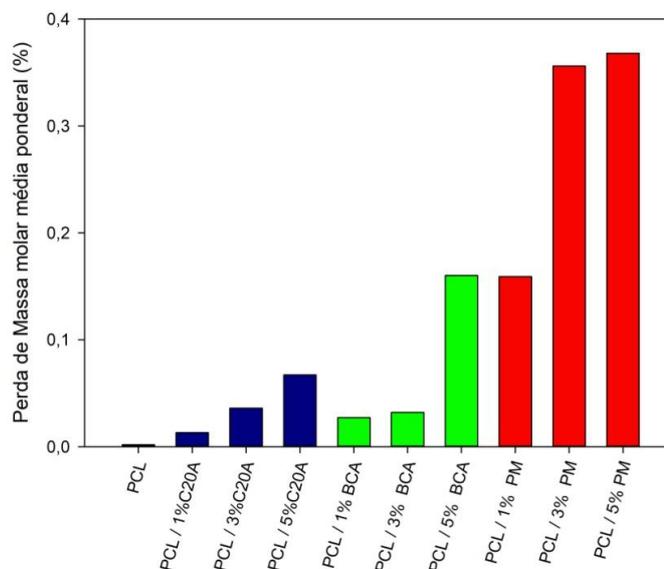
Na Figura 33 está apresentada a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal (%) para PCL e compósitos, sendo possível observar uma

tendência, onde a medida em que foi adicionada cargas a matriz de PCL, aumentou a taxa de degradação, ou seja, redução da massa molar média ponderal, $-R_M$. A palha de milho apresentou uma taxa de degradação um pouco maior do que os compósitos com bagaço de cana-de-açúcar e a C20A, onde para a palha de milho obteve-se uma variação de $-R_M$ de 0,368%, enquanto que para os compósitos com argila e bagaço de cana-de-açúcar obteve 0,067 e 0,160%, respectivamente. No entanto, o PCL demonstra ser um polímero bastante estável com mínimas taxas de degradação quando adicionadas cargas a sua estrutura, 0,017%.

Esses dados estão de acordo com os reportados por Reul *et al.* (2019), que investigou o comportamento reométrico de sistemas PCL/fibra de babaçu e que afirma que a PCL e os compósitos são bastante estáveis e degradam minimamente durante o processamento, apesar da taxa de degradação depender do tipo e teor de carga.

Segundo Falcão (2017), em sistemas PBAT/argila organofílica, também houve um aumento da taxa de degradação à medida que o teor de argila aumentou de 0% (matriz pura) para 5% de C20A. Essas pequenas alterações nas taxas, são atribuídas ao aumento da degradação da matriz pela presença da carga (C20A). No entanto, considera-se que as taxas de degradação são baixas e a degradação sob processamento pode ser desprezada numa primeira aproximação. O mesmo pode ser observado no presente caso em estudo, com o PCL e seus compósitos.

Figura 33 – Perda de Massa molar média ponderal (%) para PCL e compósitos.



Fonte: Autor (2022).

Sousa (2020) realizou um estudo dos compósitos policaprolactona (pcl) / alumina e pcl / pentóxido de nióbio, segundo a autora, em seus compósitos de PCL com 1, 3 e 5% de Al_2O_3 e PCL com 1,3 e 5% de Nb_2O_5 , a queda do torque (dZ^*/dt) no período de tempo estudado (12 a 15min de processamento) foi mínima, significando que o material foi bem preparado. Tanto RM quanto RZ, que são medidas da taxa de degradação durante o processamento do fundido, apresentaram valores baixos, indicando que a degradação da matriz polimérica foi baixa. Corroborando com os dados estudados, acerca da estabilidade do PCL durante o processamento.

4.3 Índice de Fluidez (MFI)

Os valores obtidos para o índice de fluidez pode ser observado na tabela 8.

Tabela 8 - Índice de Fluidez dos filmes de PCL, PCL/C20A , PCL/PM e PCL/BCA

| Amostra | MFI (g/10min) |
|----------------|----------------------|
| PCL | 2,32 |
| PCL + 1% C20A | 2,28 |
| PCL + 3% C20A | 2,26 |
| PCL + 5% C20A | 2,20 |
| PCL + 1% PM | 2,27 |
| PCL + 3% PM | 2,22 |
| PCL + 5% PM | 2,12 |
| PCL + 1% BCA | 2,28 |
| PCL + 3% BCA | 2,23 |
| PCL + 5% BCA | 2,10 |

Fonte: Autor (2022).

O índice de fluidez encontrado para o PCL foi de aproximadamente 2,32g/10min, sendo assim, um valor aproximado ao intervalo fornecido pelo fabricante (1,6-2,2g/10min). As demais composições apresentaram pequenas variações em seus MFI. O MFI representa a facilidade de fluxo do polímero, ou seja, inversamente proporcional à viscosidade, a qual se refere à dificuldade de fluxo do polímero, quanto maior o Índice de fluidez, menor será a viscosidade, logo menor será a massa molar do polímero e portanto menores serão os enrosocos entre as cadeias poliméricas, os quais proporcionam a resistência à deformação plástica desses materiais. Assim as composições contendo 5% de argila e fibras, obtiveram os menores valores de MFI, o que foi um resultado esperado, pois a inserção de cargas tende a aumentar a viscosidade do polímero, conseqüentemente diminuindo seu índice de fluidez.

O ensaio do MFI foi realizado com intuito de observar se o material em estudo teria sofrido alguma degradação durante o armazenamento, já que o mesmo foi adquirido cerca de alguns anos antes de ser utilizado nessa pesquisa. Desta forma,

não seria desejável uma diminuição da viscosidade do polímero. Conclui-se que o PCL, não sofreu degradação significativa durante o seu tempo de armazenamento.

4.4 Análise Visual

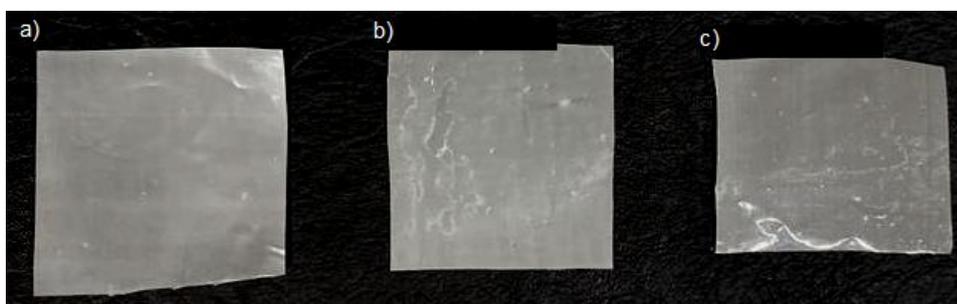
A avaliação visual é um dos fatores de maior importância na escolha da compra de determinado produto pelo consumidor, seguida da firmeza ao toque, estando relacionados direta e intuitivamente às alterações na cor e perda ou ganho de umidade (SHEWFELT, 1987). A avaliação visual dos filmes produzidos (Figuras 34 á 37) teve como objetivo principal avaliar a qualidade e estrutura dos filmes extrudados.

Figura 34 – Filme de PCL obtido pelo processo de extrusão



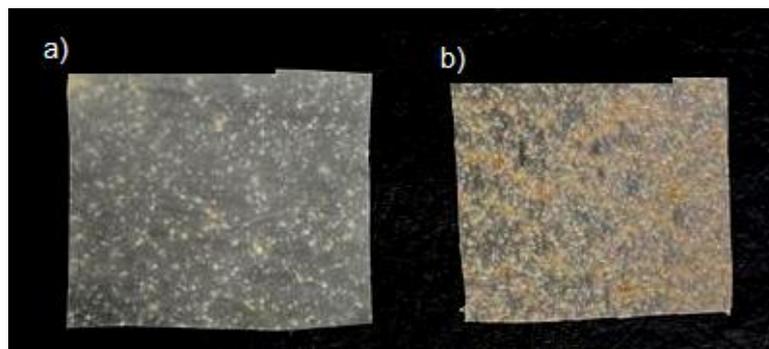
Fonte: Autor (2022).

Figura 35 – Filmes de PCL/C20A a) 1%C20A; b) 3%C20A; c) 5%C20A



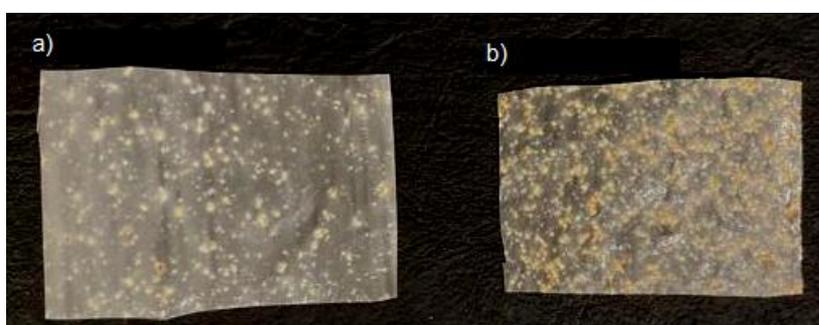
Fonte: Autor (2022).

Figura 36 - Filmes de PCL/BCA a) 1%BCA; b) 5%BCA.



Fonte: Autor (2022).

Figura 37 - Filmes de PCL/PM a) 1%PM; b) 5%PM



Fonte: Autor (2022).

De forma geral, observa-se que os parâmetros de processamento através da moldagem por extrusão foram adequados, possibilitando a produção de filmes íntegros e com poucos defeitos superficiais. Contudo, observou-se a existência de impurezas e algumas imperfeições (ondulações) em alguns filmes, em específico os filmes de PCL/fibra, sendo esta consequência da etapa de mistura do polímero/fibra, como também do processamento em si. Os filmes que tiveram as fibras em suas misturas, apresentam um aspecto mais rugoso do que os filmes contendo a argila C20A. As composições de PCL/C20A, apresentaram aspectos mais uniformes sem a presença de impurezas visíveis.

Falcão *et al.* (2017) desenvolveram filmes de PBAT com argila organofílica. Os autores processaram os filmes por extrusão plana e, em sua avaliação visual, obtiveram filmes íntegros, com algumas impurezas e imperfeições (riscos e pequenos furos), provenientes da etapa de mistura polímero/argila.

Os filmes com baixos percentuais (1 e 3%) de carga apresentam alta flexibilidade e, ao serem manipulados, não se mostram quebradiços, indicando que possuem potencial para serem aplicados em embalagens alimentícias, por serem totalmente maleáveis. De acordo com Ji, Deyang *et al.* (2019) Essa característica é importante para filmes poliméricos que possuem esta finalidade.

Os filmes de PCL com 5% de fibras se mostraram mais rígidos e frágeis quando comparados aos filmes com C20A e as composições com 1% de fibra. Tal resultado está diretamente relacionado ao fato do aumento no teor de fibras ser diretamente proporcional a rigidez do filme, onde a avaliação visual corrobora com os resultado obtidos na propriedades mecânicas dos filmes.

4.5 Determinação do teor de umidade dos filmes

A determinação do teor de umidade dos filmes é importante uma vez que, a umidade se caracteriza pela perda de peso sofrida em condições nas quais a água é removida. Através do teor de umidade é possível observar a influência das cargas particuladas e fibrosas na absorção de água nos filmes (MOURA *et al.*, 2014).

Na Tabela 9 são apresentados os valores de umidade dos filmes compósitos analisados. Os filmes com a argila C20A apresentaram um menor teor de umidade que aqueles contendo fibras vegetais. Em ambos os casos, o teor de umidade aumentou com o teor de carga (argila organofílica ou fibras vegetais). Em geral, os filmes contendo palha de milho apresentaram teor de umidade um pouco superiores aos de sistemas equivalentes contendo bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 9 - Teor de umidade dos filmes de PCL, PCL/C20A, PCL/ Palha de milho e PCL/ Bagaço de Cana-de-açúcar.

| Amostra | Umidade (%) |
|----------------|---------------------------|
| PCL | 5,02 ± 0,52 ^C |
| PCL + 1% C20A | 5,65 ± 0,34 ^C |
| PCL + 3% C20A | 6,33 ± 0,22 ^C |
| PCL + 5% C20A | 6,27 ± 0,72 ^D |
| PCL + 1% PM | 10,02 ± 0,44 ^B |
| PCL + 3% PM | 10,33 ± 0,89 ^B |
| PCL + 5% PM | 11,75 ± 0,65 ^A |
| PCL + 1% BCA | 9,66 ± 0,78 ^B |
| PCL + 3% BCA | 9,78 ± 0,22 ^B |
| PCL + 5% BCA | 10,82 ± 0,54 ^A |

*A,B,C e D Valores seguidos pelas mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey, ao nível de significância de 5%.

Fonte: Autor (2022).

Segundo Pothan e Thomas (2004), compósitos reforçados com fibras vegetais aumentam a capacidade de absorção de água do material quando comparada a matriz isolada. Este comportamento está associado à estrutura química das fibras vegetais. As hidroxilas presentes na hemicelulose são consideradas como as principais responsáveis pela absorção de água, embora a celulose não cristalina e a lignina também desempenhem papel importante neste processo. A umidade intumesce a parede celular da fibra lignocelulósica, até a sua saturação com água. Então, a água passa a ocupar os espaços livres entre os feixes de fibras e mudam as suas dimensões. Molecularmente, a alta hidrofília da hemicelulose, celulose e lignina que compõe as fibras vegetais é causada pela presença de um grande número de hidroxilas que podem agregar moléculas de água (Das *et al.*, 2000; Monteiro *et al.*, 2006).

Através do teste de Tukey, ao nível de significância de 5%, ficou evidenciado que as amostras de PCL e PCL/ 5% foram às que apresentaram maiores diferenças estatísticas significativas.

4.6 Determinação de espessura dos filmes compósitos

A espessura é um parâmetro que influencia as propriedades dos filmes e, quando controlada, permite a uniformidade do material e a validade das comparações entre suas propriedades. Os valores médios das espessuras obtidas para os diferentes filmes estão reportados na Tabela 10.

As espessuras dos compósitos variaram de 95 μ m a 138 μ m. Os filmes de PCL e PCL/C20A apresentaram maior homogeneidade na espessura, apresentando valores menores devido as partículas da argila possuírem dimensões inferiores às das fibras utilizadas.

De maneira geral, a adição de fibras aumentou a espessura dos filmes compósitos. Este comportamento pode ser explicado pela maior presença de sólidos, pelo maior tamanho e heterogeneidade de tamanho das fibras em relação à carga mineral e também ao fato da rugosidade dos sistemas ter aumentado com a incorporação das fibras.

Tabela 10 - Espessura média dos filmes de PCL e dos compósitos de PCL/Palha de milho e PCL/Bagaço de Cana-de-açúcar.

| Amostra | Espessura (μm) |
|----------------|---|
| PCL | 95,05 \pm 0,50 ^A |
| PCL + 1% C20A | 95,08 \pm 1,0 ^A |
| PCL + 3% C20A | 96,12 \pm 0,80 ^A |
| PCL + 5% C20A | 97,03 \pm 0,75 ^B |
| PCL + 1% PM | 100,01 \pm 0,66 ^C |
| PCL + 3% PM | 110,13 \pm 0,88 ^C |
| PCL + 5% PM | 135,18 \pm 0,90 ^D |
| PCL + 1% BCA | 115,09 \pm 0,77 ^C |
| PCL + 3% BCA | 120,07 \pm 0,55 ^C |
| PCL + 5% BCA | 138,14 \pm 0,44 ^D |

*A,B,C e D Valores seguidos pelas mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey, ao nível de significância de 5%.

Fonte: Autor (2022).

Através do teste de Tukey, ao nível de significância de 5%, ficou evidenciado que as amostras de PCL apresentaram diferenças estatisticamente significativas com relação as amostras com 5% de Argila, e as composições com fibras.

4.7 Gramatura

A análise dos dados obtidos para a gramatura dos filmes produzidos, com e sem adição de argila e fibras, encontram-se representadas na Tabela 11 e Figura 38:

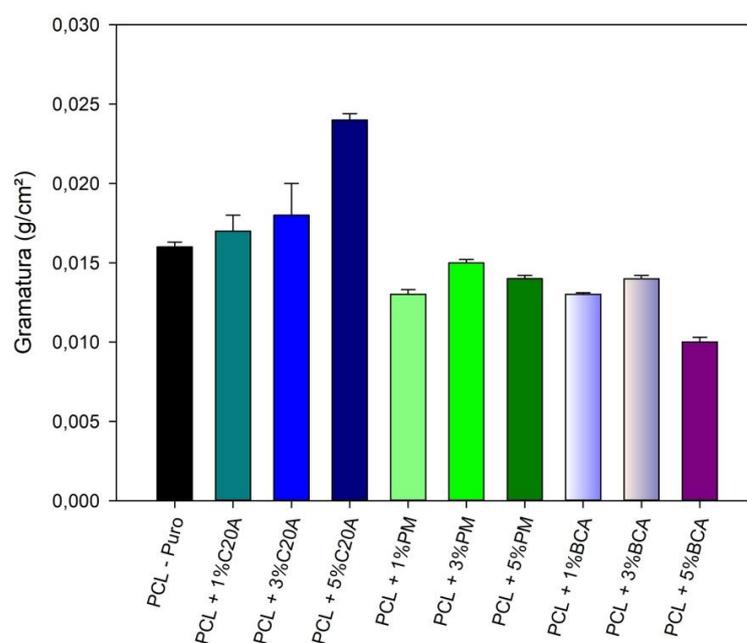
Tabela 11 - Gramatura dos filmes de PCL, PCL/C20A , PCL/PM e PCL/BCA

| Amostra | Área(cm ²) | Massa inicial (g) | Gramatura (g/cm ²) |
|---------------|------------------------|-------------------|--------------------------------|
| PCL | 4 | 0,0661 | 0,016 ± 0,003 ^A |
| PCL + 1% C20A | 4 | 0,0580 | 0,017 ± 0,001 ^A |
| PCL + 3% C20A | 4 | 0,0610 | 0,018 ± 0,002 ^A |
| PCL + 5% C20A | 4 | 0,0866 | 0,024 ± 0,002 ^B |
| PCL + 1% PM | 4 | 0,0696 | 0,013 ± 0,003 ^C |
| PCL + 3% PM | 4 | 0,0715 | 0,015 ± 0,002 ^C |
| PCL + 5% PM | 4 | 0,0748 | 0,014 ± 0,002 ^D |
| PCL + 1% BCA | 4 | 0,0689 | 0,013 ± 0,001 ^C |
| PCL + 3% BCA | 4 | 0,0755 | 0,014 ± 0,002 ^C |
| PCL + 5% BCA | 4 | 0,0835 | 0,010 ± 0,002 ^D |

*A,B,C e D Valores seguidos pelas mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey, ao nível de significância de 5%.

Fonte: Autor (2022).

Figura 38 – Gramatura dos filmes de PCL, PCL/C20A , PCL/PM e PCL/BCA



Fonte: Autor (2022).

De acordo com os dados obtidos, observou-se que para o PCL puro foi encontrada uma gramatura de $0,016\text{g/cm}^2$. Quanto à incorporação de argila, notou-se que há um aumento da gramatura dos filmes, porém estatisticamente, esse aumento só foi considerável para a composição com 5% de C20A, sendo o filme de PCL/1%C20A o de menor gramatura entre as 3 composições com argila ($0,017\text{g/cm}^2$).

Analisando os filmes com a adição de fibras, percebe-se uma diminuição da gramatura à medida que foi elevado o teor de carga. Estatisticamente a composições com 5% de PM e 5% de BCA apresentaram as menores gramaturas, $0,010$ e $0,014\text{g/cm}^2$, respectivamente.

A gramatura de filmes é definida como a massa do material por uma determinada unidade de área. De modo geral, essa propriedade está diretamente associada à resistência mecânica e de barreira dos filmes, sendo que, maiores resistências mecânicas são apresentadas por filmes com a mesma composição e com maiores gramaturas (Oliveira *et al.*, 2004; Sarantópoulos, C.G.L. et al., 2002).

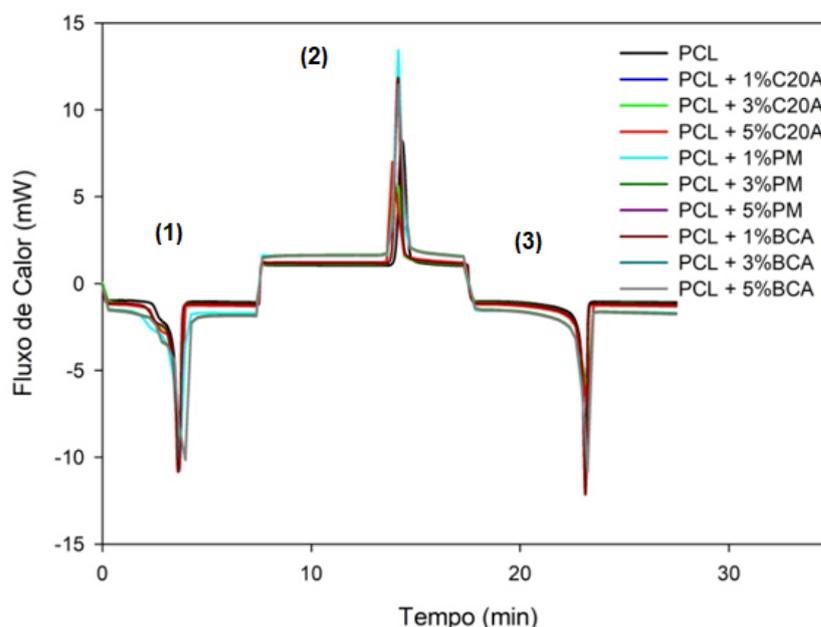
Como foi visto, os houve aumento da gramatura dos filmes contendo argila em maior concentração. De acordo com Oliveira (2004) esse resultado seria o esperado, pois corrobora com o fato da gramatura estar diretamente associada a resistência mecânica. De fato, as propriedades mecânicas dos filmes, discutidas mais adiante frente, o aumento no teor de carga trouxe uma maior rigidez aos filmes.

De acordo com os dados, observa-se de maneira geral que a gramatura dos sistemas com fibra é menor do que as composições com argila, este comportamento pode estar relacionado com as densidades das diferentes cargas, pois temos amostras com as dimensões semelhantes, desta forma, a massa inicial, é diretamente influenciada pela densidade dos seus constituintes. Os dados de gramatura corroboram com as densidades indicadas na metodologia para as cargas, onde temos para a argila uma densidade de $1,145\text{g/cm}^3$, $0,157\text{g/cm}^3$ para a palha de milho e $0,129\text{g/cm}^3$ para o bagaço de cana-de-açúcar.

4.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 39 mostra a curva de DSC (Fluxo de calor versus tempo) das amostras em forma de filme de PCL, PCL/ C20A, PCL/PM e PCL/BCA, com aquecimento até 100°C, conduzidos à taxa de 10°C/min.

Figura 39 - Curvas DSC para o PCL puro e seus compósitos com 1, 3 e 5% de argila, palha de milho e bagaço da cana-de-açúcar.



Fonte: Autor (2022).

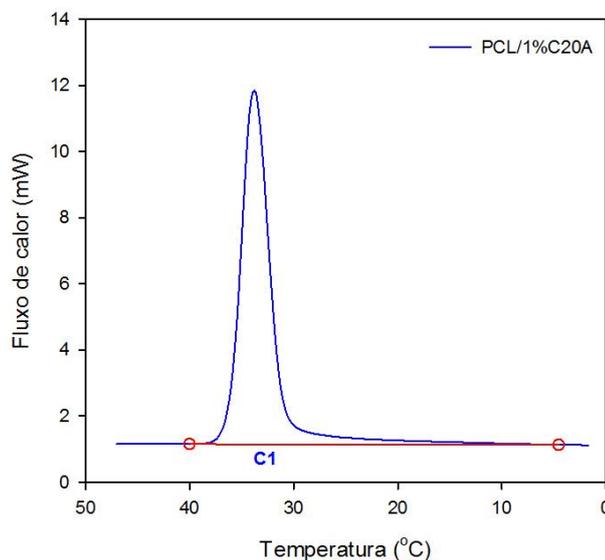
Três eventos de mudança de fase são claramente identificados: (1) a primeira fusão durante o aquecimento, (2) a cristalização a partir do fundido durante o resfriamento e (3) a segunda fusão durante o reaquecimento. Observa-se a presença de picos bem definidos e similares em todas as fases. A primeira fusão foi desconsiderada, para apagar a história térmica do material e os eventos de cristalização e segunda fusão foram analisados.

4.8.1 Cristalização

A determinação dos parâmetros de cristalização, para cada pico, foi avaliada separadamente a partir da determinação visual das temperaturas inicial e final de

cristalização. A Figura 40 ilustra um exemplo, para o caso do compósito de PCL/ 1%C20A, onde a linha C1. A representa a cristalização do PCL/ 1%C20A.

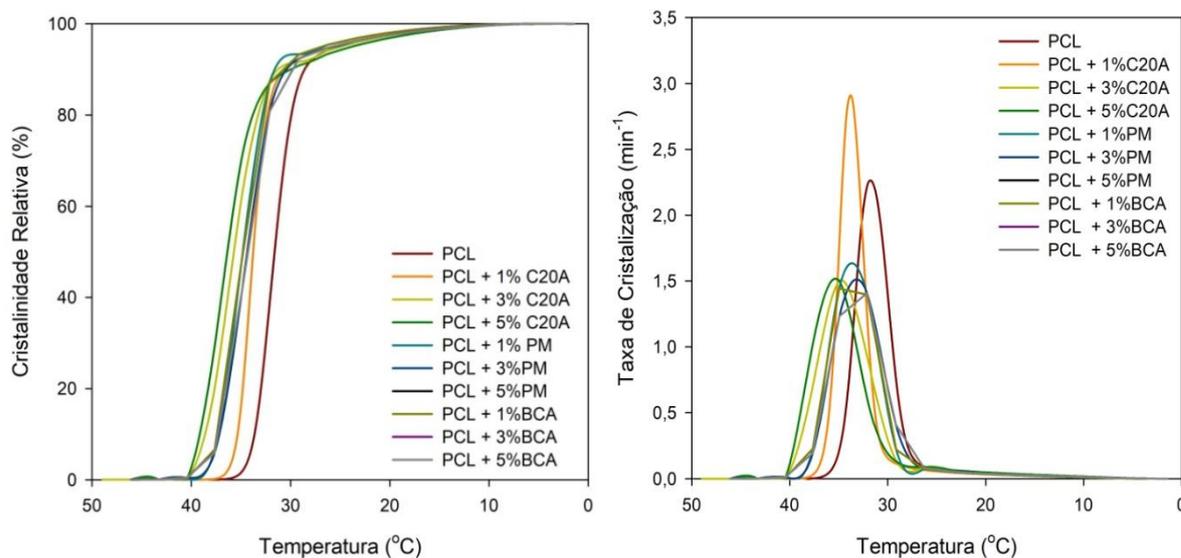
Figura 40 – Exemplo de avaliação dos picos de cristalização para o PCL/ 1%C20A.



Fonte: Autor (2022).

As curvas de fluxo de calor versus tempo foram integradas, evento a evento, utilizando o programa INTEGRAL, para obter a fração cristalizada ou cristalinidade relativa (x) e o fluxo de calor normalizado ou taxa de cristalização (c) em função da temperatura, para todas as amostras. A Figura 41 mostra os gráficos da cristalinidade relativa e da taxa de cristalização versus temperatura para a PCL pura e para os compósitos PCL/C20A, PCL/PM e PCL/BCA. O procedimento de cálculo gráfico, foi realizado de acordo com o descrito na seção 3.2.4.6.

Figura 41 – Cristalinidade relativa (esquerda) e taxa de cristalização (direita) a partir do fundido como função da temperatura nas amostras de PCL e compósitos.



Fonte: Autor (2022).

Observa-se um deslocamento do pico de cristalização para temperaturas levemente maiores em algumas composições, assim como uma moderada diminuição da taxa de cristalização, para os compósitos comparando com a matriz pura. Segundo Reul *et al* (2017), o deslocamento do pico de cristalização para maiores temperaturas não está diretamente relacionado com o teor de carga, especialmente no caso dos compósitos, (com C20A, PM e BCA), comportamento este que foi observado nos resultados obtidos. Segundo a autora está diretamente relacionado ao PCL. Os resultados numéricos estão apresentados na Tabela 12.

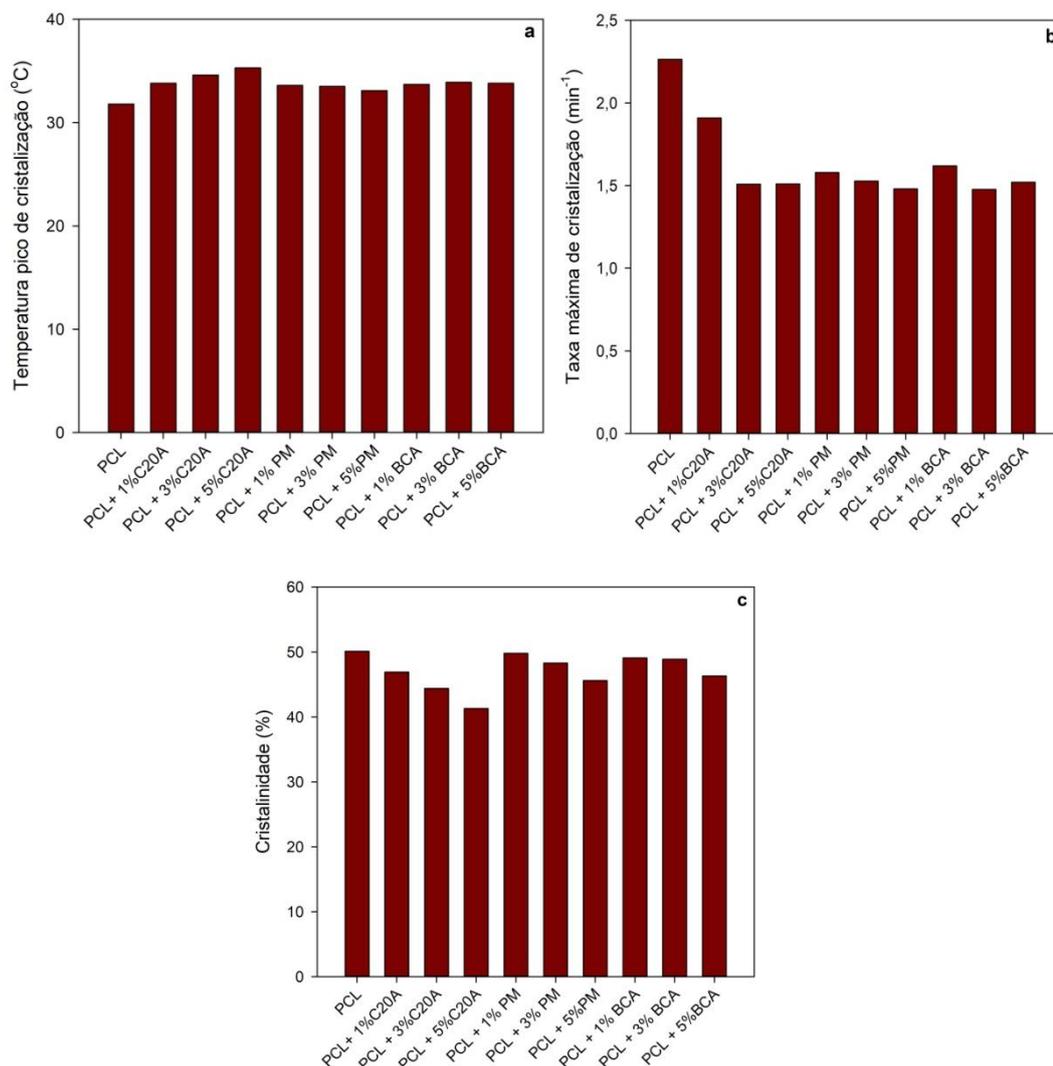
Tabela 12 – Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para o PCL, PCL/C20A, PCL/PM e PCL/BCA.

| Composição | $T_{0,1\%}$ | $T_{50\%}$ | $T_{99,9\%}$ | ΔT_c | T_c | c_{max} | $\tau_{\frac{1}{2}}$ | ΔH_c | ΔX_c |
|------------|-------------|------------|--------------|--------------|-------|----------------------|----------------------|--------------|--------------|
| | (°C) | | | | | (min ⁻¹) | (min) | (J/g) | (%) |
| PCL | 36,6 | 31,6 | 7,6 | 29,0 | 31,8 | 2,264 | 0,52 | 72,7 | 50,1 |
| PCL 1%C20A | 37,9 | 33,8 | 7,8 | 30,2 | 33,8 | 1,909 | 0,44 | 68,1 | 46,9 |
| PCL 3%C20A | 41,0 | 35,7 | 8,9 | 32,0 | 34,6 | 1,509 | 0,54 | 55,7 | 44,4 |
| PCL 5%C20A | 41,6 | 36,3 | 7,0 | 34,6 | 35,3 | 1,510 | 0,54 | 59,9 | 41,3 |
| PCL 1% PM | 41,2 | 34,8 | 9,5 | 31,9 | 33,6 | 1,579 | 0,67 | 73,5 | 49,8 |
| PCL 3% PM | 41,6 | 34,9 | 8,3 | 33,7 | 33,5 | 1,527 | 0,76 | 69,2 | 48,3 |
| PCL 5% PM | 42,8 | 34,3 | 7,1 | 35,6 | 33,1 | 1,480 | 0,87 | 66,1 | 45,6 |
| PCL 1% BCA | 41,6 | 33,7 | 9,2 | 32,1 | 33,7 | 1,619 | 0,63 | 74,5 | 49,1 |
| PCL 3% BCA | 41,4 | 33,9 | 8,8 | 32,8 | 33,9 | 1,477 | 0,78 | 70,2 | 48,9 |
| PCL 5% BCA | 42,3 | 33,8 | 7,9 | 35,9 | 33,8 | 1,520 | 0,90 | 68,1 | 46,3 |

Fonte: Autor (2022).

A Figura 42 ilustra graficamente três parâmetros característicos dos eventos de cristalização para todas as amostras testadas: a temperatura pico de cristalização (T_c), a cristalinidade (ΔX_c) e a taxa máxima de cristalização (c_{max}).

Figura 42 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para a PCL e os compósitos: temperatura pico de cristalização (a), taxa máxima de cristalização (b) e cristalinidade (c).



Fonte: Autor (2022).

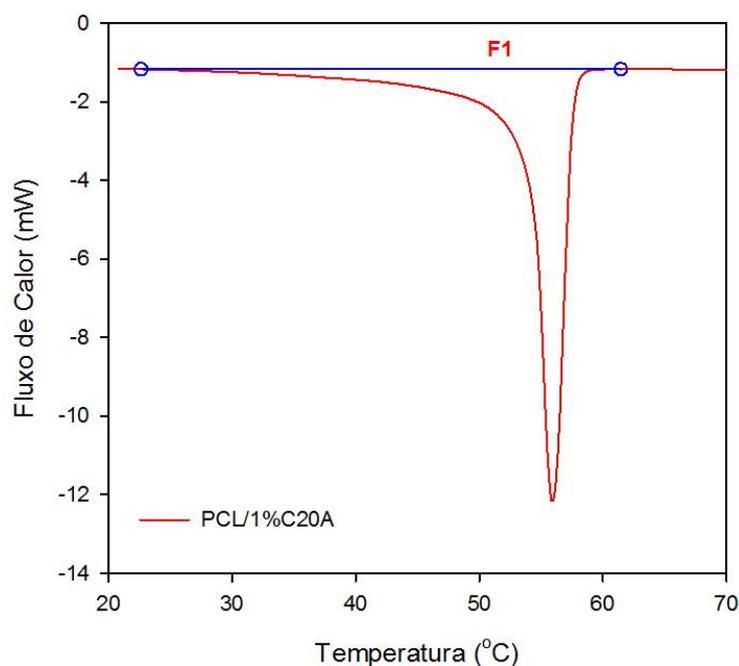
Analisando a Tabela 12 e a Figura 42 nota-se que, para o evento de cristalização (C1), a temperatura de cristalização essencialmente independe do teor de fibras e carga para os compósitos em estudo. A cristalinidade tendeu a diminuir com o aumento do teor de carga (argila organofílica ou de fibras) na PCL. A amostra com 5% de C20A apresentou uma diminuição de 17,5% na cristalinidade quando comparada com a PCL pura, enquanto que a amostra com 5% de PM e BCA apresentou uma diminuição de cerca de 9% em sua cristalinidade.

A incorporação das cargas reduziu a taxa de cristalização dos sistemas. A amostra com 5% de C20A apresentou uma diminuição de aproximadamente 33% na taxa de cristalização quando comparada com a PCL pura, enquanto que, para a amostra com 5% de PM e BCA uma diminuição de cerca de 34% em sua taxa de cristalização foi observada. Os resultados indicam que, para esse sistema, o tipo de carga, particulada ou fibrosa, não afetou significativamente a temperatura de cristalização, taxa de cristalização ou o grau de cristalinidade dos sistemas.

4.8.2 Fusão

A determinação dos parâmetros de fusão, para cada compósito e para a matriz, também foi avaliada separadamente a partir da determinação visual das temperaturas inicial e final de fusão. A Figura 43 ilustra um exemplo, para o caso do compósito de PCL/ 1%C20A, onde a linha F1 representa a fusão do PCL/ 1%C20A.

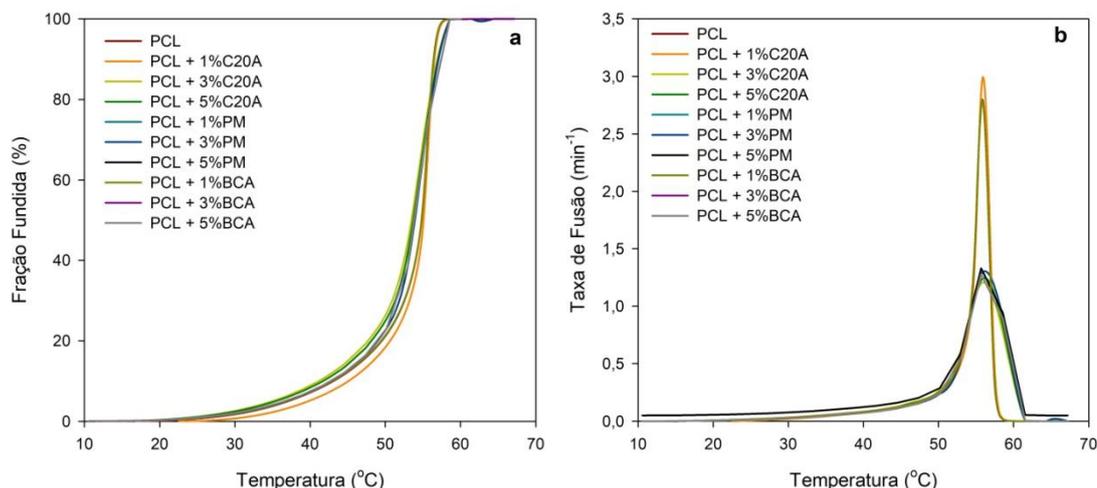
Figura 43 – Exemplo de avaliação dos picos de fusão para o PCL/ 1%C20A.



Fonte: Autor (2022).

A Figura 44 ilustra a fração fundida e a taxa de fusão, em função da temperatura, para todas os filmes estudados.

Figura 44 – Fração fundida (a) e taxa de fusão (b) a partir do fundido como função da temperatura nas amostras de PCL e compósitos.



Fonte: Autor (2022).

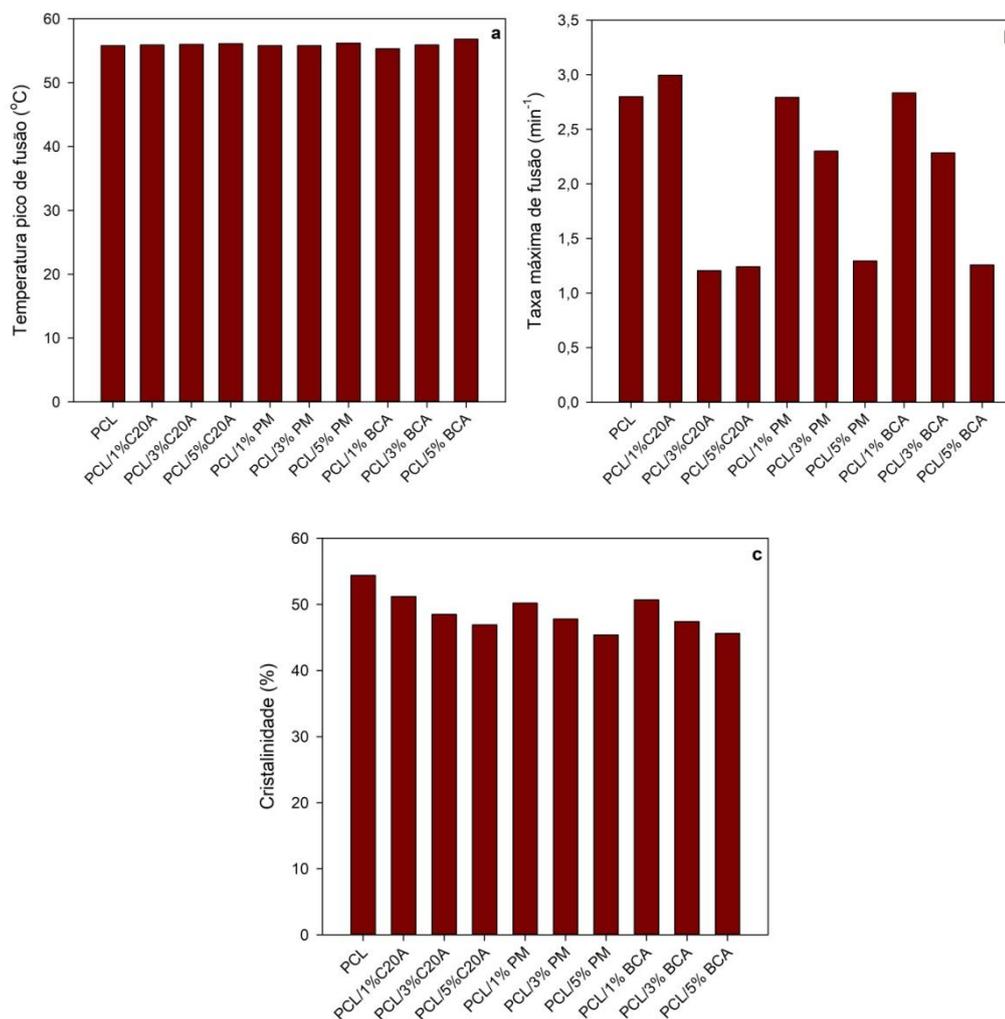
Observa-se na Tabela 13, um discreto aumento da temperatura pico de fusão (T_m) para os compósitos, a medida em que se adicionou 3 e 5% de carga fibrosa e particulada ao compósitos. A fusão se manifesta com picos significativamente simétricos, tanto para PCL puro e o PCL com 1% de C20A, PM e BCA, quanto para o PCL com 3 e 5% de C20A, PM e BCA(Figura 44). Os parâmetros do processo de fusão estão apresentados na Tabela 13 e na Figura 45.

Tabela 13 – Parâmetros da segunda fusão para o PCL, PCL/C20A, PCL/PM e PCL/BCA

| Composição | $T_{0,1\%}$ | $T_{50\%}$ | $T_{99,9\%}$ | ΔT_m | T_m | c_{max} | $\tau_{\frac{1}{2}}$ | ΔH_t | ΔX_c |
|------------|-------------|------------|--------------|--------------|-------|----------------------|----------------------|--------------|--------------|
| | (°C) | | | | | (min ⁻¹) | (min) | (J/g) | (%) |
| PCL | 18,9 | 54,8 | 58,4 | 49,4 | 55,8 | 2,799 | 3,61 | 74,3 | 54,40 |
| PCL 1%C20A | 25,6 | 55,1 | 58,5 | 45,9 | 55,9 | 2,995 | 2,97 | 67,9 | 51,20 |
| PCL 3%C20A | 16,3 | 53,4 | 58,6 | 42,4 | 56,0 | 1,205 | 3,72 | 70,4 | 48,50 |
| PCL 5%C20A | 16,5 | 53,6 | 58,6 | 42,2 | 56,1 | 1,240 | 3,73 | 78,9 | 46,90 |
| PCL 1% PM | 17,9 | 54,8 | 58,4 | 43,4 | 55,8 | 2,793 | 3,70 | 49,2 | 50,20 |
| PCL 3% PM | 17,3 | 54,2 | 58,3 | 43,9 | 55,8 | 2,304 | 3,70 | 63,8 | 47,80 |
| PCL 5% PM | 16,9 | 53,8 | 58,6 | 48,7 | 56,2 | 1,294 | 3,70 | 72,7 | 45,40 |
| PCL 1% BCA | 17,2 | 54,3 | 57,9 | 47,8 | 55,3 | 2,834 | 3,71 | 49,6 | 50,70 |
| PCL 3% BCA | 17,6 | 54,9 | 58,4 | 49,2 | 55,9 | 2,284 | 3,74 | 64,3 | 47,40 |
| PCL 5% BCA | 16,7 | 53,1 | 58,8 | 47,4 | 56,0 | 1,257 | 3,72 | 72,9 | 45,60 |

Fonte: Autor (2022).

Figura 45 – Parâmetros de fusão para a PCL e os compósitos: temperatura pico de fusão (a), taxa máxima de fusão (b) e cristalinidade (c).



Fonte: Autor (2022).

Os dados mostram que, para fusão, a temperatura de fusão independe do teor de carga particulada ou fibrosa. A taxa de fusão diminuiu com o aumento do teor de carga à PCL. A cristalinidade tendeu a diminuir com o teor de carga, independentemente de sua natureza, sendo essa diminuição maior nas composições com 5% de C20A, PM ou BCA. Comparativamente, valores maiores de cristalinidade foram obtidos nos sistemas contendo argila organofílica como carga.

Reul (2017) estudou características térmicas de compósitos Policaprolactona/Babaçu e, tal como observado para os sistemas aqui investigados, os resultados mostraram que a presença de carga não afetou significativamente a

temperatura porém, a cristalinidade diminuiu discretamente com o teor de carga. Os dados de taxa de fusão obtidos por Reul (2017), no entanto, diferem dos obtidos neste trabalho, já que esta não foi afetada significativamente pela presença de carga.

Ainda que a carga não afete a estabilidade térmica da matriz, a mesma degrada em temperaturas menores que o polímero, resultando em uma menor estabilidade térmica do compósito, conforme foi visto nos resultados de degradação durante o processamento, onde foi verificado que a temperatura de decomposição é virtualmente independentemente do tipo e teor de carga.

4.9 Propriedades mecânicas em tração

A Tabela 14 apresenta as propriedades mecânicas em tração: módulo elástico E , resistência máxima à tração $\sigma_{m\acute{a}x}$ e alongamento na ruptura $\epsilon_{m\acute{a}x}$, determinadas de acordo com os procedimentos descritos na Seção 3.2.4.7, incluindo os resultados para o PCL puro e para compósitos com 1%, 3% e 5% dos dois tipos de fibras utilizados (BCA e PM) e da argila organofílica C20A, valores médios e desvios padrão.

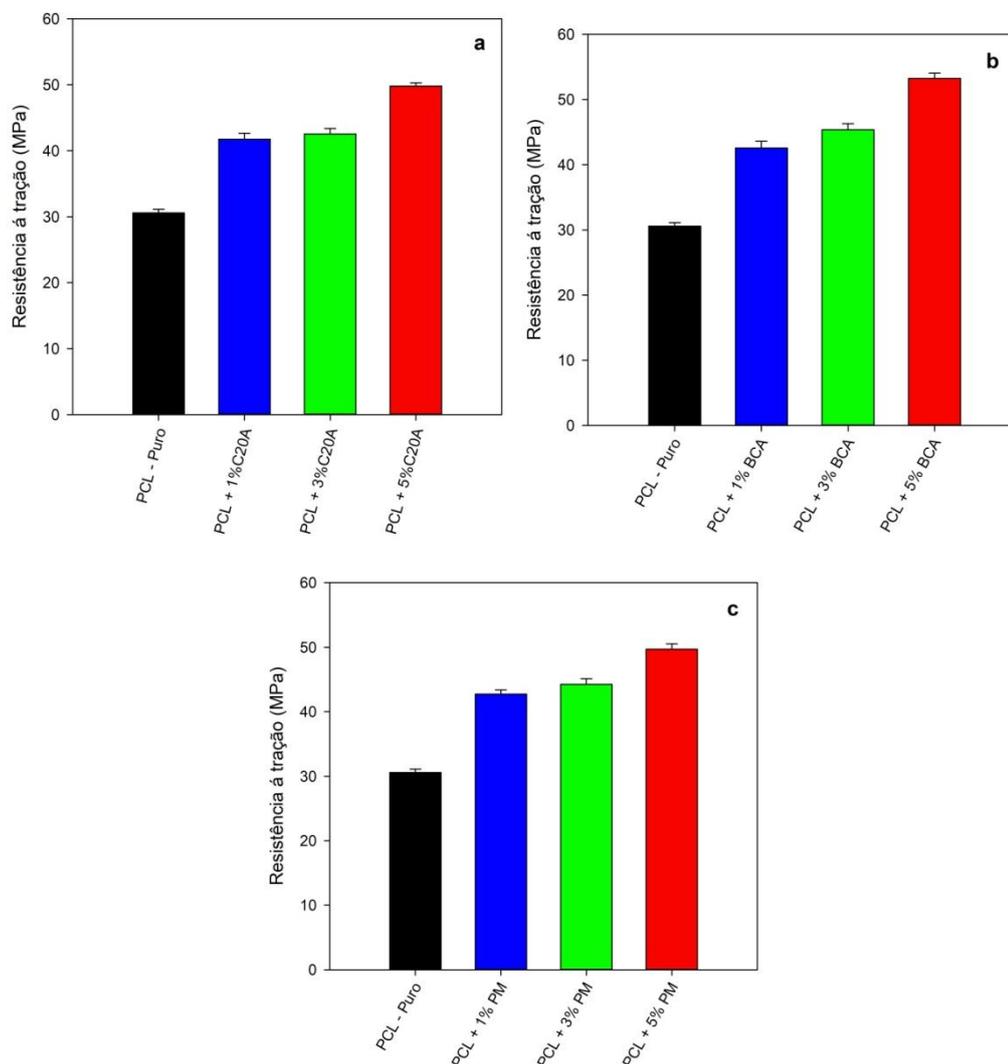
Tabela 14 - Propriedades mecânicas do PCL puro e dos compósitos de PCL/argila e PCL/fibras (BCA e PM).

| Amostra | Resistência máxima à tração (MPa) | Alongamento na ruptura(%) | Módulo Elástico (MPa) |
|---------------------|--|----------------------------------|------------------------------|
| PCL - PURO | 30,59 ± 0,55 | 223,45 ± 1,10 | 123,6 ± 0,66 |
| PCL + 1%C20A | 41,77 ± 0,90 | 42,88 ± 0,21 | 223,8 ± 0,84 |
| PCL + 3%C20A | 42,56 ± 0,81 | 45,06 ± 0,45 | 250,3 ± 0,37 |
| PCL + 5%C20A | 49,81 ± 0,48 | 45,38 ± 0,47 | 365,3 ± 0,44 |
| PCL + 1%BCA | 42,56 ± 1,05 | 43,13 ± 0,40 | 360,3 ± 0,98 |
| PCL + 3%BCA | 45,36 ± 0,95 | 38,48 ± 0,97 | 377,6 ± 0,77 |
| PCL + 5%BCA | 53,25 ± 0,82 | 27,38 ± 0,55 | 400,8 ± 0,55 |
| PCL + 1%PM | 42,75 ± 0,64 | 42,18 ± 1,28 | 220,5 ± 0,33 |
| PCL + 3%PM | 44,26 ± 0,85 | 37,18 ± 1,72 | 228,4 ± 0,54 |
| PCL + 5%PM | 49,71 ± 0,81 | 35,88 ± 1,32 | 233,5 ± 0,36 |

Fonte: Autor (2022).

O comportamento da resistência máxima à tração, alongamento na ruptura e módulo elástico, para a matriz e para os sistemas PCL/argila, PCL/PM e PCL/BCA obtidos, em função do teor da carga, estão ilustrados na Figura 46 á 48.

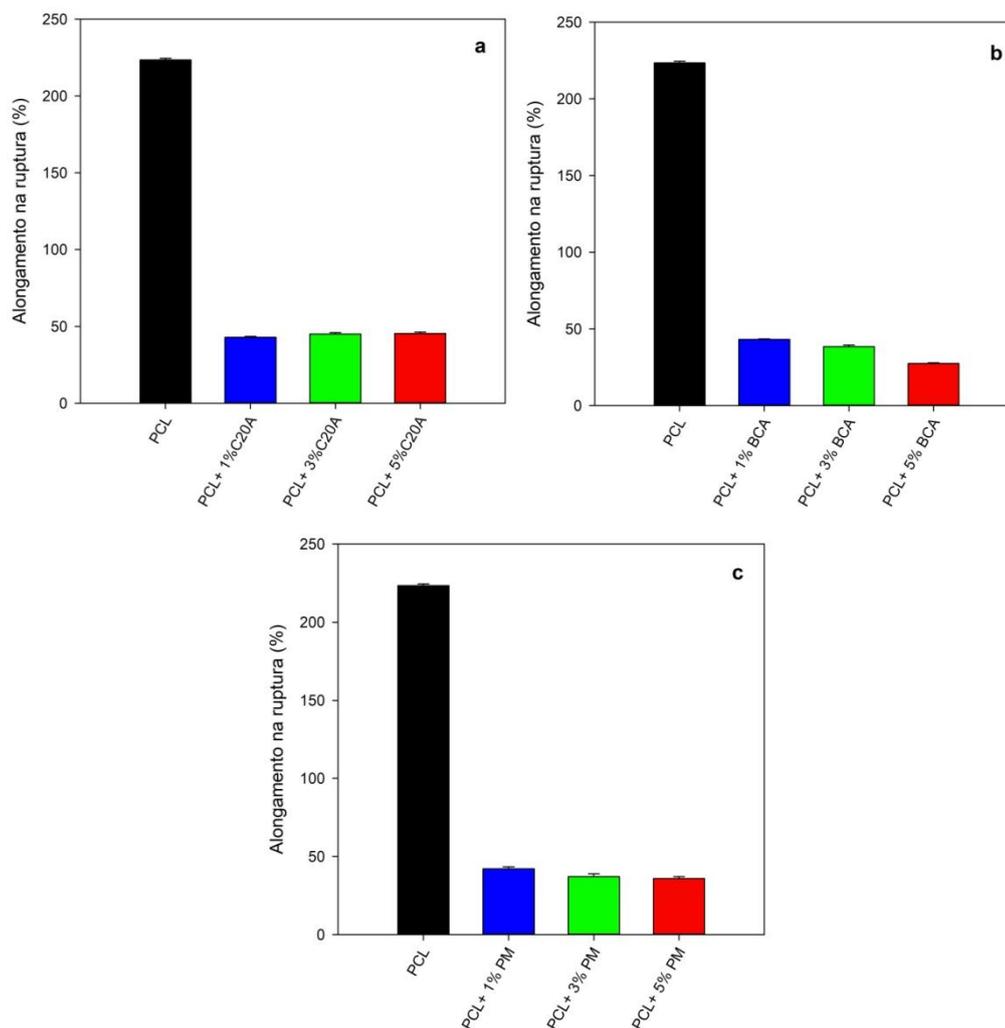
Figura 46 – Resistência á tração para a PCL e compósitos PCL/C20A, PCL/ BCA. e PCL/PM respectivamente.



Fonte: Autor (2022).

Os resultados indicam que as propriedades mecânicas dos filmes foram afetadas pela incorporação e teor da argila e das fibras. Os resultados da resistência máxima mostram que, para todos os sistemas, houve um aumento desta propriedade quando comparadas ao do filme de matriz pura, indicando que todas as cargas empregadas foram reforçantes. A medida em que se adicionou tanto argila como as fibras, foi obtido um aumento na resistência mecânica. A resistência mecânica máxima a tração foi mais acentuada na composição com 5% de BCA. Isso demonstra que a adição das cargas, como reforço, contribuiu positivamente para o aumento da tensão máxima das amostras, sendo os compósitos, mais resistentes em relação ao PCL puro.

Figura 47 – Alongamento para a PCL e compósitos PCL/C20A, PCL/ BCA. e PCL/PM.



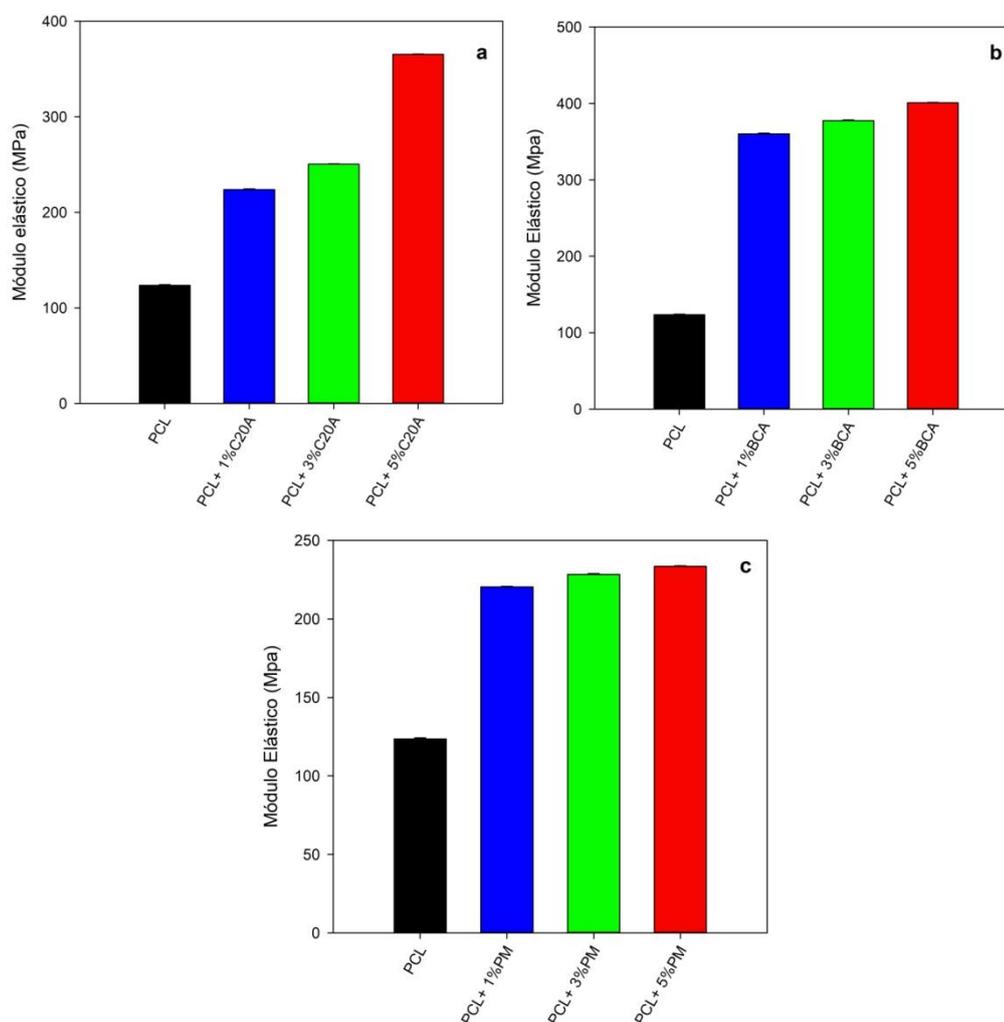
Fonte: Autor (2022).

A incorporação das cargas, como esperado, reduziu o alongamento na ruptura dos compósitos em relação à PCL pura. Essas reduções, foram bastante significativas, comprovando que as cargas particuladas e fibrosas diminuiram a ductilidade dos filmes, trazendo uma maior rigidez à sua estrutura. A diminuição no alongamento na ruptura para os filmes com 5% C20A chegaram a cerca de 80%, 87% para os compósitos com até 5% de BCA e 84% para os compósitos com até 5% de PM.

Mei; Oliveira (2017), caracterizaram compósitos poliméricos biodegradáveis utilizando PCL e borra de café, em seus resultados de alongamento observou-se uma diminuição do valor à medida que o teor de borra de café aumentou na matriz,

independente se as mesmas sofreram ou não o tratamento químico de acetilação, o mesmo comportamento foi obtido para o módulo elástico de seus compósitos.

Figura 48 – Módulo elástico para a PCL e compósitos PCL/C20A, PCL/ BCA. e PCL/PM.



Fonte: Autor (2022).

O módulo elástico dos sistemas aumentou com o teor de carga, o que era esperado, pois as cargas possuem módulo elástico superior ao da matriz de PCL e atuam reduzindo a livre movimentação das cadeias do polímero, dificultando a movimentação (Camargo, 2009).

A incorporação de 5% de argila C20A resultou em aumento do módulo de aproximadamente 200% em relação ao da matriz. Estes resultados sugerem que a introdução da carga enrijeceu e enfraqueceu os filmes de PCL. A incorporação de 5% de BCA e PM resultaram em um aumento de 224% e 89%, respectivamente,

nessa propriedade quando comparados à matriz pura. A fibra de BCA tendeu a enrijecer e enfraquecer de forma mais acentuada os filmes do que os demais compósitos.

Lima (2017) realizou um estudo de Biocompósitos de poli(caprolactona)/fibra de coco, a autora inseriu 5% de fibra de coco na matriz de PCL, Com relação à deformação específica na ruptura, esta caiu drasticamente com a adição de 5% de fibra ao PCL puro. A adição de pequenas quantidades de fibra já é suficiente para diminuir muito a deformação específica na ruptura. Para o módulo de Young, os valores aumentam com o aumento do teor de fibra no material. Comportamento esperado para compósitos com adição de fibras vegetais.

Marrakchi *et al.* (2012), em seu trabalho com compósitos de PCL com fibra vegetal, também reportaram que o aumento do teor de fibra diminui a elongação nos compósitos e que estes possuem módulo de Young maior que o PCL puro

Comportamento similar aos obtidos neste trabalho foi encontrado por Sanches *et al* (2010), que desenvolveu compósitos de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar e a avaliou a influência do tratamento das fibras nas propriedades. O autor explica que, resultados como estes podem indicar que as partículas foram molhadas adequadamente pela matriz no estado fundido, obteve-se uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica. Ou ainda, cargas com maior rigidez do que as matrizes podem aumentar o módulo elástico do compósito.

Desta forma, pode-se dizer que os dados investigados na literatura, corroboram com os obtidos neste trabalho, onde o aumento no teor de fibras causa crescimento na resistência à tração, diminuição na elongação na ruptura e aumento no módulo de Young do compósito.

4.10 Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono

A norma ASTM D-1434 “Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting” rege o funcionamento dos permeômetros comerciais para avaliar a permeabilidade de gases “permanentes” (oxigênio, nitrogênio, etc) através de filmes, aplicada por extensão a outros gases e vapores (CO₂, etc.) A norma define a **taxa de transferência do gás** (*gas transmission rate*, **GTR**) como: “a

quantidade de gás que passa através da unidade área do filme na unidade de tempo nas condições do teste”, com unidades no SI de mol/m²s. Tem como utilidade o controle de qualidade na linha de produção, quando as condições de medição são as mesmas em testes sucessivos.

A norma define também a **permeação** (*permeance*, Π) como a razão do GTR (*Gás transmission rate*) para a diferença de pressão parcial do gás entre as duas faces do filme Δp ($\Pi = \text{GTR}/\Delta p$), com unidades no SI de mol/m²s·Pa. Dessa forma para melhor avaliar os resultados, a Tabela 15 mostra além dos valores da permeabilidade a gases, o valor dos GTR's das amostras.

A permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono, medidos a 25°C e umidade relativa de 0%, para os filmes de PCL, PCL com 1, 3 e 5% de C20A, PCL com 1, 3 e 5% de palha de milho e PCL com 1, 3 e 5% de bagaço de cana-de-açúcar estão reportadas na Tabela 15 e ilustradas nas Figuras 49 e 50. Os valores de permeabilidade foram obtidos através da Eq. (18) mostrada na metodologia. Os dados indicam que a permeabilidade dos sistemas aos gases oxigênio e dióxido de carbono diminuiu tanto com a incorporação de argila em todos os teores, quanto com a incorporação de 1% das fibras. No entanto, diferentemente do observado para os compósitos com argila organofílica, à medida a qual se aumentou o teor de fibras para 3% foi observado um aumento na permeabilidade dos sistemas e, para as composições com 5% de fibras não foi possível realizar o ensaio pois, os filmes, devido a elevada fragilidade, romperam com a pressão dos gases do equipamento.

Tabela 15 - Permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono para a PCL e compósitos PCL/C20A, PCL/ BCA. e PCL/PM

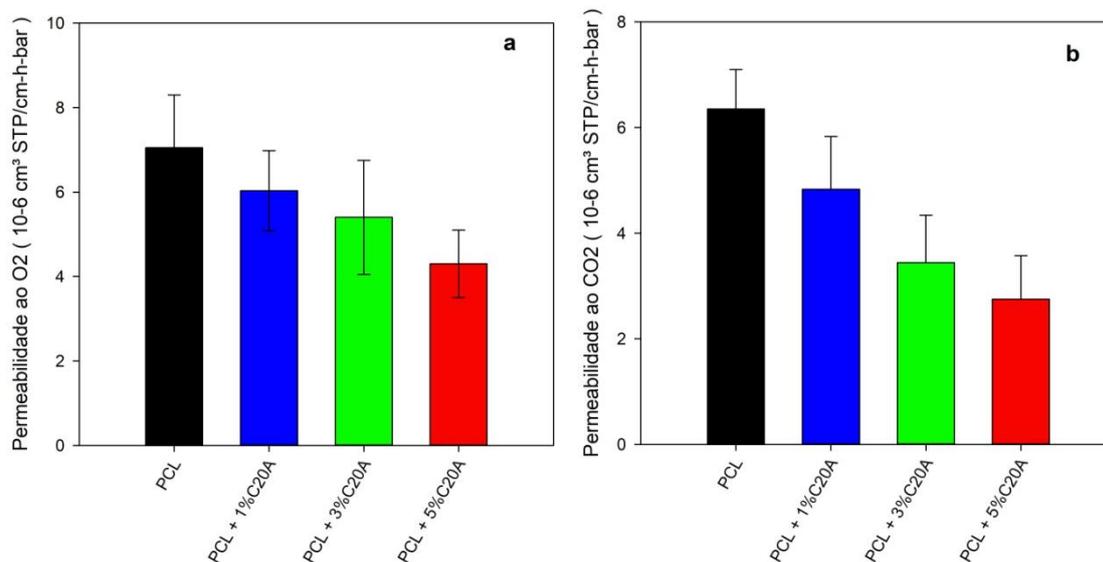
| Amostras | Permeabilidade ($10^{-6} \text{cm}^3 \text{STP/cm-h-bar}$) / GTR – ($\text{cm}^3/\text{m}^2\text{-d-bar}$) | | | |
|---------------------|--|-----------------|----------------------|-----------------------|
| | O ₂ | CO ₂ | GTR - O ₂ | GTR - CO ₂ |
| PCL | 7,05 ± 1.25 | 6,35 ± 0,75 | 7350 ± 0,5 | 1888 ± 0.6 |
| PCL /1%C20A | 6,03 ± 0,95 | 4,83 ± 1,02 | 6060 ± 1.2 | 953 ± 1.2 |
| PCL /3%C20A | 5,40 ± 1,35 | 3,44 ± 0,90 | 4950 ± 1.6 | 810 ± 1.6 |
| PCL /5%C20A | 4,30 ± 0.80 | 2,750 ± 0,82 | 3510 ± 1.8 | 667 ± 1.8 |
| PCL /1% PM | 3,78 ± 1.05 | 2,16 ± 1.07 | 3940 ± 1.25 | 502 ± 1.25 |
| PCL /3% PM | 3,95 ± 0,65 | 2,46 ± 0.5 | 3252 ± 0,95 | 585 ± 0,95 |
| PCL /5% PM | - | - | - | - |
| PCL / 1% BCA | 1,95 ± 1.03 | 1,85 ± 0.77 | 4130 ± 0.80 | 732 ± 0.66 |
| PCL / 3% BCA | 2,38 ± 0,65 | 2,66 ± 0,95 | 3885 ± 0.80 | 562 ± 0.70 |
| PCL / 5% BCA | - | - | - | - |

Fonte: Autor (2022).

Os filmes plásticos de altíssima permeabilidade ao oxigênio, apresentam uma faixa de 3.000 a 20.000 GTR, não exercem controle sobre a deterioração microbiana e são geralmente usados para embalar carnes frescas bovinas, porque podem manter a coloração vermelha, ao mesmo tempo que protegem o produto da desidratação superficial (SARANTÓPOULOS, *et al.*, 1991).

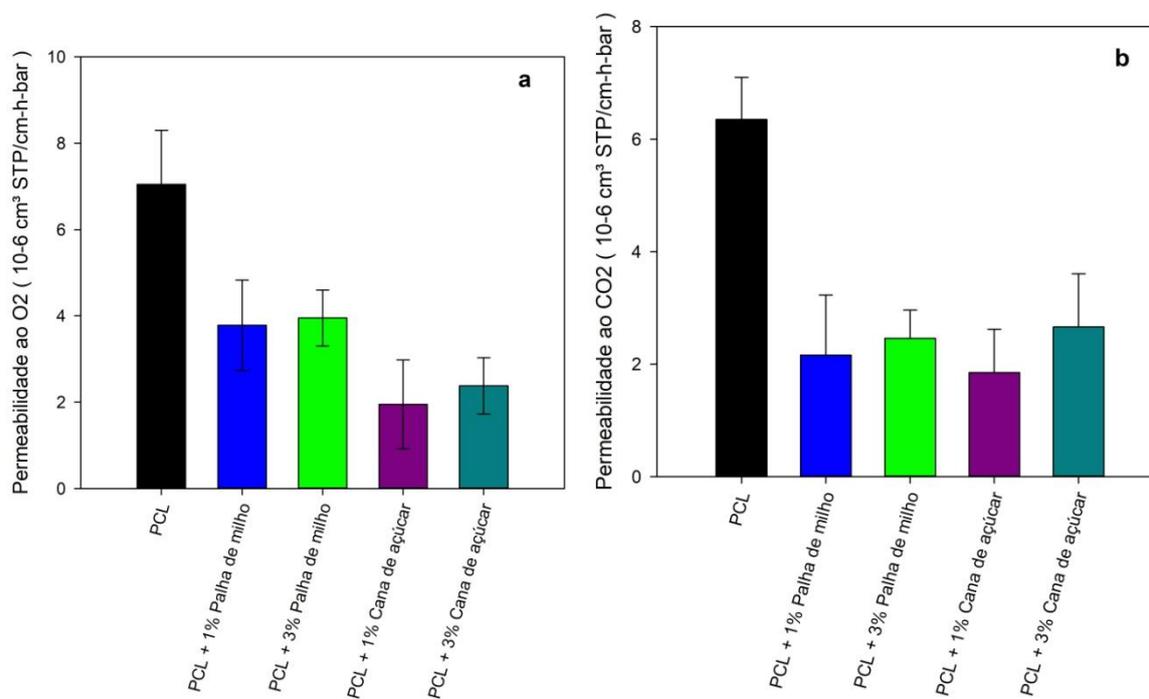
No acondicionamento de carne fresca bovina, é recomendável que a *taxa de transferência do gás* ao oxigênio do material de embalagem seja a maior possível, para facilitar a oxigenação da superfície da carne e manter a cor vermelha brilhante. Os filmes LDPE monocamada, devido ao fato de sua taxa de permeabilidade ao oxigênio não ser muito alta, normalmente inferior a 8.000 GTR, não são recomendados para embalagens de varejo de carne bovina *in natura*, pois favorecerão ao escurecimento rápido do produto. Contudo, são usados no transporte de carcaças e em peças grandes de carnes bovinas (SARANTÓPOULOS, *et al.*, 1994). Os filmes em estudo não apresentaram altas taxas de permeabilidade e, à medida que se inseriu cargas a matriz houve uma diminuição na permeabilidade ao gás oxigênio, não sendo adequados para aplicação embalagens de carne bovina.

Figura 49 - Permeabilidade ao oxigênio (a) e ao dióxido de carbono (b) à temperatura ambiente para os filmes de PCL e PCL / argila organofílica.



Fonte: Autor (2022).

Figura 50 - Permeabilidade ao oxigênio (a) e ao dióxido de carbono (b) à temperatura ambiente para os filmes de PCL e PCL / Fibras



Fonte: Autor (2022).

A presença e concentração de cargas inertes geralmente reduz a permeabilidade dos filmes. No presente caso, o efeito da argila organofílica foi muito significativo: a incorporação de 5% de C20A na matriz de PCL resultou em uma queda de 39% na permeabilidade ao oxigênio e uma queda de 56,6% na permeabilidade ao dióxido de carbono em comparação com o valor da matriz pura. A adição da argila organofílica reduz a permeabilidade a valores comparáveis aos filmes de embalagens premium (HDPE, LLDPE), com valores de permeabilidade ao O₂ em torno de 3080 GTR e para o CO₂ em torno de 613 GTR (VAN KREVELEN; TE NIJENHUIS, 2009).

Dessa forma, a adição de pequenas quantidades de argila resulta em melhores e excelentes propriedades de barreira. Sua presença nas camadas da matriz polimérica induz os gases a seguirem um caminho tortuoso através do polímero, ou seja, a estrutura em camadas da argila bloqueia a transmissão dos gases através dos filmes. Assim, os resultados apontam que existiu uma boa interação da nanocarga com a matriz polimérica (PCL), reduzindo a difusão dos gases através dos filmes. Esta redução está relacionada ao aumento da interação carga/matriz ou da dispersão das nanopartículas de argila que são nanocargas impermeáveis aos gases.

Com relação à incorporação das fibras na matriz polimérica, foi possível observar que para os compostos com palha de milho, a inserção de 1% da fibra, reduziu em 46,38% a permeabilidade ao oxigênio do PCL/palha de milho e em 72,34% a permeabilidade ao oxigênio do PCL/bagaço de cana-de-açúcar. O mesmo ocorreu com a permeabilidade dos filmes de PCL ao gás carbônico que, com o bagaço de cana-de-açúcar apresentou uma redução de 66% para o PCL/palha de milho e de 70,8% para o PCL/bagaço de cana-de-açúcar. Em ambos os casos, a presença de 1% de fibras no interior da matriz, foi bastante eficaz em promover aumento nas propriedades de barreira destes filmes. No entanto, a medida em que o teor de fibras foi aumentado para 3%, a permeabilidade desses sistemas aumentou, ou seja, a maior quantidade de fibras provavelmente gerou mais defeitos dentro da estrutura do filme, diminuindo sua propriedade de barreira. O fato pode ser comprovado com a inserção de 5% de fibras a matriz, onde não foi possível realizar o ensaio de permeação devido, justamente ao aumento da fragilidade dos filmes que se romperam sob a pressão dos gases no equipamento.

Acredita-se que teores de fibras superiores a 1% tenham reduzido as propriedades de barreira dos filmes por aumento de porosidade, ou número de defeitos, de modo que o volume livre passou a ser ocupado pelo gás difusor, aumentando significativamente a sua permeabilidade (LIN; LU, 2001).

O oxigênio é o principal componente que pode causar oxidação e que inicia várias alterações indesejáveis nos alimentos, tais como odor, cor, sabor e deterioração de nutrientes. Filmes proporcionando uma barreira adequada ao oxigênio podem ajudar a melhorar a qualidade dos alimentos e aumentar a sua vida útil.

A concentração de gás carbônico é importante em aplicações específicas de embalagens de atmosfera modificada. Isto é, para alimentos que respiram (frutas e hortaliças), pode desacelerar o metabolismo, quando aplicado em determinada concentração.

Os dados indicam, portanto, que os compostos em estudo apresentam propriedades de barreira eficientes para possíveis aplicações em embalagens de alimentos e revestimentos protetores, entre outras aplicações.

4.11 Permeabilidade ao vapor de água

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA), medidas a 25°C, para os filmes de PCL, PCL/C20A, PCL/PM e PCL/BCA, estão reportadas na Tabela 16. Os valores de permeabilidade foram obtidos através da Eq.19 apresentada anteriormente na metodologia.

Os dados indicam que a taxa de permeabilidade ao vapor d'água e conseqüentemente a permeabilidade ao vapor d'água dos sistemas diminuíram tanto com a incorporação de argila em todos os teores, quanto com a incorporação de 1% das fibras. No entanto, diferentemente do observado para os compósitos com argila organofílica, à medida a qual se aumentou o teor de fibras para 3% foi observado um aumento na permeabilidade dos sistemas e, para as composições com 5% de fibras não foi possível realizar o ensaio pois, devido ao aumento do teor de fibras, os

filmes eram muito mais frágeis, e não permitiram a realização dos ensaios. Fragilidade essa, corroborada pelos dados de propriedades mecânicas.

Tabela 16 - Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) e permeabilidades ao vapor de água (PVA), para todas as amostras.

| Amostra | TPVA (g/m²dia) | PVA (gmm/m²diakPa) |
|----------------|--------------------------------------|--|
| PCL | 0,8915 | 0,0398 |
| PCL + 1%C20A | 0,7125 | 0,0302 |
| PCL + 3%C20A | 0,5343 | 0,0268 |
| PCL + 5%C20A | 0,3916 | 0,0189 |
| PCL + 1%PM | 0,7132 | 0,0318 |
| PCL + 3%PM | 1,4136 | 0,1205 |
| PCL + 1%BCA | 0,8023 | 0,0358 |
| PCL + 3%BCA | 1,8593 | 0,0893 |

Fonte: Autor (2022).

Yahiaoui (2015) estudou as propriedades de filmes desenvolvidos a partir de nanocompósitos de PCL/nanoargila, e afirma que a adição de nanoargilas reduziu a permeabilidade ao vapor d'água dos filmes comparadas à da matriz de PCL, indicando assim, o efeito de barreira causado pela inserção da nanoargila. Segundo o autor os valores da permeabilidade diminuíram em até 56% com a adição de 3% da nanoargila à matriz. O que foi atribuído a uma boa intercalação das cadeias de PCL na estrutura da montmorilonita.

Vários autores concluíram que a difusão do vapor de água é retardado na presença de nanocargas. Com efeito, a presença de materiais estruturados em camadas forçam o vapor, que ultrapassa através do filme, a seguir uma rota mais tortuosa (Tolga *et al.*, 2013; Aznizam *et al.*, 2012).

No entanto, a permeabilidade ao vapor de água não depende apenas da dispersão da argila, mas também da cristalinidade do polímero. Com isso, a diminuição nos valores de PVA de nanocompósitos também pode ser atribuído ao

maior número de cristalitos na matriz PCL, levando a uma alta tortuosidade, como já revelado pela análise de DSC (Luduenã *et al.*, 2013)

Com agentes de nucleação aumentando a taxa de formação dos cristalitos, a redução na PVA é de grande importância na avaliação dos compósitos para uso em aplicações onde se faz necessário um caminho tortuoso através da matriz polimérica, aumentando assim o caminho efetivo comprimento para difusão. Revestimentos protetores de embalagens de alimentos e outras aplicações onde propriedades de barreira são necessárias (Janigova *et al.*, 2011)

Para os compósitos reforçados com fibras de BCA e PM, ao inserir 1% de fibra a matriz, observou-se uma diminuição na PVA, ou seja, as fibras atuaram como barreira à passagem do vapor d'água. No entanto, quando elevou-se o percentual de fibras na matriz, a permeabilidade dos filmes aumentou. A maior quantidade de fibras gerou mais defeitos dentro da estrutura do filme, diminuindo sua propriedade de barreira ao vapor d'água, comportamento semelhante ocorreu na permeação aos gases, discutido anteriormente. Pode-se afirmar que os filmes em estudo possam ter tido uma boa adesão das fibras na matriz, resultado que pode ser indicado e visualizado nas propriedade mecânicas dos mesmos.

França *et al.* (2015) produziu filmes biodegradáveis a partir de compósitos e blendas poliméricas de polímeros termoplásticos reforçados com fibras de coco verde. Os autores explicam que o aumento da PVA dos filmes reforçados com fibras se deu devido à fraca interação das fibras de coco com a matriz polimérica assim como, devido à falta de homogeneidade no tamanho das mesmas.

Os resultados obtido para as composições com 3% de fibras, corroboram os dados obtidos nos ensaios de propriedades mecânicas. O aumento no teor de fibras fragilizou consideravelmente os filmes, essa fragilização causou um aumento na permeabilidade, a medida em que se aumentou o teor das fibras, no entanto, Malinowsky *et al.* (2016), ressaltam que filmes com elevada permeabilidade podem ser utilizados na embalagem de vegetais frescos.

4.12 Ensaio de Biodegradação

A Tabela 17 apresenta os valores médios e os desvios padrão para a perda de massa de cada composição em função do tempo de biodegradação, por enterramento em solo. As curvas de perda de massa dos filmes de PCL e dos compósitos PCL/argila, PCL/BCA e PCL/PM são ilustradas nas figuras 51 e 52. Os dados obtidos evidenciam que a perda de massa aumenta com o tempo em contato com o solo, e tanto o aumento no teor de argila incorporado quanto no teor de fibras, evidenciaram que as amostras com 5% de C20A, BCA e PM biodegradam mais rapidamente do que as demais. Resultados semelhantes foram observados por Moraes Filho (2020).

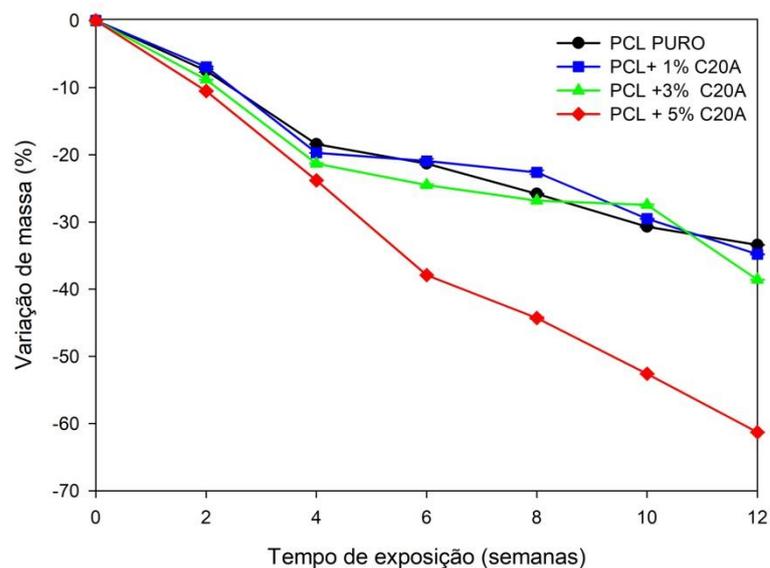
De acordo com os dados, para os filmes de PCL, a perda de massa total após 12 semanas (84 dias) de biodesintegração foi de 33,4%. Dos Santos Filho *et al.* (2021), obtiveram uma perda de massa de aproximadamente 11% após 60 dias de incubação dos corpos de prova de impacto, em solo simulado. Nevoralová *et al.* (2020) obtiveram uma perda mássica de aproximadamente 18%, em amostras de PCL, após 90 dias de enterramento em solo simulado. Campos *et al.* (2010), observaram que filmes de PCL tiveram grande diminuição de massa, chegando a 67% quando enterrados em solo e 89% quando enterrados em solo com chorume, após 60 dias.

Tabela 17– Valores de variação de massa em função do tempo de biodegradação obtidos para os compósitos

| Tempo(semanas) | Variação da Massa | | | | | | |
|----------------|-------------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|
| | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
| Composição | | | | | | | |
| PCL | 3,16± 0,043 | -7,48 ± 0,20 | -18,4 ± 0,03 | -21,3 ± 0,17 | -25,8 ± 0,06 | -30,7 ± 0,35 | -33,4 ± 0,03 |
| PCL +1%C20A | 1,22 ± 0,05 | -6,90 ± 0,11 | -19,7 ± 0,01 | -20,9 ± 0,33 | -22,6 ± 0,31 | -29,5 ± 0,05 | -34,8± 0,06 |
| PCL +3%C20A | 2,9 ± 0,34 | -8,8 ± 0,13 | -21,3±0,11 | -24,5 ± 0,13 | -26,8 ± 0,14 | -27,45 ± 0,16 | -38,6 ± 0,09 |
| PCL +5%C20A | -1,07 ± 0,13 | 10,50 ± 0,06 | 23,8 ± 0,05 | -37,9 ± 0,12 | -44,3 ± 0,02 | -52,6 ± 0,06 | -61,3 ± 0,03 |
| PCL +1%BCA | -6,6± 0,06 | -12,38 ± 0,20 | -38,32 ± 0,20 | -44,6± 0,06 | -54,36 ± 0,20 | -66,48 ± 0,20 | -74,2± 0,06 |
| PCL +5%BCA | -10,2± 0,06 | -16,90 ± 0,11 | -47,0 ± 0,11 | -63,7± 0,06 | -69,9 ± 0,11 | -76,5 ± 0,11 | -88,7 ± 0,09 |
| PCL +1%PM | -7,3± 0,06 | -13,36 ± 0,13 | -40,2 ± 0,13 | -52,6± 0,06 | -58,7 ± 0,15 | -71,4 ± 0,16 | -81,3± 0,06 |
| PCL +5%PM | -11,4± 0,06 | 28,64 ± 0,06 | 50,50 ± 0,06 | -68,8± 0,06 | 71,05 ± 0,06 | 83,50 ± 0,06 | -92,6 ± 0,09 |

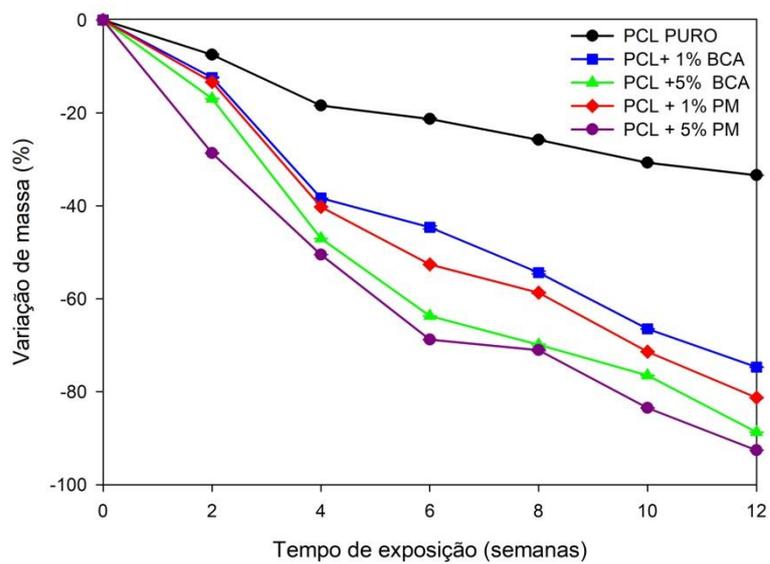
Fonte: Autor (2022).

Figura 51 - Variação de massa PCL e PCL/C20A



Fonte: Autor (2022).

Figura 52 - Variação de massa PCL , PCL/BCA e PCL/PM



Fonte: Autor (2022).

Para os filmes de PCL com C20A, observou-se um aumento na perda de massa a medida que elevou o teor de argila, os filmes com 5% de C20A após 12 semanas de exposição, tiveram uma perda de massa de aproximadamente 61,3%. Podemos afirmar que a incorporação de 5% de argila a matriz de PCL trouxe um aumento considerável na biodegradação da matriz polimérica.

Em estudo realizado por Falcão et al. (2017), sobre a influência do teor de carga em filmes nanocompósitos PBAT/Argila organofílica, a autora constatou que a perda de massa dos filmes foi de 1,23% em peso para o PBAT puro e de 1,57% em peso, para amostras de filmes de PBAT/5%Argila após 14 semanas de incubação em solo simulado. Os dados obtidos por Falcão corroboram com os dados obtidos nos filmes de PCL/C20A em estudo, quando comparados aos poliésteres, onde podemos evidenciar o efeito da argila na biodegradação do polímero.

As composições utilizando as fibras do BCA e da PM mostraram aumentos consideráveis em relação a suas perdas de massa, quando comparadas aos filmes de PCL puro e PCL/C20A. Os filmes de PCL+5%BCA e PCL+5%PM tiveram uma perda de massa de 88,7% e 92,6%, respectivamente. Essa desintegração acentuada pode ser comprovada nas fotografias observadas na tabela 17.

Silva (2009) analisou e a biodegradação de compósitos de poli(ϵ -caprolactona) com fibras provenientes da casca de coco verde. A morfologia das amostras de poli(ϵ -caprolactona) puro e seus compósitos antes e após o teste de biodegradação foi avaliada e a autora afirma que os compósitos de PCL com fibra de coco, obtiveram uma evolução considerável em sua perda de massa com o passar do tempo, à medida em que se aumentou o teor de fibra na matriz. Segundo a autora, a inserção de fibras à matriz de PCL acelera a biodesintegração, facilitando a decomposição do polímero.

Mei;Olineira (2017) estudou a potencialidade da incorporação da palha de café a policaprolactona com o intuito de aumentar sua taxa de degradação no solo e verificou aumento considerável na perda de massa da PCL em amostras com 5% de palha de café tendo observado uma perda de massa de aproximadamente 64% em 120 dias de exposição.

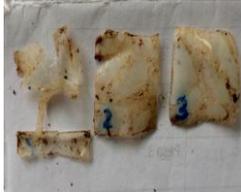
Fernandes *et al* (2013) estudaram a biodegradação de compósitos PBAT/amido/palha de milho e obtiveram perda máxima de 56,92% em peso, para

compósitos Poliéster/10% de palha de milho, após 15 semanas de enterro em solo simulado. Paiva *et al* (2015) avaliaram a biodegradabilidade de compósitos poliéster/palha de milho e, após 4 semanas de incubação, obtiveram perdas de 43,6% para compósitos com 10% de palha.

As mudanças na aparência das diferentes amostras ao longo do processo de degradação são mostradas na Figura 53. Os resultados indicam que, com o aumento do tempo de enterramento no solo, as amostras PCL, PCL/C20A , PCL/BCA e PCL/PM apresentaram mudanças de cor graduais. Após 2 semanas, as amostras deixam de ser brancas e começam a mudar de tonalidade. Já com 8 semanas essa mudança de cor se torna mais acentuada. Por fim, com 12 semanas as amostras se encontraram totalmente amareladas e deterioradas, dificultando a captação de suas imagens.

Figura 53 - Aspecto visual dos filmes durante o processo de biodegradação

Tempo de exposição (semanas)

| | 0 | 2 | 6 | 8 | 12 |
|--------------------|---|---|---|---|---|
| PCL |  |  |  |  |  |
| PCL +1%C20A |  |  |  |  |  |
| PCL +3%C20A |  |  |  |  |  |
| PCL +5%C20A |  |  |  |  |  |
| PCL +1%BCA |  |  |  |  |  |
| PCL +5%BCA |  |  |  |  |  |

PCL +1%PM**PCL +5%PM**

Fonte: Autor (2022).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados obtidos indicam que a PCL e seus compósitos são bastante estáveis e degradam minimamente durante o processamento. A adição de pequenas quantidades da argila organofílica (C20A) ou de fibras à PCL aumenta discretamente a degradação da matriz polimérica durante o processamento, mas as propriedades dos materiais analisados se encontram sem grandes alterações. A taxa de degradação, está relacionada com o tipo e teor de carga, atingindo valores de 0,017 a 0,368% na queda do torque ajustado por minuto nos estágios finais de processamento para o PCL puro e o compósito de PCL + 5% PM, respectivamente.

Os resultados por DSC mostraram que a presença de cargas fibrosas e particulada não afeta significativamente a temperatura de fusão ou de cristalização. Mas, a taxa de fusão quanto a de cristalização e o grau de cristalinidade dos compósitos diminuíram com a incorporação das cargas, quando comparadas às da PCL. Ainda que a incorporação das cargas C20A, PM e BCA não afete significativamente a estabilidade térmica da matriz, a mesma degrada em temperaturas menores que o polímero, resultando em uma menor estabilidade térmica do compósito. A temperatura de decomposição é virtualmente independente do tipo e teor de carga.

Os resultados das propriedades mecânicas indicam que a incorporação das cargas (argila ou fibras) nos filmes elevou a resistência à tração e módulo de elasticidade dos sistemas, enquanto seu alongamento na ruptura diminuiu, quando comparado a matriz PCL, confirmando a natureza do novo material poliméricos na classe dos compósitos.

O efeito da incorporação da argila organofílica na permeabilidade dos filmes em estudo foi muito significativo: a incorporação de 5% de C20A na matriz de PCL resultou em uma queda de 39% na permeabilidade ao oxigênio e de 56,6% na permeabilidade ao dióxido de carbono em comparação com o valor da matriz pura. Dessa forma, a adição de pequenas quantidades de argila resultou em melhores e excelentes propriedades de barreira. Resultados semelhantes foram observados na permeação ao vapor d'água, onde o aumento do teor de carga gerou uma diminuição a taxa de permeabilidade ao vapor d'água e conseqüentemente à permeabilidade ao vapor d'água.

Comportamento distinto foi apresentado pelos sistemas contendo a carga vegetal onde a permeabilidade a gases e ao vapor d'água dos filmes teve uma diminuição com a incorporação de 1% de fibras, e essa propriedade passou a aumentar em teores mais elevados dessas cargas. Acredita-se que a irregularidade e o maior tamanho dessas cargas em comparação à argila C20A tenha gerado um maior número de defeitos no filme, fragilizando-os e, conseqüentemente, aumentando sua permeabilidade, ou seja, diminuindo sua propriedade de barreira a medida em que aumentou o teor de fibras. No entanto o trabalho demonstrou resultados significativos e satisfatórios com relação as propriedades de barreira, onde foi possível observar diferenças significativas nas permeabilidades dos filmes a medida em que se inseriu diferentes tipos de cargas a matriz PCL.

Nos resultados da biodegradação, observou-se que o aumento no teor de argila gerou um aumento na perda de massa durante biodegradação, no entanto, esse crescimento da perda de massa foi mais significativo para as composições que utilizaram fibras, onde perdas de massa quase completas foram obtidas em 12 semanas de enterramento em solo.

Os resultados desta pesquisa mostram que os filmes compósitos de PCL com argila ou com fibras vegetais são promissores para aplicações futuras em embalagens. Desenvolver materiais que tragam benefícios ao meio ambiente, se degradando mais rapidamente do que os plásticos convencionais são primordiais para os dias de hoje, ainda mais quando se tem aliado boas propriedades de barreira com a biodegradabilidade. O trabalho trouxe como inovação a inserção das fibras a filmes de PCL obtidos por extrusão, visto que, foi algo que não se encontrava na literatura.

Como sugestão para trabalhos posteriores, pode-se estudar outros percentuais de cargas, como também modificar a superfície das cargas. Adicionar compatibilizantes nas fibras vegetais, para tentar melhorar a adesão em matriz e carga. Uma nova proposta também seria um estudo de biodegradação em outro ambiente, ou em um sistema anaeróbico combinado com produção de biogás.

REFERÊNCIAS

AGNELLI, J. A.M. **Curso sobre Degradação, Estabilização e Envelhecimento de Polímeros**. Associação Brasileira de Polímeros. p. 209, 1999.

AKRAM, Tayyeb; MEMON, Shazim Ali; OBAID, Humayun. Production of low cost self-compacting concrete using bagasse ash. In: **Construction and Building Materials**; v 23, nº 2. pág 703-712. 2009.

AMASS, Wendy; AMASS, Allan; TIGHE, Brian. Uma revisão de polímeros biodegradáveis: usos, desenvolvimentos atuais na síntese e caracterização de poliésteres biodegradáveis, misturas de polímeros biodegradáveis e avanços recentes em estudos de biodegradação. **Polymer international** , v. 47, n. 2, pág. 89-144, 1998.

AMAYA, Jorge B. Estudo da degradabilidade do PCL (policaprolactona) dosado com lignina de fibra de bananeira. **Revista Ibero-Americana de Polímeros** , v. 19, n. 4, pág. 128-141, 2018.

ALMEIDA, Tatiara. G.; *et al.* Degradation during processing in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry. **Polymer Testing**, v. 55, p. 204-211, 2016.

ALVES, Tatiary. S.; *et al.* Process simulation of laboratory internal mixers. **Polymer Testing**, v. 50, p. 94-100, 2016.

ASHLEY, R. Permeability and plastics packaging. In: (Ed.). **Polymer permeability: Springer**, p.269-308,1985.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 882-02. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 1238. **Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastomete**, 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM E 96-80. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**, 1999.

AVÉROUS, Luc; POLLET, Eric. Biodegradable polymers. In: **Environmental silicate nano-biocomposites**. Springer, London, p. 13-39, 2012.

AZWA, ZN; *et al.*, Yousif. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials & Design**, v. 47, p. 424-442, 2013.

BAKAR, Aznizam Abu; CHENG, Kee Wee; ABDUL GHANI, Siti Waqina. Flexural and impact properties of poly (vinyl chloride) and acrylic-impact modified poly (vinyl chloride) composite filled with poly (methyl methacrylate) grafted to oil palm empty fruit bunches. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 61, n. 4, p. 263-275, 2012.

BARCELLOS, Ivonete O. *et al.* Polymeric composites and the environment: a study on alternative fillers for polypropylene composites in the 21st century in Brazil. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 4, p. 29399-29421, 2022.

BARDI, Marcelo A. G *et al.* Assessment of UV exposure and aerobic biodegradation of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/starch blend films coated with radiation-curable print inks containing degradation-promoting additives. **Industrial Crops and Products**, v. 60, p. 326-334, 2014.

BHATTACHARYA, Sati N .; GUPTA, Rahul K .; KAMAL, Musa R. **Nanocompósitos poliméricos**. Hanser, Munique , 2008.

BILLMEYER JR, F. W. **Textbook of polymer science**, 3^oed. , J. Willey, New York, 1984.
BORGHESI, Daiana Cristina *et al.* Biodegradation study of a novel polycaprolactone-coffee husk composite film. **Materials Research**, v. 19, n. 4, p. 752-758. 2016.

BISHOP, C. A.; MOUNT, E. M. **Metallizing Technical Reference**. 5. Ed, Fort Mill: The Association of International Metallizers, Coaters and Laminators, 2012.

BOGOEVA-GACEVA, Gordana *et al.* Natural fiber eco-composites. **Polymer composites**, v. 28, n. 1, p. 98-107, 2007.

BOTAN, Alexandru *et al.* Hydrodynamics in clay nanopores. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 32, p. 16109-16115, 2011.

BRIGATTI, Maria Franca; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structures and mineralogy of clay minerals. **Developments in clay science**, v.1, p.19-86, 2006.

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

BRODY, A. L.; MARSH, E. **The wiley encyclopedia af packaging technology**. John Wiley & Sons, 1997.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**, John Wiley & Sons. Inc: New York, NY, USA, 2007.

CAMARGO, Pedro Henrique Cury; SATYANARAYANA, Kestur Gundappa; WYPYCH, Fernando. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, v. 12, p. 1-39, 2009.

CAMERON, A. C; *et al.* Predicting film permeability needs for modified-atmosphere packaging of lightly processed fruits and vegetables. **HortScience**, v 30.1: 25-34. 1995.

CAMPOS, ADRIANA DE *et al.* Biodegradação de Filmes de PP/PCL em Solo e Solo com Chorume. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 295-300, 2010.

CANEDO, Eduardo. Luis.; ALVES, T.S. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. Apostila do Workshop CFD/UFCG, Campina Grande, 2015.

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

CANEVAROLO, J. S. **Comportamento Térmico dos Polímeros**. Ciência dos Polímeros, Artliber Editora Ltda., São Paulo, p. 115-127, 2002.

CARASTAN, D. J.; DERMARQUETTE N. R. Demarquette. Polystyrene/clay nanocomposites, **International Materials Reviews**. V. 52, p. 345-380. 2007.

CASARIN, S. A. *et al.* Blendas. PHB/copoliésteres biodegradáveis–biodegradação em solo. **Polímeros**. **Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 1, p. 115-122, 2013a.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. – v. 1 – Brasília: **Conab**, 2020- v. quadrimestral. Disponível em: <http://www.conab.gov.br> . Acesso em: 21 de jan. 2020.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Companhia Nacional de Abastecimento. Séries históricas das safras: milho. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras> . Acesso em: 11 de abril de 2022.

COSTA, Ana. Rafaella. M. *et al.* Chain extension in poly(butylene-adipate-terephthalate). Inline testing in a laboratory internal mixer. **Polymer Testing**, v. 42, p. 115-121. 2015.

CHANDRA, Rustgi. Biodegradable polymers. **Progress in polymer science**. v. 23, p. 1273-1335. 1998.

CHANG, J.-H. *et al.* Poly (ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers. **Polymer**. v. 45, n. 3, p. 919-926. 2004

D'ALMEIDA, M.L.O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: **I – Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 1. ed., São Paulo: Instituto de Pesquisas do Estado de São Paulo, v. 1, 1978.

DA COSTA, Djeson Mateus Alves; DE OLIVEIRA, Raniely Alves. Queratina de penas de frangos nas propriedades de biofilmes de amido de milho-glicerol. **Revista**

Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, v. 15, n. 1, p. 57-61, 2020.

DA COSTA PEREIRA, Patricia Soares et al. Compósitos pead/bagaço de cana-de-açúcar: influência do processamento e fonte de pead. **Revista Univap**, v. 26, n. 51, p. 130-144, 2020.

DALTON, Howard; STIRLING, DI Co-metabolismo. *Transações Filosóficas da Sociedade Real de Londres. B, Ciências Biológicas*, v. 297, n. 1088, p. 481-496, 1982.

DAS, S.M.; *et al.* Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite. **Journal of Applied Polymer Science**.; v. 76, p. 1652-1661, 2000.

DEBOSSAM, Pedro Paulo Souza. Propriedades mecânicas e análise térmica de misturas de polipropileno e casca de café. 2016. **Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais**, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, RJ, 2016.

DE OLIVEIRA AGUIAR, Vinícius *et al.* Composites of polycaprolactone with cellulose fibers: morphological and mechanical evaluation. **Macromolecular Symposia**. 2016. p. 101-112.

DE MATOS COSTA, Anna Raffaella *et al.* Properties of biodegradable films based on poly (butylene succinate)(PBS) and poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) blends. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 2317, 2020.

DE SÁ FERNANDES, Marilaine. EVOLUÇÃO DA ÁREA PLANTADA, PRODUTIVIDADE E PRODUÇÃO DA CULTURA DO MILHO NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 46 ANOS. In: **Anais Colóquio Estadual de Pesquisa Multidisciplinar) & Congresso Nacional de Pesquisa Multidisciplinar**, Centro Universitário de Mineiros, Goiás, 2022.

DEALY, J. M.; LARSON, R. G. **Structure and rheology of molten polymers**. Hanser, Munich, 2006.

DEMARCHI, M. Análise da conjuntura agropecuária. Secretaria da Agricultura e do Abastecimento. **Revista de Política Agrícola**, v. 30, n. 1, p. 7 2019.

DEY, Subir K.; XANTHOS, Marino. Glass fibers. **Functional Fillers for Plastics**, v.28, p. 141-162, 2010.

DOS SANTOS ROSA, Bruna.; *et al.* Development of poly (butylene adipate-co-terephthalate) filled with montmorillonite-polypyrrole for pressure sensor applications. *Materials. Research*. v.22, p.201. 2019.

ESMAEILZADEH, J. *et al.* Microstructure and mechanical properties of biodegradable poly (D/L) lactic acid/polycaprolactone blends processed from the

solvent-evaporation technique. **Materials Science and Engineering**: v. 71, p. 807-819, 2017.

FAKHOURI, Farayde M. *et al.* Effect of fatty acid addition on the properties of biopolymer films based on lipophilic maize starch and gelatin. **Starch-Stärke**, v. 61, n. 9, p. 528-536, 2009.

FALCÃO, Gabriella Amorim *et al.* PBAT/organoclay composite films: preparation and properties. **Polymer Bulletin**, v. 74, p. 4423-4436, 2017

FALCÃO, Gabriella Amorim M. *et al.* PBAT/organoclay composite films. Part 2: Effect of UV aging on permeability, mechanical properties and biodegradation. **Polymer Bulletin**, v. 74, p. 1-14, 2017a.

FALCÃO, Gabriella Amorim Muniz, Filmes nanocompósitos poli (butileno adipato co-tereftalato)/argila organofílica, 2017. **Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais** - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2017b

FECHINE, Guilhermino José Macêdo. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. SciELO-Editora Mackenzie, 2013.

FERNANDES, Teresa Maria Dias *et al.* Elaboração e avaliação da biodegradabilidade de compósitos à base de poliéster e amido com palha de milho. 2013. **Tese de doutorado em Química**, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

FERRETO, Helio Fernando Rodrigues; LIMA, Luís Filipe Carvalho Pedroso de. Estudo da síntese copolímero olefínico à base de politetrafluoroetileno (PTFE) por meio da enxertia induzida por radiação gama. 2006. **Tese de doutorado em tecnologia nuclear**, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FLEMMING, Hans-Curt. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polymer degradation and stability**, v. 59, n. 1-3, p. 309-315, 1998..

FRANÇA, Renata Costa *et al.* Babassu coconut mesocarp (*Orbignya* sp.) as carbon source for production of culture media for *Trichoderma*. **J Biotec Biodivers**, v. 5, n. 1, p. 88-94, 2014.

GALDINO, Gérson Vargas, *et al.* Avaliação do efeito do reprocessamento do polietileno de ultra alto peso molecular sobre suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. 2014. **Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais**, Faculdade de Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul- RS, 2014.

GODOI, C. R.; SILVA, E. F. P. Silagem de milho como opção de volumoso aos ruminantes. **PUBVET**, Londrina- PR, v. 4, n. 14. 2010.

GUIMARÃES, J. L.; *et al.* Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v.80, p.130–138, 2010.

GURGEL, L. V. A. *et al.* Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. **Carbohydrate Polymers**, v.74, p.922-929, 2008.

GUTH, Thome Luiz Freire. Avaliação da política brasileira da formação de estoques estratégicos de milho: uma análise de seu desempenho no período 2009 a 2019, 2020. **Trabalho de Conclusão de curso em especialização em Gestão de Políticas Agropecuárias**, Escola Nacional de Administração Pública, Brasília, DF, 2020.

HAMID, Mohammad Zhariff Abdul, *et al.* Effect of grafting on properties of oil palm empty fruit bunch fiber reinforced polycaprolactone biocomposites. **Journal of reinforced plastics and composites**, 29.18: 2723-2731, 2010.

HEIDEMANN, Helena Meurer. Tratamento com plasma frio para melhorar a adesão de filmes de amido a filmes de policaprolactona e poli (ácido láctico). 2018. **Dissertação de mestrado em Engenharia Química**. Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2018.

HELLER-KALLAI, L. .2 Thermally modified clay minerals. **Developments in clay science**, v.1, p. 289-308 2006.

IBRAHIM, N. A. *et al.* Morphology, thermal and mechanical properties of biodegradable poly (butylene succinate)/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/clay nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 49, n. 15, p. 1571-1580, 2010.

HUANG, Scott J.; EDELMAN, Gilead P.; **Degradable Polymers: Principles and Applications**; Chapman & Hall: Londres, England, 1995.

ILYAS, R. A. *et al.* Natural fiber-reinforced polycaprolactone green and hybrid biocomposites for various advanced applications. **Polymers**, v. 14, n. 1, p. 182, 2022.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215-1233, 2013.

INTERNATIONAL STANDARD – ISO 15105/1. **Plastics Film and sheeting Determination of gas-transmission rate**, 2007.

JANIGOVA I *et al.* Nanocomposites with biodegradable polycaprolactone matrix. **Macromolecular Symposia**, v. 301, p.1–8, 2011.

Jl, Deyang *et al.* Transporte em banda em filmes finos de pequenas moléculas para matrizes de fototransistores de alta mobilidade e de detecção ultra-alta. **Comunicações da natureza** , v. 10, n. 1, pág. 1-8, 2019.

JESUS, Luiz Carlos Correia de *et al.* Comportamento térmico de compósitos de poliestireno reciclado reforçado com celulose de bagaço de cana. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 3, 2019.

KRZAN, A *et al.* Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 12, p. 2819-2833, 2006.

KOERNER, R. M *et al.* **Long-term durability and aging of geomembranes.** Waste containment systems: Construction, regulation, and performance, ASCE. p.106-134, 1990. .

KORNMANN, X. *et al.* Synthesis of epoxy–clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. **Polymer**, v. 42, n. 4, p. 1303-1310, 2001.

LENHANI, G.C. Obtenção e aplicação de celulose de resíduos agroindustriais em filmes compósitos. 2019. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)**, Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul- PR, 2019.

LUDUENÃ LN, Vazquez A, Effect of the type of clay organo-modifier on the morphology, thermal/mechanical/impact/barrier properties and biodegradation in soil of polycaprolactone/clay nanocomposites. **Journal Applied Polymer Science** v.128, p. 2648–2657, 2013.

LABET, Marianne; THIELEMANS, Wim. **Synthesis of polycaprolactone: a review.** **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 12, p. 3484-3504, 2009.

LAM, C. X. *et al.* Dynamics of in vitro polymer degradation of polycaprolactone-based scaffolds: accelerated versus simulated physiological conditions. **Biomedical materials**, v. 3, n. 3, p. 34 -108, 2008.

LIMA, Juliana Cisneiros. Estudo da cristalização não-isotérmica de Biocompósitos de poli (caprolactona)/fibra de coco. 2017. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.** Universidade Federal de Pernambuco, PE, 2017.

LIMA, M. A. *et al.* Effects of pretreatment on morphology, chemical composition and enzymatic digestibility of eucalyptus bark: a potentially valuable source of fermentable sugars for biofuel production—part 1. **Biotechnology for biofuels**, v. 6, n. 1, p. 75, 2013.

LIN W.J; LU, C.H; Characterization and permeation of microporous poly(ϵ -caprolactone) films. **Journal of Membrane Science.** v 198, P. 109-118, 2001.

LOH, Y.R. *et al.* Sugarcane bagasse—The future composite material: A literature review. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 75, p. 14–22, 2013.

LUDUEÑA, Leandro Nicolas, *et al.* Effect of extrusion conditions and post-extrusion techniques on the morphology and thermal/mechanical properties of polycaprolactone/clay nanocomposites. **Journal of Composite Materials**. v.48.n. 17, p. 2059-2070, 2014.

MACHADO, M. L. C. *et al.* Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli3-Hidroxibutirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 65-71, 2010.

MALINOWSKI, R. Application of the electron radiation and triallyl isocyanurate for production of aliphatic-aromatic co-polyester of modified properties. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 87, n. 9–12, p. 3307–3314, 2016.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. Artliber Ed., 2005.

MANDELKERN, L.; ALAMO, R. G. Thermodynamic quantities governing melting. In: **Physical properties of polymers handbook**. Springer, New York, NY, p. 165-186, 2007.

MARRAKCHI, Z. *et al.* Biocomposites based on polycaprolactone reinforced with alfa fibre mats. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 4, p. 742-747, 2012.

MARINELLI, A. L. *et al.* Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008

MARINHO, V. A. *et al.* Degradation and recovery in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, v. 58, p. 166-172, 2017.

MEI, Lúcia Helena; OLIVEIRA, Natália. Caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando Poli (ϵ -caprolactona) e borra de café. **Polímeros**, v. 27, p. 99-109, 2017.

MOHANTY, A. K. *et al.* Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials Engineer**. v. 276/277, p. 1-24, 2000.

MOSTAFA, N. A. *et al.* Production of biodegradable plastic from agricultural wastes. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 546–553, 2018.

MOGOȘANU, G. D.; GRUMEZESCU, A. M. Natural and synthetic polymers for wounds and burns dressing. **Int. J. Pharm.** 2014, 463, 127.

MOHANTY, Amar K. *et al.* (Ed.). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. CRC press, 2005.

MOHANTY, A. K. *et al.* Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular materials and Engineering**, v. 276, n. 1, p. 1-24, 2000.

MONTEIRO, S. N. *et al.* Mechanical and Structural Characterization of Curaua Fibers, In: **Characterization of Minerals, Metals & Materials - TMS Conference**, San Antonio, USA, CD - Rom, p. 369 - 375, 2006.

MORAES FILHO, Luiz Emílio Pessôa Timeni de. Desenvolvimento de filmes ativos de poli (butileno adipato co-tereftalato)(PBAT) e investigação da biodegradação em solo. 2020. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Química**, Universidade Federal de Pernambuco, PE, 2020.

MORALES, A. R *et al.* Nanocompósitos de PEAD/PEBDL-Avaliação da Esfoliação da Argila Organofílica Pela Aplicação do Modelo de Nielsen e das Propriedades Mecânicas, Ópticas e Permeabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 39-45, 2010.

MORELLI, F. C.; RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.

MORTON-JONES, G. **Polymer processing**. Springer. 1989.

MOURA, Marcia Regina de *et al.* Preparação de novos nanobiocompósitos comestíveis ativos contendo nanoemulsão de canela e pectina. **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 486-490, 2014.

MULINARI, D. R. *et al.* Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion. **Composites Science and Technology**, 2009. v.69, p. 214-219.

MUTHURAJ, R. *et al.* Studies on mechanical, thermal, and morphological characteristics of biocomposites from biodegradable polymer blends and natural fibers. In: **Biocomposites**. Woodhead Publishing, p. 93-140, 2015.

MURRAY, H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing, and Application of Kaolins, Bentonites, **Palygorskite–Sepiolite, and Common Clays**. Elsevier, Amsterdam. 2007.

NARAIN, Ravin (Ed.). **Polymer science and nanotechnology: fundamentals and applications**. Elsevier, 2020.

NEVORALOVÁ, Martina *et al.* Caracterização da estrutura e taxa de biodegradação de blendas de poli(ϵ -caprolactona)/amido. **Frontiers in Materials** , v. 7, p. 141, 2020.

NITZ, Hansjörg, *et al.* Reactive extrusion of polycaprolactone compounds containing wood flour and lignin. **Journal of applied polymer science**, 2011, 81.8: 1972-1984.

NOBREGA, M. M.; *et al.* An artificial neural network model for the prediction of mechanical and barrier properties of biodegradable films. **Mater Sci Eng C Mater Biol Appl**, v. 33, n. 7, p. 4331-6, 2015.

NUNES, João Vitor da Silveira *et al.* Caracterização mecânica e morfológica de fibras de coco tratadas superficialmente para utilização como reforço em polímeros. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, 2022.

OCHOA-YEPES, Oswaldo, *et al.* Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. **Carbohydrate polymers**. 2019, v. 208: 221-231.

OLIVEIRA, L. M. de *et al.* Principais agentes antimicrobianos utilizados em embalagens plásticas (Revisão). **Braz. J. Food Technol.** Preprint Serie, n.172, 2004.

OLIVEIRA, L. M.; QUEIROZ, G. C. Embalagens Plásticas Rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade, CETEA/ITAL, Campinas, 372p, 2008.

OCDE Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico. Perspectivas Mundiais do Plástico, 2022. Disponível em: < <https://www.oecd.org/latin-america/data/>> Acesso em: 24 de outubro de 2022.

ORGANIZAÇÃO DAS AÇÕES UNIDAS. Objetivos de desenvolvimento sustentável. Nações Unidas Brasil, 2022. Disponível em: < <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 24 de outubro de 2022.

PACI, M. *et al.* **Polym Degrad Stab.** V. 63, 1999, 11-14.

PANDEY, J. *et al.* Commercial potential and competitiveness of natural fiber composites. In: (Ed.). **Biocomposites**: Elsevier, p.1-15, 2015.

PARK, G. S.; CRANK, J. Diffusion in polymers. Park, G. S. "An experimental study of the influence of various factors on the time dependent nature of diffusion in polymers. **Journal of Polymer Science**; nº11.2, p.97-115,1968.

PATEL, B.; CHAKRABORTY, S. **Biodegradable polymers**: emerging excipients for the pharmaceutical and medical device industries. vol, v. 4, p. 126-157, 2013.

PATIL, Sharmila *et al.* Effect of polymer blending on mechanical and barrier properties of starch-polyvinyl alcohol based biodegradable composite films. **Food Bioscience**, v. 44, p. 101352, 2021.

PAIVA, Luciana Oliveira de *et al.* Elaboração de compósitos de poliéster e amido com palha de milho: caracterização e avaliação da biodegradabilidade. 2015. **Tese de doutorado em Química**. Universidade do estado do Rio de Janeiro, 2015.

PEDROTI, G. Ensaios de biodegradabilidade aeróbia de hidrocarbonetos derivados do petróleo em solos. **Tese de doutorado em Engenharia Ambiental**. Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.

PEREIRA, Debora Baptista. Estudo de filmes de policaprolactona carregados com atorvastatina para potencial aplicação em regeneração tecidual, 2020. **Dissertação de mestrado em Engenharia Química**, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2020.

PEREZ, C. *et al.* Creep behaviour of layered silicate/starch–polycaprolactone blends nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 480, n. 1, p. 259-265, 2008.

PINA, Hermano de Vasconcelos *et al.* Microbiological and cytotoxic perspectives of active PCL/ZnO film for food packaging. **Materials Research Express**, v. 7, n. 2, p. 025312, 2020.

PORDESIMO, L. O. *et al.* Variation in corn stover composition and energy content with crop maturity, **Biomass and Bioenergy**. v. 28, p. 366-374, 2005.

PORTAL DE PERIÓDICOS CAPES/MEC. Disponível em: < <https://www-periodicos-capes-gov-br.ez1.periodicos.capes.gov.br/index.php?>> . Acesso em: 07/11/2022.

POTHAN, L.A.; THOMAS, S. Effect of Hybridization and Chemical Modification on the Water-Absorption Behavior of Banana Fiber–Reinforced Polyester Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 3856-3865, 2004.

PROGELHOF, R. C.; THRONE, J. L. Polymer Engineering Principles: Properties, Processes, and Tests for Design. **Hanser Publishers, Postfach 86 04 20, 8000 Munich 86, Germany**, p.500, 1992.

PUGLIA, D. *et al.* Manufacturing of Natural Fiber/Agrowaste Based Polymer Composites. In: (Ed.). **Green Biocomposites**: Springer. p.125-147. 2017.

QYRESEARCHREPORTS. Global Polycaprolactone Polyol Market Insights, Forecast to 2025. Disponível em: <https://www.qyresearchreports.com/report/global-polycaprolactone-polyol-market-insights-forecast-to-2025.htm>. 2018.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. **Polymer/layered silicate nanocomposites**: a review from preparation to processing. *Progress in polymer science*, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

REUL, Lizzia Tanyra Albuquerque; CARVALHO, Laura Hecker; CANEDO, Eduardo Luis. Características Reológicas e Térmicas de Compósitos Policaprolactona/Babaçu. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 3, 2017.

REUL, Lizzia TA, *et al.* Polycaprolactone/babassu compounds: Rheological, thermal, and morphological characteristics. **Polymer Composites**. V.40, p.E540-E549, 2019,

RHIM, J.-W. *et al.* Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10, p. 1629-1652, 2013.

ROBINET, Jean-Charles, *et al.* Effects of mineral distribution at mesoscopic scale on solute diffusion in a clay-rich rock: Example of the Callovo-Oxfordian mudstone (Bure, France). **Water Resources Research**. 48.5, 2012.

ROSATO, D. V. *et al.* **Plastic product material and process selection handbook**. Elsevier, 2004.

ROWELL, R. M. *et al.* **Utilization of natural fibers in plastic composites: Problems and Opportunities**. Lignocellulosic – Plastics Composites. Edited by: LEÃO, A.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. São Paulo, p. 23 - 51. 1997.

RUBIO-LÓPEZ, A. *et al.* Compression after impact of flax/PLA biodegradable composites. **Polymer Testing**, v. 59, p. 127-135, 2017.

RYAN, A. Polymer processing and structure development. **Springer Science & Business Media**, 1998.

SABOYA, D. **Visão geral sobre polímeros biodegradáveis**. 7ª Semana de Polímeros. IMAUFRJ, 2013. Disponível em: <http://www.ima.ufrj.br/wp-content/uploads/2013/11/30-13.45-Pol%C3%ADmeros-biodegrad%C3%A1veis.pdf> . Acesso em 17/11/2022.

SALESA, Beatriz, *et al.* Carbon nanofibers in pure form and in calcium alginate composites films: new cost-effective antibacterial biomaterials against the life-threatening multidrug-resistant staphylococcus epidermidis. **Polymers**. 2019, 11.3: 453.

SANCHEZ, E. *et al.* Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. **Polímeros**. 2010.

SANTOS, Tiago Tibério dos, *et al.* Rheological characteristics PBAT/organoclay compounds. **REM-International Engineering Journal**. 2019, 72.2: 243-250.

SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 1, 2ª edição, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1989.

SANYANG, M. *et al.* Recent developments in sugar palm (*Arenga pinnata*) based biocomposites and their potential industrial applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 533-549.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; ANJOS, V. D. A.; ARDITO, E. F. G. **Embalagem para produtos Cárneos**. 1ª Ed. Campinas CETEA/ITAL, 1991.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; ANJOS, V. D. A.; ALVES, R. M. V.; ARDITO, E. F. G. **Embalagens Plásticas Flexíveis: principais polímeros e avaliações de propriedades**. 1ª Ed. Campinas CETEA/ITAL, 2002.

SCANDOLA, E. Z. M. Green Composites: An Overview. **Polymer Composites**, p. 1906 - 1915, 2011.

SERRA, Fátima Rocio Gomez. Elaboración de películas biodegradables con policaprolactona y almidón- celulosa de la cáscara de plátano verde (*Musa paradisiaca*). **Ciencia e Ingeniería de Alimentos**, v. 28, não. 2 P. 19-33, 2022.

SHANKAR, S.; RHIM, J. W. Polymer Nanocomposites for Food Packaging Applications. **Functional and Physical Properties of Polymer Nanocomposites**, p. 29, 2016.

SHEWFELT, R. L. Quality of minimally processed fruits and vegetables. **Journal of Food Quality**, v. 10, n. 3, p. 143-156, 1987.

SILVA, Monalisa Cristina Gomes da et al. Morfologia e biodegradação de compósitos de poli (ϵ -caprolactona) com fibra de coco verde. 2009. **Dissertação de mestrado em Química**, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2009.

SOUSA, Jokderlea Correa de. Estudo dos compósitos policaprolactona (PCL)/alumina e PCL/pentóxido de nióbio. 2020. **Tese de Doutorado em Engenharia Química**, Universidade Federal de Pernambuco, 2020.

SOUSA, M. F *et al.* Rheological and thermal characterization of PCL/PBAT blends. **Polymer Bulletin**, v.76 , 76, pp 1573–1593, 2018.

SULTANA, B. *et al.* Antioxidant potential of corncob extracts for stabilization of corn oil subjected to microwave heating. **Food Chemistry**, v. 104, n. 3, p. 997–1005, 2007.

TAYLOR, C. *et al.* Development and weatherability of bio-based composites of structural quality using flax fiber and epoxidized sucrose soyate. **Materials & Design**, v. 113, p. 17-26, 2017.

TEIXEIRA-NETO, Érico; TEIXEIRA-NETO, Ângela Albuquerque. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**. v.32.3, p.809-817, 2009.

THIYAGU, T. Alcohol/SiO₂ Nanocomposite Films for Packaging Applications. **Journal of Polymer Materials**, v. 32, v. 1, p. 93-101, 2015.

THOMAS, Sabu *et al.* (Ed.). **Sustainable polymer composites and nanocomposites**. Springer, 2019.

TOLGA G. *et al.* Extension in shelf life of fresh food using nanomaterials food packages. **Polym Plast Technol Eng** v.51,p.701–706, 2012

TOSCAN, Evelin *et al.* Potencial de utilização de resíduos da agricultura para a produção de embalagens biodegradáveis. **Anuário Pesquisa e Extensão Unoesc Joaçaba**, v. 3, p. e16663-e16663, 2018.

UTRACKI, L. A. **Clay-containing polymeric nanocomposites**. iSmithers Rapra Publishing, 2004.

VAN KREVELEN, D.; TE NIJENHUIS, K. **Product Properties (II): Environmental Behaviour and Failure. Properties of Polymers** (Fourth Edition), Elsevier, Amsterdam, p. 847-873, 2009.

VAN WILLIGE, R. W. G. **Effects of flavour absorption on foods and their packaging materials**. Wageningen Univ., 2002.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L., On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. **Polymer Testing** v.40, p.33-38 ,2014.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L., Complex cold crystallization peaks in PET/OS blends. **Polymer Testing** v.41, p.26-32, 2015.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; LIMA, C. A. V.; ALMEIDA, Y. M. B.; RABELLO, M. S., The effect of polystyrene on the crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). **Materials Research (BR)** v.18, p.235-239 , 2015a.

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

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; ARAÚJO, 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: Ciência e Tecnologia** v.25, p.296-304, 2015c.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S.; FECHINE, G. J. M.; Photodegradation and photostabilization of poly(3-hydroxybutyrate). **Materials Research (BR)** v.19, p.759-764,2016.

WILLIAMS, O. S.; DOHERTY, M. P.; CHRISTOPHER, M. Fellows. **Industrial Crops and Products**. v.33, p.259, 2011.

WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer— polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 10, p. 1217-1256, 2010.

WU, C. S. Preparation and characterizations of polycaprolactone/green coconut fiber composites. **Journal of applied polymer science**, v. 115, n. 2, p. 948-956, 2010.

XIAO, J. *et al.* Preparation and characterization of poly (butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 5, p. 1030-1035, 2005.

XU, X.; GUO, S. A.; **Polym Plast Technol.** Eng. V 34, 1995, 621.

XU, J. *et al.* Production and characterization of cellulose nanofibril (CNF) from agricultural waste corn stover. **Carbohydrate Polymers**, v. 192, p. 202–207, 2018.

XANTHOS, M. **Functional fillers for plastics.** John Wiley & Sons, 2010.

YAHIAOUI, Farida *et al.* Desenvolvimento de filmes nanocompósitos de PCL/nanoargila antimicrobianos com propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água aprimoradas para aplicações em embalagens. **Polymer Bulletin** , v. 72, n. 2, p. 235-254, 2015.

ZAIDI, L. *et al.* Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability** 95, 1751–1758. 2010.

ZHANG, R., RAMAMOORTHY, A. Dynamics-based selective 2D 1H/1H chemical shift correlation spectroscopy under ultrafast MAS conditions. **The Journal of chemical physics**, v.142(20), p. 201-204, 2015.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

FALCÃO, Gabriella Amorim Muniz et al. Effect of organoclay and corn straw on the properties of polycaprolactone composite films. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 13, p. e85111333808, 2022. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/33808> . Acesso em: 27 oct. 2022.

Research, Society and Development

2022-09-28 | Journal article

DOI: [10.33448/rsd-v11i13.33808](https://doi.org/10.33448/rsd-v11i13.33808)

CONTRIBUTORS: Gabriella Amorim Muniz Falcão; Tatiara Gomes de Almeida; Fernanda Menezes de Sousa; Lindembergue Pereira Costa Júnior; Laura Hecker de Carvalho; Gloria Maria Vinhas; Yêda Medeiros Bastos de Almeida

[Register](#) [Login](#)

RESEARCH, SOCIETY AND DEVELOPMENT

HOME CURRENT ARCHIVES ABOUT ▾

[SEARCH](#)

HOME / ARCHIVES / VOL.11 NO.13 / Engineerings

Effect of organoclay and corn straw on the properties of polycaprolactone composite films

Gabriella Amorim Muniz Falcão
Federal University of Pernambuco
<https://orcid.org/0000-0002-3250-9894>

Tatiara Gomes de Almeida
Federal University of Campina Grande
<https://orcid.org/0000-0002-2025-2868>

Fernanda Menezes de Sousa
Federal University of Campina Grande
<https://orcid.org/0000-0002-0208-2666>

Lindembergue Pereira Costa Júnior
Federal University of Pernambuco

JOURNAL METRICS

Índice H5 (Google Metrics): 21
(2022)

LANGUAGE

English
Español (España)
Português (Brasil)

MAKE A SUBMISSION

