

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

Lindembergue Pereira Costa Júnior

Efeito da argila organofílica e palha de milho nas propriedades de compósitos híbridos
de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)

Recife

2023

Lindembergue Pereira Costa Júnior

Efeito da argila organofílica e palha de milho nas propriedades de compósitos híbridos de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, como requisito para à obtenção do título de Doutor em **Ciência de Materiais**.

Área de concentração: materiais não-metálicos.

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

Prof.^a Dr.^a Laura Hecker de Carvalho

Prof.^a Dr.^a Glória Maria Vinhas

Agência Financiadora: CNPQ

Recife

2023

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

C838e Costa Júnior, Lindembergue Pereira
Efeito da argila organofílica e palha de milho nas propriedades de compósitos híbridos de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) / Lindembergue Pereira Costa Júnior. – 2023.
102 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Yêda Medeiros Bastos de Almeida.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2023.
Inclui referências e apêndices.

1. Materiais não metálicos. 2. PBAT. 3. Argila organofílica. 4. Palha de milho. 5. Biodegradável. I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de (orientadora). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2023 - 175

Lindembergue Pereira Costa Júnior

Efeito da argila organofílica e palha de milho nas propriedades de compósitos híbridos de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, como requisito para à obtenção do título de Doutor em **Ciência de Materiais**.

Área de concentração: materiais não-metálicos.

Aprovado em: 28 de agosto de 2023.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Eduardo Padron Hernandez (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Prof^a. Dr^a. Michele Félix de Andrade (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo (Examinador Externo)
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)

Prof^a. Dr^a. Tatiara Gomes de Almeida (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, força superior que me protege em todos os momentos e me afasta de presenças negativas. Obrigado!

À minha mãe, Maria Verônica, o ser humano mais importante da minha vida. Te amo!

Ao meu pai, Lindembergue Pereira, que sempre me apoiou e aconselhou. Homem exemplo de foco e perseverança. Te amo!

Aos meus irmãos, que cresceram comigo, que sempre foram meus melhores amigos, parceiros e companheiros. Amo vocês!

A professora Laura Hecker de Carvalho, que lapida meus conhecimentos e me orienta desde o início da minha trajetória acadêmica. Muito obrigado!

As professoras Yêda Medeiros B. de Almeida e Glória Maria Vinhas, que foram fundamentais para realização e finalização desse trabalho. Obrigado!

A todos os professores de todas as disciplinas do PGMTR, por se dedicarem ao desenvolvimento educacional.

À coordenação do PGMTR, em especial a Ingrid Vanessa pela sua competência.

À UFCG e ao SENAI, pela disponibilidade dos laboratórios.

A todos os colegas que também fazem parte do meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Ao CNPq pelo apoio na forma de bolsa concedida.

RESUMO

A pesquisa desenvolvida, trata da produção, caracterização e determinação das propriedades de filmes extrudados e corpos de prova injetados de compósitos PBAT/argila organofílica C20A e de um novo material compósito híbrido PBAT/argila C20A/palha de milho. Analisou-se o efeito da incorporação e o teor das cargas na estrutura, propriedades reológicas, mecânicas, barreira, absorção de água e biodegradabilidade. Foram produzidos compósitos PBAT/argila contendo 1, 3 e 5% (m/m) de argila organofílica e compósitos híbridos de PBAT contendo 2, 6 e 10% (m/m) de reforço constituído por argila e palha de milho na proporção 1:1. Após a mistura à quente, em reômetro de torque, os componentes foram triturados em moinho de facas e os grânulos foram extrudados na forma de filmes planos e injetados no formato de corpos de prova de tração. Os resultados de reometria de torque mostram um discreto aumento na degradação dos sistemas com a adição das cargas (argila e palha de milho). Verificou-se melhoria da resistência à tração dos filmes extrudados de compósitos PBAT/argila com adição de 1% da carga na matriz polimérica e dos corpos de prova injetados de compósitos PBAT/argila com adição da carga de 3% e 5% no polímero. Em geral, o alongamento na ruptura dos compósitos PBAT/argila foi superior nos filmes extrudados. Quando a fibra vegetal é adicionada aos sistemas de polímero e argila, observa-se uma tendência de perda de resistência à tração e diminuição do alongamento de todos os sistemas em estudo e um aumento do módulo elástico para corpos de prova injetados e diminuição para filmes extrudados. Além disso, os novos compósitos híbridos apresentaram maior taxa de absorção de água comparado a todos os sistemas em estudo e uma taxa de biodegradabilidade de 6,84% para os corpos de prova e de 3,47% para os filmes planos após 140 dias. O novo material híbrido apresentou ineficiência nas propriedades de barreira, ao triplicar o valor da permeabilidade ao O₂ na amostra de filmes em relação ao PBAT puro, dificultando sua aplicação em embalagens de alimentos e revestimentos protetores, mas podem ser indicados para embalagens permeáveis uma vez que favorecem o frescor de alguns vegetais e carnes.

Palavras-chave: PBAT; argila organofílica; palha de milho; biodegradável.

ABSTRACT

The research carried out deals with the production, characterization and determination of the properties of extruded films and injected test specimens of PBAT/C20A organoclay composites and a new hybrid composite material PBAT/C20A clay/corn straw. The effect of incorporation and filler content on the structure, rheological and mechanical properties, barrier, water absorption and biodegradability were analyzed. PBAT/clay composites containing 1, 3 and 5% (m/m) of organoclay and PBAT hybrid composites containing 2, 6 and 10% (m/m) of reinforcement consisting of clay and corn straw in a 1:1 ratio. After hot mixing, in a torque rheometer, the components were crushed in a knife mill and the granules were extruded in the form of flat films and injected in the form of tensile test specimens. The torque rheometry results show a slight increase in the degradation of the systems with the addition of fillers (clay and corn straw). There was an improvement in the tensile strength of extruded PBAT/clay composite films with the addition of 1% filler in the polymer matrix and of injected PBAT/clay composite specimens with the addition of 3% and 5% filler in the polymer. In general, the elongation at break of PBAT/clay composites was higher in extruded films. When vegetable fiber is added to polymer and clay systems, there is a tendency towards a loss of tensile strength and a decrease in elongation for all systems under study and an increase in the elastic modulus for injected specimens and a decrease for extruded films. Furthermore, the new hybrid composites showed a higher water absorption rate compared to all systems under study and a biodegradability rate of 6.84% for the test specimens and 3.47% for the flat films after 140 days. The new hybrid material showed inefficiency in its barrier properties, tripling the O₂ permeability value in the film sample in relation to pure PBAT, making its application in food packaging and protective coatings difficult, but it can be recommended for permeable packaging as it favors the freshness of some vegetables and meats.

Keywords: PBAT; organoclay; corn straw; biodegradable.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.	20
Figura 2 -	Estruturas idealizadas dos compósitos e nanocompósitos de polímero-argila.	24
Figura 3 -	Estrutura química dos meros que formam o polímero PBAT (Ecoflex™).	26
Figura 4 -	Camadas constituintes da esmectita: folha tetraédrica (acima) e folha octaédrica (abaixo).....	28
Figura 5 -	Estrutura em camada da montmorilonita (MMT).	29
Figura 6 -	Transformação da argila montmorilonita natural em organofílica.	30
Figura 7 -	Fórmula geral para um sal quaternário de amônio.....	30
Figura 8 -	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.	33
Figura 9 -	Resíduos de palha de milho após a colheita.....	35
Figura 10 -	Características da planta do milho. a) Planta do milho. b) Espiga do milho. c) Sabugo do milho.	36
Figura 11 -	Estrutura química dos componentes das fibras vegetais: a) celulose, b) hemicelulose e c) lignina.	37
Figura 12 -	Representação das ligações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermolecular e B) ligação de hidrogênio intramolecular.	38
Figura 13 -	Seção transversal de um misturador interno de laboratório com rotores tipo <i>roller</i>	43
Figura 14 -	Curva de torque versus tempo obtido em um misturador interno.....	44
Figura 15 -	Produção de filmes planos na extrusora.....	47
Figura 16 -	Injetora de plásticos.	47
Figura 17 -	Permeação de um gás através de um filme plástico.....	50
Figura 18 -	Insumos utilizados para desenvolvimento dos compósitos. (A) Palha de Milho, (B) Argila organofílica Cloisite (C20A) e (C) PBAT.....	53

Figura 19 -	Fluxograma metodológico das etapas de preparação das composições, filmes, corpos de provas e os respectivos ensaios realizados.....	54
Figura 20 -	Corpos de prova para ensaios mecânicos de tração em filmes.	59
Figura 21 -	Corpos de prova tipo gravata para ensaio de tração.	59
Figura 22 -	Ensaio de absorção dos corpos de prova imersos em béqueres com 50 mL de água destilada.....	61
Figura 23 -	Temperatura (a) e torque (b) como função de tempo no processamento para amostras de PBAT e PBAT/C20A em diferentes composições.....	63
Figura 24 -	Temperatura (a) e torque (b) como função de tempo no processamento para amostras de PBAT e PBAT/C20A/PM em diferentes composições.....	63
Figura 25 -	Temperatura (a) e torque ajustado (b) em função do tempo obtidos no processamento para as amostras de PBAT e PBAT/C20A em diferentes composições, no intervalo de 8–10 min.....	64
Figura 26 -	Temperatura (a) e torque ajustado (b) em função do tempo obtidos no processamento para as amostras de PBAT e PBAT/C20A/PM em diferentes composições, no intervalo de 8–10 min.	65
Figura 27 -	Valor médio do torque ajustado no intervalo de tempo de processamento de 8 a 10 min para PBAT puro e PBAT/C20A e PBAT/C20A/PM.	67
Figura 28 -	Imagens do PBAT de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.	74
Figura 29 -	Imagens do PBAT/C20A em teor de 1% de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.....	75
Figura 30 -	Imagens do PBAT/C20A em teor de 3% de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.....	75
Figura 31 -	Imagens do PBAT/C20A em teor de 5% de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.....	76

Figura 32 -	Imagens do PBAT/C20A/PM em teor de 2% de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.....	76
Figura 33 -	Imagens do PBAT/C20A/PM em teor de 6% de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.....	77
Figura 34 -	Imagens do PBAT/C20A/PM em teor de 10% de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.....	77
Figura 35 -	Absorção de água (%) após 672 horas de PBAT puro, compósitos de PBAT/C20A e compósitos híbridos de PBAT/C20A/PM dos corpos de prova injetados.....	80
Figura 36 -	Curva de perda de massa em função do tempo de biodegradação para os corpos de prova injetados.....	81
Figura 37 -	Curva de perda de massa em função do tempo de biodegradação para os filmes.....	82
Figura 38 -	Aspecto visual dos corpos de prova no início (14 dias) e fim (140 dias) do período de biodegradação.....	84
Figura 39 -	Aspecto visual dos filmes no início (14 dias) e fim (140 dias) do período de biodegradação.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características do PBAT.....	53
Tabela 2 -	Parâmetros do reômetro de torque durante o estágio final de processamento (8-10min). Valores de temperatura média ($\bar{T}$), torque ajustado médio ($\overline{Z^*}$), inclinação do torque ajustado médio (dZ^*/dt), variação relativa do torque ajustado ($-R_z$) e taxa de variação da massa molar média ponderal ($-R_M$) para o PBAT e seus compósitos	66
Tabela 3 -	Teor de umidade dos filmes e corpos de prova injetados (CPi) de PBAT, PBAT/C20A, PBAT/ C20A/PM.	68
Tabela 4 -	Espessura média dos filmes de PBAT, dos compósitos de PBAT/C20A e dos compósitos híbridos de PBAT/C20A/PM	69
Tabela 5 -	Índice de fluidez do PBAT e dos seus compósitos.	70
Tabela 6 -	Propriedades mecânicas em tração dos filmes de PBAT e dos seus compósitos.	71
Tabela 7 -	Propriedades mecânicas em tração dos corpos de prova (CP) de PBAT e dos seus compósitos.	72
Tabela 8 -	Permeabilidade ao gás oxigênio.....	78
Tabela 9 -	Perda de massa (%) em função do tempo de biodegradação para os corpos de prova injetados.....	101
Tabela 10 -	Perda de massa (%) em função do tempo de biodegradação para os filmes extrudados.....	101
Tabela 11 -	Absorção de água (%) em função do tempo (horas) para todos os corpos de prova injetados.....	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABIEF	Associação Brasileira da Indústria de Embalagens
ABRE	Associação Brasileira de Embalagens
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CMMT	Montmorilonita Organicamente Modificada
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EB	Feixe de Elétrons
FTIR	Espectroscopia na Região no Infravermelho
GTR	<i>Gas Transmission Rate</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMT	Montmorilonita Natural
MO	Microscopia Óptica
PBAT	Poli(butileno adipato-co-tereftalato)
SB	Benzoato de Sódio
TGA	Análise Termogravimétrica
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivo Geral	17
1.1.1	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	Biodegradação e polímeros biodegradáveis	18
2.2	Compósitos e nanocompósitos poliméricos	22
2.3	Poli(butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT	25
2.4	Argila organofílica	27
2.5	Fibras vegetais	32
2.5.1	Palha de milho	34
2.6	Compósitos e nanocompósitos com argila organofílica e/ou fibra vegetal	38
2.7	Processamento e propriedades de materiais poliméricos	42
2.7.1	Reômetro de torque	43
2.7.2	Extrusão de filmes poliméricos	45
2.7.3	Injeção de polímeros	47
2.8	Permeabilidade em filmes poliméricos	49
2.9	Absorção de água em polímeros	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	Materiais	52
3.2	Processamento das composições – Reômetro de torque	54
3.2.1	Degradação durante o processamento	55
3.3	Processamento dos filmes – Extrusão	57
3.4	Processamento dos corpos de prova de tração – Injeção	57
3.5	Caracterização dos materiais	57
3.5.1	Teor de umidade dos filmes extrudados e dos corpos de prova de tração injetados	57
3.5.2	Índice de fluidez	58
3.5.3	Ensaio mecânico de tração em filmes extrudados	58
3.5.4	Ensaio mecânico de tração em corpos de prova injetados	59
3.5.5	Microscopia óptica dos filmes extrudados e corpos de prova de tração injetados	60
3.5.6	Ensaio de permeabilidade ao gás oxigênio	60
3.5.7	Ensaio de absorção de água	60
3.5.8	Ensaio de biodegradação	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63

4.1	Análise de reometria de torque.....	63
4.1.1	Degradação durante o processamento.....	65
4.2	Teor de umidade dos filmes extrudados e dos corpos de prova de tração injetados	67
4.3	Determinação da espessura de filmes compósitos (PBAT/C20A/PM) e (PBAT/C20A)	69
4.4	Determinação do índice de fluidez (IF)	69
4.5	Propriedades mecânicas de filmes extrudados	71
4.6	Propriedades mecânicas dos sistemas injetados.....	72
4.7	Microscopia óptica dos filmes extrudados e corpos de prova de tração injetados....	74
4.8	Permeabilidade ao gás oxigênio	78
4.9	Análise da absorção de água dos corpos de prova injetados.....	80
4.10	Análise da biodegradabilidade dos sistemas em estudo	81
5	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
6	CONCLUSÃO	86
	REFERÊNCIAS.....	87
	APÊNDICE A – ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS	101
	APÊNDICE B – ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS AMOSTRAS	102

1 INTRODUÇÃO

O ano de 2015 apresentou um momento histórico ao reunir os países e a população mundial para decidir sobre novos caminhos com o objetivo de melhorar a vida da sociedade no planeta. As ações tomadas naquele ano resultaram nos novos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que se baseiam nos oito Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (ODM). Desta forma, a busca por materiais poliméricos ambientalmente corretos passa a ser uma escolha que atenda às necessidades da geração atual, mas que garanta a integridade do ecossistema no futuro (NAÇÕES UNIDAS, 2023).

Com os objetivos, se almejou até 2020, alcançar o manejo ambientalmente saudável dos produtos químicos e de todos os resíduos, ao longo de todo o ciclo de vida destes, de acordo com os marcos internacionais acordados, e reduzir significativamente a liberação destes para o ar, água e solo, para minimizar seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente e, até 2030, reduzir o impacto ambiental negativo *per capita* das cidades, inclusive prestando especial atenção à qualidade do ar, gestão de resíduos municipais e outros (NAÇÕES UNIDAS, 2023).

A Fundação Getúlio Vargas (FGV), em seu estudo macroeconômico exclusivo da indústria brasileira de embalagem, demonstrou que o valor bruto da produção física de embalagens atingiu em 2022 o montante de R\$ 123,2 bilhões, um crescimento de 3,9% em relação ao ano de 2021. Dos segmentos usuários de embalagens, o setor de serviços apresentou crescimento de 24,4% no ano. Esse resultado foi influenciado pelo fim das restrições fitossanitárias impostas pelo governo ao combate a pandemia da COVID-19, que viabilizou a abertura do comércio. O nível de emprego na indústria de embalagem atingiu 244.836 mil postos de trabalho em 2022, o que representou um crescimento de 2% em relação ao mesmo período em 2021. A indústria de plástico, a que mais emprega, registrou em 2022, 132.456 mil empregos formais, correspondendo a 54,1% do total de postos de trabalho do setor (ABRE, 2023).

“Estes números são importantes para expor o potencial do setor e, principalmente, mostrar como o plástico tem um papel fundamental no desenvolvimento social e econômico da sociedade moderna. No período da pandemia, o plástico deixou de ser o vilão e voltou a ser reconhecido como um material nobre e de valor imensurável no cotidiano das pessoas, com ênfase à proteção dos alimentos e garantia de acesso a

medicamentos” (ABRE, 2023), comentou o Presidente da ABIEF, empresário Rogério Mani, no entanto a sustentabilidade não pode ser deixada de lado.

Nesse contexto, a substituição de polímeros sintéticos convencionais por outros materiais menos agressivos ao meio ambiente como os polímeros biodegradáveis, é uma das soluções para diminuir os resíduos poliméricos, principalmente os oriundos de embalagens descartáveis que não sofrem degradação biótica, as quais permanecem poluindo e agredindo o meio ambiente após seu descarte (NOBREGA *et al.*, 2013; KANWAL *et al.*, 2022).

Diversos polímeros biodegradáveis derivados de fontes naturais renováveis ou de fontes não-renováveis como o petróleo têm sido pesquisados na tentativa de buscar soluções ambientalmente favoráveis frente à possível escassez dos recursos fósseis e aos problemas ambientais causados pelo descarte dos polímeros sintéticos que demoram anos para se decomporem no meio ambiente. Uma das alternativas industriais para diminuir a problemática do descarte de resíduos plásticos, é o uso de produtos biodegradáveis conformados em equipamentos de extrusão e injeção (BARDI *et al.*, 2014; KANWAL *et al.*, 2022).

O Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é um exemplo de polímero biodegradável considerado como sendo um dos polímeros mais promissores para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, com aplicabilidade direcionada para filmes flexíveis para embalagens de alimentos (KUCHNIER, 2014; MONDAL *et al.*, 2015; ALMEIDA *et al.*, 2016).

Entretanto, o PBAT possui baixas propriedades de barreira ao vapor de água, o que limita sua aplicação para o setor industrial de embalagens, pois ocorre a diminuição do tempo de vida útil de diversos alimentos pela sua contaminação com ambientes externos trazidos através dos vapores de água. Dessa forma, pesquisas envolvendo nanocompósitos e compósitos de PBAT estão sendo desenvolvidas a fim de maximizar várias propriedades do PBAT para torná-lo viável em aplicação de filmes e outros componentes para embalagens poliméricas biodegradáveis (RAJA *et al.*, 2015).

Nanocompósitos poliméricos estão entre os sistemas híbridos mais estudados na última década (ALMEIDA *et al.*, 2016; FALCÃO *et al.*, 2017; KAMAL *et al.*, 2021). Nessa subclasse de materiais compósitos, a incorporação de argilas organofílicas nanoparticuladas que interagem em escala nanométrica com a matriz polimérica, gera produtos com propriedades mecânicas, térmicas e de barreira elevadas, em baixos níveis

de carregamento. Portanto, o desenvolvimento e uso de nanocompósitos tendo como matriz polímeros biodegradáveis, estáveis durante o processamento, consiste numa das formas de ampliar as aplicações desses materiais e contribuir para o seu uso de forma ambientalmente mais correta (FUKUSHIMA *et al.*, 2012; ALMEIDA *et al.*, 2016; FALCÃO *et al.*, 2017; KAMAL *et al.*, 2021).

Os compósitos constituem uma outra classe de materiais que são promissores na alternativa de buscar melhorias de propriedades. Um compósito de matriz polimérica pode ser reforçado com cargas na forma de fibras vegetais, tanto incorporadas ao polímero virgem, quanto em substituição às fibras sintéticas já utilizadas em compósitos na construção civil, embalagens e na indústria automotiva. Logo, o conhecimento e compreensão das características físico-químicas dos resíduos vegetais, faz com que a melhoria das propriedades e a redução de custos alcançadas através do uso de fibras naturais, como reforço, em compósitos poliméricos, sejam mais facilmente obtidas (SANYANG *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2018; SEO *et al.*, 2021).

A utilização de resíduos de fibras vegetais em compósitos de matrizes poliméricas biodegradáveis, tende a reduzir a poluição causada por esses produtos quando descartados no meio ambiente. Além disso, produzem peças mais leves e de manuseio mais seguro já que essas fibras não formam arestas cortantes ao serem quebradas, possuem baixo custo, são atóxicas, apresentam menor densidade e provocam menor desgaste nos equipamentos convencionais de processamento de polímeros do que as fibras sintéticas. Outro aspecto relevante é que são produtos oriundos de fonte renovável, considerando que sua produção depende da energia da luz solar (BARBOSA, 2011; SANYANG *et al.*, 2016; RUBIO-LÓPEZ *et al.*, 2017; SEO *et al.*, 2021).

Outra forma de expandir a utilização de materiais de fontes naturais e renováveis e diminuir os impactos ambientais causados por polímeros sintéticos é o desenvolvimento de novos materiais híbridos. Uma alternativa é a utilização em conjunto de cargas nanoparticuladas e fibras vegetais na síntese de compósitos poliméricos biodegradáveis, com o intuito de promover uma possível sinergia entre os mecanismos de atuação dos reforços sobre as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e de biodegradação do polímero (GOMES, 2016; PINHEIRO, 2016).

Um sistema, que ainda não foi explorado, é o desenvolvimento de compósitos híbridos a base de argila Cloisite organofílica e palha de milho, ambos utilizados como reforço em matriz de PBAT. Além das excelentes propriedades das cargas já supracitadas,

há também os aspectos sociais e ambientais, já que o Brasil se consolidou como o terceiro maior produtor de milho no mundo perdendo apenas para os EUA e a China (VEJA, 2023) e possui potencial para ser um dos principais produtores e consumidores mundiais de argila (AESTNM, 2019). O incentivo ao uso destes insumos pode ser um fator importante para o desenvolvimento econômico do nosso país. Sendo assim, esta é uma frente de pesquisa de interesse e promissora a ser explorada e motivo de nossa contribuição científica por se tratar de um trabalho inédito.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo dessa pesquisa é o desenvolvimento do compósito PBAT/argila organofílica C20A e de um novo material compósito híbrido, utilizando o PBAT como matriz e a argila organofílica C20A e uma fibra vegetal de palha de milho como reforço.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito das cargas adicionadas a matriz do PBAT, por reometria de torque;
- Determinar o índice de fluidez das amostras;
- Produzir corpos de prova de tração em injetora e filmes planos em extrusora e comparar suas propriedades;
- Analisar o comportamento mecânico dos corpos de prova de tração injetados e dos filmes extrudados, por ensaio mecânico de tração;
- Analisar a superfície das amostras através de microscopia óptica;
- Avaliar a permeabilidade ao gás oxigênio dos filmes extrudados;
- Determinar a absorção de água dos corpos de prova injetados e dos filmes extrudados;
- Realizar o ensaio de biodegradação das amostras em solo preparado de acordo com a norma ASTM G-160-03.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biodegradação e polímeros biodegradáveis

Os polímeros apresentam propriedades adequadas para diversas aplicações, como em embalagens, materiais de construção, produtos de higiene, indústria automobilística e até mesmo no setor aeroespacial (CALLISTER, RETHWISCH, 2020). Sua durabilidade pode levar a problemas ambientais, particularmente no caso de polímeros convencionais derivados do petróleo, pois esses materiais, em geral, não são biodegradáveis e, devido à sua resistência à degradação biológica, acumulam-se e poluem o meio ambiente. Além disso, nas últimas décadas, o preço do barril de petróleo apresentou instabilidade, tendo custo de US\$80,47 em outubro/2018, US\$42,82 em julho/2020, US\$130,00 em março/2022 e US\$75,41 em maio de 2023, transferindo considerável preocupação ao setor industrial de transformação de plásticos. Estes fatores, têm levado ao fomento de estudos sobre o uso de compósitos poliméricos biodegradáveis, que sejam capazes de substituir os polímeros convencionais, com a finalidade de mitigar a poluição ambiental da atualidade (VROMAN, TIGHZERT, 2009; ZHONG *et al.*, 2020; PODER, 2023).

A biodegradação é um processo natural pelo qual substâncias químicas orgânicas no ambiente são convertidas em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como os ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre. A biodegradação só pode ocorrer dentro da biosfera com microrganismos que desempenham um papel fundamental no processo, pela ação de enzimas, seja em aerobiose ou anaerobiose, promovem a lise macromolecular, reações denominadas de bióticas. As reações abióticas, como oxidação, fotodegradação ou hidrólise auxiliam, também o processo de fragmentação das cadeias poliméricas, as quais são posteriormente assimiladas pelas células (VROMAN, TIGHZERT, 2009; ZHONG *et al.*, 2020; ASIANDU *et al.*, 2022; VENKATESAN *et al.*, 2022).

A biodegradabilidade e taxa de biodegradação de materiais são afetadas pela composição química, meio e condições de degradação adotadas. O comportamento mecânico desses materiais, por sua vez, depende da composição química, estrutura, processamento, armazenamento, envelhecimento e condições de uso (ASIANDU *et al.*, 2022; VENKATESAN *et al.*, 2022).

A *International Organization for Standardization* (ISO) e a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) definem plásticos biodegradáveis, respectivamente, como:

ISO 472: 1988 - Um determinado plástico, que sofre alterações na estrutura química, sob específicas condições ambientais, resultando na perda de algumas propriedades que devem ser mensuradas por testes com métodos padrão apropriados, em períodos de tempo pré-determinados, sendo que estas mudanças na estrutura química devem resultar da ação natural de microrganismos.

ASTM D883-18 – É aquele em que todo o carbono orgânico deverá ser convertido para biomassa, água, dióxido de carbono, e/ou metano via a ação natural de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias e fungos, em um período de tempo consistente com as condições ambientais do método de disposição (CHANDRA, RUSTGI, 1998; VIEIRA, 2010).

Para ocorrer a biodegradação de um polímero, é necessário que microrganismos (bactérias, fungos ou algas) se alimentem desse material. No entanto, para que seja formado uma colônia destes microrganismos é necessário que eles produzam enzimas capazes de quebrar as ligações químicas dos polímeros. Para isso, o meio ambiente deve ser controlado em condições adequadas como temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio a fim de favorecer o crescimento e a proliferação dos microrganismos. Quanto maior for a velocidade de crescimento desses seres, mais rápida será a degradação do polímero. Naturalmente, a escala de tempo na qual ocorre a biodegradação é uma das variáveis mais importantes a serem consideradas. De modo geral, a escala de tempo adequada é da ordem de semanas ou meses (PEDROTI, 2007; PAOLI, 2008; ZHONG *et al.*, 2020; ASIANDU *et al.*, 2022; VENKATESAN *et al.*, 2022).

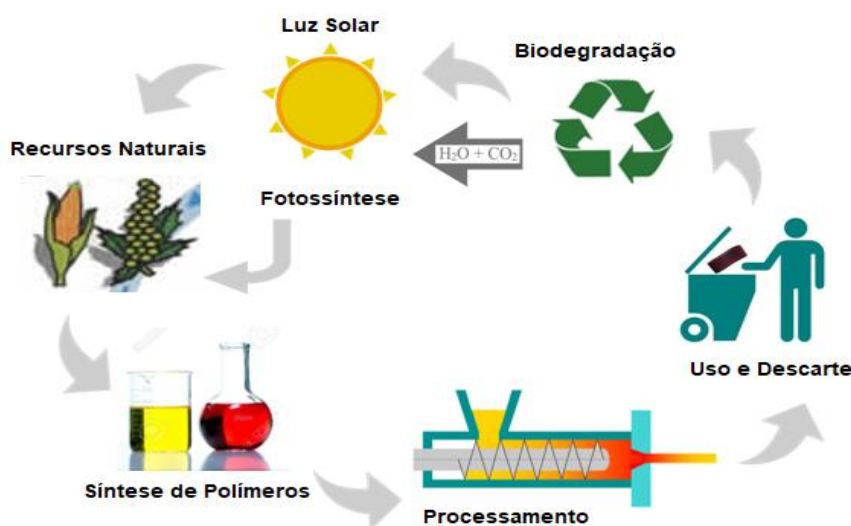
A biodegradabilidade de um polímero é definida por normas reconhecidas internacionalmente. Essas normas definem o uso de uma colônia padrão de microrganismos em condições padrão de umidade e temperatura. A vantagem desses seres é que eles, ao contrário de organismos mais desenvolvidos, podem se adaptar a diferentes fontes de “nutrientes” variando o tipo de enzimas que produzem (LAM *et al.*, 2008; PAOLI, 2008).

Tipicamente o teste de biodegradabilidade é feito observando-se o crescimento da colônia de microrganismo. O meio contém todos os nutrientes necessários para a sua reprodução, exceto uma fonte de carbono, que nesse caso será o polímero (LAM *et al.*, 2008).

Algumas normas como a ASTM 6400, EN 13432 e a ABNT NBR 15448 são utilizadas para certificar a biodegradabilidade de um polímero. A norma ASTM 6400, por exemplo, especifica que pelo menos 90% do material deve ser convertido em CO₂, água e húmus através da ação microbiológica em no máximo 180 dias e não deve impactar negativamente nas plantas (ASTM 6400, 2021).

Polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes renováveis (por exemplo, amido e Polihidroxialcanoatos) ou de fontes não renováveis (por exemplo, policaprolactona). Os polímeros biodegradáveis mais amplamente estudados são polissacarídeos alifáticos (celulose e seus derivados, particularmente amido) e poliésteres alifáticos, aromáticos ou de copolímero de estrutura híbrida alifática/aromática. O uso de polímeros biodegradáveis de origem renovável tem despertado grande interesse devido ao menor impacto ambiental causado por sua origem, pois fornece um balanço positivo de dióxido de carbono (CO₂) após sua compostagem, além de exibir a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado, como ilustrado na Figura 1 (RAY, BOUSMINA, 2005; BRITO *et al.*, 2011; REDDY *et al.*, 2013; VENKATESAN *et al.*, 2022; DHANRAJ *et al.*, 2022).

Figura 1 - Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.



Fonte: (Adaptado de BRITO *et al.*, 2011, p. 128).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em diferentes tipos que dependem dos processos envolvidos e das fontes de síntese. Estes polímeros podem ser obtidos diretamente da biomassa (proteínas e polissacarídeos), biopolímeros sintéticos a partir da biomassa, como o poli(ácido lático) (PLA) ou petroquímicos, como a

policaprolactona (PCL), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA), poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) ou aqueles obtidos por fermentação microbiana, como por exemplo, polihidroxialcanoatos (PHA), em destaque à classe, tem o polihidroxibutirato (PHB) (LIU, 2006; STLOUKAL *et al.*, 2015; MAT YASIN *et al.*, 2022).

Os polímeros biodegradáveis possuem aplicações no campo biomédico, particularmente na engenharia e na administração de fármacos. O grande benefício de um sistema biodegradável de liberação de fármacos é a capacidade do transportador de fármacos em direcionar a liberação da sua carga útil para um local específico no corpo e depois degradar em materiais não tóxicos que são então eliminados do corpo pelas vias metabólicas. Além disso, os polímeros biodegradáveis são de interesse significativo para a engenharia de tecidos e regeneração e, também, em aplicações ortopédicas, tais como osso e substituição de articulações (HUAYU *et al.*, 2012; MARIN *et al.*, 2013; MAT YASIN *et al.*, 2022).

Além da medicina, os polímeros biodegradáveis são utilizados para reduzir o volume de resíduos sólidos derivados de embalagens plásticas. Entre os polímeros mais utilizados para fins de embalagens, filmes e recipientes, estão o poli (ácido láctico) (PLA) e o poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT). Cerca de 40% da produção de polímeros é destinada para produção de embalagens, sendo, metade para embalagens de alimentos. Assim sendo, é de grande importância buscar alternativas de polímeros, que diminuam principalmente os impactos ambientais, gerados pelo seu descarte pós-consumo (VROMAN, TIGHZERT, 2009; MAJID *et al.*, 2010; DHANRAJ *et al.*, 2022).

Vários estudos de métodos que permitem a obtenção de polímeros biodegradáveis são realizados. Um deles é a introdução de um comonômero biodegradável em um copolímero, como, por exemplo, copolimerização de poliamida com um aminoácido (PAOLI, 2009). Alguns polímeros biodegradáveis são fabricados pelo método supracitado e alguns são produzidos em larga escala. O PBAT produzido pela empresa BASF, por exemplo, é um poliéster que resulta da policondensação de 1,4 butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico constituído por dois tipos de comonômeros: um segmento “rígido” de tereftalato de butileno (BT), que consiste em monômeros de 1,4 butanodiol e ácido tereftálico; e o segundo segmento “flexível” de adipato de butileno (BA), o qual consiste em monômeros de 1,4 butanodiol e ácido adípico. Esse polímero pode ser

processado por extrusão para a produção de filmes finos e transparentes (PAOLI, 2009; PLÁSTICO, 2021).

2.2 Compósitos e nanocompósitos poliméricos

Materiais compósitos consistem na combinação física de dois ou mais materiais com características individuais distintas. Um é a fase contínua, também denominada matriz (material em maior quantidade), e a outra corresponde a fase descontínua ou reforço (material em menor quantidade). Em compósitos, as cargas ou reforços são envolvidos na matriz e cada constituinte permanece com as suas características individuais (SHAO-YUN *et al.*, 2019; CALLISTER, RETHWISCH, 2020).

As propriedades dos compósitos variam em função das propriedades dos componentes individuais, das suas interações, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, isto é, da forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas de reforço que, podem contribuir para o aumento da resistência mecânica do material (SHAO-YUN *et al.*, 2019; CALLISTER, RETHWISCH, 2020).

As matrizes mais comuns utilizadas no desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos são as poliméricas, em razão das vantagens que os polímeros oferecem em relação a outros tipos de materiais (cerâmica ou metal), como baixa densidade, facilidade de processamento, produção e redução de custos. Na maioria das aplicações, as propriedades dos polímeros são modificadas utilizando fibras sintéticas (fibra de vidro ou carbono), fibras vegetais (juta, cânhamo ou palha de milho) e materiais particulados (argila, calcário ou areia), para adequá-las aos requisitos solicitados pelo mercado (SAHEB, JOG, 1999; AGUIAR, 2010; BRITO *et al.*, 2011; STOJŠIC *et al.*, 2022).

Dentre os materiais compósitos, as aplicações envolvendo reforços fibrosos tem gerado grande interesse em pesquisas, uma vez que a forma fibrosa de um material possui elevada resistência à tração e alto módulo de elasticidade (LOPES, 2017; FALCÃO, 2022). Na indústria espacial, observa-se a utilização de compósitos reforçados por fibras no desenvolvimento de materiais mais leves e sua utilização em menor quantidade e apresentando maior resistência que os já utilizados (REZENDE, 2000). Na indústria esportiva, materiais tradicionais estão sendo substituídos por estes compósitos: raquetes de tênis, varas de pesca e caiaques são alguns exemplos (SAINT GOBAIN, 2020; STOJŠIC *et al.*, 2022).

Nanocompósitos constituem uma classe de materiais que envolvem a dispersão e interação de materiais em nano-escala em uma matriz. São combinações entre uma matriz e partículas nanométricas que atuam como reforço. Essa classe de materiais começou a ser estudada na década de 80 pelo laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila (COELHO, SANTOS, 2007; PAVLIDOU, PAPASPYRIDES, 2008).

Atualmente, os nanocompósitos poliméricos têm sido amplamente divulgados em trabalhos científicos. Seus principais estudos e aplicações comerciais são na área de embalagens, com o objetivo da melhoria de propriedades de barreira a gases de filmes e no desenvolvimento de embalagens rígidas, e na área automobilística com o enfoque na melhoria das propriedades mecânicas, muitas vezes sem implicação do custo e permitindo a redução do peso do produto (MULLER *et al.*, 2017; QI *et al.*, 2018; STOJŠIĆ *et al.*, 2022; FALCÃO *et al.*, 2022).

Os nanocompósitos podem se apresentar em três dimensões em escala nanométrica, e podem ser exemplificados com as nanopartículas esféricas de sílica obtidas pelo método sol-gel *in situ*, ou pela polimerização promovida diretamente da superfície delas, entre outros. Quando duas dimensões estão na ordem de nanômetros formando materiais com aspectos alongados, pode-se formar nanotubos, como os nanotubos de carbono. O terceiro tipo de nanocompósito é caracterizado por apresentar uma dimensão na escala de nanômetro, por exemplo, as argilas que, quando introduzidas na matriz polimérica podem gerar sistemas com morfologia esfoliada ou intercalada (LAGALY, 1999; ZHU *et al.*, 2019; STOJŠIĆ *et al.*, 2022; ABBAS, 2023).

Nanocompósitos poliméricos são comumente baseados em matrizes de polímeros reforçadas com nano-enchimentos tais como sílica, argilas, zeólitas, entre outros. Nanocompósitos que apresentam uma fase ultrafina, tipicamente na faixa de 1-100 nm, apresentam melhorias em suas propriedades quando comparados com micro e macro-compósitos em baixos níveis de carregamento (MENEGETTI, QUTUBUDDI, 2006; BHARATIYA *et al.*, 2021; STOJŠIĆ *et al.*, 2022).

A maioria dos nanocompósitos poliméricos são obtidos pela intercalação do polímero no interior das galerias dos silicatos. Há uma grande variedade de argilas (silicatos lamelares) sintéticas ou naturais, que são capazes de satisfazer as condições específicas para intercalação de polímeros. (ALEXANDRE, DUBOIS, 2000; PAVLIDOU, PAPASPYRIDES, 2008).

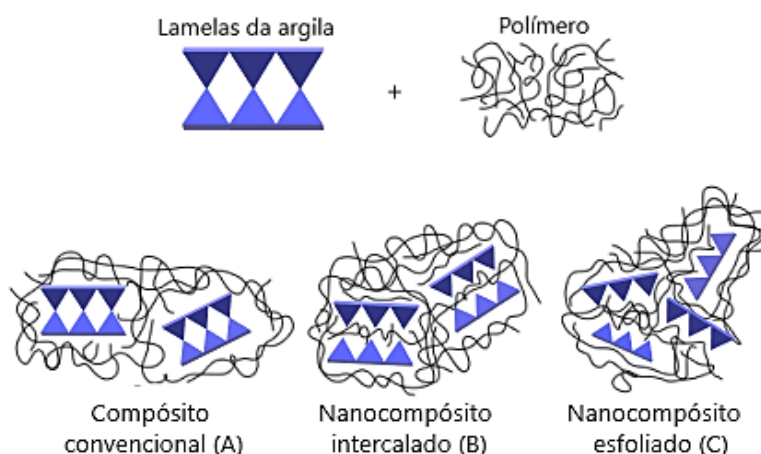
A mistura de polímeros e argilas tem sido muito estudada na última década para a produção de materiais em nanoescala (MONDAL *et al.*, 2014; MONDAL *et al.*, 2015; ALMEIDA *et al.*, 2016; FALCÃO *et al.*, 2017; FALCÃO *et al.*, 2022; STOJŠIĆ *et al.*, 2022). Os nanocompósitos polímero/argila representam uma alternativa racional para polímeros convencionais pois, empregando uma adição mínima (<6 %) de argila, podem originar polímeros com maior dureza, viscosidade, tenacidade, resistência ao fogo e à ignição, densidade reduzida, melhorias nas propriedades mecânicas, boa transparência, maior estabilidade térmica, decréscimo na permeabilidade a gases, dentre outras propriedades (GOPAKUMAR *et al.*, 2002; SAGHEER *et al.*, 2015; ZHU *et al.*, 2019; BHARATIYA *et al.*, 2021).

Materiais polímero-argila são divididos em três tipos gerais:

- a) Microcompósitos convencionais: a argila age como um enchimento convencional;
- b) Nanocompósitos intercalados: consiste em uma inserção regular de polímero entre as camadas de argila;
- c) Nanocompósitos esfoliados: as camadas de 1 nm de espessura apresentam excelente dispersão nas matrizes poliméricas (o registro entre tactóides de argila é perdido).

Os nanocompósitos esfoliados são os que geram maior interesse, pois estes fazem com que aumentem as interações entre o polímero e a argila, devido a esta apresentar maior área superficial de contato. A Figura 2 apresenta as estruturas citadas.

Figura 2 - Estruturas idealizadas dos compósitos e nanocompósitos de polímero-argila.



Fonte: (Adaptado, ALEXANDRE, DUBOIS, 2000, p. 5).

Os nanocompósitos de polímero/argila, quando intercalados ou esfoliados, podem alcançar as mesmas características, e até mesmo apresentar propriedades mecânicas

superiores às de compósitos convencionais, em baixos níveis de carregamento. Esses materiais podem ser processados por extrusão e injeção, técnicas essas normalmente utilizadas para obtenção de polímeros convencionais (sem reforço) ou de compósitos com níveis de carregamento relativamente baixos (ZHU *et al.*, 2019). Também podem ser processados nas formas de filmes e fibras. Contudo, não é qualquer mistura física de um polímero com um silicato (ou um material inorgânico em geral) que forma um nanocompósito. Muitas vezes, a separação em fases discretas e a aglomeração das partículas podem ocorrer, acarretando a redução da resistência e a produção de materiais frágeis (GIANNELIS, 1996; SAGHEER *et al.*, 2015). Nanocompósitos poliméricos de matriz biodegradável vem sendo estudados, e dentre estes destaca-se o PBAT (FALCÃO *et al.*, 2017; FALCÃO *et al.*, 2022; ABBAS, 2023).

2.3 Poli(butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT

Dentre os polímeros biodegradáveis disponíveis comercialmente, o poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), produzido pela BASF, comercializado com o nome comercial Ecoflex™, é uma alternativa promissora para aplicações em embalagem devido à sua boa processabilidade e biocompatibilidade, além de surgir como alternativa aos plásticos convencionais. O PBAT é um copoliéster alifático-aromático sintético biodegradável, derivado principalmente de 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico, possui massa molar média de $6,6 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ e tem bom balanço entre a biodegradação e as propriedades físicas desejáveis (ALMEIDA *et al.*, 2016; SHANKAR, RHIM, 2016; KANWAL *et al.*, 2022; VENKATESAN *et al.*, 2023).

O PBAT é flexível, apresenta estrutura com longas cadeias lineares e maior alongamento na ruptura que a maioria dos poliésteres biodegradáveis, boas propriedades térmicas e mecânicas, incluindo propriedades de tração comparáveis às do polietileno de baixa densidade (FUKUSHIMA *et al.*, 2012). A parte alifática é responsável pela sua biodegradabilidade, e a parte aromática fornece boas propriedades mecânicas comparadas com outros polímeros (ZEHEMMEYER *et al.*, 2016; KANWAL *et al.*, 2022; VENKATESAN *et al.*, 2023).

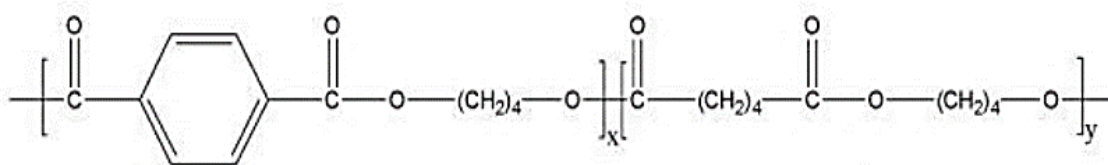
A permeabilidade ao vapor de água relativamente alta e o alto custo da matéria-prima restringem seu uso comercial em embalagens flexíveis. Para melhorar a aplicabilidade do PBAT, vários estudos relatam misturas com outros materiais, formando

blendas, compósitos ou nanocompósitos com biomassa ou cargas minerais para atender à crescente demanda por utilização sustentável e renovável de recursos (WANG *et al.*, 2016; ZEHETMEYER *et al.*, 2016; FALCÃO *et al.*, 2017; FALCÃO *et al.*, 2022).

Segundo a empresa Basf (2020) durante a sua decomposição, o PBAT comporta-se como um composto orgânico regular. Os microrganismos presentes no solo e, particularmente em adubos, precisam somente de algumas poucas semanas ou meses para degradar completamente este co-poliéster sem deixar resíduos.

A Figura 3 mostra a representação da estrutura química do PBAT.

Figura 3 - Estrutura química dos meros que formam o polímero PBAT (Ecoflex™).



Fonte: (XIAO, LU, YEH, 2009, p. 3755).

O PBAT pode ser combinado a outros materiais degradáveis de fontes renováveis sem influenciar a perda do aroma, gosto e frescor dos alimentos, e por isso permite sua ampliação na aplicação no setor de embalagens alimentícias. Quando adicionado a embalagens de amido espumado, fornece resistência ideal para esta aplicação, além de reduzir sua susceptibilidade à quebra e aumentar sua resistência à gordura, umidade e variação de temperatura (FUKUSHIMA *et al.*, 2012).

O PBAT foi desenvolvido especialmente para a aplicação em filmes flexíveis para embalagens de alimentos. Os filmes de PBAT são totalmente biodegradáveis em condições favoráveis e, assim, abrem uma nova possibilidade para o descarte de embalagens (KUCHNIER, 2014). Outra vantagem deste polímero é causar menos danos ecológicos no descarte, pois degrada-se em algumas semanas, com auxílio de enzimas. Além disso, o PBAT pode ser processado em equipamentos convencionais de processamento de polímeros termoplásticos (ALMEIDA *et al.*, 2016).

Segundo o fabricante, o PBAT apresenta boa estabilidade térmica em temperaturas inferiores a 230 °C. Estudos recentes desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) na Universidade Federal de Campina Grande confirmam essa estabilidade, onde mudanças significativas na

viscosidade não ocorrem até 200°C, porém indicam que esta pode ser alterada com a incorporação de aditivos, podendo levar tanto a uma redução quanto a um aumento na viscosidade dos sistemas, dependendo das condições de processamento adotadas e do aditivo utilizado (ALMEIDA *et al.*, 2016; FALCÃO *et al.*, 2017; FALCÃO *et al.*, 2022).

2.4 Argila organofílica

Argilas são materiais naturais, formadas pela alteração de rochas e apresentam partículas de granulometria com diâmetro inferior a 2 μm . Podem ser encontradas nas cores branca, amarelada ou avermelhada e são formadas quimicamente por silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo outros elementos como ferro, potássio e lítio. Possuem em sua formação partículas cristalinas podendo conter também matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita e minerais amorfos (BARBOSA, ARAÚJO, OLIVEIRA, 2006).

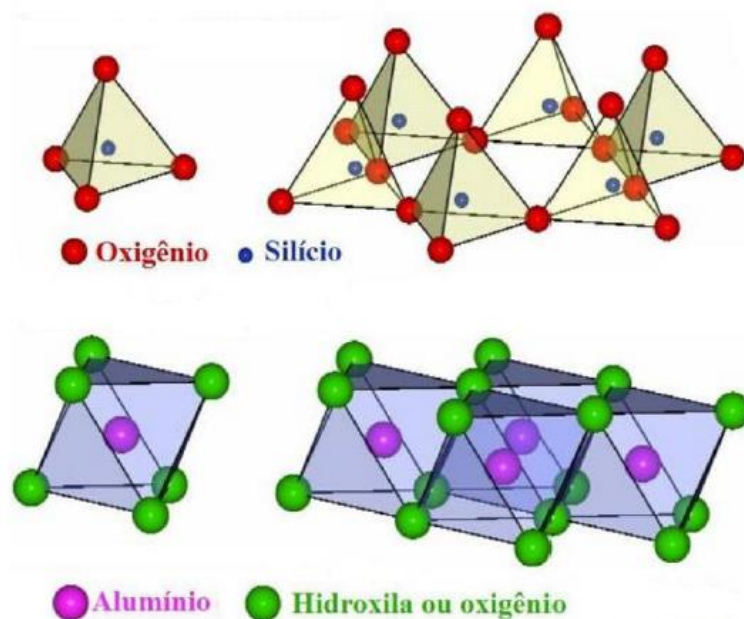
Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles, e apresentam propriedades especiais, incluindo capacidade de troca catiônica, plasticidade quando molhado, capacidades catalíticas e de inchar em solventes específicos, adsorção, propriedades reológicas e coloidais e baixa permeabilidade, características essas que corroboram para que sejam aplicadas como fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros (compósitos e nanocompósitos), elastômeros, papel, etc. (SANTOS *et al.*, 2002; PERGHER, DETONI, MIGNONI, 2005; GUGGENHEIM, KREKELER, 2011).

As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as bentonitas, as quais apresentam granulação muito fina, compostas essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%. A crescente utilização das argilas do grupo esmectita no preparo das argilas organofílicas ocorre devido às pequenas dimensões dos cristais, à elevada capacidade de troca de cátions e à capacidade de inchamento em água, que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e completa (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008; ARCHIBONG *et al.*, 2023).

As esmectitas são aluminossilicatos hidratados e pertencem à categoria de silicatos ou filossilicatos (os silicatos em camadas mais comuns usados nos nanocompósitos), com estrutura cristalina em camadas, tendo importantes propriedades

relacionadas a 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. O ordenamento das camadas se dá através de interações do tipo Van der Waals (UTRACKI, 2004; ABBAS, 2023). As unidades das estruturas cristalinas estão representadas na Figura 4.

Figura 4 - Camadas constituintes da esmectita: folha tetraédrica (acima) e folha octaédrica (abaixo).



Fonte: (Adaptado de CARASTAN, DERMARQUETTE, 2007, p. 350).

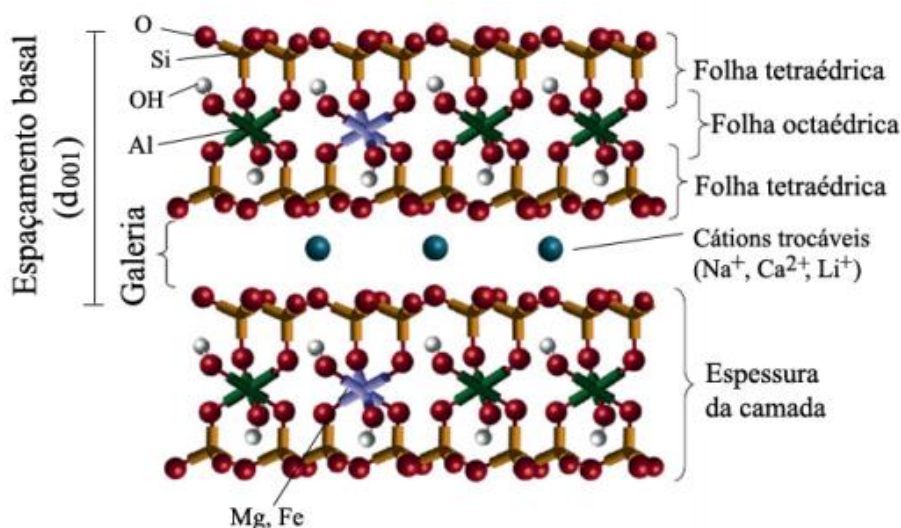
Um argilomineral natural possui distância interplanar basal $d_{(001)}$ e a espessura determinada para o espaçamento interlamelar é da ordem de 9 a 15 Å (SANTOS, 1989). As interações entre as lamelas de argilominerais cristalinos ocorrem por forças de Van der Waals. De maneira geral, essas interações 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 (PAUL, ROBESON, 2008; ABBAS, 2023).

O empilhamento das camadas por fracas forças de Van der Waals e eletrostáticas dá origem a um espaço vazio denominado 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 fórmula da célula unitária da montmorilonita é $\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}^{+}_{0,67}$, 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 (COELHO *et al.*, 2007; ROBINET *et al.*, 2012). A estrutura geométrica do argilomineral montmorilonita é mostrada na Figura 5.

Figura 5 - Estrutura em camada da montmorilonita (MMT).



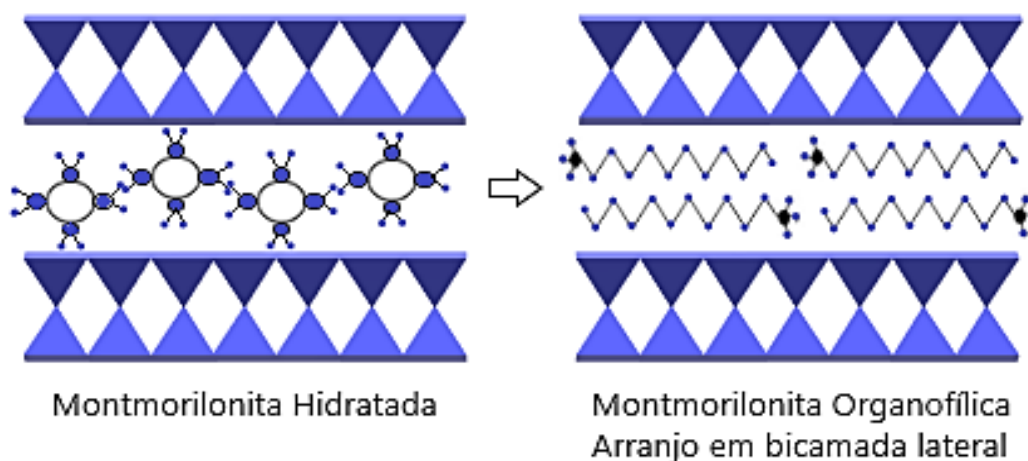
Fonte: (PAUL, ROBESON, 2008, p. 3189).

A síntese de bentonitas ou montmorilonitas organofílicas pode ser feita por troca de íons. Nesta técnica, procede-se à modificação superficial da argila bentonita com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente Na^+ , que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quartenários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008; ABBAS, 2023; ARCHIBONG *et al.*, 2023). Trocando-se os cátions interlamelares da argila por cátions orgânicos, como por exemplo, surfactantes catiônicos, o caráter da argila é modificado de hidrofílico para hidrofóbico e a argila pode ser denominada como argila organofílica, sendo capaz de adsorver compostos orgânicos (LOPES *et al.*, 2011).

Os surfactantes catiônicos intercalados na argila podem adquirir quatro diferentes orientações: monocamada lateral; bicamada lateral; pseudo-tricamada e parafina. Estas diferentes orientações são diferenciadas a partir do ângulo de difração do plano (001), e consequentemente, seu espaçamento basal (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008; XI *et al.*, 2004; ARCHIBONG *et al.*, 2023). No caso da argila organofílica (MMTO), o seu espaçamento basal indica que o seu arranjo é do tipo bicamada lateral, visto que esta estrutura possui espaçamento típico de aproximadamente 1,8 nm.

A Figura 6 ilustra a transformação da montmorilonita natural em organofílica.

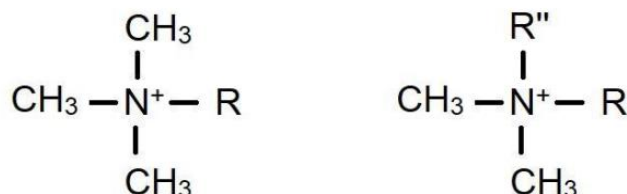
Figura 6 - Transformação da argila montmorilonita natural em organofílica.



Fonte: (Adaptado de ZHAO *et al.*, 2017, p. 3).

A maioria dos estudos científicos voltados para a substituição de cátions inorgânicos visando à obtenção de argilas organofílicas utiliza principalmente sais de amina primária alifática ou, mais frequentemente, o cátion quaternário de amônio, de fórmula geral $[(CH_3)_3NR]^+$ ou $[(CH_3)_2NRR']^+$ (CARVALHO, 2011), conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Fórmula geral para um sal quaternário de amônio.



Fonte: (SILVA, 2012, p. 23).

Sendo R e R'' os grupos alquila, ligados diretamente a um átomo de nitrogênio (N) tetravalente, por meio de ligações covalentes, enquanto que o ânion (X^-), usualmente brometo (Br) ou cloreto (Cl^-), permanece ligado ao nitrogênio por ligações iônicas (eletrostática), formando o sal (SILVA, 2012).

Grande diversidade de sais quaternários de amônio são utilizados para síntese de argilas organofílicas. No Quadro 1 são apresentados os sais mais utilizados para esta finalidade.

Quadro 1 - Cátions de sais de quaternários de amônio frequentemente utilizados para preparar argilas organofílicas.

Cátion Quaternário	Abreviação	Fórmula
Tetrametilamônio	TMA	$(CH_3)_4N^+$
Trimetil Fenilamônio	TPMA	$C_6H_5N^+(CH_3)_3$
Benzil Trimetilamônio	BTMA	$C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_3$
Hexadecilpiridínio	HDPY	$C_6H_5N^+(C_{16}H_{33})$
Benzil Dimetil Tetradecilamônio	BDTDA	$C_6H_5CH_2N^+(C_{14}H_{29})(CH_3)_2$
Hexadeciltrimetilamônio	HDTMA	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$
Diocadecildimetilamônio	DODMA	$(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2$

Fonte: (Adaptado de PARK, AYOKO, FROST, 2011, p. 294).

Os sais utilizados na modificação das argilas possuem hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácidos graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio, onde se situa a parte catiônica da molécula. Esses compostos não são tóxicos, mas biodegradáveis, com propriedades tensoativas ou surfactantes (BARBOSA, ARAÚJO, OLIVEIRA, 2006).

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 (MENEGETTI, QUTUBUDDI, 2006; ZAIDI *et al.*, 2010; ARCHIBONG *et al.*, 2023).

2.5 Fibras vegetais

Fibras vegetais ou fibras lignocelulósicas, morfologicamente são células esclerenquimatosas de forma tipicamente prosenquimatosas, ou seja, de comprimento igual a muitas vezes a largura. Quando comparadas às fibras artificiais, apresentam vantagens ecológicas, pois quando compostadas ou incineradas liberam a mesma quantidade de dióxido de carbono consumida durante seu desenvolvimento. Além disso, possuem vantagens sociais (geram empregos rurais), mecânicas (mais leves, resistentes) e econômicas (são de menor custo, já que sua produção requer pouca energia) (JACOB, THOMAS, 2008). Durante seu processamento, geram resíduos essencialmente orgânicos e deixam escórias que podem ser utilizados na geração de energia elétrica e, ao final de seu ciclo de vida, são biodegradáveis (BRITO *et al.*, 2011).

Ultimamente esforços científicos estão voltados ao uso das fibras vegetais em substituição às fibras sintéticas que são, hoje, predominantemente utilizadas em compósitos, particularmente na fabricação de embalagens de matrizes poliméricas (XU *et al.*, 2018; SULAIMAN *et al.*, 2023). A indústria está disposta a cada vez mais utilizar as fibras naturais em seus produtos desde que haja redução de custos e melhoria da qualidade. Esses requisitos são mais facilmente obtidos com um melhor aproveitamento das plantas e seus resíduos pelo conhecimento e compreensão de suas características físico-químicas e biológicas (SANYANG *et al.*, 2016; RUBIO-LÓPEZ *et al.*, 2017).

O Brasil é um dos países que possuem a maior biomassa do mundo e a maior extensão territorial cultivável. Nele existe uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas, como: sisal, coco, juta, curauá, fibra de bagaço de cana-de-açúcar e fibra de palha de milho, como observado na Figura 8. 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, pois sua boa estabilidade térmica e propriedades mecânicas permitem que

sejam empregadas em compósitos, particularmente nos biodegradáveis (PANDEY *et al.*, 2015; PUGLIA *et al.*, 2017; SULAIMAN *et al.*, 2023).

Figura 8 - 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, p. 68).

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, atoxidade, menor densidade e abrasividade. O uso dessas fibras em substituição às sintéticas na fabricação de compósitos poliméricos, portanto, não só provoca menor desgaste nos equipamentos convencionais de processamento de polímeros, como reduz a quantidade de energia derivada de combustíveis fósseis, considerando que sua produção depende da energia da luz solar (SANYANG *et al.*, 2016; SAHAYARAJ *et al.*, 2022).

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 desvantagem das fibras vegetais é a elevada absorção de água que ocorre devido a presença dos grupos hidroxila da celulose, o que pode ocasionar baixa

adesão entre as fibras e grande parte das matrizes poliméricas. A degradação hidrolítica das fibras vegetais a partir da presença de moléculas de água, promove a liberação de substâncias voláteis em torno de 200 °C, e estas apresentam início de perda de massa em aproximadamente 220 °C, fato que limita sua temperatura de processamento. Assim, durante o processamento de compósitos, é importante sempre realizar a secagem das fibras.

As propriedades dos materiais compósitos fibrosos são fortemente dependentes das propriedades da fibra, bem como de seus parâmetros microestruturais tais como: o diâmetro, comprimento, distribuição de tamanho, fração em volume, arranjo e orientação, assim como as propriedades interfaciais polímero/fibra. Os compósitos reforçados com fibras vegetais enfrentam um risco maior de degradação quando aplicados em ambientes externos, se comparados aos compósitos de fibras sintéticas. A biodegradação de um compósito ocorre com a degradação dos seus constituintes individuais, como também, com a perda da resistência interfacial entre eles (AZWA *et al.*, 2013; SAHAYARAJ *et al.*, 2022).

O processamento de compostos termoplásticos modificados com fibras naturais é bastante complexo devido à natureza higroscópica das fibras lignocelulósicas. As fibras podem gerar vapores ao serem moldadas pelo processo de injeção, por exemplo, e resultar em um produto com porosidade afetando as propriedades mecânicas do material modificado e com microestrutura semelhante a um expandido estrutural. 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; MANRICH, 2013).

2.5.1 Palha de milho

A produção mundial de milho na safra de 2021/2022 foi de 1,21 bilhão de toneladas. Esta produção é relativamente concentrada em poucos países, com destaque para os três maiores produtores mundiais os Estados Unidos, com 34,5% (381 milhões de toneladas), seguido da China, com 25,4% (280 milhões de toneladas) e o Brasil, com 9,2% (101 milhões de toneladas) (USDA, 2023). Neste cenário, assim como toneladas de milho são produzidas, toneladas de sabugo e palha de milho também o são, e estes subprodutos são descartados ou subutilizados, o que estimula pesquisadores a estudar

métodos de utilização desses resíduos para fabricação de materiais relevantes (LENHANI, 2019; STRIEGEL, 2020; MOHAMMED *et al.*, 2022).

A Figura 9 mostra o que vem a ser o resíduo aqui referido como “palha de milho”.

Figura 9 - Resíduos de palha de milho após a colheita.



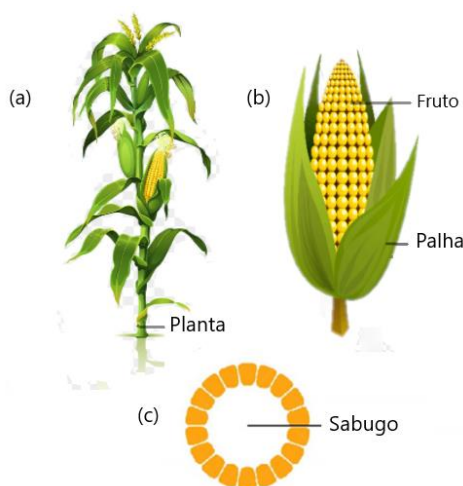
Fonte: (DREAMSTIME, 2020, p. 1).

A palha de milho representa cerca de 10 % do peso da espiga seca, o que permite a estimativa de produção global, na safra de 2021/2022, de 121 milhões de toneladas, considerando o volume de milho produzido mundialmente no mesmo período de 1,21 bilhão de toneladas, como comentado anteriormente (LENHANI, 2019; STRIEGEL, 2020; USDA, 2023). No Brasil, o total de palha produzida na mesma safra pode ser estimado em 10,1 milhões de toneladas. Estes dados mostram que a palha de milho é um material com enorme quantidade disponível, sendo também de fácil obtenção, uma vez que os plantios de milho estão distribuídos por todo país (CONAB, 2018; DEMARCHI, 2019; MOHAMMED *et al.*, 2022).

A palha de milho é destinada, principalmente, à alimentação animal ou diretamente misturada ao solo como fertilizante natural, bem como na produção de cigarros, embalagens de doces, artesanato de cestaria e de bonecas. Por ser um material lignocelulósico, essa palha pode ser utilizada para a obtenção de celulose. Em regiões com escassez de madeira, como Filipinas e China, têm-se aproveitado palhas como matéria-prima para a obtenção de pasta celulósica para a fabricação de papéis e papelão (MOHAMMED *et al.*, 2022). O recurso também pode ser queimado diretamente, embora isso possa ter graves impactos ambientais, e não seja consistente com a economia circular. Desta forma a destinação dessa palha para outros fins é importante do ponto de vista ambiental e econômico (MARCONCINI *et al.*, 2007; CARDOEN *et al.*, 2015).

A espiga do milho (*Zea mays* L.) é compreendida pelo fruto do milho, disposto em fileiras regulares presas no sabugo e envoltos pela palha, que tem a função de proteger a espiga (Figura 10) (GODOI, SILVA, 2010).

Figura 10 - Características da planta do milho. a) Planta do milho. b) Espiga do milho. c) Sabugo do milho.



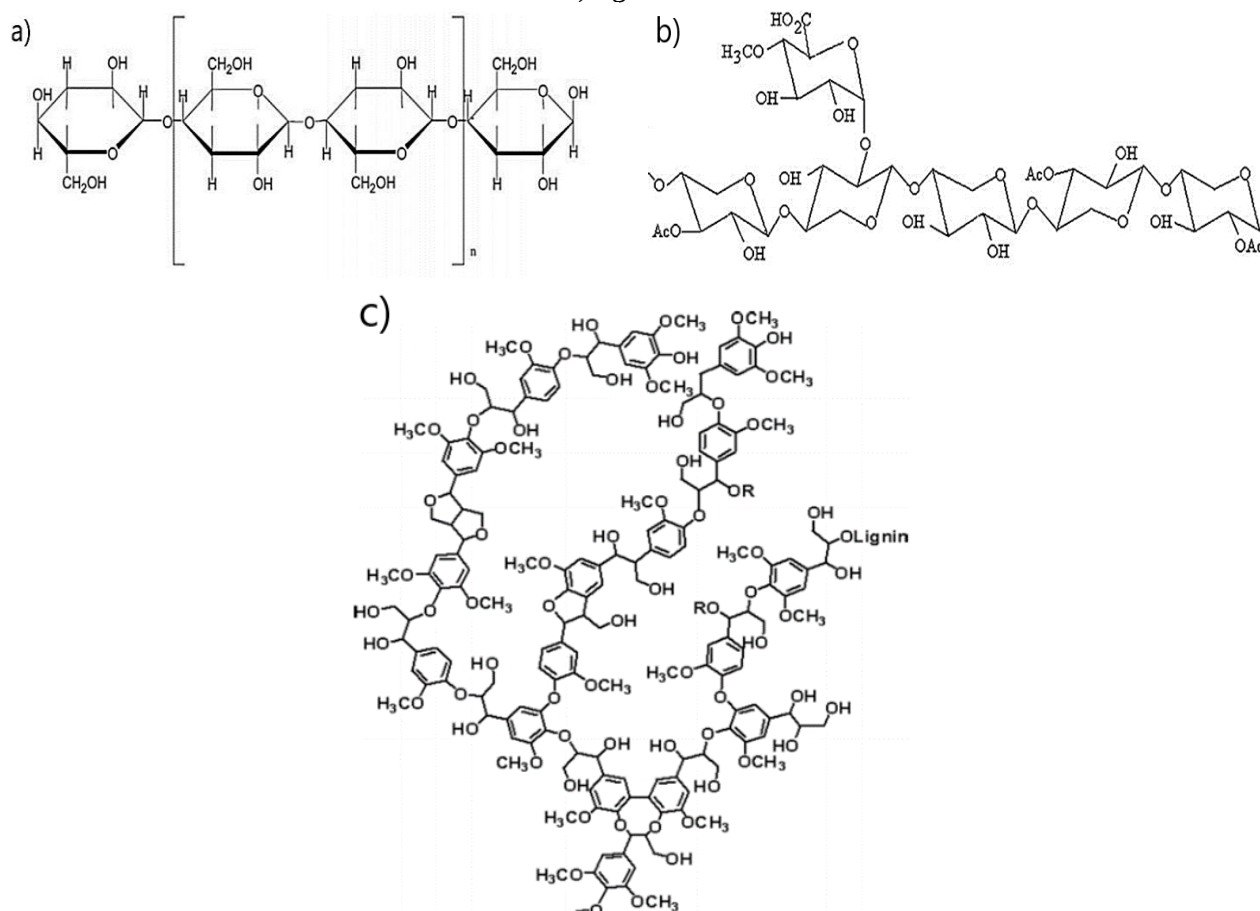
Fonte: (Adaptado de LENHANI, 2019, p. 23).

O milho é um cereal utilizado principalmente como alimento humano ou ração animal, devido às suas ótimas qualidades nutricionais. Porém, parte dessa planta não possui um uso direto, o que gera subutilizações desses resíduos. Surge, com isso, a possibilidade do aproveitamento desses resíduos agroindustriais, gerando produtos de alto valor agregado, como a produção de etanol derivado do milho (GODOI, SILVA, 2010; AGUIAR, 2010).

O sabugo, que é resíduo gerado após o consumo de milho, e que geralmente é usado para ração animal, possui a seguinte composição: celulose (31,7%), hemicelulose (34,7%), lignina (20,3%) e pequena quantidade de cinzas e extrativos. Do mesmo modo, a palha oriunda do milho, que na maioria dos casos é deixada no campo após a colheita, também se torna um resíduo excedente e sem utilização definida. A palha apresenta em sua composição: celulose (25-41%) (principal componente de diversas fibras naturais como algodão, linho, cânhamo, juta e sisal), hemicelulose (16,2-34,5%) e lignina (8-14,1%). Essas fibras tornam-se uma alternativa interessante para a agroindústria visto a disponibilidade decrescente da madeira para a produção da celulose (AGUIAR, 2010; LENHANI, 2019).

A Figura 11 representa a estrutura química da celulose (a), principal elemento presente na palha de milho, da hemicelulose (b) e da lignina (c).

Figura 11 - Estrutura química dos componentes das fibras vegetais: a) celulose, b) hemicelulose e c) lignina.



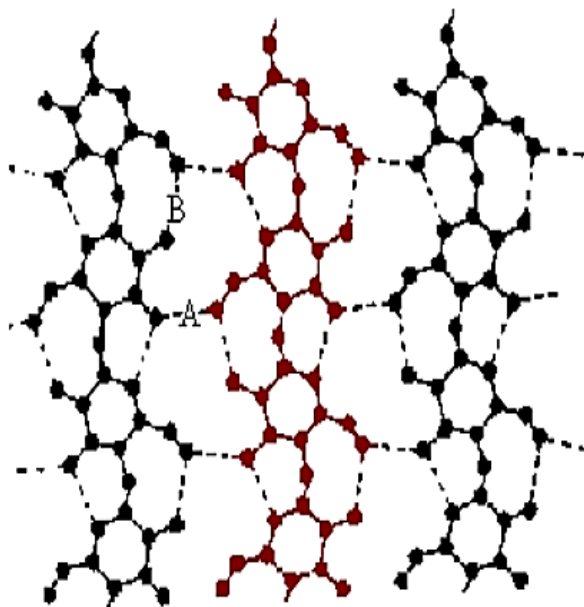
Fonte: a) (AKIL *et al.*, 2011, p. 4109); b) (THAKUR, 2014, p. 109); c) (LIGNOWORKS, 2020, p. 2).

As cadeias da celulose formam ligações de hidrogênio intramoleculares (entre grupos hidroxila da mesma molécula) e intermoleculares (entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes) como representado na Figura 12. O primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez da cadeia e o segundo, pela formação da fibra vegetal, ou seja, as cadeias de celulose se agregam formando as microfibrilas, que, por sua vez, agregam-se formando as fibrilas que se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (TAMBELLI, 2000; MOHAMMED *et al.*, 2022).

As fibras são constituídas de regiões ordenadas tridimensionalmente (cristalitos) que se alternam a regiões amorfas (completamente desordenadas). A relação entre regiões

ordenadas e desordenadas varia consideravelmente, conforme a origem da celulose (NG *et al.*, 1998).

Figura 12 - Representação das ligações de hidrogênio presentes na estrutura cristalina da celulose. A) ligações de hidrogênio intermolecular e B) ligação de hidrogênio intramolecular.



Fonte: (REGIANI, 2000, p. 19).

Alguns estudos envolvendo a utilização de argila e fibra vegetal de palha de milho na preparação de nanocompósitos e compósitos de matriz polimérica serão apresentados.

2.6 Compósitos e nanocompósitos com argila organofílica e/ou fibra vegetal

Uma das vantagens dos nanocompósitos poliméricos com teor de argila na ordem de 1 a 10% em relação aos compósitos convencionais é que os nanocompósitos podem apresentar propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e ópticas similares ou superiores aos compósitos convencionais mesmo utilizando uma baixa quantidade de argila. O sucesso na obtenção de tal desempenho consiste na habilidade em esfoliar e dispersar, individualmente, as camadas de silicato, com alto fator de forma, no interior da matriz polimérica (BITTMANN *et al.*, 2012; ALMEIDA *et al.*, 2016; S. SHANKAR, RHIM, 2016; FALCÃO *et al.*, 2022).

Outra vantagem da incorporação da argila é a produção de componentes mais leves, 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 relevantes para aplicações onde são toleradas pequenas perdas nas propriedades das matrizes, como por exemplo, ductilidade e resistência ao impacto (ALMEIDA *et al.*, 2016; SHANKAR, RHIM, 2016).

Estudos apontam que incorporação de nanoargilas a embalagens poliméricas, em filmes principalmente, é uma alternativa, devido às embalagens produzidas apresentarem melhores desempenhos, quando comparadas à matriz polimérica sem incorporação de argila, como em propriedades de barreira a gás (oxigênio, dióxido de carbono) e vapor d'água, resistência mecânica, estabilidade térmica, estabilidade química, biodegradabilidade, estabilidade dimensional, resistência ao calor, desenvolvimento de superfícies antimicrobiana, entre outras (PAUL, ROBESON, 2008; RHIM *et al.*, 2013; FALCÃO *et al.*, 2017; FALCÃO *et al.*, 2022).

Anadão (2012) e Contar (2013) mostraram que a resistência à tração em compósitos e nanocompósitos formados por matrizes poliméricas e pequenas quantidades (até 5% em massa) de diferentes argilas organicamente modificadas, servem como reforço a matriz, pois durante o ensaio o polímero transfere parte da tensão recebida para sua interface com a argila devidamente dispersa entre as cadeias poliméricas, e como a argila é mais resistente que o polímero, ocorre o aumento significativo desta propriedade.

Zaman e Khan (2022) sintetizaram nanocompósitos de PEBD/argila organofílica com polietileno oxidado como aditivo de agente de acoplamento e retardante de chamas. Os autores observaram um aumento de 22% na resistência a tração e 17% no módulo de elasticidade e uma redução de 30% no alongamento à ruptura ao adicionarem 5% de argila organofílica C20A na matriz de PEBD. Além disso, ao adicionarem o agente de acoplamento foi possível melhorar a resistência à tração em mais de 15% e o módulo de elasticidade em 20%. O aprimoramento dessas propriedades é alcançado através de fortes ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do polietileno oxidado e o oxigênio do silicato ao reforço de nanocamadas intercaladas, aumentando assim o espaço entre as galerias da nanoargila.

Falcão *et al.* (2022) estudaram o efeito da argila organofílica e da palha de milho nas propriedades dos filmes compósitos de policaprolactona. Os autores mostraram que houve um aumento da resistência à tração e do módulo de elasticidade, bem como a

diminuição no alongamento na ruptura com a incorporação da argila e da palha de milho. Já em relação a permeabilidade a gases, a incorporação de 5% de argila organofílica C20A na matriz PCL resultou em uma queda de 39% na permeabilidade ao oxigênio e uma queda de 57% na permeabilidade de dióxido de carbono em comparação ao valor da matriz pura. Compósitos com 1% de fibra diminuíram a permeabilidade em 46%. Já valores com mais 1% de fibra causaram maior permeabilidade aos gases, provavelmente a maior quantidade de fibras geraram mais defeitos dentro da estrutura do filme, diminuindo sua propriedade de barreira.

Someya *et al.* (2007) sintetizaram filmes nanocompósitos de matriz polimérica PBAT e argila como carga natural, preparados por intercalação do fundido, e investigaram sua biodegradabilidade aeróbia através de testes em solo. Observaram que, ao serem enterrados no solo, os nanocompósitos apresentaram uma perda de massa maior do que o polímero puro, e concluíram que a presença da argila aumentou a biodegradabilidade dos filmes.

Mondal *et al.* (2014) obtiveram filmes nanocompósitos de matriz polimérica PBAT com argila montmorilonita natural (MMT) e organicamente modificada (CMMT), e avaliaram a atividade antimicrobiana do PBAT e dos seus filmes nanocompósitos através do método de zona de inibição. Entre os dois tipos de filmes analisados, o PBAT/CMMT apresentou maior taxa de transmissão de vapor de água, e propriedade antimicrobiana, devido à sua morfologia intercalada e à presença de cátion de amônio na argila modificada (CMMT) adicionada a matriz. Além disso, o nanocompósito ofereceu uma maior resistência à biodegradação na presença de diferentes microrganismos em compostagem.

Em estudo subsequente, Mondal *et al.* (2015) produziram filmes nanocompósitos de matriz polimérica PBAT e argila montmorilonita organofílica (CMMT), incorporados com benzoato de sódio (SB), como agente antimicrobiano. Observaram que o filme nanocompósito PBAT/CMMT/SB, apresentou melhor atividade antimicrobiana contra bactérias patogênicas alimentares, quando comparado com o filme de PBAT/SB e que este mesmo filme foi o que apresentou melhor propriedade de barreira frente o vapor de água e vapor de metanol, ambos os resultados atribuídos à presença da CMMT.

Falcão *et al.* (2017) sintetizaram filmes nanocompósitos de matriz polimérica PBAT e argila organofílica (C20A) (até 5%) e concluíram que a degradação da matriz polimérica não aumentou significativamente durante o processamento, mas que houve

redução significativa da sua permeabilidade aos gases carbônico e oxigênio, de tal modo que o desempenho dos filmes obtidos é semelhante ao de embalagens de polietileno. Essas características tornam os nanocompósitos de PBAT adequados para a preparação de filmes para a indústria de embalagens, uma alternativa interessante para materiais convencionais, uma vez que a matriz é totalmente biodegradável em aterros comuns (BASF, 2020).

Alguns estudos desenvolvidos descreveram a utilização da fibra vegetal de palha de milho e outros tipos de fibras na formulação de compósitos de matriz polimérica.

Fernandes (2013) sintetizou compósitos de poli (adipato de butileno co-tereftalato) e amido (ECOBRASTTM) com palha de milho (até 10%) e obteve corpos de provas preparados por moldagem a compressão. Seus estudos evidenciaram que a palha de milho tornou os compósitos menos resistentes que o polímero puro, visto que a tensão na ruptura diminuiu à medida que aumentou a concentração de palha de milho. A autora associou que este comportamento pode ser devido ao tamanho micrométrico da palha de milho ou de não ter havido uma boa interação da fibra na matriz.

Morandim-Giannetti *et al.* (2014) analisaram as propriedades mecânicas através do ensaio de tração em corpos de prova injetados de compósitos de palha de milho com polímero biodegradável (ECOBRASTTM), e verificaram que a palha de milho influenciou significativamente nas propriedades mecânicas do polímero. Observaram discreta diminuição no módulo (E) e expressiva diminuição na resistência a tração, em torno de 30%. Os autores associaram a diminuição das propriedades a ausência de adesão adequada na interface entre as fibras e a matriz polimérica e que, durante o tensionamento do material, a transferência de tensões foi prejudicada, e as fibras atuaram como concentradores de tensão, resultando em fragilização do compósito.

Sulaiman *et al.* (2023) sintetizaram Polipropileno com resíduos agrícolas de casca de arroz, palha de trigo e talo de milho. Os autores mostraram um aumento na absorção de água em seus compósitos e associaram a celulose e a hemicelulose presente nas fibras, que possuem grupos hidroxila que atraem moléculas de água e se ligam a elas através de ligação de hidrogênio. Além disso, a má adesão entre as fibras e a matriz polimérica gera espaços vazios ao redor das partículas de fibra, o que resulta na maior absorção de água e dentro das fibras existem mais espaços para a acomodação das partículas de água.

Outros estudos enfatizam o desenvolvimento de compósitos híbridos a partir de matriz polimérica.

Segundo Mishra *et al.* (2003), os materiais compósitos baseados em reforços compostos por dois ou mais tipos de fibras em uma matriz de poliéster, ou seja, os compósitos híbridos, podem apresentar uma grande diversidade de propriedades. Pesquisas revelam que o comportamento mecânico dos compósitos híbridos aparenta ser uma simples média ponderada das propriedades dos componentes individuais, porém, podem apresentar um balanço mais favorável entre as vantagens e as desvantagens inerentes a todos os materiais compósitos.

Resende *et al.* (2011) sintetizaram compósitos de polipropileno/fibras de vidro, polipropileno/fibra da coroa do abacaxi e híbridos de polipropileno/fibras de vidro/fibra da coroa do abacaxi e compararam suas propriedades mecânicas. Dentre os materiais em estudo, o compósito híbrido foi o que apresentou maior rigidez quando comparado aos demais. Este comportamento é atribuído ao sinergismo das fibras de vidro e fibras provenientes da coroa do abacaxi tratadas.

Albuquerque Neto *et al.* (2007) desenvolveram compósitos de matriz polimérica de poliuretano e fibra vegetal de juta e híbridos de poliuretano, juta e argila. Os autores concluíram que o compósito híbrido formado por poliuretano/juta/argila apresentou um efeito sinérgico dos reforços sobre suas propriedades mecânicas e maximizou significativamente a resistência à tração e o módulo de elasticidade em relação aos compósitos formados com poliuretano/fibra de juta. Os compósitos formados por materiais obtidos a partir de fontes renováveis de matéria-prima representam uma excelente alternativa aos materiais sintéticos derivados do petróleo. Além disso, eles apresentam maior biodegradabilidade e possuem um desempenho notável para inúmeras aplicações e, principalmente, caminham na direção do desenvolvimento sustentável.

2.7 Processamento e propriedades 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).

Na preparação de materiais compósitos poliméricos termoplásticos, pode ser necessário que a carga seja dispersa em uma matriz de polímero fundido, ou seja, é fundamental utilizar um equipamento que proporcione contato entre as fases e promova

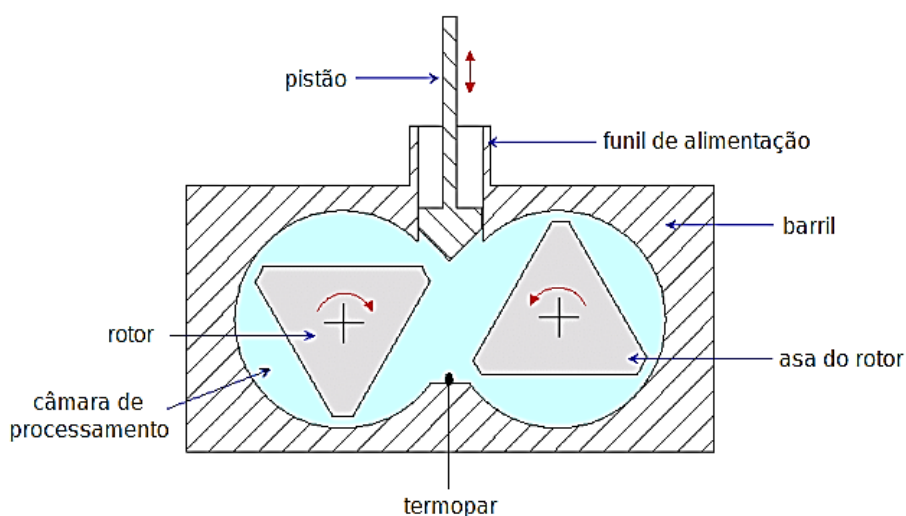
dispersão uniforme da carga. Para a obtenção desse tipo de produto, em geral, utilizam-se extrusoras, injetoras ou misturadores internos (BRAZEL, ROSEN, 2012; CANEDO; ALVES, 2015).

2.7.1 Reômetro de torque

Os misturados internos de laboratório, comercializados como reômetros, são extremamente úteis para desenvolver pesquisas de novos materiais, como compósitos ou blendas aditivadas (na ordem de 50 a 500 g por batelada). Estes equipamentos também podem ser utilizados no estudo de elastômeros e no desenvolvimento de materiais com alta viscosidade (CANEDO, ALVES, 2015).

A Figura 13 mostra a geometria interna de um misturador de laboratório, constituído por uma câmara formada por duas cavidades parcialmente interconectadas. No centro do eixo de cada cavidade, tem-se rotores que giram em direções opostas (contra-rotação). Cada rotor é formado por um núcleo e uma ou mais asas helicoidais. O equipamento possui um funil de alimentação que é fechado por um pistão ajustável logo após a inserção do material na câmara de processamento. O misturador interno de laboratório não possui porta de descarga: no final do ciclo de processamento, a câmara é desmontada e o material ainda quente, fundido ou amolecido, é retirado manualmente (CANEDO, ALVES 2015).

Figura 13 - Seção transversal de um misturador interno de laboratório com rotores tipo roller.



Fonte: (CANEDO, ALVES, 2015, p. 5).

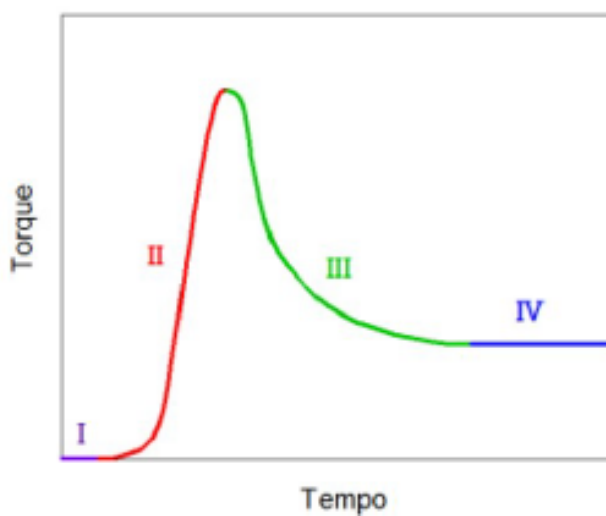
Durante o processamento, o misturador fornece registros do torque e da temperatura no interior da câmara de processamento em função do tempo. O torque é a taxa de consumo de energia mecânica (potência) fornecida pelo motor do misturador e transmitida ao material através dos rotores (Equação 1):

$$E = 2\pi NZ \quad (1)$$

sendo N a velocidade de rotação dos rotores em voltas por unidade de tempo (e.g., rpm) e Z é o torque.

Na Figura 14 são observados alguns estágios após o processo da batelada: 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. Estágio II: Dissipação de energia pelo atrito entre sólidos (partícula-partícula e partícula-parede) e pela deformação plástica das partículas poliméricas, resultando em um aumento no torque registrado. III: O polímero funde (ou amolece); os mecanismos de dissipação em sólidos são gradualmente substituídos pela dissipação viscosa no fundido e o torque diminui. IV: O torque estabiliza e o material fundido escoar. Subsequentes aumentos ou reduções de torque nesta etapa são associados às reticulações ou cisão de cadeia, respectivamente (CANEDO, ALVES, 2015).

Figura 14 - Curva de torque versus tempo obtido em um misturador interno



Fonte: (CANEDO, ALVES, 2015, p. 17).

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

2.7.2 Extrusão de filmes poliméricos

A extrusão é um processo mecânico de produção de forma contínua que envolve o transporte, plastificação e mistura de um ou mais materiais poliméricos que, adquire a forma pré-determinada pela forma da matriz projetada para a peça. A extrusão é o tipo de processamento mais empregado nas indústrias de transformação de polímeros por ser um processo contínuo e de larga escala, além de ser um método de baixo impacto ambiental, uma vez que não usa solvente e nem gera resíduos. O processamento por extrusão permite que se faça a incorporação de aditivos em polímeros, a mistura de diversos tipos de polímeros, assim como a reciclagem dos mesmos (MANRICH, 2013; ALMEIDA, SOUZA, 2015).

Uma extrusora contém diversos elementos básicos e pode ser classificada como mono ou dupla-rosca, podendo esta última ser co- ou contra-rotante e interpenetrante ou não-interpenetrante (ALMEIDA, SOUZA, 2015). Os principais elementos de uma extrusora são:

- Funil de alimentação: deve possuir formato adequado para alimentação de diferentes tipos de matérias primas: pellets, pó, fibras, grânulos, etc.
- Canhão e rosca: deve possuir o comprimento necessário para produzir pressão, plastificação e transmissão de calor.
- Matriz: é colocada na extremidade da extrusora gerando um gradiente de pressão ao longo da rosca e dando forma à massa fundida devidamente plastificada e homogeneizada.
- Elementos de rosca: o perfil da rosca, ou seja, a colocação de seus elementos de mistura e transporte deve estar adequada ao material processado.
- Aquecimento/Refrigeração: controla temperatura no canhão e na matriz. O aquecimento controlado reduz a viscosidade do material e permite seu fluxo através

da matriz. Deve-se estar atento ao aquecimento viscoso e à degradação dos polímeros durante o processamento. O resfriamento é essencial nas primeiras zonas (zona de alimentação) para que não ocorra aderência do material na superfície do funil de alimentação, o que impediria o fluxo normal e modificaria a vazão da extrusora.

Durante o processo de extrusão, os polímeros são normalmente submetidos a um severo tratamento térmico, à alta pressão e forte cisalhamento e alongação, fatores que favorecem a boa mistura dos componentes. As condições de processamento, tais como temperatura das zonas de aquecimento e velocidade de rotação da rosca, devem ser pré-determinadas, pois essas variáveis influenciarão diretamente as propriedades físico-químicas do material extrudado (MARTELLI, 1983; ALMEIDA, SOUZA, 2015).

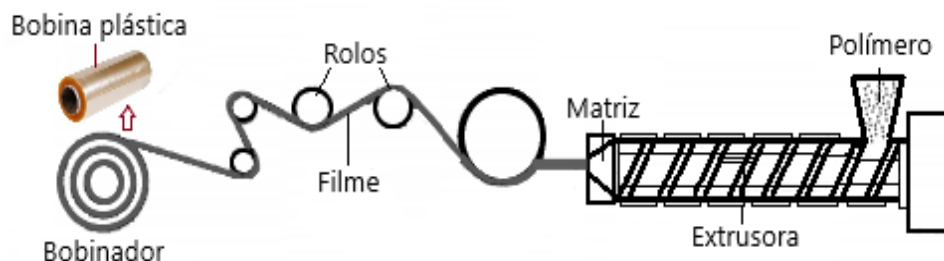
A extrusão de compósitos possibilita a produção de grandes volumes de material em tempos curtos e produção de peças confiáveis. No entanto, em se tratando de compósitos com fibras, a extrusão provoca a quebra e orientação das fibras, bem como em alguns casos podem levar à degradação do material, caso haja excessivo aquecimento viscoso. Durante o processamento de compósitos contendo fibras vegetais, o dano às fibrilas de celulose durante o processo deve ser evitado a fim de preservar o grau de polimerização do polímero e sua elevada razão de aspecto. Essas características interferem drasticamente nas propriedades mecânicas do produto final e devem ser levadas em conta na escolha do método de processamento mais adequado para esses materiais (MANRICH, 2013; ALMEIDA, SOUZA, 2015).

O processamento de compósitos poliméricos com celulose via extrusão é desafiador devido às temperaturas de degradação relativamente baixas dos materiais celulósicos, incompatibilidade química entre as cargas polares e matrizes hidrofóbicas e aglomeração da celulose durante a secagem. Estes desafios podem ser superados utilizando polímeros com baixa temperatura de fusão como o PLA e PBAT, modificações químicas nos reforços celulósicos ou nas matrizes, ou acréscimo de cargas como argilas na composição (MORGADO, 2009).

Os filmes planos são produzidos pela extrusão do fundido através de uma matriz contendo uma fenda com dimensões (espessura e largura) controladas para dar o formato desejado ao filme produzido (Figura 15). Após passar através da matriz, a massa polimérica fluida é resfriada pelo contato direto com cilindros frios. Os rolos, além de controlar o resfriamento, serão responsáveis também por controlar o estiramento do material (MORGADO, 2009; FALCÃO *et al.*, 2017).

A Figura 15 esquematiza o processo de extrusão de filmes planos.

Figura 15 - Produção de filmes planos na extrusora.



Fonte: O autor (2023).

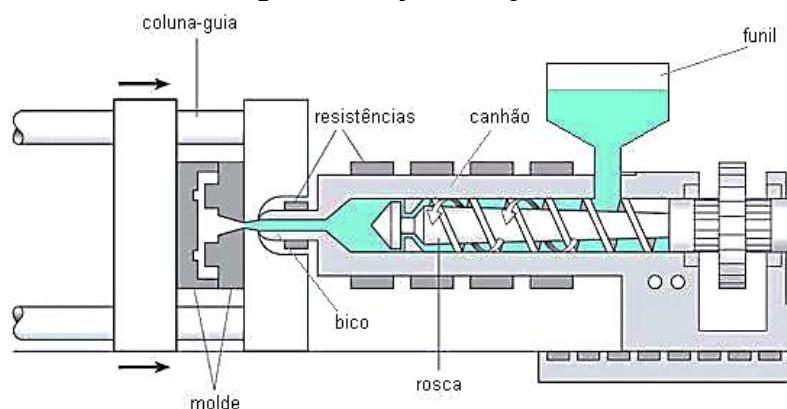
2.7.3 Injeção de polímeros

O processo de moldagem por injeção é utilizado na indústria de polímeros para moldar peças plásticas das mais variadas formas e geometrias, com excelentes tolerâncias dimensionais. A moldagem por injeção prepara corpos de prova, protótipos e peças acabadas com as dimensões exigidas nas principais normas dos mais variados ensaios laboratoriais e/ou industriais (MANRICH, 2013; ALMEIDA, SOUZA, 2015).

Na moldagem por injeção, um polímero em forma de grânulos ou pó é aquecido, fundido e forçado sob pressão para dentro de um molde por meio de um pistão ou rosca recíproca. Ainda dentro do molde, a peça moldada é resfriada abaixo da temperatura de amolecimento do termoplástico; o molde é então aberto e a peça moldada é extraída (MANRICH, 2013; ALMEIDA, SOUZA, 2015).

A Figura 16 esquematiza uma injetora convencional e indica suas principais partes.

Figura 16 - Injetora de plásticos.



Fonte: (HARPER, 2003, p. 28).

O processo de moldagem é intermitente, ou seja, após cada peça ser extraída do molde, um novo ciclo já teve início. O processo é então caracterizado pelas etapas:

- Alimentação: um funil deve possuir formato adequado para alimentação de diferentes tipos de matérias primas: pellets, pó, fibras, grânulos, etc.
- Plastificação (homogeneização): uma rosca aquecida por diferentes zonas irá girar e avançar o material em velocidades pré-determinadas. O material dosado se acumula na ponta do bico de injeção e a rosca para de girar;
- Enchimento do molde: a válvula na ponta da injetora é aberta e a rosca move-se como um pistão injetando o material no molde relativamente frio (T controlada);
- Resfriamento: a pressão mantida enquanto o material resfria no molde até a peça injetada se solidificar e poder ser ejetada;
- Recuo da rosca e dosagem do material para o próximo ciclo enquanto o material injetado solidifica no molde que permanece fechado;
- Abertura do molde e extração da peça: uma vez que a peça tenha solidificado suficientemente dentro do molde, este se abre e os pinos extratores são acionados para a retirada a peça;
- Fechamento do molde e acostagem do bico de injeção seguido do enchimento do molde num novo ciclo.

O polímero, compósito ou blenda, que possuem diferentes estruturas químicas e moleculares, comportamento térmico e reológico, definem as propriedades da peça acabada. A estrutura depende do arranjo molecular microscópico e macroscópico que, por sua vez, dependem dos parâmetros do processo (temperaturas de aquecimento, pressão de injeção e recalque, e temperatura de resfriamento do molde). Esses parâmetros influenciam a estrutura cristalina do material, alteram sua orientação molecular, podem gerar tensões internas, e o encolhimento volumétrico (retração) durante o resfriamento. Quando o polímero está carregado com fibras, a orientação, distribuição ao longo da espessura, e a interação entre a fibra e o polímero também são afetadas pelos parâmetros do processo (HARPER, PETRIE, 2003; CARLOS, 2007).

Os equipamentos de injeção e extrusão são responsáveis por mais de 90% da produção mundial de produtos derivados de materiais plásticos. A possibilidade de se processar um mesmo sistema nos dois equipamentos, torna-o especial, pois este poderá ter uma aplicabilidade em diversos ramos no desenvolvimento de produtos, como a produção de filmes planos em uma extrusora para fabricação de embalagens ou de peças

com maior complexidade, com roscas, furos e travas, conformadas em uma injetora (MANRICH, 2013; ALMEIDA, SOUZA, 2015).

2.8 Permeabilidade em filmes poliméricos

O desenvolvimento de filmes poliméricos está cada vez mais destinado para a fabricação de embalagens para indústria alimentícia. O conhecimento da permeabilidade é de elevada relevância, pois influencia diretamente a qualidade e o prolongamento da vida útil de diversos produtos que são armazenados por diversas embalagens (SIRACUSA, 2012).

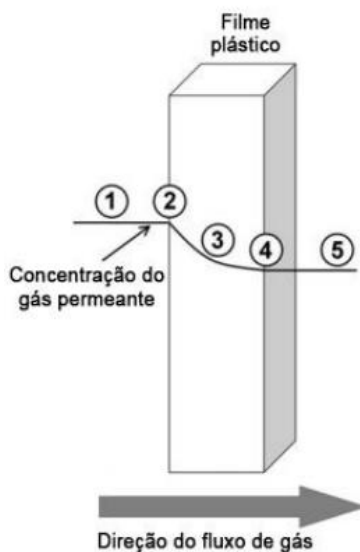
Nesse caso, os filmes poliméricos devem constituir uma barreira (capacidade de resistir à passagem de luz, à permeação de gordura e à absorção ou evaporação de gases e vapores) que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior. Com isso, o produto será protegido de danos físicos e da ação da luz, gás, vapor de água e odores, o que irá prolongar a sua validade nas prateleiras dos supermercados (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

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 (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

McKeen (2012) e Sarantópoulos *et al.* (2002) propuseram cinco etapas (Figura 17) que correspondem ao processo de permeação aos gases nas embalagens poliméricas, dentre elas tem-se:

- 1) Difusão do gás permeante para o filme;
- 2) Sorção do permeante na superfície do material;
- 3) Difusão do permeante através do filme plástico, devido ao gradiente de pressão parcial;
- 4) Dessorção do permeante na outra face do material;
- 5) Evaporação/difusão do permeante da película para a atmosfera.

Figura 17 - Permeação de um gás através de um filme plástico.



Fonte: (Adaptado de MCKEEN, 2012, p. 152).

Observa-se na Figura 17 que a terceira etapa onde ocorre o transporte do permeante através das regiões não cristalinas do polímero (chamado de difusão) é a que demanda mais tempo e a que ocorre mais lentamente, nesse caso, a velocidade de difusão do permeante é decisiva na velocidade da permeação. É importante lembrar que as forças de Van der Waals entre o permeante e as moléculas do filme polimérico poderão alterar os índices de permeabilidade do sistema (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002; SIRACUSA, 2012).

A segunda e a quarta etapa dependem da solubilidade do permeante no material da embalagem. Já a primeira e a terceira etapa são regidas pela Lei de Henry. No caso de embalagens, a Lei de Henry afirma que, a uma temperatura constante, a quantidade de um gás dissolvido na superfície da embalagem é diretamente proporcional à pressão parcial do gás no sistema e relaciona-se com o coeficiente de solubilidade do sistema embalagem-permeante (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002; SIRACUSA, 2012).

Ashley (1985) afirma que a composição molecular do polímero, a estrutura química, polaridade e a forma do permeante estão diretamente ligados ao nível de permeabilidade de um filme polimérico. Existem maior compatibilidade na difusão do permeante apolar e polímero apolar, bem como em permeantes polares e polímeros polares.

Além disso, Ashley (1985) alega que a permeabilidade nos materiais pode ser reduzida quando se tem ganho de densidade, mudança na orientação molecular e grau de

cristalinidade. A densidade de um polímero está associada aos espaços vazios na sua estrutura, o que facilita o fluxo do permeante. Um alto grau de cristalização resulta em boa barreira, visto que as regiões cristalinas são impermeáveis.

A permeabilidade de um filme também pode estar associada a outros fatores, dentre eles, os elementos incorporados na mistura, quando se trata de compósitos, e o tipo de polímero, por exemplo (PINHEIRO *et al.*, 2010). A porosidade e estrutura morfológica dos filmes também são elementos que irão determinar a permeação através do filme (MOUSAVI *et al.*, 2010; SOTHORNVIT; KROCHTA, 2000; AMORIM, 2019).

2.9 Absorção de água em polímeros

Em compósitos e híbridos poliméricos biodegradáveis, um dos problemas associados a absorção de água é a degradação hidrolítica, que geralmente resulta no enfraquecimento da interação reforço/matriz e afeta negativamente as suas propriedades mecânicas. Esse fator se torna muito importante para determinar a aplicação do produto final desenvolvido. Neste contexto, a busca por resultados que permitam que o material obtenha uma alta resistência a umidade se tornou um requisito imprescindível para que os polímeros biodegradáveis possam competir com os polímeros sintéticos (ROUISON *et al.*, 2005).

O termo sorção de água é utilizado para descrever o processo de retenção de moléculas orgânicas, englobando fenômenos de adsorção, absorção, precipitação e partição hidrofóbica. A absorção é a incorporação de uma substância em um estado para outro estado diferente (por exemplo, líquidos de serem absorvidos por um sólido ou gases de serem absorvidos por um líquido). Adsorção é a adesão física ou ligação de íons e moléculas na superfície de uma outra molécula (SILVA *et al.*, 2005).

O ensaio de absorção de água permite apresentar um controle da uniformidade do produto em teste e definir o tipo de ambiente em que o compósito e o híbrido podem ser utilizados em decorrência de sua estabilidade dimensional quando é colocado em contato com a água (SILVA *et al.*, 2005).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

- **Palha de milho (PM)**

Esta matéria-prima foi coletada na cidade de Campina Grande – PB pelos estudantes do Laboratório de Alimentos no Núcleo de Pesquisa e Extensão em Alimentos – NUPEA, na Universidade Estadual da Paraíba. A densidade da fibra de palha de milho foi medida em triplicata em picnômetro com hexano e obteve-se o valor de $0,16 \pm 0,06$ g/cm³. Na Figura 18-A é possível visualizar a palha de milho empregada neste trabalho.

As fibras de palha de milho foram secas em estufa com circulação de ar a 70°C por 24 horas e em seguida foram trituradas em um triturador industrial e peneiradas em uma série de peneiras industriais até o limite da peneira de malha 80 com 0,177 mm de abertura. A fração passante em malha 80 de palha de milho foi escolhida para preparação dos compósitos.

- **Argila cloisite organofílica 20A (C20A)**

Segundo dados do fabricante, trata-se de uma montmorilonita com capacidade de troca catiônica de 0,95 meq/g, modificada com quaternário de cloreto de amônio 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. A argila foi adquirida junto à Southern Clay Products - Texas/EUA, e se apresenta conforme a Figura 18-B.

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

O poliéster biodegradável PBAT foi utilizado como matriz polimérica e foi fornecido pela BASF, sendo conhecido comercialmente como Ecoflex® F C1200, foi recebido na forma de pellets, conforme a Figura 18-C. Algumas das principais características desse material estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características do PBAT.

Propriedades	Método	Unidades	Valores
Densidade	ISO 1183	g/cm ³	1,25-1,27
Índice de Fluidez (190°C / 2,16 kg)	ISO 1133	g/10min	2,7-4,9
Ponto de Fusão	DSC	°C	110-120
Resistência à Tração	ISO 527	N/mm ²	35-44
Deformação na Ruptura	ISO 527	%	560-710
GTR ao O ₂	DIN 53380	cm ³ /(m ² .d.bar)	1200
Permeabilidade a vapor de H ₂ O	DIN 53122	(g/m ² .d)	135

Fonte: (BASF, 2020, p. 3).

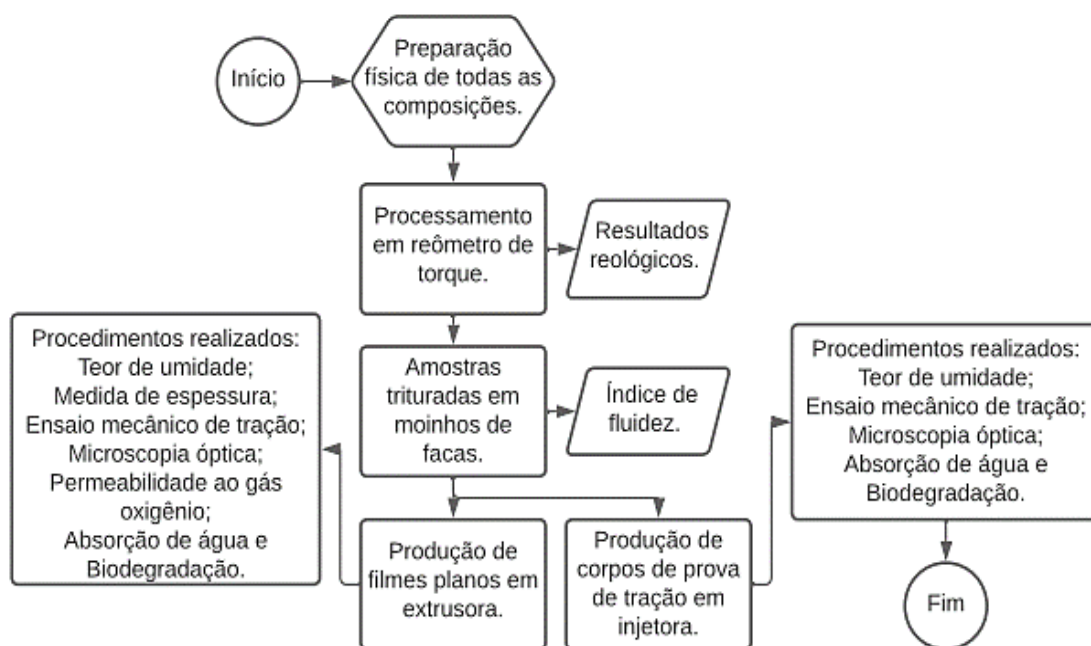
Figura 18 - Insumos utilizados para desenvolvimento dos compósitos. (A) Palha de Milho, (B) Argila organofílica Cloisite (C20A) e (C) PBAT.



Fonte: O autor (2023).

A metodologia empregada nessa tese foi dividida em etapas de processamento denominadas de: reometria de torque, extrusão de filmes planos e injeção de corpos de prova de tração, bem como de ensaios de caracterização, tais como: ensaio mecânico de tração, medida de espessura, teste de umidade, índice de fluidez, microscopia óptica, permeabilidade ao gás oxigênio, absorção de água e biodegradabilidade. A Figura 19 sumariza as etapas metodológicas supracitadas.

Figura 19 – Fluxograma metodológico das etapas de processamento das composições, filmes, corpos de provas e os respectivos ensaios realizados.



Fonte: O autor (2023).

3.2 Processamento das composições – Reômetro de torque

A metodologia adotada, baseou-se em procedimentos experimentais otimizados, desenvolvidos pelo grupo e em técnicas clássicas de caracterização de materiais (ALMEIDA *et al.*, 2016; FALCÃO *et al.*, 2017). Os insumos foram secos a 60 °C por 4 horas e misturados manualmente antes de serem adicionados ao misturador.

Sistemas PBAT/argila organofílica e PBAT/argila organofílica/palha de milho foram processados em um reômetro de torque Rheomix 3000 da Thermo Scientific com capacidade de 310 cm³. Os sistemas foram processados com matriz de PBAT contendo 1, 3 e 5% de argila Closite C20A e outro com argila Cloisite C20A e Palha de Milho, formando um sistema híbrido, nas proporções de 2, 6 e 10% (argila e palha de milho em proporção 1:1). O equipamento forneceu curvas de torque e temperatura em função do tempo. As referidas nomenclaturas podem ser observadas no Quadro 2. Todos os valores percentuais referem-se a % m/m.

Quadro 2 - Nomenclatura das composições.

Sigla	Nomenclatura
PBAT	Poli (butileno adipato-co-tereftalato)
PBAT/1%C20A	PBAT com 1% de argila C20A
PBAT/3%C20A	PBAT com 3% de argila C20A
PBAT/5%C20A	PBAT com 5% de argila C20A
PBAT/1%C20A/1%PM	PBAT com 1% de argila C20A e 1% de palha de milho
PBAT/3%C20A/3%PM	PBAT com 3% de argila C20A e 3% de palha de milho
PBAT/5%C20A/5%PM	PBAT com 5% de argila C20A e 5% de palha de milho

Fonte: O autor (2023).

As condições de processamento foram:

- Temperaturas de processamento: 160 °C;
- Velocidade dos rotores contra-rotacionais (roller): 60 rpm;
- Tempo de processamento: 10 minutos;
- Fator de preenchimento da câmara: 70%.

3.2.1 Degradação durante o processamento

Os testes no misturador interno foram realizados à velocidade e temperatura de parede constantes. Durante o último estágio do processamento (com o material completamente fundido), o torque Z é diretamente proporcional à viscosidade (η) do fundido, de acordo com a relação abaixo:

$$Z \propto \eta$$

A viscosidade é uma propriedade muito sensível à 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 n , considera-se a Equação 2:

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

Para o caso do PBAT pode-se assumir $\eta \approx 0,8$ nas condições de processamento adotadas (COSTA *et al.*, 2015; ALMEIDA *et al.*, 2016; ALVES *et al.*, 2016).

A variação do 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, conforme Equação 3:

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

sendo Z^* o torque ajustado à temperatura de referência T^* (constante arbitrária, próxima da temperatura do fundido T) - 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 PBAT, o valor $\beta \approx 0,020^\circ\text{C}^{-1}$ foi determinado experimentalmente no laboratório de polímeros da UFCG (COSTA *et al.*, 2015).

Escolhido um intervalo de tempo terminal (ao final do processamento) Δt (no caso presente o intervalo entre 8 e 10 min de processamento), a variação relativa do torque ajustado (R_z) à temperatura T^* é uma medida da taxa de degradação (Equação 4):

$$R_z = \frac{1}{Z^*} \frac{\Delta Z^*}{\Delta t} \quad (4)$$

onde Z^* é o torque ajustado médio no intervalo Δt . A taxa de variação da massa molar média ponderal pode ser estimada levando em consideração a dependência do torque com a massa molar, conforme Equação 5:

$$R_M = \frac{1}{\Delta t} \left(\frac{\Delta Z^*}{Z^*} \right)^{1/(2,5+n)} \quad (5)$$

utilizando $n = 0,8$ valor obtido para o PBAT a partir de dados experimentais (COSTA *et al.*, 2015; ALMEIDA *et al.*, 2016; ALVES *et al.*, 2016).

Se Δt é expresso em minutos, $100R_Z$ é o “% de variação de torque (ajustado) por minuto de processamento” e $100R_M$ é o “% de variação de massa molar média ponderal por minuto de processamento”.

3.3 Processamento dos filmes – Extrusão

As diferentes amostras processadas no misturador interno foram granuladas em um moinho de facas, secas em estufa a 80 °C por 4 horas, e, em seguida, processadas em uma extrusora monorosca de bancada Lab-16 Chill roll AX PLÁSTICOS, equipada com matriz plana, de modo a serem obtidos os filmes poliméricos.

A espessura dos filmes foi determinada utilizando um micrômetro (Micromaster® - Capa System). As condições de processo aplicadas foram:

- Perfil de temperaturas nas três zonas de aquecimento: 180/180/180 °C;
- Velocidade de extrusão: 45 rpm;
- Velocidade dos puxadores (rolos): 26 rpm, utilizando a rosca padrão (sem elementos de mistura).

3.4 Processamento dos corpos de prova de tração – Injeção

As diferentes amostras processadas no misturador interno foram granuladas em um moinho de facas, secas em estufa a 80 °C por 4 horas, e, em seguida, processadas em uma injetora Yizumi (Alfamach) série A5, de modo a serem obtidos os corpos de prova de tração. As condições de processo de todas as amostras na injetora foram:

- Perfil de temperaturas nas cinco zonas de aquecimento: 150/170/170/170/170 °C;
- Temperatura do molde: 20 °C;
- Tempo do ciclo de injeção: 50 s.

3.5 Caracterização dos materiais

3.5.1 Teor de umidade dos filmes extrudados e dos corpos de prova de tração injetados

Inicialmente as amostras foram pesadas em balança analítica e, após a pesagem, colocadas em uma estufa a 80 °C durante 24 horas. Finalizado esse tempo, as amostras foram pesadas novamente (a frio após dispostas em dessecador). O teor de umidade das amostras foi determinado, em duplicata, por gravimetria (Equação 6).

$$Pm (\%) = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times 100 \quad (6)$$

sendo:

m_i = massa inicial, antes da secagem (g) e m_f = massa final, após a secagem (g).

3.5.2 Índice de fluidez

Para este ensaio, foi empregado o plastômetro MI – 3P (DSM). As amostras foram ensaiadas na forma de grânulos e foram previamente secas em uma estufa a 80 °C durante 4 horas para retirar toda a umidade do material e evitar a hidrólise durante a análise. O ensaio realizado permite determinar a taxa de fluidez através do método do peso (MFR) e do método do volume (MVR). O procedimento utilizado foi baseado em medição manual do método A (“corte-e-pese”) da Norma ASTM D1238.

O forno do plastômetro foi alimentado com os insumos processados no reômetro de torque e os parâmetros de processo foram:

- Temperatura do forno do plastômetro: 180 °C;
- Carga aplicada: 2,16 kg;
- Intervalo de corte: 20 s.

Foram coletadas nove (9) amostras que foram pesadas em uma balança analítica com precisão de 0,0001g. O índice de fluidez foi calculado como sendo o peso do polímero extrudado em um período de 10 minutos.

3.5.3 Ensaio mecânico de tração em filmes extrudados

As amostras foram cortadas em tiras retangulares de dimensões (2 x 9 cm) com o auxílio de um cortador de lâmina 23 da marca Vonter e acondicionadas à temperatura ambiente (25 °C) por 24 horas. O ensaio de tração foi realizado a temperatura ambiente (25 °C) utilizando um equipamento INSTRON-EMIC 23-20 a uma velocidade de estiramento de 50 mm/min e distância entre as garras de 50 mm de acordo com a norma ASTM D 882-02 e célula de carga de 50,0 kg.

Os corpos de prova das amostras utilizadas nos ensaios mecânicos foram preparados com o auxílio de fita dupla face e polímero poli (acetato de vinila) (EVA) colado nas extremidades, conforme visto na Figura 20, para evitar erros de medida devido à ruptura causada pela pressão das garras do equipamento nos filmes poliméricos. Foram ensaiadas cinco amostras para cada composição e os resultados médios foram obtidos.

Figura 20 - Corpos de prova para ensaios mecânicos de tração em filmes.



Fonte: O autor (2023).

3.5.4 Ensaio mecânico de tração em corpos de prova injetados

O ensaio de tração foi realizado nos corpos de prova injetados seguindo o procedimento da norma ASTM D638. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente (25 °C) utilizando um equipamento INSTRON-EMIC 23-20 a uma velocidade de estiramento de 50 mm/min e distância entre as garras de 110 mm e célula de carga de 5,0 kN. Foram ensaiados cinco corpos de prova para cada composição e os resultados médios foram obtidos. Utilizou-se corpos de prova com dimensões nominais de 165 mm de comprimento total, 99,3 mm de comprimento na área útil, 13 mm de largura na seção estreita e 3,2 mm de espessura.

A Figura 21 mostra alguns corpos de prova injetados.

Figura 21 - Corpos de prova tipo gravata para ensaio de tração.



Fonte: O autor (2023).

3.5.5 Microscopia óptica dos filmes extrudados e corpos de prova de tração injetados

A Microscopia óptica foi utilizada para caracterizar qualitativamente o grau de dispersão (tamanho e distribuição de tamanho da carga), em função do teor de carga e das condições de processamento. As análises foram realizadas em microscópio óptico (LED DIGILAB) na superfície dos filmes extrudados em modo transmissão e na superfície dos corpos de prova de tração injetados em modo reflexão.

3.5.6 Ensaio de permeabilidade ao gás oxigênio

O teste de permeabilidade dos filmes planos ao gás oxigênio (O₂) foi realizado em um equipamento GPD-C Brugger de acordo com as normas ASTM D 1434 e ISO 15105/1, a uma temperatura controlada em 25 °C. O teste se iniciou com a evacuação contínua do sistema durante 15 minutos. Em seguida, a evacuação foi suspensa, o gás liberado no interior da câmara à 2 atm e a coleta de dados iniciada pelo equipamento.

A área de filme analisada corresponde a 78,4 cm². Neste teste a permeabilidade dos filmes (P) é calculada multiplicando-se o valor da solubilidade (S) pela difusividade (D) do material ambas obtidas no ensaio (Equação 7). 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 (mesma unidade que a permeabilidade ao vapor de água).

$$P = D * S \quad (7)$$

3.5.7 Ensaio de absorção de água

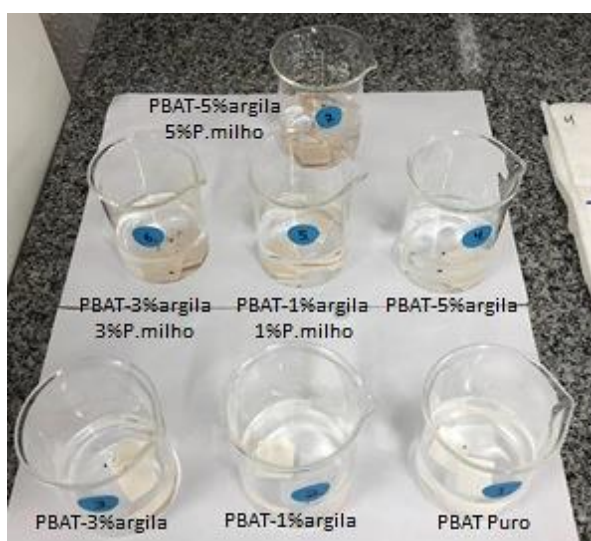
O ensaio de absorção de água foi realizado em todas as composições das amostras dos corpos de prova injetados. Inicialmente foram cortadas em duplicatas amostras em tamanho de 2cmx2cm e separadas. Essas amostras foram obtidas dos corpos de prova de tração. Realizou-se a imersão das amostras em béqueres com 50 mL de água destilada, conforme apresentado na Figura 22.

O ganho de massa em função do tempo de imersão em água destilada foi monitorado por 4 semanas e calculado a partir da média de 2 amostras da mesma composição imersa. As amostras foram pesadas antes de serem imersas e pesadas

inicialmente em intervalos de 60 em 60 minutos até completar cinco horas de imersão. Posteriormente, foi realizado uma última pesagem após 4 semanas de imersão. As amostras foram secas superficialmente com papel toalha absorvente após serem retiradas do béquer, pesadas e imersas novamente no recipiente. A absorção da umidade (%), foi calculada utilizando a Equação 8:

$$\text{Absorção da umidade (\%)} = \left(\frac{\text{Massa úmida} - \text{Massa seca}}{\text{Massa seca}} \right) \times 100 \quad (8)$$

Figura 22 - Ensaio de absorção dos corpos de prova imersos em béqueres com 50 mL de água destilada.



Fonte: O autor (2023).

3.5.8 Ensaio de biodegradação

O ensaio de biodegradação foi realizado em um solo preparado de acordo com a norma ASTM G-160-03. O solo foi formulado a partir da mistura manual de um solo pronto (composto ativo) e areia, na proporção 1/3, misturados por cerca de 30 minutos e mantido com umidade entre 30-50 %.

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. O sistema foi mantido na temperatura entre 23° - 29 °C.

A perda de massa em função do tempo de enterramento em solo foi monitorada por 140 dias. As amostras foram lavadas com água destilada, secas superficialmente com uma toalha de papel absorvente e pesadas seis vezes durante o tempo total de 140 dias.

Após cada pesagem as amostras foram retornadas ao solo. A perda de massa (PM), foi calculada utilizando a Equação 9:

$$PM = \left(\frac{M_t - M_o}{M_o} \right) \times 100 \quad (9)$$

onde: M_o é a massa inicial e M_t é a massa final no tempo = t.

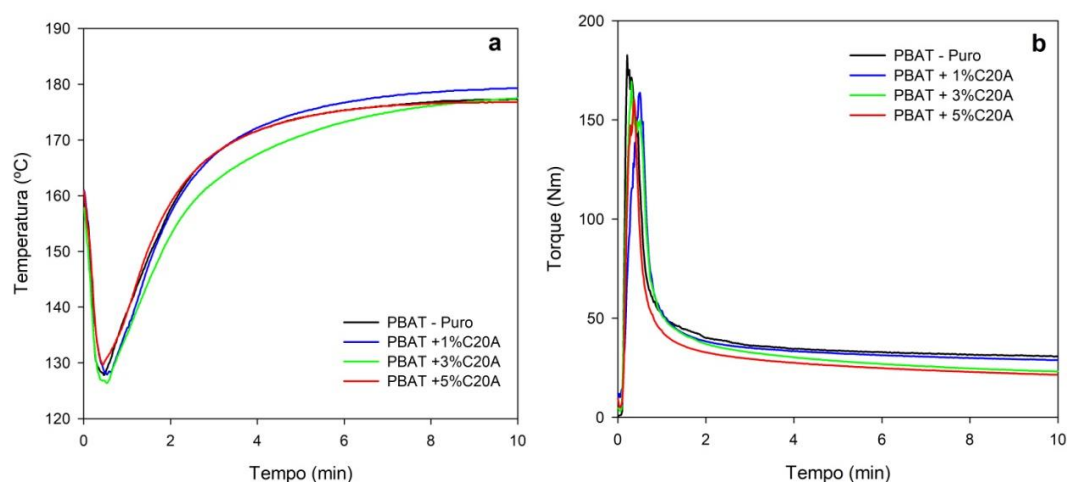
Os testes foram conduzidos em triplicata e os resultados médios foram reportados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise de reometria de torque

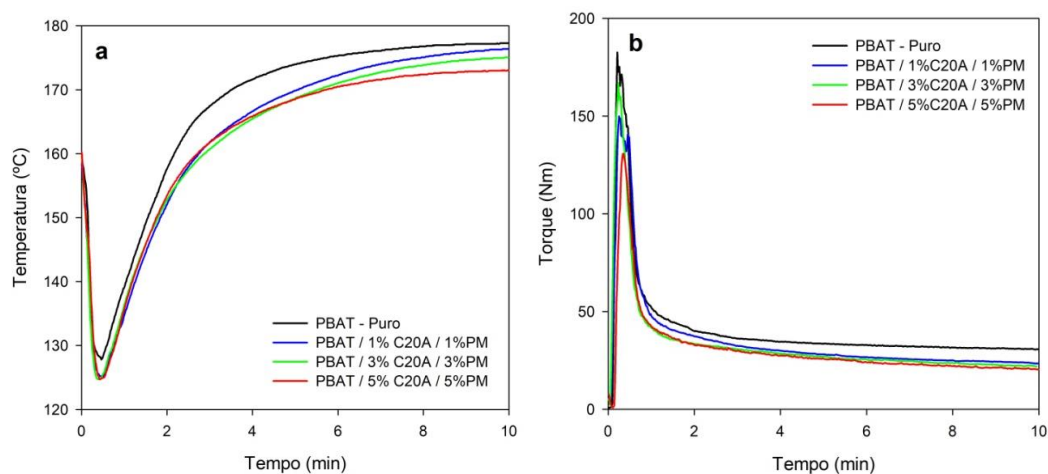
As Figuras 23 e 24 mostram as curvas de torque (Z) e de temperatura (T) em função do tempo (t) de processamento, em um misturador interno do PBAT, PBAT/C20A (a carga adicionada em teores de 1, 3 e 5%) e PBAT/C20A/PM (o sistema híbrido incorporado em teores de 2, 6 e 10% - argila e palha de milho em proporção 1:1), respectivamente.

Figura 23 - Temperatura (a) e torque (b) como função de tempo no processamento para amostras de PBAT e PBAT/C20A em diferentes composições.



Fonte: O autor (2023).

Figura 24 - Temperatura (a) e torque (b) como função de tempo no processamento para amostras de PBAT e PBAT/C20A/PM em diferentes composições.

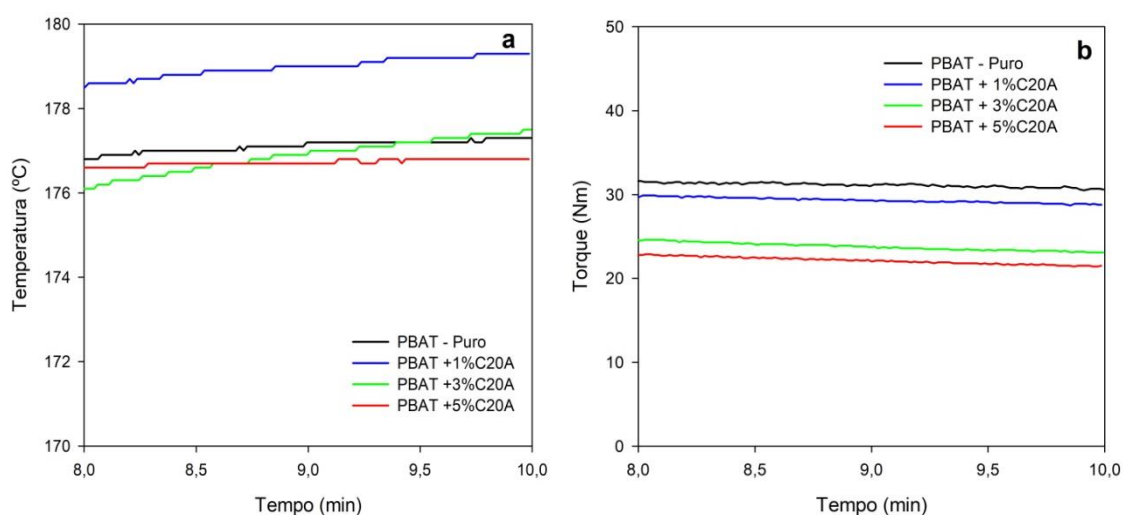


Fonte: O autor (2023).

As Figuras 23 e 24 indicam que, a partir de 4 minutos de processamento, a matriz encontra-se substancialmente fundida. 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 dois últimos minutos no interior da câmara, ou seja, de 8 a 10 minutos de processamento. Visto que a velocidade do rotor é constante, o torque e a viscosidade na fusão são, nesta fase, diretamente proporcionais, de modo que a diminuição do torque pode ser atribuída a aumentos na temperatura do fundido e à redução na massa molar do polímero, devido à degradação durante o processamento (ALVES *et al.*, 2016).

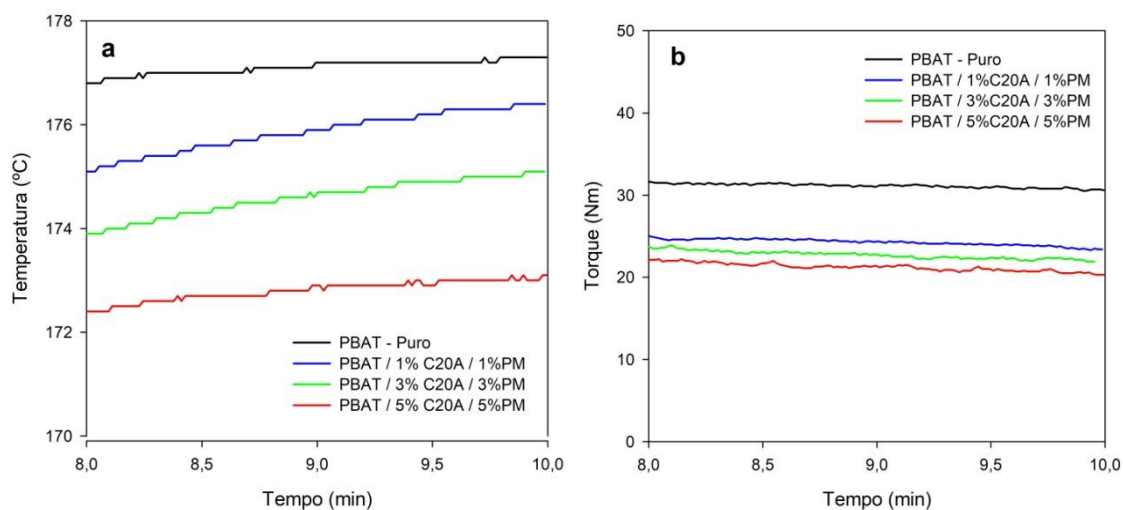
O intervalo de tempo de processamento de 8 a 10 min foi escolhido para analisar a relação torque-temperatura-tempo de acordo com o procedimento descrito na metodologia, tomando como temperatura de referência $T^* = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$. As Figuras 25 e 26 mostram a temperatura do fundido e os torques ajustados, Eq. (4), durante os últimos 2 minutos de processamento para as amostras de PBAT, PBAT/C20A e PBAT/C20A/PM.

Figura 25 - Temperatura (a) e torque ajustado (b) em função do tempo obtidos no processamento para as amostras de PBAT e PBAT/C20A em diferentes composições, no intervalo de 8–10 min.



Fonte: O autor (2023).

Figura 26 - Temperatura (a) e torque ajustado (b) em função do tempo obtidos no processamento para as amostras de PBAT e PBAT/C20A/PM em diferentes composições, no intervalo de 8–10 min.



Fonte: O autor (2023).

Verifica-se que, durante os estágios finais de processamento, o torque ajustado, que é uma função apenas da massa molar, diminui linearmente com o tempo, em todos os casos, mesmo que de forma mínima. A taxa de variação (a inclinação da reta) é maior para os compósitos com argila e palha de milho, do que para a matriz pura, e depende, ainda que não muito fortemente, da concentração da carga (argila C20A e palha de milho). A redução do torque ajustado com o tempo durante esta fase sugere a degradação térmica incipiente da matriz polimérica durante o processamento.

4.1.1 Degradação durante o processamento

De acordo com Canedo (2017) a taxa relativa de alteração do torque ajustado é considerada como uma medida da taxa de degradação Eq. (5). Parâmetros de interesse para o processamento da matriz PBAT pura e dos compósitos PBAT/C20A e PBAT/C20A/PM, que podem auxiliar a quantificar o efeito das cargas (C20A e PM) na degradação da matriz, são apresentados na Tabela 2, incluindo os valores médios do torque ajustado a 160 °C e duas taxas de degradação: a taxa de variação relativa do torque ajustado, $-R_z$, e a taxa de variação da massa molar média ponderal, $-R_M$, calculada de acordo com as Eqs. (4) e (5).

Tabela 2 - Parâmetros do reômetro de torque durante o estágio final de processamento (8-10min). Valores de temperatura média ($\bar{T}$), torque ajustado médio ($\bar{Z}^*$), inclinação do torque ajustado médio (dZ^*/dt), variação relativa do torque ajustado ($-R_z$) e taxa de variação da massa molar média ponderal ($-R_M$) para o PBAT e seus compósitos.

Amostra	$\bar{T}$ (°C)	$\bar{Z}^*$ (Nm)	dZ^*/dt	$-R_z$ (min ⁻¹)	$-R_M$ (min ⁻¹)
PBAT	177,11 ± 0,13	43,84 ± 0,23	-0,375	0,008	0,002
PBAT 1%C20A	178,98 ± 0,22	42,85 ± 0,27	-0,451	0,011	0,003
PBAT 3%C20A	176,88 ± 0,06	33,33 ± 0,36	-0,618	0,019	0,005
PBAT 5%C20A	176,72 ± 0,06	30,89 ± 0,55	-0,943	0,031	0,009
PBAT 1%C20A/1%PM	175,86 ± 0,38	33,33 ± 0,32	-0,456	0,014	0,004
PBAT 3%C20A/3%PM	174,59 ± 0,34	30,41 ± 0,04	-0,702	0,023	0,006
PBAT 5%C20A/5%PM	172,80 ± 0,18	27,41 ± 0,52	-0,819	0,030	0,009

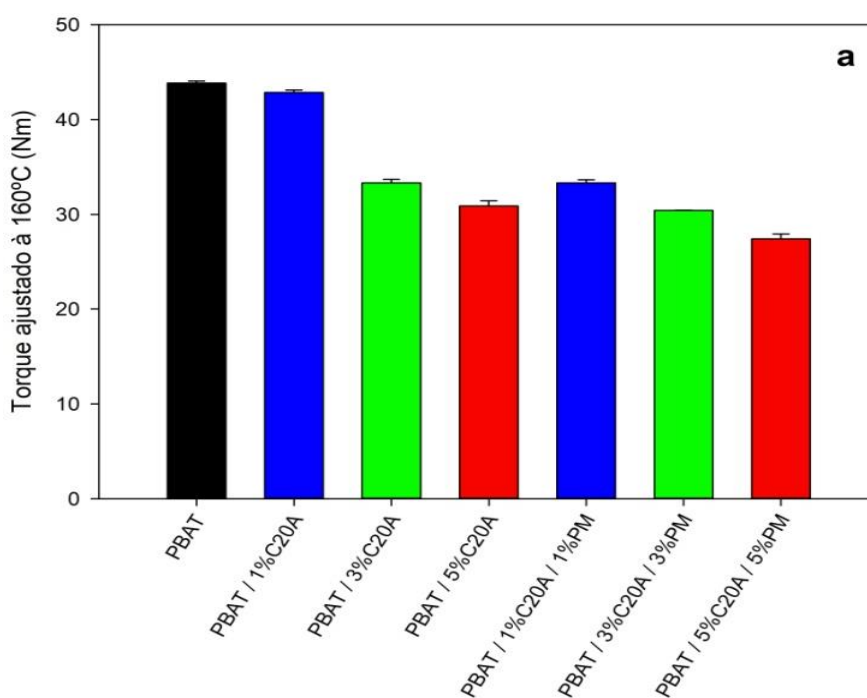
Fonte: O autor (2023).

Os dados indicam que houve aumento da taxa de degradação (Tabela 2) à medida que o teor de argila aumenta de 0% (matriz pura) para 5% de C20A e que o aumento na taxa de degradação torna-se mais acentuado à medida que foi sendo inserida a palha de milho (PM) ao sistema quando comparada aos mesmos percentuais de argila no PBAT, de acordo com os valores observados para $-R_z$. Essas alterações nas taxas, são atribuídas ao aumento da degradação da matriz pela presença das cargas (C20A e PM). O mesmo pode ser observado na taxa de variação da massa molar média ponderal.

A Figura 27 mostra que o torque médio ajustado no estágio final de processamento, é diretamente proporcional à viscosidade. Na Figura 27 pode ser analisada em termos da viscosidade de uma suspensão de partículas sólidas (C20A e PM) em uma matriz de polímero fundido (PBAT). Em geral, a viscosidade de materiais compósitos aumenta acentuadamente com a concentração de partículas sólidas (SHENOY, 2013). No entanto, os resultados mostram que a viscosidade do PBAT puro é maior do que a dos compósitos de PBAT/C20A, ou seja, a introdução da carga, ao contrário do esperado, causou redução da viscosidade do sistema. Esse comportamento é atribuído à degradação da matriz causado pela incorporação da carga e que esse efeito

suplantou aumento da viscosidade previsto. A viscosidade dos compostos com argila e palha de milho também diminuiu a medida em que aumentou o percentual de fibra, comportamento também inesperado.

Figura 27 - Valor médio do torque ajustado no intervalo de tempo de processamento de 8 a 10 min para PBAT puro e PBAT/C20A e PBAT/C20A/PM.



Fonte: O autor (2023).

De acordo com Almeida *et al.* (2016), uma possível explicação para esse fato é baseada na instabilidade da matriz, pois o PBAT degrada durante o processamento e a degradação é afetada pelo tipo e concentração do material de enchimento. Todas as tendências observadas são consistentes com a análise precedente da taxa de degradação. A presença da carga contribuiu para aumentar a degradação da matriz, reduzindo a sua viscosidade e esse efeito foi suficiente para superar o aumento que seria esperado devido à presença de partículas sólidas suspensas no polímero fundido.

4.2 Teor de umidade dos filmes extrudados e dos corpos de prova de tração injetados

O teor de umidade foi medido com o objetivo de observar a influência das cargas particuladas e fibrosas na absorção de água nos filmes e nos corpos de prova,

principalmente porque a umidade provoca degradação hidrolítica da resina polimérica, resultando em perdas de propriedade físicas, e dificultando seu processamento pela tendência no índice de defeitos (DAS *et al.*, 2000).

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de umidade do PBAT puro, dos compósitos de PBAT/C20A e de PBAT/C20A/PM.

Tabela 3 - Teor de umidade dos filmes e corpos de prova injetados (CPi) de PBAT, PBAT/C20A, PBAT/ C20A/PM.

Amostra	Umidade (%) (Filme)	Umidade (%) (CPi)
PBAT - Puro	0,56 ± 0,03	0,36 ± 0,03
PBAT + 1% C20A	0,87 ± 0,31	0,42 ± 0,01
PBAT + 3% C20A	1,06 ± 0,03	0,45 ± 0,01
PBAT + 5% C20A	1,75 ± 0,33	0,48 ± 0,01
PBAT + 1% C20A + 1% PM	1,83 ± 0,25	0,50 ± 0,02
PBAT + 3% C20A + 3% PM	2,22 ± 0,02	0,66 ± 0,01
PBAT + 5% C20A + 5% PM	3,26 ± 0,02	0,82 ± 0,02

Fonte: O autor (2023).

Os compósitos em forma de filme e corpos de prova de tração apresentaram maior teor de umidade do que o PBAT puro. Em todos os casos, o teor de umidade aumentou com teor de argila e de argila/fibra. As amostras contendo PBAT/argila apresentaram maior teor de umidade que o PBAT puro, o que pode estar associado ao caráter hidrofílico da nanoargila.

Os compósitos contendo argila e palha de milho apresentaram teor de umidade superiores às dos demais sistemas, pois as fibras vegetais são higroscópicas e, portanto, sua incorporação eleva a capacidade de absorção de água do material quando comparada à matriz isolada. 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 intumescer 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 alteram as suas dimensões. A umidade penetra nas amostras por difusão e é maior nos filmes do que nas peças injetadas. Os filmes apresentam maior razão área/volume do que o material injetado já que a área

exposta é igual em ambas as amostras, mas o volume do filme é bem menor (DAS *et al.*, 2000; MONTEIRO *et al.*, 2006; MOURA *et al.*, 2014).

4.3 Determinação da espessura de filmes compósitos (PBAT/C20A/PM) e (PBAT/C20A)

Os valores médios das espessuras obtidas para os diferentes filmes estão reportados na Tabela 4. As espessuras dos compósitos PBAT/C20A variaram de 80,67 μ m a 88,33 μ m. Os filmes de PBAT e PBAT/C20A apresentaram maior homogeneidade na espessura em relação aos compósitos híbridos PBAT/C20A/PM, apresentando valores menores devido aos grãos da argila apresentarem dimensões inferiores às das fibras de palha de milho.

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

Tabela 4 - Espessura média dos filmes de PBAT, dos compósitos de PBAT/C20A e dos compósitos híbridos de PBAT/C20A/PM.

Amostra	Espessura (μ m)
PBAT - Puro	80,33 $\pm$ 0,22
PBAT + 1% C20A	80,67 $\pm$ 0,53
PBAT + 3% C20A	83,33 $\pm$ 0,71
PBAT + 5% C20A	88,33 $\pm$ 1,06
PBAT + 1% C20A + 1% PM	158,67 $\pm$ 1,77
PBAT + 3% C20A + 3% PM	177,33 $\pm$ 1,81
PBAT + 5% C20A + 5% PM	189,33 $\pm$ 1,69

Fonte: O autor (2023).

4.4 Determinação do índice de fluidez (IF)

Os resultados do índice de fluidez do PBAT e dos seus compósitos são apresentados na Tabela 5. Cada dado tabelado corresponde a uma média de nove amostras analisadas durante o ensaio.

Tabela 5 - Índice de fluidez do PBAT e dos seus compósitos.

Amostra	IF (g/10 min)
PBAT	22,43 ± 1,08 ^b
PBAT + 1%C20A	20,67 ± 1,43 ^{cd}
PBAT + 3%C20A	20,79 ± 0,73 ^{cd}
PBAT + 5%C20A	20,04 ± 0,49 ^d
PBAT + 1%C20A + 1%PM	25,90 ± 0,59 ^a
PBAT + 3%C20A + 3%PM	21,46 ± 1,59 ^{bc}
PBAT + 5%C20A + 5%PM	17,07 ± 0,48 ^e

Letras iguais na vertical não diferem significativamente ao nível de 5% pelo teste de Duncan.

Fonte: O autor (2023).

Fica evidenciado que o índice de fluidez dos sistemas diminuiu com a adição da argila, ou seja, a viscosidade dos sistemas aumentou com o teor de carga incorporado. Esse resultado era esperado, pois a incorporação de cargas rígidas eleva a viscosidade dos sistemas. Surpreendentemente, a incorporação de 1% de palha de milho aos sistemas contendo argila, elevou seu índice de fluidez quando a expectativa seria uma redução nesse valor. Uma possível explicação para esse comportamento é que a introdução da palha de milho tenha favorecido a degradação hidrolítica da matriz, resultando em maior índice de fluidez do sistema. O valor mais baixo de IF ocorreu em compósitos com o maior teor de carga, ou seja, aquele contendo 5% de argila e 5% de palha de milho.

Os resultados obtidos para o índice de fluidez na matriz foram consideravelmente diferentes do reportado pelo fabricante (2,7 – 4,9 g/10 min). O motivo para isto foi devido ao material ter sido submetido ao processamento no reômetro de torque a altas temperaturas antes da medição no plastômetro, o que afetou diretamente as propriedades do material, uma vez que contribuiu com a degradação da matriz polimérica.

Os resultados do índice de fluidez diferem dos resultados obtidos no reômetro de torque e este comportamento pode estar associado ao cisalhamento gerado pelos rotores do reômetro de torque que colaboraram com o aumento da temperatura, levando à consideráveis mudanças na estrutura molecular do polímero devido à degradação termomecânica e oxidativa, comprovadas com a diminuição da viscosidade dos sistemas em estudo.

4.5 Propriedades mecânicas de filmes extrudados

A Tabela 6 apresenta as propriedades mecânicas em tração os filmes extrudados: resistência máxima à tração ($\sigma_{\max}$), alongamento na ruptura ($\varepsilon_{\max}$), módulo elástico (E).

Tabela 6 - Propriedades mecânicas em tração dos filmes de PBAT e dos seus compósitos.

Amostras	Tensão máxima (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)*	Elongação na ruptura (%)
PBAT	15,81 ± 2,61 ^b	56,53 ± 3,44	847,96 ± 17,52 ^a
PBAT + 1%C20A	23,30 ± 2,47 ^a	100,26 ± 5,05	924,21 ± 47,82 ^a
PBAT + 3%C20A	12,75 ± 0,95 ^b	69,71 ± 2,35	734,84 ± 5,23 ^b
PBAT + 5%C20A	10,13 ± 3,99 ^{bc}	53,89 ± 2,36	656,13 ± 12,01 ^b
PBAT + 1%C20A + 1%PM	7,92 ± 2,54 ^c	43,38 ± 3,92	670,46 ± 10,22 ^b
PBAT + 3%C20A + 3%PM	4,17 ± 2,27 ^d	22,47 ± 3,55	441,50 ± 22,32 ^c
PBAT + 5%C20A + 5%PM	2,62 ± 1,60 ^d	17,21 ± 4,40	344,26 ± 32,30 ^c

Letras iguais na vertical não diferem significativamente ao nível de 5% pelo teste de Duncan.

*O teste estatístico não foi realizado para o módulo elástico por problemas técnicos.

Fonte: O autor (2023).

Os resultados indicam que as propriedades mecânicas dos filmes de PBAT foram afetadas com a incorporação da argila e da palha de milho. A Tabela 6 mostra a partir do teste estatístico de Duncan que não houve redução significativa da tensão máxima para os sistemas com adição de 3% e 5% de argila, quando comparadas ao filme de PBAT puro. A adição de 1% de argila aumentou o valor de tensão máxima, indicando que a carga atuou como reforço, uma vez que a nanoargila utilizada no preparo dos compósitos PBAT/C20A é organofílica, e tende a estabelecer uma melhor interação entre polímero e argila, além de pequenas quantidades de argila favorecer sua dispersão e esfoliação na matriz, transferindo melhor as tensões. Para os sistemas com adição de argila e palha de milho, observou-se que a incorporação de fibras de palha de milho aos compósitos reduziu significativamente a resistência máxima dos sistemas, o que pode ser associado à má dispersão e má adesão da fibra à matriz, reduzindo a interação da fibra/matriz polimérica.

O módulo de elasticidade (Tabela 6) dos filmes de compósitos PBAT/C20A aumentou com a adição de argila em teores de 1 e 3%, pois a carga possui módulo elástico superior ao da matriz de PBAT e reduz a livre movimentação das cadeias do polímero, entretanto a incorporação de 5% de argila diminuiu o módulo, o que pode estar associado à formação de aglomerados e/ou à maior degradação da matriz. Por sua vez, o módulo elástico dos filmes compósitos híbridos diminuiu com o teor de fibra, e mostrou-se inferior aos de todas as outras composições. Acredita-se que o motivo para esse comportamento seja a tendência à aglomeração das fibras, que acabam por atuar como concentradores de tensão nessas regiões, além de diminuir a interação da interface do polímero e da argila nos pontos de aglomeração.

O alongamento dos filmes (Tabela 6) reduziu em todos os sistemas comparados a matriz de PBAT, pois as cargas e as fibras tornam a matriz polimérica mais rígida. A composição contendo 1% de argila, pelo teste estatístico de Duncan, não apresentou mudança significativa em relação ao polímero puro.

4.6 Propriedades mecânicas dos sistemas injetados

A Tabela 7 apresenta as propriedades mecânicas em tração os sistemas injetados: resistência máxima à tração ($\sigma_{\max}$), alongamento na ruptura ($\epsilon_{\max}$) e módulo elástico (E).

Tabela 7 - Propriedades mecânicas em tração dos corpos de prova (CP) injetados do PBAT e dos seus compósitos.

Amostras	Tensão máxima (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação na ruptura (%)
PBAT	12,21 ± 0,71 ^c	50,86 ± 4,51 ^b	504,0 ± 38,44 ^b
PBAT + 1%C20A	12,96 ± 1,38 ^{bc}	51,67 ± 2,78 ^b	537,6 ± 87,16 ^b
PBAT + 3%C20A	14,91 ± 1,42 ^{ab}	63,2 ± 11,59 ^b	700,9 ± 27,27 ^a
PBAT + 5%C20A	16,3 ± 1,85 ^a	62,05 ± 9,91 ^b	744,8 ± 72,36 ^a
PBAT + 1%C20A + 1%PM	12,65 ± 0,34 ^c	62,37 ± 5,41 ^b	569,1 ± 7,47 ^a
PBAT + 3%C20A + 3%PM	13,85 ± 0,51 ^{bc}	58,23 ± 9,69 ^b	690,0 ± 19,17 ^a
PBAT + 5%C20A + 5%PM	11,93 ± 0,63 ^c	79,49 ± 3,54 ^a	592,8 ± 61,37 ^b

Letras iguais na vertical não diferem significativamente ao nível de 5% pelo teste de Duncan.

Fonte: O autor (2023).

Os resultados de tensão máxima (Tabela 7) mostram que, pelo teste estatístico de Duncan, com 3% e 5% de incorporação de argila houve o aumento da resistência do material. A nanoargila utilizada no preparo dos compósitos PBAT/C20A é organofílica e por isso, espera-se o estabelecimento de boa interação entre o polímero e a argila, o que pode levar à formação de nanocompósitos esfoliados. Para os sistemas com adição de argila e palha de milho, observou-se que a introdução de fibras aos sistemas PBAT/C20A levou à uma leve perda na resistência máxima do material que, de acordo com o teste estatístico de Duncan, esta perda é considerada insignificante. Acredita-se que esse comportamento esteja relacionado à má adesão fibra/matriz e provável má dispersão da palha de milho na matriz polimérica.

O módulo de elasticidade (Tabela 7) dos corpos de prova de todos os compósitos não variou significativamente com o teor de carga. Apenas a composição do PBAT com 5% de argila e 5% de palha de milho apresentou significativo aumento, o que era esperado, pois a carga e a fibra possuem módulo elástico superior ao da matriz de PBAT e sua introdução reduz a livre movimentação das cadeias do polímero. Estes resultados sugerem que a introdução da carga e da fibra, enrijeceu a fase elástica dos compósitos.

O alongamento na ruptura dos corpos de prova (Tabela 7), pelo teste estatístico de Duncan, não sofreu alteração significativa desta propriedade no compósito com 1% de C20A e no compósito híbrido com 5% de C20A e 5% de palha de milho na matriz de PBAT. Nas demais composições, ao contrário do esperado, houve aumento do alongamento, acredita-se que esse comportamento esteja associado à quebra de aglomerados de carga e escorregamento de lamelas da argila. Ferreira *et al.* (1997) descrevem que o alongamento é uma propriedade extremamente dependente da adesão interfacial entre as fases presentes.

Comparando as propriedades dos filmes extrudados com os resultados obtidos com os corpos de provas injetados pode-se inferir as seguintes afirmações.

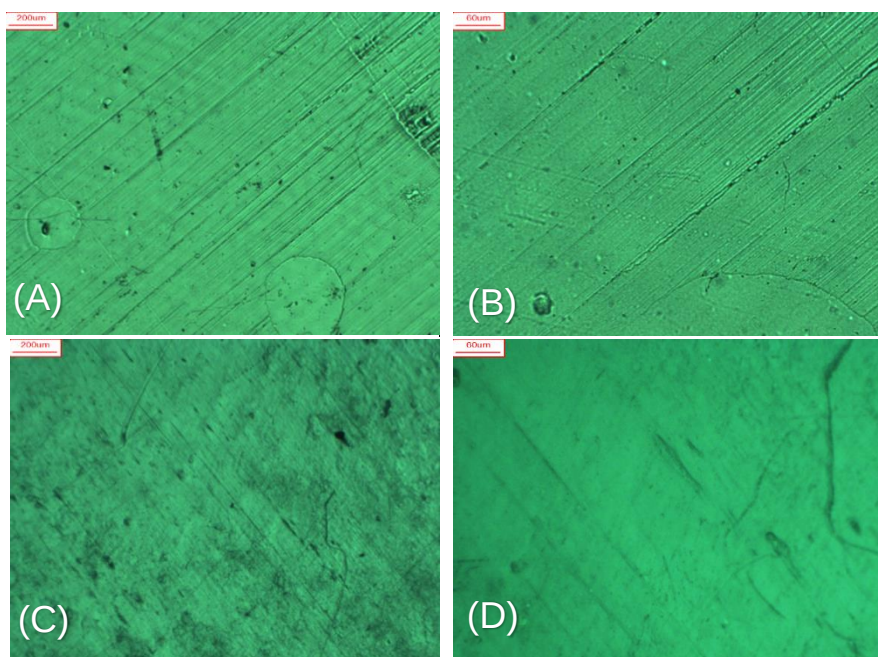
Diferenças nas propriedades mecânicas de compósitos de mesma composição processadas na forma de filmes por extrusão e de corpos de prova por injeção são observadas. O processamento por injeção gerou amostras homogêneas com considerável resistência mecânica dos compósitos e compósitos híbridos, resultado comprovado pelo ensaio mecânico de tração realizado. Isto pode estar associado a geometria do corpo de prova e a pressão/fluxo exercida durante este processo.

O processamento de extrusão dos filmes gerou amostras mais heterogêneas que, em geral, apresentaram perda de propriedades mecânicas dos sistemas investigados. Acredita-se que a extrusora utilizada (de bancada) e as condições de processamento adotadas não tenham sido suficientes para dispersar bem as cargas na matriz polimérica. Além disso, os valores nominais de módulo e tensão em filmes, é sujeita a maiores incertezas experimentais devido a inconsistências na determinação das reais dimensões das amostras e variações em espessura com a introdução da carga. O mais correto seria comparar as propriedades de filmes de mesma espessura. Porém, com a introdução de cargas, isso só é alcançado com a alteração das condições de extrusão o que, por sua vez, pode alterar significativamente a orientação e cristalinidade dos filmes.

4.7 Microscopia óptica dos filmes extrudados e corpos de prova de tração injetados

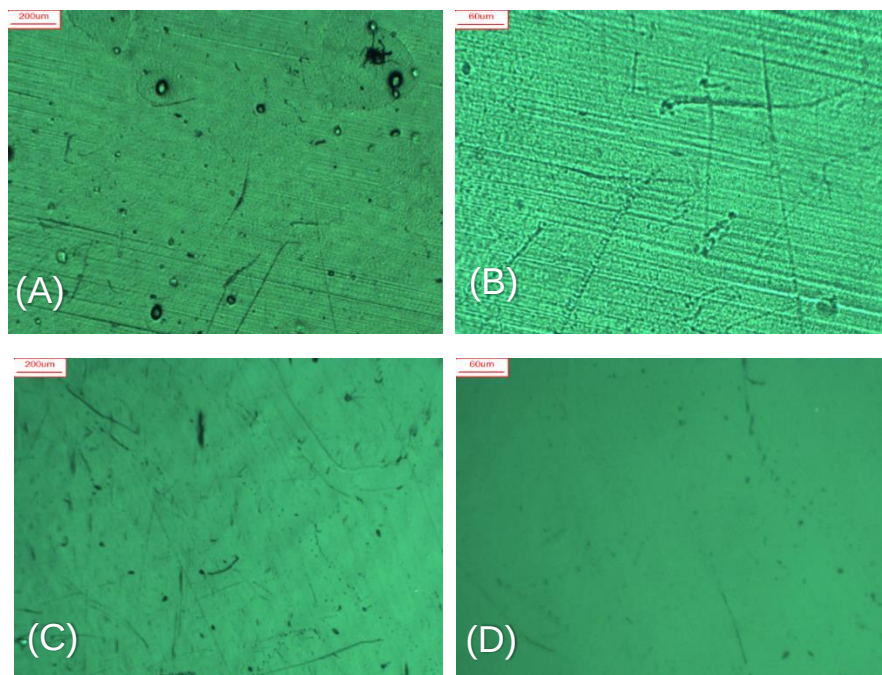
As Figuras 28 a 34 apresentam resultados de microscopia óptica a partir da superfície dos filmes extrudados e corpos de prova de tração injetados de PBAT puro, PBAT/C20A e PBAT/C20A/PM, com teores de carga de 1, 3 e 5% para os compósitos e 2, 6 e 10% para os compósitos híbridos.

Figura 28 - Imagens do PBAT de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.



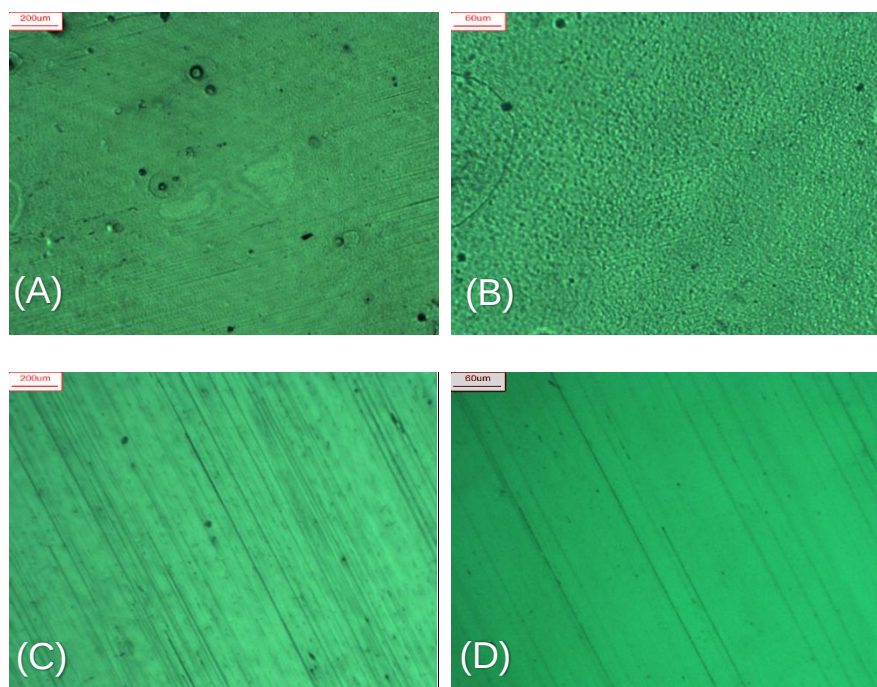
Fonte: O autor (2023).

Figura 29 - Imagens do PBAT/C20A em teor de 1% de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.



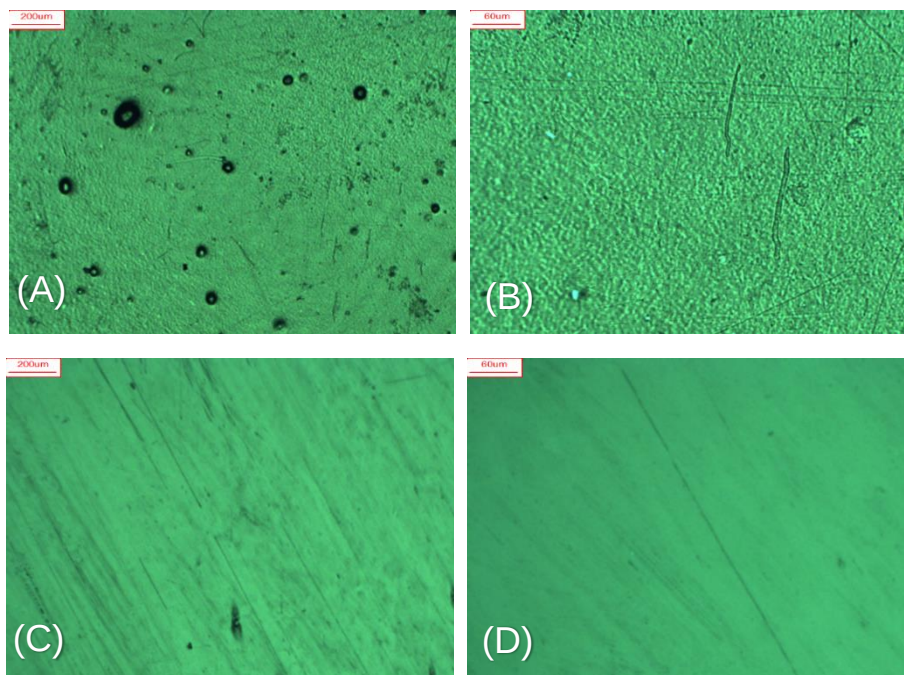
Fonte: O autor (2023).

Figura 30 - Imagens do PBAT/C20A em teor de 3% de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.



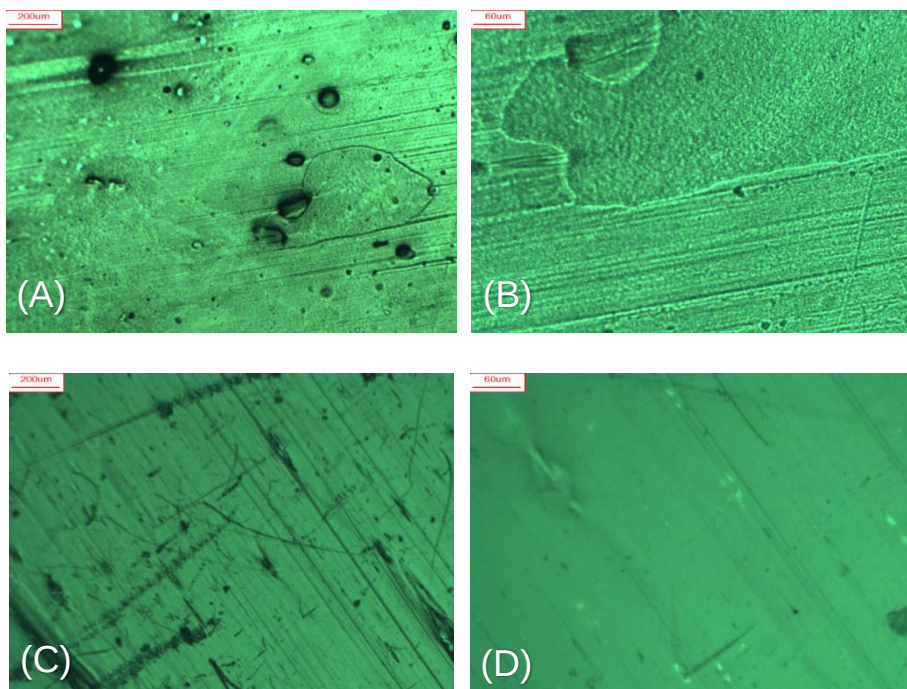
Fonte: O autor (2023).

Figura 31 - Imagens do PBAT/C20A em teor de 5% de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.



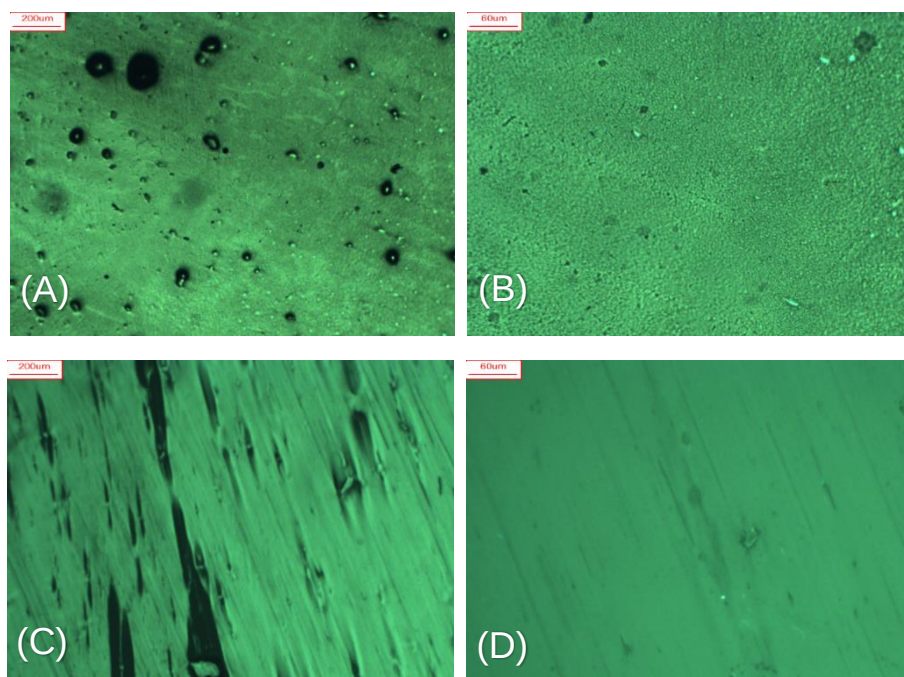
Fonte: O autor (2023).

Figura 32 - Imagens do PBAT/C20A/PM em teor de 2% de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.



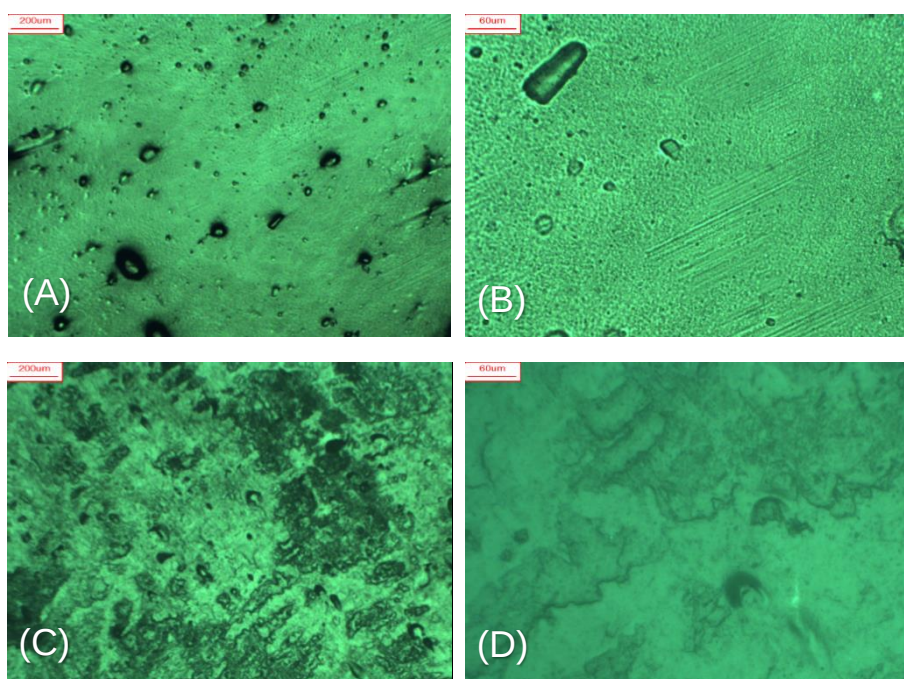
Fonte: O autor (2023).

Figura 33 - Imagens do PBAT/C20A/PM em teor de 6% de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.



Fonte: O autor (2023).

Figura 34 - Imagens do PBAT/C20A/PM em teor de 10% de filmes extrudados (A e B) e corpos de prova injetados (C e D), com magnificação de 50 e 200 vezes, respectivamente.



Fonte: O autor (2023).

A Figura 28 indica que o PBAT apresenta uma morfologia uniforme, com superfície lisa e plana. Nas micrografias das Figuras 29, 30 e 31 as superfícies dos filmes extrudados aparentam estar com sua superfície mais rugosa quando comparadas aos corpos de prova injetados e, esta rugosidade tendeu a aumentar nos filmes a medida que se aumentou o teor de argila.

As micrografias das Figuras 32, 33 e 34 apresentam superfícies rugosas e morfologias não uniformes e com a presença de defeitos em sua estrutura para os filmes extrudados e corpos de prova injetados, que podem estar associadas à absorção de umidade e formação de aglomerados por partes das fibras de palha de milho.

4.8 Permeabilidade ao gás oxigênio

A permeabilidade ao gás oxigênio, para os filmes de PBAT puro e aditivados com argila e palha de milho, está reportada na Tabela 8. Os valores de permeabilidade foram obtidos a partir da Equação 7 apresentada na metodologia.

Tabela 8 - Permeabilidade ao gás oxigênio.

Amostras	Permeabilidade à O₂ (10⁻⁶cm³STP/cm²-h-bar)
PBAT	31,3 ± 1,7
PBAT + 1%C20A	41,0 ± 8,1
PBAT + 3%C20A	37,6 ± 0,9
PBAT + 5%C20A	42,4 ± 0,1
PBAT + 1%C20A + 1%PM	55,4 ± 7,3
PBAT + 3%C20A + 3%PM	97,9 ± 0,5
PBAT + 5%C20A + 5%PM	Não foi possível medir

Fonte: O autor (2023).

Os dados indicam que a permeabilidade dos filmes de PBAT ao gás oxigênio aumentou com a incorporação da argila e palha de milho, sendo está maior para o filme de PBAT contendo apenas 5% de argila (PBAT + 5%C20A) e 3% de argila e 3% de palha de milho (PBAT + 3%C20A + 3%PM) em sua composição. Não foi possível calcular a permeabilidade para os filmes de PBAT contendo 5% de argila e 5% de palha de milho

devido a não-uniformidade do filme obtido, como também da presença de poros, que facilitam a passagem do gás.

Geralmente, a presença e concentração de cargas inertes reduz a permeabilidade dos filmes. FALCÃO *et al.* (2017), avaliaram as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos PBAT/argila e constataram que o efeito da incorporação da argila organofílica foi muito significativo, uma vez que a incorporação de 5% de C20A na matriz de PBAT resultou em uma queda de 13% na permeabilidade ao oxigênio, quando comparada com o valor da matriz pura. Calderaro-Terci (2018), desenvolveu nanocompósitos poliméricos biodegradáveis pela incorporação de nanoargilas de diferentes características morfológicas na matriz de PBAT. A autora observou que todos os compósitos preparados com a adição de montmorilonita (MMT) em sua formulação apresentaram valores inferiores de permeabilidade ao O₂, comparados com a matriz de PBAT pura. Tal fenômeno pode estar associado a uma possível estrutura esfoliada e/ou intercalada da MMT nos nanocompósitos, de modo que tenha formado um caminho tortuoso para a permeação do oxigênio.

As propriedades de barreira são sensíveis à compatibilidade de interface das fases inorgânicas e orgânicas. Uma incompatibilidade nesta interface pode levar à criação de micros espaços vazios que possibilitam maior permeação entre os constituintes, em função do aumento da fração volumétrica da carga. Além disso, as propriedades de barreira são dependentes do tamanho de partícula e dispersão das argilas (AVÉROUS, POLLET, 2012). Quando se trata de polímeros semicristalinos, alguns fatores podem influenciar no processo de permeação, por exemplo, tamanho e forma dos cristalitos, estrutura cristalina e grau de cristalinidade. Atribui-se que os cristalitos consistem na fase impermeável para moléculas gasosas, de forma que a difusão ocorre apenas na fase amorfa da matriz (MORALES *et al.*, 2010).

Assim, os resultados indicam que provavelmente não existiu uma boa interação das cargas, tanto da argila quanto da palha de milho na matriz de PBAT, apresentando uma possível incompatibilidade na interface e, conseqüentemente, um aumento da difusão do gás através dos filmes. Tais resultados concordam com a análise das propriedades mecânicas destes filmes, onde foi possível perceber que o aumento do teor de carga na matriz polimérica resultou em perda destas propriedades.

O oxigênio é o principal componente causador da oxidação e inicia várias alterações indesejáveis nos alimentos, tais como cor, sabor, odor e deterioração de

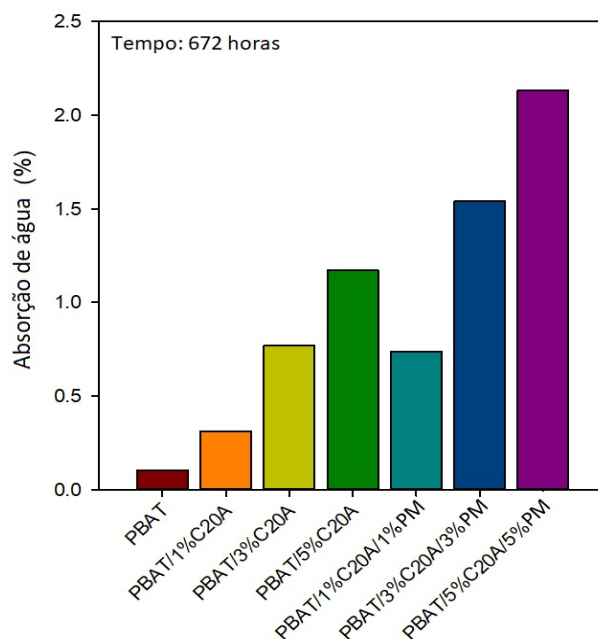
nutrientes. Filmes proporcionando uma barreira adequada ao oxigênio podem ajudar a melhorar a qualidade dos alimentos e aumentar a sua vida útil (FALCÃO *et al.*, 2022).

Diante do exposto, os resultados indicam que os compósitos em estudo podem não apresentar propriedades de barreira eficientes para aplicação em embalagens de alimentos e revestimentos protetores, por exemplo, mas podem ser indicados para embalagens permeáveis que favorecem o frescor de alguns vegetais e carnes.

4.9 Análise da absorção de água dos corpos de prova injetados

A Figura 35 apresenta a variação de massa (%) do teste de absorção de água dos corpos de prova injetados de PBAT puro, PBAT reforçado com argila e PBAT reforçado com argila e palha de milho após 672 horas. Observa-se que a absorção de água é rápida nos estágios iniciais (nas primeiras 5 horas), tendendo a diminuir para tempos de exposição mais longos até atingir a saturação (CAVALCANTI, 2006).

Figura 35 - Absorção de água (%) após 672 horas do PBAT puro, compósitos de PBAT/C20A e compósitos híbridos de PBAT/C20A/PM dos corpos de prova injetados.



Fonte: O autor (2023).

As amostras de corpos de prova do compósito híbrido de PBAT/5%C20A/5%PM e do compósito de PBAT/5%C20A apresentaram maior taxa de absorção de água após 672 horas de imersão, o que pode ser explicado pelo caráter hidrofílico das cargas

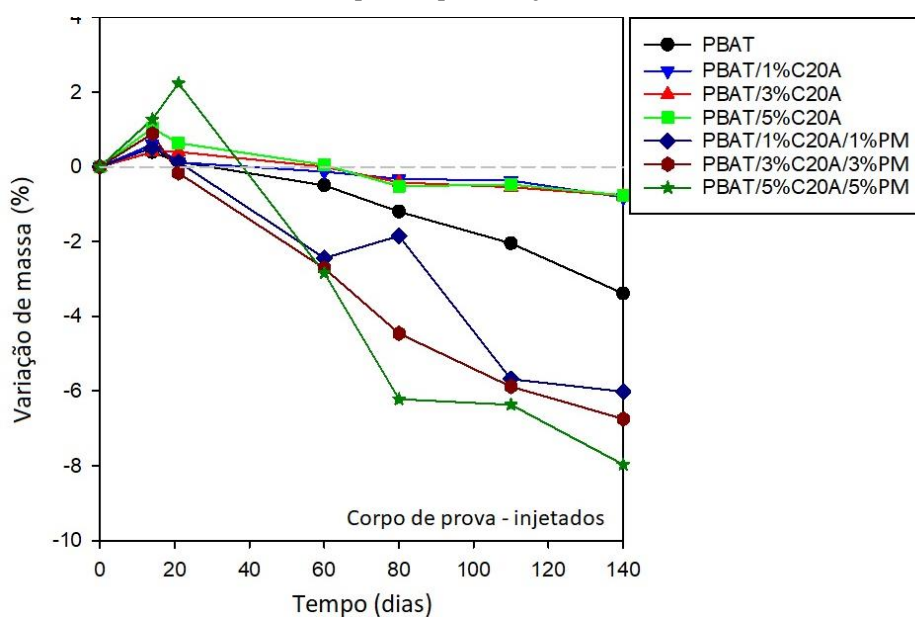
utilizadas. Os resultados indicam que quanto maior o percentual de carga adicionada, maior a tendência de absorção de água nas amostras. Os compósitos híbridos apresentaram maior capacidade de absorção de água devido à sinergia dos dois materiais hidrofílicos da composição, argila e palha de milho.

O comportamento para valores com 5% de argila e 5% de palha de milho está associado a maior presença de água entre as lamelas da argila e a celulose e a hemicelulose presente nas fibras, que possuem grupos hidroxila que atraem moléculas de água e se ligam a elas através de ligações de hidrogênio. Além disso, a má adesão entre as fibras e a matriz polimérica gera espaços vazios ao redor das partículas da fibra, o que resulta na maior absorção de água, como também dentro das fibras existem mais espaços para a acomodação das moléculas de água (MING *et al.*, 2021; SOUSA *et al.*, 2021; DAS *et al.*, 2000; MOURA *et al.*, 2014; SULAIMAN *et al.*, 2023). O mesmo comportamento foi encontrado para o teor de umidade.

4.10 Análise da biodegradabilidade dos sistemas em estudo

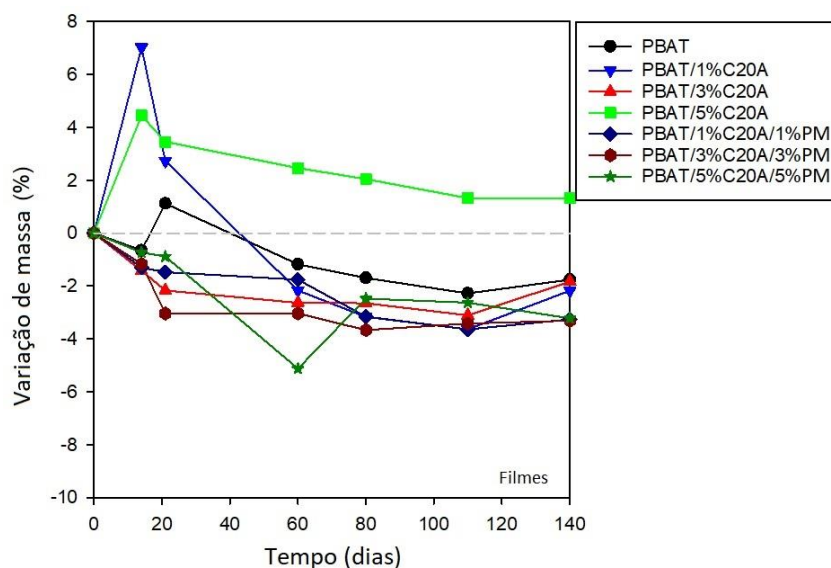
As curvas de perda de massa dos compósitos (corpo de prova e filmes planos) estão ilustradas nas Figura 36 e 37, respectivamente.

Figura 36 - Curva de perda de massa em função do tempo de biodegradação para os corpos de prova injetados.



Fonte: O autor (2023).

Figura 37 - Curva de perda de massa em função do tempo de biodegradação para os filmes.



Fonte: O autor (2023).

Foi possível evidenciar que a perda de massa aumenta com o tempo em contato com o solo, como também com a aditivação da palha de milho, ou seja, compósitos híbridos que continham palha de milho em sua composição degradam mais rapidamente do que as amostras de PBAT e PBAT com a incorporação de argila. Compósitos PBAT/C20A, retardaram a biodegradação quando comparados às amostras de PBAT puro, efeito melhor observado nos corpos de prova.

As Figuras 36 e 37 mostram que as amostras puras de PBAT têm sua massa ligeiramente aumentada (até cerca de 1%) durante o primeiros 20 dias, o que foi atribuído à absorção de água pelas amostras do solo úmido, sem degradação significativa. A massa começa a diminuir lentamente, e após 140 dias as amostras têm uma massa de 3,44% e 1,76% inferior as amostras iniciais moldadas por injeção de corpos de prova e filmes extrudados, respectivamente. Embora discreto, considerando o tempo de estudo, nota-se que o polímero puro em estudo sofre biodegradação. Moraes Filho (2020) obteve um variação de massa de 33% em amostras de PBAT puro, após 168 dias de soterramento. Outros autores obtiveram uma perda de massa de PBAT de 49 a 62% após submeter os filmes ao envelhecimento UV, em torno de 5 semanas, como também uma mineralização de 18% dos filmes de PBAT após 182 dias no solo (FALCÃO *et al.*, 2017; SOUZA *et al.*, 2019). No entanto, em estudo realizado por Falcão *et al.* (2017), sobre a influência do teor de carga em filmes nanocompósitos de PBAT/argila organofílica, constatou-se que a

perda de massa dos filmes foi de 1,23% para o PBAT puro, após 14 semanas de incubação.

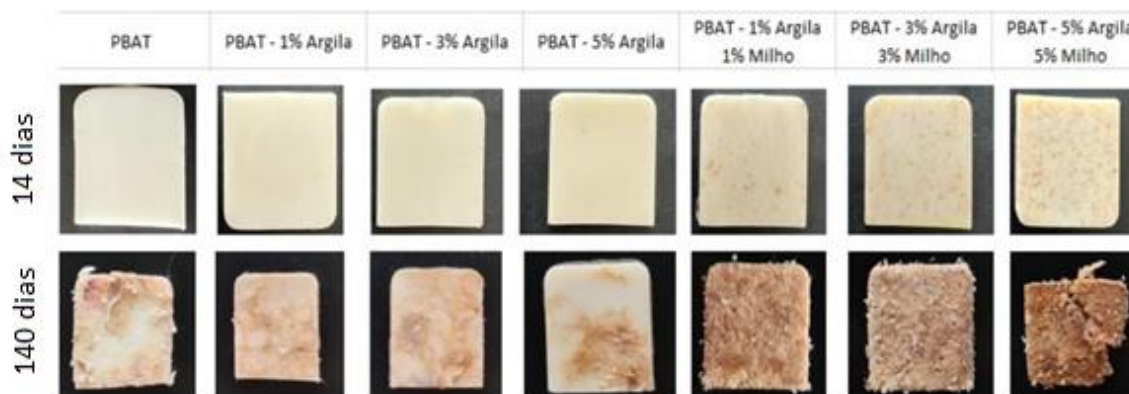
Os compósitos PBAT/C20A e PBAT/C20A/PM (corpo de prova) e PBAT/C20A (filmes) também apresentaram ganho de massa (0,2 a 7%) durante a fase inicial. Após 20 e 60 dias as amostras contendo PBAT/C20A/PM e PBAT/C20A, respectivamente, começam a perder massa. Após 140 dias, os compósitos PBAT/C20A pesaram 0,7% a menos que as amostras secas iniciais, enquanto os compósitos PBAT/C20A/PM perdem cerca de 6 a 8% de sua massa inicial. A perda de massa nos compósitos de palha de milho são maiores do que em compósitos contendo apenas argila organofílica, que atuou retardando a biodegradação da matriz pura, uma vez que estes são cerca de 79,6% menos biodegradáveis quando comparados ao PBAT puro, que apresentou 3,44% de biodegradação, no mesmo período de incubação, (para os corpos de prova) e 1,76% para filmes. Tais resultados corroboram os dados obtidos por Falcão *et al.* (2017), que obtiveram uma perda de 1,57% em massa, para amostras de filmes de PBAT/5%argila, após 14 semanas de enterramento em solo simulado.

Para os compósitos incorporados com argila e palha de milho, observou-se uma perda de massa em torno de 6,84% e 3,47% para corpos de prova e filmes, respectivamente, após 6 semanas de soterramento. Esses resultados mostram um aumento na biodegradação desses sistemas, quando comparados ao PBAT puro, sendo cerca de 100% mais biodegradável que o polímero puro.

Fernandes *et al.* (2013), estudaram a biodegradação de compósitos Poliéster/amido/palha de milho e obtiveram uma perda máxima de 56,92% em massa, para compósitos poliéster/10%/palha de milho, após 15 semanas de enterramento em solo simulado. Paiva *et al.* (2015) avaliaram a biodegradabilidade de compósitos de poliéster/palha de milho e, após 4 semanas de incubação, obtiveram perdas de 43,6% para compósitos com 10% de palha. Verificou-se assim que todas as amostras são susceptíveis ao ataque microbiano, e que a adição de palha de milho acelera a perda de massa do polímero quando no solo, nas condições avaliadas.

A análise visual das amostras (Figuras 38 e 39) mostra alterações de cor, rugosidade superficial, fissuras e deterioração, que indicam degradação, mais evidente nos compósitos híbridos. Tendo em vista a leve degradação da matriz pura, a perda de massa observada nos compósitos pode ser atribuída à biodegradação da palha de milho.

Figura 38 - Aspecto visual dos corpos de prova no início (14 dias) e fim (140 dias) do período de biodegradação.



Fonte: O autor (2023).

Figura 39 - Aspecto visual dos filmes no início (14 dias) e fim (140 dias) do período de biodegradação.



Fonte: O autor (2023).

Como se pode observar, ocorreu mudança visual após 140 dias ensaio. O método de análise visual prova a presença de um processo de biodegradação e este parâmetro pode ser utilizado como uma primeira indicação de ataque microbiano (SHAH *et al.*, 2008).

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Preparação dos compósitos híbridos utilizando a argila organofílica C30B;
- Utilização da fibra com tamanho menor e/ou a adição de agente de acoplamento a fim de melhorar a interação fibra/polímero;
- Realizar análises de: microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial exploratória e análise termogravimétrica.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que o PBAT e seus compósitos são estáveis e degradam minimamente durante o processamento. A adição de pequenas quantidades da argila organofílica (C20A) ou de fibras de palha de milho ao PBAT aumenta discretamente a degradação da matriz polimérica durante o processamento. A presença das cargas afeta a degradação da matriz, reduzindo a sua viscosidade, e esse efeito foi suficiente para superar o aumento que seria esperado devido à presença de partículas sólidas suspensas no polímero fundido.

Os filmes extrudados obtiveram considerável perda em suas propriedades, principalmente em sua resistência mecânica, à medida que se adicionou argila e palha de milho, o que pode dificultar seu uso em embalagens plásticas.

Resultados otimizados das propriedades mecânicas dos corpos de prova injetados dos compósitos foram obtidos com a incorporação de argila organofílica e palha de milho da matriz de PBAT. Dessa forma, as cargas se apresentaram como ótimos recursos naturais para a síntese do novo material híbrido PBAT/argila/palha de milho.

A microscopia óptica na superfície dos filmes extrudados e corpos de prova injetados foi importante para se avaliar a rugosidade adquirida com a inserção da palha de milho no sistema, apresentando morfologia não uniforme e com a presença de defeitos em sua estrutura.

Os sistemas com a adição de argila e argila/palha de milho aumentaram a permeação ao gás O₂, o que pode inviabilizar sua utilização em embalagens de alimentos e revestimentos protetores, mas podem ser indicados para embalagens permeáveis que favorecem o frescor de alguns vegetais e carnes.

A formulação do composto híbrido mostrou relevância ao aumentar sua capacidade de biodegradação em solo simulado, podendo ser uma alternativa futura de substituição de polímeros sintéticos não biodegradáveis.

Os compósitos híbridos apresentaram maior capacidade de absorção de água devido à sinergia dos dois materiais hidrofílicos da composição, argila e palha de milho.

Nesse contexto, a adição de pequenas quantidades de carga C20A pode ser uma excelente opção para a fabricação de produtos rígidos de PBAT, como utensílios domésticos. A adição da palha de milho favorece a biodegradação do PBAT, sendo uma ótima alternativa para o desenvolvimento de produtos de uso único, pois contribuirá na aceleração da desintegração desses materiais ao serem descartados no meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, O. A. **Effect of Environmental Conditions and Additive Clay-Particles on Properties of Epoxy–Clay Nanocomposites: A Review**. Journal of University of Anbar for Pure Science (JUAPS), v. 17, p. 112– 128, 2023.
- ABRE (2023). Disponível em: < www.abre.org.br/dados-do-setor/2022-2/> Acesso em 29 de junho de 2023.
- AGUIAR, C. M. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulases produzidas pelo fungo *Aspergillus niger***. PPG-EQ/Unioeste. Dissertação de Mestrado, 2010.
- AKIL, H. M., OMAR, M. F., MAZUKI, A. A. M., SAFIEE, S., ISHAK, Z. A. M., & ABU BAKAR, A. **Kenaf fiber reinforced composites: A review**. *Materials & Design*, v. 32, p. 4107–4121, 2011.
- ALBUQUERQUE NETO, J. R., CARVALHO, L. H., ARAUJO, E. M. **Influência da adição de uma carga nanoparticulada no desempenho de compósitos poliuretano/fibra de juta**. *Polímeros*, v.17, p. 10-15, São Carlos, 2007.
- ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. *Materials Science and Engineering: Reports*, v. 28, p. 1-63, 2000.
- ALMEIDA, G. S. G., SOUZA, W. B. G. **Processamento de polímeros por extrusão e injeção – conceitos, equipamentos e aplicações**. Editora Ética. 2015.
- ALMEIDA, T. G., NETO, J. E. S., COSTA, A. R. M., SILVA, A. S., CARVALHO, L. H., CANEDO, E. L. **Degradation during processing in poly(butylene adipate-co terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry**. *Polym. Test.*, v. 55, p. 204-211, 2016.
- ALVES, T. S., NETO, J. E. S., SILVA, S. M., CARVALHO, L. H., CANEDO, E. L. **Process simulation of laboratory internal mixers**. *Polymer Testing*, v. 50, p. 94-100, 2016.
- AMORIM, G. E. P. **Desenvolvimento e caracterização do filme antimicrobiano de polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT) com óleo essencial de cravo da índia para utilização em embalagem ativa**. Trabalho de Conclusão de Curso. Brasil. 2019.
- ANADÃO, P. **Tecnologia de nanocompósitos – polímero/argila**. Artliber ed. P. 112, 2012.
- ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO SETOR DE TRANSFORMAÇÃO DE NÃO METÁLICOS (AESTNM), 2019. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/36108/405154/Anu%C3%A1rio+Estat%C3%ADstico+do+Setor+de+N%C3%A3o+Met%C3%A1licos+2019/1ab93dc6-47b2-e947-a7f5-93a9ba95def0>> Acesso em: 17 de julho de 2019.

ARCHIBONG, F. N., ORAKWE, L. C., OGAH, O. A., MBAM, S. O., AJAH, S. A., OKECHUKW, M. E., IGBERI, C. O., OKAFOR, K. J., CHIMA, M. O., IKELLE, I. **Emerging Progress In Montmorillonite Rubber/Polymer Nanocomposites: A Review**. Journal Material Science, v. 58, p. 1-35, 2023.

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

ASIANDU, A. P., WAHYUDI, A., SARI, S. W. **Aquatic Plastics Waste Biodegradation Using Plastic Degrading Microbes**. Journal Of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences, v. 20, p. 1-10, 2022.

ASTM Standard D883. Standard Terminology Relating to Plastics, ASTM International, West Conshohocken. 2018.

ASTM Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities standard by ASTM International. 2021.

AVÉROUS, L., POLLET, E. **Environmental Silicate Nano-Biocomposites**. Book: Environmental Silicate Nano-Biocomposites. London: Springer, 450 p. 2012.

AZWA, Z., YOUSIF, B. F., MANALO, A. C., KARUNASENA, W. **A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres**. Materials & Design, v. 47, p. 424-442, 2013.

BARBOSA, A. P. **Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de buriti**. Tese de Engenharia e Ciências de Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2011.

BARBOSA, R., ARAÚJO, E. M., DE OLIVEIRA, A. D., DE MELO, T. J. A. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional**. Cerâmica, v. 52. p. 264-268. 2006.

BARDI, M. A. G., MUNHOZ, M. M. L., AURAS, R. A., MACHADO, L. D. B. **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.

BASF. Disponível em: < www.basf.com.br > Acesso em: 15 de maio de 2020.

BHARATIYA, D., PATRA, S., PARHI, B., SARAT, K. S. **A materials science approach towards bioinspired polymeric nanocomposites: a comprehensive review**, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, v. 72, p. 119-134, 2021.

BITTMANN, B., R. BOUZA, L. BARRAL, M. V. GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, M.-J. ABAD, **Nanoclay-reinforced poly(butylene adipate-co-terephthalate)**

biocomposites for packaging applications. Polym. Compos, v. 33, p. 2022-2028, 2012.

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

BRIGATTI, M. F., GALAN, E., THENG, B. K. G. **Structures and mineralogy of clay minerals.** Developments in clay Science, v. 1, p. 19-86, 2006.

BRITO, G. F., AGRAWAL, P., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes.** Revista eletrônica de materiais e processos, Campina Grande, PB, v. 6, p. 127-139, 2011.

CALDERARO-TERCI, M. P. **Nanocompósitos poliméricos biodegradáveis de poli (adipato-co-tereftalato de butileno) para utilização em embalagens de alimentos.** Tese de Doutorado (UNICAMP), 2018.

CALLISTER, W. D., RETHWISCH D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução,** LTC: Rio de Janeiro, 2020.

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

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

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

CARDOEN, D., JOSHI, P., DIELS, L., SARMA, P. M., PANT, D. **Agriculture biomass in India: Part 2. Post-harvest losses, cost and environmental impacts.** Resources Conservation and Recycling, v. 101, p. 143-153, 2015.

CARLOS, A. de B. **Solução de defeitos na moldagem por injeção de termoplásticos.** Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. 2007.

CARVALHO, M. N. **Processo de remoção de compostos BTEX e fenol por adsorção multicomponente em argilas organicamente modificadas.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2011.

CAVALCANTI, W. S. **Compósitos poliéster/tecido tramados vegetal-vidro: caracterização mecânica e simulação da sorção de água.** Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – UFCG, João Pessoa, 2006

CHANDRA, R., RUSTGI, R. **Review of Green Polymer Nanocomposites** Prog. Polym. Sci., v. 23, p. 1273–1335, 1998.

COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S., SANTOS, H. S. **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão.** Química Nova, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

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

CONTAR, L. B. **Compósitos e nanocompósitos de poliamida 6, grafite e montmorilonita**. Campinas. Universidade Estadual de Campinas. Dissertação de Mestrado, 2013.

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

DAS, S. M., SAHA, A., CHOUDHURY, P. K., BASAK, R. K., MITRA, B. C., TODD, T., LANG, S., ROWELL, R. M. **Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite**. J.Appl.Polym.Sci, v. 76, p. 1652-1661, 2000.

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

DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. Artliber, 1ªed., 286p., 2009.

DEMARCHI, M. **Análise da conjuntura agropecuária**. Secretaria da Agricultura e do Abastecimento, 2019.

DHANRAJ, N. D., HATHA, A. A. M., JISHA, M. S. **Biodegradation of petroleum based and bio-based plastics: approaches to increase the rate of biodegradation**. Archives of Microbiology, p. 204-258, 2022.

DREAMSTIME. Disponível em: <<https://pt.dreamstime.com/fotos-de-stock-palha-do-milho-image39510963>> Acesso em: 10 de outubro de 2020.

ESTIMATIVA DE SAFRA (USDA) 2023. Disponível em: <www.farmnews.com.br/mercado/maiores-produtores-mundiais-de-milho-dados-atualizados-em-maio-de-2022/#:~:text=O%20fato%20é%20que%20a%20produção%20mundial%20de,o%20observado%20em%202021%2F22%20%281%2C21%20bilhão%20de%20toneladas%29> Acesso em: 04 de julho de 2023.

FALCÃO, M. A. G., VITORINO, M. B. C., ALMEIDA, T. G., BARDI, M. A. G., CARVALHO, L. H., CANEDO, E. L., **PBAT/organoclay composite films: preparation and properties**. Polymer Bulletin, v. 74, p. 1-14, 2017.

FALCÃO, M. A. G., ALMEIDA, T. G., SOUZA, F. M., COSTA, JR. P. L., CARVALHO, L. H., VINHAS G. M., ALMEIDA Y. M. B. **Effect of organoclay and corn straw on the properties of polycaprolactone composite films**. Research, Society and Development, v. 11, p. 1-12, 2022.

FERREIRA, A. L. A. S., PESSAN, L. A., JÚNIOR, E. H. **Comportamento Mecânico e Termomecânico de Blendas Poliméricas PBT/ABS**. *Polímeros* [online], v. 7, p. 67-72, 1997.

FERNANDES, T. M. D. **Elaboração e Avaliação da Biodegradabilidade de compósitos à base de poliéster e amido com palha de milho**. Dissertação de mestrado – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2013.

FUKUSHIMA, K. M-H., WU, S., BOCCHINI, A., RASYIDA, M-C., YANG M. **PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications**. *Sci. Eng.*, v. 32, p. 1331-1351, 2012.

GOPAKUMAR, T. G., LEE, J. A., KONTOPOULOU, M., PARENT, J. S., **Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites**. *Polymer*, v. 43, p. 5483-5491, 2002.

GIANNELIS, E. P. **Polymer Layered Silicate Nanocomposites**, *Advanced Materials*, v. 8, p. 29-35, 1996.

GODOI, C. R., SILVA, E. F. P. **Silagem de milho como opção de volumoso aos ruminantes**. *PUBVET*, v. 4, p. 1-25, 2010.

GOMES, L. V. R. **Preparação e caracterização de nanocompósitos de polipropileno reforçados com argila verde lodo e fibra de castanha-do-brasil**. Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2016.

GUGGENHEIM, S., KREKELER, M.P.S. **The structures and microtextures of the palygorskite-sepiolite group minerals**. *Development in Clay Science*, v. 3, p. 3-29, 2011.

HARPER, C. A., PETRIE, E. M. **Plastics materials and process: A Concise Encyclopedia**. Hoboken. John Wiley & Sons, Inc, 2003.

HUAYU, T., ZHAOHUI, T., XIULI, Z., XUESI, C., XIABIN, J. **Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application**. *Progress in Polymer Science*, v. 37, p. 237–280, 2012.

JACOB, M., THOMAS, S. **Biofibres and Biocomposites**. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, p. 343-364, 2008.

KAMAL, A., ASHMAWV, M., ELSHEIKH, A. H., SHANMUGAN, S., ALGAZZAR, A. M. **Fabrication techniques of polymeric nanocomposites: A comprehensive review**. *Journal of Mechanical Engineering*, v. 236, p. 1-19, 2021.

KANWAL A., ZHANG M., SHARAF F., LI C. B. **Polymer pollution and its solutions with special emphasis on Poly (butylene adipate terephthalate (PBAT))**. *Polymer Bulletin*, v. 79, p. 2-29, 2022.

KUCHNIER C. N. **Estudo do efeito aditivo extensor de cadeia multifuncional em blendas de PLA/PBAT**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UNICAMP, Campinas – São Paulo, 2014.

LAGALY, G. **Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites**. Applied Clay Science, v. 15, p. 1-9, 1999.

LAM, C. X., SAVALANI, M. M., TEOH, S.-H., HUTMACHER, D. W. **Dynamics of in vitro polymer degradation of polycaprolactone-based scaffolds: accelerated versus simulated physiological conditions**. Biomedical materials, v. 3, n. 3, p. 034108, 2008.

LENHANI, G. C. **Obtenção e aplicação de celulose de resíduos agroindustriais em filmes compósitos**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul, PR, 2019.

LIGNOWORKS. Disponível em: < www.lignoworks.ca > Acesso em: 03 de julho de 2020.

LIU, L. **Bioplastics in food packaging: innovative technologies for biodegradable packaging**, San Jose State Univ. Pack. Eng., v. 13, p. 1348-1368, 2006.

LOPES, C. W., PENHA, F. G., BRAGA, R. M., MELO, D. M. A., PERGHER, S. B. C., PETKOWICZ, D. I. **Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio**. Quim. Nova, v. 34, p. 1152-1156, 2011.

LOPES, B. L. S. **Polímeros reforçados por fibras vegetais – um resumo sobre esses compósitos**. Ebook, 1ª ed. p. 44, 2017.

MACHADO, M. L. C. PEREIRA, N. C., MIRANDA, L. F. DE., TERENCE, M. C., PRADELLA, J. G. C. **Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli3-Hidroxibutirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 20, p. 65-71, 2010.

MAJID, J., ELMIRA, A. T., MUHAMMAD, I., MURIEL, J., STÉPHANE, D. **Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies**. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, v. 9, p. 552–571, 2010.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. Artliber Ed., 2ª ed., 2013.

MARCONCINI, J. M., ITO, E. N., PAES, M. C. D., TEIXEIRA, F. F., MATTOSO, L. H. C. **Metodologia de caracterização morfológica de palha de milho baseada em microscopia ótica e eletrônica**. In: Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. Londrina, v. 3, p. 103-105, 2007.

MARINELLI, A. L. MONTEIRO, M. R., AMBRÓSIO, J. D., BRANCIFORTI, M. C., KOBAYASHI, M., NOBRE, A. D. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com**

fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, p. 92-99, 2008.

MARIN, E., BRICEÑO, M. I. CABALLERO-GEORGE, C. **Critical evaluation of biodegradable polymers used in nanodrugs.** *International Journal of Nanomedicine*, v. 8, p. 3071-3091, 2013.

MARTELLI, F. G. **Twin-screw extruders: a basic understanding.** Van Nostrand Reinhold Company. 1983.

MAT YASIN, N., AKKERMANS, S., VAN IMPE, J. F. M. **Enhancing the biodegradation of (bio)plastic through pretreatments: A critical review.** *Waste Management (Elmsford)*, v. 150, p. 1–12, 2022.

MCKEEN, L. W. **Permeability properties of plastics and elastomers.** Waltham: Elsevier, v. 4, 304 p. 2012.

MENEGHETTI, P., QUTUBUDDI, S. **Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites.** *Thermochimica Acta*, v. 442, p. 74-77. 2006.

MISHRA, S., MOHANTY, A., DRZAL, L., MISRA, M., PARIJA, S., NAYAK, S., TRIPATHY, S. **Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites.** *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 1377-1385, 2003.

MOHAMMED, A. A. B. A., HASAN, Z., ABDOULHDI, A., BORHANA, O., KUMAR, V. V., ELFAGHI, A. M., ILYAS, R. A. SAPUAN, S. M. **Corn: Its Structure, Polymer, Fiber, Composite, Properties, and Applications.** *Polymers* v. 14, p. 1-25, 2022.

MONDAL, D., B. BHOWMICK B., D. MAITY, M. M. R. MOLLICK, D. RANA, V. RANGARAJAN, S. RAMKRISHNA, C. DIPANKAR. **Investigation on Sodium Benzoate Release from Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate)/Organoclay/Sodium Benzoate Based Nanocomposite Film and Their Antimicrobial Activity.** *Journal of food Science*, v. 80, p. E602-E609, 2015.

MONDAL, D., BHOWMICK, B., MOLLICK, M., MASUD, R., MAITY, D., RANJAN SAHA, N., RANGARAJAN, V., RANA, D., SEN, R., CHATTOPADHYAY, D. **Antimicrobial activity and biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/clay nanocomposites.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 7, 2014.

MONTEIRO, S. N., DE DEUS, J. F., D'ALMEIDA, J. R. M. **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, L. E. P. T. **Desenvolvimento de filmes ativos de poli (butileno adipato co-tereftalato)(PBAT) e investigação da biodegradação em solo.**

Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. 2020.

MORALES, A. R., CRUZ, C. V.M.; PERES, L. **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, p. 39–45, 2010.

MORANDIM-GIANNETTI, A. A., B. M. VIGILATO, C. A. Y. J. ALVES, C. MIZUSAKI, T. MORIHAMA, B. C. BONSE. **Produção de compósitos da palha de milho com polímero biodegradável e avaliação das propriedades mecânicas.** XX Congresso de Engenharia Química. Florianópolis, 2014.

MORGADO, D. L. **Biocompósitos a partir de celulose de línter: filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

MOURA, M. R., AOUADA, F. A., SOUZA, J. R., MATTOSO L. H. C. **Preparação de novos nanobiocompósitos comestíveis ativos contendo nanoemulsão de canela e pectina.** *Polímeros*, v. 24, p. 486-490, 2014.

MOUSAVI, S. A., GHOLIZADEHB, M., SEDGHI, S. M., CHENAR, M. P., SOLTANI, A. **Effects of preparation conditions on the morphology and gas permeation properties of polyethylene (PE) and ethylene vinyl acetate (EVA) films.** *Chemical Engineering Research & Design*, Elmsford. v. 88, p. 1593-1598, 2010.

MULLER, K., BUGNICOURT, E., LATORRE, M., JORDA, M. **Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields.** *Nanomaterials*, v. 7, p. 1-47, 2017.

NAÇÕES UNIDAS (2023). Disponível em: <brasil.un.org/pt-br/sdgs> Acesso em: 06 de julho de 2023.

NG. S. T. C., FORSYTH, M., MACFARLANE, D. R., GARCIA, M., SMITH, M. E., STRANGE, J. H. **Composition effects in polyether-urethane based solid polymer electrolytes.** *Polymer*, v. 39, p. 6261-6268, 1998.

NOBREGA, M. M., BONA, E., YAMASHITA, F. **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, p. 4331-4336, 2013.

PAIVA, L. B., MORALES, A.R., DÍAZ, F. R. V. **Argilas organofílicas: características, metodologia de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização.** *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226, 2008.

PAIVA, L. O. **Elaboração de compósitos de poliéster e amido com palha de milho: caracterização e avaliação da biodegradabilidade.** 141 f. Tese (Doutorado em

Química ambiental; Polímeros) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

PANDEY, J. K., NAGARAJAN, V., MOHANTY, A. K., MISRA, M. **Commercial potential and competitiveness of natural fiber composites**. In: (Ed.). Biocomposites: Elsevier, v. 7, p.1-15., 2015.

PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009.

PARK, Y., AYOKO, G. A., FROST, R. L. **Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 354, p. 292-305, 2011.

PAUL, D.R., ROBESON, L.M. **“Polymer Nanotechnology: Nanocomposites”**, Polymer, v. 49, p. 3187–3204, 2008.

PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, S. D. **A review on polymer-layered silicate nanocomposites**. Progress Polymer Sci., v. 33, p. 1119. 2008.

PEDROTI, G. Ensaios de biodegradabilidade aeróbia de hidrocarbonetos derivados do petróleo em solos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. 2007.

PERGHER, S. B. C., DETONI, C., MIGNONI, M. L. **Materiais Laminares Pilarizados**.; Ed. EDIFAPES., Erechim, Rio Grande do Sul, 2005.

PINHEIRO, I. F. **Preparação e caracterização de biocompósitos híbridos baseados em nanocristais de celulose de fibras de munguba**. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química. Campinas 2016.

PINHEIRO, A. C., CERQUEIRA, M. A., SOUZA, B. W. S., MARTINS, J. T., TEIXEIRA, J. A., VICENTE, A. A. **Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares**. Boletim de Biotecnologia, Braga, v. 18, p.18-28, 2010.

PLÁSTICO INDUSTRIAL (2021). Disponível em:
<[www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/3421-Poli\(butileno-adipato-co-tereftalato\)-\(PBAT\).html#:~:text=A%20obtenção%20do%20PBAT%20se%20dá%20por%20meio,em%20monômeros%20de%201%2C4%20butanodiol%20e%20ácido%20adípico](http://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/3421-Poli(butileno-adipato-co-tereftalato)-(PBAT).html#:~:text=A%20obtenção%20do%20PBAT%20se%20dá%20por%20meio,em%20monômeros%20de%201%2C4%20butanodiol%20e%20ácido%20adípico)>
Acesso em 05 de julho de 2023.

PODER 360 (2023). Disponível em: www.poder360.com.br Acesso em: 30 de junho de 2023.

PUGLIA, D., SARASINI, F., SANTULLI, C., KENNY, J. M. **Manufacturing of Natural Fiber/Agrowaste Based Polymer Composites**. In: (Ed.). Green Biocomposites: Springer, v. 319, p. 125-147, 2017.

QI, W., ZHANG, X., WANG, H. **Self-assembled polymer nanocomposites for biomedical application**. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 35, p. 36–41, 2018.

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

RAY, S. S., BOUSMINA, M. **Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world**. *Progress in Materials Science*, v. 50, p. 962-1079, 2005.

REDDY, M. M., VIVEKANANDHAN, S., MISRA, M., BHATIA, S. K., MOHANTY, A. K. **Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities**. *Prog Polym Sci*, v. 38, p. 1653-1689. 2013.

REGIANI, A. M. **Eletrólitos sólidos poliméricos à base de polissacarídeos: síntese e caracterização**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2000.

RESENDE, J. M., OLIVEIRA, F. L., MULINARI, D. R. **Avaliação de compósitos híbridos para aplicações em Engenharia**. *Cadernos UniFOA*, edição nº 15, p. 11-18, 2011.

REZENDE, M. C. **O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, p. 4-10, 2000.

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

ROBINET, J. C., SARDINI, P., COELHO, D., PARNEIX, J. C., PRÊT, D., SAMMARTINO, S., BOLLER, E., ALTMANN, S. **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*, v. 48, p. 1-17, 2012.

RUBIO-LÓPEZ, A., ARTERO-GUERRERO, J., PERNAS-SÁNCHEZ, J., SANTIUSTE, C. **Compression after impact of flax/PLA biodegradable composites**. *Polymer Testing*, v. 59, p. 127-135, 2017.

SAGHEER, G., KAUSAR, A., MUHAMMAD, B., JABEEN, S. **Research Progress on Properties and Applications of Polymer/Clay Nanocomposite**. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 55, p. 684-703, 2015.

SAHAYARAJ, F. A., MUTHUKRISHNAN, M., RAMESH, M. **Experimental Investigation On Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Jute and Hemp Fibers Reinforced Hybrid Polylactic Acid Composites**. *Polymer Composites*, v. 43, p. 2854-2863, 2022.

SAHEB, D. N., JOG, J.P. **Natural Fiber Polymer Composites: A Review**. *Advances in Polymer Technology*, v. 18, p. 351–363, 1999.

SAINT GOBAIN. Disponível em: <<https://www.saint-gobain.com.br/>>. Acesso em: 07/07/2020.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. Edgard Blucher, São Paulo, v. 1, 1989.

SANTOS, C. P. F., MELO, D. M. A., MELO, M. A. F., SOBRINHO, E. V. **Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução**. Cerâmica, v. 48, p. 178-182, 2002.

SANYANG, M. L., SAPUAN, S. M., JAWAID, M., ISHAK, M. R., SAHARI, J. **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, 2016.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., OLIVEIRA, L. M., PADULA, M., L., C., ALVES, R. M. V., GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 267p. 2002.

SCANDOLA, E. Z. M. **Green Composites: An Overview**. Polymer Composites, v. 32, p. 1905-1915, 2011.

SEO, E. S. M., BARBOSA, I. T. F., ATHIÊ, A. A. R., LUCA, A. C. **Obtaining and characterization of polymeric composites reinforced with natural fibers**. International Journal of Development Research, v. 11, p. 50900-50903, 2021.

SHAH, A., HASAN, F., HAMEED, A., AHMED, S. **Biological degradation os plastics: A comprehensive review**. Biotechnology Advances, v. 26, p. 246-265, 2008

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

SHAO-YUN, F., LAUKE, B., YIU-WING, M. **Science and engineering of short fibre-reinforced polymer composites**. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. 2ª edição, 2019.

SHENOY, A. V. **Rheology of filled polymer systems**. Springer Science & Business Media, 2013.

SILVA, M. A. **Otimização de amostradores passivos para a determinação de pesticidas em água utilizando SPE e GC-MS**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

SIRACUSA, V. Food packaging permeability behaviour: a report. **International Journal of Polymer Science**, v. 2012, p. 1-11, 2012.

SOMEYA, Y., KONDO, N., SHIBATA, M. **Biodegradation of poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate)/layered-silicate nanocomposites**. Journal of applied polymer science, v. 106, p. 730-736, 2007.

SOTHORNVIT, R., KROCHTA, J. M. **Oxygen permeability and mechanical properties of films from hydrolyzed whey protein.** Journal of Agricultural and Food Chemistry v. 48, p. 3913–3916, 2000.

SOUZA, P. M. S., COELHO, F. M., SOMMAGGIO, L. R. D., MARIN-MORALES, M. A., MORALES, A. R. **Disintegration and Biodegradation in Soil of PBAT Mulch Films: Influence of the Stabilization Systems Based on Carbon Black/Hindered Amine Light Stabilizer and Carbon Black/Vitamin E.** Journal of Polymers and the Environment, v. 27, p. 1584-1594, 2019.

STLOUKAL, P., KALEDOVA, A., MATTAUSCH, H., LASKE, S., KOUTNY, M. **The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites,** Polymer Testing, v. 41, p. 124-132, 2015.

STOJŠIĆ, J., RAOS, P., MILINOVIC, A., DAMJANOVIC, D. **A Study of the Flexural Properties of PA12/Clay Nanocomposites.** Polymers, v. 14, p. 1-14, 2022.

STRIEGEL, A. M. **Control of volunteer corn in enlist corn and economics of herbicide programs in conventional and multiple herbicide-resistant soybean systems across nebraska.** Doctoral thesis, The Graduate College at the University of Nebraska, 2020.

SULAIMAN, M., RABBANI, F. A., IQBAL, T., RIAZ, F., RAASHID, M., ULLAH, N., YASIN, S., FOUAD, Y., ABBAS, M. M., KALAM M. A. **Development and Characterization of Polymeric Composites Reinforced with Lignocellulosic Wastes for Packaging Applications.** Sustainability, v. 15, p. 1-14, 2023.

TAMBELLI, C. C. **Ressonância magnética nuclear (^1H e ^7Li) dos compósitos formados por POE: LiClO_4 e aluminas.** São Carlos, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2000.

THAKUR, K. V., THAKUR, M. K. **Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites.** Carbohydrate Polymers, v. 109, p. 102-117, 2014.

TUCKER, M. E. **Sedimentary Petrology: An Introduction.** Geoscience texts - Blackwell Scientific Publications, v. 3, 1981.

UTRACKI, L. A. **Clay-containing polymeric nanocomposites.** Smithers Rapra Publishing, v. 2, 785p., 2004.

VEJA (2023). Disponível em: <www.veja.abril.com.br/economia/brasil-teve-ter-safra-recorde-em-2023-com-302-milhoes-de-toneladas/> Acesso em 29 de junho de 2023.

VENKATESAN, R., SANTHAMOORTHY, M., ALAGUMALAI, K., HALDHAR, R., RAORANE, C. J., RAJ, V., KIM, S. C. **Novel Approach in Biodegradation of Synthetic Thermoplastic Polymers: An Overview.** Polymers, v. 14, p. 1-12, 2022.

VENKATESAN, R., SANA, S. S., RAMKUMAR, V., ALAGUMALAI, K., KIM, S. C. **Development and Characterization of Poly(butylene adipate-co- terephthalate) (PBAT) composites with N, P-doped carbons for food packaging.** Original Article Carbon Letters, v. 33, 2023.

VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais.** Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2010.

VROMAN, I., TIGHZERT, L. **Biodegradable Polymers.** Materials, v. 2, p. 307-344, 2009.

WANG, L. F., RHIM, J. W., HONG, S. I. **Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application.** LWT - Food Sci. Technol, v. 68, p. 454-461, 2016.

XIAO, H., LU, W., YEH J. **Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co Terephthalate) Blends.** Journal of Applied Polymer Science. v. 112, p. 3754 – 3763, 2009.

XI, Y., DING, Z., HE, H., FROST, R. L. **Structure of organoclays - an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, p. 116 – 120, 2004.

XU, J. KRIETEMEYER, E. F., BODDU, V. M., LIU, S. X., LIU, W. C. **Production and characterization of cellulose nanofibril (CNF) from agricultural waste corn stover.** Carbohydrate Polymers, v. 192, p. 202–207, 2018.

ZAIDI, L., KACI, M., BRUZAUD, S., BOURMAUD, A., GROHENS, Y. **Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites.** Polymer Degradation and Stability, v. 95, p. 1751–1758, 2010.

ZAMAN, H. U., KHAN, R. A. **Low Density Polyethylene/Organoclay Nanocomposites Manufactured Using Oxidized Polyethylene as a Coupling Agent and the Flame Retardant Additive.** Journal of Applied Research on Science and Technology (JARST), v. 21, p. 1-12, 2022.

ZEHEMMEYER, G., MEIRA, S. M. M., SCHEIBEL, J. M., DE OLIVEIRA, R. V. B., BRANDELLI, A., SOARES, R. M. D. **Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications.** J. Appl. Polym. Sci., v. 133, p. 1-10, 2016.

ZHAO, Q. CHOO, H., BHATT, A., BURNS, S. E., BATE, B. **Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications.** Applied Clay Science. Modified Clays for Barriers, v. 142, p. 2–20, 2017.

ZHONG, Y., GODWIN P., JIN Y., XIAO H. **Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review.** Advanced industrial and Engineering Polymer Research, v. 3, p. 27-35, 2020.

ZHU, T., ZHOU, H. C., KABWE, B. F., QI, Q. WU, LI S. C., ZHANG R. J. **Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites,** v. 169, p. 48-66, 2019.

APÊNDICE A – ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS

As Tabelas 9 e 10 mostram os dados da perda de massa (%) em função do tempo de biodegradação dos corpos de prova injetados e dos filmes extrudados.

Tabela 9 - Perda de massa (%) em função do tempo de biodegradação para os corpos de prova injetados.

Tempo de Exposição (dias)	Massa dos corpos de prova						
	PBAT	PBAT 1%C20A	PBAT 3%C20A	PBAT 5%C20A	PBAT 1%C20A 1%PM	PBAT 3%C20A 3%PM	PBAT 5%C20A 5%PM
0	0	0	0	0	0	0	0
5	0,3850	0,6043	0,3937	0,4922	0,509588	0,882471	1,278428
11	0,1306	0,1169	0,4001	0,6825	0,134102	-0,16045	2,254071
53	-0,5294	-0,1234	0	0,2297	-2,44066	-2,70758	-2,79236
74	-1,2445	-0,3184	-0,4191	-0,2690	-1,81038	-4,45247	-6,14318
104	-2,0902	-0,3639	-0,5462	-0,2297	-5,68593	-5,86977	-6,29121
140	-3,4447	-0,8187	-0,7811	-0,51188	-6,01448	-6,73887	-7,90607

Fonte: O autor (2023).

Tabela 10 - Perda de massa (%) em função do tempo de biodegradação para os filmes extrudados.

Tempo de Exposição (dias)	Massa dos corpos de prova						
	PBAT	PBAT 1%C20A	PBAT 3%C20A	PBAT 5%C20A	PBAT 1%C20A 1%PM	PBAT 3%C20A 3%PM	PBAT 5%C20A 5%PM
0	0	0	0	0	0	0	0
5	-0,5871	7,0175	-1,5471	4,6610	-1,3966	-1,1858	-0,8772
11	1,1741	2,6316	-2,4848	3,8136	-1,6760	-3,1621	-1,0219
53	-1,1742	-2,1930	-2,4848	2,5424	-1,9553	-3,1621	-5,2632
74	-1,5656	-3,5088	-2,9536	2,2458	-3,3520	-3,9526	-2,6316
104	-2,1526	-3,9474	-2,9536	1,6949	-3,6313	-3,5573	-2,6316
140	-1,7612	-2,1930	-2,0159	1,6949	-3,3520	-3,5573	-3,5088

Fonte: O autor (2023).

APÊNDICE B – ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS AMOSTRAS

A Tabela 11 mostra os dados de absorção de água em função do tempo (horas) dos corpos de prova injetados.

Tabela 11 - Absorção de água (%) em função do tempo (horas) para todos os corpos de prova injetados.

Amostras	Tempo (horas)						
	0	1	2	3	4	5	672
PBAT	0.0000	0.0280	0,0420	0,0490	0,0840	0,0980	0,1060
PBAT/1%C20A	0.0000	0,0740	0,1010	0,1010	0,1220	0,1560	0,3110
PBAT/3%C20A	0.0000	0,0540	0.0800	0,1070	0,1410	0,1480	0,7710
PBAT/5%C20A	0.0000	0,1200	0,1730	0,1260	0,1800	0,1860	1,1710
PBAT/1%C20A/1%PM	0.0000	0,1000	0.0140	0,1330	0,1530	0,1860	0,7380
PBAT/3%C20A/3%PM	0.0000	0,1060	0,1320	0,1190	0,1390	0,2250	1,5390
PBAT/5%C20A/5%PM	0.0000	0,0870	0,1270	0,1470	0,1800	0,2260	2.1300

Fonte: O autor (2023).