



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

FERNANDA VIEIRA AMORIM

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMPÓSITOS DE POLI(BUTILENO-ADIPATO-  
CO-TEREFTALATO)/ÓLEO DE MAMONA COM RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS  
PARA EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS**

Recife

2024

FERNANDA VIEIRA AMORIM

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMPÓSITOS DE POLI(BUTILENO-ADIPATO-  
CO-TEREFTALATO)/ÓLEO DE MAMONA COM RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS  
PARA EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de doutora em Ciência de Materiais. Área de concentração: Materiais não Metálicos.

Orientadora: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Coorientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas

Orientadora Externa: Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz

Recife

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Amorim, Fernanda Vieira.

Desenvolvimento de biocompósitos de poli(butileno-adipatocotereftalato)/óleo de mamona com resíduos agroindustriais para embalagens alimentícias / Fernanda Vieira Amorim. - Recife, 2024.

93 f.

Orientador(a): Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, 2024.

Inclui referências.

1. Bagaço de malte. 2. Biodegradação. 3. Incubação. 4. Palha de milho. 5. PBAT. I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de. (Orientação). II. Título.

620 CDD (22.ed.)

FERNANDA VIEIRA AMORIM

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMPÓSITOS DE POLI(BUTILENO-ADIPATO-CO-TEREFTALATO)/ÓLEO DE MAMONA COM RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Naturais, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Ciências dos Materiais. Área de concentração: Materiais Não Metálicos.

Aprovado em: 06 / 02 / 2024

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientadora)

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carolina Lipparelli Morelli (Examinadora Interna)

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

---

Prof. Dr. Severino Alves Júnior (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

---

Prof.<sup>a</sup> Dr. Felipe Pedro Da Costa Gomes (Examinador Externo)

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michelle Félix de Andrade (Examinadora Externa)

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Deus que sempre esteve presente em minha vida para dar forças e coragem para enfrentar as dificuldades encontradas. Aos meus pais Raimundo, Maria e minha família, agradeço a força, dedicação, compreensão, orientação e incentivo, que sempre estão presentes nos momentos difíceis e bons.

Agradeço à minha Orientadora e Coorientadora, Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida e Dra. Profa. Glória Maria Vinhas por toda a paciência, orientação neste trabalho e em todos aqueles que realizei até o momento durante todo o doutorado.

Agradeço à minha Orientadora Externa, desde meu ingresso no projeto de pesquisa pela Universidade Estadual da Paraíba até aqui, Dra. Márcia Ramos Luiz, pela paciência, inteligência e determinação que soube me ajudar e orientar com maior responsabilidade e carinho.

Agradeço a Mariana, Vitor, Grazi e Carolina pelo apoio no laboratório durante as análises, onde me ajudaram e apoiaram com compreensão e paciência que durante a trajetória do curso de doutorado estiveram sempre presentes sempre dando apoio. E a todos envolvidos direta ou indiretamente que auxiliaram na realização deste trabalho.

## RESUMO

A poluição ocasionada pelo descarte incorreto de polímeros é a responsável por grandes impactos ambientais, devido a degradação desses polímeros de fontes não renováveis ser bastante lenta. Uma alternativa para minimizar esse impacto no meio ambiente é a utilização de polímeros biodegradáveis, como Poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT) com inserção de óleos e resíduos vegetais para promover boas propriedades mecânicas como também alta biodegradabilidade no ambiente e boa processabilidade especialmente para filmes, propriedades que produz um biocompósito apropriado para produção de embalagens. Assim, neste estudo foram desenvolvidos biocompósitos de matriz biodegradável (PBAT) com óleo de mamona (OM), resíduos com/sem tratamento químico de bagaço de malte (BM) ou palha de milho (PM). Os resíduos que passaram por tratamento químico foram submetidos ao tratamento alcalino de 2, 4 e 6% em autoclave, há 121°C e 1 atm, por 10, 20 e 30 min. Posteriormente os biocompósitos foram processados, contendo carga de 5, 10 e 15% de resíduos, *in natura* e tratado, com 5% de OM, em uma mini-extrusora e caracterizados por Espectroscopia por Infravermelho (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Termogravimetria (TG). O tratamento alcalino no resíduo se mostrou mais eficiente na remoção da hemicelulose e lignina presente. Outro resultado relevante diz respeito a estabilidade térmica da matriz de PBAT durante o processamento que possa estar atribuída a inserção das fibras. Os resíduos nos biocompósitos de PBAT melhoraram o processo biodegradativo acelerando o processo de degradação em solo simulado chegando a completa biodegradação em 6 meses do PBAT+BM+OM condizente com as imagens morfológicas indicando cavidades, erosão e rugosidade na superfície dos filmes onde essas alterações físicas indicam à biodegradação. Assim mostra a eficiência de nosso sistema de biodegradação desenvolvido.

**Palavras-chave:** bagaço de malte; biodegradação; incubação; palha de milho; PBAT.

## ABSTRACT

Pollution caused by incorrect disposal of polymers is responsible for major environmental impacts, as the degradation of these polymers from non-renewable sources is quite slow. An alternative to minimize this impact on the environment is the use of biodegradable polymers, such as Poly(butylene-adipate-co-terephthalate) (PBAT) with the insertion of oils and vegetable residues, thus presenting good mechanical properties as well as high biodegradability in the environment and good processability especially for films, properties that produce a biocomposite suitable for packaging production. Thus, in this study, biodegradable matrix biocomposites (PBAT) were developed with castor oil (OM), residues with/without chemical treatment of malt bagasse (BM) or corn stover (PM). The waste that underwent chemical treatment was subjected to alkaline treatment of 2, 4 and 6% in an autoclave, at 121°C and 1 atm, for 10, 20 and 30 min. Subsequently, the biocomposites were processed, containing a load of 5, 10 and 15% of waste, in natura and treated with 5% OM, in a mini-extruder and characterized by Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Thermogravimetry (TG). The alkaline treatment of the residue proved to be more efficient in removing the hemicellulose and lignin present. Another relevant result concerns the thermal stability of the PBAT matrix during processing, which may be attributed to the insertion of fibers. The residues in PBAT biocomposites improved the biodegradation process, accelerating the degradation process in simulated soil, reaching complete biodegradation in 6 months of PBAT+BM+OM, consistent with morphological images indicating cavities, erosion and roughness on the surface of the films where these physical changes indicate biodegradation. This shows the efficiency of our developed biodegradation system.

**Keywords:** malt bagasse; biodegradation; incubation; corn straw; PBAT.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Perfil longitudinal interno de uma extrusora.	28
Figura 2 –	Materiais a) Óleo de Mamona. b) Matriz Ecoflex®. e Resíduos Agroindustriais c) Bagaço de Malte. d) Palha de Milho.	31
Figura 3 –	Mini-extrusora DSM Xplore.	34
Figura 4 –	Mini-injetora Haake MiniJet II.	35
Figura 5 –	Resíduos com granulometria bruta de a) BM e b) PM e granulometria de 0,150 mm de c) BM e d) PM	39
Figura 6 –	Difratogramas de raios-x dos resíduos de BM a) tratados com 2% de NaOH b) tratados com 4% de NaOH e resíduos de PM c) tratados com 4% de NaOH d) tratados com 6% de NaOH	40
Figura 7 –	Espectros na região do infravermelho obtidos para os resíduos <i>in natura</i>	42
Figura 8 –	Espectros na região do infravermelho das amostras após tratamento alcalino, obtidos para o BM com a) 2% de NaOH autoclavados a 20 min. b) 4% de NaOH autoclavados a 30 min. c) 6% de NaOH autoclavados a 10 min	43
Figura 9 –	Espectros na região do infravermelho das amostras após tratamento alcalino, obtidos para o PM com a) 2% de NaOH autoclavados a 10 min. b) 4% de NaOH autoclavados a 20 min. c) 6% de NaOH autoclavados a 30 min	44
Figura 10 –	Difratogramas de raios-x dos resíduos de BM a) tratados por 10 min b) tratados por 30 min e resíduos de PM c) tratados com 4% de NaOH d) tratados com 6% de NaOH	46
Figura 11 –	Espectros na região do infravermelho obtidos para o BM com a) 2, 4 e 6% de NaOH autoclavados a 10 min. b) 2, 4 e 6% de NaOH autoclavados a 20 min. c) 2, 4 e 6% de NaOH autoclavados a 30 min	49
Figura 12 –	Espectros na região do infravermelho obtidos para o PM com a) 2, 4 e 6% de NaOH autoclavados a 10 min. b) 2, 4 e 6% de NaOH autoclavados a 20 min. c) 2, 4 e 6% de NaOH autoclavados a 30 min	50

Figura 13 –	Aspecto visual Corpos de Provas redondos	52
Figura 14 –	Aspecto visual dos Corpos de Provas retangulares	53
Figura 15 –	Espectro de FTIR do a) BM, PBAT puro e PBAT+BM (5, 10 e 15%). b) PM, PBAT puro e PBAT+PM (5, 10 e 15%)	54
Figura 16 –	Espectro de FTIR do a) BM, PBAT e do PBAT+BM6 (5, 10 e 15%). b) PM, PBAT e do PBAT+PM6 (5, 10 e 15%)	55
Figura 17 –	Espectro de FTIR do Óleo de Mamona, da matriz PBAT Ecoflex® puro e da matriz PBAT + 5% de Óleo de Mamona	56
Figura 18 –	Espectro de FTIR do a) BM, PBAT, OM e BM(5, 10 e 15%) + OM(5%). b) PM, PBAT, OM e PM(5, 10 e 15%)+OM(5%)	57
Figura 19 –	Espectro de FTIR do a) BM6, PBAT, OM e BM6(5, 10 e 15%)+OM(5%). b) PM6, PBAT, OM e PM6(5, 10 e 15%)+OM(5%)	57
Figura 20 –	Imagens de microscopia eletrônica de varreduras dos biocompósitos de PBAT	59
Figura 21 –	Medidas de Ângulo de contato dos biocompósitos	60
Figura 22 –	Flora microbiana do solo em estudo antes da incubação das amostras	66
Figura 23 –	Flora microbiana do solo em estudo após término da incubação das amostras	66
Figura 24 –	Aspecto visual das amostras de PBAT puro e biocompósitos de BM, BM6, PM e PM6 com/sem OM	69
Figura 25 –	Espectros de biodegradação no período de 0 a 6 meses dos biocompósitos de a) PBAT puro. b) PBAT+OM	70
Figura 26 –	Espectros de biodegradação no período de 0 a 6 meses dos biocompósitos de a) PBAT+BM+OM b) PBAT+BM+OM c) PBAT+BM6 d) PBAT+BM6+OM	72
Figura 27 –	Espectros de biodegradação no período de 0 a 6 meses dos biocompósitos de a) PBAT+PM b) PBAT+PM+OM c) PBAT+PM+OM d) PBAT+PM6	73
Figura 28 –	Imagens de microscopia eletrônica de varreduras dos biocompósitos de PBAT e OM	77
Figura 29 –	Imagens de microscopia eletrônica de varreduras dos	

	biocompósitos de PBAT com BM, OM e PM	79
Figura 30 –	Imagens de microscopia eletrônica de varreduras dos	
	biocompósitos de PBAT com BM6, OM e PM6	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Características Físico-químicas do Óleo de Mamona e Matriz Ecoflex®.	31
Tabela 2 –	Formulações ao tratamento alcalino com NaOH.	38
Tabela 3 –	Índice de Cristalinidade dos resíduos de BM e PM com tratamento alcalino.	41
Tabela 4 –	Grupos funcionais e suas bandas de absorção dos resíduos de BM e PM.	42
Tabela 5 –	Índice de Cristalinidade dos resíduos de BM (0,150 mm) e PM (bruto) com tratamento alcalino.	47
Tabela 6 –	Propriedades térmicas dos biocompósitos de PBAT com BM, PM, BM6, PM6 e OM.	58
Tabela 7 –	Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com OM(5%).	61
Tabela 8 –	Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com BM(5, 10 e 15%).	62
Tabela 9 –	Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com BM+OM(5, 10 e 15%).	62
Tabela 10 –	Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com BM6(5, 10 e 15%).	63
Tabela 11 –	Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com BM6+OM(5, 10 e 15%).	63
Tabela 12 –	Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com PM(5, 10 e 15%).	63
Tabela 13 –	Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com PM+OM(5, 10 e 15%).	64
Tabela 14 –	Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com PM6(5, 10 e 15%).	64
Tabela 15 –	Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com PM6+OM(5, 10 e 15%).	64
Tabela 16 –	Variação de perda de massa em função do tempo de biodegradação do PBAT puro e biocompósitos.	67

Tabela 17 –	Propriedades térmicas dos biocompósitos de PBAT e PBAT+OM.	74
Tabela 18 –	Propriedades térmicas dos biocompósitos de PBAT+BM e PBAT+BM+OM.	75
Tabela 19 –	Propriedades térmicas dos biocompósitos de PBAT+BM6 e PBAT+BM6+OM.	76
Tabela 20 –	Propriedades térmicas dos biocompósitos de PBAT+PM e PBAT+PM+OM.	76
Tabela 21 –	Propriedades térmicas dos biocompósitos de PBAT+PM6 e PBAT+PM6+OM.	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
BM	Bagaço de Malte
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia na Região no Infravermelho
IC	Índice de Cristalinidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OM	Óleo de Mamona
PBAT	Poli(butileno adipato-co-tereftalato)
PM	Palha de Milho
TGA	Análise Termogravimétrica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
1.1	OBJETIVOS	18
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo Geral</b>	<b>18</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>19</b>
2.1	BIOCOMPÓSITOS	19
2.2	POLI(BUTILENO-ADIPATO-TEREFTALATO) (PBAT)	20
2.3	ÓLEO DE MAMONA (OM)	21
2.4	FIBRAS VEGETAIS	23
<b>2.4.1</b>	<b>Bagaço de malte (BM)</b>	<b>23</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Palha de milho (PM)</b>	<b>24</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Tratamento Alcalino</b>	<b>25</b>
2.5	PROCESSAMENTO DE BIOCOMPÓSITOS	27
<b>2.5.1</b>	<b>Extrusão de Biocompósitos</b>	<b>27</b>
2.6	BIODEGRADAÇÃO	29
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>31</b>
3.1	MATERIAIS	31
3.2	TRATAMENTO ALCALINO DOS RESÍDUOS	32
<b>3.2.1</b>	<b>Análise de Umidade dos Resíduos</b>	<b>32</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Análise de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)</b>	<b>33</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Análise de Difração de Raios-X (DRX)</b>	<b>33</b>
3.3	PRODUÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS	33
<b>3.3.1</b>	<b>Método de Extrusão</b>	<b>33</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Método de Injeção</b>	<b>35</b>
3.4	ENSAIOS MECÂNICOS DOS BIOCOMPÓSITOS	35
3.5	ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO	36
<b>3.5.1</b>	<b>Ensaio de Perda de Massa</b>	<b>36</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Análise de Espectroscopia de Infravermelho (IFTR)</b>	<b>37</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</b>	<b>37</b>
<b>3.5.4</b>	<b>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	<b>37</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>38</b>
4.1	TRATAMENTO ALCALINO DOS RESÍDUOS	38

<b>4.1.1</b>	<b>Tratamento Alcalino em função da Granulometria dos Resíduos</b>	<b>39</b>
4.1.1.1	Análise de Difractometria de Raios-X (DRX)	39
4.1.1.2	Análise de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	42
<b>4.1.2</b>	<b>Tratamento Alcalino em função da Concentração de NaOH e Tempo de Contato</b>	<b>45</b>
4.1.2.1	Análise de Difractometria de Raios-X (DRX)	45
4.1.2.2	Análise de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	48
4.2	PROCESSAMENTO DOS BIOCOMPÓSITOS	51
<b>4.2.1</b>	<b>Processamento por Extrusão</b>	<b>51</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Processamento por Injeção</b>	<b>52</b>
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS PROCESSADOS	53
<b>4.3.1</b>	<b>Análise de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)</b>	<b>53</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b>	<b>58</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	<b>59</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Análise de Ângulo de Contato (AC)</b>	<b>60</b>
<b>4.3.5</b>	<b>Propriedades Mecânicas</b>	<b>61</b>
4.4	ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO	65
<b>4.4.1</b>	<b>Análise de Perda de Massa</b>	<b>66</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Análise de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)</b>	<b>70</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b>	<b>74</b>
<b>4.4.4</b>	<b>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	<b>77</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>82</b>
5.1	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	82
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>83</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Diversas alternativas têm sido buscadas para minimizar o impacto ambiental causado pelos polímeros convencionais. Uma importante alternativa é o uso de polímeros biodegradáveis; no entanto, em razão do seu custo elevado quando comparados com polímeros convencionais, surge à necessidade de desenvolver misturas poliméricas biodegradáveis utilizando aditivos naturais degradáveis, menos agressivos ao meio ambiente, os quais podem ser degradados pela ação de micro-organismos ou enzimas.

Um exemplo de polímero biodegradável que surgiu devido a essas novas demandas é o Poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT), também conhecido como Ecoflex®, sendo a empresa BASF responsável pela produção em larga escala desse material, que encontra uma variedade de usos, incluindo embalagens, sacos para compostagem, filmes agrícolas e revestimentos (Xing et al., 2029; Kim et al., 2021). O PBAT, copolímero poliéster biodegradável, é uma alternativa aos plásticos convencionais (Zhao et al., 2020). As propriedades do Ecoflex® foram projetadas para atender às exigências de um plástico biodegradável: uma combinação perfeita de biodegradabilidade e ótima processabilidade (Chen et al., 2022; Costa, 2019).

Apesar de todas as vantagens desse polímero biodegradável, existem outras limitações quanto ao seu uso, principalmente quando existe a necessidade de melhores propriedades térmicas e mecânicas, assim sendo necessário que os plásticos biodegradáveis tenham uma durabilidade, resistência mecânica e química, adequada a sua aplicação final (Bang et al., 2020). Uma alternativa, a fim de promover melhorias nessas propriedades, é a utilização de tecnologias na manufatura de compósitos com óleos vegetais e fibras lignocelulósicas, que pode formar blendas poliméricas com outros políois, como o óleo de mamona (OM), e serem processados pela extrusão-sopro ou injeção, processo atualmente empregado para os plásticos tradicionais (Xie et al., 2018; Donati, 2022).

O desenvolvimento de biocompósitos fabricados com matrizes de polímeros biodegradáveis e reforços de fibras naturais é objeto de estudo recente e tem recebido boa aceitação (Ferreira et al. 2017; Campos, 2019; Castro, 2019; Amorim, 2019a; Amorim, 2019b; Kerwald, 2020). A inclusão de fibras naturais em matrizes poliméricas é uma das formas de se obter materiais com melhor qualidade, aumentando sua biodegradabilidade, onde os materiais celulósicos são utilizados como reforço pois acrescentam uma melhoria das propriedades mecânicas podendo aumentar a resistência, rigidez e tenacidade do compósito,

características necessárias para alguns compósitos e ainda essas fibras não são abrasivas, possuem baixas densidades, alta resistência específica e apresentam menores custos em relação a fibras sintéticas (Maciel, 2019; Castanho, 2020).

Estudos realizados com fibras naturais como reforço de matriz polimérica utilizam fibras retiradas de farelo de madeira, cana de açúcar, juta, casca do coco, folhas de bananeira e folhas de sisal, bagaço de malte, resíduo de acerola, palha de milho em substituição a fibras sintéticas, como a fibra de vidro, aramida e carbono, apresentaram resultados satisfatórios na avaliação das propriedades térmicas e mecânicas, onde o Brasil destaca-se mundialmente pela produção de compósitos utilizando fibras vegetais (Florindo, 2017).

Diante das alternativas, tanto o bagaço de malte como a palha de milho possuem as propriedades observadas em fibras naturais utilizadas como reforços. Esses resíduos agroindustriais são um subproduto do processo de fabricação de cerveja e de milho, que não possui um destino adequado, e que devido ao baixo custo e abundância é geralmente utilizada para a produção de ração animal (Florindo, 2017). A palha de milho é um material bastante acessível por ser produzido em larga escala e ser de fácil obtenção. Assim, utilizar a palha de milho para outras finalidades é um benefício tanto do ponto de vista ambiental quanto do econômico (Romão, 2015).

No entanto, a natureza hidrofílica dos resíduos agroindustriais afeta a adesão a uma matriz polimérica hidrofóbica. Boas interações entre os componentes de um compósito são altamente importantes porque problemas de adesão entre a fibra e a matriz podem comprometer as propriedades mecânicas do compósito, então o uso de muitos tratamentos de superfície e compatibilizantes podem ser úteis para superar essas desvantagens (Castro et al., 2016; Giroto, 2016; Castro, 2019).

Assim essas fibras precisam ser tratadas para deslignificá-las antes do uso; para tanto, diversos tipos de tratamentos têm sido propostos para a deslignificação de fibras, os quais podem ser classificados como métodos químicos que utilizam ácidos fortes ou compostos alcalinos ( $H_2SO_4$ ,  $NaOH$  e  $H_2O_2$ ) e como tratamentos físicos por explosão a vapor ou despressurização, entre outros (Arni, 2018). Tradicionalmente, os tratamentos químicos ácidos requerem condições operacionais severas, como altas temperaturas e/ou pressão com tempos de reação curtos. Por outro lado, os tratamentos alcalinos são frequentemente preferidos em substratos lignocelulósicos, uma vez que são realizados a temperaturas e pressões mais baixas, em contrapartida os tratamentos alcalinos precisam de tempos de reação mais longos (Gil-lópes et al., 2019).

Nesse contexto, a caracterização e o desenvolvimento de novas tecnologias para explorar outras aplicações potenciais são necessários como os tratamentos alcalinos auxiliados por autoclaves a temperaturas e pressão não tão altos podem surgir como alternativas para reduzir os tempos de reação (Campos, 2017; Cabral et al., 2017; Aguiar, 2017).

Não somente os tratamentos, mas a compatibilidade dessas misturas poliméricas heterogêneas pode ser aumentada por vários métodos, incluindo processos reativos e não reativos (dispensam o controle de reação química), ocorre quando se emprega compatibilizantes e aditivos. Normalmente, a compatibilidade é promovida pela presença de copolímeros, em bloco ou enxertado, cujos segmentos podem dar origem a interações físicas e/ou químicas com os componentes da mistura, com o efeito de reduzir a tensão interfacial e melhorar a dispersão de fase e a adesão através de interpenetração e emaranhados na interface polímero/polímero (Santos, 2020).

Diversos biocompósitos de PBAT já foram produzidos, no entanto, biocompósitos de PBAT reforçados com resíduos agroindustriais não são muito encontrados na literatura. Os trabalhos de Castro (2019), Costa (2019), Sousa (2016) e Oliveira (2015), já desenvolveram biocompósitos de PBAT/OM com resíduos agroindustriais como fibra de coco, babaçu, juta, sisal e celulose, mas não foram encontrados trabalhos que utilizassem bagaço de malte e palha de milho em matriz de PBAT/OM.

Além disso, existem preocupações crescentes sobre os potenciais efeitos negativos dos resíduos de microplásticos no solo devido ao seu potencial para afetar negativamente a saúde do solo e entrar na cadeia alimentar humana e marinha (Qi et al., 2021), onde estes problemas são agravados pelas dificuldades práticas na recuperação de filmes plásticos e pela falta de instalações de reciclagem capazes de manusear plásticos contaminados pelo solo (Li et al., 2022).

Uma das soluções é a produção de plásticos biodegradáveis que podem ser degradados por microorganismos, mas muitos fatores podem afetar o processo de degradação, como temperatura, umidade, valor de pH, tempo de degradação, densidade e cristalinidade do polímero e tipos de microorganismos (Agarwal, 2020).

Assim diante da inovação e necessidade de investigação desse novo material, este trabalho tem como objetivo preparar biocompósitos de poli(butileno adipato-*co*-tereftalato) (PBAT) e óleo de mamona (OM) com e resíduos agroindustriais de bagaço de malte (BM) e palha de milho (PM) com/sem tratamento alcalino (NaOH) por extrusão e injeção, para

investigação de possível biodegradação em solo simulado e aplicação na produção de embalagens de plásticas como produto final.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver biocompósitos extrusados e injetados tendo como matriz o polímero biodegradável PBAT com cargas de reforço de fibras vegetais com/sem tratamento químico do NaOH em bagaço de malte (BM) ou palha de milho (PM) e óleo vegetal de óleo de mamona (OM), para avaliar o efeito das diferentes concentrações, tratamento químico, tipos e teores de reforços na matriz, biodegradação, propriedades térmicas e mecânicas.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Selecionar e preparar os resíduos com granulometria ideal para incorporar nos biocompósitos.
- Avaliar o efeito do tratamento alcalino (NaOH).
- Avaliar a incorporação do óleo de mamona na matriz com compatibilizante.
- Investigar as proporções de PBAT/OM/BM/PM na extrusão.
- Produção dos biocompósitos por injeção.
- Avaliação do efeito biodegradativo dos biocompósitos em solo simulado.
- Acompanhar as propriedades dos resíduos e biocompósitos desenvolvidos por técnicas de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Análise Térmica (TGA), Difractometria de Raios-X (DRX), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ângulo de Contato (AC) e Propriedades Mecânicas de Tração.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIOCMPÓSITOS

Pode-se definir como material compósito a combinação de dois ou mais materiais a nível macroscópico que trabalham simultaneamente, funcionando como uma unidade, visando obter um conjunto de propriedades que nenhum dos componentes apresentaria individualmente (Mendonça, 2005 *apud* Amorim, 2019c). Esses são materiais formados por um reforço e uma matriz, onde o compósito se dá mediante a interação do conjunto carga/matriz, no entanto, esta interação depende não somente da natureza dos mesmos, mas da qualidade da relação entre as ligações interfaciais desse conjunto (Monte et al, 2010), onde as matrizes desempenham funções importantes nos materiais compósitos. São elas as responsáveis por unir as fibras e protegê-las do ambiente e de contatos que causem danos por abrasão ou impacto. Elas também são responsáveis por distribuir a fibra aplicada e prover ductilidade ao componente (Callister, 2007).

Um dos tipos de compósitos poliméricos são os reforçados com fibras vegetais sendo materiais extremamente valiosos. Nestes compósitos, fibras vegetais, como cânhamo, sisal, juta, kenaf podem ser utilizados como reforço para matrizes poliméricas (Faruk et al., 2012). A utilização de fibras naturais, em especial, não só irá diminuir um dos problemas de eliminação de resíduos, mas também irá reduzir a poluição ambiental como também apresentam enorme vantagem em relação às fibras sintéticas, como por exemplo: a sua densidade e abrasividade baixa, consumo de energia e custos baixos, atoxicidade, biodegradável, reciclável, altas propriedades de resistência mecânica específica e excelentes propriedades termoacústicas (Câmara, 2015).

A carga pode ter como função enchimento ou de reforço. A primeira é usada simplesmente para reduzir os custos do material através da diminuição da quantidade de matriz utilizada e/ou melhorar algumas propriedades como condutividade, isolamento térmico ou elétrico, resistência à altas temperaturas, entre outras. Já a de reforço é usada quando se quer melhorar propriedades mecânicas do novo material, como resistência à tração/compressão, módulo e resistência à abrasão (Souza, 2017).

Além das propriedades de reforço, a região entre os constituintes do compósito, chamada de interface, é de grande importância para fabricação dos compósitos. A interface é onde as tensões mecânicas são transferidas entre a matriz e o reforço (Laranjeira, 2019). As

propriedades da interface desempenham um papel muito importante na determinação das propriedades finais do compósito (Santos, 2017).

Essa interface matriz/reforço apresentará uma adesão satisfatória dependendo na prática de dois fatores: o grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface e das forças coesivas (adesividade) nesta região. Estes dois fatores são reciprocamente dependentes pois, é necessário que haja suficiente área de contato entre os componentes para que se tenha uma adesividade entre as fases. A molhabilidade de uma superfície depende da energia superficial e da área superficial de contato (Silva, (2003 *apud* Amorim, 2019c)).

Dentre os tratamentos químicos ou físicos mais utilizados nas superfícies dos reforços em matrizes poliméricas, podem ser citados banhos com agentes de acoplamentos ou tratamento alcalino (Poletto, 2017). Nestes métodos, a hemicelulose, celulose e a lignina são extraídas dos reforços orgânicos, o que gera mudanças morfológicas superficiais e dos grupos reacionais do reforço o que pode não ocasionar a interação com a matriz polimérica devido as cargas apresentam natureza hidrofílica e polar, já os polímeros apresentam natureza hidrofóbica e apolar o que dificulta a interação do sistema (Merlini; Soldi; Barra, 2011; Silva, 2018a).

## 2.2 POLI(BUTILENO-ADIPATO-CO-TEREFTALATO) (PBAT)

O poli (butileno-adipato-co-tereftalato) PBAT, um copolímero poliéster biodegradável produzido pela BASF, de nome comercial Ecoflex®, é uma alternativa aos plásticos convencionais. As propriedades do Ecoflex® foram projetadas para atender às exigências de um plástico biodegradável: uma combinação perfeita de biodegradabilidade e ótima processabilidade, sendo um copoliéster alifático aromático, considerado completamente biodegradável, derivado principalmente de 1,4- butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico com balanço ajustável entre a biodegradação e as propriedades físicas desejáveis, como também um copolímero randômico contendo aproximadamente 50% de butileno adipato e 50% de butileno tereftalato (Roy et al. 2024; Bartolucci et al., 2023; Costa, 2019).

A concentração da funcionalidade aromática desempenha um papel vital na performance do PBAT. O PBAT apresenta boas propriedades térmicas e mecânicas com uma concentração de ácido tereftálico acima de 35%, mas boa biodegradabilidade foi alcançada com uma concentração de grupos aromáticos menor que 55% (Costa, (2019 *apud* Vroman & Tighzert, 2009)). Portanto, o PBAT com uma faixa de aproximadamente 35 a 55% molar de

ácido tereftálico pode oferecer um ótimo desempenho (Witt et al., 2001), ou seja, 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, onde sua parte alifática é responsável pela sua biodegradabilidade, e a parte aromática fornece boas propriedades mecânicas comparadas com outros polímeros (Jian et al., 2020; Fukushima et al., 2012; Zehetmeyer et al., 2016).

A empresa fabricante BASF diz que o PBAT apresenta boa estabilidade térmica em temperaturas inferiores a 230°C e estudou a biodegradabilidade deste polímero sob condições de compostagem e afirma que mais de 90% do PBAT foi monitorado para ser metabolizado em 3 meses (Siegenthaler et al., 2012). Em estudos recentes 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., 2015; Falcão et al., 2017). Witt et al. (2001) também estudaram a biodegradabilidade do PBAT sob condições de compostagem de acordo com a norma DIN-V-54900 e concluíram que não há risco ambiental após a compostagem do PBAT.

A organização global Organic Waster System (OWS) realizou um conjunto de ensaios de compostagem para o PBAT, conforme estabelecido pelas diretrizes En 13432 e ASTM D640, onde os resultados evidenciam que o PBAT atende aos parâmetros estipulados para avaliação de propriedades materiais, biodegradação, degradação e qualidade do composto, conforme descritos nessas especificações. Esses achados o posicionam como uma escolha atraente para diversas aplicações, especialmente na área de embalagens para alimentos. (Jian et al., 2020; Diao et al., 2022)

### 2.3 ÓLEO DE MAMONA (OM)

O óleo de mamona ou óleo de rícino, conhecido internacionalmente como “*Castor Oil*” é extraído da semente da planta *Ricinus Communis*, da família *Euphorbiaceae*, encontrada em regiões tropicais e subtropicais, sendo muito abundante no Brasil (Buzo, 2018).

A mamoneira é uma planta nativa de países de clima tropical e subtropical que fornece um fruto com espinhos. É composto por, aproximadamente 90% do triglicerídeo do ácido

ricinoléico, sendo assim, constituído de ácidos graxos não hidroxilados pouco frequente nos óleos vegetais (Cangemi et al., 2008).

A estrutura molecular do triglicerídeo do ácido ricinoléico possui uma particularidade diferente dos demais ácidos graxos naturais, devido sua estrutura química possuir três grupos funcionais altamente reativos: o grupo carbonila no primeiro carbono, a dupla ligação (ou insaturação) no 9º carbono e o grupo hidroxila no 12º carbono (Câmara, 2015).

Esses grupos funcionais fazem com que o óleo de mamona possa ser submetido a diversos processos químicos, nos quais podem ser obtidos uma gama de produtos. Esse material é um óleo viscoso e bastante estável em variadas condições de pressão e temperatura. Pode ser aplicado na fabricação de produtos como biodiesel, plásticos sintéticos, fibras sintéticas, esmaltes, resina e lubrificantes (Câmara, 2015).

Assim como geralmente as cargas (fase dispersa) apresentam natureza hidrofílica e polar, enquanto o polímero (matriz) tem natureza hidrofóbica e apolar, a interação pode ser melhorada através da modificação química da superfície de um dos componentes, ou através do uso de agentes de acoplamento ou compatibilizantes (Paoli e Rabelo, 2013).

Os compatibilizantes são capazes de gerar uma morfologia mais uniforme, o que reflete em um melhor aproveitamento das propriedades mecânicas de blendas, que podem ser reativos sendo macromoléculas miscíveis em um dos componentes da blenda e que possuem grupos reativos capazes de interagir com o outro polímero da blenda. Nessa forma de compatibilização, o compatibilizante é, geralmente, obtido durante o processo de mistura e, geralmente, é miscível em um componente da blenda e reage quimicamente com o outro componente da blenda, assim promovendo a união química entre as fases ou altera a energia superficial da carga, a fim de permitir um molhamento eficiente (Dias, 2016).

Como os tipos mais comuns de agentes compatibilizantes utilizados para compósitos termoplásticos com fibras vegetais celulósicas são o anidrido maleíco, os silanos e óleos vegetais, o óleo de mamona é uma opção muito interessante para uso como compatibilizante, pois tem larga produção, assim estão prontamente disponíveis, tem funcionalidade química e tem baixo custo.

Castro (2019), desenvolveu blendas de amido termoplástico (thermoplastic starch, TPS) obtidos com glicerol, óleo de mamona (OM) e TWEEN® 80 com poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), por extrusão, submetidas ao processo de irradiação com dose de 25 kGy. De acordo com seus resultados observou-se uma boa interação química entre os componentes das misturas e a sua miscibilidade parcial para as misturas com óleo de

mamona, como também não tiveram fases co-contínuas, concluindo que é viável a substituição do óleo de mamona por glicerol em blendas de TPS/PBAT.

## 2.4 FIBRAS VEGETAIS

### 2.4.1 Bagaço de Malte (BM)

O malte é produzido principalmente a partir dos grãos de cevada, que são umedecidos e colocados para germinar. Após os brotos nascerem, o grão é secado e torrado para deixar o amido mais disponível para produzir a cerveja. Assim, podemos definir o malte como o produto gerado da interrupção da germinação do grão da cevada pelo processo térmico. Esse é uma das matérias-primas da produção da cerveja que após o processo de moagem é filtrado gerando o bagaço do malte.

Este bagaço é constituído basicamente pelas cascas da cevada malteada, gerado após a etapa de mostura e esgotamento dos grãos de malte moídos, quando já foram extraídos todos os compostos solúveis de interesse para constituição do mosto doce e sua clarificação, durante a qual o bagaço exerce importante papel como torta filtrante e é composto principalmente por celulose, hemicelulose e lignina – principais componentes de diversos resíduos vegetais (Mathias et al., 2015; Francisk, 2018).

Além disso, o bagaço do malte contém partes significativas de proteínas (até 30% em peso) e lipídios (frequentemente acima de 10% em peso), o que o torna um material muito auspicioso, devido às possibilidades potenciais de modificações ou fornecimento de interações adicionais com matrizes poliméricas (Lynch et al., 2016).

O bagaço de malte constitui o resíduo sólido de maior quantidade gerado no processo cervejeiro (cerca de 85% do total), sendo produzido em grandes volumes ao longo de todo ano, com baixo ou sem custo algum para sua aquisição, apresentando elevado valor nutricional. Em geral, para cada 100 kg de grãos processados, são gerados 125 a 130 kg de bagaço úmido, com cerca de 80 a 85% de umidade, o que corresponde a cerca de 14 e 20 kg de bagaço para cada hectolitro de cerveja produzida (Mathias; Mello; Servulo, 2014).

Dado sua composição, o bagaço de malte já é estudado em diversas aplicações como: suplemento de comida animal (em ração de gado e porcos), nutrição humana (usando o bagaço para fazer pão, biscoitos e suplemento), energia (combustão direta, fermentação anaeróbica para produção de biogás e produção de etanol), carvão vegetal, papel e substrato

em cultivo de microrganismos (Mussatto; Dragone; Roberto, 2006). Segundo Mathias, Mello e Servulo (2014) o bagaço de malte é fibroso o que corresponde a 70% da massa seca, e proteico 25% da massa seca.

Florindo (2017), desenvolveu compósitos poliméricos de polipropileno com incorporação do resíduo bagaço de malte, onde foram realizados ensaios de tração e flexão, observando uma diminuição das propriedades mecânicas analisadas conforme o aumento da proporção de fibra. Tal resultado pode ser justificado pela não realização de algum tratamento químico prévio na fibra.

#### **2.4.2 Palha de Milho (PM)**

De acordo com o levantamento sistemático da produção agrícola realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, a produção de milho deve ser de 86,1 milhões de toneladas (Ibge, 2018). Em relação a produção mundial o Brasil, está na terceira posição na safra de 2017/2018 e a previsão é de que continue em 2018/2019, alcançando uma safra de cerca de 96 milhões de toneladas, apresentando um aumento da taxa de 12,9% em relação à safra anterior. O Brasil é o segundo maior em exportação mundial do milho, com cerca de 31 milhões de toneladas exportadas nesta safra, com um aumento da taxa de 6,9% em relação à anterior (Fiesp, 2018).

O milho é o grão que possui mais aplicabilidade no setor de rações, pois este atua como fonte energética em conjunto com fontes proteicas (Silva, 2016). A palha de milho, é um dos maiores resíduos agrícolas, sendo, geralmente, incinerado ou utilizado como cama nos criadouros de aves nas propriedades rurais brasileiras, bem como ração animal. A palha de milho é um material bastante acessível por ser produzido em larga escala e ser de fácil obtenção. Assim, utilizar a palha de milho para outras finalidades é um benefício tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico (Romão, 2015).

A palha de milho corresponde a cerca de 10% do peso da espiga quando seca. Por ser uma fibra natural lignocelulósica, é constituída por celulose, ligninas e polioses ou hemiceluloses, variando de acordo com a área de plantio (Ghenou et al., 2017). A lignina presente na estrutura da palha de milho é uma substância química que confere rigidez à parede das células; a celulose é um polissacarídeo formado por unidades de  $\beta$ -D-glucose e se ligam através do carbono 1 e 4; as polioses ou hemicelulose são polímeros de baixo peso molecular

constituídos de unidades de açúcar como a  $\beta$ -D-xilose,  $\beta$ -D-manose,  $\beta$ -D-arabinose, entre outros (Romão, 2015).

O descarte de materiais lignocelulósicos é preocupante, pois podem acarretar problemas ambientais pela presença de materiais de alto valor orgânico, os quais são fontes de nutrientes para microrganismos, ocorrendo também a perda de biomassa e energia (Vieira et al., 2012).

### **2.4.3 Tratamento Alcalino**

A disposição final dos resíduos nas atividades agroindustriais é geralmente um problema ambiental, estes resíduos possuem baixo ou nenhum valor econômico e geralmente apresentam problemas no descarte. A conversão desses resíduos para produtos mais nobres agregaria valor econômico e ajudaria a reduzir o custo de descarte dos resíduos (Gonçalves, 2013).

O aproveitamento desses resíduos agroindustriais se mostra, frente ao desperdício de alimentos, e ao beneficiamento e processamento desses, uma grande oportunidade de desenvolvimento de subprodutos, como também agregação de valor e utilização sustentável desses resíduos. Diversas agroindústrias têm realizado o aproveitamento de resíduos na produção de subprodutos, atentando a agregação de valor deste (Filho et al., 2017).

Portanto a geração de resíduos nas indústrias tem apresentado valores significativos, e a vista disso, para não serem simplesmente incinerados ou descartados em locais inadequados, gerando problemas ambientais, passou-se a considerar a sua utilização na cadeia produtiva (Buzo, 2018).

O atual interesse na preparação de compósitos a partir de fibras naturais está, além do reforço, na preocupação com o meio ambiente e na diminuição de gastos. Estas cargas podem ser facilmente modificadas por agentes químicos e facilmente degradadas por microrganismos. Porém, algumas dificuldades ainda são encontradas no uso de fibras lignocelulósicas. As fibras naturais são hidrofílicas, enquanto os polímeros normalmente usados como matriz apresentam caráter hidrofóbico, logo se faz necessária a modificação química de um dos componentes do compósito para que haja uma melhor interação fibra-matriz e dessa forma melhorar as propriedades de materiais compósitos (Pinheiro, 2012).

Os pré-tratamentos visam remover a barreira de lignina e hemicelulose, reduzir a cristalinidade da celulose e aumentar a porosidade da biomassa lignocelulósica e assim expor

a celulose para facilitar a ação enzimática. Existem vários tipos de pré-tratamentos físicos, químicos e combinações de tratamentos que podem ser aplicados nos resíduos e que aumentam a suscetibilidade da celulose à hidrólise enzimática (Kumar et al., 2009). Dentre os pré-tratamentos químicos estão os tratamentos alcalinos realizados com soluções de NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou  $\text{NH}_3$  que removem parte da lignina e parte da hemicelulose melhorando a acessibilidade das enzimas (Aguiar; Hasan; Lucena, 2017).

O tratamento alcalino ou mercerização é um tratamento químico com solução aquosa de NaOH, que aparentemente é o tratamento químico mais aplicado em fibras naturais por ser um processo fácil e barato, o qual altera não só a estrutura fina e a morfologia da fibra, como também a conformação das cadeias de celulose, transformando celulose I em celulose II, resultando ainda em mudanças de propriedades como resistência, brilho e de adsorção da fibra, como também causa aumento na cristalização, redução do diâmetro e da densidade (Pinheiro, 2012).

Uma maneira de melhorar o tratamento químico é em conjunto com o tratamento térmico em autoclave, que atua na superfície dos resíduos, resultando na desfibrilação da superfície, como também na aceleração da reação visto que as reações de tratamentos alcalinos convencionais a temperatura ambiente demoram no mínimo 24 horas para suas reações acontecerem (Aguiar et al., 2017; Cabral, 2017; Campos, 2017), já o tratamento alcalino atua não só na superfície dos resíduos, mas também nas camadas mais internas ocorrendo a quebra das ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose, conferindo uma superfície mais rugosa que, em compósitos de matrizes poliméricas, pode auxiliar na ancoragem mecânica (área de contato), como também a remoção de lignina e hemicelulose assim aumentando o grau de cristalinidade e facilitando a separação das microfibrilas de celulose presentes (Miranda et al., 2015).

Costa (2019) desenvolveu blendas de poli ( $\beta$ -hidroxibutirato) (PHB) e poli (butileno adipato-tereftalato) (PBAT) e seus compósitos com fibras extraídas do epicarpo e mesocarpo do babaçu (*Attalea* sp.), em misturador interno. De acordo com seus resultados observou-se que a adição das fibras de babaçu resultou em uma degradação severa durante o processamento nos estágios iniciais do processo de mistura. O epicarpo, causou mais degradação do que o mesocarpo e o teor 20% maior do que 10%.

Lima (2017), desenvolveu compósitos de matriz de poli(caprolactona) reforçados com fibra de coco, com composição na faixa de 0 a 30% em massa de fibra, sendo uma parte dos compósitos foi feita com fibra natural e a outra com fibra modificada por mercerização

seguida de acetilação, preparados em misturador interno. A partir dos seus resultados conclui-se que a modificação da fibra não influenciou o comportamento de cristalização dos compósitos, já que os ensaios mecânicos indicaram que o aumento do teor de fibra de coco aumentou o módulo de Young do material, tornando-o mais rígido, e diminuindo a deformação na ruptura. Além disso, compósitos com teor de fibra a partir de 20% suportam tensões maiores que o polímero puro sem se deformar permanentemente, efeito que é potencializado pela modificação da superfície das fibras.

## 2.5 PROCESSAMENTO DE BIOCOMPÓSITOS

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 e Rosen, 2012; Canedo e Alves, 2015).

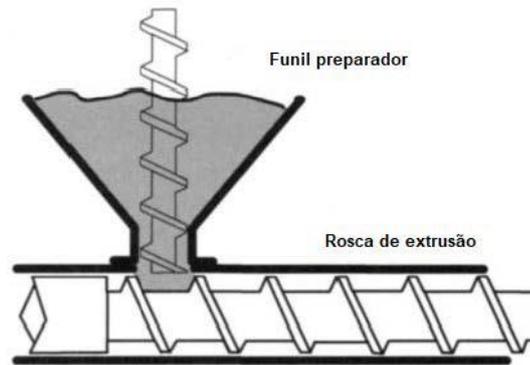
### 2.5.1 Extrusão de Biocompósitos

O processo de extrusão é um método importante para a transformação de materiais termoplásticos, sendo prático e rápido, requer pouco espaço para produzir grandes quantidades se comparado com outros métodos de produção e transformação. É conhecido que o processo de extrusão dependendo das condições impostas e da quantidade dos polímeros envolvidos, pode afetar as propriedades e compatibilidade dos biocompósitos com propriedades finais elevadas (Moraes et al., 2017).

A rosca transportadora é um dos componentes mais importantes de uma extrusora pelo fato de, além de transportar o material, ela tem a função de fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o material termoplástico. A rosca gira dentro do canhão e este movimento relativo entre a rosca e o canhão gera o arraste do polímero, Figura 1, ocasionando o aquecimento que se dá por atrito, e através de resistências acopladas no canhão, gerando o transporte do

polímero a partir do funil da extrusora até sair na matriz, assumindo o formato do orifício da matriz, podendo produzir fibras, tubos, chapas, fios, etc (Manrich, 2013).

Figura 1 - Perfil longitudinal interno de uma extrusora.



Fonte: Junior; Junior; Mount III (2004).

Mais especificadamente no processo de extrusão primeiro, a matéria-prima (na forma de partículas ou fitas), entra na máquina através de um funil; essas partículas são puxadas e compactadas pela ação de uma rosca sem fim; em seguida, tem início o processo de mistura e homogeneização do fluxo com devolatização ou degasagem e, finalmente, a extrusão propriamente dita, que consiste na passagem do material fundido através da matriz. A extrusora é um equipamento que gera um fluxo de arraste, o qual puxa o material do ponto de entrada (conhecido como zona de alimentação) até a matriz (Giroto, 2016).

Sousa (2016), desenvolveu compósitos poliméricos obtidos a partir de um poliéster biodegradável, poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT) e fibra de coco (*Cocos nucifera*), em um misturador interno. Conforme os resultados identificou-se que os compósitos 10-30% de fibra foram bem misturados, com a estabilização do torque e da temperatura no estágio final de processamento e, estes foram utilizados para o estudo de cristalização. Compósito com 40 e 50% de fibra não mostraram resultados satisfatórios de mistura, com sugestões de utilizar tratamento químico na fibra para avaliar a compatibilidade com a matriz e estudar a influência do tamanho da fibra de coco nas propriedades mecânicas e de biodegradabilidade dos compósitos.

## 2.6 BIODERADACÃO

Independentemente do tipo de reciclagem, para que sua realização seja economicamente viável, a participação de um determinado material nos resíduos plásticos deve ultrapassar algum nível, o que ainda não foi alcançado para polímeros biodegradáveis, segundo Maga et al. (2019). Nesse caso, quando a reciclagem não estiver disponível, a biodegradação seria a opção mais adequada e benéfica (Cosate de Andrade et al., 2016).

A biodegradação emerge como um fenomeno crucial no contexto ambiental contemporâneo, sendo influenciada por diversos fatores, desde os microrganismos envolvidos até as condições específicas do ambiente. Em resumo a biodegradação é um processo que envolve a atividade de microrganismos procarióticos e eucarióticos, desempenhando um papel fundamental na decomposição de materiais poliméricos, no entanto, a biodegradação no ambiente natural seria uma alternativa benéfica porque não requer instalações complexas como a compostagem e pode ser realizada em qualquer lugar e sem quase nenhuma interferência (Sintim et al., 2020).

A degradação biológica de um material é um processo que envolve microrganismos quimio-organotroficos procarióticos (bactérias) e eucarióticos (fungos e protozoários). Esses microrganismos têm a capacidade de secretar enzimas (despolimerases) que são capazes de quebrar algumas das ligações químicas na cadeia principal do polímero. A eficácia do processo de biodegradação é influenciada pelas condições ambientais e pelas características específicas do material ou aplicação em questão. Portanto, o processo e seus resultados podem variar de acordo com esses fatores (Castanho, 2020).

Durante a biodegradação dos polímeros, os microrganismos excretam exoenzimas que desintegram complexos poliméricos em moléculas menores, como dímeros e monomeros (Ahmed et al., 2018). No âmbito bacteriano, pesquisas indicam que bactérias quimiorganotróficas são capazes de secretar enzimas despolimerases, responsáveis por quebrar ligações químicas nas cadeias dos polímeros (Smith et al., 2020). Além disso, os fungos e protozoários eucarióticos tambem desempenham um papel essencial nesse processo, contribuindo para a eficácia da biodegradação em diferentes ambientes (Jones & Brown, 2022).

As condições ambientais têm um impacto significativo no processo de biodegradação. Estudos indicam que a temperatura, umidade e a presença de nutrientes são fatores determinantes para a atividade dos microrganismos degradadores (Gomes et al., 2021). Essa

interação complexa entre microrganismos e condições ambientais demonstra a sensibilidade desse processo aos cenários naturais.

É importante ressaltar que o tipo de material polimérico também influencia a biodegradação. Pesquisas recentes apontam que diferentes polímeros respondem de maneiras distintas aos microrganismos decompositores, e materiais biodegradáveis demonstram uma maior susceptibilidade ao processo (Silva e Santos, 2019).

Contudo, apesar do progresso na compreensão da biodegradação, persistem lacunas no conhecimento. Teses e dissertações recentes têm explorado a variabilidade desse processo em diferentes contextos e a necessidade de abordagens mais integradas para uma compreensão abrangente (Martins, 2023). O estudo de tais variações é crucial para desenvolver estratégias eficazes de gestão de resíduos.

A biodegradabilidade do PBAT está sujeita à presença do grupo butileno adipato. A degradação do PBAT pode ocorrer por duas vias principais, enzimática ou não enzimática (por exemplo, degradação térmica, hidrólise química) por bactérias, fungos e algas presentes no ambiente natural (Aversa et al., 2022). Na ausência de enzimas específicas, a degradação do PBAT ocorre aleatoriamente e concentra-se principalmente na presença de ligações éster nas cadeias poliméricas que são facilmente hidrolisadas pelos microrganismos, quebrando o polímero em moléculas menores que os microrganismos podem usar como fonte de energia (Wu et al., 2023).

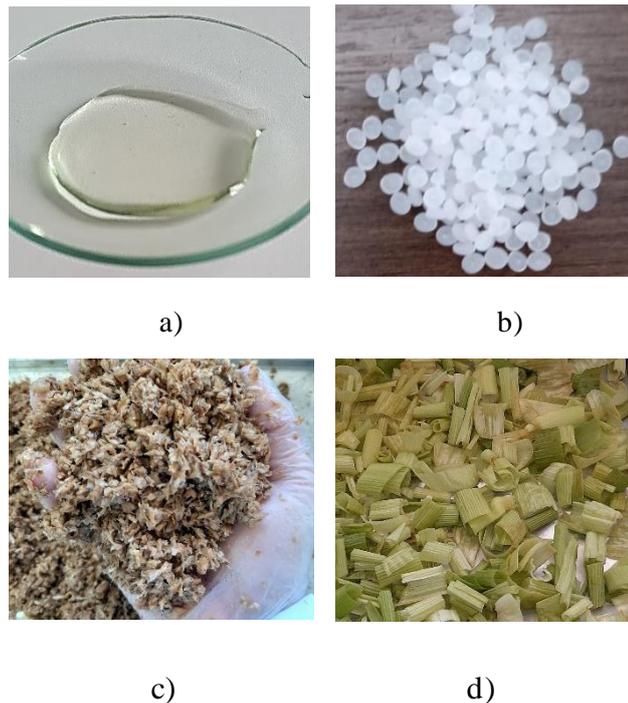
Em conclusão, a biodegradação é um fenômeno dinâmico e multifacetado, influenciado por uma interação complexa de microrganismos, condições ambientais e características dos materiais. Avanços na compreensão desse processo são fundamentais para promover práticas sustentáveis e mitigar os impactos ambientais causados pelos resíduos poliméricos. Uma abordagem interdisciplinar, como sugerido por pesquisas recentes (Oliveira, 2022), é crucial para preencher as lacunas existentes e promover um entendimento mais abrangente desse fenômeno.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 MATERIAIS

Para realização desta pesquisa foi utilizado Óleo de Mamona fornecido pela Casa dos Químicos, a matriz de PBAT, de nome comercial Ecoflex® F Blend C 1200 produzido pela BASF, onde as características físico-químicas estão apresentadas na Tabela 1, os resíduos utilizados como matéria prima para produção dos biocompósitos foram o Bagaço de Malte (*Hordeum vulgare*) adquiridos por uma Cervejaria Artesanal e a Palha de Milho adquirido em comércio local, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Materiais a) Óleo de Mamona. b) Matriz Ecoflex®. e Resíduos Agroindustriais c) Bagaço de Malte. d) Palha de Milho.



Fonte: A autora (2024).

Tabela 1 - Características Físico-químicas do Óleo de Mamona e Matriz Ecoflex®.

Óleo de Mamona		Matriz Ecoflex®	
Acidez (%)	0,7	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,25 - 1,27
Umidade (%)	0,03	Índice de Fluidez (g/10 min)	2,7 - 4,9
Índice de Hidroxila	160,03	Taxa de Volume de	2,5 - 4,5

(mg KOH/g)		Fusão MRV 190°C, 2,16kg (mL/10 min) Ponto de Fusão (°C)	110 - 120
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	180,75		
Densidade a 25°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,957	Dureza	32

Fonte: Casa dos Químicos e Basf.

O bagaço de malte e a palha de milho foram lavados com água em abundância submetidos à secagem em estufa de circulação de ar em temperatura de 60°C durante 24 horas. Após o tempo de secagem, os resíduos apresentaram uma umidade resultante, sendo expressa pela média  $\pm$  desvio padrão, de  $4,5 \pm 0,1$  % para o bagaço de malte e  $4,1 \pm 0,7$  para a palha de milho.

Após o processo de secagem, os resíduos foram triturados em um moinho de facas, separadamente, e uniformizados em granulometria de 0,150 mm (100 *mesh*) e 0,250 mm (200 *mesh*) para avaliar o poder do tratamento alcalino em relação a sua granulometria como também sua melhor aderência na interface matriz/reforço durante o processo de fabricação dos biocompósitos devido a maior uniformização de seus grãos e em seguida foi armazenado em temperatura ambiente livre de umidade.

### 3.2 TRATAMENTO ALCALINO DOS RESÍDUOS

No tratamento alcalino (Mercerização), o bagaço de malte (BM) e a palha de milho (PB) foram imersos em uma solução alcalina de NaOH em 2, 4 e 6% (m/v) e posteriormente submetidas a tratamento térmico em autoclave a uma temperatura de 121 °C por diferentes intervalos de tempo de 10, 20 e 30 minutos. Após este tratamento, os resíduos foram lavados em água corrente até atingir o pH neutro. Por último, submetido a lavagem com água destilada e seco em estufa com circulação de ar a 60°C por 24 h (Cabral et al., 2017; Aguiar, Hasan e Lucena, 2017; Campos, 2017).

#### 3.2.1 Análise de Umidade dos Resíduos

A análise de Umidade utilizou 2,0 g de amostra a uma temperatura de 130°C por 20 min foi analisado em um determinador de umidade por Infravermelho (MARTE, ID200). O ensaio foi realizado em triplicata e o resultado expresso como média  $\pm$  desvio padrão (Pitarelo et al., 2012; Luft, 2016).

### 3.2.2 Análise de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Com o objetivo de identificar e/ou determinar os grupos funcionais presentes no PBAT e biocompósitos foi realizada análise de espectroscopia por FTIR para as amostras em pó de BM e PM e biocompósitos obtidas empregando varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com 16 varreduras por amostra e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  utilizando o acessório de reflexão total atenuada horizontal (*Horizontal Attenuated Total Reflectance - HATR*).

### 3.2.3 Análise de Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de Raios-X foi realizada em um equipamento modelo Bruker D2 Phase, com parâmetros de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) com tensão de 30 kV e corrente de 10 mA, varredura angular de 5° a 45° (ângulo de Bragg -  $2\theta$ ) e passo angular de 0,05° por segundo.

Para cálculo da cristalinidade dos resíduos foi utilizado o método de separação simples de área, que consiste em separar as intensidades integradas cristalina e não cristalina em um intervalo de difração medido em  $2\theta$ , calculado pela porcentagem cristalina do material apresentadas na Equação 1 (Carolino, 2017; , 2019).

$$\%C_r = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (1)$$

Sendo:

Cr é o percentual de cristalinidade;

Ac é a área cristalina;

Aa é a área amorfa.

## 3.3 PRODUÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS

### 3.3.1 Método de Extrusão

Os compósitos de poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT), Óleo de Mamona (OM), Bagaço de Malte (BM) e Palha de Milho (PM) serão produzidos em diferentes composições: 5% de OM (em massa) e 5 a 30% (em massa) dos resíduos; O PBAT seco em

estufa durante 4 h a 80°C antes da extrusão. Todos os compostos serão preparados e pesados por porcentagem em peso (m/m) e misturados por extrusão em uma mini-extrusora de dupla-rosca cônica co-rotacional da DSM Xplore de 15 mL (Figura 3), com temperatura de 150°C, velocidade de rosca de 100 rpm e tempo de residência de 10 min (Morelli, 2014; Castro, 2019).

Figura 3 - Mini-extrusora DSM Xplore.



Fonte: A autora (2024).

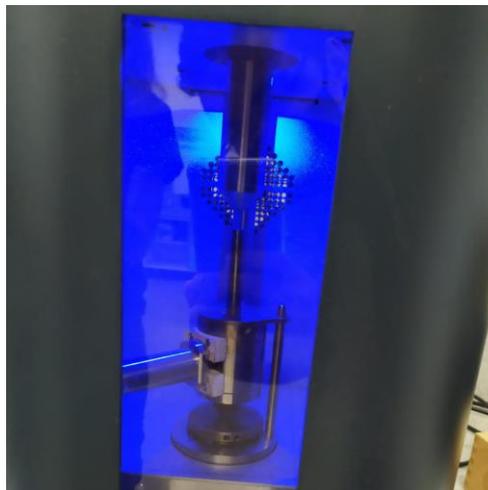
Para investigar a quantificação de qualificação da inserção dos resíduos e os 5% de OM em matriz de PBAT, como também os parâmetros de extrusão os experimentos deste estudo foram realizados baseando-se em estudos como de Almeida (2019) que processou o PBAT com mesocarpo micronizado e fibras de epicarpo do fruto do babaçu, em extrusora de dupla rosca corrotacional interpenetrante, Amorim (2019b), produziu filmes de PBAT e cascas de laranja em uma extrusora dupla rosca co-rotacional, Azevedo (et al., 2016 e 2013) que produziram PBAT com casca de arroz em uma extrusora dupla rosca corrotacional modular, Campos (2017) que extrudaram PBAT e amido de mandioca com glicerol ácido cítrico e curcumina em uma extrusora piloto mono-rosca, adição de óleo a matriz de PBAT, Cardoso et al. (2017) que processou Óleo de Orégano Essencial (OEO) em matrís de PBAT, onde constatou que a incorporação de OEO não afetou as propriedades térmicas dos filmes e não perceberam grandes alterações em relação ao PBAT puro, Castro (2019) produziu filmes

de TPS com o PBAT, onde foram misturadas e modificadas reativamente (extrusão) formando blendas e Morelli (2014) que processou PBAT mais nanocristais de celulose em uma micro-extrusora dupla-rosca cônica co-rotacional.

### 3.3.2 Método de Injeção

Todos os biocompósitos produzidos por extrusão foram secos em estufa durante 4 h a 80°C antes da injeção, em seguida foram injetados em uma mini-injetora HAAKE MiniJet I da ThermoScientific (Figura 4), com temperatura de fusão de 165°C, temperatura de molde de 40°C, pressões de injeção e de pressurização de 800 bar e tempo de residência de 10 seg, produzindo corpos de provas circulares com 35 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura conforme ISO 577 e ISO 180 para ensaios de biodegradação em solo e corpo de provas retangulares com 35 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura conforme ISO 577 e ISO 180 para ensaios de resistência à tração.

Figura 4 - Mini-injetora Haake MiniJet II.



Fonte: A autora (2024).

### 3.4 ENSAIOS MECÂNICOS DOS BIOCAMPÓSITOS

As propriedades mecânicas das amostras foram avaliadas por ensaios de tração, realizados por meio de um dinamômetro Emic DL 10000 (EUA), velocidade inicial da travessa de 1 mm/min (até 3 min), e uma segunda velocidade da travessa aumentada para 10 mm/min, até a falha do corpo de prova, conforme norma ASTM D638. Para cada amostra foram realizados os experimentos em quintuplicata, apresentando dados de módulo de

elasticidade (ME), resistência à tração (RT), alongação na ruptura (ER) (pretendida como a capacidade de um material para absorver energia e plasticamente deformar sem fraturar por unidade de volume), fornecidos como valores médios e desvios padrão. Teste estatístico de Duncan foi realizado no software STATISTICA.

### 3.5 ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

Para realização dos testes de biodegradação em solo, foi utilizada uma incubadora a uma temperatura de  $35 \pm 2^\circ\text{C}$ , a composição do solo foi de um mix de terra vegetal e adubo ecológico que foi todo homogeneizado, onde cada corpo de prova foi enterrado em posição predeterminada e identificada com sua massa inicial, com altura do recipiente de 14 cm. A primeira camada de solo foi de 1 cm, acima dessa camada os corpos de provas sendo dispostos, e o restante do solo acima desses corpos de provas (Filho, 2020), sendo resposta a água evaporada a 3x por semana para controle de umidade do solo em cerca de 50% (*mH<sub>2</sub>O/m solo seco*), para garantia da manutenção das mesmas condições de biodegradabilidade ao longo de todo o período de estudo, independentemente das condições meteorológicas (Pontarolo, 2020).

Onde o ensaio teve a duração de 6 meses, sendo uma amostra em triplicata retirada do solo em 1, 2, 4 e 6 meses. Após cada período de biodegradação, as amostras foram retiradas do solo, lavadas em água corrente para eliminação de resíduos e secas em estufa a  $50^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

#### 3.5.1 Ensaios de Perda de Massa

Para determinação de perda de massa dos corpos de provas biodegradados, realizou-se as pesagens para determinação das perdas de massa correspondentes a cada tempo de biodegradação, onde foram realizadas comparando-se a massa corpo de prova após a biodegradação ( $m_f$ ) com a massa do corpo de prova antes do enterro em solo ( $m_0$ ), sendo calculados em termos de perdas percentuais de massa (P%), segundo a Equação 2:

$$P\% = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

### **3.5.2 Análise de Espectroscopia de Infravermelho (IFTR)**

Com o objetivo de identificar e/ou determinar os grupos funcionais presentes no PBAT e biocompósitos foi realizada análise de espectroscopia por FTIR para as amostras em pó de BM e PM e biocompósitos obtidas empregando varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com 16 varreduras por amostra e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  utilizando o acessório de reflexão total atenuada horizontal (*Horizontal Attenuated Total Reflectance - HATR*).

### **3.5.3 Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

A calorimetria exploratória diferencial foi realizada em equipamento METTLER TOLEDO DSC 1 Star System. A primeira rampa de aquecimento ocorreu a 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de 0 a 200  $^{\circ}\text{C}$ . O resfriamento foi realizado a 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de 200 a 0  $^{\circ}\text{C}$ . O segundo aquecimento foi, novamente, de 0 a 200  $^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Todas as rampas aconteceram sob atmosfera de  $\text{N}_2$  com vazão de 50 mL/min.

### **3.5.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia da superfície dos biocompósitos (metalizados com ouro) foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram analisadas no equipamento modelo MIRA-3 da Tescan Mira, equipado com fonte de FEG de alto brilho, utilizando-se voltagem de 3 kV em diferentes magnificações.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 TRATAMENTO ALCALINO DOS RESÍDUOS

Os resíduos submetidos ao tratamento alcalino estão descritos na Tabela 2, onde as abreviações das amostras indicam a concentração e tempo de contato dos resíduos em NaOH, com a realização dos experimentos em triplicata.

Tabela 2 - Formulações ao tratamento alcalino com NaOH.

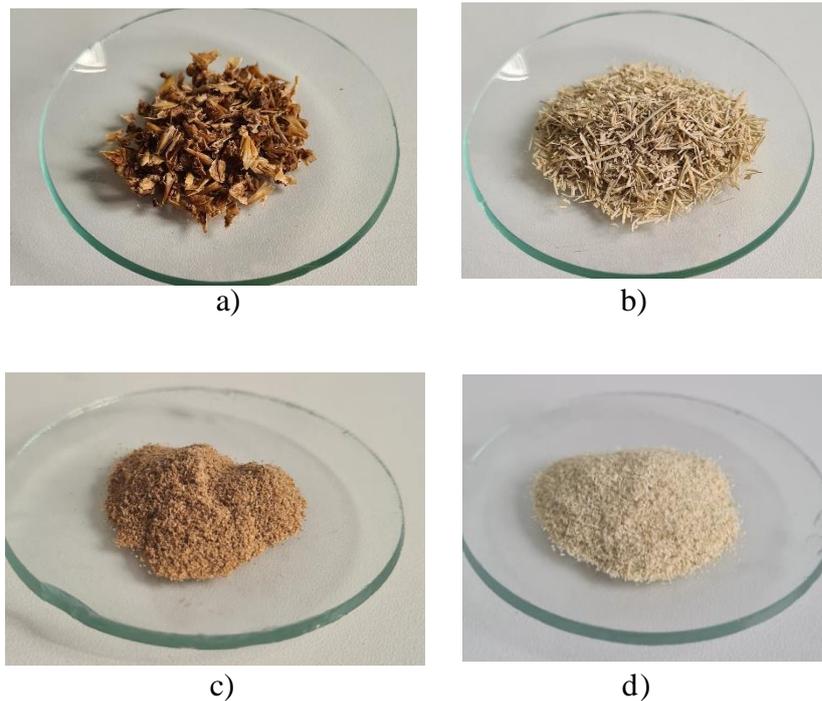
<b>Amostra</b>	<b>Resíduo</b>	<b>Concentração NaOH (%)</b>	<b>Autoclave (min) (121°C)</b>
<b>BM2-10min</b>	Bagaço de Malte	2	10
<b>BM4-10min</b>	Bagaço de Malte	4	10
<b>BM6-10min</b>	Bagaço de Malte	6	10
<b>BM2-20min</b>	Bagaço de Malte	2	20
<b>BM4-20min</b>	Bagaço de Malte	4	20
<b>BM6-20min</b>	Bagaço de Malte	6	20
<b>BM2-30min</b>	Bagaço de Malte	2	30
<b>BM4-30min</b>	Bagaço de Malte	4	30
<b>BM6-30min</b>	Bagaço de Malte	6	30
<b>PM2-10min</b>	Palha de Milho	2	10
<b>PM4-10min</b>	Palha de Milho	4	10
<b>PM6-10min</b>	Palha de Milho	6	10
<b>PM2-20min</b>	Palha de Milho	2	20
<b>PM4-20min</b>	Palha de Milho	4	20
<b>PM6-20min</b>	Palha de Milho	6	20
<b>PM2-30min</b>	Palha de Milho	2	30
<b>PM4-30min</b>	Palha de Milho	4	30
<b>PM6-30min</b>	Palha de Milho	6	30

Fonte: A autora (2024).

Essas concentrações de tratamento e tempo de contato foram selecionadas para investigar sua eficiência em referência a estudos de Aguiar (2010) e Aguiar, Hasan e Lucena (2017) que realizaram pré-tratamento alcalino em Bagaço de Cana-de-açúcar e Palha de Milho; e Bagaço de Cevada e Palha de Milho, respectivamente, com NaOH a 4% (m/v) e autoclavados a 121°C por 30 min. Já Cabral et al. (2017) realizaram tratamento alcalino em fibra da casca de coco verde com NaOH 5% e autoclavadas a 121°C e 1 atm por 40 min. Também Campos (2017) realizou o tratamento alcalino dos resíduos da palha de carnaúba a 1% (m/v), 2% (m/v), 3% (m/v) e 4% (m/v) de NaOH submetida ao tratamento térmico em autoclave a uma temperatura de 121°C por 30 min.

Além das concentrações e tempo de contato dos resíduos em NaOH, foram utilizadas as granulometrias dos resíduos em sua forma bruta (até 0,250 mm) e com 0,150 mm (100 *mesh*) e indicado no final das abreviações da tabela xx, como bruta e 0,150 mm, onde seu aspecto físico pode ser observado na Figura 5, após o processo de moagem.

Figura 5 - Resíduos com granulometria bruta de a) BM e b) PM e granulometria de 0,150 mm de c) BM e d) PM.



Fonte: A autora (2024).

#### 4.1.1 Tratamento Alcalino em função da Granulometria dos Resíduos

Para analisar as estruturas químicas dos resíduos de BM e PM em relação ao potencial do tratamento alcalino aplicado nas duas granulometrias aqui estudadas, como também para o Tratamento Alcalino em função da Concentração e Tempo de Contato (Secções 4.2.3 e 4.2.4) e para Processamento dos Biocompósitos (Secção 4.3) foram utilizadas técnicas de caracterização fornecendo uma análise qualitativa da constituição dos materiais estudados.

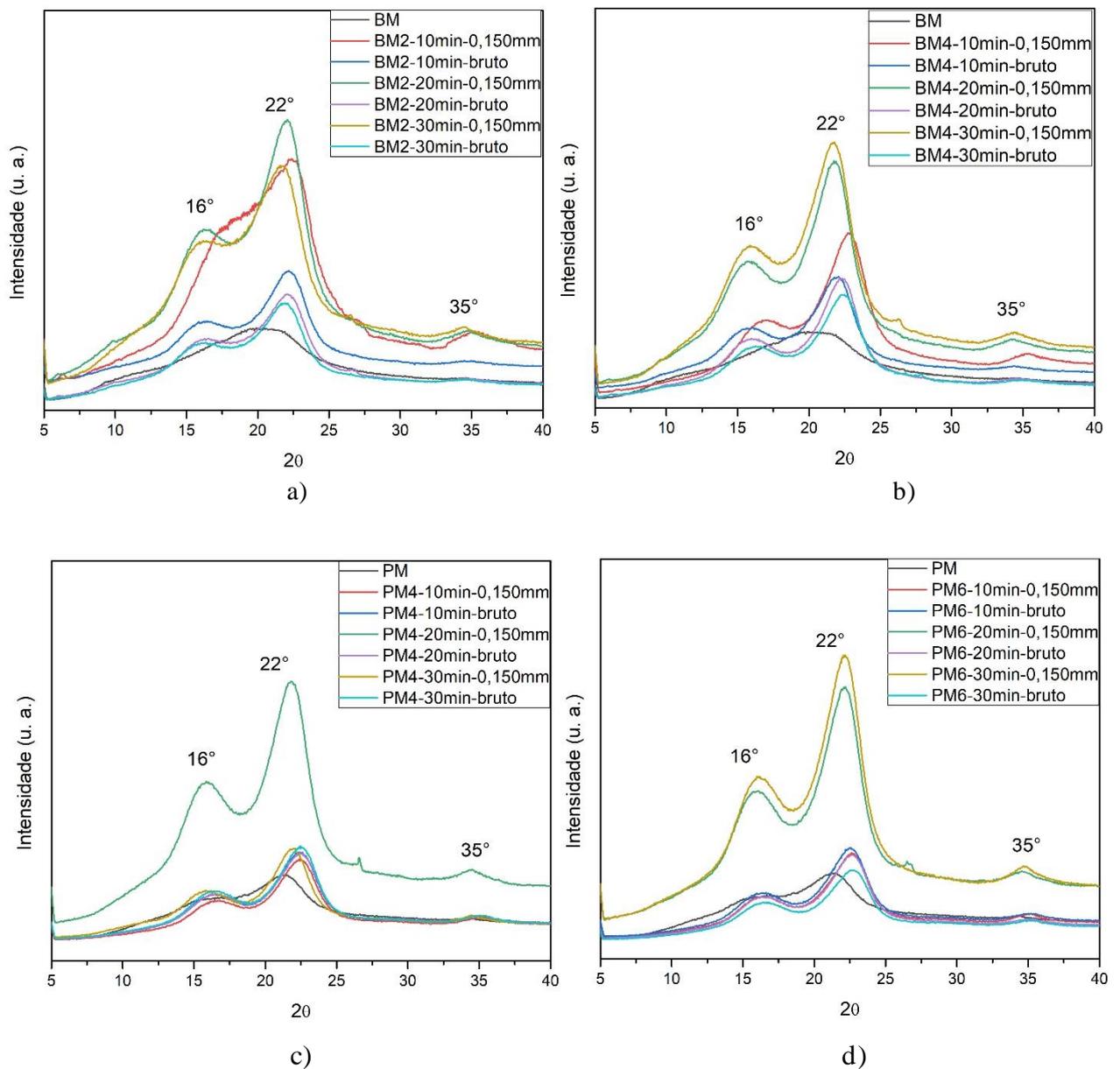
##### 4.1.1.1 Análise de Difractometria de Raios-X (DRX)

Foram realizadas análises de cristalinidade dos resíduos de BM e PM em função das granulometrias estudadas, onde o índice de cristalinidade corresponde à proporção entre as

regiões cristalina e amorfa (Lengowski et al., 2016). O difratograma de Raios-X presente obtido para todos os resíduos sem e com tratamento, apresenta picos relativos à celulose I em torno de  $22^\circ$ , que correspondem ao plano 002 de planos de rede dos anéis glicosídicos como o pico principal da celulose nativa e planos 101 e 040 localizados em  $16^\circ$  e  $35^\circ$ , respectivamente.

Assim, para avaliar o efeito da intensidade do tratamento em relação a granulometria os difratogramas das amostras foram analisados após a aplicação do tratamento alcalino e tempo de autoclavagem, onde apenas algumas amostras foram selecionadas e mostradas na Figura 6.

Figura 6 - Difratogramas de raios-x dos resíduos de BM a) tratados com 2% de NaOH b) tratados com 4% de NaOH e resíduos de PM c) tratados com 4% de NaOH d) tratados com 6% de NaOH.



Fonte: A autora (2024).

Observa-se um aumento de intensidade mais evidente e estreitamento dos picos de reflexão no plano 101 e 002 em torno de 16 e 22°, respectivamente, para o tratamento realizado em ambos os resíduos com granulometria de 0,150 mm, indicando a remoção das partes amorfa das microfibrilas de hemicelulose e lignina.

Em estudos feitos por Braga (2019) e Gil-López et al. (2019) que realizaram tratamentos alcalinos em fibras de açai e bagaço da cana-de-açúcar, respectivamente, os picos referentes à celulose tiveram alteração na sua intensidade e largura se tornando mais estreitos e intensos, porém mais definidos devido à remoção de lignina.

Para uma melhor compreensão o índice de cristalinidade (IC) foi calculado para avaliar mudanças na cristalinidade das amostras comparativamente, através de uma relação entre intensidade de picos conforme o método de Segal (Equação 1), como explicado na metodologia, essa medida é amplamente empregada para a análise da cristalinidade da celulose. Sendo assim, os IC dos resíduos modificados e não modificados foram calculados considerando a razão entre a altura do pico cristalino mais intenso da celulose (002), a 22°, e a altura do mínimo entre os picos (002) e (101), relacionada à banda amorfa, em torno de 16°, apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Índice de Cristalinidade dos resíduos de BM e PM com tratamento alcalino.

Amostras de BM	IC (%)		Amostras de PM	IC (%)	
	0,150 mm	bruto		0,150 mm	bruto
BM	---	12,8	PM	---	28,6
BM2-10min	24,4	41,4	PM2-10min	45,1	52,7
BM2-20min	42,4	42,6	PM2-20min	46,0	51,6
BM2-30min	32,9	42,0	PM2-30min	43,9	57,0
BM4-10min	54,5	47,6	PM4-10min	55,6	55,8
BM4-20min	49,5	57,4	PM4-20min	50,2	54,9
BM4-30min	45,9	54,5	PM4-30min	55,8	57,1
BM6-10min	60,4	52,7	PM6-10min	59,1	58,4
BM6-20min	57,2	54,9	PM6-20min	53,5	57,9
BM6-30min	49,3	58,0	PM6-30min	53,7	56,5

Fonte: A autora (2024).

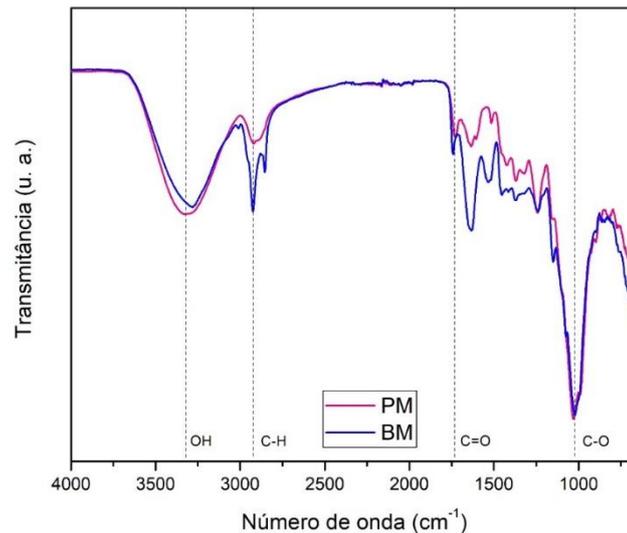
Podendo observar que para ambos os resíduos *in natura*, após a realização dos tratamentos alcalinos ocorre um aumento no IC que pode ser atribuído, dentre outros fatores, ao fato que a alteração da cristalinidade está associada primeiramente à remoção da lignina amorfa e da hemicelulose e, conseqüentemente, pelo aumento no teor de celulose cristalina, mas nota-se que ocorre um aumento de IC maior nos resíduos de BM tratado (BM6-10min)

com granulometria de 0,150 mm e PM tratado (PM6-10min) com granulometria de 0,150 mm.

#### 4.1.1.2 Análise de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Com intuito de investigar um indicativo se houve modificação nos grupos funcionais dos componentes durante o tratamento em relação às duas granulometrias dos resíduos, espectros de FTIR das amostras foram obtidos nos resíduos *in natura* os quais são mostrados na Figura 7.

Figura 7 - Espectros na região do infravermelho obtidos para os resíduos *in natura*.



Fonte: A autora (2024).

De acordo com os espectros podemos identificar os principais grupos funcionais dos resíduos que são constituídos por alceno, ésteres, aromáticos, cetonas e álcool, com diferentes grupos funcionais especificados na tabela 4.

Tabela 4 - Grupos funcionais e suas bandas de absorção dos resíduos de BM e PM.

Bandas de absorção (cm <sup>-1</sup> )	Grupos funcionais
≈ 3281	grupos hidroxila de celulose, hemicelulose e lignina
≈ 2925	ligações do tipo C-H
≈ 1742	ligações ligninas do tipo C=O
≈ 1645	ligações C-H de grupos aromáticos da lignina

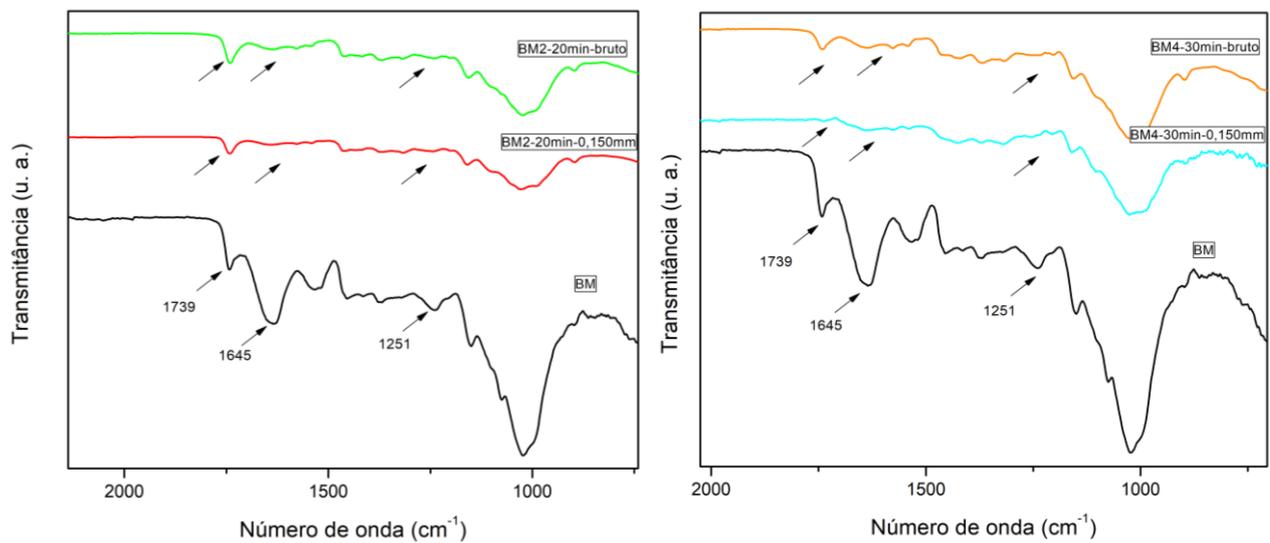
≈ 1251  
 ≈ 1023

grupos C-O-C presentes na hemicelulose  
 ligações C-O-H associados à lignina e hemicelulose

Fonte: A autora (2024).

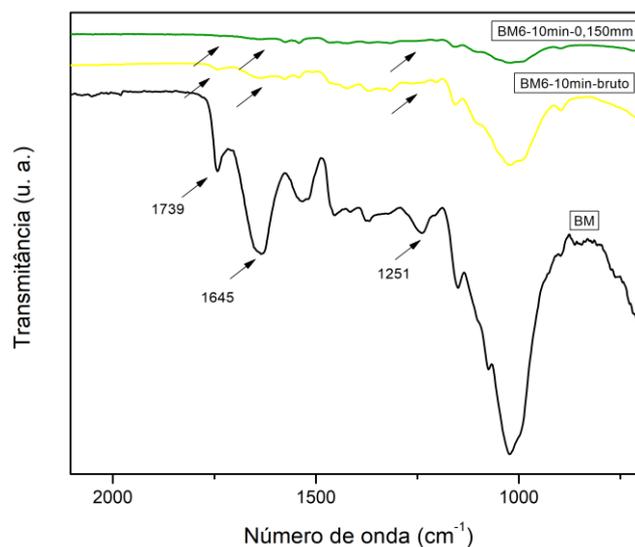
Analisando a influência que a granulometria dos resíduos tem em relação a aplicação do tratamento alcalino, espectros de FTIR das amostras foram analisados após a aplicação do tratamento alcalino e tempo de autoclavagem, onde apenas algumas amostras foram selecionadas e mostradas na Figura 8 e 9.

Figura 8 - Espectros na região do infravermelho das amostras após tratamento alcalino, obtidos para o BM com a) b) 2% de NaOH autoclavados a 20 min. c) d) 4% de NaOH autoclavados a 30 min. e) f) 6% de NaOH autoclavados a 10 min.



a)

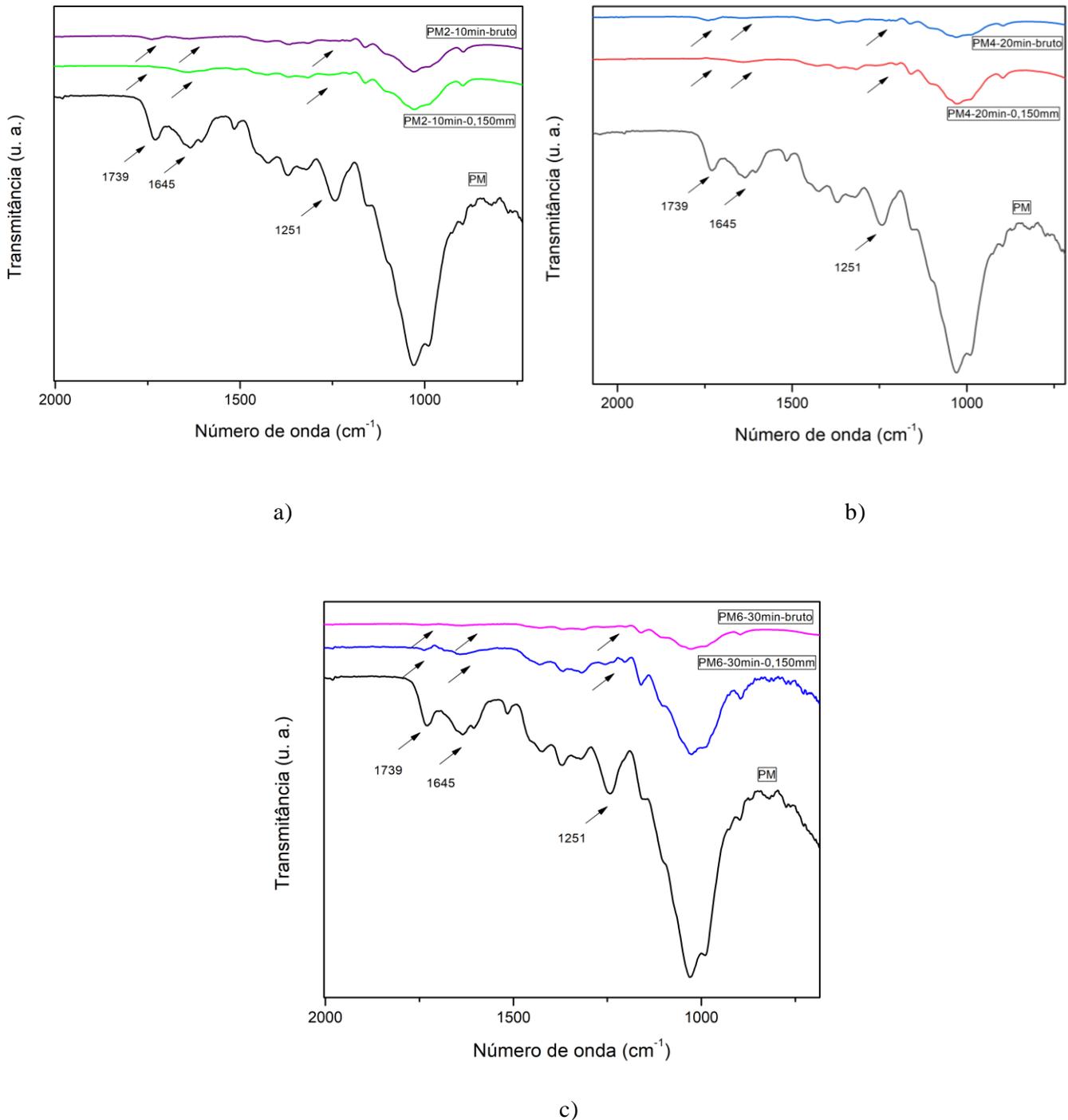
b)



c)

Fonte: A autora (2024).

Figura 9 - Espectros na região do infravermelho das amostras após tratamento alcalino, obtidos para o PM com a) 2% de NaOH autoclavados a 10 min. b) 4% de NaOH autoclavados a 20 min. c) 6% de NaOH autoclavados a 30 min.



Fonte: A autora (2024).

Assim comparando o mesmo resíduo, com as diferentes granulometrias, exposto ao mesmo tratamento alcalino e tempo de autoclavagem pode-se visualizar as bandas de

absorção de 1739 referente a ligações ligninas do tipo C=O, 1645 referente a ligações C-H de grupos aromáticos da lignina e 1251 referente a grupos C-O-C presentes na hemicelulose, onde mostra que o tratamento alcalino tem mais eficiência nos resíduos com granulometria de 0,150 mm para o BM e granulometria bruta para o PM, devido ao desaparecimento e redução na intensidade de pico, onde a modificação das bandas de absorção sugere o efeito dos tratamentos alcalinos nos resíduos, possivelmente mostrando a degradação das estruturas de lignina e, assim, a disponibilidade de área superficial de celulose seria aumentada para hidrólise enzimática, conforme observado por estudos como de Miranda et al. (2015), Muthuvelu et al. (2019) e Gil-López et al. (2019).

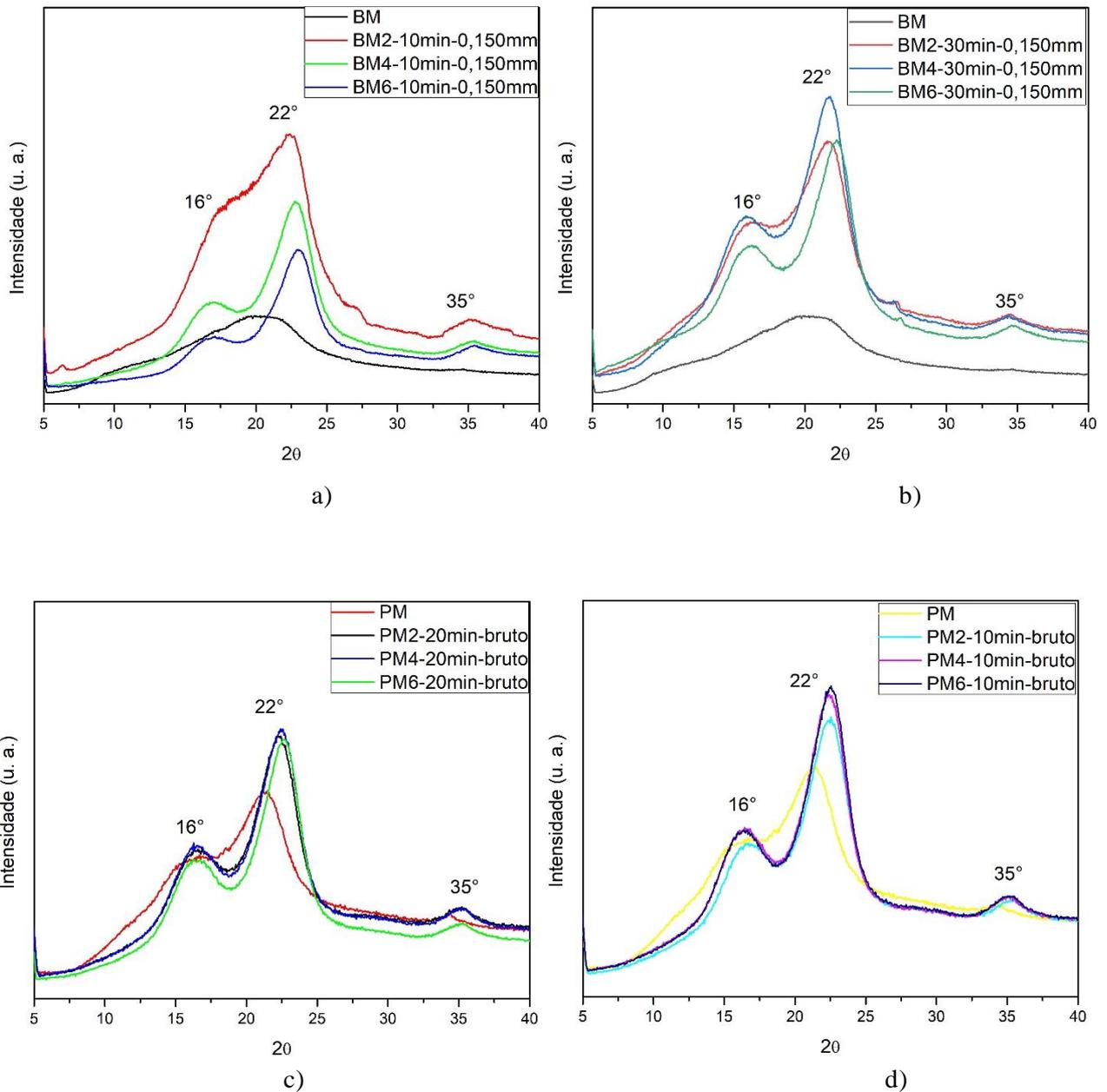
#### **4.1.2 Tratamento Alcalino em função da Concentração de NaOH e Tempo de Contato**

De acordo com os resultados anteriores foram escolhidos para análise de eficiência de concentração dos tratamentos alcalinos em relação ao tempo de autoclavagem nos resíduos estudados os dados de BM com granulometria de 0,150 mm e PM com granulometria bruta.

##### **4.1.2.1 Análise de Difractometria de Raios-X (DRX)**

Em função da concentração e tempo de contato do tratamento alcalino os resíduos apresentam características de reflexão cada vez mais intensa no plano 002 em torno de 22° (celulose I), tornando bem mais definido a partir do momento que se aumenta a intensidade (concentração e tempo de contato) do tratamento alcalino de acordo com a Figura 10.

Figura 10 - Difratogramas de raios-x dos resíduos de BM a) tratados por 10 min b) tratados por 30 min e resíduos de PM c) tratados com 4% de NaOH d) tratados com 6% de NaOH.



Fonte: A autora (2024).

Mas especificadamente em relação ao tratamento nos resíduos de BM, o resíduo tratado com concentração de 2% em NaOH, apresentaram variações significativas do aumento do IC, já com aumento da concentração do tratamento os IC obtiveram aumento significativo de até 60,4% para o BM com 6% de NaOH autoclavado por 10 min em relação a todos os tratamentos, apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Índice de Cristalinidade dos resíduos de BM (0,150 mm) e PM (bruto) com tratamento alcalino.

Amostras de BM	IC (%)	Amostras de PM	IC (%)
BM	12,8	PM	28,6
BM2-10min	24,4	PM2-10min	52,7
BM4-10min	54,5	PM4-10min	55,8
BM6-10min	60,4	PM6-10min	58,4
BM2-20min	42,4	PM2-20min	51,6
BM4-20min	49,5	PM4-20min	54,9
BM6-20min	57,2	PM6-20min	57,9
BM2-30min	32,9	PM2-30min	57,0
BM4-30min	45,9	PM4-30min	57,1
BM6-30min	49,3	PM6-30min	56,5

Fonte: A autora (2024).

Já para o tratamento nos resíduos de PM, o resíduo tratado com concentração de 2% em NaOH, apresenta variações significativas do aumento do IC, que permanece sem variações significativas para os tratamentos com concentrações de 4 e 6% de NaOH autoclavados por 10, 20 e 30 minutos, mas especificadamente em relação ao tratamento nos resíduos de BM, em todas as concentrações de tratamento realizadas por mais de 20 min apresentaram diminuição do IC, não apresentando eficácia significativas, já para os resíduos de PM até a realização de tratamento em concentrações de 4%, ocorreram um aumento de IC, assim observa-se de que o tratamento com NaOH em relação a variação do tempo em autoclave não mostra alterações significativas mas que houve alterações com o aumento da concentração do tratamento de NaOH.

Campos (2017), que utilizou um tratamento alcalino de 1 e 4 % de NaOH em resíduos da palha de carnaúba, observou um aumento no IC considerável após a realização dos pré-tratamentos alcalinos. Isto pode ser justificado, dentre outros fatores, pelo fato que a alteração da cristalinidade está associada primeiramente à remoção da lignina amorfa e da hemicelulose e, conseqüentemente, pelo aumento no teor de celulose cristalina, e não necessariamente à mudança estrutural da celulose, já para Santos (2019), que realizou um tratamento com 2% de NaOH em fibras de piaçava, observou um aumento no IC considerável após a realização dos pré-tratamento alcalino de 30% para 44%.

Esse aumento do IC foi observado por Miranda et al. (2015) que utilizaram um tratamento alcalino de 4 e 10 % de NaOH em bagaço da fibra de piaçava com aumento do IC de 63 e 65%, respectivamente, assim tornando mais eficiente na remoção da fase amorfa (hemicelulose e lignina) presente na fibra, aumentando os domínios cristalinos, fato que, conseqüentemente, poderá favorecer um melhor desempenho mecânico da mesma.

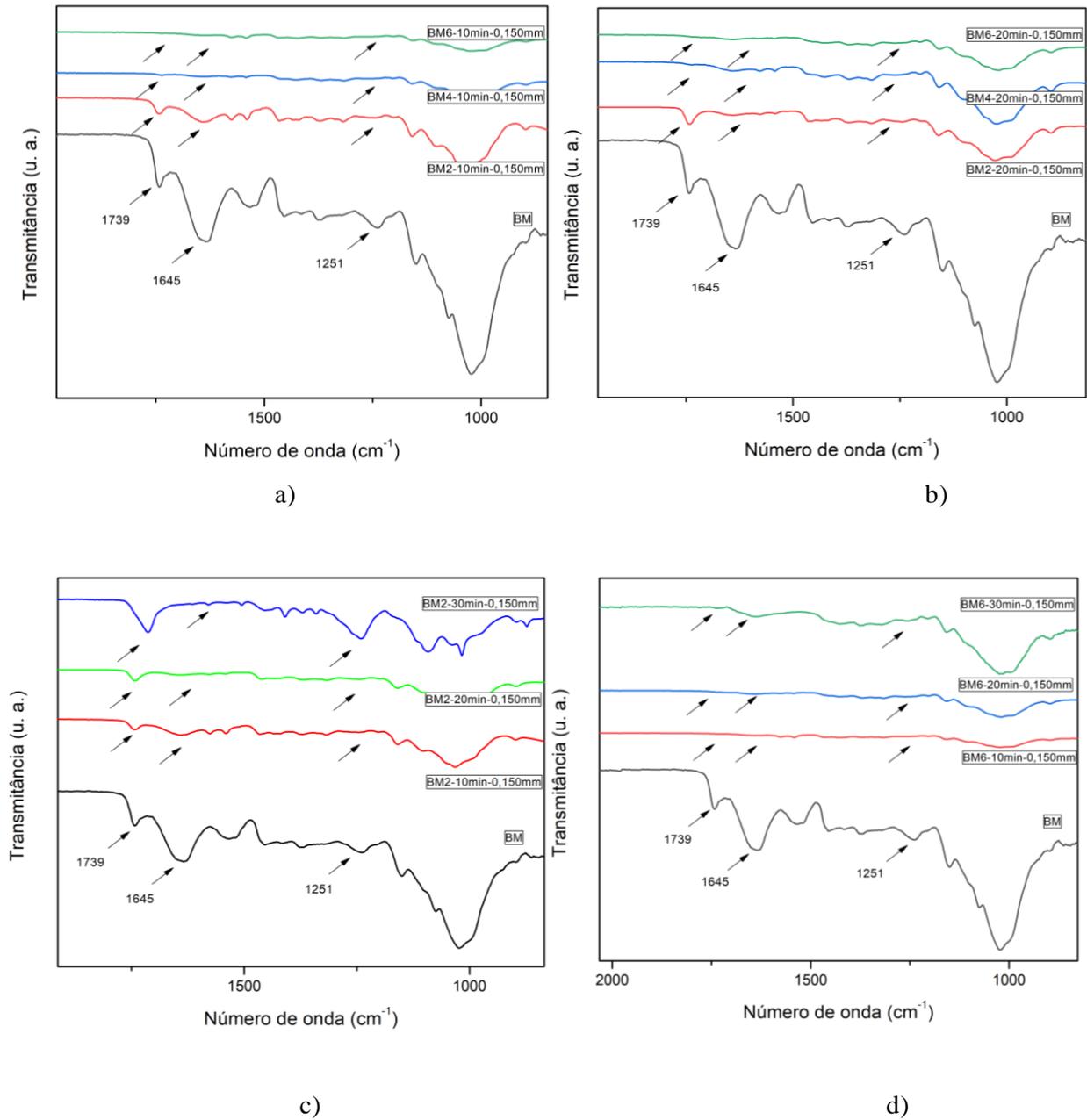
O aumento do IC também foi observado por Phitsuwan, Sakka e Ratanakhanokchai (2016) ao aplicar, dentre outras bases, hidróxido de sódio no pré-tratamento alcalino do capim-elefante (*Pennisetum purpureum*), em que houve um aumento de 46,0% do material *in natura* para 49,8% (pré-tratado com NaOH 2%).

Assim as análises de DRX aqui apresentadas serão essenciais para analisar as possíveis variações de entalpia entre os biocompósitos de PBAT+OM com BM e PM em conjunto com as análises de Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC) que serão realizados posteriormente, sendo possível identificar diferenças químicas e estabilidade térmica, principalmente do OM que suporta variações bruscas de temperatura e pressão, como também a possível alteração da cristalização devido a inserção dos resíduos na matriz de PBAT (Castro, 2019; Pinheiro, 2012).

#### 4.1.2.2 Análise de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

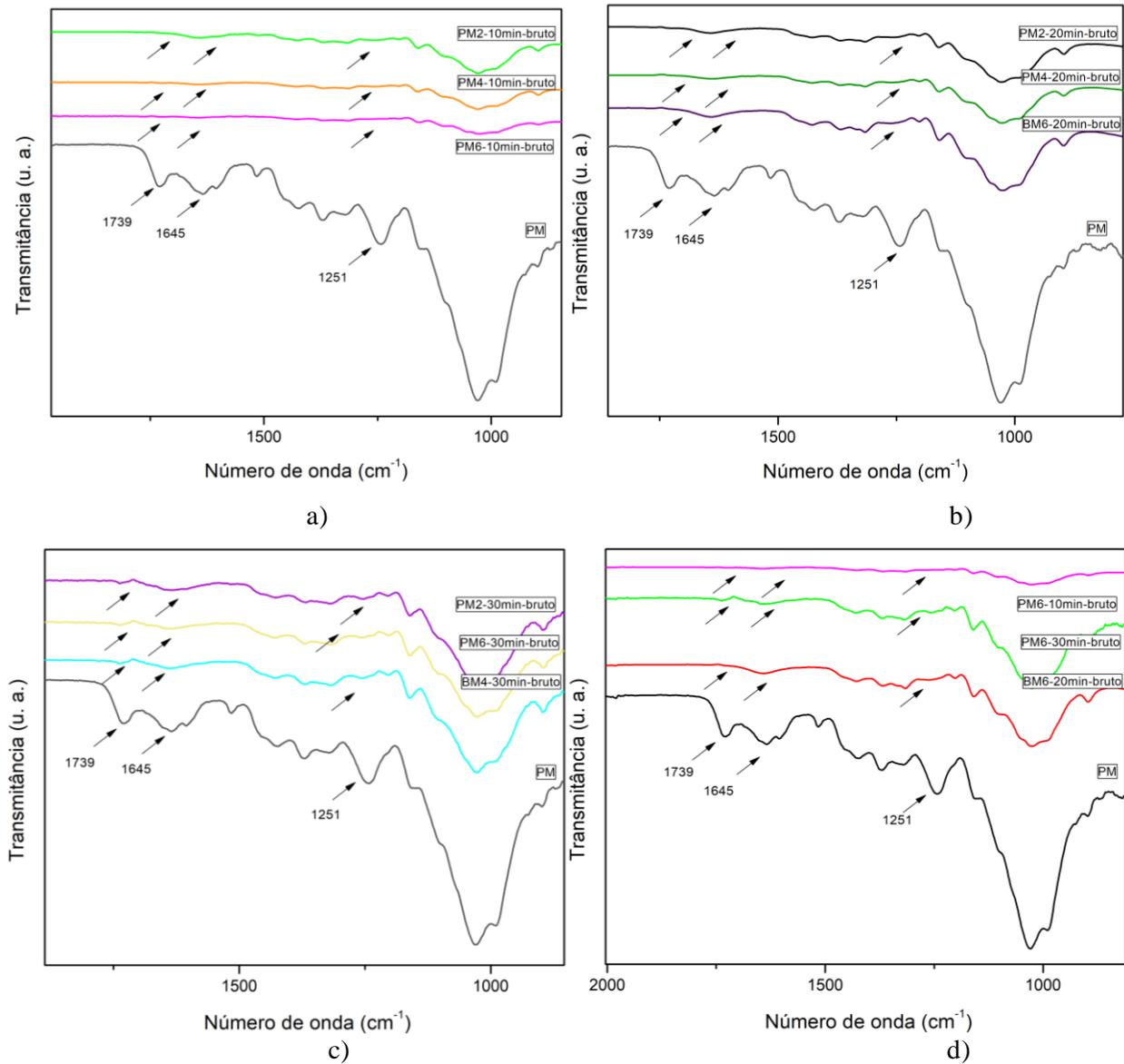
Ao comparar os espectros dos resíduos tratados e o espectro dos resíduos sem tratamento nas Figuras 11 e 12 observou que tanto para o tratamento dos resíduos de BM e PM houve um desaparecimento/diminuição significativo das bandas dos espectros decorrente do tratamento alcalino e em relação ao tempo de contato em autoclave, que reduziram os grupos funcionais referentes à lignina e hemicelulose. Pode-se observar que houve um desaparecimento das bandas em 1739 e 1251  $\text{cm}^{-1}$  com o aumento da concentração de NaOH, atribuídas principalmente a modos de vibração de grupamentos C=O e C-O-C presentes na lignina e na hemicelulose, que foram parcialmente removidos durante a o tratamento (Campos, 2017; Miranda et al., 2015). Em 1453  $\text{cm}^{-1}$  foi observado um pico associado à vibração do C-H do anel aromático, presente principalmente na lignina. O desaparecimento de bandas em torno de 1739  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à cetona ou estiramento de aldeído C-O mostrando que a hemicelulose foi exposta devido a quebras de ligações entre a lignina e a hemicelulose (Moreira, 2018; Muthuvelu et al., 2019).

Figura 11 - Espectros na região do infravermelho obtidos para o BM com a) 2, 4 e 6% de NaOH autoclavados a 10 min. b) 2, 4 e 6% de NaOH autoclavados a 20 min. c) 2% de NaOH autoclavados a 10, 20 e 30 min. d) 6% NaOH autoclavados por 10, 20 e 30 min.



Fonte: A autora (2024).

Figura 12 - Espectros na região do infravermelho obtidos para o PM com a) 2, 4 e 6% de NaOH autoclavados a 10 min. b) 2, 4 e 6% de NaOH autoclavados a 20 min. c) 2, 4 e 6% de NaOH autoclavados a 30 min. 6% de NaOH autoclavados a 10, 20 e 30 min.



Fonte: A autora (2024).

A partir dos resultados apresentados observamos que tanto no tratamento para os resíduos de BM e PM ocorreu uma diminuição significativa da intensidade das bandas, citados anteriormente, com o aumento da concentração da solução de NaOH em 6% e apenas em 10 minutos de contato em autoclave a 121°C, assim suficiente para se obter a remoção parcial da lignina e hemicelulose em seu respectivo tempo de autoclavagem, com exceção do tratamento alcalino de 2% em ambos os resíduos. O mesmo foi observado para Campos (2017) que realizou o tratamento alcalino dos resíduos da palha de carnaúba a 1% (m/v), 2% (m/v), 3% (m/v) e 4% (m/v) de NaOH submetida ao tratamento térmico em autoclave a uma

temperatura de 121°C por 30 min, onde os resultados indicaram que os pré-tratamentos aplicados foram capazes de remover uma quantidade significativa de lignina e hemicelulose, principalmente nos resíduos pré-tratados com 1% (m/v), 3% (m/v), em que se verifica uma diferença maior em relação ao espectro do resíduo in natura.

De acordo com os resultados descritos até o momento, para o tratamento no resíduo de BM, em granulometria de 0,150 mm, o tratamento com 6% de NaOH durante um período de 10 min em autoclave obteve maior eficácia no tratamento, como também o resíduo de PM, em granulometria de bruta, com 6% de NaOH durante um período de 10 min em autoclave obteve maior eficácia no tratamento, demonstrando que a eficiência da extração pode ser significativamente melhorada pela distribuição adequada do tamanho das partículas dos resíduos ajustada por moagem e peneiramento, conforme comprovado por Reis et al. (2015).

## 4.2 PROCESSAMENTO DOS BIOCOMPÓSITOS

### 4.2.1 Processamento por Extrusão

No processo de obtenção dos biocompósitos por extrusão, o PBAT granulado, o OM líquido e os resíduos de BM e PM micronizado foram colocados diretamente no funil de alimentação da mini-extrusora, com um perfil de temperatura da zona de alimentação para a matriz de 150°C, a rotação da rosca foi mantida em 100 rpm em um tempo de residência de 10 min.

As condições estabelecidas foram as mais adequadas para todas as composições, de modo a garantir um fluxo do fundido na saída da matriz homogêneo, onde a inserção dos resíduos e do OM não alterou o tempo de mistura dos materiais nem o torque com o tempo de processamento, conforme adaptadas em estudos descritos por Almeida (2019) e Morelli (2014).

Foi observado que na inserção dos resíduos na matriz de PBAT produziram biocompósitos com cor amarronzadas, onde a cor da amostra de PBAT puro, com aparência esbranquiçada, é intensificada de acordo com aumento de inserção dos resíduos, já a inserção do OM nas amostras acarretou em um maior brilho nos biocompósitos. Os biocompósitos extrudados foram secos a uma temperatura de 50°C por 24h para obtenção de corpos de provas por injeção.

Foram formuladas 10 amostras com várias de concentrações das cargas na matriz, assim descritas e codificadas abaixo:

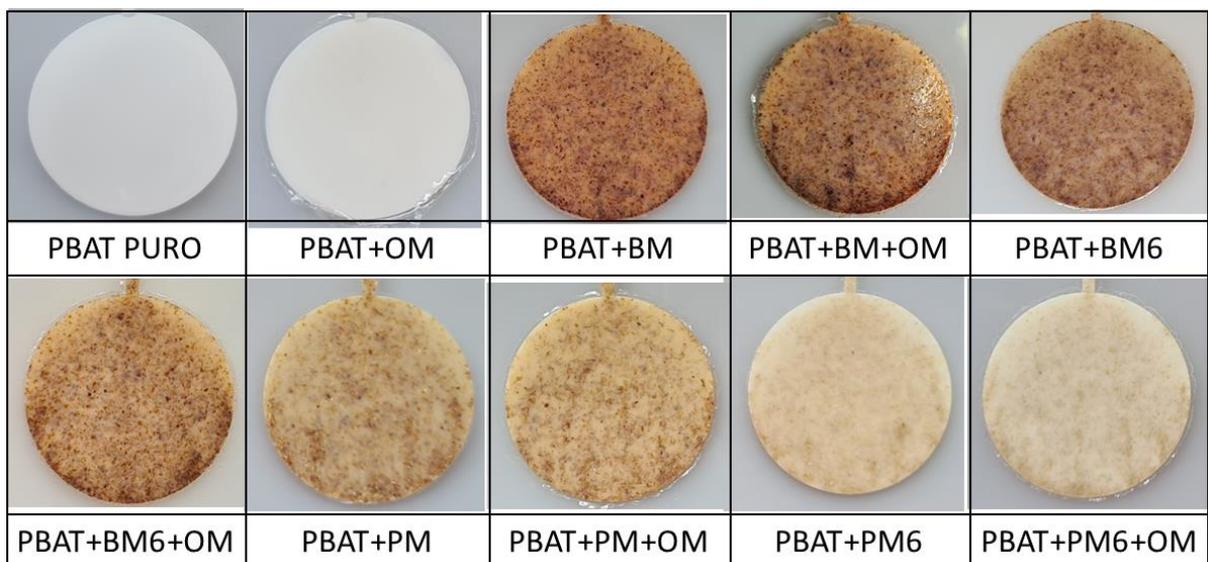
- PBAT: PBAT de fábrica sem adições.
- PBAT+OM: PBAT com 5% de óleo de mamona.
- PBAT+BM: PBAT e bagaço de malte *in natura*.
- PBAT+BM+OM: PBAT com bagaço de malte *in natura* e 5% e óleo de mamona.
- PBAT+BM6: PBAT com bagaço de malte *tratado a 6% de NaOH por 10 min*.
- PBAT+BM6+OM: PBAT com bagaço de malte *tratado com 6% de NaOH por 10 min* e 5% e óleo de mamona.
- PBAT+PM: PBAT com palha de milho *in natura*.
- PBAT+PM+OM: PBAT com palha de milho *in natura* e 5% de óleo de mamona.
- PBAT+PM6: PBAT com palha de milho *tratado com 6% de NaOH por 10 min*.
- PBAT+PM6+OM: PBAT com palha de milho *tratado com 6% de NaOH por 10 min* e 5% de óleo de mamona.

**NOTA:** A introdução de porcentagens de 5, 10 e 15% a frente da abreviação de OM, BM, BM6, PM e PM6 indicam a quantidade de resíduos que foram adicionados a matriz de PBAT.

#### 4.2.2 Processamento por Injeção

Depois de realizado o processo de extrusão, o material extrudado foi moldado por um processo de moldagem por injeção, produzindo corpos de prova de redondos de 35 mm x 0,5 mm, Figura 13, de acordo com a ASTM D638 serão utilizados para experimentos de Biodegradação.

Figura 13 - Aspecto visual Corpos de Provas redondos.



Fonte: A autora (2024).

Como também foi moldado corpos de prova de retangulares de 9,55 mm x 63,5 mm x 3,2 mm, Figura 14, de acordo com a ISO 180 que serão utilizados para experimentos de Ensaio Mecânico.

Figura 14 - Aspecto visual dos Corpos de Provas retangulares.

PBAT PURO		PBAT+BM6+OM	
PBAT+OM		PBAT+PM	
PBAT+BM		PBAT+PM+OM	
PBAT+BM+OM		PBAT+PM6	
PBAT+BM6		PBAT+PM6+OM	

Fonte: A autora (2024).

Em todos os corpos de provas não foram observados, a olho nu, defeitos expressivos, como a presença de bolhas, ranhuras e defeitos, onde condições estabelecidas para a injeção foram as mais adequadas para todas as composições para se produzir corpos de prova homogêneos.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS PROCESSADOS

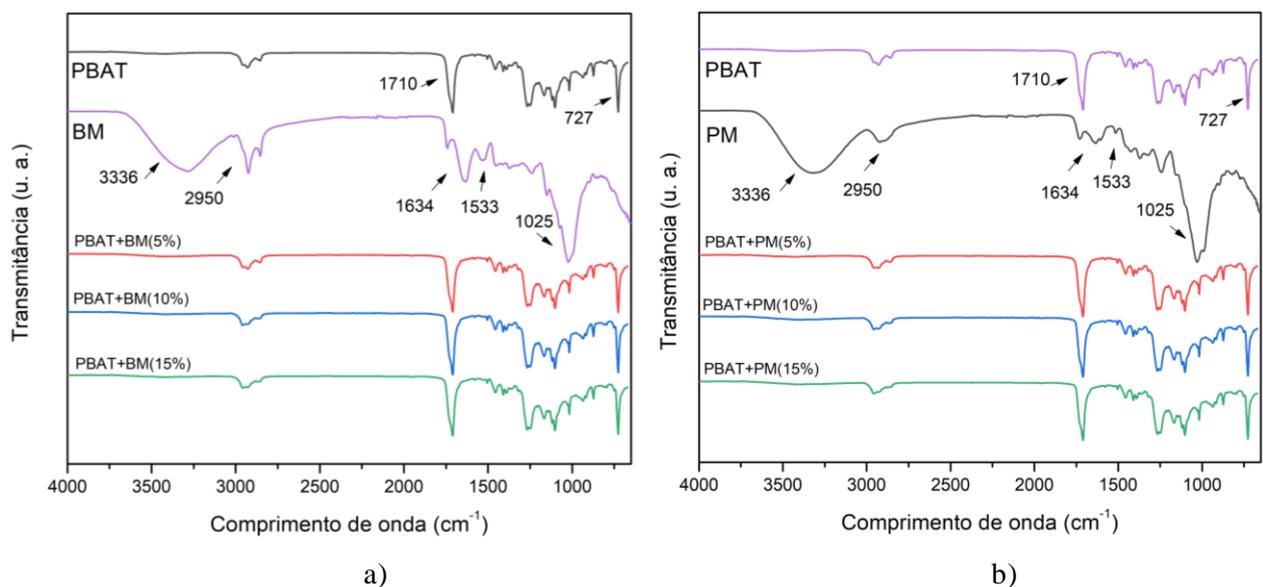
#### 4.3.1 Análise de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Para avaliar as modificações nos espectros relacionados ao PBAT e inserção dos resíduos como carga, de acordo com os resíduos inseridos com/sem tratamento em proporções de 5, 10, 15% e OM com valor fixo de 5%, foi possível identificar as bandas características dos componentes nos biocompósitos.

A Figura 15 a e b, referente ao espectro somente do BM e PM *in natura*, apresentou uma banda larga em aproximadamente  $3336\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos grupos hidroxilas (O-H) presentes em fibras vegetais com propriedade hidrofílica, mas que não aparecem nos biocompósitos de PBAT+BM (5, 10 e 15%) e no PBAT puro pois não é característica de

polímeros hidrofóbicos, assim pode ser verificado que houve um recobrimento adequado das fibras pela matriz polimérica de PBAT (Maciel, 2019). Podendo identificar de acordo com o fabricante Basf a matriz PBAT Ecoflex® puro apresenta bandas em  $2950\text{ cm}^{-1}$  em relação ao C-H alifático e aromático; em  $1710\text{ cm}^{-1}$  do grupo éster de C=O e  $1267\text{ cm}^{-1}$  de C-O; em  $1017\text{ cm}^{-1}$  do anel benzênico substituído e em  $727\text{ cm}^{-1}$  dos grupos de metilenos encontrados também em Tsou et al., (2022), Castro (2019), Maciel (2019) e Moreira (2018).

Figura 15 - Espectro de FTIR do a) BM, PBAT puro e PBAT+BM (5, 10 e 15%). b) PM, PBAT puro e PBAT+PM (5, 10 e 15%).



Fonte: A autora (2024).

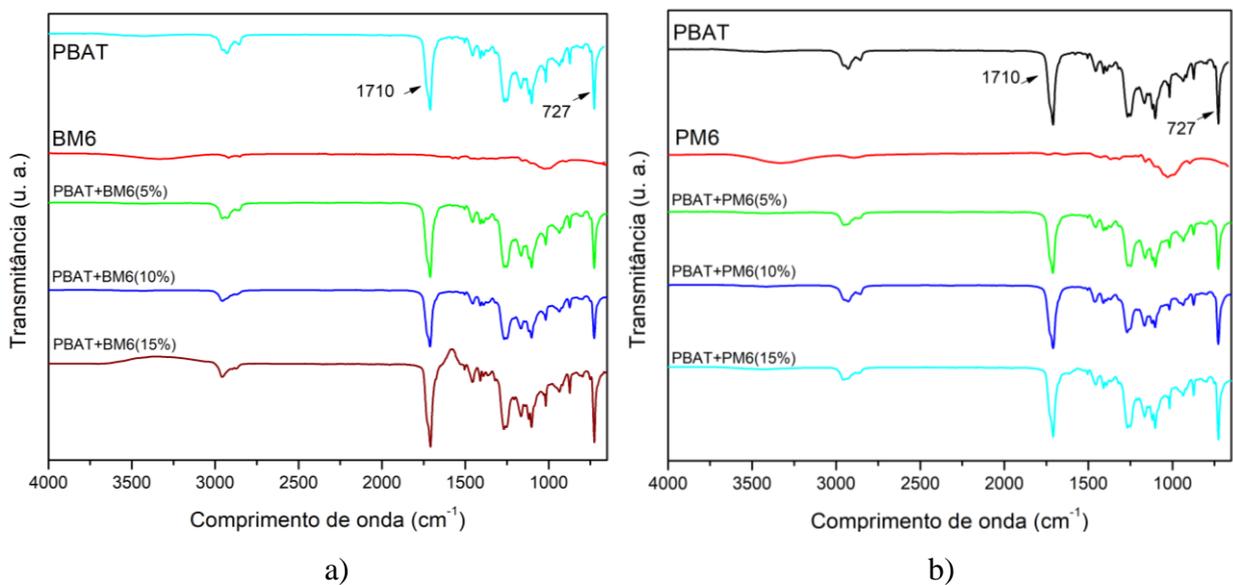
Ainda identificando as bandas características somente do BM e PM *in natura* em  $1634\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao anel aromático da ligação C-C, e em  $1533\text{ cm}^{-1}$  para C=C, com maior intensidade, já para as amostras com PBAT e 5, 10 e 15% de BM e PM *in natura* o sinal apresenta intensidade fraca, devido à baixa adição da fibra na matriz (Campos, 2017; Moreira, 2018). Outro ponto observado é a maior intensidade da banda localizada em  $1025\text{ cm}^{-1}$  (C-O) da amostra dos resíduos.

Em relação a adição de BM e PM *in natura* (5, 10 e 15%) no PBAT foi possível observar modificações na intensidade da banda referente em  $1710\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao grupamento C=O de ésteres, está presente em todas as amostras dos biocompósitos (Tsou et al. 2022; Campos, 2017), mas no geral apresentaram-se praticamente idênticos, podendo ser pelo fato da mistura ser realizada em pequenas proporções.

Moreira (2018), que produziu biocompósitos de matriz PBAT com biomassa das sementes de Moringa, observou que os espectros do PBAT puro e do compósito PBAT/biomassa, apresentaram-se praticamente idênticos. Como também trabalho realizado por Almeida (2019), que processou o PBAT com mesocarpo micronizado e fibras de epicarpo do fruto do babaçu, apresentaram espectros muito semelhantes, onde a estrutura do PBAT não foi alterada com inserção das fibras. Por fim, Fernandes (2013) elaborou compósitos à base de poliéster e amido com palha de milho, onde os espectros dos corpos de prova dos compósitos, é possível verificar a presença das mesmas bandas do polímero puro, indicando que a presença da palha não alterou a matriz.

Avaliando a inserção do BM e PM tratado com 6% de NaOH autoclavados por 10 min na matriz de PBAT, podemos identificar que as bandas características são de menor intensidade em relação ao BM e PM *in natura*, já discutidos anteriormente, Figura 16, devido às condições de tratamento para remoção parcial de hemicelulose e lignina.

Figura 16 - Espectro de FTIR do a) BM, PBAT e do PBAT+BM6 (5, 10 e 15%). b) PM, PBAT e do PBAT+PM6 (5, 10 e 15%).

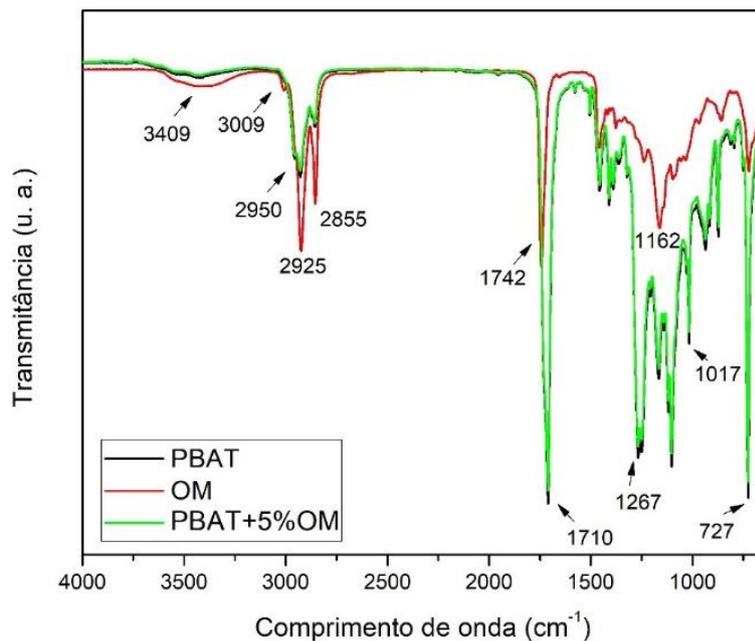


Fonte: A autora (2024).

Com intuito de investigar se houve modificação nos grupos funcionais dos componentes devido a inserção dos resíduos com/sem tratamento e OM na matriz de PBAT, os espectros de FTIR das amostras foram realizados e apresentados na Figura 17, podemos identificar bandas em 3409 cm<sup>-1</sup> com estiramento característico de ligação O-H dos grupos hidroxilas; próximo a 3009 cm<sup>-1</sup>, o estiramento de ligação entre carbono sp<sup>2</sup> e hidrogênio (=C-

H); em  $2925\text{ cm}^{-1}$  e  $2855\text{ cm}^{-1}$ , o estiramento de ligação do carbono  $\text{sp}^3$  com hidrogênio (C-H); além do estiramento em  $1742\text{ cm}^{-1}$  característico de carboxila de éster (C=O) e bandas entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , caracteriza as ligações ésteres C-O-C encontrados também em Castro (2019) e Rodrigues (2016), onde os espectros do PBAT puro e do PBAT + 5% de OM, apresentaram-se praticamente idênticos.

Figura 17 - Espectro de FTIR do Óleo de Mamona, da matriz PBAT Ecoflex® puro e da matriz PBAT + 5% de Óleo de Mamona.

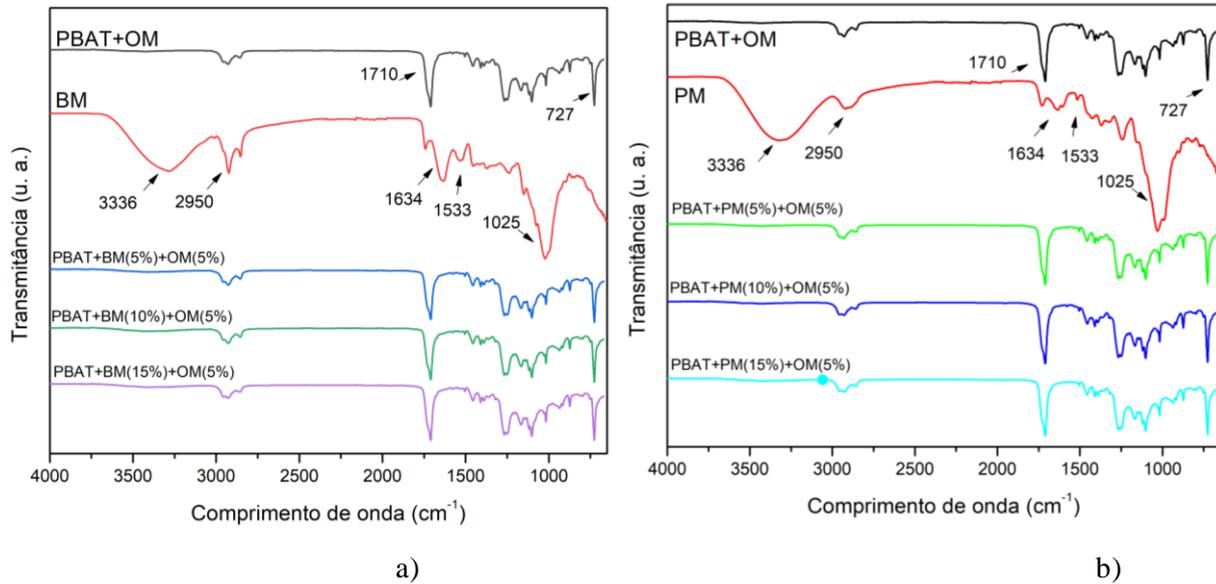


Fonte: A autora (2024).

Afim de promover a adesão interfacial do PBAT permitindo maior dispersão da fase dos resíduos, a introdução de compatibilizantes pode permitir um molhamento eficiente, aumentando assim a estabilidade do sistema em relação a segregação das fases, dessa forma reduzindo as tensões para um melhor aproveitamento das propriedades mecânicas dos biocompósitos (Dias, 2016; Giroto, 2016).

Assim foi adicionado OM em 5% na matriz de PBAT com/sem resíduos, onde os espectros de FTIR são mostrados na Figura 18.

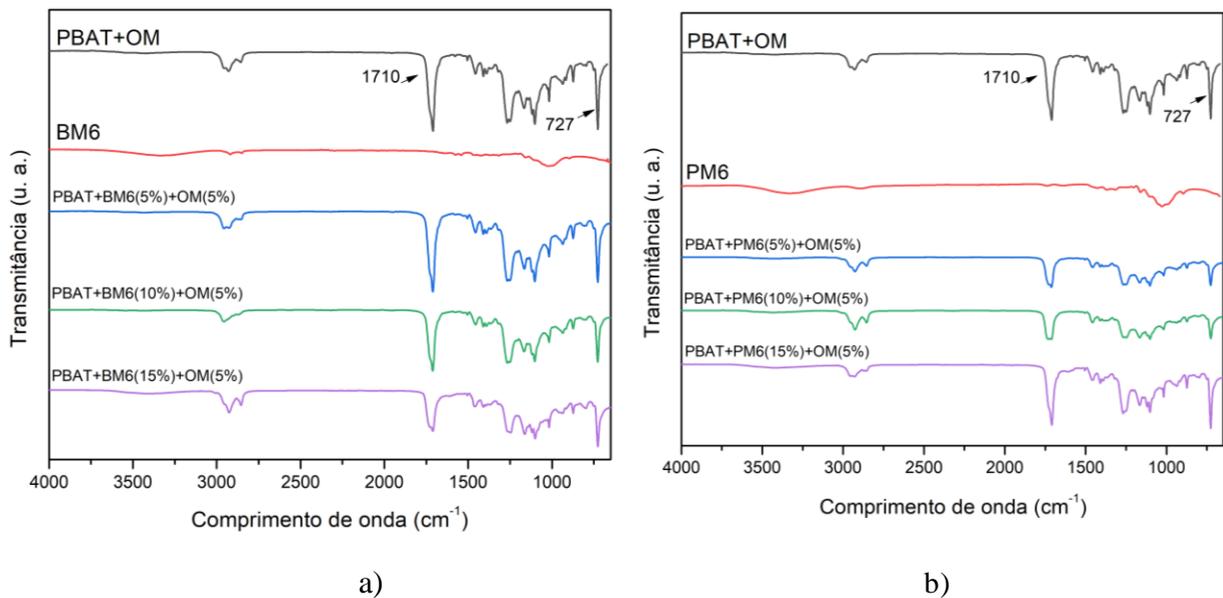
Figura 18 - Espectro de FTIR do a) BM, PBAT, OM e BM(5, 10 e 15%) + OM(5%). b) PM, PBAT, OM e PM(5, 10 e 15%)+OM(5%).



Fonte: A autora (2024).

Nos espectros dos biocompósitos em comparação, no geral apresentaram-se praticamente idênticos, como também encontrado nos biocompósitos de PBAT e resíduos de BM6, PM6 com e sem OM, observado na Figura 19.

Figura 19 - Espectro de FTIR do a) BM6, PBAT, OM e BM6(5, 10 e 15%)+OM(5%). b) PM6, PBAT, OM e PM6(5, 10 e 15%)+OM(5%).



Fonte: A autora (2024).

Em estudo de Amorim (2019a), que inseriu óleo de cravo da Índia em matriz de PBAT, foi observado que os espectros do PBAT/puro e PBAT/óleo se apresentavam muito semelhantes e que a estrutura do PBAT não sofreu alterações significativas com a adição do óleo essencial, uma vez que, a incorporação física do óleo essencial na matriz do polímero não alterou a estrutura química do PBAT, pois não houveram deslocamentos das bandas. Já estudo realizado por Castro (2019), que estudou filmes de TPS com o PBAT e óleo de mamona, observou que seus espectros também se apresentaram muito semelhantes, sendo que a estrutura do PBAT não sofreu alterações significativas com a adição do óleo de mamona.

Apesar de se basear em vários trabalhos na literatura não foram encontrados espectros de FTIR que avaliam a intensidade de picos referente a inserção de resíduos de BM, PM e PM tratado com OM em matriz de PBAT aqui estudados.

#### 4.3.2 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

De acordo com os parâmetros de DSC, os valores da temperatura de cristalização (TC), a temperatura de fusão (TF), a entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ), a entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e o grau de cristalinidade (XC) das amostras dos biocompósitos de PBAT com/sem BM, PM e OM estão representados na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades térmicas dos biocompósitos de PBAT com BM, PM, BM6, PM6 e OM.

Amostras	TC (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	XC (%)
PBAT	68,38	16,24	120,07	11,86	10,40
PBAT+OM(5%)	80,59	15,64	121,09	11,25	9,87
PBAT+BM(15%)	85,94	13,68	122,34	8,82	7,74
PBAT+BM(15%)+OM(5%)	85,13	12,72	120,55	8,71	7,64
PBAT+BM6(15%)	90,97	11,37	124,51	7,69	6,64
PBAT+BM6(15%)+OM(5%)	87,87	11,48	122,20	8,38	7,35
PBAT+PM(15%)	91,03	11,44	124,52	8,75	7,68
PBAT+PM(15%)+OM(5%)	82,79	14,15	120,44	9,71	8,52
PBAT+PM6(15%)	90,03	10,21	124,28	7,07	6,20
PBAT+PM6(15%)+OM(5%)	87,09	10,42	124,45	6,06	5,32

Fonte: A autora (2024).

Observa-se significativamente um aumento de TC do PBAT puro após incorporação das adições de BM, BM6, PM, PM6 e OM, pois o polímero degradado começa a cristalizar em temperatura maior que pode ser devido às adições dos resíduos e OM atuarem como “agente nucleante” assim acelerando a cristalização segundo Filho, (2020), Tsou et al. (2022)

e Xu, Qiao e Sun, (2020). Por outro lado, o XC apresentou uma tendência ligeiramente reduzida com a adição de BM e OM, o que pode ter dificultado o crescimento da cristalização, devido à presença dessas cargas.

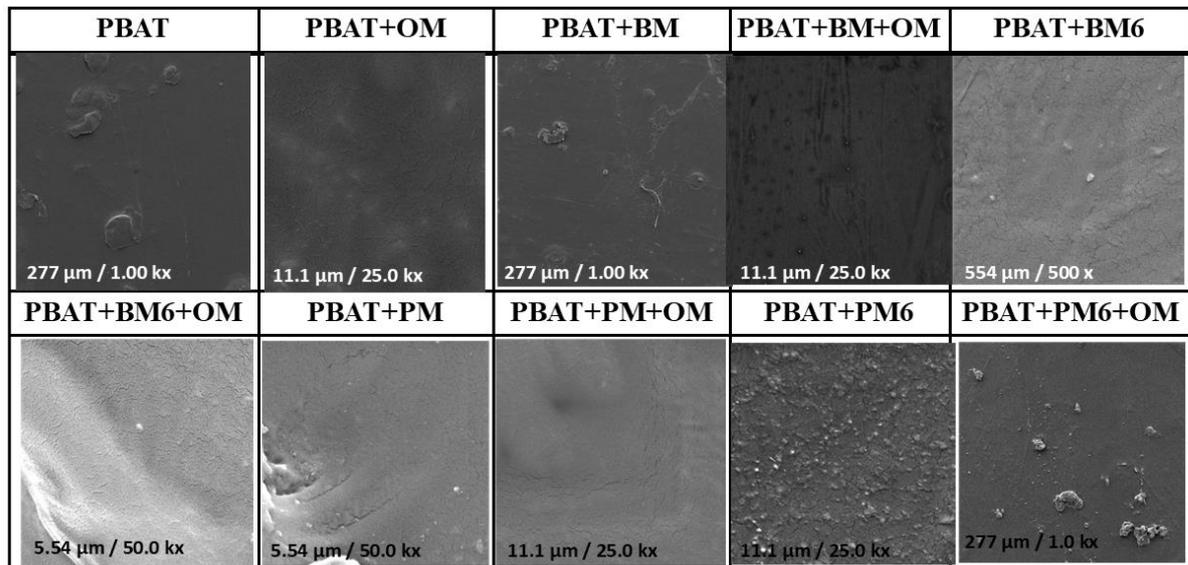
Assim obtendo uma escala geral para os biocompósitos da temperatura de cristalização torno de 80 e 91 °C, a temperatura de fusão, próximo de 120 e 124 °C, o percentual de cristalinidade encontrado ficou em torno de 5 e 10%, a entalpia de cristalização foi de 13 J/g, enquanto a de fusão foi de 8 J/g.

Em estudos anteriores foram encontradas pequenas mudanças ao adicionar resíduos lignocelulósicos e óleos vegetais ao PBAT como Filho, (2020) e Andrade et al. (2018), assim expressando que o PBAT é um polímero termicamente estável.

#### 4.3.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia microscópica dos biocompósitos de PBAT foi observada por MEV e apresentadas na Figura 20.

Figura 20 - Imagens de microscopia eletrônica de varreduras dos biocompósitos de PBAT.



Fonte: A autora (2024).

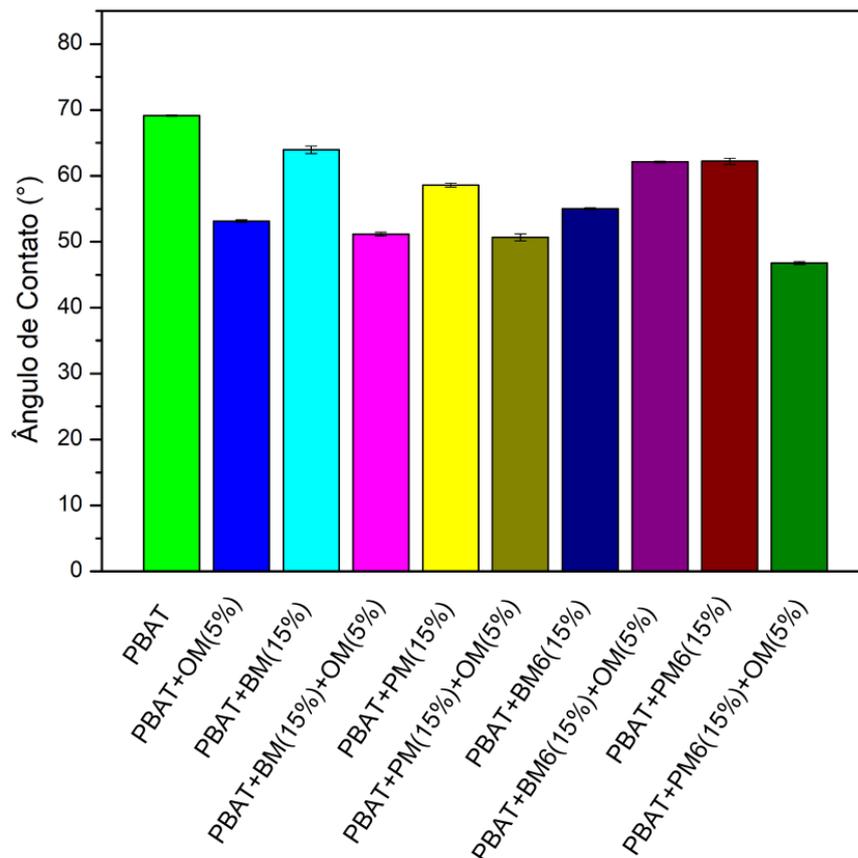
Nas imagens acima, analisando a superfície dos corpos de prova, o PBAT puro apresenta uma superfície relativamente lisa e uniforme, já para os biocompósitos não foi observada alteração significativa na microestrutura superficial em função da adição do OM,

BM, BM+OM, BM6, BM6+OM, PM e PM+OM, pois não foi observado qualquer tipo de defeito como o aparecimento de bolhas. Apenas observa-se partículas de cargas (pequenas partículas redondas) na superfície de todos os biocompósitos, provenientes das adições dos resíduos que estão bem distribuídas na matriz de PBAT (Maciel, 2019; Almeida, 2019).

#### 4.3.4 Análise de Ângulo de Contato

As medidas do ângulo de contato com a água foram realizadas nos filmes para investigar a influência do teor de BM, PM com e sem tratamento e do OM na hidroflicidade. De acordo com a Figura 21, o PBAT puro tem maior hidrofobicidade com ângulo de  $69,1 \pm 0,1^\circ$ , o que está um pouco abaixo da literatura anterior (Shorey e Mekonnen, 2022), que pode ser devido a espessura do filme fabricado.

Figura 21 - Medidas de Ângulo de contato dos biocompósitos.



Fonte: A autora (2024).

Observando também uma diminuição de todos os ângulo de contato para todos os biocompósitos com  $51,17 \pm 0,26^\circ$  do PBAT+BM(15%)+OM(5%) e  $46,78 \pm 0,22^\circ$  do

PBAT+PM6(15%)+OM(5%) indicando hidrofiliidade dos filmes aumenta com o aumento de das fibras de BM, PM tratados e OM.

Essa tendência pode ser explicada com base nos átomos de éter-oxigênio altamente eletronegativos ao longo da cadeia polimérica, devido a porções –OH abundantes na estrutura do BM, PM e OM, assim sendo reconhecido que a hidrofiliidade dos polímeros tem um efeito na sua taxa de hidrólise e biocompatibilidade, aumentando assim a susceptibilidade ao ataque microbiano (Dong et al. 2022), que serão identificados nos resultados dos testes de biodegradação a seguir.

#### 4.3.5 Propriedades Mecânicas

Os efeitos da adição das cargas nas propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT puro e PBAT com OM são apresentados na Tabela 7, a partir de dados adquiridos, calculando os resultados como a média das medidas e desvio padrão correspondente e propriedades avaliadas como resistência à tração, módulo de elasticidade e alongação na ruptura.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com OM(5%).

Amostras	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação na Ruptura (%)
PBAT	16,03 <sup>a</sup> ± 0,40	21,54 <sup>a</sup> ± 5,22	1484,5 <sup>a</sup> ± 66,56
PBAT+OM(5%)	10,57 <sup>b</sup> ± 0,27	18,41 <sup>a</sup> ± 1,39	927,39 <sup>b</sup> ± 66,90

Fonte: Própria (2024). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as concentrações de acordo com o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ).

Fonte: A autora (2024).

Pode ser observado que os valores para todas as propriedades estudadas variaram significativamente ( $p < 0,05$ ) com a concentração do OM, essa diminuição no módulo de elasticidade, resistência mecânica e alongação pode ser devido ao deslizamento molecular, ou seja, devido à formação de espaços livres intermoleculares dentro da cadeia polimérica, diminuindo a interação molecular entre monômeros (Filho, 2020). O mesmo observado por Andrade et al. (2018), quando estudaram embalagens ativas de PBAT com óleo essencial de laranja, obtiveram resultados similares nas propriedades mecânicas.

Compreendendo que o PBAT possui boas propriedades mecânicas devido às unidades aromáticas em sua cadeia molecular, como a flexibilidade (Zhang e Sharaf, 2023), também podemos observar que o PBAT+BM, Figura 8, apresenta um módulo de elasticidade superior

ao do PBAT puro, pois as partículas de BM são capazes de conferir rigidez ao PBAT, trabalhando como enchimentos rígidos na matriz devido ao fenômeno de escoamento com adição do BM (Jian et al., 2020; Xu, Qiao, Sun, 2020).

Tabela 8 - Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com BM(5, 10 e 15%).

Amostras	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação na Ruptura (%)
<b>PBAT</b>	16,03 <sup>a</sup> ± 0,40	21,54 <sup>a</sup> ± 5,22	1484,5 <sup>a</sup> ± 66,56
<b>PBAT+BM(5%)</b>	10,67 <sup>b</sup> ± 0,43	22,47 <sup>a</sup> ± 1,21	854,25 <sup>b</sup> ± 87,69
<b>PBAT+BM(10%)</b>	9,18 <sup>c</sup> ± 0,44	27,29 <sup>b</sup> ± 2,11	653,57 <sup>c</sup> ± 43,50
<b>PBAT+BM(15%)</b>	8,02 <sup>d</sup> ± 0,16	28,45 <sup>b</sup> ± 2,30	222,20 <sup>d</sup> ± 106,67

Fonte: Própria (2024). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as concentrações de acordo com o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ).

Fonte: A autora (2024).

A adição de OM nas amostras de PBAT+BM apresentam também uma diminuição na resistência mecânica e alongação em relação do PBAT puro por ser muito sensível a impurezas durante o estágio de encruamento (Xu, Qiao, Sun, 2020, Tsou et al. 2022), observando na Tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com BM+OM(5, 10 e 15%).

Amostras	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação na Ruptura (%)
<b>PBAT</b>	16,03 <sup>a</sup> ± 0,40	21,54 <sup>a</sup> ± 5,22	1484,5 <sup>a</sup> ± 66,56
<b>PBAT+BM(5%)+OM(5%)</b>	8,37 <sup>b</sup> ± 0,26	16,34 <sup>a</sup> ± 4,27	489,87 <sup>b</sup> ± 214,96
<b>PBAT+BM(10%)+OM(5%)</b>	7,49 <sup>c</sup> ± 0,04	19,56 <sup>a</sup> ± 4,09	180,10 <sup>c</sup> ± 32,04
<b>PBAT+BM(15%)+OM(5%)</b>	6,81 <sup>d</sup> ± 0,12	14,94 <sup>a</sup> ± 3,98	180,94 <sup>c</sup> ± 28,80

Fonte: Própria (2024). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as concentrações de acordo com o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ).

Fonte: A autora (2024).

Embora a incorporação gradativa de BM e OM cause diminuição na resistência à tração e tenacidade do material PBAT, conferem ao PBAT maior módulo de elasticidade e menor custo, podendo flexibilizar a quantidade das fibras na matriz para aplicações mais amplas de acordo com a resistência requisitada para devidos fins de aplicação.

Em estudo de Xu, Qiao e Sun (2020), observou aumento do modulo de elasticidades dos seus biocompósitos de palha de milho/poli(butileno adipato-co-tereftalato) que afirma uma transferência mais eficiente de tensão entre sua matriz e carga de fibra.

Junior et al. (2023) descreve que essa leve perda na resistência máxima do material, de acordo com o teste estatístico de Duncan, é considerada insignificante quando adicionou palha de milho a matriz de PBAT.

Avaliando todos os outros biocompósitos com cargas de 15%, observamos que o módulo elástico dos mesmos, Tabelas 8, 10, 11, 12, 13, 14 e 15, foram maiores que o do PBAT puro, demonstrando que a rigidez do PBAT foi afetada significativamente com a incorporação dos resíduos.

Tabela 10 - Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com BM6(5, 10 e 15%).

Amostras	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação na Ruptura (%)
<b>PBAT</b>	16,03 <sup>a</sup> ± 0,40	21,54 <sup>a</sup> ± 5,22	1484,5 <sup>a</sup> ± 66,56
<b>PBAT+BM6(5%)</b>	13,39 <sup>b</sup> ± 0,22	21,33 <sup>a</sup> ± 0,97	856,57 <sup>b</sup> ± 32,14
<b>PBAT+BM6(10%)</b>	11,23 <sup>c</sup> ± 0,13	23,00 <sup>a</sup> ± 4,51	516,95 <sup>c</sup> ± 14,92
<b>PBAT+BM6(15%)</b>	12,28 <sup>d</sup> ± 0,21	39,15 <sup>b</sup> ± 1,51	68,74 <sup>d</sup> ± 5,06

Fonte: Própria (2024). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as concentrações de acordo com o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ).

Fonte: A autora (2024).

Tabela 11 - Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com BM6+OM(5, 10 e 15%).

Amostras	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação na Ruptura (%)
<b>PBAT</b>	16,03 <sup>a</sup> ± 0,40	21,54 <sup>a,b</sup> ± 5,22	1484,5 <sup>a</sup> ± 66,56
<b>PBAT+BM6(5%)+OM(5%)</b>	11,62 <sup>b</sup> ± 0,70	14,78 <sup>a,c</sup> ± 2,59	662,77 <sup>b</sup> ± 118,79
<b>PBAT+BM6(10%)+OM(5%)</b>	10,16 <sup>c</sup> ± 0,05	13,15 <sup>b</sup> ± 3,50	417,44 <sup>c</sup> ± 20,37
<b>PBAT+BM6(15%)+OM(5%)</b>	10,79 <sup>c</sup> ± 0,21	23,85 <sup>c</sup> ± 9,99	103,33 <sup>d</sup> ± 10,83

Fonte: Própria (2024). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as concentrações de acordo com o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ).

Fonte: A autora (2024).

Tabela 12 - Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com PM(5, 10 e 15%).

Sample	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação na Ruptura (%)
<b>PBAT</b>	16,03 <sup>a</sup> ± 0,40	21,54 <sup>a,b</sup> ± 5,22	1484,5 <sup>a</sup> ± 66,56
<b>PBAT+PM(5%)</b>	13,50 <sup>b</sup> ± 0,50	22,75 <sup>a</sup> ± 1,15	883,42 <sup>b</sup> ± 71,42
<b>PBAT+PM(10%)</b>	10,76 <sup>c</sup> ± 0,12	17,48 <sup>b</sup> ± 0,74	466,88 <sup>c</sup> ± 52,42
<b>PBA+PM(15%)</b>	11,63 <sup>d</sup> ± 0,21	39,79 <sup>c</sup> ± 2,30	61,36 <sup>d</sup> ± 2,41

Fonte: Própria (2024). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as concentrações de acordo com o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ).

Fonte: A autora (2024).

Tabela 13 - Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com PM+OM(5, 10 e 15%).

Sample	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação na Ruptura (%)
PBAT	16,03 <sup>a</sup> ± 0,40	21,54 <sup>ac</sup> ± 5,22	1484,5 <sup>a</sup> ± 66,56
PBAT+PM(5%)+OM(5%)	11,32 <sup>b</sup> ± 0,44	15,10 <sup>b</sup> ± 4,64	710,03 <sup>b</sup> ± 89,93
PBAT+PM(10%)+OM(5%)	9,81 <sup>c</sup> ± 0,15	16,23 <sup>b,c</sup> ± 1,01	433,70 <sup>c</sup> ± 15,82
PBAT+PM(15%)+OM(5%)	9,38 <sup>c</sup> ± 0,11	26,84 <sup>a</sup> ± 2,18	159,90 <sup>d</sup> ± 49,72

Fonte: Própria (2024). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as concentrações de acordo com o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ).

Fonte: A autora (2024).

Tabela 14 - Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com PM6(5, 10 e 15%).

Sample	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação na Ruptura (%)
PBAT	16,03 <sup>a</sup> ± 0,40	21,54 <sup>a</sup> ± 5,22	1484,5 <sup>a</sup> ± 66,56
PBAT+PM6(5%)	13,55 <sup>b</sup> ± 0,19	21,85 <sup>a</sup> ± 0,75	903,99 <sup>b</sup> ± 58,17
PBAT+PM6(10%)	11,57 <sup>c</sup> ± 0,13	20,57 <sup>a</sup> ± 5,77	509,04 <sup>c</sup> ± 126,80
PBAT+PM6(15%)	11,44 <sup>c</sup> ± 0,18	31,75 <sup>b</sup> ± 0,69	90,42 <sup>d</sup> ± 15,19

Fonte: Própria (2024). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as concentrações de acordo com o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ).

Fonte: A autora (2024).

Tabela 15 - Propriedades mecânicas dos biocompósitos de PBAT com PM6+OM(5, 10 e 15%).

Sample	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação na Ruptura (%)
PBAT	16,03 <sup>a</sup> ± 0,40	21,54 <sup>a</sup> ± 5,22	1484,5 <sup>a</sup> ± 66,56
PBAT+PM6(5%)+OM(5%)	11,48 <sup>b</sup> ± 0,21	22,02 <sup>a</sup> ± 0,85	670,62 <sup>b</sup> ± 41,68
PBAT+PM6(10%)+OM(5%)	10,22 <sup>c</sup> ± 0,09	5,85 <sup>b</sup> ± 0,16	175,75 <sup>c</sup> ± 52,31
PBAT+PM6(15%)+OM(5%)	10,01 <sup>c</sup> ± 0,12	25,80 <sup>a</sup> ± 4,12	162,25 <sup>c</sup> ± 15,89

Fonte: Própria (2024). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as concentrações de acordo com o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ).

Fonte: A autora (2024).

A elongação na ruptura de todos os biocompósitos, pelo teste estatístico de Duncan, sofreu alteração significativa desta propriedade nos biocompósitos em relação a matriz de PBAT pura.

Estes mesmos resultados podem ser observados em estudos como de Almeida (2019), sugerem que a introdução da carga de fibra de babaçu enrijeceu significativamente e enfraqueceu moderadamente o PBAT, como esperado, e que estes efeitos foram intensificados com o aumento do teor da carga. Vasconcelos (2023) verificou que a tensão na ruptura e a elongação na ruptura das amostras diminuiram, em relação ao PBAT puro, em até cerca de

31% e 90%, respectivamente, ao adicionar fibra de cacto com óleo essencial de cravo a matriz do PBAT. No entanto, houve aumento do módulo de elasticidade do compósito em até 200%, favorecendo assim a rigidez do material produzido.

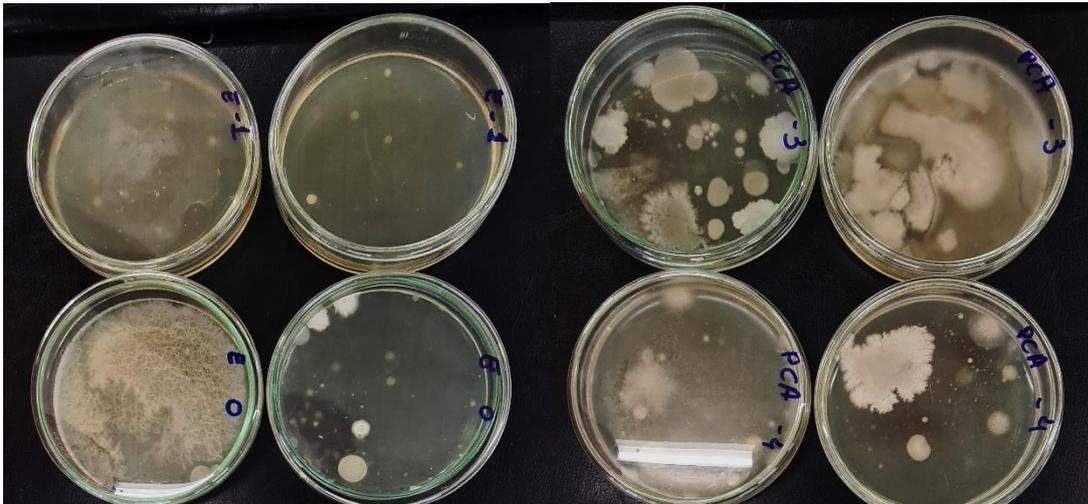
#### 4.4 ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

Os corpos de provas utilizados para os ensaios de biodegradação foram injetados em moldes redondos com 0,5 mm de espessura e 3,5 mm de diâmetro. As formulações escolhidas para serem estudadas foram descritas abaixo:

- PBAT puro
- PBAT+OM(5%)
- PBAT+BM(15%)
- PBAT+BM(15%)+OM(5%)
- PBAT+BM6(15%)
- PBAT+BM6(15%)+OM(5%)
- PBAT+PM(15%)
- PBAT+PM(15%)+OM(5%)
- PBAT+PM6(15%)
- PBAT+PM6(15%)+OM(5%)

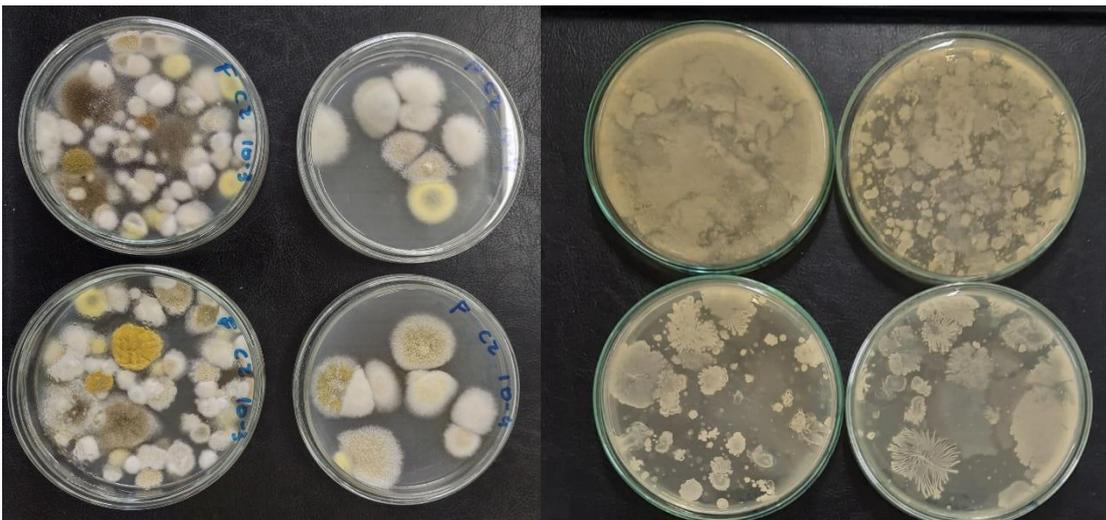
A incubação do solo foi realizada a temperatura estabilizada em  $35 \pm 2^\circ\text{C}$  com reposição de água do solo, com investigação da população microbiana que indica a diversidade da flora microbiana presente no solo (Figura 22 e 23), antes e após incubação das amostras, observando colônias de fungos, bactérias e leveduras, assim obtendo um solo viável para o estudo de biodegradação.

Figura 22 - Flora microbiana do solo em estudo antes da incubação das amostras.



Fonte: A autora (2024).

Figura 23 - Flora microbiana do solo em estudo após término da incubação das amostras.



Fonte: A autora (2024).

#### 4.4.1 Análise de Perda de Massa

A Tabela 16 mostra a evolução da perda de massa dos filmes de PBAT puro e com BM, PM e 5% OM ao longo de 6 meses.

Tabela 16 - Variação de perda de massa em função do tempo de biodegradação do PBAT puro e biocompósitos.

Amostras	Perda de Massa (%) por Tempo de Incubação (meses)			
	1 mês	2 meses	4 meses	6 meses
PBAT puro	1,34±0,02	2,03±0,03	3,34±1,46	3,94±0,74
PBAT+OM(5%)	4,25±1,45	6,92±0,72	10,82±2,86	60,64±6,85
PBAT+BM(15%)	7,31±0,25	11,29±4,20	7,07±2,67	49,0±4,94
PBAT+BM(15%)+OM(5%)	9,70±1,67	9,18±0,68	30,75±6,53	100,0±0,0
PBAT+BM6(15%)	6,03±0,77	4,73±1,82	15,51±5,28	10,27±0,73
PBAT+BM6(15%)+OM(5%)	9,19±0,26	36,26±4,78	10,89±3,75	12,16±3,95
PBAT+PM(15%)	8,55±0,29	10,26±1,92	11,30±0,81	12,24±0,41
PBAT+PM(15%)+OM(5%)	12,31±1,07	12,83±0,69	15,78±0,54	14,61±0,66
PBAT+PM6(15%)	10,59±0,14	13,42±1,64	14,74±0,98	16,43±2,39
PBAT+PM6(15%)+OM(5%)	13,77±1,76	50,26±4,40	22,29±7,59	19,60±3,59

Fonte: A autora (2024).

Como pode-se observar que as amostras apresentaram altas taxas de degradação, onde em 6 meses de incubação em solo simulado, a perda de massa do PBAT puro observada foi de no máximo 3,94±0,74%, o que podendo ser dividido as reações de hidrólise estarem restritas às camadas superficiais da amostra, possivelmente devido à fração aromática presente no PBAT, o que leva a uma redução considerável na velocidade de biodegradação da amostra (Filho, 2020).

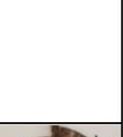
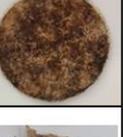
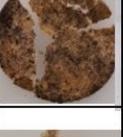
A maior taxa de biodegradação para os biocompósitos de PBAT com resíduos *in natura* de BM e PM (PBAT+BM e PBAT+PM) foi em torno de 49,0±4,94% em 6 meses e 12,54±1,85% em 4 meses, respectivamente, onde a adição de óleo de mamona no biocompósito de PBAT com BM *in natura* (PBAT+BM+OM) aumentou a susceptibilidade biodegradação, ficando com uma taxa de 100,0±0,0% em 24 semanas, diferente da inserção de óleo de mamona ao biocompósito de PBAT com PM *in natura* (PBAT+PM+OM), onde a taxa chegou a 16,73±0,31% em 4 meses.

Observando a maior taxa de biodegradação para os biocompósitos de PBAT com resíduos tratados (6% de NaOH em 10 min) de BM6 e PM6 (PBAT+BM6 e PBAT+PM6) foi em torno de 8 semanas a perda de massa dos biocompósitos é mais acentuada, tanto para o PBAT+15%BM6+OM e PBAT+15%PM6+OM e após 12 semanas do tempo de biodegradação a uma diminuição na variabilidade do resultado que pode ser devido à quantidade diferente de microrganismos atuantes sobre os biocompósitos enterrados em solo,

onde o mesmo observado por Filho (2020). Essa variação pode ser observada para todas as formulações dos biocompósitos.

Os resultados indicam que a perda de massa foi maior para os biocompósitos com inserção de resíduos tratados com óleo de mamona, ou seja, os biocompósitos mostraram-se menos resistentes à biodegradação do que a matriz de PBAT pura que pode ser atribuída tanto à higroscopia das fibras celulósicas quanto possivelmente à natureza fenólica da lignina presente nos resíduos *in natura* que pode ter retardado o ataque por microorganismos que também pode ser observado na Figura 24 (Hablot et al. (2013); Nunes, Bardi e Carvalho, (2016).

Figura 24 - Aspecto visual das amostras de PBAT puro e biocompósitos de BM, BM6, PM e PM6 com/sem OM.

MESES AMOSTRAS	0	1	2	4	6
	PBAT PURO				
PBAT+OM(15%)					
PBAT+BM(15%)					
PBAT+BM(15%)+OM(5%)					
PBAT+BM6(15%)					
PBAT+BM6(15%)+OM(5%)					
PBAT+PM(15%)					
PBAT+PM(15%)+OM(5%)					
PBAT+PM6(15%)					
PBAT+PM6(15%)+OM(5%)					

Fonte: A autora (2024).

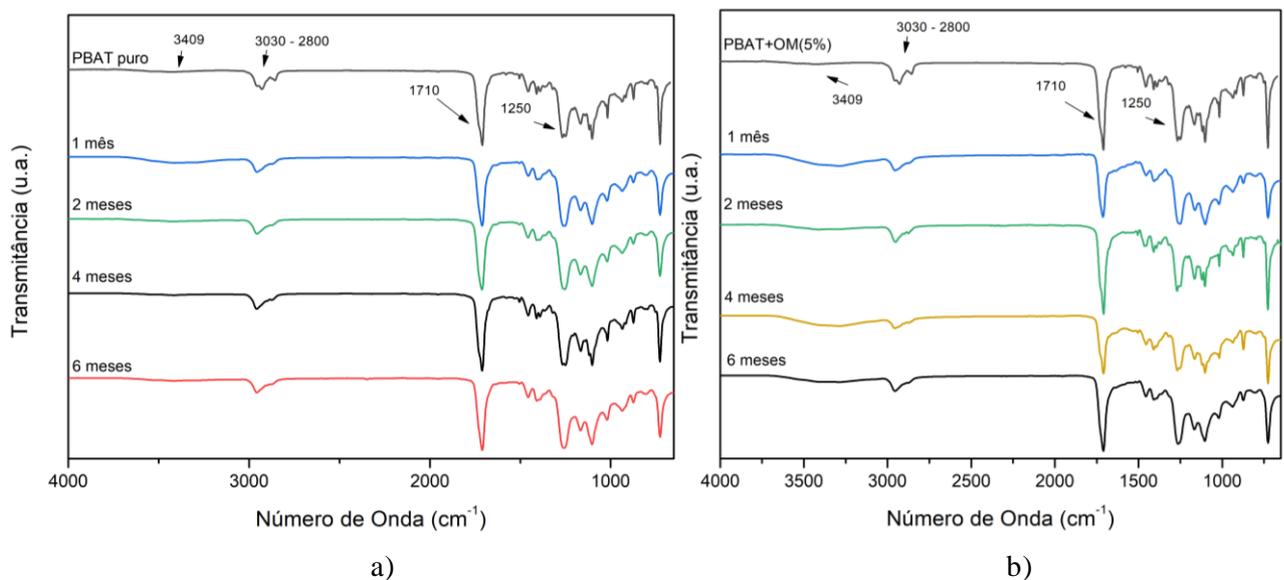
Como podemos observar as fotografias mostram as alterações na aparência das várias formulações, onde há alterações visuais significativas a partir das primeiras semanas como aparecimento de manchas, fissuras superficiais, rachaduras e rugosidades, onde o PBAT puro apresentou apenas manchas em sua estrutura, essas mesmas condições foram observadas por Filho (2019), Qi et al. (2021), Tsou et al. (2022), Nunes, Bardi e Carvalho (2016), Wei et al. (2022), Dammak et al. (2020) e Wang et al. (2022).

Além de que o OM não retarda a perda de massa dos filmes nas condições estudadas (Filho, 2020; Wei et al. 2022; Qi et al. 2021; Tsou et al. 2022), assim essa alta biodegradabilidade o torna interessante para aplicações em embalagens alimentícias e outras aplicações que poderão facilmente se biodegradar após o seu descarte e/ou utilização no meio ambiente.

#### 4.4.2 Análise de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Análises de Infravermelho foram realizadas com finalidade de avaliar as possíveis alterações químicas em componentes, antes e após diferentes tempos de biodegradação, onde estão demonstradas na Figura 25.

Figura 25 - Espectros de biodegradação no período de 0 a 6 meses dos biocompósitos de a) PBAT puro. b) PBAT+OM.



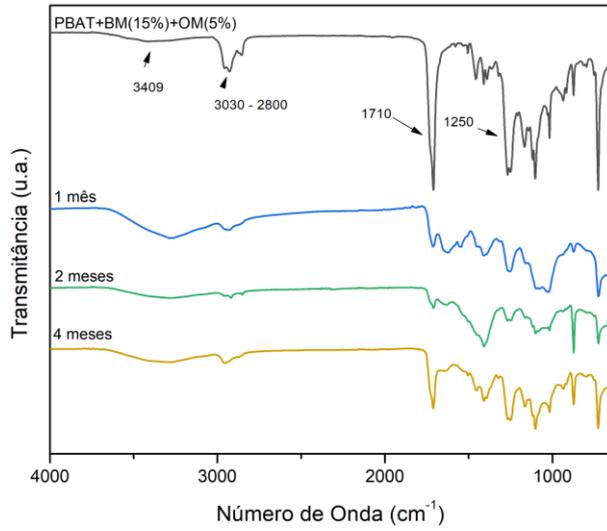
Fonte: A autora (2024).

A partir do espectro FTIR do PBAT e PBAT+OM, as estruturas químicas principais desses componentes podem ser observadas pelos picos próximo a  $3030\text{ cm}^{-1}$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento de ligação do carbono  $\text{sp}^3$  com hidrogênio (C-H), o pico de vibração de alongamento do carbonila de ligações ésteres C=O foi de  $1710\text{ cm}^{-1}$  do PBAT, picos em  $1250\text{ cm}^{-1}$ , que caracteriza as ligações ésteres C-O-C encontrados no PBAT e OM (Tsou et al. 2022; Castro, 2019; Gil-lópez et al. 2019).

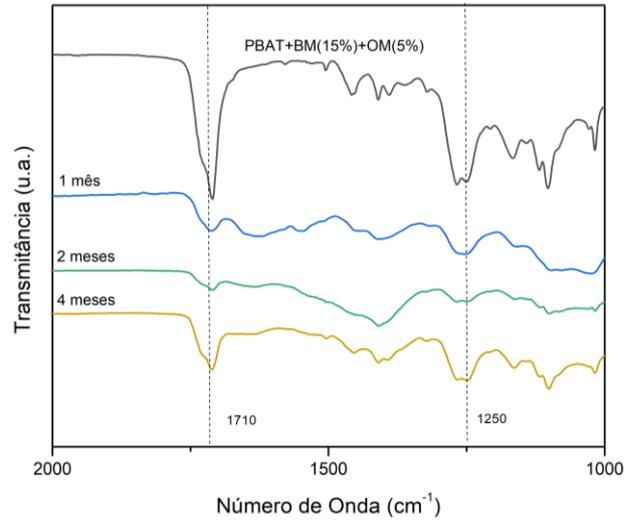
Após a incubação dos filmes em solo por 6 meses, podemos observar que não houve mudanças nas cadeias poliméricas do PBAT puro, PBAT+OM, PBAT+BM e PBAT+PM6+OM, o que condiz com a baixa perda de massa após incubação por 6 meses já comentado anteriormente, como também documentada em estudos anteriores como de Filho (2020).

Pode-se observar mudanças de cadeias poliméricas na fase insolúvel extraída do PBAT+BM+OM, PBAT+BM6, PBAT+BM6+OM, Figura 26 e o PBAT+PM, PBAT+PM+OM e PBAT+PM6, Figura 27, em várias regiões do espectro, dentre eles, a análise da banda carbonila (C=O) em  $1710\text{ cm}^{-1}$  fornecendo informações úteis, uma vez que os modos C=O típicos de ésteres possuem características peculiares e distintas para cargas e polímeros, pois quando o ataque microbiano hidrolisar as ligações tipo éster do PBAT haverá produção de álcool (-OH) pela hidrólise de acordo com Filho (2020), Qi et al. (2022) e Wei et al. (2022).

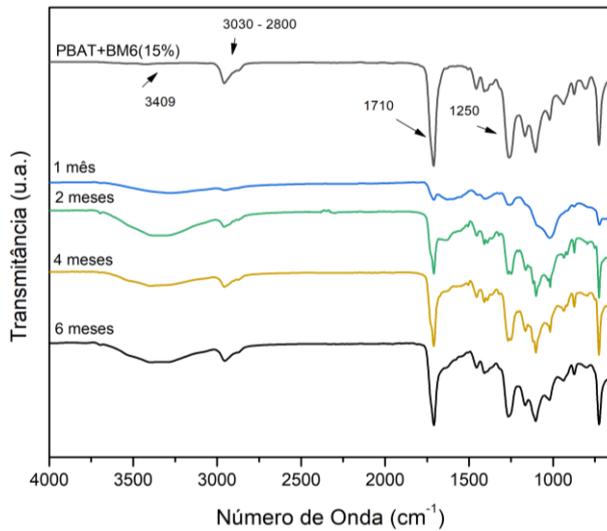
Figura 26 - Espectros de biodegradação no período de 0 a 6 meses dos biocompósitos de a) PBAT+BM+OM b) PBAT+BM+OM c) PBAT+BM6 d) PBAT+BM6+OM.



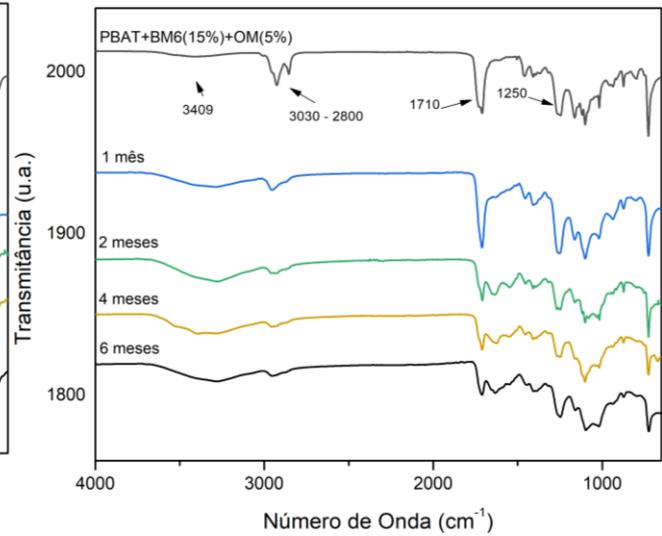
a)



b)



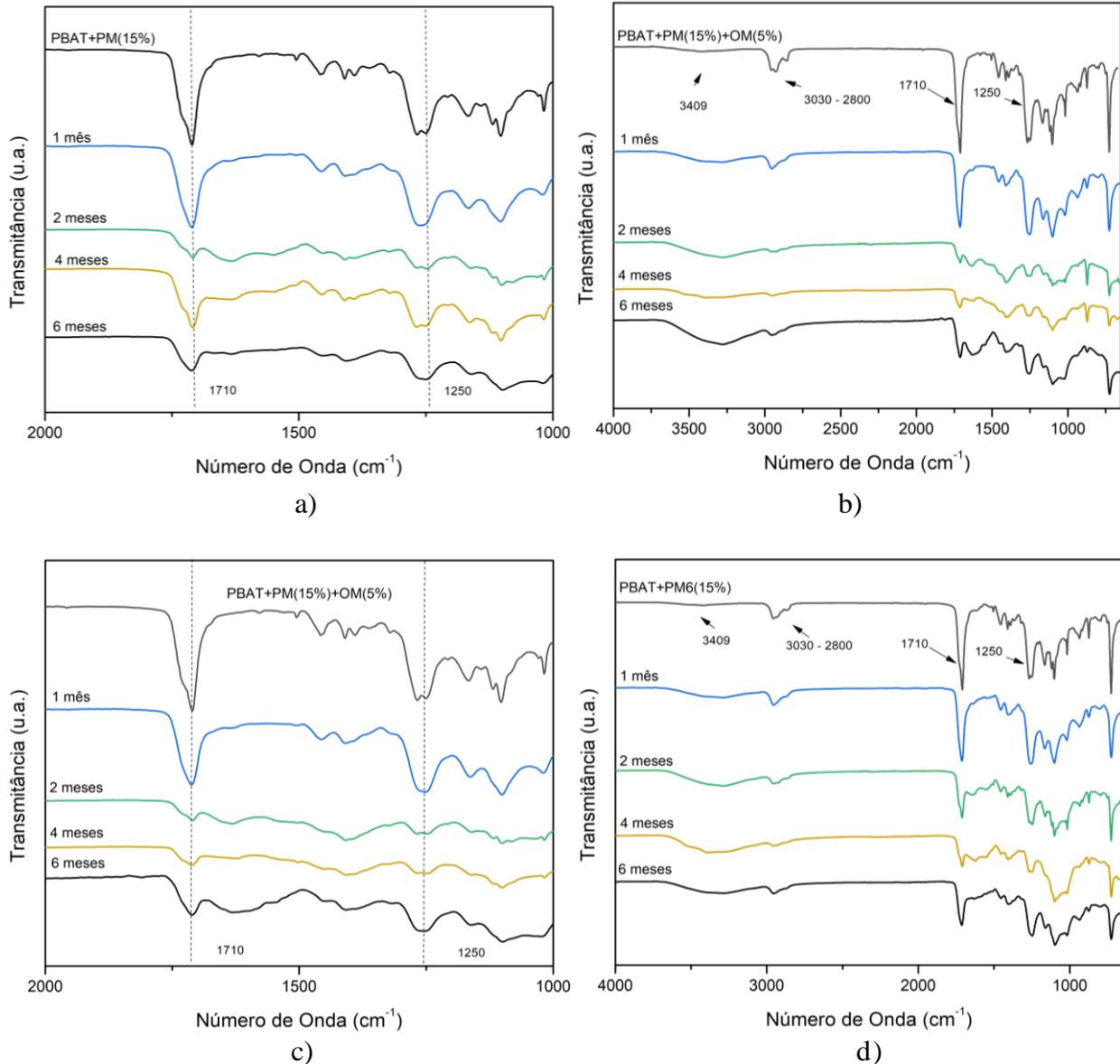
c)



d)

Fonte: A autora (2024).

Figura 27 - Espectros de biodegradação no período de 0 a 6 meses dos biocompósitos de a) PBAT+PM b) PBAT+PM+OM c) PBAT+PM+OM d) PBAT+PM6.



Fonte: A autora (2024).

Assim a instabilidade dos biocompósitos aumentaram e forneceu locais para colonização microbiana e clivagem enzimática (Corradini et al. 2019), produzindo um aumento entre a região de 3500 cm<sup>-1</sup> a 3100 cm<sup>-1</sup>, o que pode estar relacionado à clivagem de ligações éster e à geração de grupos livres de hidroxila, com atenção para o espectro do PBAT+BM+OM que obteve uma perda de massa de 100% assim não contendo no espectro da Figura 26a e b.

A intensidade dos picos de absorção da vibração de alongamento entre 1000 cm<sup>-1</sup> e 1200 cm<sup>-1</sup>, que caracteriza as ligações ésteres C-O-C variou ligeiramente, o que pode estar

relacionado a formação de novas carbonilas, devido também ao processo de hidrólise (Jia et al. 2021; Filho, 2020; Wei et al. 2022), assim foi consistente com a pontuação visual de perda de massa que se usa para refletir a tendência de desintegração dos biocompósitos.

#### 4.4.3 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

De acordo com os parâmetros de DSC, os valores da temperatura de cristalização (TC), a temperatura de fusão (Tf), a entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ), a entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e o grau de cristalinidade (XC) das amostras dos biocompósitos de PBAT estão demonstrados nesta seção.

Avaliando os dados do PBAT puro e PBAT+OM, Tabela 17, especificadamente a TC, podemos observar que há uma tendência de aumento na temperatura de cristalização após incubação em solo por até 6 meses.

Tabela 17 - Propriedades térmicas dos biocompósitos de PBAT e PBAT+OM.

Tempo de Biodegradação (meses)	TC (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	XC (%)
<b>PBAT puro</b>					
0	68,38	16,24	120,07	11,86	10,40
1	71,80	16,02	121,33	12,68	11,12
2	76,99	13,20	121,53	10,57	9,27
4	73,53	12,13	122,58	11,45	10,04
6	75,10	16,07	122,12	13,78	12,09
<b>PBAT+OM</b>					
0	80,59	15,64	121,09	11,25	9,87
1	82,38	13,27	123,81	9,42	8,26
2	85,25	14,09	123,61	10,23	8,98
4	86,64	11,97	125,39	8,63	7,57
6	87,41	14,01	124,33	10,85	9,52

Fonte: A autora (2024).

Em outras palavras, o polímero degradado inicia o processo de cristalização a uma temperatura mais elevada quando se encontra no estado fundido e está se resfriando, o mesmo observado em estudos de Filho (2020) e Wei et al. (2022). Esse mesmo padrão pode ser observado para Tf, com alterações mais perceptíveis para os biocompósitos de PBAT+OM.

Observando os dados do PBAT+BM e PBAT+BM+OM, Tabela 18, podemos notar a mesma tendência que pode ser devido a ação microbiana nas unidades butileno adipato do PBAT, resultando em uma maior ordenação desses cristais no polímero, como também

resultando em mais unidades de butileno tereftalato, assim proporcionando aumento na Tf (Tsou et al., 2022; Xu, Qiao e Sun, 2020; Filho, 2020).

Tabela 18 - Propriedades térmicas dos biocompósitos de PBAT+BM e PBAT+BM+OM.

<b>Tempo de Biodegradação (meses)</b>	<b>TC (°C)</b>	<b><math>\Delta H_c</math> (J/g)</b>	<b>Tf (°C)</b>	<b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b>	<b>XC (%)</b>
<b>PBAT+BM</b>					
0	85,94	13,68	122,34	88,21	7,74
1	88,54	13,84	124,46	9,93	8,71
2	87,77	15,50	124,62	9,56	8,39
4	89,50	13,78	125,40	9,95	8,73
6	89,36	15,12	124,61	11,90	10,44
<b>PBAT+BM+OM</b>					
0	85,13	12,72	120,55	8,71	7,64
1	91,27	15,44	127,55	10,69	9,37
2	88,69	14,65	125,31	10,31	9,04
4	91,40	10,53	126,47	6,37	5,58
6	---	---	---	---	---

Fonte: A autora (2024).

Podemos também observar uma oscilação de aumento na XC, após os biocompósitos passarem por processo de biodegradação em solo após 6 meses e pode ser explicado que tipicamente, os microrganismos e suas enzimas degradativas secretadas atacam, preferencialmente, regiões amorfas. A redução dessas regiões amorfas inevitavelmente aumenta as regiões cristalinas, o que se reflete na Tf e no aumento da cristalinidade. Esse resultado é bastante positivo no sentido de que a aditivação com as fibras não irá alterar o processamento térmico dos biocompósitos (Tsou et al., 2022; Xu, Qiao e Sun, 2020; Filho, 2020; Ren et al., 2019).

Essas considerações podem ser notadas em todos os biocompósitos demonstrados nas tabelas 19, 20 e 21 abaixo.

Tabela 19 - Propriedades térmicas dos biocompósitos de PBAT+BM6 e PBAT+BM6+OM.

<b>Tempo de Biodegradação (meses)</b>	<b>TC (°C)</b>	<b><math>\Delta H_c</math> (J/g)</b>	<b>Tf (°C)</b>	<b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b>	<b>XC (%)</b>
<b>PBAT+BM6</b>					
0	90,97	11,37	124,51	7,69	6,64
1	93,44	11,81	125,86	5,76	5,05
2	93,17	12,77	114,18	9,0	7,89
4	93,56	13,84	126,98	8,20	7,19
6	95,57	13,93	126,84	8,96	7,86
<b>PBAT+BM6+OM</b>					
0	87,87	11,48	122,20	8,38	7,35
1	89,50	11,48	125,62	7,89	6,92
2	92,51	13,82	126,10	10,25	8,99
4	90,34	12,70	126,30	7,70	6,75
6	93,27	17,0	126,25	8,36	7,34

Fonte: A autora (2024).

Tabela 20 - Propriedades térmicas dos biocompósitos de PBAT+PM e PBAT+PM+OM.

<b>Tempo de Biodegradação (meses)</b>	<b>TC (°C)</b>	<b><math>\Delta H_c</math> (J/g)</b>	<b>Tf (°C)</b>	<b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b>	<b>XC (%)</b>
<b>PBAT+PM</b>					
0	91,03	11,44	124,52	8,75	7,68
1	92,41	16,36	126,04	10,48	9,20
2	91,79	13,96	128,72	10,08	8,84
4	93,84	15,05	125,26	10,61	9,31
6	94,97	13,69	127,10	9,81	8,60
<b>PBAT+PM+OM</b>					
0	82,79	14,15	120,44	9,71	8,52
1	84,48	14,79	123,87	6,60	5,79
2	87,55	10,81	126,18	9,23	8,10
4	118,16	10,62	161,45	7,20	6,31
6	88,50	13,53	125,19	9,10	7,98

Fonte: A autora (2024).

Tabela 21 - Propriedades térmicas dos biocompósitos de PBAT+PM6 e PBAT+PM6+OM.

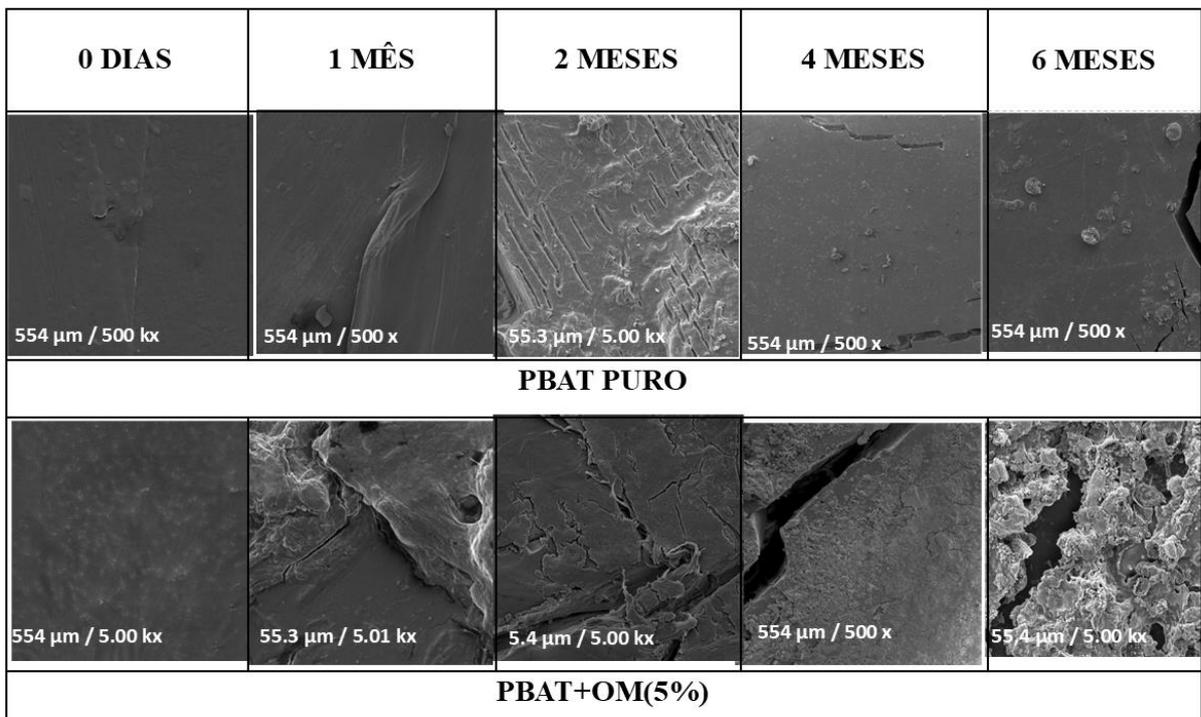
Tempo de Biodegradação (meses)	TC (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	XC (%)
<b>PBAT+PM6</b>					
0	90,03	10,21	124,28	7,07	6,20
1	95,37	13,30	127,08	8,54	7,49
2	92,71	14,35	126,14	9,51	8,34
4	94,12	15,46	126,62	10,07	8,83
6	94,24	14,49	125,97	9,15	8,32
<b>PBAT+PM6+OM</b>					
0	87,09	10,42	124,45	6,06	5,32
1	91,80	13,93	128,17	11,97	10,50
2	90,33	16,03	126,28	11,69	10,26
4	93,76	12,65	126,15	8,53	7,48
6	94,38	12,90	129,10	9,33	8,18

Fonte: A autora (2024).

#### 4.4.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia microscópica dos biocompósitos de PBAT puro e com OM foi observada por MEV e apresentada na Figura 28.

Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de varreduras dos biocompósitos de PBAT e OM.

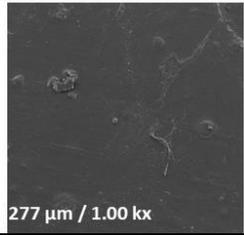
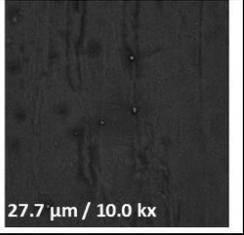
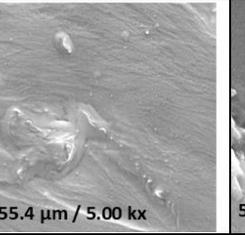
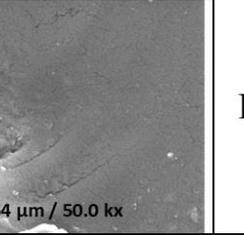
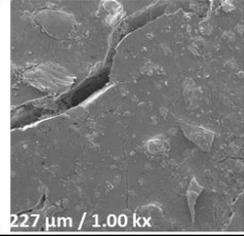
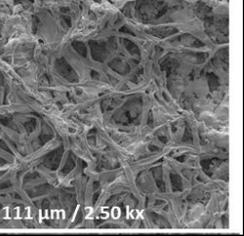
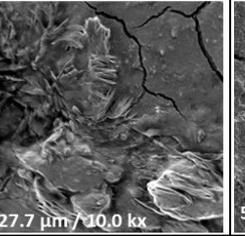
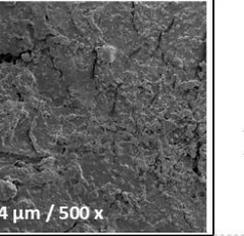
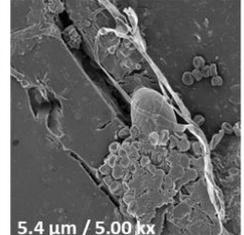
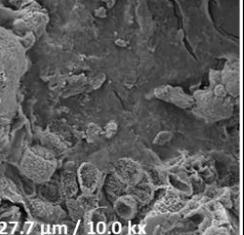
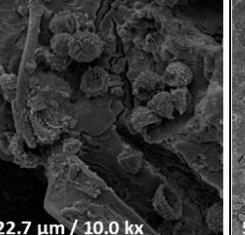
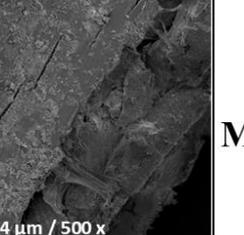
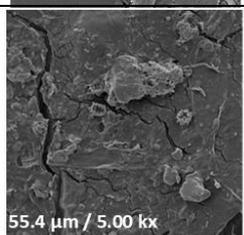
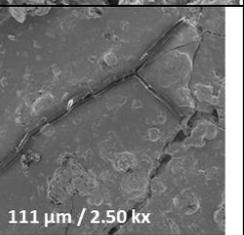
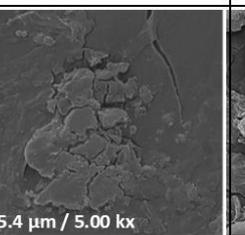
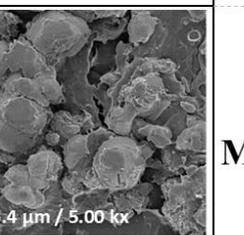
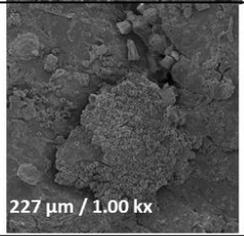
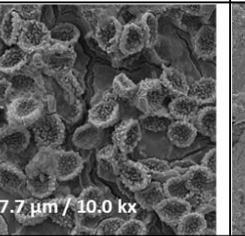
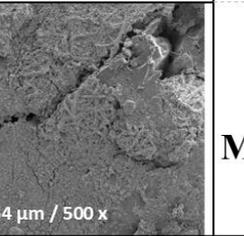


Fonte: A autora (2024).

De acordo com as imagens, os filmes de PBAT e PBAT com OM antes de serem enterrados no solo estavam íntegros e lisos. Após 6 meses enterrados no solo a atividade de microrganismos criou alguns orifícios no filme PBAT, onde a superfície do filme ainda tinha uma grande área que permaneceu plana, já para os filmes de PBAT+OM mostraram rachaduras na superfície do filme e alguns poros, perdendo também sua planicidade original e surgindo estruturas irregulares e desiguais (Wei et al. 2022; Dong et al. 2022; Wang et al. 2022).

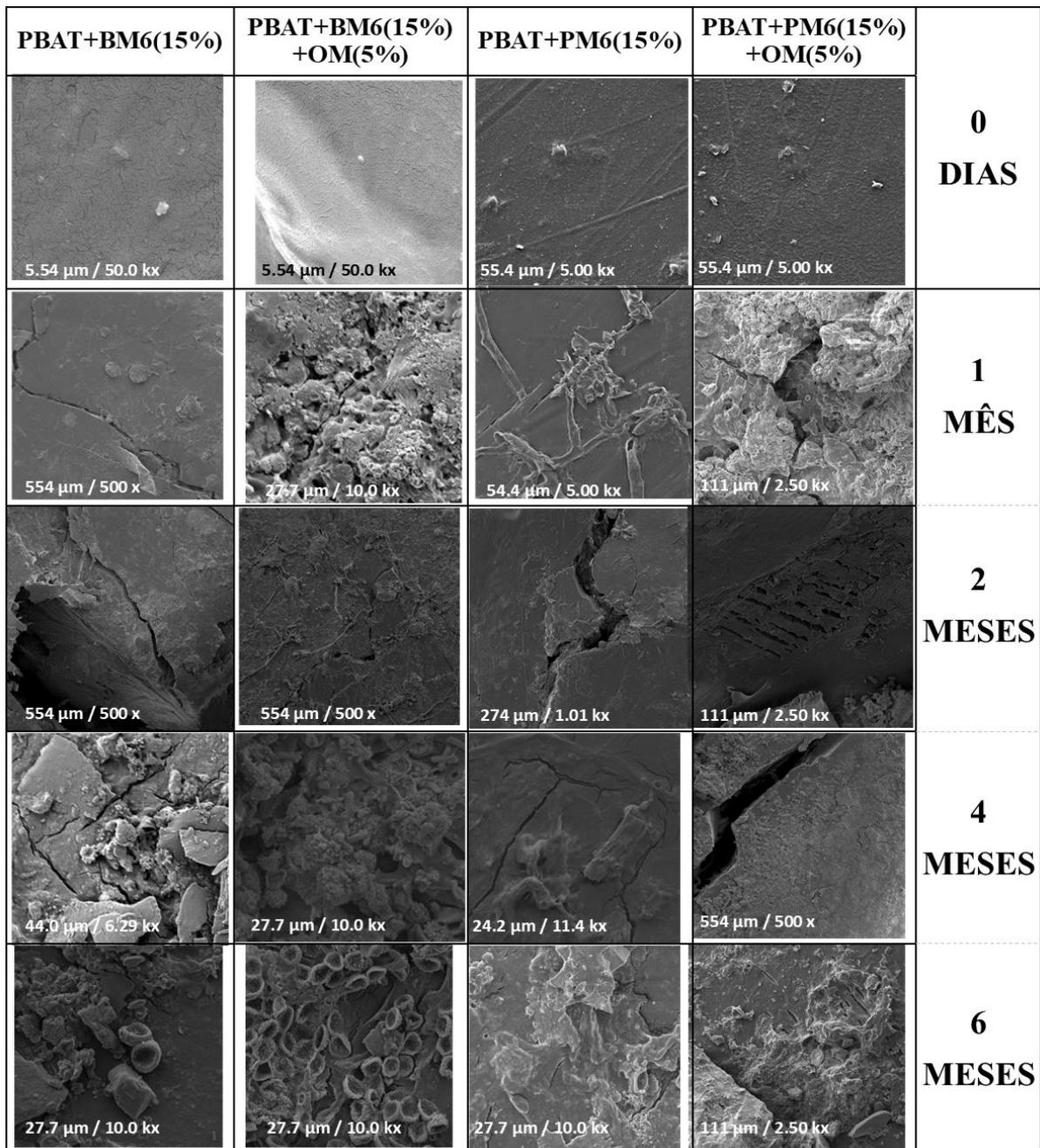
Observando os outros biocompósitos das Figuras 29 e 30, mostra também que ocorreu a erosão de camadas profundas nos filmes, tornando-se mais severas com a adição do dos resíduos e OM, assim demonstrando que os filmes aqui apresentados são susceptíveis ao ataque microbiano em solo, consistentes com os resultados obtidos nas medições de perda de massa já mencionadas (Wei et al. 2022; Dong et al. 2022; Wang et al. 2022).

Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de varreduras dos biocompósitos de PBAT com BM, OM e PM.

PBAT+BM(15%)	PBAT+BM(15%) +OM(5%)	PBAT+PM(15%)	PBAT+PM(15%) +OM(5%)	
 277 μm / 1.00 kx	 27.7 μm / 10.0 kx	 55.4 μm / 5.00 kx	 5.54 μm / 50.0 kx	<b>0 DIAS</b>
 227 μm / 1.00 kx	 111 μm / 2.50 kx	 27.7 μm / 10.0 kx	 554 μm / 500 x	<b>1 MÊS</b>
 5.4 μm / 5.00 kx	 27.7 μm / 10.0 kx	 22.7 μm / 10.0 kx	 554 μm / 500 x	<b>2 MESES</b>
 55.4 μm / 5.00 kx	 111 μm / 2.50 kx	 55.4 μm / 5.00 kx	 55.4 μm / 5.00 kx	<b>4 MESES</b>
 227 μm / 1.00 kx		 27.7 μm / 10.0 kx	 554 μm / 500 x	<b>6 MESES</b>

Fonte: A autora (2024).

Figura 30 - Imagens de microscopia eletrônica de varreduras dos biocompósitos de PBAT com BM6, OM e PM6.



Fonte: A autora (2024).

Em estudos, Dong et al. (2022) encontrou nas superfícies dos seus filmes pequenas fissuras e anormalidades, erosão severa com fissuras e buracos profundos após a compostagem. Em Wei et al. (2022) a presença de microrganismos intrínsecos no solo criou rachaduras na superfície dos seus filmes e alguns poros, como também perderam seu nivelamento original e surgiram estruturas irregulares e desiguais, perfurações e rachaduras

eram óbvias na superfície do filme PBAT e ocorreu a erosão das camadas profundas dos filmes.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que o tratamento alcalino nos resíduos se mostrou mais eficiente na remoção da hemicelulose e lignina, o que ocasionou uma razoável aderência à matriz o que foi constatado após ensaios mecânicos, assim favorecendo um melhor desempenho mecânico dos biocompósitos. Como também os resultados de infravermelho indicam que a inserção das fibras não alterou as propriedades químicas, ainda aumentando a estabilidade térmica da matriz de PBAT durante o processamento.

Outro aspecto interessante é para os estudos dos materiais desenvolvidos nesse estudo, é a facilidade na confecção dos filmes através dos processos de extrusão e injeção a depender do quantitativo de adição das cargas dos resíduos e OM na matriz de PBAT.

Referente ao estudo de compostagem, a adição das fibras, a incubação com devido solo e temperatura cooperam na biodegradação PBAT, resultados que foram possíveis observar na superfície dos biocompósitos erosão evidente e buracos em toda superfície confirmando mudanças físicas devido ao processo de biodegradação, ocasionando uma perda de massa significativa chegando a total biodegradação com ausência dos filmes em solo para composição de PBAT+BM+OM.

Nesse contexto, a adição dos resíduos aqui estudado pode ser uma excelente opção para a fabricação de produtos a base de PBAT, como embalagens alimentícias. Integrar bagaço de malte com óleo de mamona melhora o processo de biodegradação do PBAT, oferecendo uma excelente opção para a criação de produtos descartáveis. Isso porque ajuda a acelerar a decomposição desses materiais quando descartados no meio ambiente.

### 5.1 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Estudar através da Relaxometria de RMN a interação do óleo de mamona com a matriz de PBAT.
- Testar a atividade antimicrobiana do óleo de mamona nos biocompósitos para análise da viabilidade de uso em embalagens ativas e em outras aplicações.
- Ampliar o estudo sobre a biodegradabilidade dos biocompósitos, incluindo os efeitos da exposição dos compósitos à radiação ultravioleta.
- Avaliar outras propriedades relevantes como permeabilidade ao vapor de água e toxicidade dos biocompósitos.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, S., 2020. **Biodegradable polymers: present opportunities and challenges in providing a microplastic-free environment.** *Macromol. Chem. Phys.* 221 (6), 2000017.
- AGUIAR, C. M. de. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo *Aspergillus niger*.** 2010. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo, 2010. Disponível em: <https://tede.unioeste.br/handle/tede/1886>. Acesso em: 21 set. 2022.
- AGUIAR, N. V. V.; VIEIRA, R. M.; MATOS, A. P.; FORIM, M. R. **Extração e Caracterização da Lignina da Palha do Milho (*Zea mays L.*).** 2020. *Rev. Virtual Quim.* v. 12, n. 6, 2020. Disponível em: [//efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/RVq150920-a1.pdf](https://efaidnbmnnnibpcajpcgclefindmkaj/https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/RVq150920-a1.pdf). Acesso em: 12 abr. 2021.
- AGUIAR, C. M. de; HASAN, S. D. M.; LUCENA, S. L. de. **Efeito do pré-tratamento alcalino e do alcalino-oxidativo na hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas por *Aspergillus niger*.** 2017. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v.19, n.2, p.123-129, 2017. Acesso em: 11 out. 2023.
- AHMED, T. et al. **Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 8, p. 7287–7298, 2018.
- ALMEIDA, T. G. de. **Compósitos de poli (butileno adipato-co-tereftalato) e fibra de babaçu: efeito do processamento e do tipo e teor de carga.** Tese (Doutorado) - Centro de Ciências e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2019.
- ALMEIDA, G. S. G., SOUZA, W. B. G. **Processamento de polímeros por extrusão e injeção – conceitos, equipamentos e aplicações.** Editora Ética. 2015.
- 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.** Monografia (Trabalho de conclusão de curso) - Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Serra Talhada, 2019a.
- AMORIM, J. A. de P. **Reaproveitamento de fibra residual da agroindústria da laranja para filmes biodegradáveis de pbat.** Monografia (trabalho de conclusão de curso) - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2019b.
- AMORIM, F. V. **Biocompósitos de poliuretano a base de óleo de mamona (*ricinus communis*) contendo resíduos agroindustriais para adsorção de compostos orgânicos.** 2019. P. 112. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2019c.

- ANDRADE, M. F.; GOIS, G. S.; GARCIA, S. M. S.; DA SILVA, I. D. L.; CAETANO, V. F.; DE ALMEIDA, Y. M. B.; DE MELO, T. J. A.; VINHAS, G. M. **Active Packaging Using Orange Oil Incorporated into PBAT Biodegradable Films**. *Materials Science Forum*, v. 930, p. 283–289, 2018.
- ANDRADE, M.F.C. DE, P.M.S. SOUZA, O. CAVALETT, A.R. MORALES. **Life Cycle Assessment of Poly(Lactic Acid) (PLA): Comparison Between Chemical Recycling, Mechanical Recycling and Composting**. *J Polym Environ*, 24 (2016), pp. 372-384, 10.1007/s10924-016-0787.
- ARNI, S. AL. **Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: a review**. *Ind. Crops Prod*. 115, 330–339, 2018.
- AVERSA, C., M. BARLETTA, G. CAPPIELLO, A. GISARIO. **Compatibilization strategies and analysis of morphological features of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/poly(lactic acid) PLA blends: A state-of-art review**. *European Polymer Journal*, 173 (2022), Article 111304, 10.1016/J.EURPOLYMJ.2022.111304.
- AZEVEDO, J. B. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos pbat-amido/Casca de arroz**. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.
- AZEVEDO, J. B. VIANA, J. D., CARVALHO, L. H. DE, CANEDO, E. L. **Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO<sub>2</sub>**. *Rev. Virtual Quim*. V. 8, n. 4, pg. 1115 1129, 2016.
- BANG, Y.J., S. SHANKAR, J.-W. RHIM. **Preparation of polypropylene/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films incorporated with melanin for prevention of greening of potatoes**. *Packaging Technology and Science*, 33 (2020).
- BARTOLUCCI, L., S. CORDINER, E. DE MAINA, G. KUMAR, P. MELE, V. MULONE, ..., G. PIECHOTA. **Sustainable valorization of bioplastic waste: A review on effective recycling routes for the most widely used biopolymers**. *International Journal of Molecular Sciences*, 24 (9) (2023), p. 7696, 10.3390/ijms24097696.
- BRAGA, D. G. **Tratamentos químicos das fibras do mesocarpo de açaí para a produção de filmes de nanocelulose e nanocompósitos de quitosana**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais (PPGCF), Campus Universitário de Belém, Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 2019.
- BRAZEL, C. S., ROSEN, S. L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials**. 3. ed. Hoboken: J. Wiley, 2012.
- BUZO, A. L. S. C. **Painéis aglomerados produzidos com partículas de pinus e bagaço de cana empregando-se ureia formaldeído e poliuretano à base de mamona**. Dissertação (Mestrado) – Curso Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2018.

CABRAL, M. M. S., ABUD, A. K. DE S., ROCHA, ALMEIDA, M. S. R. DOS S., GOMES, R. M. R. G., M. A. **Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos.** *Engevista*, v. 19, n. 1, p. 99-108, 2017.

CALLISTER, W. D. J. **Materials Science and Engineering na Introduction.** 7th. ed. Salt Lake City: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CÂMARA, J. R. L. **Obtenção e caracterização de compósito a base de poliuretano de mamona e rejeito de telha visando aplicação como isolante térmico.** Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia de Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

CAMPOS, S. S. de. **Produção e caracterização de filmes ativos de TPS/PBAT adicionados de curcumina por extrusão reativa.** Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Departamento Acadêmico de Alimentos, Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2017.

CAMPOS, S.S. de, et al. **TPCS/PBAT blown extruded films added with curcumin as a technological approach for active packaging materials.** *Food Packaging and Shelf Life* 22 (2019) 100424.

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.

CANGEMI, J.M. et al. **Biodegration of polyurethane derived from castor oil.** *Polimeros: Ciências e Tecnologia*, v.18, n.3, p. 201-206, 2008.

CARDOSO, L. G., SANTOS, J. C. P., CAMILLOTO, G. P., MIRANDA, A. L., DRUZIAN, J. I., & GUIMARÃES, A. G. **Development of active films poly (butylene adipate coterephthalate)–PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation.** *Industrial Crops and Products*, v. 108, p. 388-397, 2017.

CAROLINO, A. S. **Estimativa do Percentual de Cristalinidade de Polímeros Semicristalinos Derivados da Anilina Através dos Padrões de Difração de Raios-X.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

CASTANHO, M. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos de amido de milho com incorporação de fibras de bagaço de cevada.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba, Sorocaba, 2020.

CASTRO, D. P. de. **Efeitos da radiação gama nas propriedades de blendas de amido termoplástico e suas misturas com poli(butileno adipato-co-tereftalato).** Dissertação (Mestrado), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

CASTRO, D.O., PASSADOR, F., RUVOLLO-FILHO, A., FROLLINI, E., **USE of Castor and canola OILS IN “BioPolyethylene” curauá fiber composites,** *Composites: Part A*, 2016.

CHEN, C., W. CHEN, F. DAI, F. YANG, J. XIE. **Development of packaging films with gas selective permeability based on poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(butylene succinate) and its application in the storage of white mushroom (*Agaricus bisporus*)**. Food and Bioprocess Technology, 15 (2022), pp. 1268-1283.

CORRADINI, FABIO, PABLO MEZA, RAÚL EGUILUZ, FRANCISCO CASADO, ESPERANZA HUERTA-LWANGA, E VIOLETTE GEISSEN. 2019. “**Evidence of Microplastic Accumulation in Agricultural Soils from Sewage Sludge Disposal**”. The Science of the Total Environment 671: 411–20. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.368>.

COSTA, A. R. de M. **Blendas de poli ( $\beta$ -hidroxibutirato) e poli (butileno-adipato-tereftalato) e seus compósitos com babaçu: efeito da composição e das condições de processamento**. Tese (Doutorado), Centro de Ciências Exatas e da Terra (CCET), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte Natal, 2019.

DAMMAK, M. et al. **Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: Mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability**. Industrial crops and products, v. 144, n. 112061, p. 112061, 2020.

DIAS, P. do P. **Blendas biodegradáveis de Poli(ácido láctico) e Poli( $\epsilon$ -caprolactona) tenacificadas por compatibilização não-reativa – influência do teor de compatibilizante**. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Materiais, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

DONATI, N. **Desenvolvimento de compósitos biodegradáveis à base de amido de mandioca e cinza da casca de arroz revestidos com os polímeros biodegradáveis PLA e PBAT**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2022.

DONG, YUNXIAO, JINGGANG WANG, YONG YANG, QIANFENG WANG, XIAOQIN ZHANG, HAN HU, E JIN ZHU. 2022. “**Bio-Based Poly(Butylene Diglycolate-Co-Furandicarboxylate) Copolyesters with Balanced Mechanical, Barrier and Biodegradable Properties: A Prospective Substitute for PBAT**”. Polymer Degradation and Stability 202 (110010): 110010. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110010>.

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**. Journal: Polymer Bulletin, v. 74, p. 1-14, 2017.

FARUK, O.; BLEZKI, A. K.; FINK, H. P.; SAIN, M. **Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010**. Progress in Polymer Science. v. 37, n. 11, p. 1552-1596, 2012.

FERREIRA, F.V., L.S. CIVIDANES, R.F. GOUVEIA, L.M.F. LONA. **An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT based composites**. Polymer Engineering & Science, 59 (s2) (2019), pp. E7-E15, 10.1002/PEN.24770.

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.

FIESP, **Federação das Indústrias do Estado de São Paulo.** Disponível em [www.fiesp.com.br](http://www.fiesp.com.br).

FILHO, D. V.; SILVA, A. J.; SILVA, P. A. P.; SOUSA, F. C. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais na elaboração de subprodutos.** II Congresso Internacional Das Ciências Agrárias, cointer-PDVAgro, 2017.

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

FLORINDO, D. N. F. **Obtenção de compósitos poliméricos com fibras naturais de bagaço de malte.** Monografia (Trabalho de conclusão de curso), Departamento Acadêmico de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

FRANCISKI, M. A.; PERES, E. C.; GODINHO, M.; PEROND, D.; FOLETTO, E. L.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. **Development of CO<sub>2</sub> activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption.** Waste Management, v. 78, p. 630–638, 2018.

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

GHENO, S.M., PEREIRA, A. C., OLIVEIRA, A.M., CUSTÓDIO, N. R., RODRIGUES, R. H., MORO, R., PEREIRA, V.M. **Desenvolvimento de sistema de secagem para a produção artesanal de palha para cigarros.** Revista Academus, v. 5, p. 1, 2017.

GIL-LÓPEZ, D.I. L., LOIS-CORREA, J.A., SÁNCHEZ-PARDO, M.E., DOMÍNGUEZ-CRESPO, M.A., TORRES-HUERTA, A.M., RODRÍGUEZ-SALAZAR, A.E., ORTA-GUZMÁN, V.N. **Production of dietary fibers from sugarcane bagasse and sugarcane tops using microwave-assisted alkaline treatments.** Industrial Crops & Products, n. 135, pg. 159–169, 2019.

GIROTO, A. **Compósitos de polipropileno reforçados com partículas de quartzo – Efeito de agentes compatibilizantes nas propriedades mecânicas.** Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

GOMES, A. P. et al. (2021). **"Environmental Factors Influencing Biodegradation: A Comprehensive Review."** Journal of Environmental Microbiology, 28(5), 451-468.

GONÇALVES, D.S. et al. **Fibras.** Curso Técnico em Química – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro – Campus Ituiutaba, Ituiutaba, p. 14, 2013.

HABLOT, E., DEWASTHALE, S., ZHAO, Y., ZHIGUAN, Y., SHI, X., GRAIVER, D., NARAYAN, R. **Reactive extrusion of glycerylated starch and starch–polyester graft copolymers.** *European Polymer Journal*, 49 (4), 873-881, 2013.

IBGE, **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.** Disponível em <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br>.

JIA, H., ZHANG, M., WENG, Y., LI, C., KANWAL, A. **Degradation of polylactic acid/polybutylene adipate-co-terephthalate by coculture of *Pseudomonas mendocina* and *Actinomucor elegans*.** *J. Hazard Mater.* v. 403, p. 123-679, 2021.

JIAN, J., Z. XIANGBIN, H. XIANBO. **An overview on synthesis, properties, and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)-PBAT.** *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3 (1) (2020), pp. 19-26, 10.1016/J.AIEPR.2020.01.001.

JÚNIOR, L. P. C., DE ALMEIDA, T. G., FALCÃO, G. A. M., DE CARVALHO, L. H., VINHAS, G. M., & DE ALMEIDA, Y. M. B. (2023). **Effect of organoclay and corn straw on the properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) hybrid composites.** *Revista De Gestão E Secretariado*, 14(7), 11309–11332. <https://doi.org/10.7769/gesec.v14i7.2294>.

KERWALD, FERNANDA BORGHETTI. **Avaliação do uso de agente compatibilizante de fonte renovável em compósitos de polipropileno e resíduos de madeira.** Trabalho de conclusão de curso. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2020.

KIM, S., S. ROY, K.S. YOON, J.-W. RHIM. **Preparation of low-density polyethylene- and poly (lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate)-based antibacterial films integrated with elemental sulfur and sulfur nanoparticles.** *Packaging Technology and Science*, 34 (2021), pp. 505-516.

KUMAR, P.; BARRET. D.M.; DELWICHE, M.J.; STROEVE, P. **Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.48, n.8, p.3713–3729, 2009.

LARANJEIRA, CAROLINA CAVALCANTE. **Processamento e caracterização de compósito híbrido fibra de carbono/vidro/epóxi via RTM: análise da formação de vazios e resistência interlaminar.** Trabalho de conclusão de curso. Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2019.

LENGOWSKI, E. C. **Formação e caracterização de filmes com nanocelulose.** Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

LI, C. et al. **Effect of LDPE and biodegradable PBAT primary microplastics on bacterial community after four months of soil incubation.** *Journal of hazardous materials*, v. 429, n. 128353, p. 128353, 2022.

LIMA, J. C. **Estudo da cristalização não-isotérmica de biocompósitos de poli(caprolactona)/fibra de coco.** Dissertação (Mestrado), Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

- LUFT, L. **Hidrólise enzimática do bagaço de malte usando tecnologias alternativas visando à obtenção de açúcares fermentescíveis.** Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.
- LYNCH, K.M., E.J. STEFFEN, E.K. ARENDT. **Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health.** *J. Inst. Brew.*, 122 (2016), pp. 553-568, 10.1002/jib.363.
- MACIEL, C. C. **Moldagem e comparação de propriedades de compósitos de poli(butileno adipato-co-tereftalato) reforçados com tecidos de fibras vegetais.** Dissertação (Mestrado) - Campus Sorocaba, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019.
- MAGA, D., M. HIEBEL, N. THONEMANN. **Life cycle assessment of recycling options for polylactic acid.** *Resour Conserv Recycl*, 149 (2019), pp. 86-96, 10.1016/j.resconrec.2019.05.018.
- MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos.** 2. ed. São Paulo: Artliber, 2013.485p.
- MARTINS, C. S. (2023). "Variability in Biodegradation: Insights from Recent Theses and Dissertations." Tese de Doutorado, Universidade Federal.
- MATHIAS, T.R.S.; MELLO, P.P.M.; SERVULO, E. F. C. **Caracterização de resíduos cervejeiros.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.
- MATHIAS, T.R. DOS S., ALEXANDRE, V.M.F., CAMMAROTA, M.C., DE MELLO, P.P.M., SÉRVULO, E.F.C., 2015. **Characterization and determination of brewer's solid wastes composition.** *Journal of the Institute of Brewing* 121, 400–404. <https://doi.org/10.1002/jib.229>.
- MENDONÇA, P. T. R. **Materiais Compostos & Estruturas-Sanduíches.** Barueri: Manoele, 2005.
- MERLINI, C.; SOLDI, V.; BARRA, G. M. O. **Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites.** *Polymer Testing*, v. 30, n. 8, p. 833–840, 2011.
- MIRANDA, C. S., FIUZA, R. P., CARVALHO, R. F., JOSÉ, N. M. **Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava *Attalea funifera* Martius.** *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 2, 161-165, 2015.
- MONTE, M.; MOOSBRUGGER E.; QUARESIMIN M. **Influence of Temperature and Thickness on The Off-Axis Behaviour of Short Glass Fibre Reinforced Polyamide 6.6 – Quasi-Static Loading.** *ScienceDirect*, v. 41, p. 859-871, 2010.
- MORAES, A. R. F. e; POLA, C. C.; BILCK, A. P.; YAMASHITA, F.; TRONTO, J.; MEDEIROS, E. A. A.; SOARES, N. F. F. **Starch, cellulose acetate and polyester biodegradable sheets: Effect of composition and processing conditions.** *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, v. 78, p. 932-941, 2017.
- MORELLI, C. L. **Processamento e estudo das propriedades de filmes e peças injetadas de nanobiocompósitos de nanocristais de celulose e matrizes biodegradáveis.** Tese

(Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

MOREIRA, L. E. de S. **Influência da adição de biomassa obtida após extração do óleo da semente de Moringa oleifera nas propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas em compósitos de matrizes termoplásticas.** Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. **Brewers' spent grain: Generation, characteristics and potential applications.** *Journal of Cereal Science*, v. 43, n. 1, p. 1–14, 2006.

MUTHUVELU K.S., RAJARATHINAM, R., KANAGARAJ, L. P., RANGANATHAN, R. V., DHANASEKARAN, K., MANICKAM, N. K. **Evaluation and characterization of novel sources of sustainable lignocellulosic residues for bioethanol production using ultrasound-assisted alkaline pre-treatment.** *Waste Management*, n. 87, pg. 368–374, 2019.

NUNES, M. B. S., M. A. G. BARDI, E L. H. CARVALHO. [s.d.]. 2016. **“Biodegradação em solo simulado de blendas de PBAT/TPS e seus biocompósitos com mesocarpo de babaçu”.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2 105–111.

OLIVEIRA, C. F. de P. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno.** Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

OLIVEIRA, J. M. (2022). **"Towards an Integrated Approach to Biodegradation Research."** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual.

PAOLI, A. M; RABELO, M. **Aditivção de termoplásticos.** São Paulo: Artliber, 2013. 357p.

PHITSUWAN, P., SAKKA, K., RATANAKHANOKCHAI, K. **Structural changes and enzymatic response of Napier grass (Pennisetum purpureum) stem induced by alkaline pretreatment.** *Bioresource Technology*, n. 218, pg. 247–256, 2016.

PINHEIRO, I. F. **Biocompósitos poliméricos de poli(butileno adipato-co-tereftalato) - PBAT e fibra natural de Munguba, nativa da Amazônia (Pseudobombax munguba).** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2012.

PITARELO, A. P., SILVA, T. A. DA., PERALTA-ZAMORA, P. G., RAMOS, L. P. **Efeito do teor de umidade sobre o pré-tratamento a vapor e a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar.** *Quim. Nova*, v. 35, n. 8, pg. 1502-1509, 2012.

POLETO, M. **Compósitos termoplásticos com madeira - uma breve revisão.** *Revista 56 Interdisciplinar de Ciência Aplicada*, v. 2, p. 42–48, 2017.

PONTAROLO, E. L. **A modelagem matemática no estudo da cinética de degradação de polímeros biodegradáveis.** Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais), 2020.

QI, RUIMIN, DAVEY L. JONES, QIUYUN LIU, QIN LIU, ZHEN LI, E CHANGRONG YAN. 2021. **“Field Test on the Biodegradation of Poly(Butylene Adipate-Co-**

**Terephthalate) Based Mulch Films in Soil**". Polymer Testing 93 (107009): 107009. <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2020.107009>.

REIS, S.F., E. COELHO, M.A. COIMBRA, N. ABU-GHANNAM, **Influence of grain particle sizes on the structure of arabinoxylans from brewer's spent grain**. Carbohydr. Polym. 130, 222–226 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.031>.

REN, Y.; HU, J.; YANG, M.; WENG, Y. **Biodegradation Behavior of Poly (Lactic Acid) (PLA), Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), and Their Blends Under Digested Sludge Conditions**. Journal of Polymers and the Environment, v.27, n. 12, p. 2784 – 2792, 2019.

RODRIGUES, J. D. O. **Síntese e caracterização de polímeros obtidos a partir do óleo de mamona (Ricinus communis L.)**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

ROMÃO, D. R. **Potencial de fibras de resíduo agrícola: palha de milho (zea mays L.) para produção de celulose**. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília – UnB, 2015.

ROY SWARUP, TABLI GHOSH, WANLI ZHANG, JONG-WHAN RHIM. **Recent progress in PBAT-based films and food packaging applications: A mini-review**. Food Chemistry Volume 437, Part 1, 30 March 2024, 137822.

SANTOS, D. G. **Estudo termo-hídrico e caracterização mecânica de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra vegetal: simulação 3D e experimentação**. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017

SANTOS, E. B. C. **Efeitos dos tratamentos superficiais dos resíduos industriais de fibra de piaçava nas propriedades térmicas e termodinâmico - mecânica de compósitos à base de polihidroxibutirato (phb)**. Tese (Doutorado) - Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

SANTOS, M. S. R. dos. **Estudo de pré-tratamentos de palha e sabugo de milho visando a produção de etanol 2G**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2014.

SANTOS, R. M dos. **Caracterização reológica e térmica de blendas de pet pós-consumo/pead compatibilizadas com pe-g-ma e extensor de cadeia epoxídico**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2020.

SHOREY, R.; MEKONNEN, T. H. **Sustainable paper coating with enhanced barrier properties based on esterified lignin and PBAT blend**. International Journal of Biological Macromolecules, 209 (2022) 472–484.

SIEGENTHALER, K.O., KÜNKEL, A., SKUPIN, G., YAMAMOTO, M. **Synthetic Biodegradable Polymers**. Springer, Berlin, Heidelberg, 91–136, 2012

SILVA, F. T. dos S. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos de amido de araruta aditivados com óleo essencial de *Thymus vulgaris***. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

SILVA, V. L. **Inclusão de milho desintegrado com palha e sabugo em silagem de milho forrageiro**. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

SILVA, L. R., & SANTOS, M. A. (2019). **"Biodegradation of Different Polymer Types: A Comparative Analysis."** *Polymer Degradation and Stability*, 104(7), 1449-1456.

SINTIM, H.Y., A.I. BARY, D.G. HAYES, L.C. WADSWORTH, M.B. ANUNCIADO, M.E. ENGLISH, S. BANDOPADHYAY, S.M. SCHAEFFER, J.M. DEBRUYN, C.A. MILES, J.P. REGANOLD, M. FLURY. **In situ degradation of biodegradable plastic mulch films in compost and agricultural soils**. *Sci. Total Environ.*, 727 (2020), Article 138668, 10.1016/j.scitotenv.2020.138668.

SMITH, J. ET AL. (2020). **"Enzymatic Degradation of Polymers: Mechanisms and Applications."** *Trends in Biotechnology*, 38(5), 458-472.

SOUSA, JOKDERLEA CORREA DE. Estudo da cinética de cristalização do compósito poli(butileno-adipato-co-tereftalato)/fibra de coco. Dissertação de Mestrado, UFPE, 2016.

SOUZA, L. G. V. M. **Obtenção e caracterização de um compósito híbrido de matriz polimérica com carga de tecido plano de algodão e tecido de fibra de vidro tipo E**. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

TSOU, CHI-HUI, ZHI-JUN CHEN, SHUAI YUAN, ZHENG-LU MA, CHIN-SAN WU, TAO YANG, CHUN-FEN JIA, E MANUEL REYES DE GUZMAN. 2022. **"The Preparation and Performance of Poly(Butylene Adipate) Terephthalate/Corn Stalk Composites"**. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 5 (100329): 100329. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100329>.

VASCONCELOS, J. T da S. **Desenvolvimento e caracterização do compósito de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (pbat) e fibra de cacto (*opuntia stricta haw*) aditivado com óleo essencial de cravo**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2023.

VIEIRA, R.C., ANTUNES, D.P.C., BISPO, V.G., BARBOSA, R.Q., SILVA, M.C.S., ALMEIDA, R.M.R.G., **Caracterização físico-química da palha e sabugo de milho**. 5º Encontro Nacional de Tecnologia Química, Maceió, AL, 2012.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. **Biodegradable polymers**. *Materials* 2, 307–344, 2009.

XIE, J., Z. WANG, Q. ZHAO, Y. YANG, J. XU, G.I.N. WATERHOUSE, K. ZHANG, S. LI, P. JIN, G. JIN. **Scale-up fabrication of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/organophilic-clay nanocomposite films for potential packaging applications**. *ACS Omega*, 3 (1) (2018).

XING, P. Q., BUONO, D. RUCH, P. DUBOIS, L. WU, W.J. WANG. **Biodegradable UV-blocking films through core-shell lignin-melanin nanoparticles in poly(butylene adipate-co-terephthalate)**. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 7 (4) (2019).

XU, Z., QIAO, Z. & SUN, K. **Environmental-friendly corn stover/poly(butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites**. Materials Today Communications, v. 25, p. 1015412020, 2020.

ZEHETMEYER, G. **Desenvolvimento e caracterização de embalagens ativas compostas de pbat com incorporação de nisina**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

ZHANG, M., F. SHARAF. **Synergistic degradation of PBAT poly(butylene adipate-co-terephthalate) co-polyesters using a bacterial co-culture system**. Polymer Bulletin, (Online) (2023), 10.1007/s00289-023-04849-8.

ZHAO, L., G. DUAN, G. ZHANG, H. YANG, S. HE, S. JIANG. **Electrospun functional materials toward food packaging applications: A review**. Nanomaterials 2020, 10(1), 150; <https://doi.org/10.3390/nano100101>.

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W.D.; MÜLLER, R.J. **Biodegradation of aliphatic–aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates**. Chemosphere 44, 289–299, 2001.

WANG, Y., J. LIU, C. LI, Y. XIAO, S. WU, E B. ZHANG. [s.d.]. 2022. **“Synthesis and characterization of poly(butylene terephthalate-co-glycolic acid) biodegradable copolyesters. Synthesis and characterization of poly(butylene terephthalate-co-glycolicacid) biodegradable copolyesters”**. European Polymer Journal.” European Polymer Journal 180 111613. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111613>.

WEI, SHIWEI, YUJIN ZHAO, RUI MIN ZHOU, JINGWEI LIN, TINGTING SU, HAIBIN TONG, E ZHANYONG WANG. 2022. **“Biodegradation of Polybutylene Adipate-Co-Terephthalate by Priestia Megaterium, Pseudomonas Mendocina, and Pseudomonas Pseudoalcaligenes Following Incubation in the Soil”**. Chemosphere 307 (Pt 1): 135700. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135700>.

WU, P., Z. LI, J. GAO, Y. ZHAO, H. WANG, H. QIN, ..., X. HAN. **Characterization of a PBAT degradation carboxylesterase from Thermobacillus composti KWC4**. Catalysts, 13 (2) (2023), p. 340, 10.3390/catal13020340.