



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

JÉSSICA CAMILLA DA COSTA LIMA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA E
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS À BASE DE POLI(ÁCIDO LÁTICO),
SEBS E MORINGA OLEÍFERA**

RECIFE

2021

JÉSSICA CAMILLA DA COSTA LIMA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA E
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS À BASE DE POLI(ÁCIDO LÁTICO),
SEBS E MORINGA OLEÍFERA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutora em Ciências de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Glória Maria Vinhas

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

Coorientadora externa: Prof.^a Dr.^a Rosmary Nichele Brandalise

RECIFE 2021

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

Lima, Jéssica Camilla da Costa.

Desenvolvimento e Caracterização de Blendas e Compósitos Poliméricos à base de Poli(ácido láctico), SEBS e Moringa Oleífera / Jéssica Camilla da Costa Lima. - Recife, 2021.

175 : il., tab.

Orientador(a): Glória Maria Vinhas

Coorientador(a): Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Coorientador(a): Rosmary Nichele Brandalise

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, 2021.

Inclui referências, apêndices, anexos.

1. PLA. 2. SEBS. 3. Moringa Oleífera. 4. Degradação. 5. Ambiente Marinho. 6. Compósitos. I. Vinhas, Glória Maria. (Orientação). II. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de. (Coorientação). IV. Brandalise, Rosmary Nichele. (Coorientação). V. Título.

620 CDD (22.ed.)

JÉSSICA CAMILLA DA COSTA LIMA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA E
COMPÓSITOS POLIMÉRICOS À BASE DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO),
SEBS E MORINGA OLEÍFERA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutora em Ciências de Materiais.

Aprovada em: 20/05/2021

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Glória Maria Vinhas (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

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

Prof. Dr. Laura Hecker de Carvalho (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

Prof. Dr. Ademir José Zattera (Examinador Externo)
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof.^a Dr.^a Anna Raffaella de Matos Costa (Examinadora Externa)
Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia - LITPEG.

Com todo amor, dedico este trabalho a minha mãe, Aurita da Costa Lima, que me acompanha, me apoia, me incentiva e me ama.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer à Deus por capacitar-me, fortalecer-me, conduzindo-me de vitória em vitória nesta jornada, permitindo esta conquista. E às pessoas que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

A minha mãe Aurita Lima por todo amor, incentivo, e por sempre acreditar que eu conseguiria.

A minha vó Santina de Lima (*in Memoriam*), meu anjo da guarda, por todos os seus ensinamentos em vida, por me mostrar que fé em Deus é a nossa arma, através dela tudo é possível. Sei que lá de cima estais muito feliz e orgulhosa com minha conquista.

A Juliano Schuh por toda paciência, cuidado e atenção. O seu companheirismo me impulsionou a chegar até aqui.

As professoras Glória Maria Vinhas, Yêda Medeiros Bastos de Almeida e Rosmary Nichele Brandalise pelo apoio, dedicação, paciência e amizade. Seus valiosos ensinamentos e entusiasmo pelo trabalho nos impulsionam a aprender e a crescer como profissionais.

Aos membros da banca examinadora. Fico imensamente grata pela atenção e contribuições dadas ao meu trabalho.

Agradeço a todos do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC) da Universidade Federal de Pernambuco, em especial a Anderson, Carla Gelsoneide, Ivo, Juliana, Lhaira, Lucas, Michelle e Sônia.

Ao querido amigo Lauretan Tavares do Núcleo de Excelência em Magnetismo e Materiais Magnéticos (NUMAG) da UFPE por sua prestatividade e disponibilidade.

Aos meus orientadores de Graduação e Mestrado da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) professor Tomás Jeferson Alves de Mélo e Pankaj Agrawal e ao amigo Mário André Brito Seixas Nunes.

Agradeço a todos do Laboratório de Polímeros (LPol) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) pela receptividade, carinho, paciência e prestatividade, em especial a Andrielen, Alessandra, Aline, Baltasar, Damiane, Daniela, Estela, Kauê, Micaela, Thamires, a querida intercambista Júlia da *Dartmouth College*, a professora Mara Zeni Andrade e ao professor Ademir José Zattera.

Aos queridos alunos do CETEC Juan, Victoria e Pâmela. Vocês tornaram os meus dias no laboratório ainda mais felizes.

A UCS Aquarium, em especial ao amigo Gerson, muito obrigada pela atenção, prestatividade em ajudar nos meus ensaios e as longas conversas.

A Janaina do programa de Engenharia e Ciências Ambientais – PPGECAm da UCS, foi uma incrível surpresa conhecer alguém tão gentil durante esta jornada.

Agradeço ao programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais (PGMTR) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

Agradeço a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat).

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a influência do teor de poli (estireno-co-etileno-co-butileno-co-estireno) – SEBS e Moringa Oleífera (MO) nas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e estruturais do PLA, bem como a biodegradação desses materiais após exposição a diferentes ambientes de degradação. Na primeira etapa do trabalho as blendas contendo 5, 10, 15 e 20% em massa de SEBS foram preparadas por extrusão, em seguida, foram moldados filmes por compressão e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG), ensaio mecânico de resistência à tração, já a morfologia foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foi realizado o ensaio de biodegradação em solo para análise qualitativa. Na segunda etapa do trabalho foram preparadas duas blendas PLA/SEBS (90/10 e 70/30), dois biocompósitos de PLA/SEBS/MO (90/10/1pcr e 70/30/1pcr) e um biocompósito de PLA/MO (100/1pcr), através da mistura por fusão em uma extrusora dupla rosca de matriz aberta. Após a extrusão foram realizadas duas etapas de processamento distintas: moldagem por injeção e moldagem por compressão. As amostras moldadas por injeção foram utilizadas com o intuito de verificar a melhora da tenacidade do PLA, as amostras moldadas por compressão foram utilizadas para o ensaio de degradação em ambiente marinho simulado nos tempos de 0, 40, 80 e 160 dias, visando a produção de embalagens e ação antioxidante. As análises de DSC indicaram que o aumento da taxa de aquecimento na realização do ensaio causou mudanças nas temperaturas de transições do PLA. A análise de TG mostrou que a adição do SEBS promoveu maior estabilidade térmica para o PLA. Nos resultados do ensaio de resistência à tração ocorreu diminuição do módulo de elasticidade e da resistência à tração e aumento do alongamento. Os resultados de MEV mostraram morfologia característica de blenda imiscível, e com o aumento da concentração do SEBS ocorreu aumento do tamanho médio das partículas e co-continuidade de fases. As blendas estudadas apresentam propriedades promissoras, contendo pequenas quantidades do copolímero sintético. O material desenvolvido advém, em sua maior proporção, de fontes renováveis, contribuindo assim, com a preservação do meio ambiente, nas amostras expostas ao solo simulado não foram observadas alterações visuais na superfície, já as amostras expostas ao ambiente marinho, foi observado aumento da cristalinidade de todas as composições avaliadas, e redução da estabilidade térmica após a exposição ao ambiente marinho por períodos prolongados. Além disso, a adição da moringa e do SEBS levou a aumentos na estabilidade térmica do PLA, após 160 dias de exposição ao ambiente marinho. A avaliação da variação de massa mostrou que as misturas com SEBS e Moringa, apresentaram uma taxa de degradação equivalente ou inferior a reportada para o PLA puro. Nas amostras não-expostas, a superfície fraturada das blendas com moringa apresentou uma superfície rugosa, sugerindo uma mudança no mecanismo de deformação frágil do PLA para um comportamento mais dúctil. A avaliação das propriedades mecânicas das blendas com moringa mostrou aumento

nas propriedades de resistência à tração e alongamento na ruptura, e uma redução da cristalinidade após a adição de SEBS. Este comportamento era esperado uma vez que o SEBS é um elastômero termoplástico amorfo, colaborando na melhoria da resistência ao impacto do PLA. Após a adição de apenas 1 pcr de pó de folha de moringa e 1 pcr + 10% em massa SEBS, a tenacidade do PLA foi consideravelmente melhorada, atingindo uma tenacidade 68 e 43% maior, respectivamente. Em ambos os ambientes onde a exposição dos corpos de prova foi efetuada, não foi reportado o processo de biodegradação. Isso significa que os materiais fabricados provavelmente só irão se decompor em condições específicas de compostagem.

Palavras-chave: PLA; SEBS; Moringa Oleífera; Degradação; Ambiente Marinho.

ABSTRACT

In this work, the influence of the content of polystyrene-*b*-poly (ethylene-co-butylene-co-styrene) -*b*-polystyrene (SEBS) and Moringa Oleífera (MO) in the mechanical, thermal, morphological and structural properties of PLA was investigated, as well as the biodegradation of these materials after exposure to different degradation environments. In the first stage of the work, blends containing 5, 10, 15 and 20% by weight of SEBS were prepared by extrusion, then compression films were molded and characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), calorimetry differential exploratory (DSC), thermogravimetry (TG), mechanical tensile strength test, scanning electron microscopy (SEM) and biological degradation in soil for qualitative analysis, according to standard (ASTM G160-2012). In the second stage of the work, two PLA / SEBS blends (90/10 and 70/30), two PLA / SEBS / MO biocomposites (90/10 / 1pcr and 70/30 / 1pcr) and one PLA / MO biocomposite were prepared. (100 / 1pcr), by mixing by fusing in an open-matrix double-extruder. After extrusion, two different processing steps were performed: injection molding and compression molding to obtain specimens. The injection molded samples were used in order to verify the improvement of the PLA tenacity, the compression molded samples were used for the biological degradation test in a simulated marine environment in the periods of 0, 40, 80 and 160 days, aiming at possibility of applying the product of this thesis in the production of packaging with antioxidant action. In the first stage of the work, the addition of SEBS promoted greater thermal stability for blends with PLA. Regarding the tensile strength test, there was a decrease in the modulus of elasticity and tensile strength and an increase in elongation with an increase in the percentage of SEBS. The observed morphology was of an immiscible blend, and with the increase in the SEBS concentration, there was an increase in the average particle size and phase co-continuity. In the samples exposed to the simulated soil, no visual changes were observed on the surface at 180 days, while the samples exposed to the marine environment at 160 days, an increase in the crystallinity of all the evaluated compositions was observed, and a reduction in thermal stability after this period. The evaluation of the mass variation showed that the mixtures with SEBS and Moringa, presented a degradation rate equivalent or lower to that reported for pure PLA. In the unexposed samples, the fractured surface of the blends with moringa presented a rough surface, suggesting a change in the PLA's fragile deformation mechanism for a more ductile behavior. The evaluation of the mechanical properties of the blends with moringa showed an increase in the properties of tensile strength and elongation at break, and a reduction in crystallinity after the addition of SEBS. After adding just 1 pcr of moringa leaf powder, the toughness of PLA was 68% higher than that of pure PLA. For the time of experimentation of the films in contact with apple juice, they presented good results when compared to the control.

Key words: PLA; SEBS; Moringa Oleífera; Degradation; Marine Environment.

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT	10
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	17
1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. Objetivo Geral.....	22
2.2. Objetivos Específicos	22
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1. Polímeros Biotecnológicos	23
3.2. Poli(ácido láctico)	23
3.3. Copolímeros	27
3.3.1. Poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-poliestireno	27
3.4. BLENDA POLIMÉRICAS	30
3.4.1. Métodos de obtenção das blendas poliméricas.....	31
3.4.2. Métodos de Preparação de Blendas Poliméricas com Poli(ácido láctico) 32	
3.4.2.3. Custo de uma blenda polimérica	35
3.5. TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS	36
5. MORINGA OLEÍFERA	43
6. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	46
6.1. Polímeros Biodegradáveis.....	47
6.2. Biodegradação	49
6.2.1. Degradação do PLA	51
6.2.2. Biofilme	53
7. MATERIAIS E MÉTODOS	56
7.1. Materiais Utilizados Na 1º Etapa Do Trabalho	56
7.2. Materiais Utilizados Na 2º Etapa Do Trabalho	56
7.3. Métodos Utilizados Na 1º Etapa.....	57
7.3.1. Moldagem por compressão	58
7.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial	60
7.3.6. Ensaio Mecânico de Resistência à Tração.....	60

7.4.	Microscopia eletrônica de varredura.....	61
7.5.	Ensaio De Biodegradação Em Solo Simulado.....	62
7.6.	Caracterização Do Solo.....	62
8.1.	Secagem Das Matérias-Primas	66
8.2.	Produção Das Blendas E Dos Biocompósitos Por Extrusão	67
8.3.	Análise Granulométrica	67
8.4.	Moldagem Das Amostras Por Compressão	68
8.5.	Moldagem Por Injeção Das Amostras	70
8.6.	Meio Para Teste De Degradação Em Ambiente Marinho Simulado.....	71
8.7.2.	Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura	74
8.7.4.	Calorimetria Exploratória Diferencial	75
9.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial	80
9.3.	Termogravimetria	83
9.4.	Propriedades Mecânicas.....	85
9.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura	86
9.6.	Ensaio De Biodegradação De Solo.....	88
9.6.1.	Caracterização do Solo.....	88
10.9.	Calorimetria Exploratória Diferencial	117
10.	Termogravimetria	119
10.12.	Ensaio Mecânico de Resistência à Tração	124
11.	CONCLUSÃO.....	129
	REFERÊNCIAS.....	130
	ANEXOS	150
	APÊNDICES.....	162

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do poli(ácido láctico) - PLA.	24
Figura 2 - Ciclo de vida do poli(ácido láctico) - PLA.	25
Figura 3 - Estrutura química do poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-estireno-SEBS.	28
Figura 4 - Ilustração esquemática do método por solução (solvent casting) de blenda polimérica de PLA com PBAT.	33
Figura 5 - Esquema de preparação de mistura polimérica pelo método mecânico (por fusão).	35
Figura 6 - Planta de Moringa oleífera cultivada no Brasil.	43
Figura 7 - Capacidade de produção global de bioplásticos.	49
Figura 8 - Mecanismos de degradação do poli(ácido láctico)-PLA. a) degradação hidrolítica; b) degradação por transferência de hidrogênio do PLA.	52
Figura 9 - Etapas da biodegradação de polímeros com adesão microbiana.	55
Figura 10 – Esquema com os processos utilizados para obtenção das blendas, referente a secagem do material, extrusão, moldagem por compressão e os respectivos parâmetros.	59
Figura 11 - Corpos de prova produzidos por compressão para o ensaio de resistência à tração de amostras de poli(ácido láctico).	61
Figura 12 - Amostras de filmes do poli(ácido láctico) utilizadas no ensaio de biodegradação considerando a norma ASTM G-160-03.	62
Figura 13 - Procedimentos realizados no Isolamento de <i>Streptomyces</i> sp. do solo.	63
Figura 14 – Amostras no solo para ensaio de biodegradação com 0 dias de exposição.	65
Figura 15 - Etapas para a produção das amostras a) matérias-primas, b) extrusão, c) moagem, d) peneiramento, e) prensagem/moldagem por compressão e f) corte/usinagem.	69
Figura 16 - Fotografia dos corpos de prova de tração injetados.	70
Figura 17 – Preparação das amostras para exposição em ambiente marinho simulado.	71
Figura 18 – Exposição das amostras no ambiente marinho simulado em aquário (1º dia).	72
Figura 19 – Ambiente marinho simulado após exposição com os peixes e corais presentes.	73
Figura 20 – Corais da espécie Ricordea roxa (<i>Actinodiscus</i> sp), espécie <i>Astrea</i> (<i>Astrea proebia</i>).	73
Figura 21 - Tubos de ensaio com amostras de filmes utilizadas no ensaio de colorimetria e leitura no espectrofotômetro	77
Figura 22 - Espectros de FTIR do PLA puro e das blendas de PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS.	79
Figura 23 - Espectro de FTIR do poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-poliestireno.	79
Figura 24 - Curvas DSC com taxa de aquecimento de 10°C/min. para o PLA puro e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.	82
Figura 25 - Curvas DSC com taxa de aquecimento de 40°C/min para o PLA puro e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.	83

Figura 26 - Curva termogravimétrica do filme de PLA puro e das blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.....	84
Figura 27 - Propriedades mecânicas dos filmes de PLA puro e das blendas de PLA com 5, 10, 15 e 20% de SEBS: a) Módulo elástico, b) Tensão máxima/Resistência à tração e c) Alongamento. .	86
Figura 28 - Micrografias das superfícies de fratura dos filmes de PLA puro (a) e das blendas de PLA com 5(b), 10(c), 15(d) e 20% (e) de SEBS.	87
Figura 29 - Amostras do algodão utilizadas no ensaio de resistência a tração (a) antes do ensaio (b) após retirada do solo.	89
Figura 30 - Amostras após lavagem e secagem em estufa.....	90
Figura 31 - (a) Microscopia eletrônica de varredura do pó da folha de moringa e (b) dados dinâmicos de dispersão de luz da moringa oleífera em pó.....	91
Figura 32 – Micrografias no MEV da superfície fraturada das blendas e compósitos injetados de PLA puro, PLA/SEBS 90-10, PLA/SEBS 70-30, PLA/MO 100-1pcr, PLA/SEBS/MO 90-10-1pcr e PLA/SEBS/MO 70-30-1pcr.....	93
Figura 33 (a) Tenacidade e (b) Resistência ao impacto do PLA puro e das blendas PLA/SEBS 90-10, PLA/SEBS 70-30 e biocompósitos PLA/MO 100-1pcr, PLA/SEBS/MO 90-10-1pcr e PLA/SEBS/MO 70-30-1pcr.....	95
Figura 34 – a) Módulo de Young (MPa), (b) Resistência Tração (MPa) e (c) Alongamento na ruptura (%), das blendas PLA/SEBS e dos seus biocompósitos com moringa.	97
Figura 35 - (a) Módulo de Flexão (MPa), (b) Resistência de flexão (MPa) e (c) Deformação de flexão do PLA, das blendas PLA/SEBS e dos seus compósitos com moringa.	98
Figura 36 – Registro fotográfico das amostras submetidas a diferentes tempos de exposição (0, 40, 80 e 160 dias) em ambiente marinho simulado.	100
Figura 37 – Imagens do microscópio portátil de amostras após 160 dias de exposição em ambiente marinho simulado.	101
Figura 38 - Microscopia de MEV das amostras sem lavagem após 160 dias de exposição no ambiente marinho simulado.	102
Figura 39 - Micrografias de MEV de amostras moldadas por compressão expostas a 40 dias de exposição em ambiente marinho simulado com magnificação de 5kx sem lavagem.	104
Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras expostas a 80 dias de exposição em ambiente marinho simulado com magnificação de 5kx sem lavagem.	106
Figura 41 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras expostas a 160 dias de exposição em ambiente marinho simulado com magnificação de 10kx sem lavagem.	108
Figura 42 - Micrografias de MEV de amostras moldadas por compressão expostas a 160 dias de exposição em ambiente marinho simulado com sem lavagem.	110
Figura 43 - FTIR do PLA, das blendas PLA/SEBS e dos seus biocompósitos com moringa. .	112
Figura 44 - Espectros de FTIR das amostras de PLA, PLA/SEBS 90/10 e PLA/SEBS 70/30 submetidas a diferentes tempos de exposição em ambiente marinho simulado. Erro! Indicador não definido.	

Figura 45 - Espectros de FTIR das amostras de PLA/Moringa 100/1pcr, PLA/SEBS 90/10/1pcr e PLA/SEBS 70/30/1pcr submetidas a diferentes tempos de exposição em ambiente marinho simulado.	114
Figura 46 - Espectros de FTIR da água do aquário e do SEBS puro.	115
Figura 47 - Valores de cristalinidade obtidos a partir do DSC do PLA, das blendas PLA/SEBS e dos seus compósitos com moringa.	118
Figura 48 - Curvas de termogravimetria das blendas PLA/SEBS e dos seus compósitos com moringa.	121
Figura 49 - Variação de massa das blendas PLA/SEBS e dos seus compósitos com moringa.	124
Figura 50 - Módulo de Young (MPa), (b) Resistência à tração (MPa) e (c) Alogamento na ruptura do PLA, das blendas PLA/SEBS e dos seus biocompósitos com moringa expostas ao ambiente marinho simulado 0, 40, 80 e 160 dias.	126
Figura 52 - Curva Tensão (MPa) versus Deformação (%) das composições avaliadas no ensaio de resistência à tração.	171
Figura 53 - Curva Tensão de flexão (MPa) versus Deformação de flexão (%) das composições avaliadas no ensaio de resistência à flexão.	172
Figura 54 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras expostas a 40 dias de ambiente marinho simulado, amostras após lavagem e sem lavagem com magnificação de 500x, 2000x.	173
Figura 55 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras expostas a 80 dias de ambiente marinho simulado após lavagem e sem lavagem.	174
Figura 56 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras expostas a 160 dias em ambiente marinho simulado	175

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do PLA de polímeros convencionais, biopolímero e polímeros biodegradáveis de fonte petrolífera.....	26
Tabela 2 - Composições das blendas PLA/copolímero.	58
Tabela 3 – Codificação do estudo e descrição da composição das blendas e dos compósitos.....	66
Tabela 4 – Parâmetros utilizados na classificação granulométrica.....	68
Tabela 5 - Principais bandas de absorção associadas a cada polímero.	80
Tabela 6 - Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas de PLA com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.....	85
Tabela 7 - Resultado da análise de fertilidade do solo utilizado para ensaio de biodegradação.	88
Tabela 8 – Resistência à tração para o algodão antes e após ser enterrado no solo que foi utilizado para o ensaio de biodegradação.	89
Tabela 9 - Valores do comprimento de onda dos grupamentos químicos encontrados no PLA, nas blendas PLA/SEBS e nos seus compósitos com moringa.....	113
Tabela 10 - Valores do comprimento de onda dos grupamentos químicos encontrados no PLA, nas blendas PLA/SEBS e nos seus compósitos com moringa quando expostos a diferentes tempos em ambiente marinho simulado.	116
Tabela 11 - Transições térmicas características das amostras do estudo com 0, 40, 80 e 160 dias de exposição ao ambiente marinho simulado.	119
Tabela 12 - Valores de $T_{inicial}$, $T_{máximo}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ e T_{final} das blendas PLA/SEBS e dos seus compósitos com moringa oleífera.	122
Tabela 13 - Valores de cores L^* , a^* , b^* , $L2$, a^2 , b^2 e IE após 0,24 e 48 horas de exposição ao suco de maçã.	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABS** – Copolímero de acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno
- ASTM** – *American Society for Testing Materials*
- CAGR** – Taxa de crescimento anual composta
- DNA** – Ácido Desoxirribonucleico
- DSC** – Calorimetria exploratória diferencial
- EGMA** – Copolímero de Etileno/metacrilato de glicidila
- EMA-GMA** – Copolímero de etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila
- EVA** – Poli (etileno-co-acetado de vinila)
- FTIR** – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- HDPE** – Polietileno de alta densidade
- IPN** - reticulados poliméricos interpenetrantes
- L/D** – Relação comprimento/diâmetro da extrusora
- MEV** – Microscopia eletrônica varredura
- MO** – Moringa
- PBAT** – Poli (butileno adipato co-tereftalato)
- PBS** – Poli (butileno succinato)
- PCL** – Poli (ϵ -caprolactona)
- PE** – Polietileno
- PEBD** – Polietileno de baixa densidade
- PE verde** – Polietileno verde
- PEgAA** - Polietileno enxertado com ácido acrílico
- PEgMA** - Polietileno enxertado com anidrido maleico
- PET** – Poli(etileno tereftalato)
- pH**– Potencial hidrogeniônico
- PHB** - Poli(hidroxi butirato)
- PHV** – Polihidroxivalerato
- PDLA** - D-poli (ácido láctico)
- PDLLA** - D,L-poli(ácido láctico)
- PLA** – poli (ácido láctico)
- PLLA** – L-poli (ácido láctico)
- PMO** - Polímero de óleo de moringa

PPgAA - Polipropileno com ácido acrílico enxertado

PP verde – Polipropileno verde

PS – Poliestireno

PVA – Poli(álcool vinílico)

PVC – Poli(cloreto de vinila)

RNA – Ácido ribonucleico

SAN - Poli(estireno/acrilonitrila)

SEBS – Poli(estireno-co-etileno-co-butileno-co-estireno)

SEBSgMA – Poli(estireno-co-etileno-co-butileno-co-estireno com anidrido maleico enxertado)

SIS - Poliestireno-isopreno-estireno

SBR – Poli(butadieno-co-estireno)

SBS - Poliestireno e butadieno

SMA – Poli (anidrido maleico-alt-estireno)

T_g – Transição vítrea

TG – Análise termogravimétrica

T_m – Temperatura de fusão cristalina

T – Temperatura

T_c – Temperatura de cristalização

T_{cc} – Temperatura de Cristalização a frio

TPE - Elastômero termoplástico

1. INTRODUÇÃO

Uma realidade que vem sendo apresentada em estudos e na mídia é que os ecossistemas (terrestres e marinhos) estão acumulando milhões de toneladas de resíduos poliméricos (JAMBECK *et al.*, 2015; LEBRETON *et al.*, 2017; BEAUMONT *et al.*, 2019). Pesquisas mostram que 73% dos peixes que habitam zonas remotas do Oceano Atlântico possuem microplásticos no estômago. No total, 452 minúsculas partículas plásticas foram encontradas no estômago e intestino dos peixes avaliados. Estes, são presas de peixes maiores, como o atum e o peixe-espada, popular na dieta dos próximos animais da cadeia alimentar, no caso, os humanos (WIECZOREK *et al.*, 2018).

O descarte incorreto de plásticos no meio ambiente, a escassez de espaço em aterros e as preocupações com as emissões de gases tóxicos durante sua incineração, têm ampliado o interesse quanto ao desenvolvimento de polímeros biodegradáveis a partir de recursos renováveis diferente do petróleo (ABDELWAHAB *et al.*, 2012). Polímeros biotecnológicos e seus respectivos compósitos, têm sido amplamente considerados para uso em aplicações agrícolas, industriais e médicas devido a sua excelente biocompatibilidade e biodegradabilidade (PARK *et al.*, 2017; MERINO *et al.*, 2019; PÉREZ *et al.*, 2019; VERMA *et al.*, 2019; JIA *et al.*, 2020; YAHYA *et al.*, 2020).

A poluição e impactos ambientais causados pelo descarte inadequado e uso excessivo dos materiais poliméricos, a crescente atenção com a saúde humana e a segurança dos alimentos, bem como a consciência da redução dos recursos petrolíferos, vem impulsionando o estudo e o desenvolvimento de polímeros biotecnológicos e polímeros biodegradáveis (DEROINÉ *et al.*, 2014; WANG; WEI; LI, 2018; RIGOLIN *et al.*, 2019; DENG *et al.*, 2019), assim como o estudo da degradação destes polímeros em diferentes ambientes (PELEGRINI *et al.*, 2016; BELTRÁN-SANAHUJA *et al.*, 2020; MONTALVÃO *et al.*, 2020).

Devido à crescente demanda por materiais com menor impacto ambiental, o estudo de blendas poliméricas e compósitos de polímeros provenientes de fontes renováveis e polímeros biodegradáveis tem se intensificado nos últimos anos (SUI *et al.*, 2019). O mercado global de polímeros biotecnológicos e biopolímeros foi estimado

em cerca de 5,4 milhões de toneladas em 2015 e deve crescer a uma taxa média de crescimento composta (CAGR) de aproximadamente 20% de 2016 a 2024 (XIANG *et al.*, 2019). Dentre os polímeros de fontes renováveis e biodegradáveis o poli(ácido láctico) – PLA é um dos de maior destaque (BABU; O’CONNOR; SEERAM, 2013; NARANCIC *et al.*, 2018; DENG *et al.*, 2019; KABIR *et al.*, 2020).

O poli(ácido láctico) (PLA) é conhecido como um polímero biocompatível, bioreabsorvível e biodegradável, atributos estes que o torna superior aos polímeros petroquímicos, principalmente do ponto de vista de consumo energético e ciclo de vida (emissão de CO₂), pois pode ser obtido a partir de recursos naturais diferentes do petróleo (FORTUNATI *et al.*, 2013). Embora o PLA possua as vantagens citadas, existem certas desvantagens em relação ao seu desempenho, como sua baixa resistência ao impacto, baixa resistência ao calor e alta capacidade de sofrer hidrólise (ABDELWAHAB *et al.*, 2012). Além disso, os produtos fabricados com PLA ainda não tiveram seu uso generalizado devido ao seu custo relativamente alto (CHANG *et al.*, 2003; POLLET *et al.*, 2003; RAMSAY *et al.*, 1993). Como consequência, várias pesquisas têm se concentrado na produção de blendas com polímeros biotecnológicos e biodegradáveis para obtenção de materiais ecologicamente planejados. A adição de componentes poliolefinicos a polímeros biodegradáveis também tem sido estudada de forma a se obter produtos com melhores propriedades e com menor custo (BALAKRISHNAN *et al.*, 2010; HAQUE *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2011).

Blendas de PLA com elastômeros termoplásticos são um método eficaz para tenacificá-lo e com isso melhorar suas propriedades utilizando pequenas quantidades do polímero sintético, ou seja, o material desenvolvido advém, em sua maior proporção, de fontes renováveis diferente do petróleo (KRISHNAN *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018; ALIAS & ISMAIL, 2019; YAN & SPONTAK, 2019; BERNARDES *et al.*, 2019; TEJADA-OLIVEROS *et al.*, 2021;). O poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-poliestireno (SEBS) combina com sucesso as suas propriedades elastoméricas com os baixos custos de processamento (TSOU *et al.*, 2015). O SEBS é um copolímero composto por blocos de poliestireno e blocos de borracha. O bloco de borracha é composto por etileno/butilenos (EB) sendo eficiente para atuar como amortecedor, absorvendo a energia do impacto e atuando na interrupção da propagação de trincas em um sistema polimérico (CHOW *et al.*, 2018). O SEBS está disponível comercialmente e possui excelente termoestabilidade, tornando-o um dos principais

candidatos para melhorar a processabilidade e tenacidade do PLA (JOSE et al., 2005; JUÁREZ *et al.*, 2011; QI; LUO; HUANG, 2011; WILKINSON; CLEMENS; HARDING, 2004).

Outra forma de reduzir custos e melhorar a performance dos produtos à base de PLA, é através do uso de fibras naturais, pois estas são ecologicamente amigáveis, totalmente biodegradáveis, abundantemente disponíveis, renováveis, leves e baratas. Além disso, a mistura de fibras naturais com polímeros, podem resultar em uma elevação da resistência específica, além de contribuir no aumento da estabilidade térmica das matrizes poliméricas (GEORGE *et al.*, 2020; SANJAY *et al.*, 2018; VIGNESHWARAN *et al.*, 2020). Dentre as fibras naturais, a moringa oleífera é considerada uma das plantas mais úteis do mundo, pois quase todas as suas partes podem ser utilizadas na alimentação, na medicina tradicional e para fins industriais (ALEGBELEYE, 2018; FALOWO *et al.*, 2018; GUPTA *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2018; VALENGA *et al.*, 2019).

A literatura tem mostrado que a fragilidade e o custo são os principais parâmetros que limitam a comercialização e aplicação generalizada do PLA (DIAS; CHINELATTO, 2019; HAKIM *et al.*, 2017). Além disso, sabe-se que apesar da biodegradação do PLA ser bastante estudada, ainda não está clara a influência da adição simultânea de cargas naturais e poliolefinas, na biodegradação do PLA em diferentes ambientes de degradação. A partir dessa contribuição o uso desses materiais será mais seguro, principalmente em aplicações de uso final (MUNIYASAMY *et al.*, 2016).

O ano de 2021 iniciou com a notícia que devem começar em junho as operações da planta brasileira da empresa norte americana *Earth Renewable Tecknologies* - ERT, empresa que nos Estados Unidos já produz anualmente 24 mil toneladas de polímeros e blendas à base de PLA. A empresa será instalada em Curitiba-PR e inicialmente poderá produzir mil toneladas anuais do material (PLÁSTICO, 2021).

Em razão do exposto, a contribuição acadêmica deste trabalho foi desenvolver blendas poliméricas de PLA/SEBS e biocompósitos de PLA/MO e PLA/SEBS/MO, propondo diferentes teores do SEBS e mantendo a concentração da moringa, empregando métodos distintos, moldagem por injeção com o objetivo de verificar a melhora da tenacidade do PLA e moldagem por compressão visando a produção de

embalagens, avaliação da degradação em diferentes ambientes e ação antioxidante completa este estudo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o efeito da adição de diferentes teores do poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-poliestireno e da moringa oleífera nas propriedades do poli(ácido láctico), bem como investigar a biodegradação desses materiais em solo e ambiente aquático.

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Investigar a influência da adição de diferentes teores do copolímero de poli(estireno-co-etileno-co-butileno-co-etireno) - SEBS em filmes obtidos por compressão para modificar o PLA Ingeo 2003D, assim, verificar o comportamento do material quanto às propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e biodegradação em solo, e desta forma ampliar suas aplicações.
- ✓ Avaliar o efeito da adição de diferentes teores do poli(estireno-co-etileno-co-butileno-co-etireno) na tenacificação do poli(ácido láctico) – PLA Igeo 3251 D e verificar o efeito da adição do SEBS nas propriedades morfológicas; térmicas; mecânicas e químicas de amostras moldadas por injeção.
- ✓ Avaliar a influência do pó de Moringa oleífera (acácia-branca) nas propriedades morfológicas; térmicas; mecânicas e químicas do PLA puro e nas misturas de PLA com o SEBS moldadas por injeção.
- ✓ Investigar a ação do SEBS e da Moringa oleífera na degradação do PLA em ambiente marinho simulado, em diferentes períodos de exposição de amostras que foram moldadas por compressão.
- ✓ Determinar a influência da Moringa oleífera como antioxidante no PLA puro e

na blenda polimérica PLA/SEBS quando em contato com o alimento suco de maçã

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Polímeros Biotecnológicos

Os polímeros obtidos por processo biotecnológico são polímeros os quais a matéria-prima provém de fontes renováveis, tais como milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, mandioca, batata, óleos de girassol, soja, entre outras (BALAKRISHNAN *et al.*, 2012; ZANELA *et al.*, 2015). A matéria-prima renovável utilizada na produção destes polímeros, a biomassa em geral, por possuir um ciclo de vida mais curto, torna esses materiais potenciais substitutos de polímeros de fontes fósseis, cujo ciclo de vida é muito longo. Outros fatores como os grandes impactos ambientais gerados pela produção dos polímeros, causados pelo processo de extração e refino do petróleo, vazamentos de óleo em ambientes marítimos, a escassez e aumento de preço do petróleo, também estimulam esta substituição. Além disso, tais polímeros apresentam consideráveis benefícios ambientais, como a diminuição de emissões de dióxido de carbono e outros gases causadores do efeito estufa e o problema de esgotamento de matéria-prima (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013; PLUTA; PIORKOWSKA, 2015).

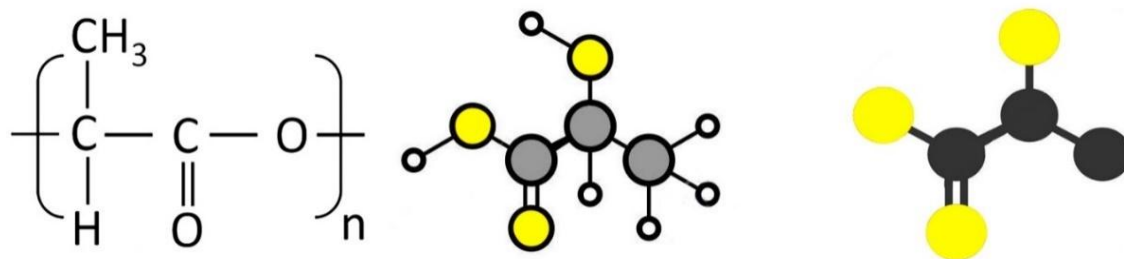
Dentre esta classe de polímeros que vem sendo bastante explorada pela academia e indústria destaca-se o poli (ácido láctico) – PLA.

3.2. Poli(ácido láctico)

O ácido 2-hidroxi-propanóico, conhecido como ácido láctico, é usado como matéria-prima na síntese do PLA, o qual é um poliéster alifático, com estrutura química polar, termoplástico, semicristalino ou amorfo, higroscópico, biodegradável sintético, biocompatível e biorreabsorvível. Sintetizado a partir do ácido láctico proveniente de fontes renováveis que contêm amido ou açúcar, como milho, trigo, cana-de-açúcar, beterraba, batata, dentre outros (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; REN, 2010; LASPRILLA *et al.*, 2012; OJIJO; RAY, 2015; SUI *et al.*, 2019; DENG

et al., 2019). A estrutura química do PLA é apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química do poli(ácido láctico) - PLA.



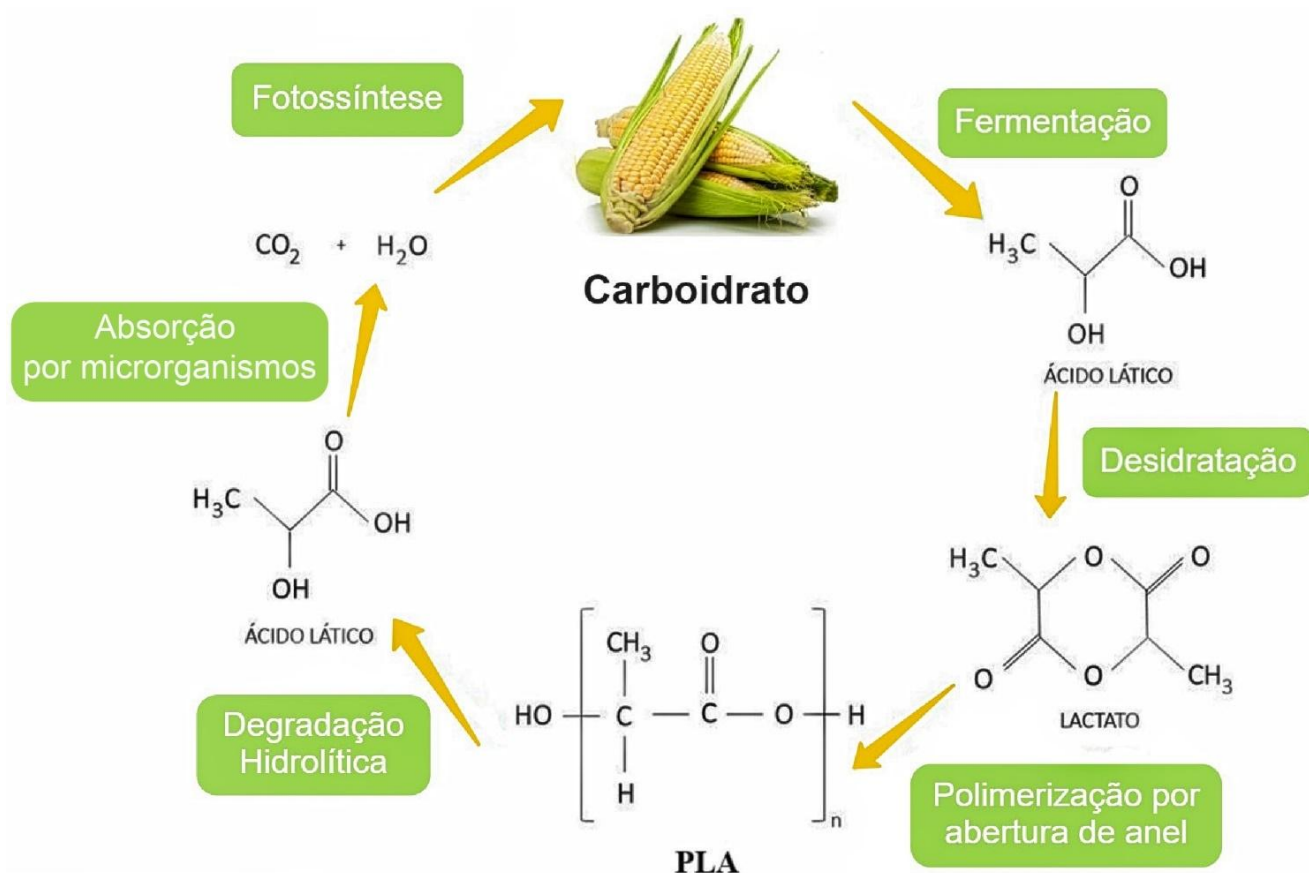
Fonte: A autora (2021).

O ciclo de vida do PLA tem início pela obtenção do monômero (ácido láctico) que é matéria-prima de fonte renovável, fornecedora de carboidrato por processo biotecnológico. Nessa etapa a fermentação de um carboidrato pela ação de microorganismos, gerando o ácido láctico, uma molécula quiral que apresenta dois enantiômeros, L- e D- ácido láctico. Este composto pode ser obtido biologicamente ou sintetizado quimicamente (RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010).

Em seguida, o ácido láctico, através de um processo de desidratação, irá originar o lactato, um diéster cíclico que, devido ao carbono assimétrico, exibe as seguintes estruturas conformacionais: L-lactato, meso-lactato e D-lactato.

Através da polimerização por abertura de anel do lactato, tem-se a formação do poli(ácido láctico) ou poli(lactídeo) (DENG *et al.*, 2019). O PLA produzido, se submetido a condições ideais de biodegradação, após o descarte sofrerá hidrólise, reduzindo o tamanho das cadeias, seguindo da sua absorção por microorganismos, que resultará na produção de CO₂ e água, realimentando o ciclo de carbono através da fotossíntese (AURAS, 2010; REN, 2010; LASPRILLA *et al.*, 2012; LIMA, 2016; SCAFFARO *et al.*, 2019). O ciclo de vida do PLA encontra-se ilustrado de forma simplificada na Figura 2.

Figura 2 - Ciclo de vida do poli(ácido láctico) – PL



Fonte: A autora (2021).

O PLA possui algumas propriedades comparáveis as de polímeros provenientes de fontes fósseis, como: elevado módulo de elasticidade, elevada rigidez, comportamento termoplástico, boa transparência e biocompatibilidade (BALAKRISHNAN *et al.*, 2012 SUI *et al.*, 2019). Estudos mostram que o PLA possui propriedades físicas e mecânicas comparáveis com as do polietileno tereftalato (PET) e poliestireno (PS). Por outro lado suas propriedades térmicas e mecânicas são superiores a de outros poliésteres alifáticos biodegradáveis, como o poli(butileno succinato) (PBS), o poli(hidroxi butirato) (PHB) e a poli(ϵ -caprolactona) (PCL) (LIU; ZHANG, 2011 ; JAMBECK *et al.*, 2015; NEHRA; MAITI; JACOB, 2018).

A Tabela 1 apresenta um comparativo de algumas propriedades do PLA com as de alguns polímeros sintéticos (PET e PS), biopolímero como o PHB e polímeros biodegradáveis como a PCL e o PBAT (CUMKUR; BAOUZ; YILMAZER, 2015; BORDES; POLLET; AVÉROUS, 2009). A produção de PLA consome quantidades consideráveis de dióxido de carbono, ele é reciclável e compostável, sendo uma

alternativa do ponto de vista ambiental e apresenta potencial para melhorar a economia nas propriedades agrícolas (JAMSHIDIAN *et al.*, 2010; PEREIRA; MORALES, 2014).

Tabela 1 - Propriedades do PLA de polímeros convencionais, biopolímero e polímeros biodegradáveis de fonte petrolífera.

	PLA	PET	PS	PHB	PCL	PBAT
T _g (° C)	55-60	75	80-105	0	-6,1	-30
T _m (° C)	155 - 170	245 - 265	-	140 - 180	59 - 64	110 - 115
Módulo elástico (GPa)	3,4	2,8	2,9	3,5	0,2	0,05
Alongamento na ruptura (%)	6-9	130	7	5-8	>500	>500
Resistência ao impacto (J/m)	13	59	27	-	-	-

Fonte: Liu & Zhang, 2011; Jamshidian *et al.*, (2010).

O PLA apresenta, portanto, potencial para diversas aplicações como: embalagens termoformadas, embalagens para alimentos, sacos de adubo e compostagem, capas protetoras, garrafas, membranas, peças em impressão 3D, na área biomédica, implantes cirúrgicos, sistemas de administração de medicamentos, parte de fixação de ossos, fios para sutura absorvíveis dentro do sistema vivo e para esta aplicação, a biodegradação do PLA permite que o mesmo seja bioabsorvido pelos fluidos corporais, na mesma escala de tempo em que ocorre regeneração do tecido (AURAS, 2010; MADHAVAN NAMPOOTHIRI; NAIR; JOHN, 2010; MONTALVÃO *et al.*, 2020; MESSIN *et al.*, 2020).

Embora as propriedades do PLA permitam tais aplicações, o seu uso ainda é limitado por algumas características como a baixa tenacidade à ruptura, baixa taxa de cristalização, elevada rigidez, sensibilidade à umidade, alta taxa de hidrólise, entre outras, desta forma, sendo necessária sua modificação para que possa atender as necessidades de mercado (WU; WANG; CHEN, 2015; LIMA *et al.*, 2019). Blendas

poliméricas utilizando polímeros, copolímeros, fibras naturais são uma excelente alternativa para melhorar essas propriedades (SUI *et al.*, 2019).

3.3. Copolímeros

Copolímero é um polímero que apresenta mais de um mero diferente na cadeia polimérica. São ditos comonômeros cada um dos monômeros utilizados na copolimerização. Em função do modo de distribuição dos diferentes meros dentro da cadeia polimérica, pode-se classificar os copolímeros nos seguintes tipos: copolímero alternado, copolímero em bloco ou bloqueado, copolímero aleatório, ao acaso ou estatístico e copolímero denominado enxertado ou grafitizado (THAKUR *et al.*, 2016)

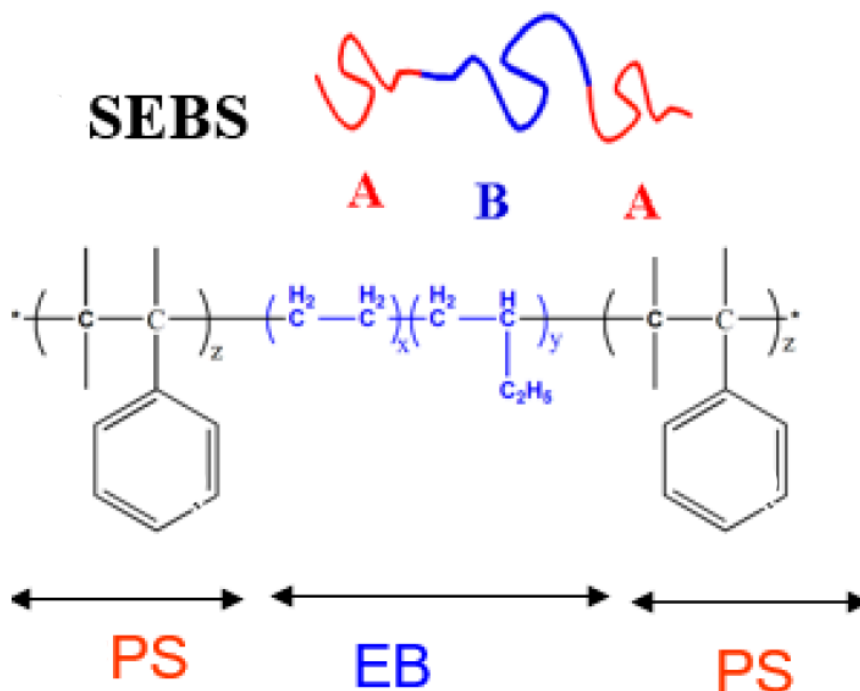
Um exemplo de copolímero alternado é o anidrido maleico/estireno (SMA) (BRADY; QIAN; BRUCE, 2019). Em relação aos copolímeros em bloco é possível citar o copolímero estireno-co-butadieno-co-estireno e butadieno (SBS), o poliestireno-isopreno-estireno (SIS) e o poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-estireno)-SEBS (BÜTÜN *et al.*, 2006; LIMA *et al.*, 2019). São exemplos de copolímeros aleatórios o etileno-co-acetato de vinila (EVA), a copolímero estireno butadieno (SBR), o estireno/acrilonitrila (SAN), o etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila (EMA-GMA) e o etileno/metacrilato de glicidila (EGMA) (BRITO *et al.*, 2012; CALLISTER, 2016; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, J. P, *et al.*, 2019). Dentre os copolímeros enxertados disponíveis comercialmente tem-se o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), polipropileno enxertado com ácido acrílico (PPgAA), o polietileno enxertado com anidrido maleico (PEgMA), o polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA) e o estireno/etileno-butileno/estireno enxertado com anidrido maleico (SEBSgMA) (CANEVAROLO, 2002; UTRACKI, 2014; CALLISTER, 2016).

3.3.1. Poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-poliestireno

O poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-estireno), também conhecido como SEBS e usado nesse trabalho, é um importante elastômero termoplástico (TPE) que comporta-se como borracha sem sofrer vulcanização (LU *et al.*, 2018). Este

copolímero em bloco é composto de duas fases, resultantes da incompatibilidade dos segmentos de poliestireno (rígidos) e de borracha (flexíveis). A fase de poliestireno consiste de pequenos agregados, chamados de domínios, os quais encontram-se finamente dispersos em bloco de butadieno do SBS que foi convertido em unidades de repetição de etileno-butileno formando o SEBS (PERRIN *et al.*, 2017). A estrutura química do SEBS segue representada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura química do poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-estireno-SEBS.



Fonte: YANG *et al.*, (2019).

À temperatura ambiente, os domínios rígidos de poliestireno agem como ligações físicas e o sistema comporta-se similarmente a uma borracha vulcanizada. Quando os domínios de poliestireno são amolecidos as moléculas não estão mais presas, e o polímero pode ser processado como um termoplástico. Enquanto a formação dos domínios dos segmentos de poliestireno leva à alta resistência, a fase etileno/butileno garante um comportamento elastomérico, com alta resiliência, baixo módulo e excelentes propriedades a baixas temperaturas (WU; SHENTU; WENG, 2016; SONG *et al.*, 2018).

O SEBS possui excelente resistência ao calor e aos raios UV, ozônio e ao envelhecimento por agentes atmosféricos. Contempla uma ampla faixa de durezas de

2 Shore A à 60 Shore D, T_g de aproximadamente -60/-90 °C para a fase elatomérica e T_g de 95 °C para o PS, alta resistência à tração, apresenta boa resistência à fadiga e a vários agentes químicos como bases, ácidos, álcoois, detergentes e soluções aquosas. Apresenta ainda alta memória elástica em um amplo intervalo de temperaturas, alto grau de isolamento térmico, ótimas propriedades elétricas. É de fácil pigmentação, processamento e excelente aspecto estético (CONSERVA; DUPONT; POLYMERS, 2011; WU; SHENTU; WENG, 2016).

O copolímero é produzido pela hidrogenação parcial e seletiva do copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS). O SBS é fabricado pela polimerização aniônica do butadieno, que mantém os grupos finais da cadeia polimérica ativos, permitindo a polimerização sequencial do estireno. Este tipo de polimerização também é conhecido como “polimerização viva”. Dessa maneira, o comprimento e a composição de cada bloco podem ser controlados. Na fabricação do SEBS, dependendo da estrutura das unidades derivadas do butadieno encontradas no SBS, podem ser obtidas unidades de etileno substituídas ou unidades de butileno. A vantagem de se saturar o SBS é o aumento da T_g , a estabilidade frente à radiação ultravioleta e a solventes. Logo, o copolímero SEBS também pode ser obtido pela hidrogenação de outro copolímero, do tipo SIS, de estireno-butadieno – estireno (SBS) (WU; SHENTU; WENG, 2016; NEHRA; MAITI; JACOB, 2018; SONG *et al.*, 2018).

No entanto, a hidrogenação também reduz o desempenho mecânico e aumenta o custo do copolímero. O SEBS comercial apresenta baixa resistência a solventes e dissolve-se completamente em tolueno e xileno (WHITE *et al.*, 2011; WU; SHENTU; WENG, 2016; BANERJEE; BHOWMICK, 2017).

Este material é frequentemente misturado com outros polímeros para melhorar seu desempenho, são utilizados como modificadores de impacto para termoplásticos de engenharia e como tenacificador. Nas misturas poliméricas, pode atuar como compatibilizante, tornando a blenda morfologicamente mais estável (TSOU *et al.*, 2015; NEHRA; MAITI; JACOB, 2018; LIMA *et al.*, 2019).

Allen *et al.*, (2004) mostrou que o SEBS se decompõe via cisão de cadeia na ligação entre as fases PS e olefina a 180°C, produzindo grupos terminais de acetofenona na fase PS e ácidos carboxílicos nas extremidades das cadeias de olefinas. Esses estudos mostraram ainda que existe extensa oxidação e reticulação associada a hidroperóxidos formados inicialmente na fase olefínica, mas não foi

evidenciada reticulação na fase PS.

Segundo White *et al.*, (2011) a sensibilidade do SEBS combinados com fatores ambientais (temperatura, umidade e radiação UV-visível), tanto agindo de forma independente ou combinada, afetará as propriedades do polímero e determinará sua vida útil a longo prazo. Portanto, uma compreensão dos mecanismos de envelhecimento é útil para o desenvolvimento de estratégias para melhorar o desempenho do material. Além disso, o aumento da demanda por ciclos mais curtos de desenvolvimento de produtos levou a necessidade de pesquisa por metodologias de teste de durabilidade.

As aplicações do SEBS incluem pavimentações e cobertura de estradas, tapetes, porta luvas, encapsulamento de vidro, guarnições para portas e janelas, guarnições magnéticas para geladeira, revestimento para telefones celular, artigos para mergulho (snorkels, máscaras e nadadeiras), rolhas sintéticas para vinhos e bebidas alcoólicas, escovas de dente e itens de saúde (CONSERVA; DUPONT; POLYMERS, 2011)

Desta forma, este copolímero tem mercado de atuação bastante diversificado, desde o setor automotivo, construção civil, eletrodoméstico, eletrônico, esporte e lazer, alimentício e cosmético, podendo ser adicionado ao PLA, constituindo uma blenda polimérica.

3.4. BLENDA POLIMÉRICAS

Mistura polimérica ou blenda polimérica é definida como uma mistura física de polímeros ou copolímeros, cujas propriedades físico-químicas são diferentes daquelas apresentadas pelos seus componentes individuais. A afinidade entre as moléculas dos componentes deve ser a mais adequada possível para que ocorra a transferência de propriedades de um componente para outro (QUENTAL *et al.*, 2010; UTRACKI, 2014).

As propriedades de uma blenda polimérica são determinadas pela miscibilidade dos componentes e pelo comportamento das fases. Em alguns casos, as propriedades de uma blenda miscível são intermediárias às dos seus componentes individuais. Entretanto, as blendas poliméricas mais interessantes são aquelas em que

há um efeito sinérgico, tal que suas propriedades, como propriedades mecânicas, barreira, térmicas, dentre outras, sejam superiores, às dos seus componentes individuais. Portanto, a preparação de blendas poliméricas constitui-se como uma alternativa, mais rápida e de menor custo, do que a síntese de novos polímeros com as propriedades desejadas, além de ser versátil, pois características diferentes podem ser obtidas apenas com a mudança da composição da mistura (HAMAD *et al.*, 2018).

Algumas das razões para o desenvolvimento de misturas poliméricas são, por exemplo, o desenvolvimento de materiais com melhoria de um conjunto de propriedades como: resistência ao impacto, rigidez, ductilidade, propriedade de barreira, propriedades térmicas, resistência à degradação, resistência a solventes, resistência à abrasão, flamabilidade, alternativa para reciclagem, uma vez que uma fração de um polímero descartado pode ser incorporada a um polímero virgem resultando em um material com boas propriedades e baixo custo; melhoria da processabilidade, entre outras (ULTRACKI, 2014; HAMAD *et al.*, 2018).

3.4.1. Métodos de obtenção das blendas poliméricas

As blendas poliméricas podem ser obtidas por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica. As blendas por solução, cujo desenvolvimento ocorre, geralmente, em laboratório, envolvem a utilização de um solvente comum a ambos os polímeros ou a mistura homogênea das soluções particulares de ambos os componentes. Os reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN), são caracterizados por seus constituintes individuais se interpenetrarem e formarem reticulados, sem que haja reação química entre eles. São obtidos por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados individuais. A mistura mecânica envolve aquecimento, para amolecer ou fundir os componentes, e alto cisalhamento, ambos necessários para favorecer a mistura. A mistura mecânica utiliza equipamentos comuns, disponíveis nas indústrias de processamento, tais como: misturadores de rolos, misturadores internos ou extrusoras de rosca simples ou dupla (ULTRACKI, 2014; IBRAHIM KHAN, MUHAMMAD MANSHA, 2018; JAMES; THOMAS; THOMAS, 2019).

Na indústria, as blendas poliméricas são geralmente preparadas em misturadores fechados ou contínuos. Além de prático e econômico, a mistura

mecânica de polímeros no estado fundido apresenta a vantagem de não utilizar solventes que evaporam prejudicando o meio ambiente. Muitos fatores controlam a evolução da morfologia da mistura polimérica durante seu preparo, alguns deles são: a composição da mistura polimérica, a temperatura de mistura, a qual afeta as propriedades reológicas dos componentes constituintes, a razão de viscosidade, a duração na câmara de mistura ou tempo de residência na extrusora e, a velocidade dos rotores da câmara de mistura ou velocidade da rosca da extrusora (CIARDELLI; RUGGERI; PUCCI, 2013).

3.4.2. Métodos de Preparação de Blendas Poliméricas com Poli(ácido láctico)

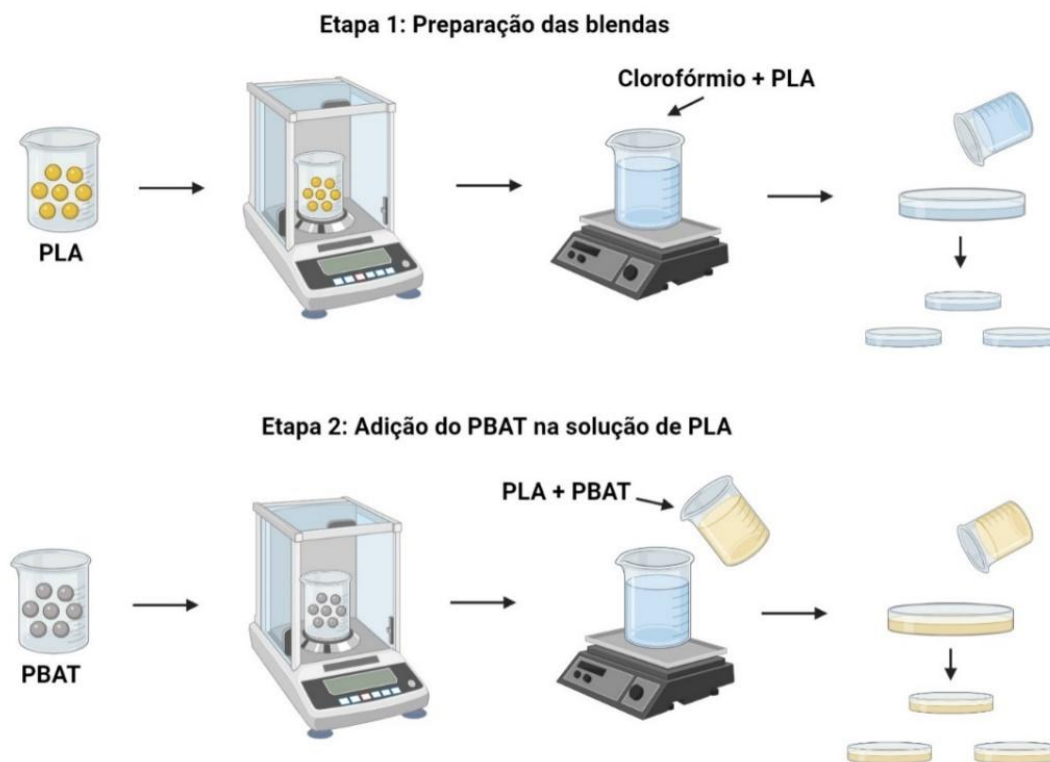
Podem ser utilizados dois métodos diferentes para a preparação de misturas com PLA: a mistura por solução e mistura mecânica. No entanto, a seleção de um método específico para preparar blendas poliméricas com PLA depende da miscibilidade dos componentes da mistura, a estrutura física e propriedades mecânicas do produto final (ARRIETA *et al.*, 2017; HAMAD *et al.*, 2018).

3.4.2.1. Blendas poliméricas por método de solução (*solvent casting*)

O método de fabricação de blenda polimérica por solução geralmente envolve três etapas: a dissolução do polímero com a mistura de um solvente adequado, mistura mecânica dos componentes da mistura e, eventualmente, a evaporação do solvente. Devido às dificuldades na evaporação de solventes e alto custo, esse método é considerado não escalável no nível industrial (HAMAD *et al.*, 2018), mas a técnica vem sendo aperfeiçoada, recebendo destaque pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) (LEITE *et al.*, 2017) .

Para evitar a degradação e reações químicas intercadeias que podem ocorrer durante a mistura fundida do PLA com alguns polímeros naturais, o método de mistura da solução é considerado uma boa estratégia, particularmente para aplicações biomédicas (LASPRILLA *et al.*, 2012; HAMAD *et al.*, 2018). A Figura 4 representa uma ilustração esquemática do método de preparação de misturas poliméricas por solução (*solvent casting*) do PLA com o poli(butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT.

Figura 4 - Ilustração esquemática do método por solução (solvent casting) de blenda polimérica de PLA com PBAT.



Fonte: A autora (2021).

Vários solventes são comumente utilizados durante a preparação de misturas poliméricas com PLA através do método de mistura por solução, incluindo clorofórmio, diclorometano (NUR ATIQA *et al.*, 2019) dimetilformamida, tetra-hidrofurano e 1,4-dioxano. O tipo de solvente pode desempenhar um papel crucial na determinação da morfologia final da blenda polimérica com PLA preparada por esse método (HAMAD *et al.*, 2018).

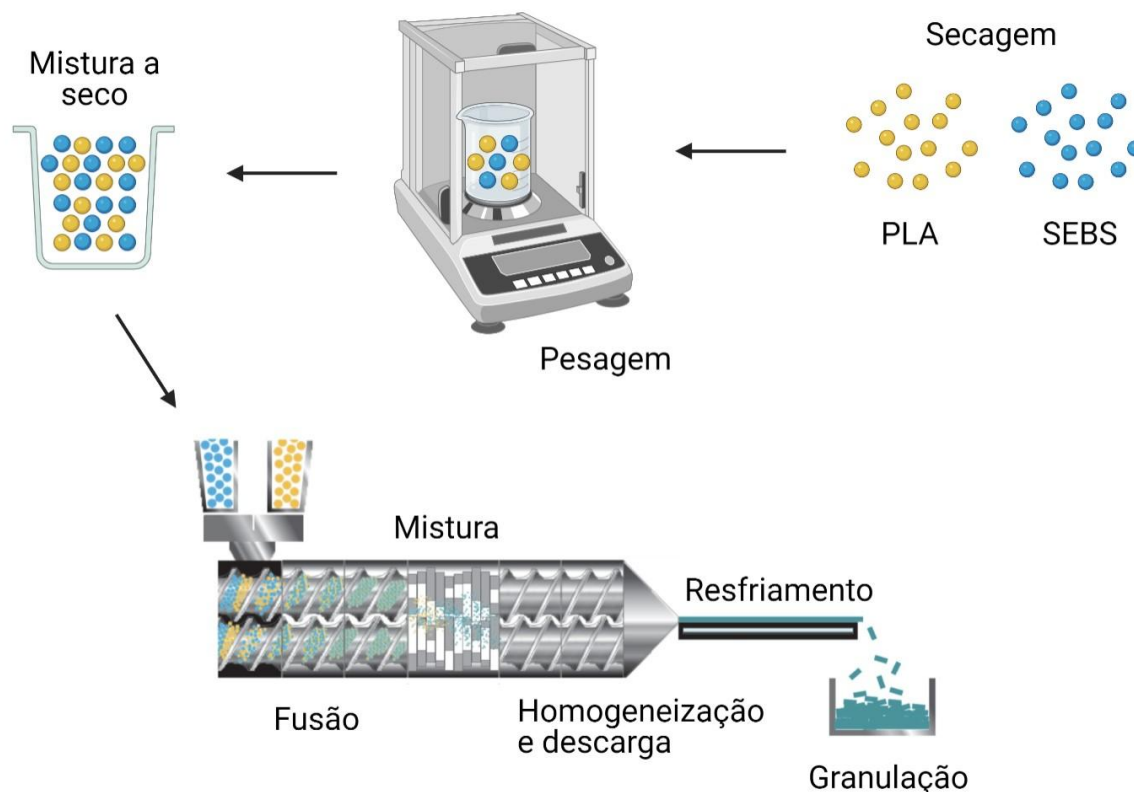
3.4.2.2. Blenda polimérica por método mecânico (por fusão)

Ao contrário do método de fabricação de blenda por solução, na preparação de misturas poliméricas de PLA por fusão não há contaminação por solvente nem necessidade de sua remoção durante a preparação (ARRIETA *et al.*, 2017). Os componentes misturam-se a uma temperatura acima das temperaturas de fusão dos componentes dentro de um misturador aquecido, como misturador interno, como os reômetros de torque, misturador termocinético. Nestes o aquecimento acontece pelo

cisalhamento dos materiais, extrusora monorosca ou dupla-roscas. No entanto, para nível industrial, o uso da extrusora dupla-roscas é mais adequado, pois a mistura é mais eficiente, os tempos de mistura são mais baixos e a produtividade é maior. Este método, é particularmente interessante devido a vários méritos, como simplicidade, custo-benefício do processamento e disponibilidade em nível industrial, que permitem obter materiais com desempenho desejado alterando a composição da mistura (HAMAD *et al.*, 2018). Nos misturadores internos e homogeneizadores a quantidade de material utilizado é na faixa de gramas, nas extrusoras de laboratório a quantidade varia de 1 kg a 5 kg e é sempre importante considerar as eventuais perdas no processo e limpeza do equipamento. Existem algumas extrusoras de bancada, onde é utilizado quantidades menores de material.

Além disso, o PLA deve ser seco antes da mistura, pois um alto teor de umidade pode levar à sua degradação hidrolítica, formação de bolhas, delaminação e marcas na superfície que podem reduzir a qualidade do produto final. Os parâmetros de processamento, como velocidade das roscas, tempo de mistura e perfil de temperatura, devem ser otimizados durante o processo de extrusão (URQUIJO; GUERRICA-ECHEVARRÍA; EGUIAZÁBAL, 2015). A Figura 5 representa uma ilustração esquemática do método de preparação de blenda polimérica pelo processo mecânico (por fusão), de uma blenda de PLA com o poli (estireno-co-etileno-co-butileno-co-estireno) – SEBS.

Figura 5 - Esquema de preparação de mistura polimérica pelo método mecânico (por fusão).



Fonte: Autor (2021).

Existem várias abordagens para avaliar o custo de uma blenda polimérica (UTRACKI, 2014). Com base nessa informação torna-se relevante uma estimativa de custo desse material.

3.4.2.3. Custo de uma blenda polimérica

O custo de uma blenda é dado pela Equação 1 (UTRACKI, 2014).

$$C = w_1 C_1 + w_2 C_2 + w_3 C_3 + K$$

Equação 1

Sendo C o custo em dólar por quilograma de blenda, w_1 é a concentração do polímero 1, w_2 é a concentração de polímero 2, w_3 é a concentração do compatibilizante (caso for adicionado na mistura), K é o custo do processamento. O custo do processo depende da escala de produção (UTRACKI, 2014).

Com a fabricação de blendas poliméricas é possível atingir propriedades de interesse dos polímeros como aumento na tenacidade.

3.5. TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS

A tenacidade é a capacidade do material em absorver energia mecânica sob deformação sem se romper, ou seja, é uma medida da energia necessária para o crescimento de trincas e fratura (SUN *et al.*, 2009). A tenacificação de polímeros é o processo utilizado para aumentar a tenacidade destes materiais. Portanto, os polímeros tenacificados são plásticos que sofreram um processo de modificação em sua estrutura/microestrutura para aumentar sua tenacidade (COUTINHO *et al.*, 2007).

Os materiais que possuem baixa tenacidade (frágeis ou quebradiços) geralmente não suportam deformações plásticas e sofrem um processo de fratura (ruptura) frágil sob baixos níveis de deformação. O processo de fratura (ruptura) frágil é totalmente descontrolado, ou seja, o processo de falha é catastrófico. Uma vez iniciado o processo de falha catastrófica nunca se sabe quando o material entrará em processo de ruptura. Este tipo de fenômeno é indesejável para aplicações estruturais (KOH; ZHANG; HE, 2018).

Materiais que possuem elevada tenacidade (dúcteis ou tenazes) são capazes de sofrer grandes deformações permanentes sem que ocorra a fratura frágil. Neste caso o processo de ruptura ocorre através da fratura dúctil, que proporciona maior controle de falha (GIGANTE *et al.*, 2019).

A tenacificação é um dos parâmetros decisivos na seleção de um dado polímero para ser utilizado como material de engenharia (SUN *et al.*, 2009). Nas misturas de termoplásticos reforçados com elastômeros, quando se aplica uma tensão, as partículas elastoméricas dispersas concentram ou absorvem esta tensão, provocando uma alteração do estado de tensão da fase matricial e uma intensa deformação plástica, melhorando assim a resistência ao impacto do material. A absorção-dissipação de energia pelas partículas dispersas ocorre por diferentes mecanismos, tais como, cavitação, deformação plástica e por deformação-cavitação (COUTINHO *et al.*, 2007; CASTRO *et al.*, 2014).

Os fatores que afetam a resistência ao impacto desses materiais são a fração mássica do elastômero, tamanho, distribuição e morfologia das partículas

elastoméricas, temperatura de transição vítrea (T_g) e afinidade química ou nível de adesão interfacial entre os polímeros constituintes (COUTINHO *et al.*, 2007). Um agente compatibilizante pode ser adicionado à mistura polimérica a fim de melhorar a adesão interfacial. No caso de copolímeros em bloco, uma boa adesão entre os segmentos dos blocos do copolímero com as fases matricial e dispersa, melhora a transferência de tensão entre essas fases resultando na melhoria das propriedades interfaciais com consequente diminuição da separação e do tamanho da fase dispersa (COUTINHO *et al.*, 2007; LIMA *et al.*, 2019).

Alguns polímeros como o PLA apresentam baixa tenacidade. Alternativas para melhorar esta propriedade são:

- ✓ Uso de um aditivo plastificante. Este material promove aumento na tenacidade através da redução da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero e do aumento da ductilidade, ou da transição de comportamento frágil para dúctil (NEKHAMANURAK, *et al.*, 2012; RABELLO, 2013).
- ✓ Copolimerização com um monômero que gere polímeros mais flexíveis. A síntese de um copolímero utilizando um comonômero mais flexível, assim como no caso da adição do plastificante a matriz, observa-se redução nos valores de T_g , assim como redução nos valores de módulo de elasticidade (QI; LUO; HUANG, 2011; LEE, *et al.*, 2013).
- ✓ Modificação da morfologia cristalina. Esta alternativa para tenacificação restringe-se a polímeros semicristalinos, na qual o PLA se inclui. Vários autores estudaram o comportamento desse polímero em condições controladas de resfriamento e/ou tratamento térmico de recozimento para entender as condições de cristalização e sua relação com as propriedades mecânicas (OYAMA, 2009; CARRASCO, *et al.*, 2010; RATHI *et al.*, 2011; LIMA, *et al.*, 2019). Com o tratamento térmico de recozimento as moléculas do PLA tem tempo suficiente para se organizarem e com isso aumentar o seu grau de cristalinidade, provendo aumento na tenacidade do PLA (LIMA *et al.*, 2019).

- ✓ Adição de carga ou nanocarga. Liu *et al.*, (2011) avaliaram o nanocompósito de PLA com argila montmorilonita organofílica (OMMT) e SEBS enxertado com anidrido maléico. O nanocompósito foi preparado em extrusora dupla rosca seguido de moldagem por injeção. Pode-se observar que o SEBSgAM pode atuar como agente tenacificante do nanocompósito de PLA/OMMT. Isso foi evidenciado pelo aumento do alongamento e resistência ao impacto e diminuição do módulo de elasticidade e resistência à tração.
- ✓ Produção de uma blenda polimérica, através da mistura do polímero rígido com fase elastomérica é outra alternativa para promover a tenacificação de polímeros. Esta alternativa foi a escolhida para ser desenvolvida neste trabalho, pois ao optar pela produção de uma blenda polimérica, poupa-se a necessidade de investir no desenvolvimento de novos monômeros (ou comonômeros), ou de novos processos de polimerização (UTRACKI, 2014). Pode-se também reduzir tempo e custo na etapa de desenvolvimento do produto, além de ser um método que facilita a transferência de tecnologia, da academia para a indústria, por utilizar equipamentos comuns no processamento de materiais poliméricos.

3.6. BLENDA POLIMÉRICAS DE PLA COM SEBS

A mistura do poli(ácido láctico) (PLA) com outros polímeros é uma maneira eficaz e conveniente para a modificação das propriedades do PLA e desta forma possibilitar sua utilização em um maior número de aplicações. Diversos polímeros têm sido empregados, dentre os quais é possível destacar os copolímeros, cujos grupos funcionais podem interagir com os grupos funcionais terminais do PLA, permitindo a obtenção de blendas poliméricas com propriedades superiores as do PLA. A seguir são apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura, nos quais foram utilizados o SEBS para modificação das propriedades do PLA.

Hashima *et al.*, (2010) estudaram blendas poliméricas de PLA, com o

copolímero SEBS. As blendas foram preparadas por extrusão, os corpos de prova moldados por injeção e caracterizados por ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao impacto. Os resultados foram avaliados antes e após tratamento térmico de recozimento, onde as amostras foram submetidas a uma temperatura de 80 °C por 48 horas em um forno do tipo geer. Os resultados indicaram que ao adicionar SEBS, tanto o alongamento na ruptura como a resistência ao impacto foram melhorados. No entanto, com tratamento térmico, essas propriedades foram prejudicadas.

Qi, Luo e Huang (2011) investigaram o efeito da enxertia do SEBS no poli (ácido láctico) e as propriedades da mistura polimérica de PLA com o copolímero tribloco formado de poli (estireno-co-etileno-co butileno-co-estireno) (SEBS-g-PLA). A blenda polimérica PLA/SEBS-g-PLA foi preparada em um misturador interno e os corpos de prova para ensaios de resistência à tração e impacto foram preparadas por injeção. Verificou-se que o SEBS-g-PLA pode ser utilizado como um modificador para melhorar a resistência ao impacto e alongamento na ruptura do PLA.

Jiang *et al.*, (2013) investigaram misturas poliméricas de PLA com o SEBS com anidrido maleico enxertado (SEBSgMA). As misturas poliméricas, contendo diferentes frações do copolímero (10, 20, 30 e 40% em massa), foram preparadas em uma extrusora dupla rosca e, em seguida, moldadas por injeção. A caracterização foi realizada por meio de ensaio reológico, espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaio mecânico de resistência ao impacto. Por MEV, observou-se que a mistura polimérica PLA/SEBSgMA (60/40) apresentou co-continuidade de fases. Foi evidenciado por estudos reológicos e FTIR que ocorreu reação química entre o PLA e o SEBS-g-MA, e que a incorporação do copolímero promoveu aumento da resistência ao impacto.

Tsou *et al* (2015) analisaram o efeito da adição do SEBS nas propriedades do PLA, utilizando duas concentrações do copolímero de 10 e 30%. As misturas poliméricas foram preparadas por fusão em misturador interno, a 60 rpm e 190° C por 5 minutos. As amostras foram caracterizadas por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de Raios-X (DRX), MEV e ensaio mecânico de resistência à tração. Os valores de TG demonstraram que a estabilidade térmica do PLA melhorou com a adição do SEBS, já os resultados de DRX indicaram que a adição do copolímero ao PLA não alterou os picos característicos do PLA e sua forma

cristalina, por DSC foi observado uma pequena diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g), a intensidade dos picos da temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) do PLA foi reduzida com a adição de SEBS, já intensidade dos picos da temperatura de fusão (T_m) foram semelhantes com as do PLA puro. A análise morfológica das blendas PLA/SEBS revelou que as moléculas de SEBS não eram miscíveis com as moléculas de PLA, o alongamento foi melhorado, enquanto a resistência à tração foi reduzida com aumento da quantidade de SEBS.

Lima *et al.*, (2019) estudaram o efeito da adição do SEBS e de tratamento térmico de recozimento nas propriedades do PLA. A mistura polimérica foi preparada em extrusora dupla rosca e os corpos de prova foram moldados por injeção. O tratamento térmico de recozimento foi feito em estufa a vácuo por 2 h e 30 minutos, na temperatura de 90 °C. Os resultados de DRX e DSC mostraram que o tratamento térmico de recozimento promoveu à cristalização da matriz de PLA, resultando no aumento da resistência ao impacto. As misturas de PLA/SEBS contendo 5 e 10% de SEBS apresentaram resistência ao impacto superior antes e após o tratamento térmico de recozimento em comparação ao PLA puro. Com as medições reológicas sob fluxo de cisalhamento dinâmico-oscilatório, observou-se que em baixas frequências o PLA puro e as misturas PLA/SEBS contendo 5 e 10% de SEBS exibiram um comportamento newtoniano, enquanto a mistura contendo 15 e 20% de SEBS apresentaram comportamento pseudoplástico. Os gráficos Cole-Cole e Han, assim como o MEV comprovaram a imiscibilidade das misturas poliméricas PLA/SEBS. O tratamento térmico de recozimento não teve efeito sobre a morfologia das misturas de PLA/SEBS, mas melhorou a resistência ao impacto.

Tejada-oliveros *et al.*, (2021) observaram o comportamento do PLA com SEBS e óleo de linhaça. As misturas foram preparadas por extrusão nos percentuais de PLA/SEBS 80/20 e PLA/SEBS/Óleo de linhaça 80/20/5 pcr e em seguida moldadas por injeção. O material foi caracterizado por propriedades mecânicas de resistência à tração e impacto, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM), DSC, TG, análise térmica mecânica dinâmica (DMTA), colorimetria. Pode-se observar que a adição do SEBS proporciona aumento notável de 4,8 kJ/m² ao PLA. Apesar disso, as blendas PLA/SEBS são imiscíveis, como observado pela microscopia, característica com uma matriz de PLA frágil na qual as microesferas SEBS (como gotículas) estão finamente dispersas. A adição do óleo de linhaça

proporcionou uma estabilidade térmica melhorada, como a caracterização de TG revelou. O DMTA corroborou com a observação da má compatibilidade entre PLA e SEBS. O ensaio de colorimetria mostra que o PLA exibe clara transparência devido à sua estrutura amorfa, conforme confirmado pelo DSC. Além disso, ao utilizar o SEBS e o óleo de linhaça, a transparência é perdida, provavelmente devido à falta de miscibilidade entre ambos os polímeros.

Outra alternativa para aperfeiçoar as propriedades do PLA é adicionando fibras naturais formando um material compósito.

4. COMPÓSITOS

Compósitos são materiais multifásicos formados pela combinação de dois ou mais diferentes materiais, produzindo propriedades únicas e sinérgicas, diferentes daquelas de seus componentes individuais (LIGOWSKI; SANTOS; FUJIWARA, 2015).

Um compósito é constituído por duas fases, o reforço e a matriz. A matriz pode ser polimérica, metálica ou cerâmica, e é responsável por envolver a outra fase e transferir esforços entre os componentes (BAJPAI; SINGH; MADAAN, 2014).

Matrizes poliméricas oferecem baixa densidade, fácil modelagem, são resistentes quimicamente e possuem baixo custo. (LIGOWSKI; SANTOS; FUJIWARA, 2015).

4.1. Compósitos Poliméricos Biodegradáveis

Segundo Mitra (2014), compósitos biodegradáveis são constituídos por fibras naturais e matrizes poliméricas que podem ser renováveis ou não, tendo como condição, um de seus componentes ser caracterizado como biodegradável. Podem ser classificados como compósito biodegradável:

- ✓ Compósitos de fibras naturais reforçadas com matrizes poliméricas não renováveis.
- ✓ Compósitos de fibras sintéticas com matrizes renováveis.
- ✓ Compósitos de fibras naturais com matrizes renováveis.

A incorporação de fibras vegetais em compósitos, tende a melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros, provenientes de recursos renováveis e reduzir o

custo de produção, porém, os polímeros de fontes renováveis têm como limitação de aplicação por serem mais duros e quebradiços. Entretanto, segundo Vilaplana *et al.* (2010), suas propriedades de rigidez e resistência mecânica podem ser melhoradas com a incorporação de reforços, como as fibras e os resíduos lignocelulósicos.

Oliveira (2016) realizou em seu estudo uma análise do comportamento mecânico, térmico e morfológico dos compósitos obtidos da incorporação da fibra de Curauá na matriz de PLA visando o não acúmulo de materiais poliméricos em aterros e lixões.

Nas patentes encontradas, foi verificado que existem invenções que se aproximam do trabalho pela composição do compósito por utilizarem poliéster, mas nada se assemelha ao produto polimérico.

A Patente CA 2427012 intitulada: “Formulações de compósitos à base de polilactídeos ecologicamente corretos”, refere-se a produtos à base de polilactídeo, aplicados à ladrilhos duráveis ou revestimentos de piso em folha feitos de uma ou mais camadas de polímeros, os quais são adequados para o tráfego de pedestres em situações domésticas e/ou outras situações onde há o uso prolongado.

A Patente CZ 2012729A3 com Título “Biocompósito com matriz de PLA e fibras de banana”, refere-se a composições compostas com matriz de PLA e cargas de fibra natural de banana para a produção de peças plásticas com propriedades de maior utilidade. A essência da invenção reside no fato de que o composto contém de 50 a 90% em peso de PLA e de 10 à 50% em peso de fibra de banana natural.

A Patente US 9809687B2 com Título: “Processo de fabricação de um compósito plastificado e termoformável contendo fibra de celulose e um polímero moldável”, refere-se ao processo de fabricação de um compósito plastificado termoformável contendo fibra de celulose e poli(ácido láctico), cujo compósito tem uma resistência ao impacto melhorada.

A Patente US 2015/0361258 A1 com título: “Materiais biocompósitos à base de poli(ácido láctico) com tenacidade e temperatura de distorção térmica melhoradas e os métodos de fabricação e uso dos mesmos”, está no campo de misturas de poli(ácido láctico) com cargas de enchimentos, agentes de nucleação e/ou extensores de cadeia que exibem resistência ao impacto e temperatura de distorção térmica maiores do aquelas observadas no poli (ácido láctico) puro ou virgem.

Após extensa pesquisa, a aplicação e formulação de produtos tendo como

base o biopolímero PLA aditivado com pó da folha de *Moringa oleífera* a partir do processamento por extrusão não foi encontrado.

5. MORINGA OLEÍFERA

A *Moringa oleífera* é uma planta da família Moringaceae, também conhecida como acácia-branca, árvore-rabanete-de-cavalo, cedro, moringueiro e quiabo-de-quina, é uma árvore de crescimento rápido, nativa da Índia (RAMAN; ALVES; GNANSOUNOU, 2018), porém atualmente cultivada em diversas regiões tropicais, subtropicais e semiáridas (FINZI-QUINTÃO *et al.*, 2019). Uma das razões pela qual a utilização desta planta vem ganhando volume em todo mundo, está na facilidade do seu cultivo. A *Moringa oleífera* não tem exigências ao tipo de solo e adubação, é tolerante a pragas e doenças, adaptando-se bem nas regiões (SILVA, G. F., BERGAMASCO, R. SERAFINI, M. R., SANT'ANA, 2018). Segue representada na Figura 6 a planta de *Moringa oleífera* cultivada no Brasil.

Figura 6 - Planta de *Moringa oleífera* cultivada no Brasil.



Fonte: A autora (2021).

No Brasil a utilização da Moringa destaca-se historicamente desde 1950 e sua produção está concentrada no Nordeste brasileiro, mais especificamente nos estados do Maranhão, Piauí e Ceará, onde é conhecida como “Lírio Branco” (LORENZI, H., MATOS, 2008). Outro nome popular dessa planta no Brasil é o Quiabo de Quina (FRANCO, 2010).

Devido ao seu alto valor nutricional a planta vem tornando-se conhecida no mundo todo. Existem diversos fitoquímicos como glucosinatos, isocianatos, flavonoides, antocianinas, cinamatos presentes em diferentes partes da árvore (CUELLAR-NUÑEZ *et al.*, 2018). Estudos relatam que o extrato das folhas da acácia-branca oferecem ação antimicrobiana e antioxidante podendo ser usado em indústrias de processamento de embalagens e alimentos (LEE; YANG; SONG, 2016; FALOWO *et al.*, 2017; RAMAN; ALVES; GNANSOUNOU, 2018).

Falowo *et al.*, (2017) investigaram os efeitos dos extratos de folhas da Moringa oleífera na estabilidade oxidativa da carne moída de bovinos. Com o estudo concluíram que a Moringa pode ser utilizada para substituir antioxidantes sintéticos, uma vez que o material atua doando íons de hidrogênio para inibir a formação de radical livre e desta forma inibindo a oxidação do alimento.

Lee *et al* (2016) combinaram extrato das folhas de moringa e extrato de pele de peixe para projetar um agente antimicrobiano e filme de embalagem antioxidante com propriedades mecânicas aumentadas. A atividade antimicrobiana do extrato de folhas da moringa deriva da presença de certas proteínas e isotiocianato de benzila que podem inibir a ação de crescimento microbiano. O filme confeccionado e utilizado como embalagem contendo extrato da folha de Moringa inibiu os lipídios e desta forma protegeu contra a oxidação do queijo Gouda durante o armazenamento devido à existência de agentes quelantes de ferro, como flavonoides, contribuindo para um maior prazo de validade do produto.

Comumente referida como a "árvore de baqueta", é um membro da família Moringaceae, que cresce durante a maior parte nos trópicos e é nativa da região sul do Himalaia, noroeste Índia, Paquistão, Bangladesh e Afeganistão (FINZI-QUINTÃO *et al.*, 2019). É considerada como uma das plantas mais úteis do mundo, porque quase todas as suas partes podem ser utilizadas como alimento, em medicamentos tradicionais e para fins industriais (FAHEY, 2005; AYRILMIS *et al.*, 2019).

Além disso, a farinha das sementes e folhas tem sido usada na formulação de

alimento infantil para aumentar o conteúdo de proteínas. A parte externa da fruta é muito dura e áspera, e acaba sendo um resíduo descartado, o qual é rico em fibras e desperdiçado em indústrias comerciais depois de render seu valor econômico. Em alguns estudos este resíduo da *Moringa oleífera* é testado para garantir sua potencialidade em matrizes poliméricas e encontrar aplicações em embalagens industriais (NAYAK; KHUNTIA, 2019).

Desta forma, vários trabalhos de pesquisa foram realizados em diferentes partes da árvore de *Moringa oleífera* para encontrar respectivas aplicabilidades. Verificou-se que em compósitos poliméricos onde foram adicionadas as fibras da casca de *Moringa oleífera* como reforço o produto resultou com excelentes propriedades mecânicas (SÁ FILHO, 2013; BINOJ J S, 2018; AYRILMIS *et al.*, 2019).

Além do uso na indústria de alimentos e ração animal, as partes das árvores de *Moringa* têm sido utilizadas em outras indústrias relevantes, como energia, agricultura, indústria de cosméticos e medicina (RAMAN; ALVES; GNANSOUNOU, 2018).

Finzi-Quintaõ *et al* (2018) realizaram a polimerização do óleo de moringa (MO) por micro-ondas na ausência de catalisadores. O óleo de *Moringa* e um polímero fabricado a partir da moringa (PMO) foram utilizados como agente biodegradável para misturas de polietileno de baixa densidade (PEBD) com poli(butileno adipato-co-tereftalato) / poli(ácido láctico) (PBAT / PLA). As misturas produziram filmes que foram caracterizados e submetidos à análise de biodegradação para discutir a influência dos componentes da moringa. Os resultados mostraram que ambos os componentes da moringa melhoraram as propriedades térmicas e reduziram a fase cristalina da mistura. A adição de PMO melhorou a capacidade de biodegradação em até cinco vezes, enquanto o MO melhorou até três vezes. Os resultados mostraram a maior influência dos componentes da moringa na biodegradação de misturas com os polímeros citados.

Mishra & Sinha (2020) aplicaram folhas de moringa oleífera como carga reforçante em compósitos epóxi para aplicações semi-estruturais. Seus compósitos apresentaram maior resistência à água, e maior resistência à tração e flexão, em comparação com o epóxi puro, para uma fração de carga de 20%. Pode-se concluir que a utilização das folhas de moringa é uma ótima alternativa as cargas sintéticas, podendo ser facilmente aplicada em demandas semi-estruturais. Além disso, seu uso

aumenta as chances de eliminação de plantas não lenhosas intrusas e destrutivas.

A *Moringa oleífera* tem sido pesquisada no que diz respeito à tecnologia aplicada e Engenharia de Materiais. Não existem patentes associadas a estudos de tecnologia utilizando a moringa. Em blendas e compósitos poliméricos, até mesmo o número de artigos publicados não é tão elevado (inferior a 600) o que demonstra um vasto campo de possibilidades que existe para pesquisar sobre esta planta e suas potencialidades na área de compósitos (DOU; KISTER, 2016).

Cerca de 40% dos artigos publicados contendo o termo moringa, estão relacionados a farmacologia e fármacos, ciência e tecnologia de alimentos, química medicinal e ciência de plantas. A parcela de publicações na área de Engenharia Química e tecnologias associadas à Engenharia de Materiais, quando somadas não ultrapassam 10% (DOU; KISTER, 2016).

Outro aspecto importante para ser avaliado sobre as estruturas desses materiais e garantir sua integridade durante sua aplicabilidade ou descarte é a sua degradação abiótica (sol, calor, umidade) e degradação biológica, conhecida como biótica.

6. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação abiótica é uma reação química que leva a cisão das cadeias poliméricas que pode alterar irreversivelmente a propriedade de interesse do material polimérico ou de um compósito polimérico. Esta qualidade de interesse entende-se como a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico, como por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, a resistência mecânica, a dureza e até mesmo o aspecto visual (DE PAOLI, 2008).

Portanto, a degradação ou a alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares. Pode ser um processo de despolimerização, oxidação, reticulação ou ainda cisão de ligações químicas, podendo ser causada por diferentes eventos, dependendo do material, do uso e da forma de processamento (DE PAOLI, 2008; CELINA, 2013).

A degradação do polímero pode ter sua origem em diferentes aspectos combinados e pela diversidade de variáveis envolvidas no processo de degradação

em si. Ela depende da natureza do mesmo e das condições que é submetido, podendo variar desde fatores abióticos (sol, calor, umidade e oxigênio) até a assimilação por microrganismos (bactérias e fungos), chamados de biodegradação (BRANDALISE, 2008). Tais efeitos causam mudanças que são geralmente indesejáveis, como a formação de fissuras, amarelamento, perdas das propriedades mecânicas e migração dos aditivos (RABELLO; 2013). A degradação dos polímeros podem ser classificadas como degradação térmica, degradação mecânica, fotodegradação, degradação oxidativa e fotodegradação (FECHINE, 2013).

Os polímeros podem sofrer modificações químicas por processos de degradação causados por calor, oxigênio e luz UV. Essa degradação os modifica, mas não os destroem, podendo ser reciclados quando são termoplásticos. Os processos degradativos nem sempre devem ser considerados prejudiciais às propriedades dos materiais e podem representar uma alternativa ambiental e tecnológica viável para o gerenciamento dos resíduos em geral (BRANDALISE, 2008). Uma classe de polímeros que está sendo bastante considerada pela academia e indústria são os polímeros biodegradáveis.

6.1. Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são polímeros cuja degradação é resultado da ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições adequadas de biodegradação (ASTM 883). Estes polímeros podem ser tanto de fontes renováveis como não renováveis, e sua capacidade de se degradar em meio biológico possibilita sua aplicação principalmente na área biomédica, além favorecer a compostagem de produtos manufaturados com estes materiais após o descarte (HAIDER et al., 2019).

A biodegradação de um material ocorre quando ele é usado como nutriente por um determinado conjunto de microrganismos, os quais devem possuir enzimas adequadas para quebrar algumas das ligações químicas da cadeia principal do polímero, sendo necessárias no processo condições favoráveis de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio para a biodegradação aeróbica (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013; SCAFFARO *et al.*, 2019).

Estes polímeros podem ser provenientes de fontes naturais como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar ou também serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como ácido butírico ou ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato (PHB) e ao polihidroxivalerato (PHV), respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, quitosana e proteínas (BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, 2011). Outros polímeros biodegradáveis são provenientes de fontes fósseis, petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo, como o poli (álcool vinílico) (PVA), a poli (ϵ -caprolactona) (PCL) e o poli (adipato butileno-co tereftalato) - PBAT. Logo, os polímeros biodegradáveis podem ser de origem petrolífera ou não (REN, 2010; IMRE; PUKÁNSZKY, 2013; LIMA, 2016).

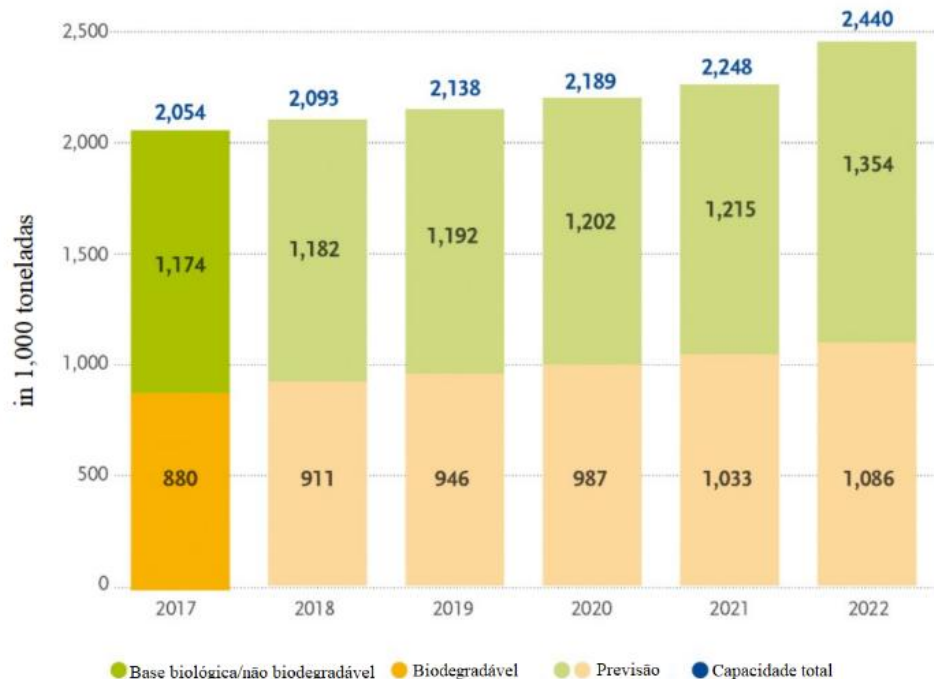
Desta forma, é importante salientar que alguns polímeros de fontes alternativas ao petróleo não são biodegradáveis, como o polietileno verde (PE verde), fabricado pela Braskem, e que alguns polímeros biodegradáveis são de fonte petrolífera, a exemplo das poli (ϵ -caprolactona) (PCL); Contudo, alguns biopolímeros apresentam uma excelente biodegradabilidade, que é o caso do poli (hidroxibutirato) (PHB)(BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, 2011; LIMA, 2016).

Ainda que biopolímeros, os polímeros obtidos via processo biotecnológicos e os polímeros biodegradáveis apresentem propriedades muitas vezes inferiores aos dos polímeros *commodities* tradicionais, pesquisas confirmam um crescimento estável da indústria global de bioplásticos, com a otimização na tecnologia de produção, que possibilita um maior custo-benefício de suas misturas com outros polímeros, cargas minerais, entre outros (IMRE; PUKÁNSZKY, 2013; XIANG *et al.*, 2019).

O mercado global de bioplásticos deve crescer 20% nos próximos cinco anos. A transição para uma economia circular e de baixo carbono, apoio político mais forte à bioeconomia e uma maior conscientização do consumidor sobre produtos e embalagens sustentáveis estão impulsionando a expansão. A capacidade global de produção de bioplásticos deve aumentar de cerca de 2,05 milhões de toneladas em 2017 para aproximadamente 2,44 milhões de toneladas em 2022 (KABIR *et al.*, 2020). Polímeros inovadores, como o PLA e os PHAs, são os principais motores desse crescimento no campo dos bioplásticos biodegradáveis. Prevê-se que a capacidade de produção do PLA cresça 50% até 2022 em comparação com 2017. A Figura 7 ilustra a capacidade de produção global de bioplásticos (EUROPEAN BIOPLASTICS,

2017).

Figura 7 - Capacidade de produção global de bioplásticos.



Fonte: European Bioplastics (2019).

6.2. Biodegradação

De acordo com a norma ASTM D996-10a, biodegradação ou degradação biótica pode ser definida como o processo capaz de decompor materiais em dióxido de carbono, água, metano e biomassa, no qual o mecanismo predominante é a ação enzimática dos microrganismos, tais como fungos e bactérias (FECHINE, 2013).

A biodegradação de um determinado material ocorre quando ele é usado como nutriente por um determinado conjunto de microrganismos (bactérias, fungos ou algas) que existe no meio ambiente onde o material vai ser degradado. Para que essa colônia de microrganismos cresça usando o material como nutriente é necessário que eles produzam as enzimas adequadas para quebrar alguma das ligações químicas da cadeia principal do polímero. Além disso, é necessário ter as condições adequadas de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio (DE PAOLI, 2009).

A velocidade de crescimento da colônia de microrganismos vai determinar a velocidade com a qual o material está sendo biodegradado. Naturalmente, que a

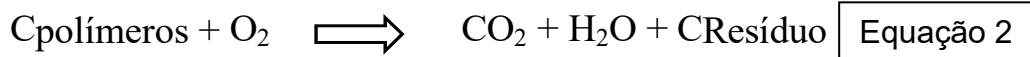
escala de tempo na qual ocorre a biodegradação é uma das variáveis mais importantes a serem consideradas. De um modo geral, a escala de tempo adequada é da ordem de semanas ou meses (DE PAOLI, 2009; BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, 2011).

A biodegradação pode ser facilitada por aplicação de processos prévios de luz (UV) e/ou calor na matriz polimérica. Outros fatores que podem influenciar o processo são: a presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, um balanço entre hidrofobicidade e hidrofilicidade e certa flexibilidade conformacional (FECHINE, 2013).

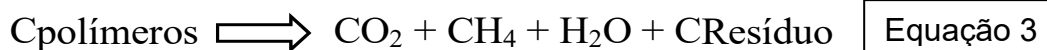
Dependendo do mecanismo, a biodegradação pode ocorrer em diferentes níveis estruturais: molecular, macromolecular, microscópico e macroscópico (LUCAS et al., 2008).

O termo biodegradação remete aos microrganismos que estão ligados ao processo como bactérias, fungos, protozoários e algas. O processo químico está indicado pelas Equações 2 e 3 (FECHINE, 2013).

Condições aeróbicas



Condições anaeróbicas:



As bactérias e os fungos são capazes de produzir enzimas que hidrolisam os substratos, dessa forma são utilizados como nutrientes. As bactérias atuam tanto em ambiente aeróbicos como anaeróbicos. Os fungos são responsáveis pela biodegradação de polímeros de origem natural, como celulose e amido, e suas ações ocorrem em ambiente aeróbico (DE PAOLI, 2009; FECHINE, 2013).

Estudos de biodegradação/biodeterioração, *in vivo* e *in vitro*, são importantes, tanto para minimizar os efeitos de resíduos plásticos sintéticos descartados no meio ambiente, como para aplicar mais os polímeros biodegradáveis às áreas médica e de embalagens. A biodegradação de polímeros ocorre, basicamente, por dois

mecanismos distintos dependendo da natureza do polímero e do meio: hidrólise biológica e oxidação biológica (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Um dos polímeros que é bastante investigado é o PLA, em função da capacidade de sofrer degradação por hidrólise de sua cadeia principal.

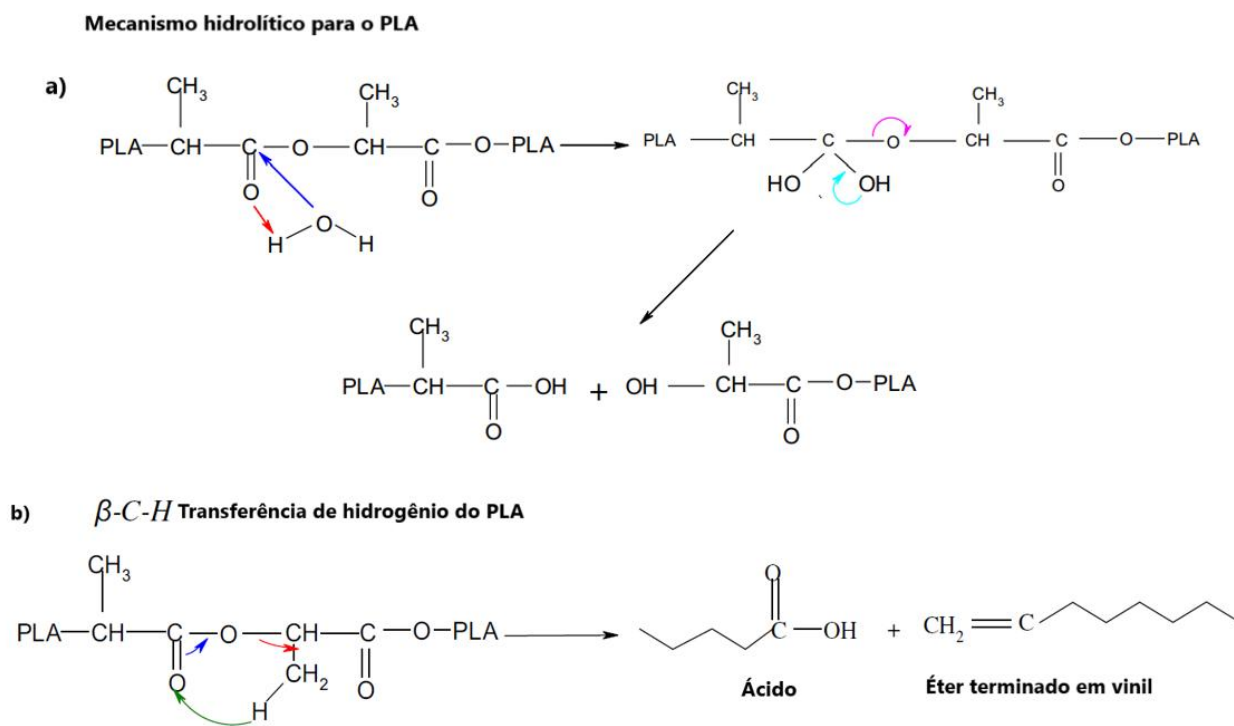
6.2.1. Degradação do PLA

Os poliésteres biodegradáveis são propensos a vários mecanismos de degradação que podem ocorrer dependendo das condições de processamento. A hidrólise de ligações éster é um mecanismo de degradação induzido pela água, cuja taxa e extensão depende da concentração da água, pH, eventual presença de catalisador ácido ou básico, morfologia do polímero e temperatura (AL-ITRY; LAMNAWAR; MAAZOUZ, 2012).

A Figura 8 fornece duas vias de degradação propostas para o PLA: cisão da cadeia por hidrólise **(a)** e cisão da cadeia principal, isto é, transferência de hidrogênio β -C-H **(b)**. A degradação hidrolítica no PLA pode ocorrer durante o processamento por fusão ou em meio aquoso. No primeiro caso, pode ser ativado pela presença de umidade a altas temperaturas; no segundo, as reações hidrolíticas exibem cinética dependente do pH, sendo particularmente mais rápidas em condições alcalinas. Nos dois casos, a degradação determina uma redução drástica da massa molecular e pode ser facilmente monitorada por medição espectroscópica dos grupos –OH e –COOH, já que os produtos de degradação do PLA são hidroxila ou carboxila.

No caso de transferência de hidrogênio β -C-H, por sua vez, grupos terminais de ácido carboxílico e ésteres de vinila são formados. Além disso, a altas temperaturas (acima de 200 °C), o principal mecanismo de degradação do PLA é a transesterificação, que leva à formação de oligômeros cíclicos (SCAFFARO *et al.*, 2019).

Figura 8 - Mecanismos de degradação do poli(ácido láctico)-PLA. a) degradação hidrolítica; b) degradação por transferência de hidrogênio do PLA.



Fonte: (SCAFFARO *et al.*, 2019).

As áreas marinhas representam um complexo ambiente biológico, uma vez que um grande número de microrganismos de diferentes espécies e gêneros estão presentes nesse ambiente. Segundo Harper, (1994) o mar é o ambiente de maior habitat contíguo na terra que abriga ecossistemas singulares e riquíssimos em biodiversidade.

Videla (2003) afirmou que as características físico-químicas e microbiológicas da água do mar permitem encontrar um ambiente favorável para a degradação. Logo é provável encontrar os mais diversos mecanismos de degradação microbiológica, bem como uma ação conjunta de várias espécies microbianas atuando de forma sinérgicas, que muitas vezes contribuem para a formação de camada composta de exopolissacarídeos formando uma estrutura de filme na superfície do material a ser degradado.

6.2.2. Biofilme

Os biofilmes são materiais composto de substâncias poliméricas extracelulares excretadas por microrganismos, favorecendo a aderência das células na superfície do material e sobre outras células (KOKARE *et al.*, 2009).

Durante as etapas de avaliação da biodegradação é comum observar a formação de um biofilme sobre a superfície dos materiais expostos. Com a formação do biofilme microrganismos, o metabolismo dos seres envolvidos, produzem diversas enzimas e substâncias como ácidos que interagem com a superfície do polímero promovendo reações químicas responsáveis pela degradação. Os requisitos para a formação de biofilmes são simples, umidade na superfície, nutrientes e presença de microorganismos (GU, 2003; MARCHAND *et al.*, 2012).

Assim, com a consolidação das bactérias na superfície do polímero, aumenta a desorção de aditivos e monômeros para fora da matriz por degradação microbiana, favorecido pelo ataque enzimático. Progredindo para perda de estabilidade mecânica, aumento do acúmulo de água e seu acesso à matriz polimérica, promovendo seu intumescimento, o que leva a possível visualização da alteração da coloração do polímero (FLEMMING, 1998; GU, 2003).

A Figura 9 representa os diferentes mecanismos de degradação de um substrato polimérico devido à formação de um biofilme. Esses mecanismos envolvem *fouling*, lixiviação de aditivos, e monômeros, corrosão, hidratação e penetração de substâncias, e coloração (FECHINE, 2013).

Segundo Flemming (1998), a biodeterioração de materiais poliméricos é causada por microrganismos que colonizam sua superfície, formando biofilmes, que em contato com os polímeros, podem causar mudanças estruturais e/o morfológicas. Todas as superfícies, sob condições naturais ou artificiais, podem ser colonizadas por microrganismos, com formação de biofilme e deposição de material celular. Polímeros orgânicos são suscetíveis à formação de biofilmes microbianos, sob condições úmidas, particularmente em climas tropicais (GU, 2003).

Tratando-se de biodeterioração de polímeros, sugere-se a existência de três fatores principais envolvidos na ação microbiana:

- ✓ Efeito biofísico, no qual o crescimento celular causa danos ao polímero;
- ✓ Efeito bioquímico, no qual as substâncias produzidas (polissacarídeos) pelos

microrganismos agem sobre o polímero;

- ✓ Efeito enzimático direto, no qual as enzimas microbianas atacam os componentes do plástico, provocando quebras oxidativas da cadeia polimérica (CANGEMI; SANTOS; NETO, 2008).

A biodeterioração é então um processo muito complexo, que depende das condições do meio, dos tipos de microrganismos e da estrutura do polímero. Se o polímero for potencialmente biodegradável, isto é, com estrutura de cadeias alifáticas e grupos funcionais hidrolisáveis, o processo pode ocorrer sob certas condições do meio (pH, umidade, oxigênio etc.), de maneira mais direta por ação de enzimas: hidrólise e subsequente oxidação (LUCAS *et al.*, 2008).

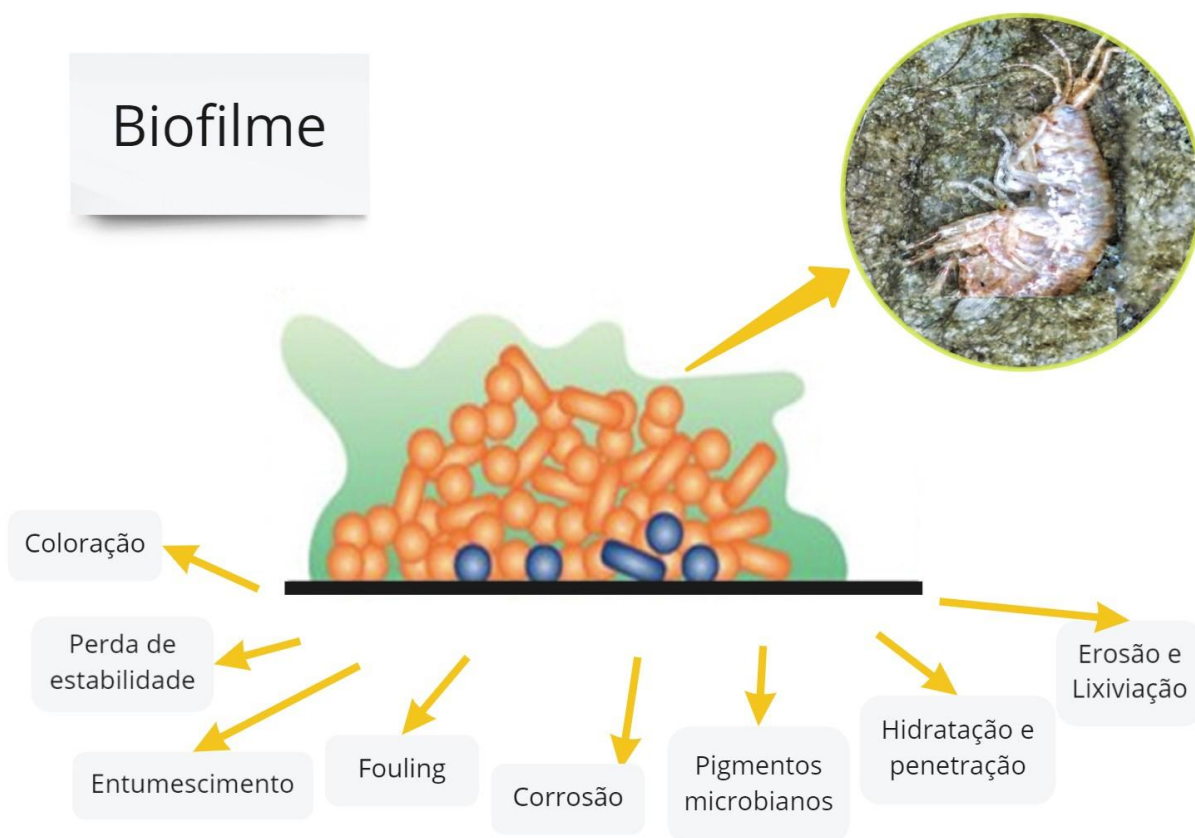
Por outro lado, a depender da funcionalidade que compõe a cadeia principal (apenas cadeias carbônicas) pode haver deterioração, mas não chegando a mineralização do polímero até os produtos finais: água e dióxido de carbono e metano. A superfície polimérica pode, ainda, ser inerte ao ataque microbiano, sendo apenas um suporte para o crescimento bacteriano (GU, 2003).

Como representado na Figura 9, os microrganismos podem, então, agir de diferentes maneiras sobre a superfície polimérica: por deposição de material extracelular, excretado por eles (*fouling*); por degradação de compostos extraídos (lixiviados) do polímero, tais como aditivos e monômeros, os quais servem de alimento e manutenção para o biofilme.

Como exemplo, pode-se citar as cortinas de PVC usadas em boxes de banheiros, que perdem a flexibilidade pela perda de aditivos; por corrosão, isto é pela ação do biofilme e de seu gradiente de pH e potencial de óxido-redução, que ajudam na deterioração do polímero. A corrosão deste tipo ocorre em isolantes elétricos e poliuretanos usados em vários equipamentos, podendo ser completamente deteriorados pela colonização e penetração de fungos nos equipamentos; por hidratação e penetração, devido à composição do biofilme (95% de água), o qual se constitui em um eletrólito e aumenta a condutividade na superfície do polímero, levando às falhas no funcionamento de equipamentos elétricos, por exemplo, crescimento de fungos em circuitos impressos, o que pode afetar a condutividade e causar curto-circuito. As hifas de fungos podem penetrar no material polimérico e provocar diminuição de sua estabilidade mecânica; podem colorir o filme polimérico, isto é, o biofilme pode conter microorganismos que produzem pigmentos lipofílicos

que difundem na superfície da matriz polimérica (FLEMMING, 1998; CANGEMI; SANTOS; NETO, 2008).

Figura 9 - Etapas da biodegradação de polímeros com adesão microbiana.



Fonte: Autor, 2021.

7. MATERIAIS E MÉTODOS

7.1. Materiais Utilizados Na 1º Etapa Do Trabalho

- ✓ Poli (ácido láctico) – PLA, Ingeo® 2003D, fabricado pela NatureWorks (Nebraska, USA), comercializado pela Cargill. Densidade relativa de 1,24; IF= 6 g/10 min (210°C/2,16kg). Tg= 58°C e Tm = 153°C. Este PLA possui uma quantidade de isômeros D de 4,25%, e uma quantidade de monômero residual de 0,3%.
- ✓ Copolímero tribloco de poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-poliestireno – SEBS com 30% de estireno, G1726 M, fornecido pela Kraton. MFI= 15–23 g/10 min (190°C/2,16kg) – ASTM 1238.

7.2. Materiais Utilizados Na 2º Etapa Do Trabalho

- ✓ Poli (ácido láctico) – PLA, Ingeo® 3251D, fabricado pela NatureWorks (Nebraska, USA), comercializado pela Cargill. MFI=35 g/10 min (190°C/2,16kg) – ASTM 1238, densidade de 1,24 g.cm³. Tg= 55–60 °C e Tm = 155 –170 °C (ASTM 3418).
- ✓ Copolímero tribloco de poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-poliestireno – SEBS, mesmo empregado na primeira etapa.
- ✓ Pó da folha de moringa da marca BIOVEA Natural Foods, sendo constituída por 0,01% de sódio, 0,016% de potássio, 43,47% de carboidratos, 43,47% de proteína, 0,023% de vitamina A, 0,024% de cálcio, 0,043% de ferro.

- ✓ Os macronutrientes e os micronutrientes utilizados no ambiente marinho simulado para alimentar os corais foram do tipo Trace–Colors (Iodine) e Coral Colors da marca Red Sea. Foram misturados na água uma vez por semana na quantidade de 5 mL.
- ✓ O indicador utilizado para acompanhar o pH da água do ambiente marinho simulado foi da marca Red Sea.
- ✓ O produto alimentício escolhido para ser avaliado em contato com os filmes produzidos foi o suco da maçã.

As fichas técnicas dos respectivos polímeros encontram-se nos Anexos A, B e C respectivamente e a ficha nutricional da moringa encontra-se no Anexo D.

7.3. Métodos Utilizados Na 1º Etapa

Nesta primeira etapa da pesquisa antes do processo de extrusão, o PLA 2003D foi seco sob vácuo a 80 °C por 4 horas. A mistura do PLA com o copolímero SEBS para produção das blendas inicialmente foi realizada a seco de forma manual (dryblend) para promover uma maior homogeneização entre os grânulos. Posteriormente, a pré-mistura foi alimentada em extrusora duplarosca co-rotacional, com razão L/D de 40, modelo ZSK 18 mm da Coperion-Werner-Pfleiderer. Para todas as misturas, as seguintes condições de processamento foram utilizadas: taxa de alimentação de 5 kg/h; velocidade das roscas de 250rpm; perfil de temperatura desde a zona de alimentação até a matriz mantido a 180 °C. Durante o processo de extrusão, o material extrudado foi simultaneamente granulado.

Como referência, o PLA 2003D puro foi processado nas mesmas condições das blendas. A Tabela 2 apresenta as composições das blendas PLA/copolímero, contendo diferentes concentrações do copolímero SEBS.

As blendas obtidas por extrusão foram secas sob vácuo a 80 °C durante o período de 12 horas, antes de serem moldadas por compressão.

Tabela 2 - Composições das blendas PLA/copolímero.

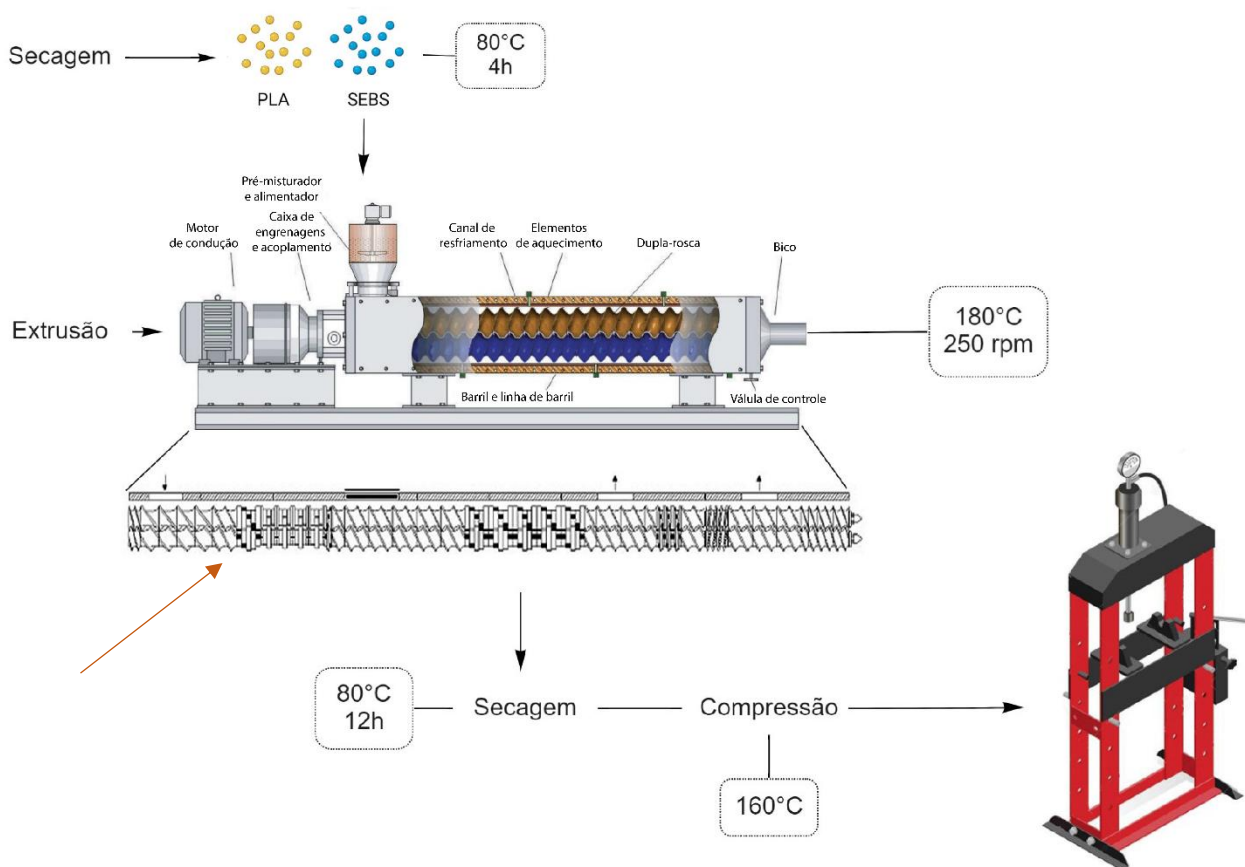
Composições	PLA (%)	SEBS (%)
PLA 2003D	100	-
PLA/SEBS (95/05)	95	5
PLA/SEBS (90/10)	90	10
PLA/SEBS (85/15)	85	15
PLA/SEBS (80/20)	80	20

7.3.1. Moldagem por compressão

O material extrudado foi moldado por compressão em uma prensa hidráulica do tipo uniaxial, com capacidade de 15 toneladas operando a 160 °C. Obedeceu-se a seguinte rampa de pressurização: 0,5 t por 90 s, seguindo-se a aplicação de 2 t por 2 min, tendo dois alívios de pressão, com o intuito de retirar o ar aprisionado. Em seguida, o molde foi retirado da prensa, colocado sobre uma superfície plana e fria e deixado ao ar para resfriar sob um peso de 6kg (chapa metálica colocada sobre o molde) durante 10 minutos de forma a evitar possíveis empenamentos. Decorrido este tempo, os filmes foram desmoldados.

A Figura 10 apresenta o processo utilizado para obtenção das blendas, destacando a extrusora, o perfil de rosca com elementos de mistura dispersivo e distributivo utilizado na obtenção das blendas, a secagem do material, moldagem por compressão e os parâmetros utilizados no processo.

Figura 10 – Esquema com os processos utilizados para obtenção das blendas, referente a secagem do material, extrusão, moldagem por compressão e os respectivos parâmetros.



Nesta primeira etapa da pesquisa foi avaliada a influência das concentrações do copolímero em blendas preparadas por compressão. Para este estudo foram empregadas as técnicas espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimétrica (TG), ensaio mecânico de resistência à tração, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaio de biodegradação em solo. A seguir serão detalhadas as informações dos equipamentos e as condições experimentais utilizadas nos ensaios desta etapa.

7.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

As análises de FTIR do PLA puro e das blendas de PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS foram realizadas em

espectrômetro de infravermelho da marca Bruker, modelo Tensor 27, equipado com um acessório de reflexão total atenuada (ATR). Os espectros da superfície de cada amostra foram obtidos no modo transmitância, na região de 400 a 4000 cm^{-1} com 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

7.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial

As curvas de DSC foram obtidas na faixa da temperatura de 25 °C a 200 °C, utilizando equipamento Mettler Toledo, modelo 1STAR e System, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) e duas taxas de aquecimento de 10 °C/min e 40 °C/min. As amostras foram cortadas e pesadas em aproximadamente 7 mg, e, em seguida, seladas em cadinhos de alumínio.

7.3.5. Termogravimetria

As análises foram realizadas em equipamento Perkin Elmer, modelo STA 6000, aquecimento de 30 a 700 °C e velocidade de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de 20 mL/min de nitrogênio e massa das amostras de aproximadamente 20 mg.

7.3.6. Ensaio Mecânico de Resistência à Tração

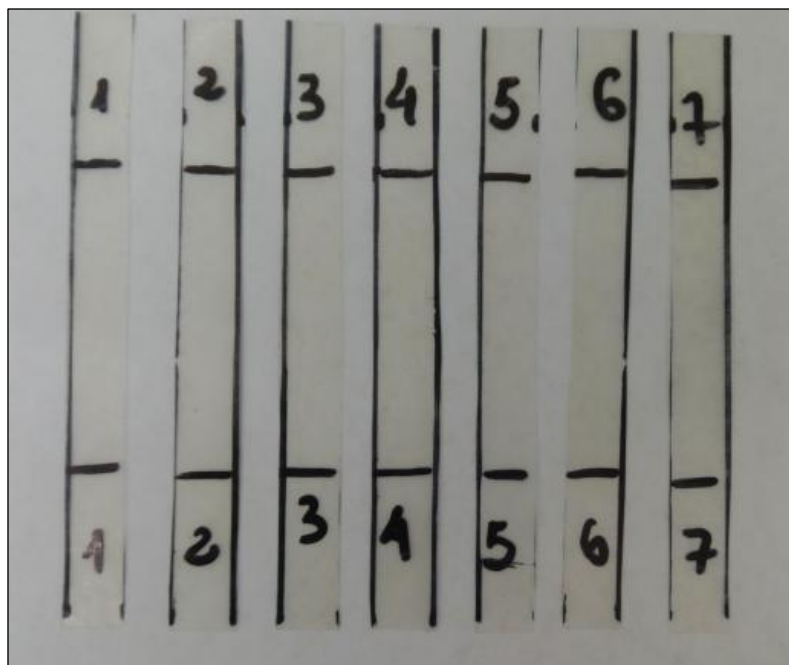
O ensaio mecânico de resistência à tração seguiu a norma ASTM D882-12 em equipamento universal marca EMIC, modelo DL-500MF. O ensaio foi realizado a temperatura de 25 °C com velocidade de 5 mm/min, distância entre as garras de 4 cm e dimensões do corpo de prova de 2,5 x 7,5 cm.

A espessura dos filmes foi obtida utilizando-se um micrômetro da marca Mitutoyo. A média dessas espessuras foi obtida utilizando-se sete partes recortadas de cada amostra.

O ensaio de resistência à tração foi realizado no Laboratório de caracterização de materiais no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A Figura 10 mostra os

corpos de prova utilizados para o ensaio de resistência à tração de amostras de PLA puro.

Figura 11 - Corpos de prova produzidos por compressão para o ensaio de resistência à tração de amostras de poli(ácido láctico).



Fonte: A autora (2021).

7.4. Microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 Superscan, operando a uma voltagem de 15 kV, sob alto vácuo. Com o intuito de se investigar a morfologia das blendas sem deformação plástica das fases constituintes os filmes foram fraturados em nitrogênio líquido e as superfícies de fratura das amostras foram recobertas com ouro utilizando-se Quick Coater modelo SC 701.

As análises da morfologia foram realizadas no Laboratório de caracterização de materiais no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

7.5. Ensaio De Biodegradação Em Solo Simulado

Os ensaios de biodegradação em solo realizados neste trabalho seguiram a metodologia do teste soil burial e foram executados com base na norma ASTM G-160-03, essa norma prevê um método para avaliação da biodegradabilidade de materiais não metálicos que sejam susceptíveis ao ataque microbiológico quando em contato ao solo. Existem algumas limitações quanto ao tamanho das amostras a serem testadas, isto é, não podem exercer a um comprimento de 2 cm e a uma área de 100 cm². Esse teste é, principalmente, destinado a amostras finas ou filmes (FECHINE, 2013).

Foram utilizados os filmes preparados na prensa hidráulica como amostras e expostos no solo em duplicata. A Figura 12 representa as amostras dos filmes preparados para o ensaio de biodegradação do PLA puro, foram também ensaiadas as blendas PLA/SEBS 95-5, PLA/SEBS 90-10, PLA/SEBS 85-15 e PLA/SEBS 80/20.

Figura 12 - Amostras de filmes do poli(ácido láctico) utilizadas no ensaio de biodegradação considerando a norma ASTM G-160-03.



Fonte: A autora, (2021).

7.6. Caracterização Do Solo

O solo de jardim foi comprado em uma casa de jardinagem e quando recebido, foram realizados os seguintes testes:

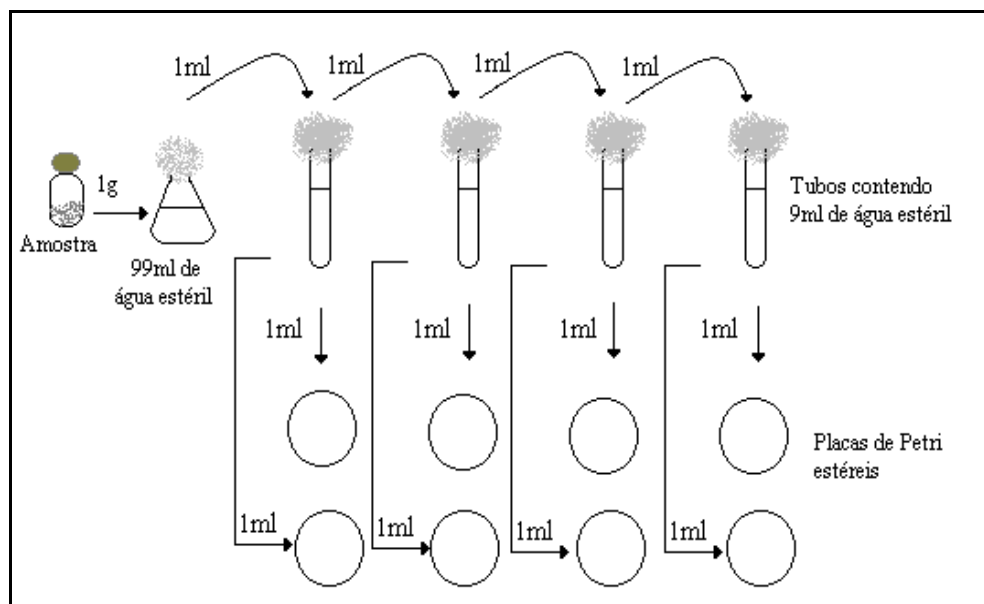
✓ Análise da fertilidade do solo

O solo foi analisado no Laboratório de Irrigação de Salinidade do Departamento de Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

✓ Isolamento de *Streptomyces* sp. do solo

Pesou-se um grama de terra e realizou a suspensão em um Erlenmeyer que continha água esteril. Agitou-se para obter uma suspensão dos microrganismos existentes. Com uma pipeta esteril, foi realizada a transferência de 1 mL da suspensão para um dos tubos de água esteril. Agitou-se bem e deste tubo foi retirado 1mL e transferido para outro tubo com água e assim sucessivamente sendo realizada uma série de diluições 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} . De cada tubo foi transferido para duas placas estéreis, amostra de 1mL, depois adicionado a cada placa cerca de 15 mL de meio de Czapeck (CZ) fundido e resfriado a 45 °C. Para melhor entendimento, a Figura 13 mostra um fluxograma dos procedimentos realizados.

Figura 13 - Procedimentos realizados no Isolamento de *Streptomyces* sp. do solo.



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

Agitou-se os tubos para homogeneizar. Esperou-se o meio solidificar em repouso por aproximadamente 3 minutos, inverteu-se as placas e em seguida foram incubadas à temperatura ambiente de 25 °C, durante 48 horas. Depois do tempo decorrido foi observado e contadas as colônias que cresceram.

✓ Isolamento de bolores do solo

Transferiu-se com pipeta estéril, 1 mL da suspensão preparada anteriormente no Erlenmeyer para um dos tubos de água estéril. Agitou-se bem e deste tubo foi retirado 1 mL e transferido para outro tubo com água e assim sucessivamente sendo realizada uma série de diluições 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} . De cada tubo foi transferido para duas placas estéreis, amostra de 1 mL, depois adicionado a cada placa cerca de 15 mL de meio de Czapeck (CZ) fundido e resfriado a 45 °C. Agitou-se os tubos para homogeneizar e em seguida foram incubadas à temperatura ambiente de 25 °C durante 5 a 7 dias. Depois do tempo decorrido foram observadas e contadas as colônias típicas de bolores.

7.7. Ensaio de biodegradação biológica para avaliar a qualidade do solo

Segundo a norma ASTM G160- 03, que é o método padrão para avaliar a suscetibilidade microbiana de materiais não metálicos, a qualidade do solo é medida por meio do teste de resistência à tração, ou seja, a amostra de algodão é aterrada por cinco dias e, após esse tempo, o algodão deve perder sua resistência à tração em no mínimo 50%, o que significa que o solo está em condições ideais para início dos testes de degradação.

Inicialmente, foi realizado o teste do algodão no solo para avaliar a viabilidade da microbiota do solo. Foram utilizados 10 corpos de prova retirados de um tecido 100% algodão, cortados na mesma direção da fibra, nas dimensões de (2,5 x 8,0 cm) para serem enterrados durante cinco dias. Antes e após esse período, foram feitos testes de resistência à tração. A força máxima de resistência do algodão antes do solo foi de 11,50 kgf e após cinco dias de exposição foi de 5,28 kgf. Dessa forma foi possível observar que o algodão perdeu aproximadamente 54% de suas propriedades.

Amostras do PLA puro e das blendas foram expostas ao solo simulado (Figura 14). Para tanto, foram utilizadas bandejas de polipropileno, contendo a amostra cortada no tamanho 2 x 4 cm. A umidade do solo foi mantida entre 20 e 30%, com base na massa seca do solo. A água perdida durante o experimento devido à evaporação foi recolocada sem deformar o solo. As bandejas foram inseridas em uma estufa de biodegradação e mantidas à temperatura em 30 °C. Após 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 dias, após esses tempos as amostras foram sendo removidas cuidadosamente, lavadas em água destilada, secas em estufa a vácuo a 30 °C por 24 horas e guardadas ao abrigo da luz e umidade excessiva.

Figura 14 – Amostras no solo para ensaio de biodegradação com 0 dias de exposição.



Fonte: A autora, 2021.

8. MÉTODOS UTILIZADOS NA 2ª ETAPA

Na segunda etapa do trabalho foram preparados blendas e biocompósitos por injeção para verificar a tenacificação do PLA e moldagem por compressão para avaliar a biodegradação dos materiais em ambiente marinho simulado (AMS). Ademais, foi avaliado a capacidade antioxidante dos novos materiais desenvolvidos.

A Tabela 3 mostra as codificações das amostras usadas nessa etapa do estudo para facilitar a compreensão do trabalho.

Tabela 3 – Codificação do estudo e descrição da composição das blendas e dos compósitos.

Exposição em AMS* (dias)	Composições (% e pcr)			Nomenclatura
	PLA 3251D	SEBS	Moringa	
-	-	100	-	SEBS
0 40 80 160	100	-	-	PLA
	90	10	-	PLA/SEBS 90%/10%
	70	30	-	PLA/SEBS 70%/30%
	100	-	1	PLA/Moringa 100%/1pcr
	90	10	1	PLA/SEBS/Moringa 90%/10%/1pcr
	70	30	1	PLA/SEBS/Moringa 70%/30%/1pcr

AMS* = ambiente marinho simulado

pcr* = porcentagem por cem de resina

8.1. Secagem Das Matérias-Primas

O PLA 3251D foi seco em estufa, modelo Q-317 B252 (Quimis, São Paulo, Brasil) com circulação de ar por 12 horas a 60 °C como recomendado pelo fabricante. O SEBS e a Moringa foram secos por 4 horas a 60 °C. A imagem dos materiais utilizados segue representada na Figura 15a da página 68.

8.2. Produção Das Blendas E Dos Biocompósitos Por Extrusão

O modelo da extrusora é MH-COR-20-46 –LAB, fabricado pela MH Equipamentos Ltda, SP, Brasil, (comprimento/diâmetro) L/D 46, L= 920 mm e D= 20 mm. Foi utilizado no processamento a velocidade de 150 rpm e as seguintes temperaturas: 100, 110, 120, 140, 160, 175, 175, 175, 165, 155, 155, 160 ° C, com matriz aberta como segue representado na Figura 15b. Esta imagem mostra a superfície metálica utilizada para receber o material e os chips confeccionados no processamento. Como referência, o PLA puro foi processado nas mesmas condições.

A extrusora dupla rosca foi escolhida por promover maior eficiência no transporte do material (funil até saída na matriz) e por promover uma mistura mais eficaz. O PLA é um polímero higroscópico que sofre degradação por hidrólise e o grade utilizado possui alto índice de fluidez, e por estas razões foi escolhido utilizar a extrusão com matriz aberta e desta forma evitar que ocorresse sua degradação.

Em seguida, o material extrudado foi triturado em um moinho de facas da marca MARCONI modelo MA 580. A Figura 15c mostra o moinho utilizado no trabalho e o material obtido.

8.3. Análise Granulométrica

As matérias-primas para produção das blendas e biocompósitos foram caracterizadas quanto à sua granulometria. A fração resultante do processo de extrusão foi depositada em um sistema de peneiras sobrepostas e submetidas à agitação até obtenção de uma massa constante do material retido em cada peneira (Figura 15d). Com o material resultante foi feito uma classificação granulométrica utilizando um peneirador mecânico, da marca Produtest, reostato 10 e precipitação 5 minutos. A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados na classificação granulométrica (Tabela 4).

Tabela 4 – Parâmetros utilizados na classificação granulométrica.

Parâmetros utilizados na classificação granulométrica		
ABNT	Mesh	Peso da peneira(g)
12	10	558,1
30	28	464,9
40	35	363,1
50	48	364,0
100	100	338,0
Fundo	-	326,1

Fonte: A autor (2021).

8.4. Moldagem Das Amostras Por Compressão

Foi realizada a etapa de moldagem por compressão para formação de filmes (10 x 10 cm x 1 mm) em uma prensa SCHULZ PH5 15 t, (Brasil), por 5 min, na temperatura de 170 °C e pressão de 8 t. Decorrido o tempo de 5 min as placas foram colocadas para resfriar com pressão de 8 toneladas em prensa com circulação de água. Inicialmente placas metálicas foram cobertas com alumínio e os moldes foram preenchidos com aproximadamente 17g de material. Foram confeccionadas 6 placas de cada material (Figura 15e), das placas foram retiradas 7 amostras para posterior exposição em ambiente marinho simulado (AMS). Em seguida as placas confeccionadas receberam marcações (2 x 10 cm x 1 mm) e foram usinadas como segue representado na Figura 15 f.

Figura 15 - Etapas para a produção das amostras a) matérias-primas, b) extrusão, c) moagem, d) peneiramento, e) prensagem/moldagem por compressão e f) corte/usinagem.



Fonte: A autora, (2021).

8.5. Moldagem Por Injeção Das Amostras

Na sequência o material foi moldado por injeção na forma de corpos de prova para análise de resistência à tração, resistência ao impacto e resistência à flexão, segundo as normas ASTM D638 (Tipo I), D256 e D790-03, respectivamente, em uma injetora da marca HIMACO, modelo LH150-80, com o perfil de temperatura de 180, 155 e 165 °C. A Figura 16 ilustra as características visuais dos corpos de prova injetados.

Figura 16 - Fotografia dos corpos de prova de tração injetados.

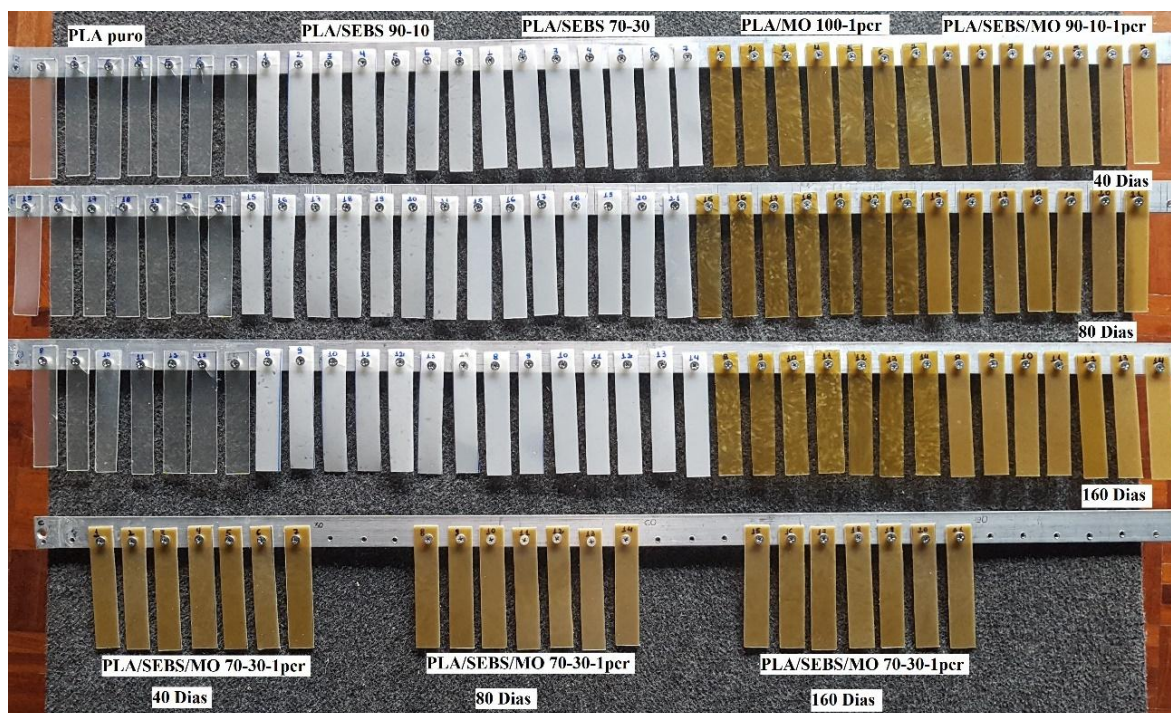


Fonte: A autora, (2021).

8.6. Meio Para Teste De Degradação Em Ambiente Marinho Simulado

O estudo da degradação em ambiente marinho simulado (AMS) foi realizado nas amostras moldadas por compressão. Os corpos de prova com dimensões de 2 x 10 cm, e espessura de 1 mm foram utilizados. As amostras de PLA puro, PLA/SEBS 90–10, PLA/SEBS 70–30, PLA/MO 100-1pcr, PLA/SEBS/MO 90–10–1pcr e PLA/SEBS/MO 70–30–1pcr foram preparadas como segue representado na Figura 17 para exposição em diferentes tempos (sem exposição, 40, 80 e 160 dias).

Figura 17 – Preparação das amostras para exposição em ambiente marinho simulado.

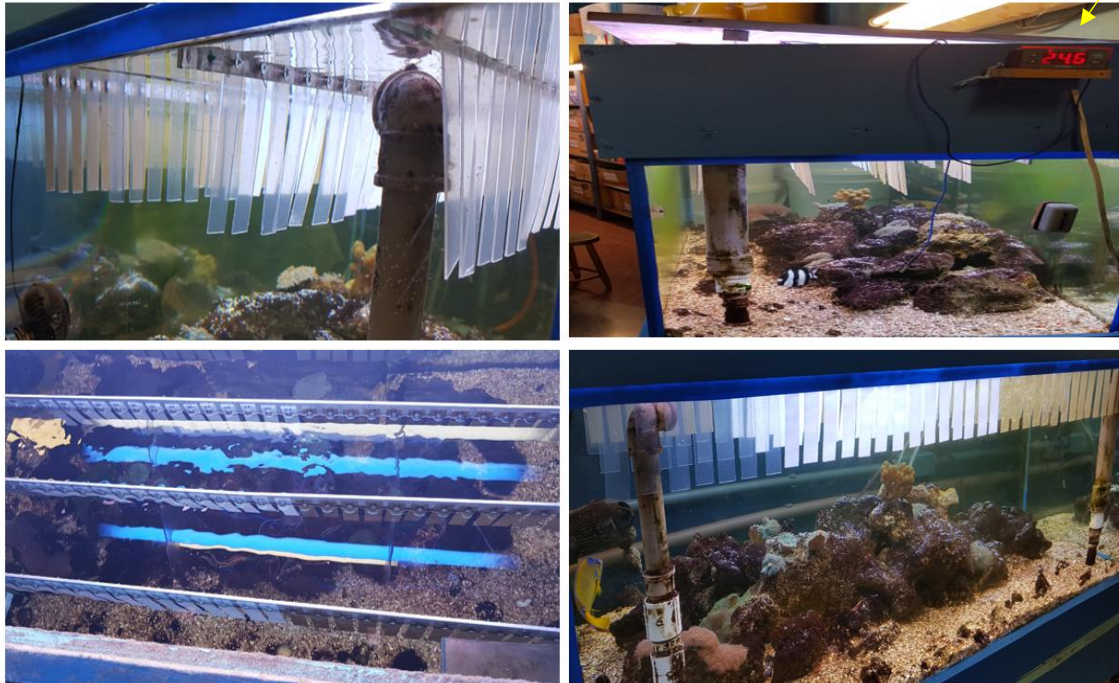


Fonte: A autora, (2021).

Os corpos de prova para análise de degradação em diferentes períodos foram dispostos no ambiente marinho simulado como apresentado na Figura 18, que mostra a montagem do experimento no aquário da Universidade de Caxias do Sul – UCS–*Aquarium*/Brasil. O aquário tem as seguintes dimensões: volume de 250 L, largura de 58 cm, comprimento de 110 cm, altura de 50 cm, montado

com 7 lâmpadas (3 brancas, 2 azuis, e duas lilás), que são equivalentes a 250 W, simulando os raios ultravioleta (UV).

Figura 18 – Exposição das amostras no ambiente marinho simulado em aquário (1º dia).



Fonte: A autora, (2021).

As condições do ambiente marinho foram: temperatura da água entre (24,5 – 27 °C), o pH entre (8,2 – 8,4), que é coerente com o pH dos oceanos.

O aquário possui três peixes sendo um da espécie peixe anjo rainha e os outros dois peixes da espécie donzela three stripes. Os corais presentes no aquário são Ricordea roxa (*Actinodiscus sp*), e possui também uma espécie *Astrea (Astrea proebia)* utilizada para limpar o aquário. Segue representada nas Figuras 19 e 20 as imagens destas espécies no ambiente marinho simulado. Os peixes foram alimentados todos os dias e os corais uma vez por semana.

Figura 19 – Ambiente marinho simulado após exposição com os peixes e corais presentes.



Fonte: A autora, (2021).

Figura 20 – Corais da espécie Ricordea roxa (*Actinodiscus sp*), espécie Astrea (*Astrea proebia*).



Fonte: A autora, (2021).

Além do teste de pH foram realizados para verificar a qualidade da água a determinação de amônia, nitrito, nitrato, cálcio, fósforo, alcalinidade, salinidade, reserva alcalina e silicatos. Estes testes foram feitos uma vez por semana.

Foi feita a troca de 20% da água do aquário todo mês e adicionada água nova e o sal marinho com todas as propriedades necessárias.

Os macronutrientes utilizados do meio foram: cloreto de sódio, cálcio, potássio, enxofre, magnésio e 1% de micronutrientes: bromo, boro, carbono, nitrogênio, flúor, silício e estrôncio. O controle das condições ideais do ambiente marinho simulado foi realizado por profissionais técnicos do *UCS–Aquarium* de acordo com o monitoramento semanal realizado no sistema. As retiradas das amostras dos corpos de prova do estudo foram feitas após 40, 80 160 dias de exposição.

8.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS NA 2º ETAPA DO TRABALHO

8.7.1. Dispersão Dinâmica De Luz

O tamanho das partículas e sua distribuição, bem como o índice de polidispersidade (PDI) de dispersões de partículas de moringa, foram medidos por técnicas dinâmicas de dispersão de luz (DLS) utilizando um Nano-Flex 180° (modelo 15032310), marca Microtrac (EUA).

8.7.2. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura

Realizou-se a caracterização morfológica da matriz de PLA, na moringa, nas blendas e biocompósitos em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEGSEM), marca TESCAN-ORSAY, modelo MIRA3-LMU, operando com tensão de aceleração de 15 kV. A região de fratura dos corpos de prova de resistência ao impacto selecionada (1cm x 1cm) foi depositada com ouro, por 30 s, aplicando uma corrente de 35 mA e atmosfera de argônio ionizado.

Nas amostras que foram submetidas ao ambiente marinho simulado a análise morfológica foi realizada na superfície antes a após lavagem.

8.7.3. Espectroscopia No Infravermelho Com Transformada De Fourier

Utilizando um equipamento modelo NICOLET iS10, da THERMO SCIENTIFIC (EUA) realizou-se a análise de FTIR no modo de refletância total atenuada (ATR), dentro da faixa de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹.

8.7.4. Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de DSC foram realizadas em um calorímetro diferencial de varredura da marca Shimadzu, modelo DSC-60 (Japão). Foram aplicadas duas etapas de aquecimento e uma etapa de resfriamento. As amostras foram aquecidas de 23 a 200 °C, resfriadas de 200 a 23 °C e novamente aquecidas de 23 a 200 °C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 ° C.min⁻¹, sob N₂ com vazão de 50 mL.min⁻¹. O grau de cristalinidade, com base em termogramas de DSC, do PLA puro e das blendas foi calculado de acordo com a Equação 4 (ZHANG *et al.*, 2003).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot (1-x)} \times 100\% \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo ΔH_m (J.-g⁻¹ do polímero) é a entalpia de fusão e x é a porcentagem em massa de SEBS. ΔH_m^0 é a entalpia de fusão de PLA hipoteticamente 100% cristalino, sendo o valor 93 J g⁻¹ (NEHRA; MAITI; JACOB, 2018) um valor fixo.

8.7.5. Termogravimetria

Em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo TGA-50 (Japão), foi realizada a TG. As amostras foram aquecidas em uma faixa de temperatura de 10 a 810 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.m⁻¹, com fluxo de nitrogênio (N₂) de 50 mL.min⁻¹. Avaliou-se a influência da adição do SEBS e Moringa ao PLA, assim como do tempo de exposição na estabilidade térmica das composições avaliadas.

8.7.6. Análise Da Massa Residual

A massa residual das amostras (Mr) foi determinada pela Equação (5) (PELEGRINI *et al.*, 2016).

$$Mr = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

Mr é a massa residual (%);

mf é a massa final da amostra coletada;

mi é a massa inicial do filme, limpo e seco, antes da biodegradação (g).

8.7.7. Propriedades Mecânicas

Os ensaios de resistência à tração e resistência à flexão foram realizados em um equipamento da marca EMIC, modelo DL 2000. Para o ensaio sob tração nos corpos de prova injetados foi utilizada a norma ASTM D638-03 (tipo I), aplicando-se uma velocidade de ensaio de 5 mm/min⁻¹. e para o ensaio de resistência à flexão foi aplicada a norma ASTM D790-03, utilizando-se velocidade de 1,5 mm/min⁻¹ e célula de carga de 200 kgf .

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi realizado em corpos de prova entalhados, num equipamento do tipo RESIL 25 da marca CEAST e pêndulo de 1 J, aplicando-se uma velocidade de 3,46 m/s, de acordo com a norma ASTM D 256. A temperatura do ensaio foi de 23 °C ± 2 °C com umidade de 50 ± 10%. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova.

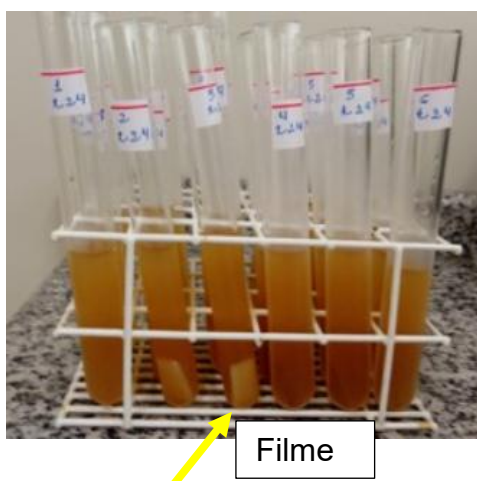
Para os corpos de prova moldados por compressão foi utilizada a norma ASTM D638-03 adaptada com corpos de prova de dimensões de 2 x 10 cm.

8.7.8. Caracterização Da Ação Antioxidante Dos Filmes Em Contato Com Suco De Maça

Foram trituradas seis maçãs, cada uma em 100 mL de água, sendo transferido posteriormente 5 mL do suco para tubos de ensaio. Dentro dos tubos de ensaio contendo suco de maçã foram introduzidos pedaços dos

filmes: aditivados e sem aditivos, os quais foram comparados com a amostra padrão sem filmes. O número de tubos foi programado para uma análise em triplicata, de acordo com as retiradas, para posterior avaliação da ação antioxidante. Avaliou-se a cor dos sucos utilizando-se um colorímetro da marca Konica Minolta, CM-2500d. A leitura da absorbância foi realizada em um espectrofotômetro CM-2500d, da marca Konica Minolta nos tempos 0, 24 e 48 horas de exposição. Os tubos de ensaio ficaram protegidos em ambiente na ausência de luminosidade (Figura 21).

Figura 21 - Tubos de ensaio com amostras de filmes utilizadas no ensaio de colorimetria e leitura no espectrofotômetro



O índice de escurecimento (IE) foi calculado segundo a Equação 5 por meio dos resultados obtidos por colorimetria que foram calculados segundo o sistema CIE o qual define a sensação da cor baseado em três elementos: a luminosidade ou claridade, a tonalidade ou matiz e a saturação ou cromaticidade. Os pigmentos vermelho, verde, amarelo e azul, presentes na amostra, são definidos pelas variáveis “+a*”, “-a*”, “+b*” e “-b*”, respectivamente. L* representa a luminosidade, a qual varia de zero (preto) à 100 (branco) (CUELLAR-NUÑEZ *et al.*, 2018).

$$IE = \left[\frac{100(X-0,31)}{0,172} \right]$$

Em que:

$$X = \frac{(a*1,75L*)}{(5,645L+a*-3,02*)}$$

9. RESULTADOS E DISCUSSÃO DA 1ª ETAPA DO TRABALHO

9.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Na Figura 22 têm-se os espectros de FTIR dos filmes de PLA puro e das blendas de PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero. Pode-se observar, a partir, do espectro do PLA e das blendas, as bandas em: 870 cm^{-1} referente aos grupos C-C; 1079 , 1182 e 1267 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação C-O do C-O-C; 1360 , 1382 , 1453 , atribuídas a flexão e deformação da ligação C-H; 1750 cm^{-1} atribuída ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster do PLA, a 2950 e 2998 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo CH_3 . A identificação destas bandas também foi corroborada por outros autores na literatura (AURAS *et al.*, 2010; BRITO, 2011; DJELLALI *et al.*, 2013). Como ambos os polímeros possuem o grupo CH_3 é possível observar nas blendas bandas semelhantes, além das bandas características do PLA.

As principais bandas de absorção do SEBS foram evidenciadas em 696 , 757 e 1098 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo CH_3 , a banda característica do anel aromático em torno de 1600 cm^{-1} e o aumento da banda em aproximadamente 2900 cm^{-1} deve ser atribuída ao estiramento do anel aromático (Figura 23).

Figura 22 - Espectros de FTIR do PLA puro e das blends de PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS.

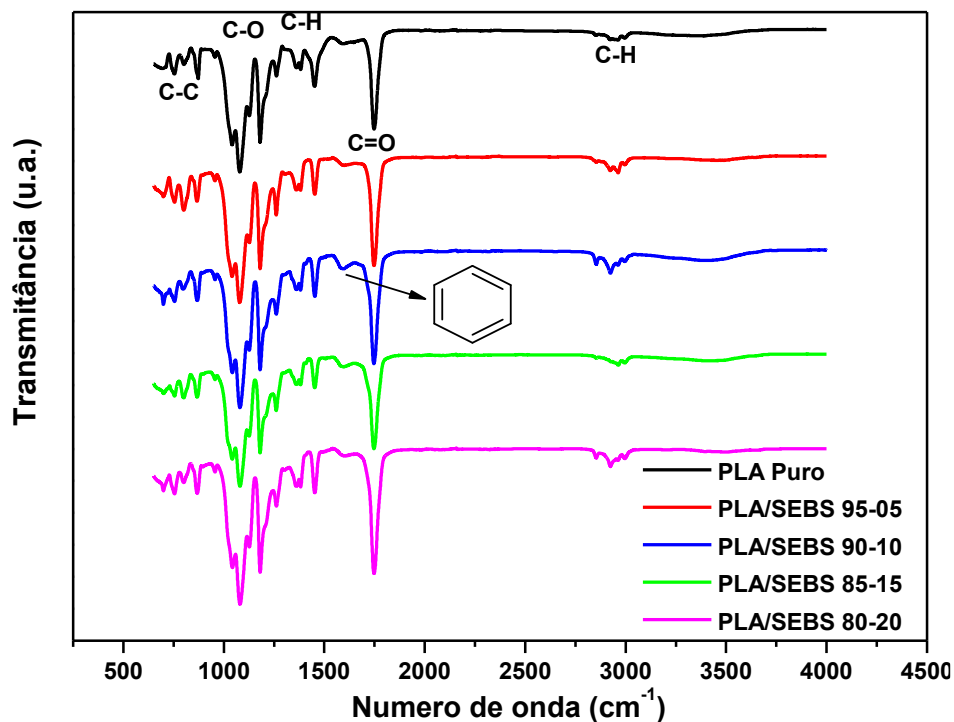
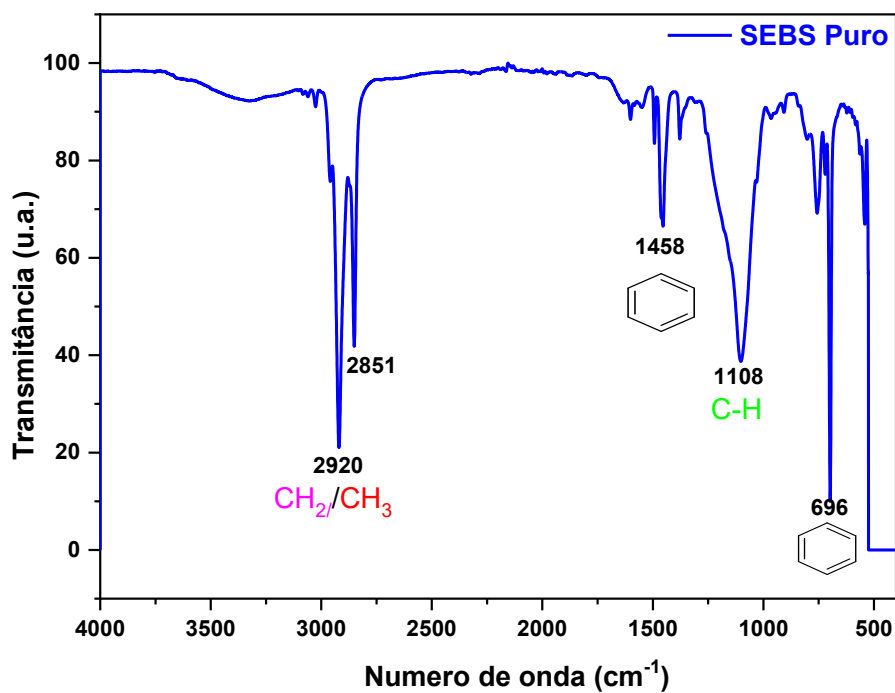


Figura 23 - Espectro de FTIR do poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-poliestireno.



A Tabela 5 mostra as principais bandas de absorção associadas a cada polímero. Pode-se observar que não teve mudanças relevantes com a concentração do copolímero.

Tabela 5 - Principais bandas de absorção associadas a cada polímero.

Polímero	Número de Onda (cm ⁻¹)	Ligações
PLA	2998 e 2950	C-H
	1752	C=O (Éster)
	1453, 1382 e 1360	C-H
SEBS	1182 e 1079	C-O (C-O-C)
	696, 757 e 1108	C-H (CH ₃)
	1600 a 1458	C =C (Anel aromático)

9.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

Para se avaliar as propriedades térmicas das blendas, amostras dos filmes moldados por compressão foram analisadas por DSC. A Figura 24 ilustra as curvas DSC dos filmes de PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS no ensaio realizado com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O gráfico do primeiro aquecimento é apresentado na Figura 22 e a análise dos resultados está relacionada às condições de processamento destes materiais. A importância em se analisar o primeiro aquecimento é que este representa as condições mais próximas do processamento dos corpos de prova. O segundo aquecimento representa a história térmica do material e facilita a padronização de todas as amostras.

Para o PLA puro observa-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) deste polímero é de 65 °C, a qual é atribuída à entalpia de relaxação ($\Delta H_{rel.}$), podemos perceber um pico endotérmico ao final da transição vítrea do PLA. Esse fenômeno, conhecido como relaxação de entalpia, ocorre porque a temperatura de transição vítrea do PLA é próxima à temperatura ambiente. (PALSIKOWSKI *et al.*, 2018).

A relaxação endotérmica é resultado de uma reordenação molecular secundária na fase amorfa de polímeros semicristalinos e este pico endotérmico

deve ser eliminado depois que a amostra for aquecida acima de sua T_g (PALSIKOWSKI *et al.*, 2018).

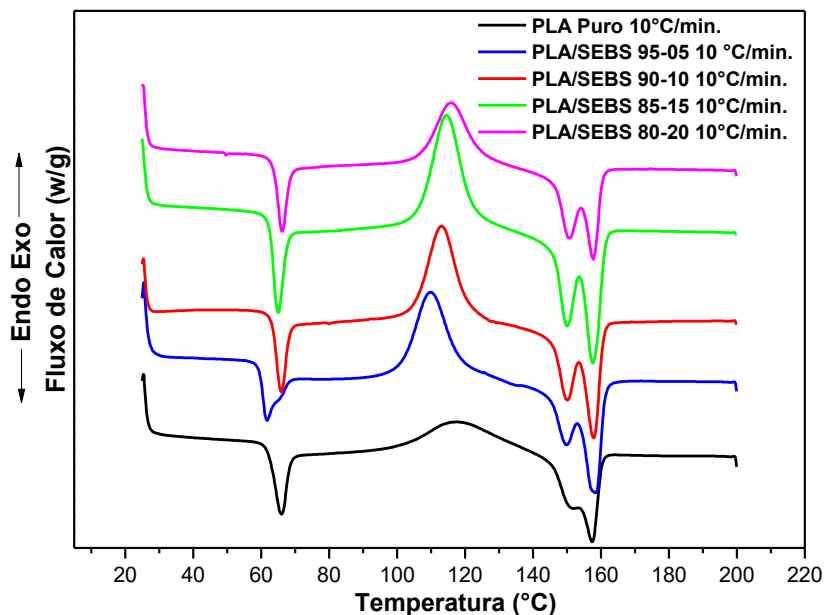
Além da T_g e da relaxação de entalpia, a curva de DSC do PLA apresenta um pico exotérmico relacionado à cristalização a frio (T_{cc}) com máximo em 117 °C. Também é observado para o PLA puro um evento endotérmico caracterizado por um pico duplo com máximo em 151 e 157 °C, referente à temperatura de fusão cristalina (T_m) de diferentes estruturas cristalinas do PLA, fases β e α , respectivamente, sendo que esses valores também foram encontrados por outros autores (JIANG *et al.*, 2012; PEREIRA E MORALES, 2014; LV *et al.*, 2015). O duplo-pico de fusão é explicado com base na reestruturação de cristais pequenos e imperfeitos em cristais mais estáveis durante o aquecimento (LIM *et al.*, 2008). O primeiro pico é atribuído a cristais menores e imperfeitos, enquanto que o segundo pico é atribuído à formação de cristais mais perfeitos e estáveis (BRITO, 2014).

Desta forma, o pico de fusão está relacionado à energia necessária para fundir os cristalitos formados na cristalização a frio e os cristais que já estavam presentes no material. A energia necessária para fundir os cristais (ΔH_f), assim como a energia de cristalização a frio (ΔH_{cc}) e as temperaturas em que ocorrem as transições térmicas no primeiro aquecimento (PALSIKOWSKI *et al.*, 2018) .

Segundo TIGGEMANN (2012), o copolímero SEBS apresenta duas temperaturas de transição vítrea, onde a transição α ocorre em torno de 85 °C ou 100 °C relacionada à T_g dos blocos de estireno, a transição β , relacionada à transição vítrea da fase elastomérica dos blocos de etileno-butileno (EB) que ocorre entre -23 e -32°C. Ao comparar o PLA puro com as blendas de PLA/SEBS pode-se observar que T_g do PLA diminui ligeiramente com a adição de SEBS. Isso pode ocorrer pelo fato da T_g mais baixa do SEBS reduzir a T_g do PLA. Além disso, as blendas PLA/SEBS exibem picos de T_{cc} e T_m mais intensos, provavelmente o SEBS pode atuar como agente de nucleação em função da natureza química do bloco central (etileno-co-butileno) e rigidez dos blocos laterais de estireno (Jiang *et al.*, 2012).

No Apêndice A estão as curvas individuais de DSC com taxa de aquecimento de 10°C/min. para o PLA puro e das blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.

Figura 24 - Curvas DSC com taxa de aquecimento de 10°C/min. para o PLA puro e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.



A Figura 25 ilustra os termogramas de DSC dos filmes de PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS no ensaio realizado com uma taxa de aquecimento de 40 °C/min., nessa taxa de aquecimento mais alta, pode observar as seguintes alterações:

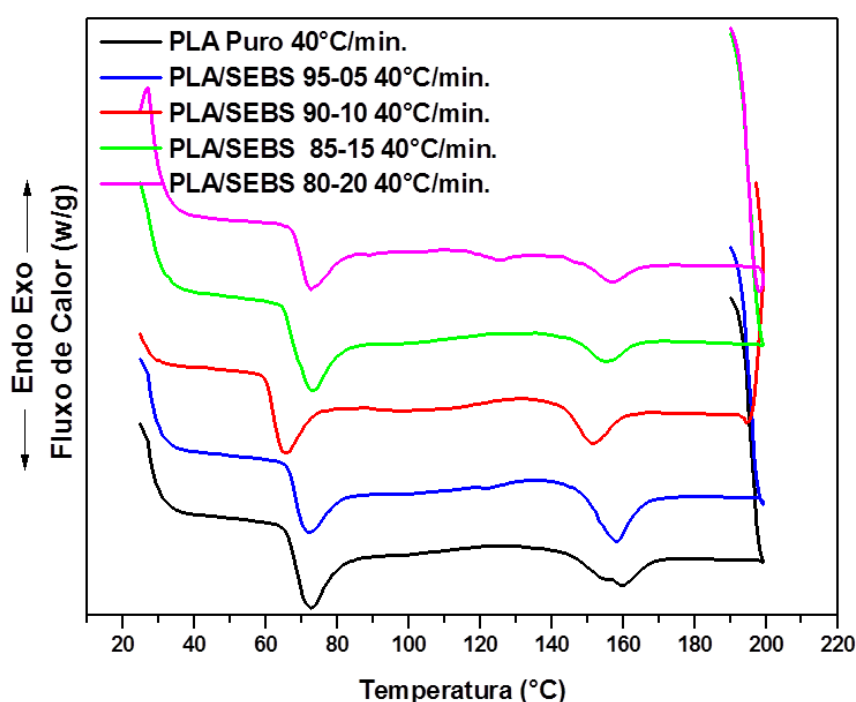
- 1) Que houve aumento da T_g para 67 °C para o PLA puro e para as blendas, há uma tendência do deslocamento da T_g para esquerda com o aumento da concentração de SEBS.
- 2) Desaparecimento da T_{cc} para todas as amostras

Como foi dito anteriormente a T_g mais baixa do SEBS pode contribuir com a diminuição da T_g do PLA, comportamento semelhante foi visto por (TSOU *et al.*, 2015; SANGEETHA *et al.*, 2016). Pode-se observar que com aumento da taxa de aquecimento na realização do ensaio ocorreu o desaparecimento da T_{cc} . A cristalização a frio recebe esse nome porque ao polímero (amorfo) for aquecido lentamente acima de sua temperatura de T_g , as moléculas adquirem progressiva mobilidade e podem iniciar um processo de cristalização, envolvendo nucleação e crescimento (RABELLO, 2021).

Se a taxa de aquecimento for muito rápida, o material não terá tempo para que este fenômeno ocorra, logo o movimento de segmentos moleculares já vão estar muito próximos da T_m , com isso, pode-se observar que a T_m ocorreu em temperaturas menores.

No Apêndice B estão as curvas individuais de DSC com taxa de aquecimento de 40°C/min. para o PLA puro e das blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.

Figura 25 - Curvas DSC com taxa de aquecimento de 40°C/min para o PLA puro e as blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.



9.3. Termogravimetria

Nas curvas é possível observar a perda ou ganho de massa em função do aumento da temperatura e a estabilidade térmica do PLA com os diferentes teores do copolímero SEBS. A Figura 26 indica a TG e DTG dos filmes de PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS, essas curvas ilustram um aumento da estabilidade térmica do PLA com o aumento da concentração do SEBS, no que se refere a temperatura inicial de degradação, o que pode ser atribuída a estabilidade térmica do SEBS ser melhor que a do PLA, já que esse apresenta em sua cadeia principal

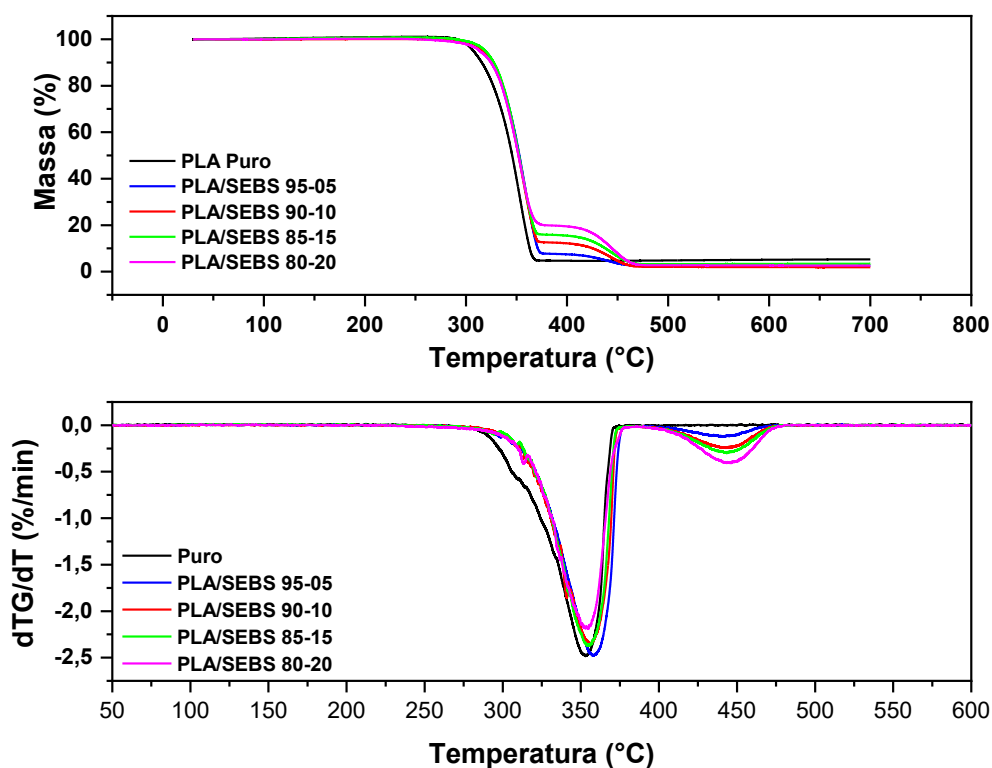
estruturas mais estáveis como o grupo aromático que limitam a mobilidade molecular (TSOU *et al.*, 2015).

Foi possível observar que o PLA puro apresentou um único evento de perda de massa, e as misturas apresentam dois eventos, sendo o primeiro atribuído ao PLA com temperatura onde a velocidade de degradação é máxima (T_{max}) de 360 °C, e o segundo evento com T_{max} de 450 °C, nas blendas, atribuído ao SEBS (TSOU *et al.*, 2015; SANGEETHA; VARGHESE; NAYAK, 2019).

Pode-se observar que o SEBS nas blendas, promoveu uma maior estabilidade térmica para as mesmas uma vez que o início do evento de perda de massa (T_i) tem início em temperaturas superiores a do PLA (TSOU *et al.*, 2015). As curvas termogravimétricas individuais estão apresentadas no apêndice A.

No apêndice C estão as curvas individuais termogravimétrica do filme de PLA puro e das blendas de PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.

Figura 26 - Curva termogravimétrica do filme de PLA puro e das blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.



9.4. Propriedades Mecânicas

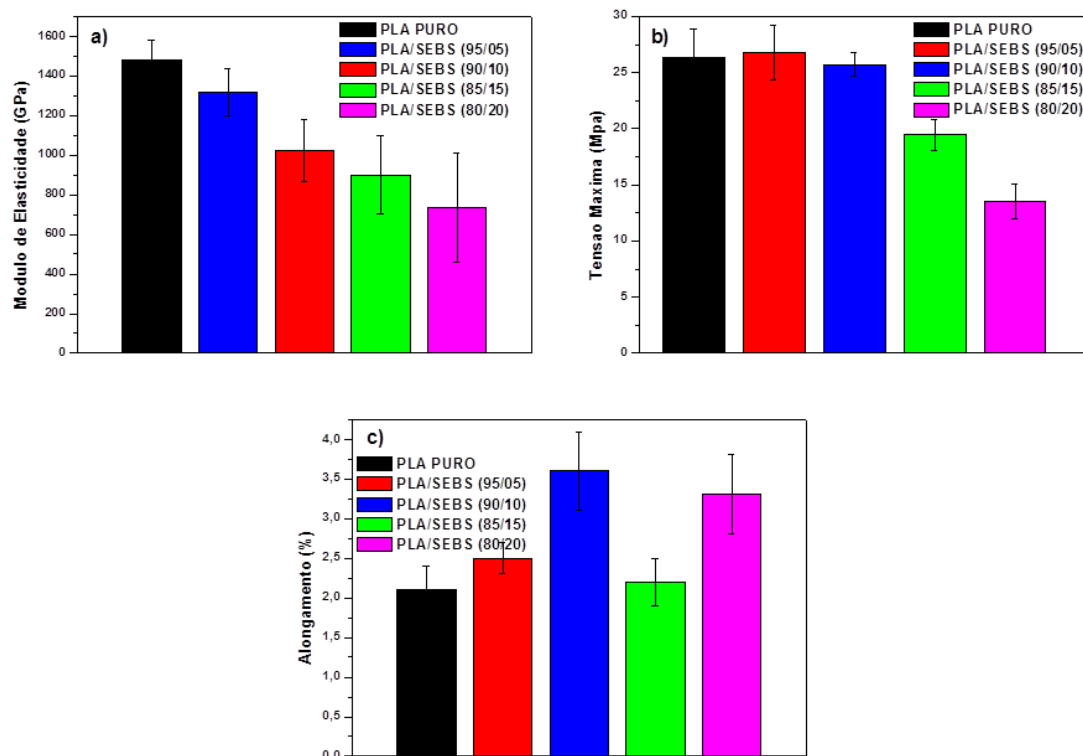
A Tabelas 6 e a Figura 27 apresentam os resultados das propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de resistência à tração dos filmes de PLA puro e das blendas de PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa de SEBS. Pode-se observar que, com o aumento do teor do copolímero SEBS, há uma redução do módulo elástico e da resistência à tração, o que pode ser atribuído ao fato de que quando a concentração da fase elastomérica é aumentada, o módulo e a resistência à tração da blenda tendem a diminuir, ou seja, como o módulo refere-se à rigidez do material, ao se adicionar borracha ele torna-se menos rígido, o que também pode ser atribuído à imiscibilidade entre o PLA e o SEBS (como observado na morfologia). Comportamento semelhante foi observado por (SANGEETHA *et al.*, 2016). Observa-se também que a adição do SEBS aumentou o alongamento do PLA, efeito que pode ser atribuído à característica elastomérica do copolímero. Este resultado foi corroborado por outros autores na literatura como (HASHIMA; NISHITSUJI; INOUE, 2010; TSOU *et al.*, 2015; SANGEETHA *et al.*, 2016).

As propriedades mecânicas das blendas em geral dependem da morfologia resultante do processamento, verifica-se que o alongamento teve uma diminuição para blenda 85/15, que pode ter acontecido pelo aumento do tamanho das partículas da fase dispersa, pois deve ter ocorrido coalescência, por isso, a queda na propriedade de alongamento. Analisando a blenda 80/20, observa-se uma morfologia característica de co-continuidade de fases, o que já muda a transmissão de tensão do material da segunda fase e desta forma aumentando a propriedade de alongamento (LIMA *et al.*, 2019) (Ver Figura 20).

Tabela 6 - Propriedades mecânicas do PLA puro e das blendas de PLA com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistencia à Tração (MPa)	Alongamento (%)
PLA puro	1483,1 ± 96,06	26,38 ± 2,5	2,1 ± 0,3
PLA/SEBS 95/05	1319,1 ± 119,8	26,78 ± 2,4	2,5 ± 0,2
PLA/SEBS 90/10	1023,2 ± 154,9	25,74 ± 1,0	3,6 ± 0,5
PLA/SEBS 85/15	901,0 ± 196,6	19,48 ± 1,4	2,2 ± 0,3
PLA/SEBS 80/20	735,5 ± 277	13,52 ± 1,6	3,3 ± 0,5

Figura 27 - Propriedades mecânicas dos filmes de PLA puro e das blendas de PLA com 5, 10, 15 e 20% de SEBS: a) Módulo elástico, b) Tensão máxima/Resistência à tração e c) Alongamento.



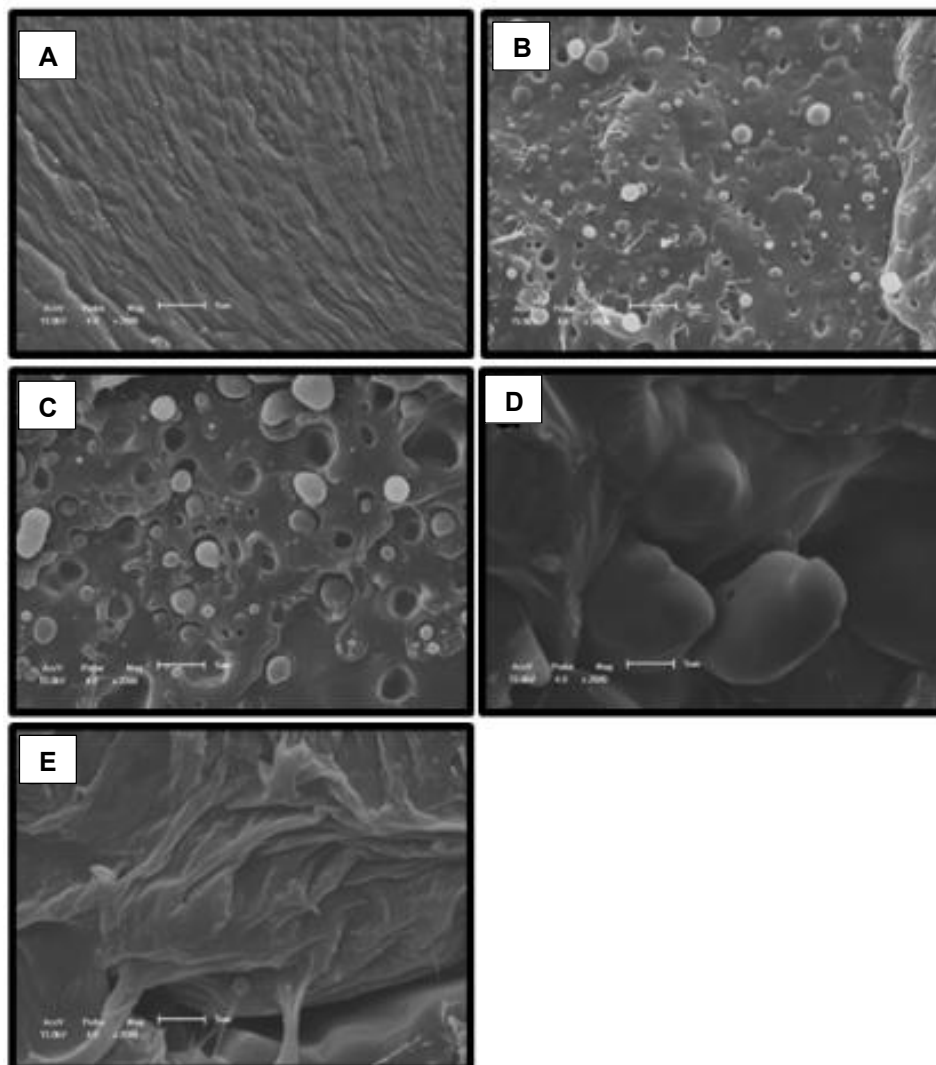
9.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 28 representa as micrografias no MEV das superfícies fraturadas em nitrogênio líquido dos filmes de PLA puro e das blendas PLA/SEBS contendo 5, 10, 15 e 20% em massa do copolímero SEBS em ampliações de 2000 x. Para o PLA puro na Figura 27(a) pode-se observar uma superfície de fratura lisa e homogênea com aspecto de fratura frágil, sem deformação plástica, a Figura 21(b) mostra que existe uma fraca adesão interfacial entre partículas de borracha e a matriz de PLA, resultando em separação de fases, isso porque o SEBS é apolar e forma uma blenda imiscível com o PLA que é polar. Na Figura 21(c) observam-se as partículas dispersas e com formas alongadas de SEBS na matriz de PLA, já na Figura 21(d) observa-se que com o aumento da concentração do SEBS ocorreu aumento do tamanho médio das partículas, provavelmente devido à ocorrência de coalescência resultados semelhantes foram encontrados por (AGRAWAL et al., 2019) . Na Figura 27(e) a morfologia

muda totalmente, mostrando que ao atingir esse percentual de fase dispersa desaparecem as partículas e surgem camadas de material em meio a matriz, essa morfologia é característica de co-continuidade de fases, resultados semelhantes foram encontrados por (JIANG *et al.*, 2013).

Os apêndices D, E, F, G e H estão micrografias de MEV das superfícies de fratura dos filmes de PLA puro e das blendas com 5, 10, 15 e 20% com SEBS em massa com magnificação de (a) 100X, (b) 500X, (c) 1000x, (d) 2000x, (e) 3000x e (f) 5000x.

Figura 28 - Micrografias das superfícies de fratura dos filmes de PLA puro (a) e das blendas de PLA com 5(b), 10(c), 15(d) e 20% (e) de SEBS.



9.6. Ensaio De Biodegradação De Solo

9.6.1. Caracterização do Solo

Os resultados da análise de fertilidade do solo são apresentados na Tabela 7. Os resultados indicam a presença de minerais e fonte de carbono, o que o torna adequado para a viabilidade de microrganismos que tem esse solo como seu habitat natural.

Tabela 7 - Resultado da análise de fertilidade do solo utilizado para ensaio de biodegradação.

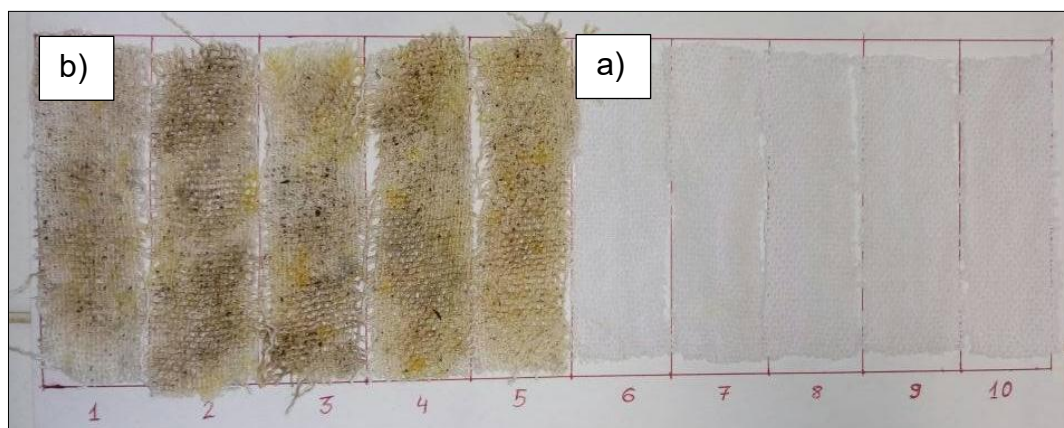
Características Químicas	Medida
Cálcio (meq/100g de solo)	6,82
Magnésio (meq/100g de solo)	8,46
Sódio (meq/100g de solo)	4,68
Potássio (meq/100g de solo)	5,94
Hidrogênio (meq/100g de solo)	0,00
Alumínio (meq/100g de solo)	0,00
Carbonato de Cálcio Qualitativo	Presença
Carbono Orgânico %	---*
Matéria Orgânica %	---*
Nitrogênio %	---*
Fósforo Assimilável mg/100g	6,45
pH H ₂ O (1:2,5)	8,18
Cond. Elétrica – mmhos/cm (Suspensão Solo-Água)	3,13

*Os valores de carbono orgânico, matéria orgânica e nitrogênio foram superiores para que pudessem ser quantificados pela metodologia utilizada.

Os ensaios de isolamento de *Streptomyces sp.*, bacilos esporulados e de isolamento de bolores do solo apresentaram respectivamente, aproximadamente, $2,8 \times 10^6$, $3,3 \times 10^4$ e $4,5 \times 10^3$ unidades formadoras de colônias. Esses resultados e a presença dos nutrientes no solo mostraram que o solo está adequado para o ensaio de biodegradação.

A Figura 29 apresenta o algodão antes e depois de enterrado no solo. Os resultados com o teste de resistência à tração podem ser vistos na Tabela 8.

Figura 29 - Amostras do algodão utilizadas no ensaio de resistência a tração (a) antes do ensaio (b) após retirada do solo.



Fonte: A autora, (2021).

Tabela 8 – Resistência à tração para o algodão antes e após ser enterrado no solo que foi utilizado para o ensaio de biodegradação.

Parâmetro	Força máxima (N)	Tensão na ruptura (Mpa)	Alongamento (%)	Módulo Elástico (Mpa)
CP sem enterrar	112,76 ± 0,06	0,89 ± 0,11	36,30 ± 10,45	3,63 ± 1,48
CP enterrado	51,77 ± 15,38	0,37 ± 0,11	23,04 ± 3,59	2,03 ± 0,58

Como é possível observar através da Figura 28 e da Tabela 9, nos corpos de prova expostos ao solo simulado pelo período de 5 dias, apresentaram uma perda da propriedade de resistência à tração de 54%, com umidade entre 20 e 30% o que indica que o solo está adequado para realização dos ensaios.

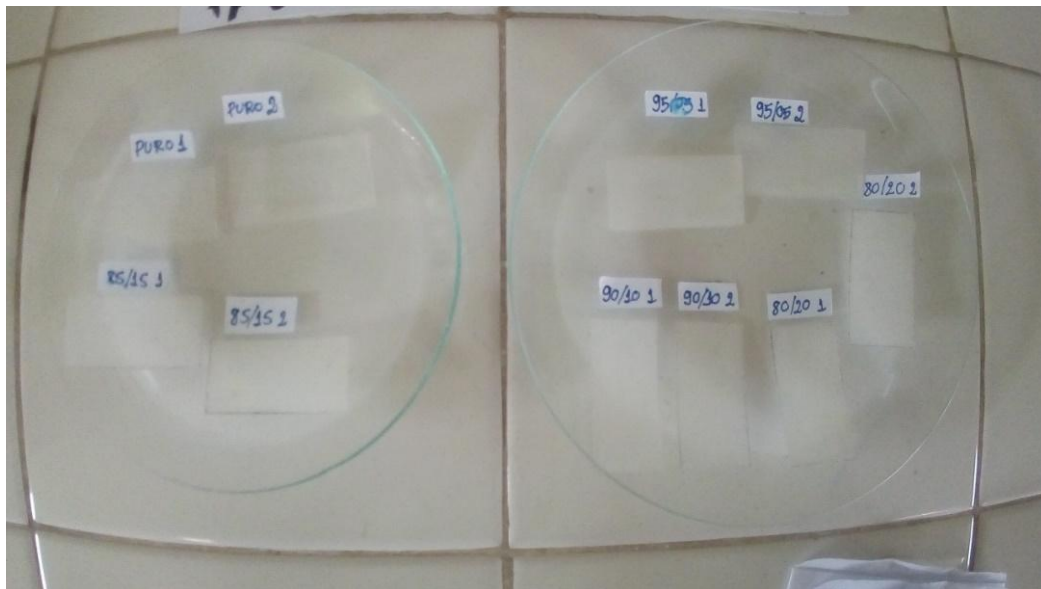
9.6.2. Avaliação Visual Dos Corpos De Prova Exposto A Biodegradação Em Solo

Após 180 dias de exposição em solo, as amostras em duplicata de PLA puro 1 (Puro 1 e Puro 2), PLA/SEBS (95/051 e 95/052), (90/101 e 90/102) (85/151 e 85/152), (80/201 e 80/202) foram removidas cuidadosamente, lavadas em água

destilada, secas em estufa a vácuo a 30 °C por 24 horas e guardadas ao abrigo da luz e umidade excessiva (Figura 29).

Podemos observar pelo registro fotográfico que não houve mudança visual e indícios de biodegradação nas amostras de PLA e nas blendas.

Figura 30 - Amostras após lavagem e secagem em estufa.



Fonte: A autora, (2021).

10. RESULTADOS E DISCUSSÃO DA 2ª ETAPA

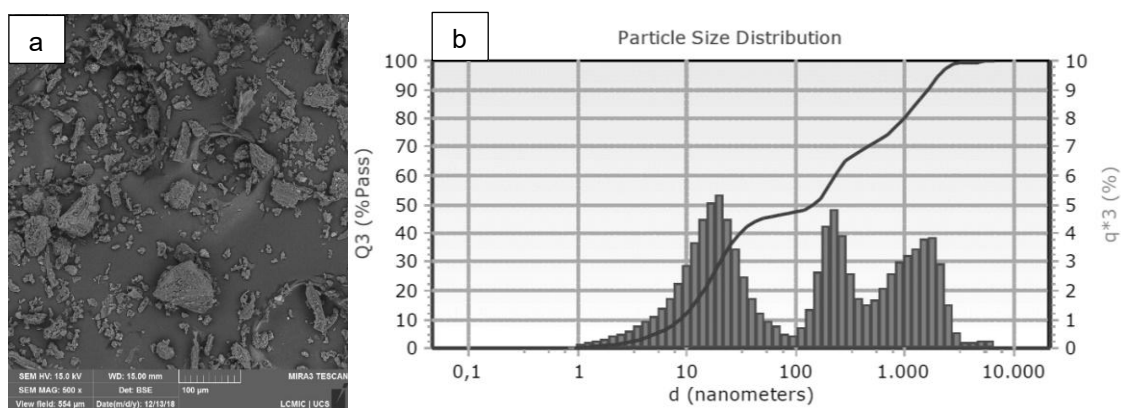
10.1. Dispersão Dinâmica De Luz

A imagem de MEV da folha da Moringa em pó é mostrada na Figura 31a. Pode-se observar que as partículas não são uniformes, apresentam superfície áspera e uma morfologia irregular, como confirmado pelo histograma mostrado na Figura 31b.

O tamanho das partículas e sua distribuição foram analisados para avaliar a dispersibilidade do pó da folha de moringa oleífera, como pode ser observado na Figura 30B, três picos são vistos no histograma de pó de moringa, em diferentes escalas de tamanho, com diâmetros médios de 16,4, 216,3 e 1229 nm; e largura média em 22,9, 139,5 e 136 nm, respectivamente. Os resultados também indicaram que parte do material é nanométrico, sendo que 46,9% do material está na faixa de 1 a 100 nm, enquanto 53,1% do conteúdo está entre 100 e 1229 nm.

Desta forma, a moringa tem potencial para ser utilizada com material de reforço no compósito, pois uma grande fração das suas partículas estão em tamanho nanométrico, proporcionando uma maior área superficial, e isto eleva, conseqüentemente, a área de interação nanopartícula/matriz, fazendo com que um mesmo volume de interação seja alcançado com frações menores de nanoestruturas. A diminuição do tamanho das partículas aumenta as propriedades mecânicas do material (ZHAO *et al.*, 2013).

Figura 31 - (a) Microscopia eletrônica de varredura do pó da folha de moringa e (b) dados dinâmicos de dispersão de luz da moringa oleífera em pó.



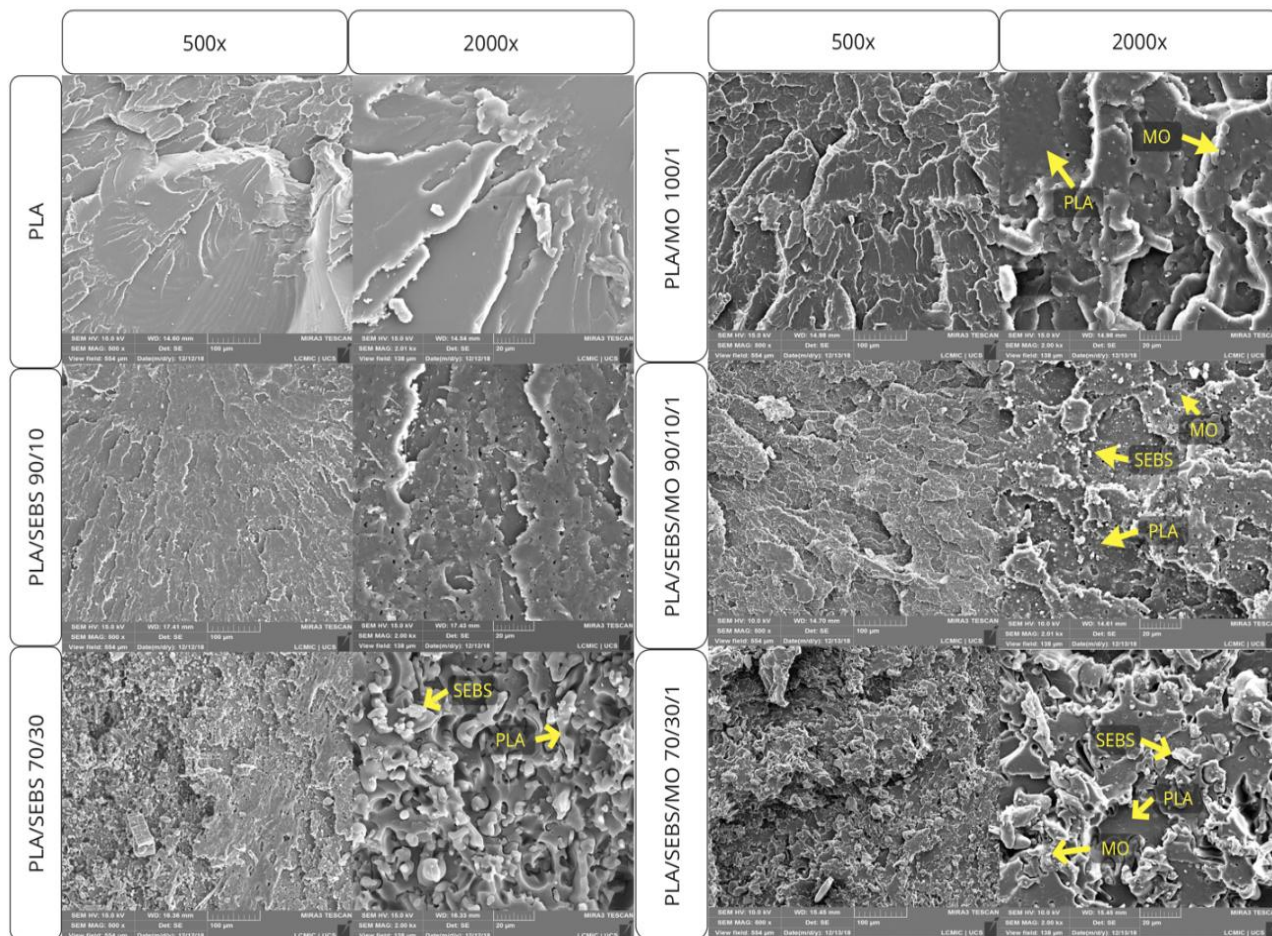
10.6. Microscopia Eletrônica De Varredura

As propriedades mecânicas das blendas e biocompósitos poliméricos são consideravelmente influenciadas pelos parâmetros morfológicos. Em outras palavras, a compatibilidade entre as fases é um ponto crucial para alcançar a mudança desta propriedade (WANG; WEI; LI, 2018). Dessa forma, a dispersão do SEBS e da interface entre as fases PLA e SEBS tem um efeito significativo no desempenho mecânico das composições. Para analisar o modo de falha e o mecanismo de enrijecimento envolvido no processo de fratura, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura na superfície das amostras fraturadas no ensaio de resistência ao impacto (Figura 32).

O PLA exibiu uma superfície lisa devido à sua natureza frágil, o que foi observado por outros autores (NEHRA; MAITI; JACOB, 2018). Depois de adicionar 10% SEBS ao PLA, as superfícies fraturadas tornaram-se muito mais rugosas do que a superfície do PLA puro. No entanto, embora não haja compatibilidade entre PLA e SEBS, houve melhora nas propriedades mecânicas de impacto e tensão de tração, como serão mostradas no tópico seguinte.

Com o aumento da fração SEBS de 10 para 30%, a presença de duas fases e um aumento considerável na rugosidade superficial podem ser claramente distinguidas, indicando uma redução na miscibilidade do sistema, que passou de parcial para uma mistura imiscível, após 30% da adição de SEBS (LIMA *et al.*, 2019). Além disso, observou-se maior coalescência com o aumento da concentração de SEBS. Quanto à adição de pó de moringa ao PLA, poderia ser observada uma superfície de fratura ainda mais áspera.

Figura 32 – Micrografias no MEV da superfície fraturada das blendas e compósitos injetados de PLA puro, PLA/SEBS 90-10, PLA/SEBS 70-30, PLA/MO 100-1pcr, PLA/SEBS/MO 90-10-1pcr e PLA/SEBS/MO 70-30-1pcr.



10.7. Propriedades Mecânicas das Amostras injetadas

A tenacidade pode ser obtida a partir da integração da área na curva do gráfico tensão x deformação, representando a quantidade de energia que um material absorve antes de fraturar. Um material altamente tenaz deve ser significativamente forte e dúctil (EL-HADI, 2017).

A adição de SEBS pouco alterou a tenacidade do PLA. No entanto, apenas 1pcr de moringa foi suficiente para aumentar sua capacidade de absorção de energia em 68% (Figura 33a). Esse ganho também foi observado na mistura PLA/SEBS/MO 90/10/1pcr, onde o aumento desta propriedade foi de 43%. Alguns fatores podem explicar esse comportamento: uma excelente

distribuição das partículas de moringa na matriz PLA (Figura 32), quando combinada com a rugosidade superficial presente nas fibras naturais, pode melhorar o intertravamento mecânico e, conseqüentemente, a dissipação viscoelástica na interface (SAMPATH; V.S DR, 2019). A concentração de tensão em torno do pó de moringa também pode induzir fissuras nas camadas interfaciais entre a partícula e a matriz do polímero, levando a uma maior absorção de energia de deformação de impacto (LIANG, 2010), e conseqüentemente a uma melhora da tenacidade e resistência ao impacto, como mostrado nas Figuras (33a) e (33b). Por fim, como mostrado na Figura 30b, a maioria das partículas de moringa tem um diâmetro médio inferior a 100 nm, aumentando a área de interface entre matriz e preenchimento, o que resulta em uma melhor transferência de tensão entre esses componentes (PICKERING; EFENDY; LE, 2016; YUAN; JAYARAMAN; BHATTACHARYYA, 2002).

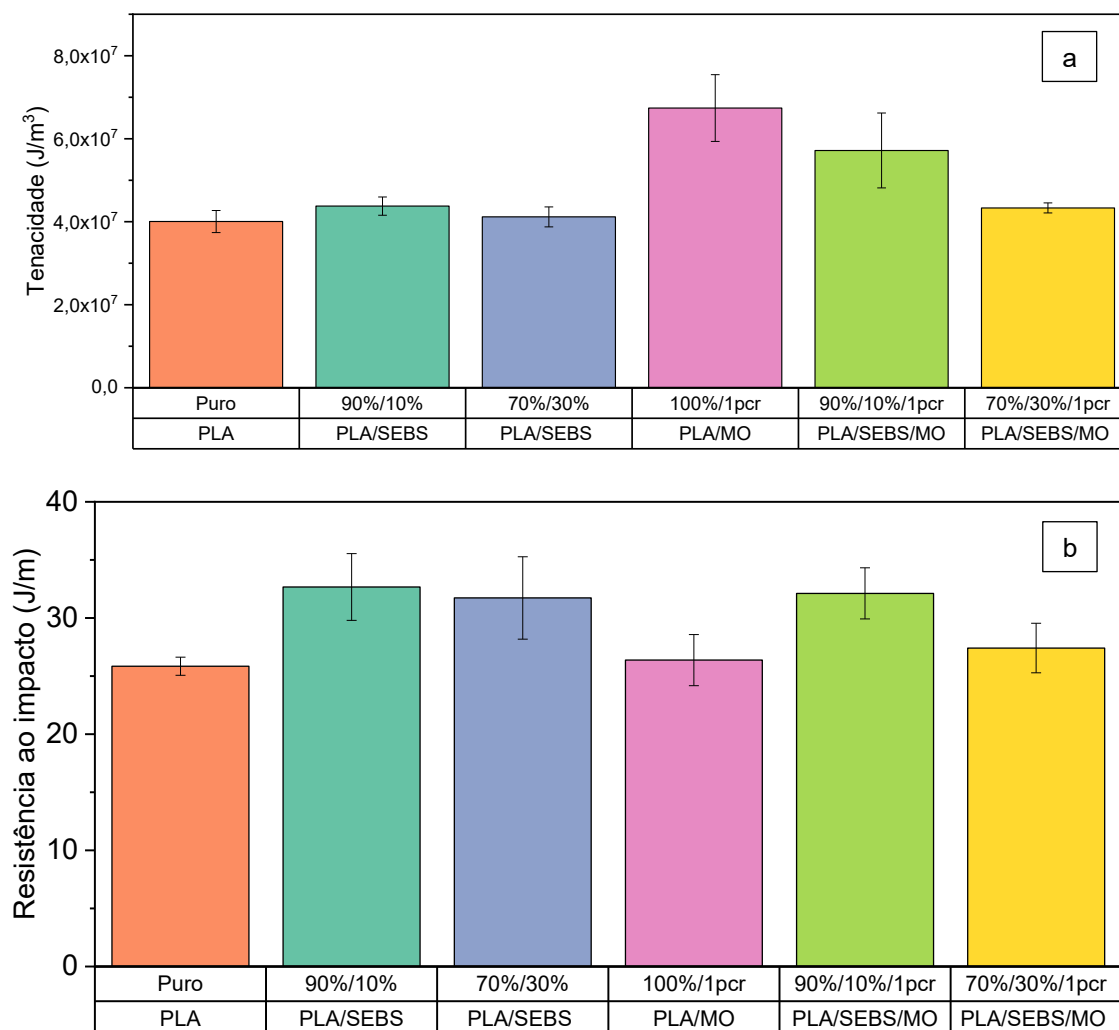
Em relação a resistência ao impacto, conforme mostrado na Figura 32b, houve ganhos de 26, 23 e 24% para misturas com 10 e 30% de SEBS e para a composição PLA/SEBS/MO 90/10/1pcr, respectivamente. Os biocompósitos PLA/MO 100/1pcr e PLA/SEBS/MO 70/30/1pcr mantiveram valores de resistência ao impacto equivalentes aos observados no PLA.

Sabe-se que a melhoria da propriedade de impacto está diretamente relacionada ao tamanho dos domínios da fase dispersa na matriz polimérica (YENIOVA; YILMAZER, 2010). Quando os domínios são muito grandes, seu desempenho como barreira à propagação de trincas é comprometida, sem transmissão da tensão gerada na matriz para a fase dispersa (CUMKUR; BAOUZ; YILMAZER, 2015). Se esses domínios são de tamanho intermediário, a chance de agir efetivamente como um agente de tenacificação é aumentada.

As micrografias no MEV das blendas de PLA/SEBS mostraram que houve um aumento no tamanho da fase SEBS com a elevação de sua fração de 10 para 30% (ver Figura 32). Esse fator pode ter contribuído para a redução das propriedades mecânicas de resistência ao impacto e resistência à tração (SHEN; KAMDEM, 2015; LIMA *et al.*, 2019). As composições PLA/MO 100/1pcr e PLA/SEBS/MO 70/30/1pcr mantiveram valores de resistência ao impacto equivalentes aos observados no PLA. Apesar da não variação dessas propriedades para as composições mencionadas acima, houve uma alteração

no mecanismo de fratura desses biocompósitos, como mostra a Figura 31. Essa diferença no tamanho dos domínios e na incompatibilidade existe entre esses componentes, são os principais responsáveis pelo aumento seguido pela redução da propriedade de resistência ao impacto das blendas PLA/SEBS.

Figura 33 (a) Tenacidade e (b) Resistência ao impacto do PLA puro e das blendas PLA/SEBS 90-10, PLA/SEBS 70-30 e biocompósitos PLA/MO 100-1pcr, PLA/SEBS/MO 90-10-1pcr e PLA/SEBS/MO 70-30-1pcr.



Na Figura 34 estão apresentados os valores de módulo de Young (Figura 34a), resistência a tração (Figura 34b) e alongamento (Figura 34c) na ruptura do PLA, das blendas PLA/SEBS e dos seus biocompósitos com moringa. Pode-se perceber que tanto a adição de SEBS quanto de moringa ao PLA levaram a redução gradual do seu valor de módulo de Young e resistência a tração. Essa mesma tendência foi observada nos valores de módulo de flexão (Figura 35a) e resistência de flexão (Figura 35b).

Quando analisamos a influência da fração do SEBS, há uma redução gradual nos valores de ambos os módulos e resistência a tração e à flexão, após a adição de 30% de SEBS. Isso pode ter ocorrido devido a vários fatores, como: a saturação do SEBS na matriz de PLA, a não utilização de um agente compatibilizante, e a possível formação de aglomerados SEBS na matriz de PLA.

Por outro lado, a adição de moringa ao PLA resultou na obtenção de uma resistência tração 22% maior do que aquela observada no PLA puro e qualquer outra blenda ou compósito avaliado. Possivelmente a boa dispersão (Figura 32) e transferência eficiente de tensão da matriz de PLA para as partículas de moringa pode justificar essa melhoria (KUMAR *et al.*, 2020)

Em relação ao alongamento na ruptura (Figura 34c), obtido a partir dos ensaios de tração, observamos que ocorreu aumento, assim como a adição do SEBS e da MO ao PLA resultou no aumento da deformação sob flexão (Figura 35c).

Desta forma, a queda no módulo e na resistência pode estar relacionada com a composição dos materiais, aos mecanismos de tenacificação de cada um deles e aumento no tamanho dos domínios da fase dispersa e desta forma proporcionando um balanço de propriedades da blenda e biocompósitos com aumento nas propriedades de tenacidade, resistência ao impacto, alongamento e deformação sob flexão.

Nos apêndices I e J estão as curva tensão (MPa) versus deformação (%) das composições avaliadas no ensaio de resistência à tração e resistência à flexão respectivamente.

Figura 34 – a) Módulo de Young (MPa), (b) Resistência Tração (MPa) e (c) Alongamento na ruptura (%), das blendas PLA/SEBS e dos seus biocompósitos com moringa.

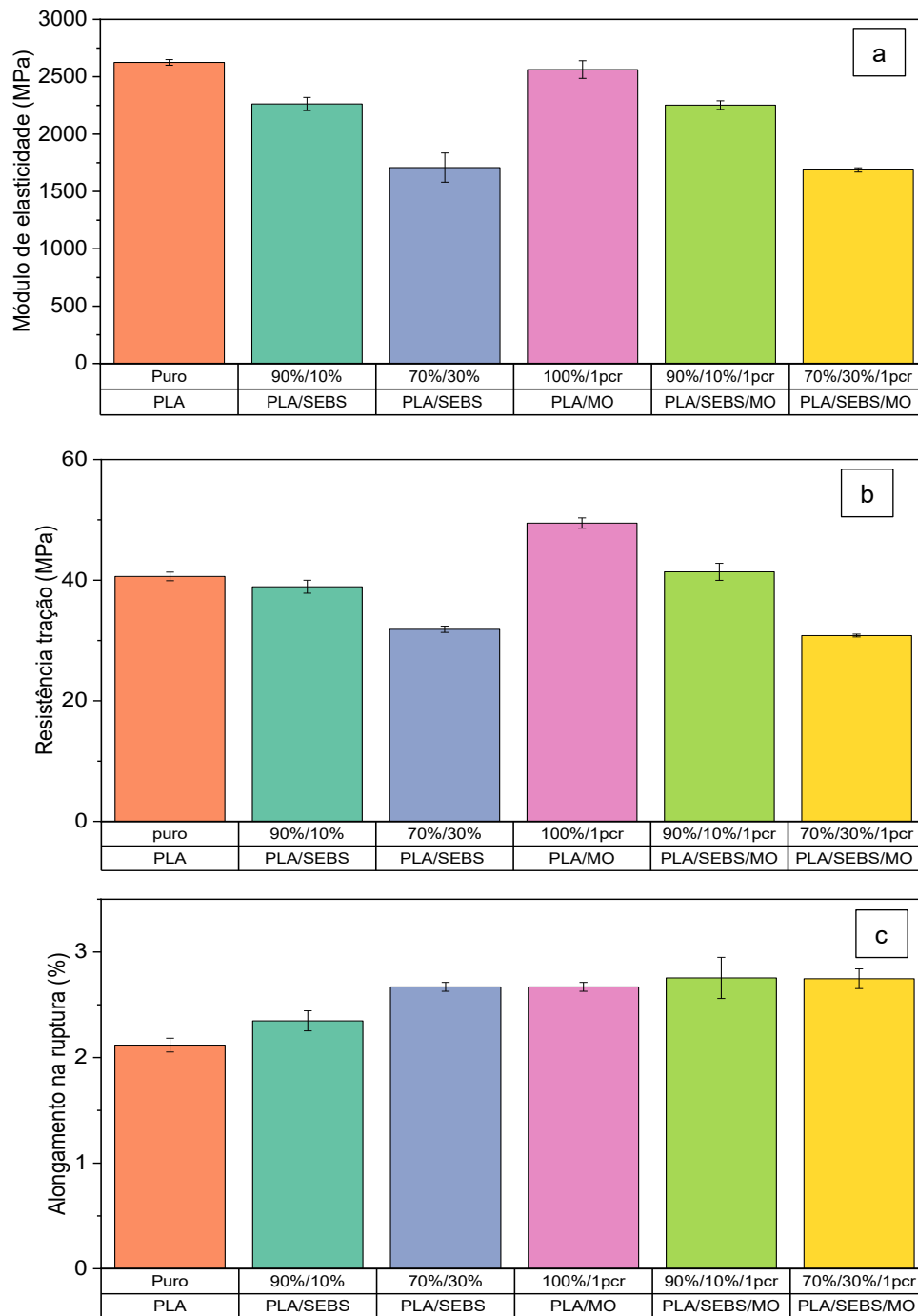
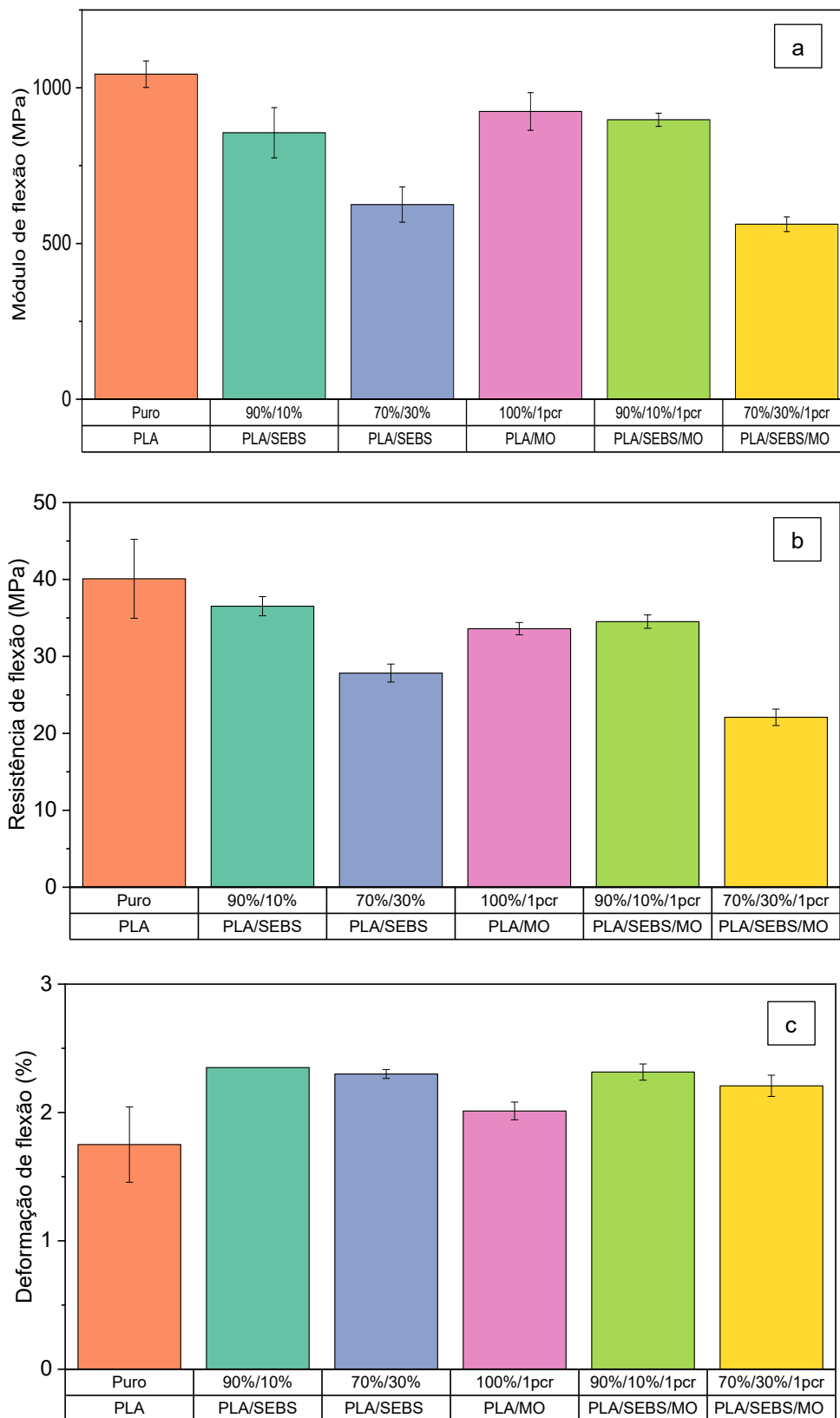


Figura 35 - (a) Módulo de Flexão (MPa), (b) Resistência de flexão (MPa) e (c) Deformação de flexão do PLA, das blendas PLA/SEBS e dos seus compósitos com moringa.



10.8. EXPOSIÇÃO EM AMBIENTE MARINHO SIMULADO

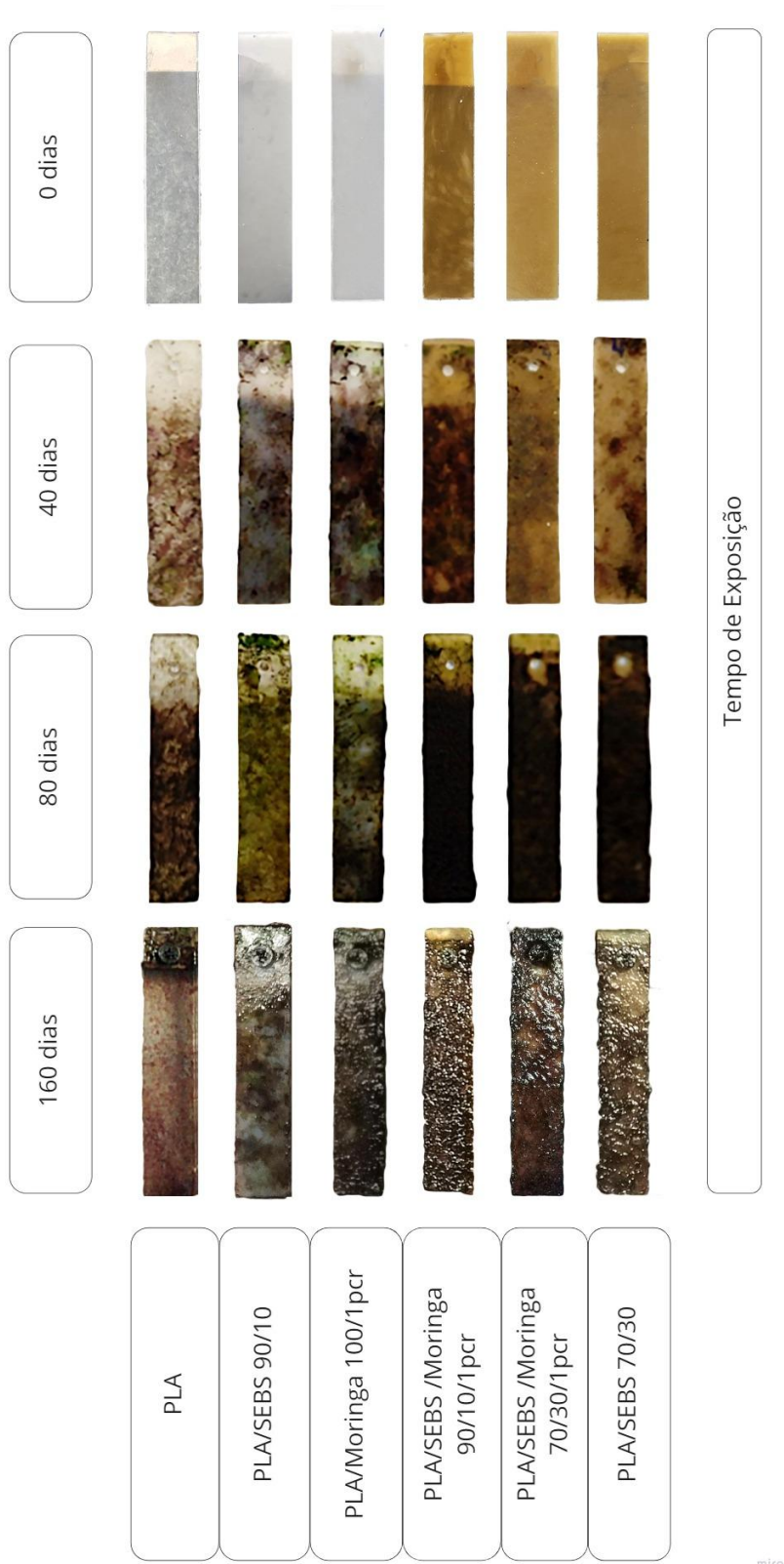
10.8.1. Avaliação Visual Dos Corpos De Prova – Ambiente Marinho Simulado

A Figura 36 ilustra os corpos de prova de PLA puro 100%, PLA/SEBS 90%-10%, PLA/SEBS/MO 90%-10%-1pcr, PLA/MO 100%-1pcr, PLA/SEBS/MO 90%-10%-1pcr e PLA/SEBS/MO 70%-30%-1pcr, expostos ao ambiente marinho simulado antes e após 40, 80 e 160 dias.

Na análise da Figura 36, podemos comparar com a Figura 17, onde estão apresentados os materiais sem exposição ao ambiente marinho simulado. Observa-se que com adição do SEBS o PLA perde sua transparência, tornando-se mais esbranquiçado, com a adição de Moringa ele continua transparente, mas passa a ter uma coloração esverdeada e nos biocompósitos PLA/SEBS/MO as amostras perdem a transparência e ficam esverdeadas.

As amostras expostas ao ambiente marinho simulado observamos a formação de biofilme à medida que foi aumentando o tempo de exposição das amostras. Observa-se mudança de coloração e de acordo com a cor, alguns microrganismos estão presentes.

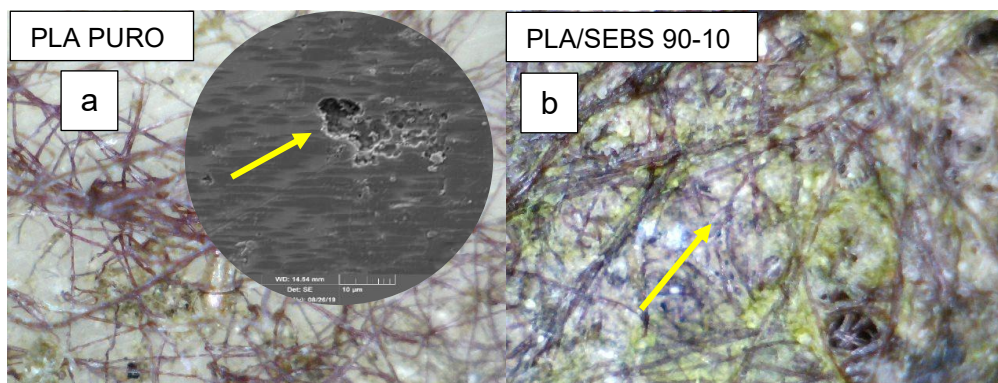
Figura 36 – Registro fotográfico das amostras submetidas a diferentes tempos de exposição (0, 40, 80 e 160 dias) em ambiente marinho simulado.



A Figura 37 apresenta as imagens feitas com microscópio portátil das amostras de PLA puro 100%, PLA/SEBS 90%-10%, PLA/SEBS/MO 90%-10%-1pcr, PLA/MO 100%-1pcr, PLA/SEBS/MO 90%-10%-1pcr e PLA/SEBS/MO 70%-30%-1pcr após 160 dias de exposição em ambiente marinho simulado. Podemos observar a formação de biofilme que se processa por fixação da bactéria com cobertura da superfície, mascarando suas propriedades superficiais e contaminando o meio adjacente; consolidação da bactéria na superfície, aumentando a dessorção de aditivos e monômeros para fora da matriz por degradação microbiana; ataque da enzima ou radicais de origem biológica de polímeros e aditivos com fragilidade e perda de estabilidade mecânica (Figura 36^a); por acúmulo de água penetrando na matriz polimérica causando intumescimento da mesma; por fim observa-se alteração da coloração dos polímeros podendo também ser causada pela excreção microbiana (FLEMMING, 1998; GU, 2003; FECHINE, 2013). Nas imagens fica evidente a cor rosa (Figura 37b), marrom (Figura 37c) e azul (Figura 37d).

Na Figura 38 estão as micrografias de MEV das amostras analisados no microscópio portátil.

Figura 37 – Imagens do microscópio portátil de amostras após 160 dias de exposição em ambiente marinho simulado.



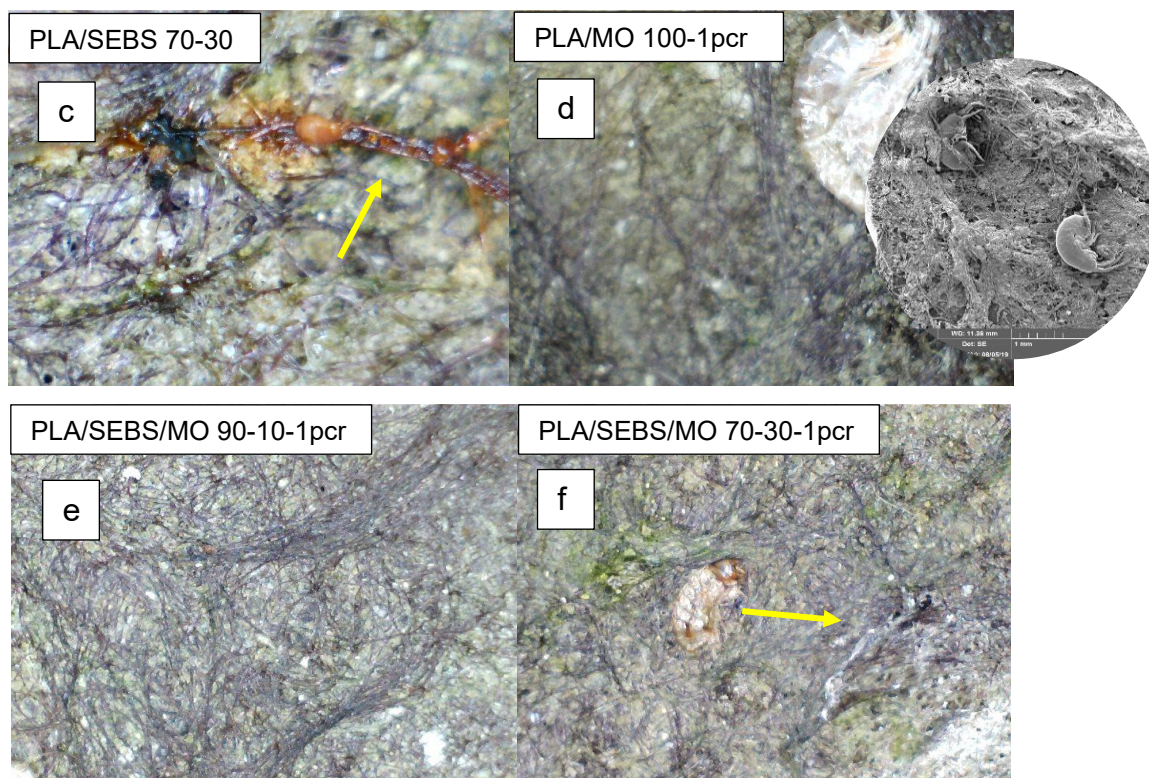
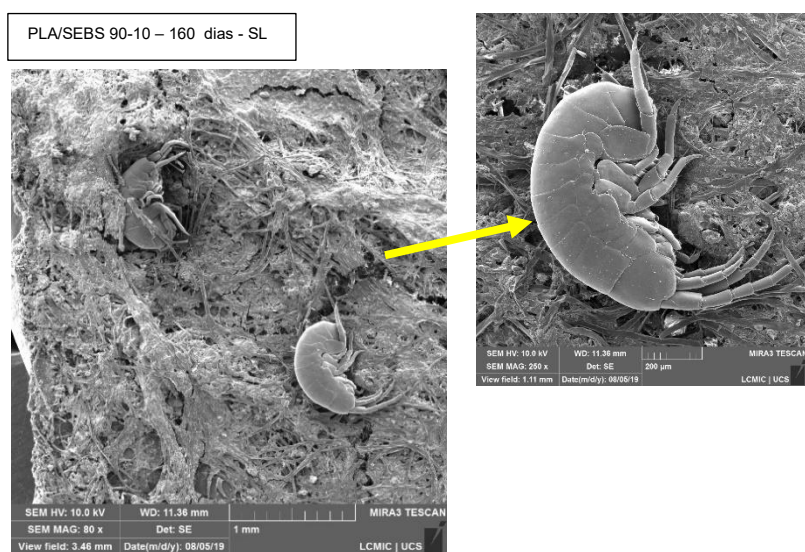
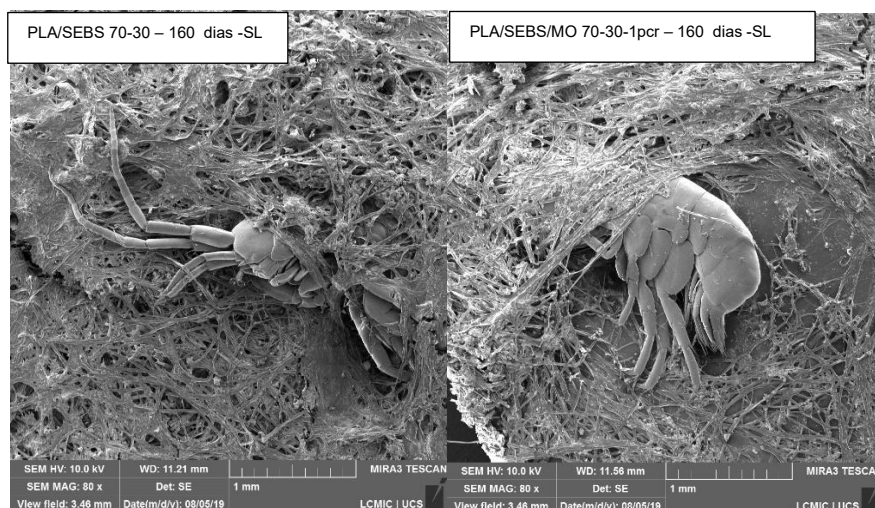


Figura 38 - Microscopia de MEV das amostras sem lavagem após 160 dias de exposição no ambiente marinho simulado.



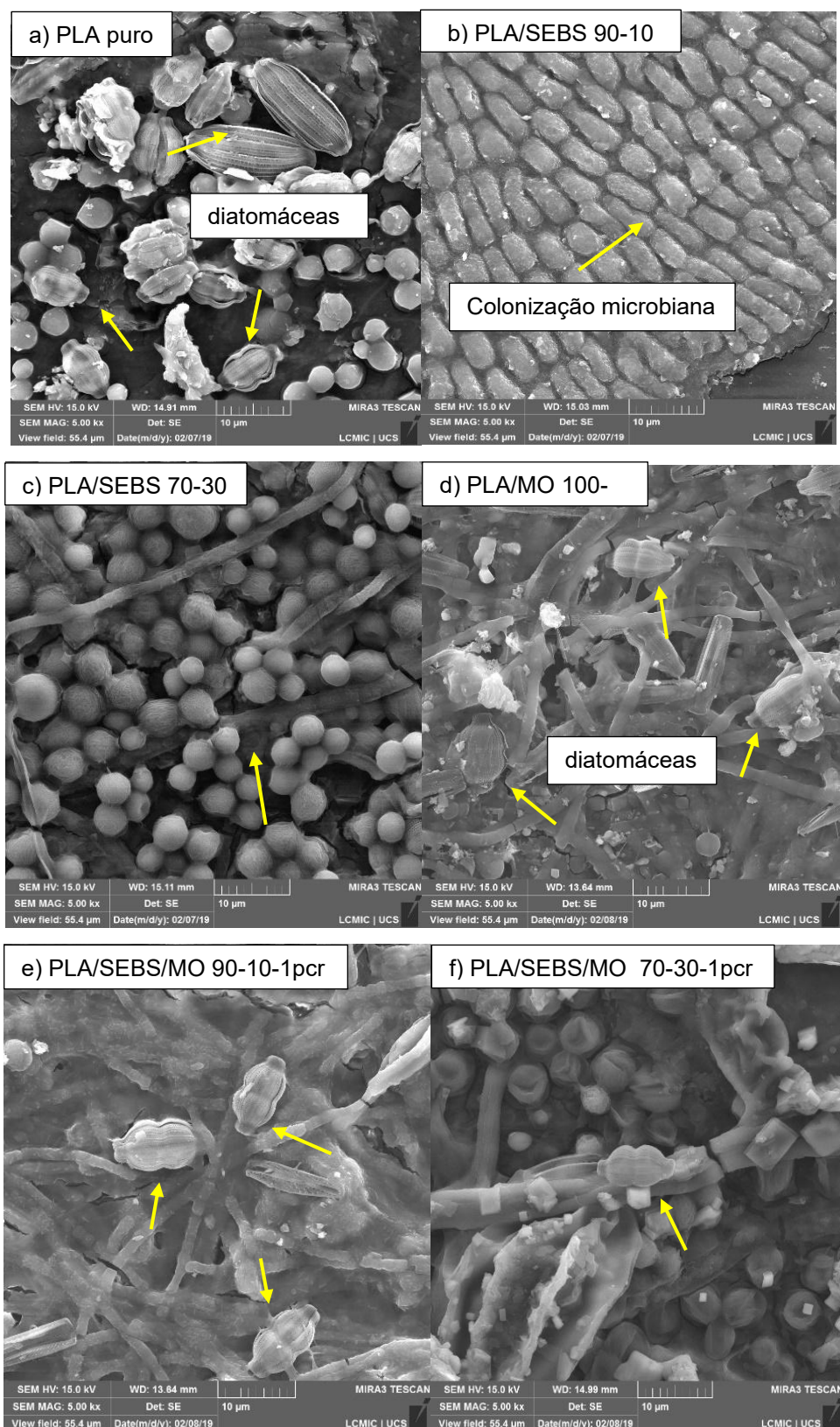


10.9. Caracterização Morfológica Por Microscopia Eletrônica De Varredura

A Figura 39 apresentam as micrografias de MEV do PLA puro 100%, PLA/SEBS 90%-10%, PLA/SEBS 70%-30%, PLA/MO 100%-1pcr, PLA/SEBS/MO 90%-10%-1pcr e PLA/SEBS/MO 70%/30%/1pcr com 40 dias de exposição em ambiente marinho simulado. Pode-se observar que após 40 dias de exposição em um ambiente marinho simulado a amostra com PLA puro e o biocompósito com Moringa mostraram colonização pelo grupo dos protistas, as diatomáceas. As micrografias do MEV das blendas de PLA/SEBS e dos biocompósitos com moringa mostraram evidências de colonização microbiana por outros microrganismos não identificados. A morfologia rugosa da Moringa permite que a água penetre, consequentemente obtendo acesso à matriz PLA. As diatomáceas são organismos unicelulares de algas que possuem estruturas siliciosas, estes podem passar sobre um substrato secretando substâncias mucilaginosas e são constituídos principalmente de polissacarídeos ácidos que podem ser carboxilado e/ou sulfatado em diferentes graus.

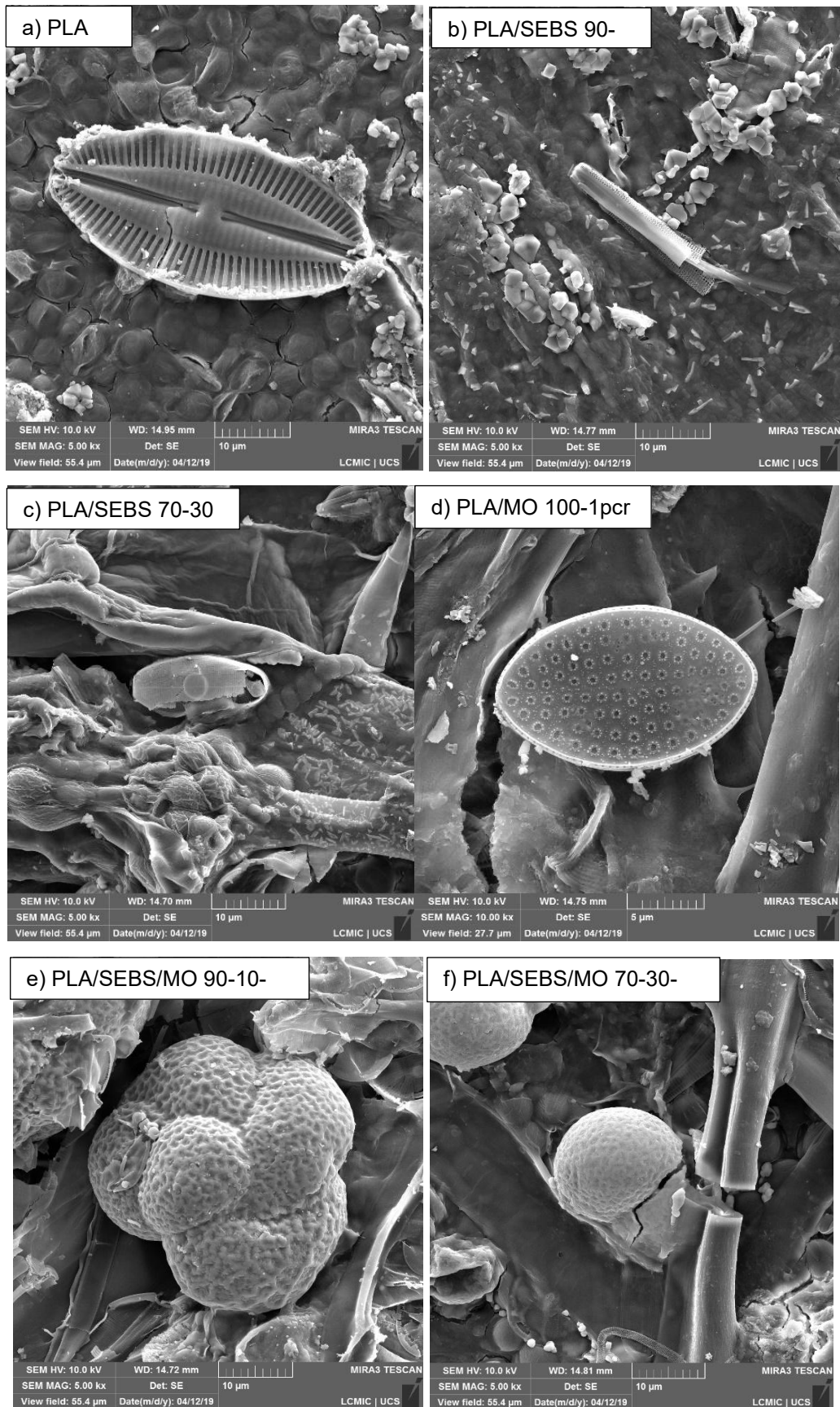
No apêndice K encontra-se a microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras expostas a 40 dias de ambiente marinho simulado, amostras após lavagem e sem lavagem com magnificação de 500x, 2000x.

Figura 39 - Micrografias de MEV de amostras moldadas por compressão expostas a 40 dias de exposição em ambiente marinho simulado com magnificação de 5kx sem lavagem.



A Figura 40 apresentam as micrografias de MEV do PLA puro 100%, PLA/SEBS 90%-10%, PLA/SEBS 70%-30%, PLA/MO 100%-1pcr, PLA/SEBS/MO 90%-10%-1pcr e PLA/SEBS/MO 70%/30%/1pcr com 80 dias de exposição em ambiente marinho simulado. Após 80 dias de exposição ao ambiente marinho simulado, pode ser observada a colonização de diatomáceas (Figura 40a) e (Figura 40d), nas amostras com SEBS são identificados diferentes tipos de outros microrganismos não identificados que podem ser observados durante a colonização de filmes PLA/SEBS e também o início da colonização do filme PLA/SEBS/MO.

Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras expostas a 80 dias de exposição em ambiente marinho simulado com magnificação de 5kx sem lavagem.

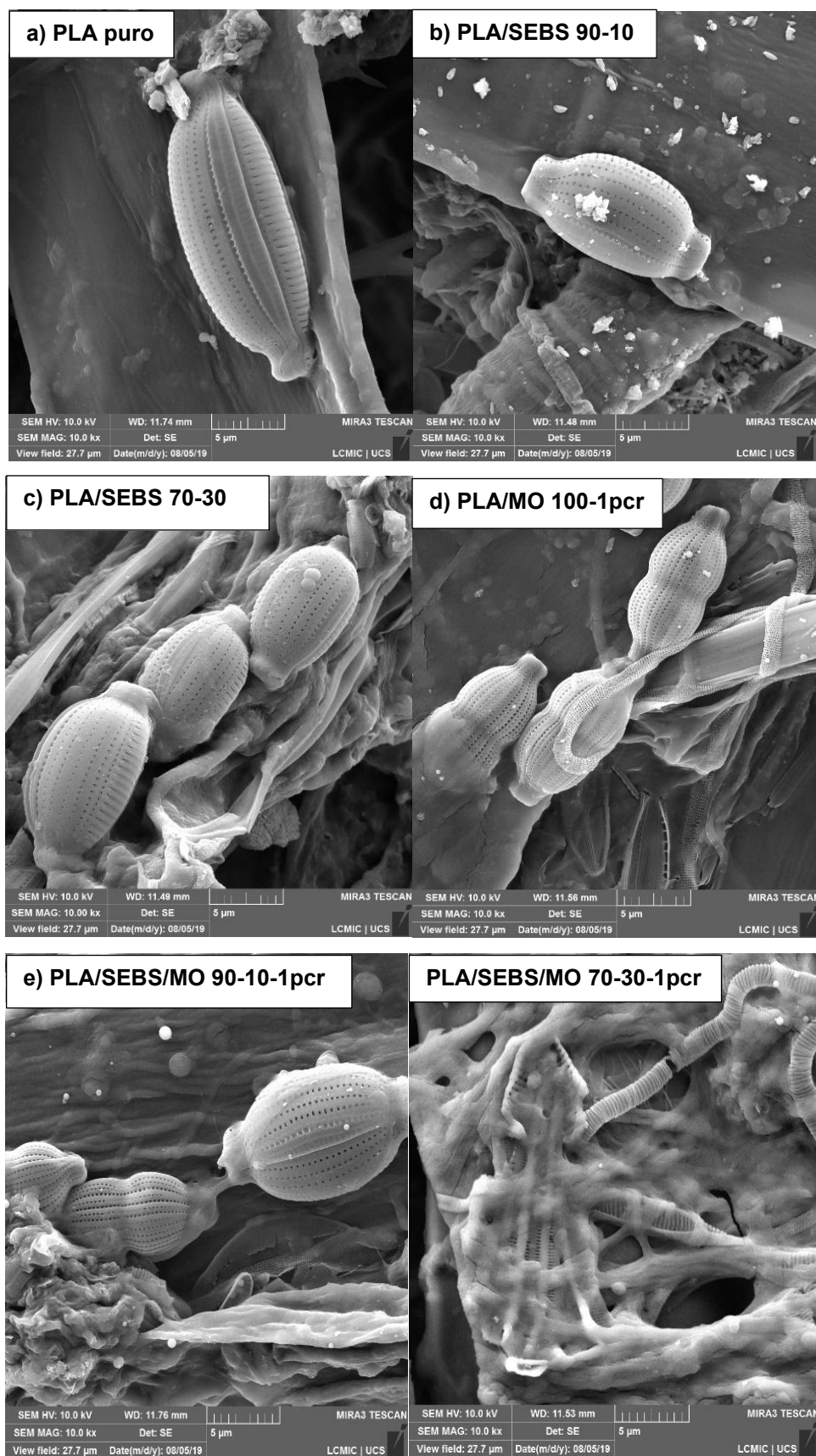


A Figura 41 apresentam as micrografias de MEV do PLA puro 100%, PLA/SEBS 90%-10%, PLA/SEBS 70%-30%, PLA/MO 100%-1pcr, PLA/SEBS/MO 90%-10%-1pcr e PLA/SEBS/MO 70%/30%/1pcr com 160 dias de exposição em ambiente marinho simulado. Após 160 dias de exposição em ambiente marinho simulado (Figura 41), todas as amostras mostraram colonização por diferentes microrganismos.

O PLA é insolúvel em água quando sua massa molar é suficientemente alta, mas quando sujeita a degradação, como neste estudo, sendo favorecido pela fibra Moringa e 160 dias de exposição, a água penetra em sua matriz e leva à hidrólise dos grupos éster, comprometendo preferencialmente os elos da fase amorfa do polímero (PELEGRIINI *et al.*, 2016).

Desta forma, nas amostras não lavadas fica clara a formação de biofilmes de microrganismos. Com 80 e 160 dias de exposição ao ambiente marinho, começaram a surgir poros e rachaduras (Figura 42), decorrentes do processo de fragmentação, como resultado da exposição ao ambiente marinho. A presença de conchas à base de sílica de diatomáceas nas superfícies dos microplásticos são um indício da formação de biofilmes (YENIOVA; YILMAZER, 2010; CUMKUR; BAOUZ; YILMAZER, 2015).

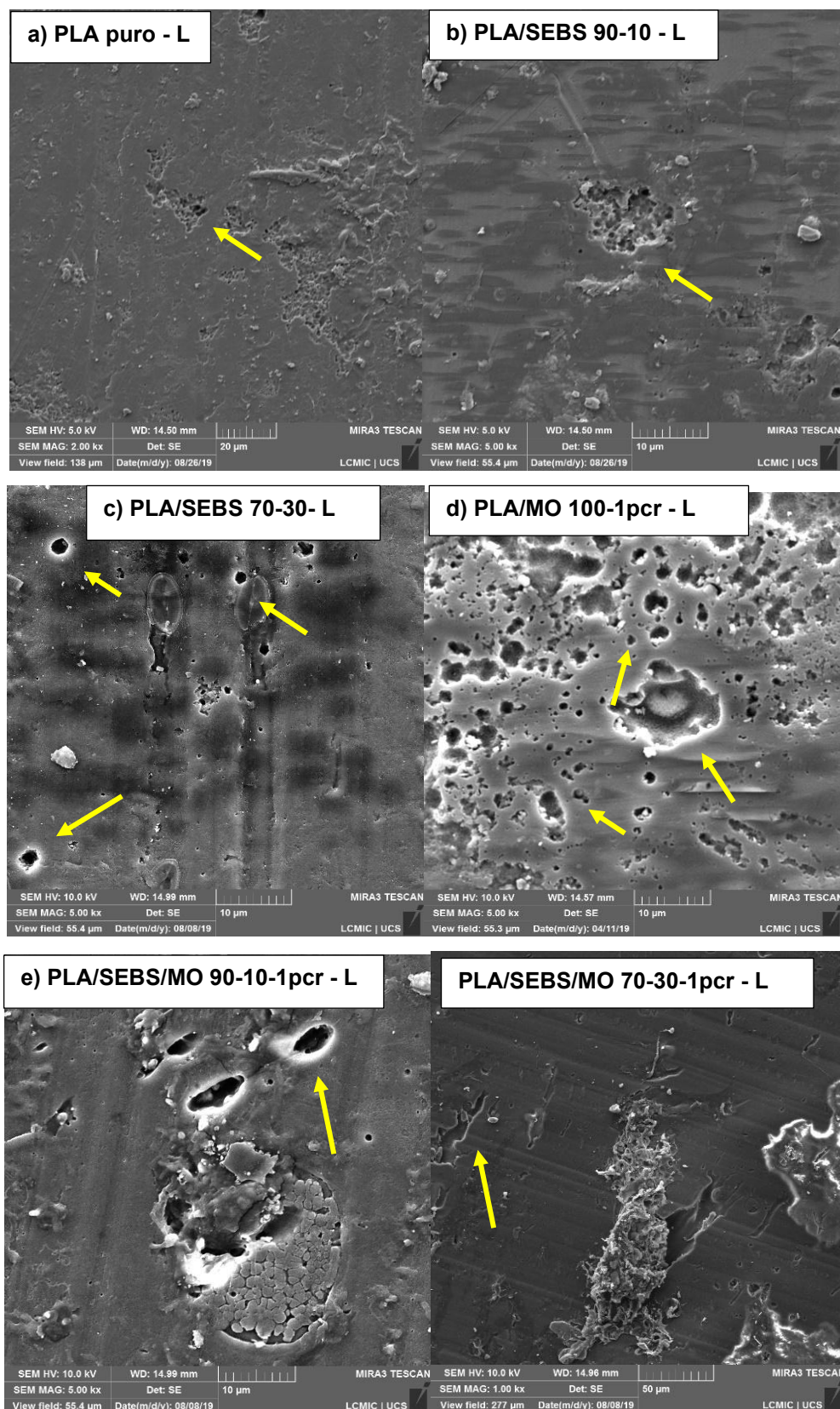
Figura 41 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras expostas a 160 dias de exposição em ambiente marinho simulado com magnificação de 10kx sem lavagem.



A Figura 42 apresentam as micrografias de MEV do PLA puro 100%, PLA/SEBS 90%-10%, PLA/SEBS 70%-30%, PLA/MO 100%-1pcr, PLA/SEBS/MO 90%-10%-1pcr e PLA/SEBS/MO 70%/30%/1pcr com 160 dias de exposição em ambiente marinho simulado após lavagem. Com 160 dias de exposição em ambiente marinho simulado, pode-se observar perda de integridade da matriz de PLA como resultado da ação de remoção de algas e fibras promovendo a presença de buracos e rachaduras, sinalizadas nas imagens com as setas amarelas. (PELEGRINI *et al.*, 2016).

Sabe-se que sob uma baixa força hidráulica de tração ou cisalhamento, provenientes das correntes de água que circulavam dentro do aquário, fragmentos podem ter sido removidos da superfície, causando perda de massa da amostra (YENIOVA; YILMAZER, 2010). Esta erosão esteve limitada a região mais externa dos corpos de prova que estavam em contato direto com as células ou enzimas microbianas. A fragmentação da superfície do polímero pode ser aumentada devido à presença de zonas amorfas e cristalinas na superfície (PELEGRINI *et al.*, 2016).

Figura 42 - Micrografias de MEV de amostras moldadas por compressão expostas a 160 dias de exposição em ambiente marinho simulado com sem lavagem.



10.10. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 43 ilustra os FTIR do PLA puro, das blendas PLA/SEBS e dos seus biocompósitos com moringa. A Tabela 9 mostra os valores do comprimento de onda/número de onda dos grupamentos químicos encontrados.

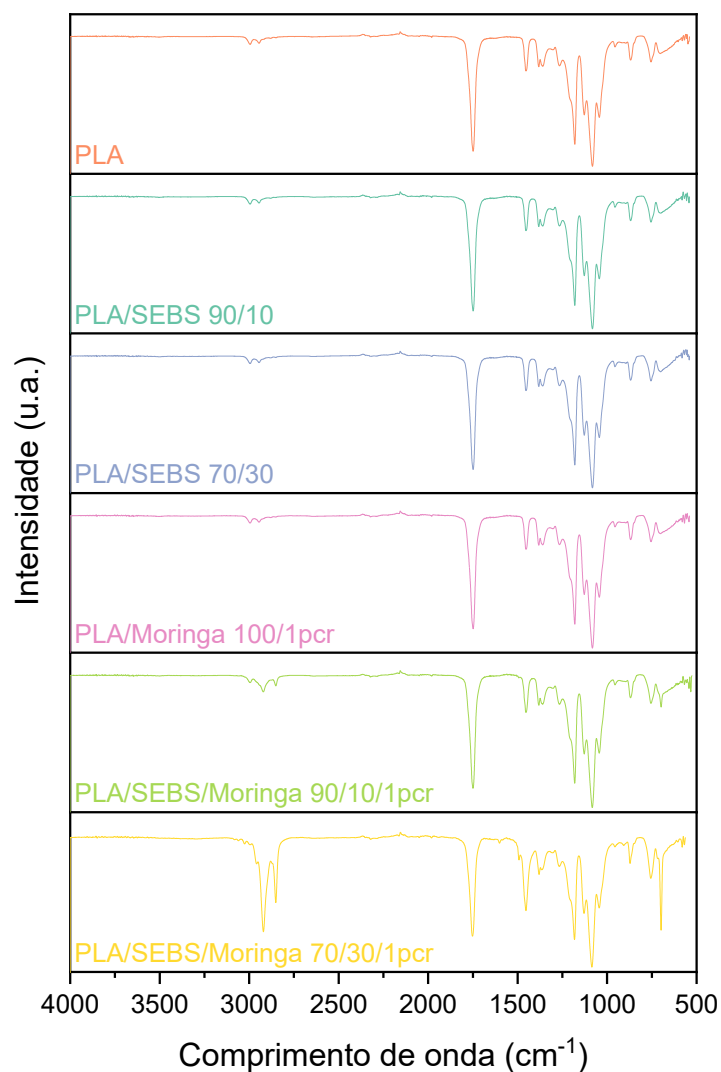
A partir do espectro do PLA (Figura 43), observam-se bandas em: 874cm^{-1} referente aos grupos C-C; 1183 e 1273cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação C-O do C-O-C; 1363 , 1391 , 1453 , atribuídas a flexão e deformação da ligação C-H; 1751cm^{-1} atribuída ao estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster do PLA, a 2947 e 3000cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo CH_3 ; a banda 2928cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo CH_3 .

A identificação destas bandas foram já evidenciadas por outros autores na literatura (AURAS, 2010; DJELLALI *et al.*, 2013).

As alterações químicas das amostras após exposição em ambiente marinho simulado mostram que com 80 dias de exposição há presença de uma banda intensa e alargada na região de $3320\text{-}3360\text{cm}^{-1}$, que mostra o alongamento do grupo OH, característico de ácido carboxílico e álcool que compõem o ácido láctico, evidenciando a ocorrência de degradação do PLA. O mecanismo de degradação hidrolítica ocorre por difusão de água em direção ao interior do polímero, promovendo a cisão de ligações éster, reduzindo cadeias em fragmentos solúveis e levando à menor massa molar. O subproduto formado no processo de degradação hidrolítica do PLA é o ácido láctico, posteriormente incorporada em ciclos de ácidos carboxílicos, dióxido de carbono e água. Os subprodutos da degradação de polímeros são depois incorporados por microrganismos.

A ausência de uma banda intensa na região $3500\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ (estiramento do grupamento O-H) é um indicativo de ausência de subprodutos de hidrólise do PLA.

Figura 43 - FTIR do PLA, das blendas PLA/SEBS e dos seus biocompósitos com moringa.



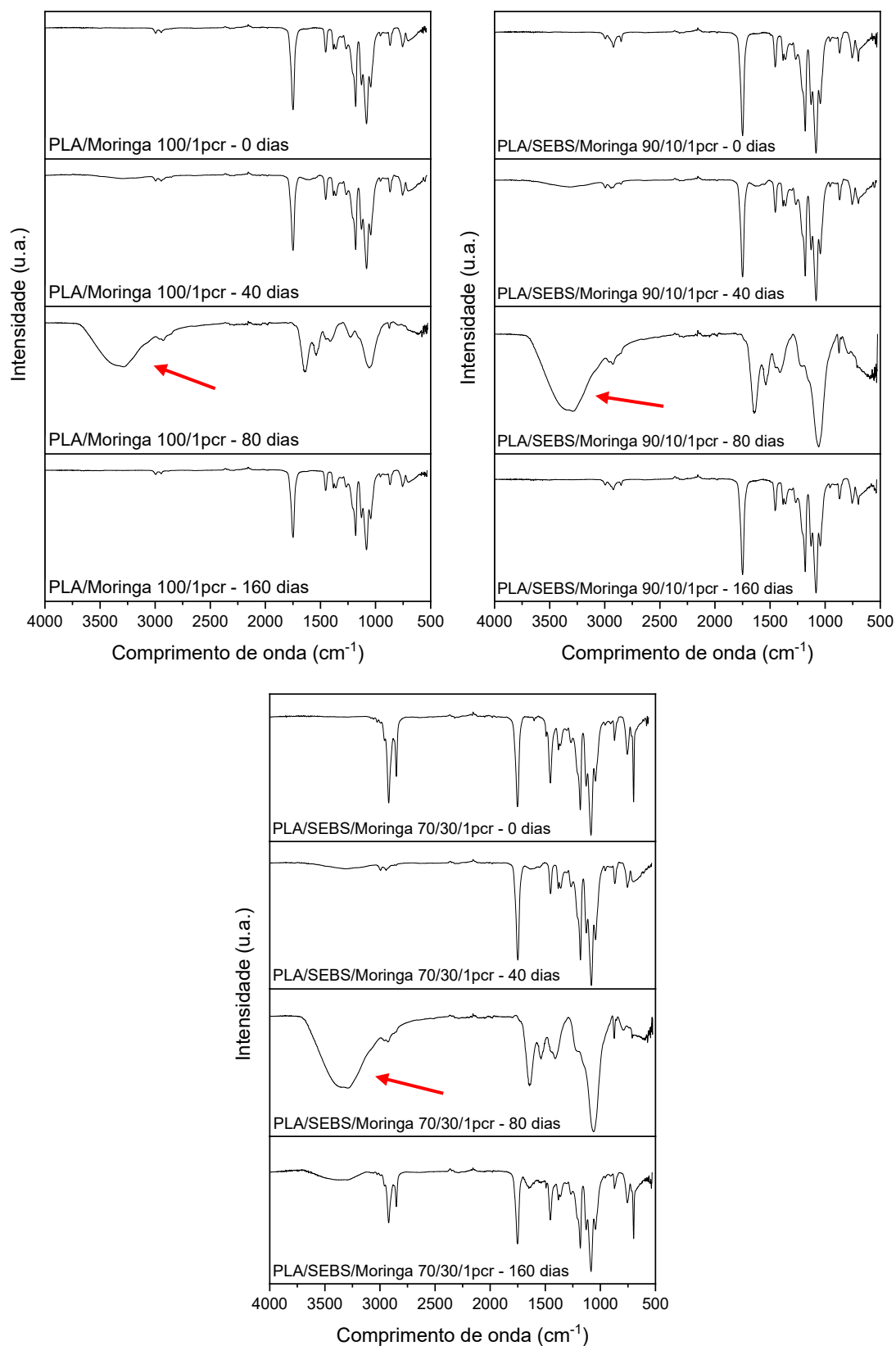
Nas Figuras 44 e 45 estão os espectros de FTIR das amostras de PLA, PLA/SEBS 90/10 e PLA/SEBS 70/30 e de PLA/Moringa 100/1pcr, PLA/SEBS 90/10/1pcr e PLA/SEBS 70/30/1pcr submetidas a diferentes tempos de exposição em ambiente marinho simulado (0, 40, 80 e 160 dias).

A Tabela 10 mostra os valores do comprimento/número de onda dos grupamentos químicos encontrados no PLA, nas blendas PLA/SEBS e nos seus compósitos com moringa quando expostos a diferentes tempos em ambiente marinho simulado (0, 40, 80 e 160 dias).

Tabela 9 - Valores do comprimento de onda dos grupamentos químicos encontrados no PLA, nas blendas PLA/SEBS e nos seus compósitos com moringa.

Processo de obtenção de corpos de prova-Moldagem por compressão															
Tempos	Composições	Número de onda (cm ⁻¹)													
0 dias	PLA	3000	2947	1751	1453	1391	1363	1273	1187	1131	1083	1047	874	760	703
	PLA/SEBS 90/10														
	PLA/SEBS 70/30														
	PLA/Moringa 100/1pcr														
	PLA/SEBS/Moringa 90/10/1pcr		2928												
	PLA/SEBS/Moringa 70/30/1pcr		2928												

Figura 44 - Espectros de FTIR das amostras de PLA/Moringa 100/1pcr, PLA/SEBS 90/10/1pcr e PLA/SEBS 70/30/1pcr submetidas a diferentes tempos de exposição em ambiente marinho simulado.



Na Figura 45b têm-se os espectros de FTIR do SEBS puro. A partir do espectro do SEBS, observam-se bandas em: 696, 757 e 1098 cm^{-1} que representam a presença e deformação do anel aromático correspondentes as vibrações fora do plano, a 2855 e 2922 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo CH_3 .

No espectro da água (Figura 45a), observamos a presença de grupos funcionais do PLA e do SEBS confirmando que existe microplásticos na água do aquário.

Figura 45 - Espectros de FTIR da água do aquário e do SEBS puro.

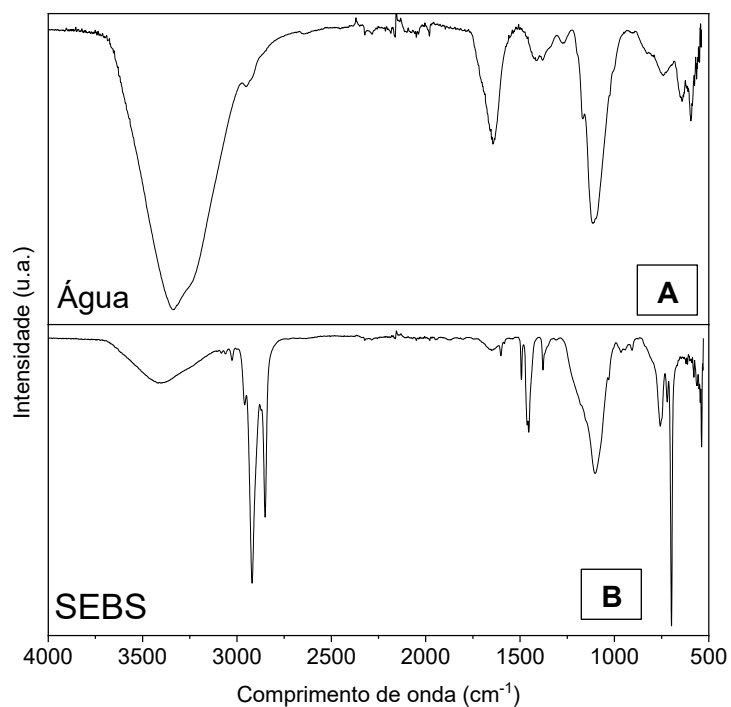


Tabela 10 - Valores do comprimento de onda dos grupamentos químicos encontrados no PLA, nas blendas PLA/SEBS e nos seus compósitos com moringa quando expostos a diferentes tempos em ambiente marinho simulado.

Composições	Dias	Comprimento de onda (cm ⁻¹)																																	
PLA	0		2997	-		1748	-	-	-	-	1456	1389		1268	1184	1123	1088	1048	867	757	697														
	40					-	1635	1639	1538		1408	-		1238	-	-	1073	-		-	-														
	80					2959					1456	1389		1268	1184	1123	1088	1048		757	697														
	160					2997	1748	-	-		-																								
PLA/SEBS 90/10	0		3001	2942		1749	-	-	-	1448	1356	1382		1267	1182	1127	1082	1042	871	752	701														
	40	-																																	
	80	3356																																	
	160	-																																	
PLA/SEBS 70/30	0	-	2999	2941		1752	-		-	-	1454	1380		1265		1129	1079	1044	873	758	709														
	40	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*														
	80	3327	2956	2927		-	1637		1541	1414	1454	-		1229		-	1065	-	873	-	603														
	160	-	2999	2941		1752	-		-	-		1380		1265		1129	1079	1044		758	709														
PLA/Moringa 100/1pcr	0		2999	2951		1749	-	-	-		1454	1389	1357	1268		1127	1081	1047	873	754	709														
	40	-																																	
	80	3331													-							2921	-	1644		1553	-	-	1223		-	-	-	-	
	160	-													2999							2951	1749	-		-	1389	1357	1268		1127	1081	754	709	
PLA/SEBS/Moringa 90/10/1pcr	0		3002	2919		1747	-	-	-	-	-	1377	1358	1262	1182	1128	1082	1041	871	751	697														
	40	-		2940																		-	1642		1537	1407	1458	-	-	-	1213	-	1057	-	
	80	3322		-																		-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	160	-		3002																		2919	1747	-	-	-	1377	1358	1262	1182	1128	1082	1041	751	697
PLA/SEBS/Moringa 70/30/1pcr	0		2960	2915	2849	1753	-	-	-		1453	1377	1358	-	1182	1127	1082	1042	866	756	692														
	40	-	2992																			-	1643		1533	1408	-	-	1222	-	-	1057	-	-	-
	80	3358	-																			-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	160	-	2960																			2915	2849	1753	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

10.9. Calorimetria Exploratória Diferencial

Pode-se observar na Figura 46, a qual apresenta os valores de cristalinidade do PLA, das suas blendas e dos seus biocompósitos com *moringa*, que após 160 dias de exposição ao ambiente marinho simulado, ocorreu aumento do grau de cristalinidade para todas as amostras, como resultado do ataque às regiões amorfas do PLA, de tal forma que o restante da amostra passou a apresentar maior grau de cristalinidade como resultado da perda de integridade da matriz e comprometimento dos segmentos cristalinos restantes (PELEGRINI *et al.*, 2016). A presença constante da água advinda do ambiente marinho simulado, provavelmente acelerou o processo de degradação hidrolítica do PLA, reduzindo sua massa molar e consequentemente aumentando a fração cristalina.

Para a composição PLA/MO, foi observado aumento na cristalinidade, atribuído ao fato de que a presença da *moringa oleífera* pode ter possibilitado uma maior absorção de água, ampliando o acesso à matriz, e consequentemente facilitando a ação de microrganismos, com comprometimento dos segmentos amorfos, e posterior aumento da cristalinidade (PALSIKOWSKI *et al.*, 2018).

Os dados de DSC foram obtidos para todas as amostras de PLA e das blendas de PLA/SEBS (90/10 e 70/30) e dos biocompósitos de PLA/SEBS/MO (90/10/1 e 70/30/1), para diferentes tempos de exposição ao ambiente marinho simulado, como mostrado na Tabela 11. Comparando os valores da temperatura de fusão cristalina (T_m) das composições de 0 dias com tempos de exposição mais avançados, pode-se perceber que seus valores permaneceram praticamente inalterados. Em relação à temperatura de transição vítrea (T_g) conclui-se que a adição de 10 e 30% em massa de SEBS ao PLA levou a um aumento dessa propriedade nas blendas (3°C), mas o tempo de exposição não afetou a T_g de nenhuma das composições.

Assim, quando a influência das diferentes composições foi avaliada, percebeu-se que a adição de SEBS aumenta a T_g , em comparação com o PLA puro. Esta mudança para temperaturas mais altas sugere aumento da restrição de cadeia, presumivelmente devido a interações interfaciais entre as fases dos polímeros que dificulta o relaxamento molecular (IMRE *et al.*, 2013). No entanto,

não foi observado diferença significativa na T_g das blendas PLA/SEBS 90/10 e PLA/SEBS 70/30, bem como entre os biocompósitos com moringa (Tabela 11). A adição de SEBS ou moringa não afetou a T_m . Em relação as entalpias de fusão (ΔH_m), pode-se observar a redução de seus valores com o aumento da fração SEBS, para as blendas e biocompósitos.

Em relação à temperatura de cristalização (T_c), esse aumento foi de até 10°C, quando comparamos a composição de PLA com a composição PLA/SEBS/MO 70/30/1pcr. Além disso, a presença de SEBS e Moringa contribuíram ainda mais para esses aumentos, devido ao aumento da estabilidade térmica desses componentes (TSOU *et al.*, 2015). O SEBS é um copolímero amorfo, quando presente em fração superior, pode reduzir a cristalinidade do PLA, partículas de Moringa atuaram como enchimentos, restringindo o movimento molecular da matriz (DOU *et al.*, 2016) dificultando a cristalização do PLA. No entanto, quando a moringa foi incorporada na mistura, observou-se maior grau de cristalinidade, em comparação com as mesmas composições sem sua presença, o que pode ser explicado pelo aumento da nucleação e crescimento de esferulitos (TOKORO *et al.*, 2008; WUNDERLICH *et al.*, 2012).

Figura 46 - Valores de cristalinidade obtidos a partir do DSC do PLA, das blendas PLA/SEBS e dos seus compósitos com moringa.

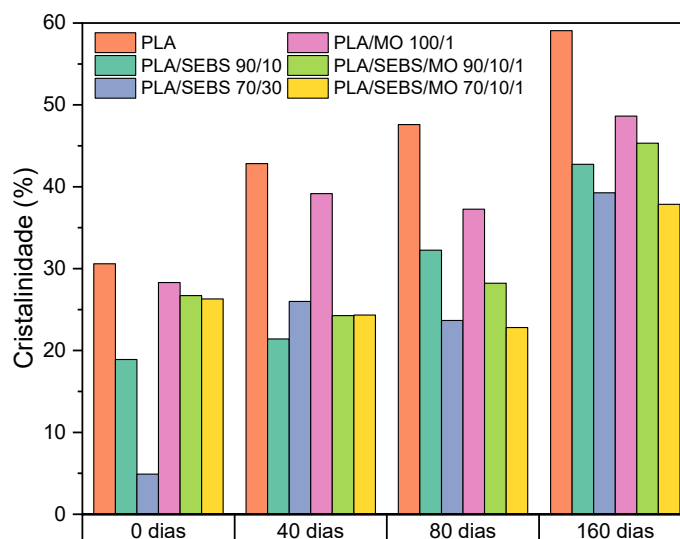


Tabela 11 - Transições térmicas características das amostras do estudo com 0, 40, 80 e 160 dias de exposição ao ambiente marinho simulado.

Dias	Composições	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J.g ⁻¹)	X _c (%)
0	PLA	66,8	102,2	171,5	28,5	30,6
	PLA/SEBS 90/10	70,3	106,2	170,9	15,9	18,9
	PLA/SEBS 70/30	69,1	110,4	171,8	16,2	24,9
	PLA/MO 100/1*	68,7	100,8	171,2	26,4	28,3
	PLA/SEBS/MO 90/10/1*	68,2	106,9	172,1	22,1	26,7
	PLA/SEBS/MO 70/30/1*	69,9	113,2	172,3	17,1	26,3
40	PLA	65,5	101,7	169,7	34,8	42,8
	PLA/SEBS 90/10	68,8	106,5	171,0	17,9	21,4
	PLA/SEBS 70/30	69,1	110,8	171,6	16,9	26,0
	PLA/MO 100/1*	65,9	102,2	169,8	36,4	39,2
	PLA/SEBS/MO 90/10/1*	70,1	110,5	171,6	20,3	24,3
	PLA/SEBS/MO 70/30/1*	71,0	113,9	171,9	15,9	24,3
80	PLA	65,7	101,4	169,2	44,3	47,6
	PLA/SEBS 90/10	69,9	107,2	173,0	27,0	32,3
	PLA/SEBS 70/30	68,7	110,2	171,5	15,4	23,7
	PLA/MO 100/1*	67,7	102,3	170,1	34,7	37,3
	PLA/SEBS/MO 90/10/1*	67,1	109,0	171,2	23,6	28,2
	PLA/SEBS/MO 70/30/1*	67,6	114,9	171,2	14,9	22,8
160	PLA	65,2	101,9	169,4	54,9	59,1
	PLA/SEBS 90/10	68,0	104,8	170,9	35,8	42,7
	PLA/SEBS 70/30	69,6	107,7	171,4	25,6	39,3
	PLA/MO 100/1*	67,2	103,2	169,2	45,2	48,6
	PLA/SEBS/MO 90/10/1*	68,9	108,2	169,4	37,9	45,3
	PLA/SEBS/MO 70/30/1*	72,3	113,9	171,0	24,7	37,9

*por partes por 100 por massa de resina.

10.10. Termogravimetria

Várias temperaturas relacionadas à estabilidade térmica podem ser determinadas a partir dos dados de termogravimetria: T₁₀, T₅₀ e T₉₅, são definidos como as temperaturas onde 10, 50 e 95% da massa total é volatilizada, respectivamente. Dessa forma, a temperatura T₁₀ fornece uma boa ideia da estabilidade térmica, pois identifica o começo da decomposição térmica muito próximo de 0 é muito difícil já que baixas variações de conversão nessa zona correspondem a altas variações de temperatura (CARRASCO *et al.*, 2010; CARRASCO *et al.*, 2008).

A Figura 47 mostra curvas de termogravimetria das blendas PLA/SEBS e dos seus compósitos com moringa, podemos observar que com a mudança de 10 para 30% de SEBS houve um pequeno aumento na estabilidade térmica do PLA, o qual pode estar relacionado a maior estabilidade térmica do SEBS (NEHRA; MAITI; JACOB, 2018). Após 160 dias de exposição ao ambiente marinho foi observada uma redução na estabilidade térmica (de até 22°C para a composição PLA/SEBS/MO 70/30/1) proporcional a concentração de SEBS e de moringa oleífera. Esta redução na estabilidade térmica pode ser dado devido à ação de enzimas microbianas que podem ter causado clivagem ou alteração de ligações (SONI *et al.*, 2009).

Logo, pode-se observar para 0 dias, que a adição da moringa no PLA promoveu uma pequena perda de estabilidade quando comparado com o PLA puro. Após 160 dias, o biocompósito PLA/MO apresentou maior perda de estabilidade térmica e próxima aquela observada no PLA puro. A perda de estabilidade do PLA pode ser devido a redução de sua massa molar, observado pelo aumento da cristalinidade, onde moléculas menores tendem a cristalizar mais facilmente.

Na Tabela 12 podem ser observados os valores correspondentes aos principais eventos térmicos do PLA, das blendas poliméricas PLA/SEBS e dos seus biocompósitos com moringa. O PLA apresentou apenas um evento térmico degradativo à 348,87°C e as misturas com SEBS apresentaram dois eventos: um em torno de 340°C e outro em torno de 405°C, correspondente à degradação do PLA e do SEBS, respectivamente. Isso mostra que o SEBS é mais estável termicamente do que o PLA. Foi observada uma $T_{inicial}$ de 348°C, 344°C, 338°C, 335°C, 326°C e 320°C para as composições de PLA, PLA/SEBS 90/10, PLA/SEBS 70/30, PLA/MO 100/1, PLA/SEBS/MO 90/10/1 e PLA/SEBS/MO 70/30/1, respectivamente. Dessa forma, pode-se perceber que a adição do SEBS e da moringa, reduziu a estabilidade térmica do PLA, porque o SEBS pode ter inibido o crescimento do cristal de PLA (TSOU *et al.*, 2015).

Figura 47- Curvas de termogravimetria das blends PLA/SEBS e dos seus compósitos com moringa.

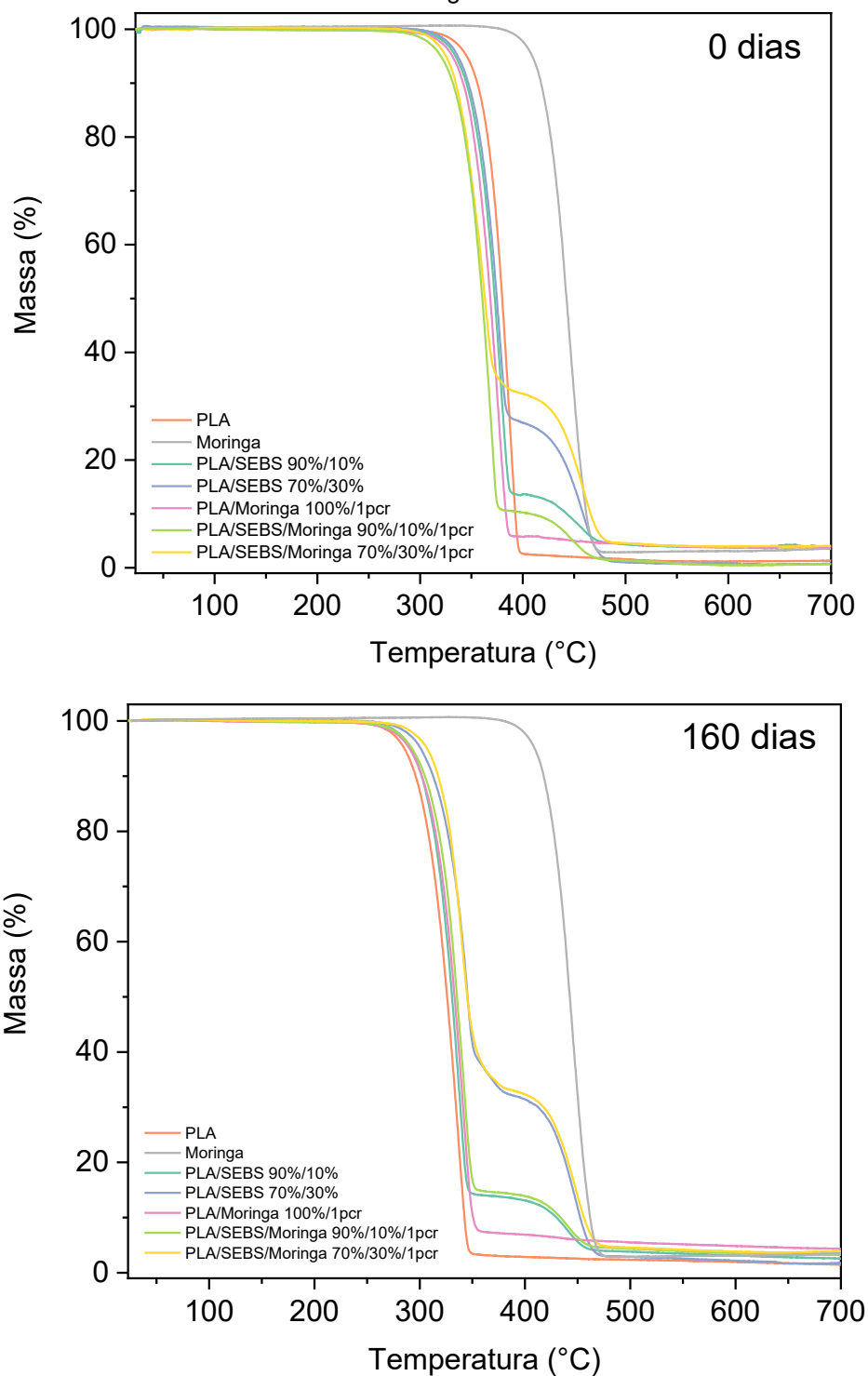


Tabela 12 - Valores de $T_{inicial}$, $T_{máxima}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ e T_{final} das blendas PLA/SEBS e dos seus compósitos com moringa oleífera.

Tempo de exposição	Composições	$T_{inicial}$ (°C)		$T_{máxima}$ (°C)		$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{final} (°C)	
		Evento 1	Evento 2	Evento 1	Evento 2			Evento 1	Evento 2
0 dias	PLA	348,87	-	387,33	-	355,70	379,72	398,52	-
	Moringa	404,89	-	445,31	-	417,44	442,19	472,72	-
	PLA/SEBS 90/10	344,27	398,29	378,49	352,71	345,70	372,77	389,16	481,22
	PLA/SEBS 70/30	338,38	416,96	377,08	458,19	348,01	374,68	386,21	480,99
	PLA/MO 100/1*	335,44	-	375,73	-	342,53	368,18	388,74	-
	PLA/SEBS/MO /90/10/1*	326,07	406,06	369,60	448,88	332,68	360,27	376,67	478,51
	PLA/SEBS/MO /70/30/1*	320,83	419,25	362,06	459,60	335,46	362,86	373,78	482,58
160 dias	PLA	286,85	-	335,87		296,01	325,86	347,83	-
	Moringa	404,89	-	445,31	-	417,44	442,19	472,72	-
	PLA/SEBS 90/10	293,94	402,74	337,70	441,25	302,14	330,49	348,14	465,31
	PLA/SEBS 70/30	312,44	409,52	344,16	448,65	312,90	345,37	355,88	470,25
	PLA/MO 100/1*	299,12	-	341,05	-	301,27	333,77	356,19	-
	PLA/SEBS/MO 90/10/1*	305,90	402,74	342,62	442,20	306,28	335,48	352,21	466,27
	PLA/SEBS/MO 70/30/1*	314,27	409,20	340,73	448,97	317,46	345,03	356,86	473,04

* partes por 100 por massa de resina.

10.11. Percentagem De Massa Residual

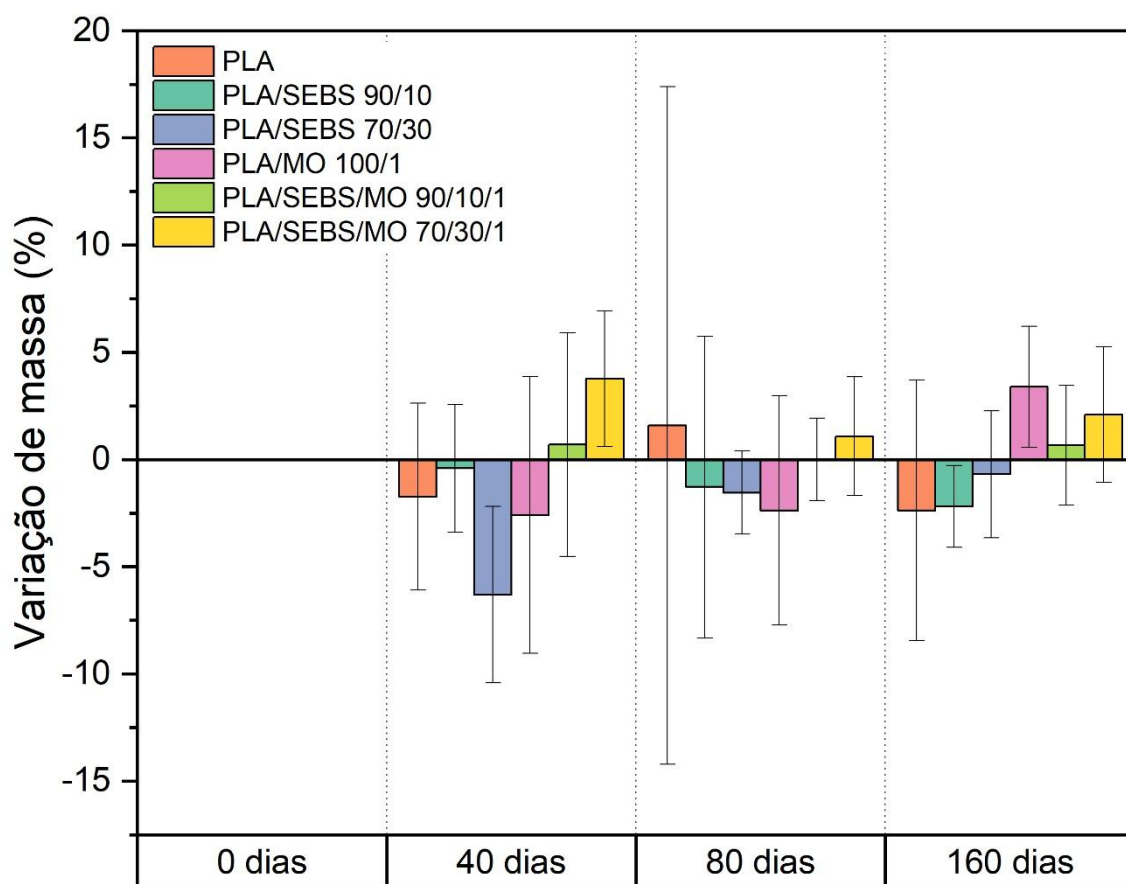
A Figura 48 mostra as curvas de variação de massa em função do tempo de exposição ao ambiente marinho simulado para as composições avaliadas. Pode-se observar que as blendas com 10 e 30% de SEBS apresentaram uma taxa de biodegradação mais acelerada do que o PLA puro, para os tempos de 40 e 80 dias de exposição. Isso pode ter ocorrido devido ao fato do PLA puro ter tido um aumento de cristalinidade mais significativo do que aquele observado no PLA presente nas blendas, como observado por meio da Tabela 11. As composições PLA/SEBS/MO 90/10/1pcr e PLA/SEBS/MO 70/30/1pcr tiveram um ganho de massa (0.69 % e 3.77%), seguido por uma redução (0% e 1.07%), e por um aumento (0.66% e 2.09%), para os tempos de 40, 80 e 160 dias, respectivamente. Esse ganho de massa inicial pode estar relacionado à natureza hidrofílica das partículas de moringa em pó, a qual pode ter levado à absorção de água através dos poros do biocompósito (RAJESH GUNTI, RATNA PRASAD A.V., 2016).

Contudo, é interessante observar que a composição PLA/MO 100/1pcr, apresentou taxa de degradação superior aquela reportada no PLA puro, para os tempos de 40 e 80 dias de exposição. Isso já era esperado pois como citado anteriormente a cristalinidade da composição PLA/MO 100/1pcr foi cerca até 11% menor do que aquela observada no PLA, para um mesmo tempo de exposição (Figura 46). Com mais regiões amorfas disponíveis, as ligações éster do PLA foram atacadas mais facilmente por moléculas de água, resultando na liberação de oligômeros de ácido láctico (IOVINO *et al.*, 2008; PAUL *et al.*, 2005) PAUL *et al.*, 2005).

Para o tempo de 160 dias em ambiente marinho simulado, apenas 3 composições apresentaram perda de massa, onde as amostras de PLA apresentaram uma taxa de degradação equivalente à composição PLA/SEBS 90/10, e a composição PLA/SEBS 70/30 uma perda de massa um pouco menor.

Desta forma, a avaliação da variação de massa mostrou que as misturas com SEBS e Moringa, apresentaram uma taxa de degradação equivalente ou inferior a reportada para o PLA puro.

Figura 48 - Variação de massa das blendas PLA/SEBS e dos seus compósitos com moringa.



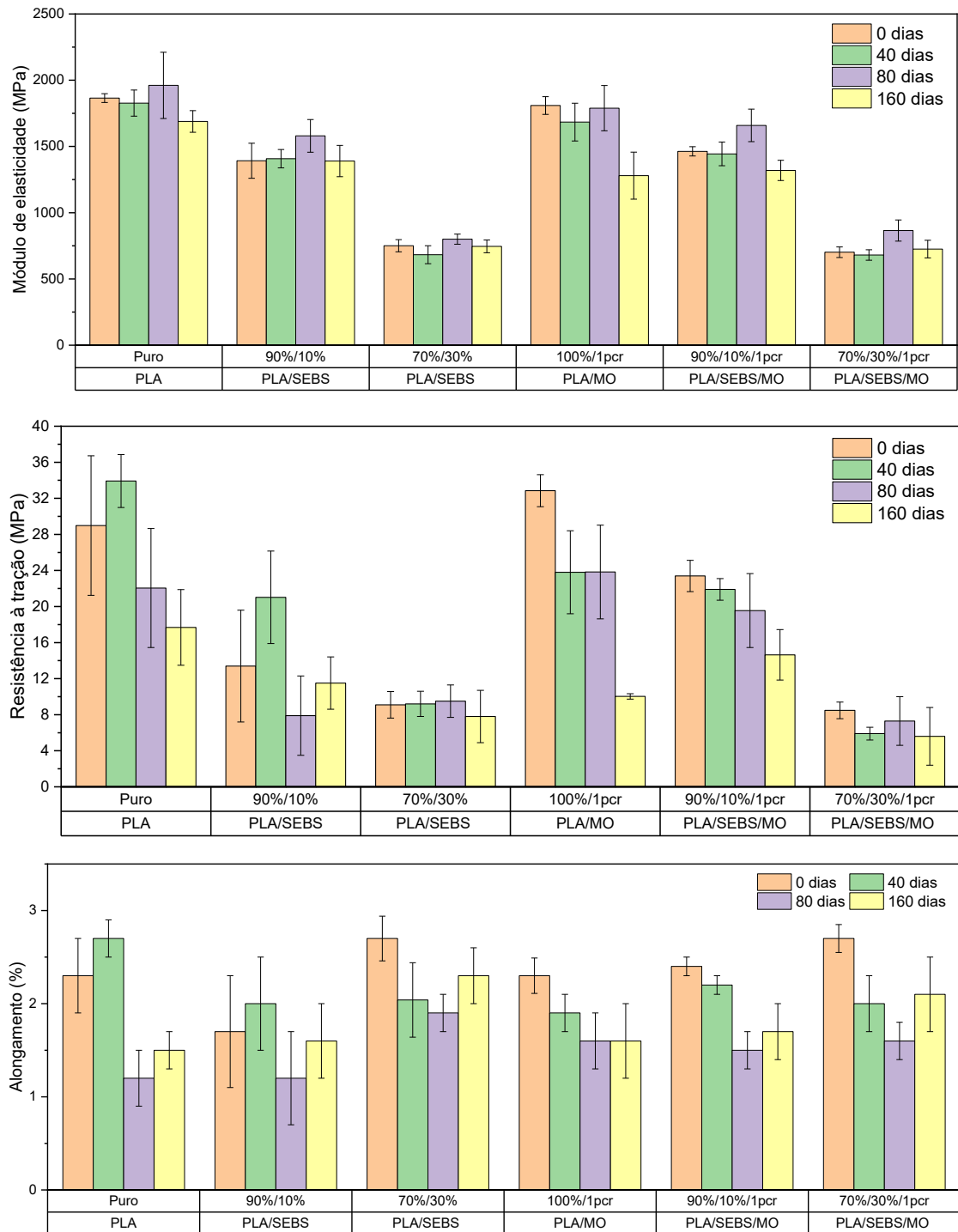
10.12. Ensaio Mecânico De Resistência À Tração

Na Figura 49 estão apresentados os valores de módulo de Young, resistência à tração e alongamento na ruptura do PLA, das blendas PLA/SEBS e dos seus biocompósitos com moringa expostas ao ambiente marinho simulado. Com base nos resultados obtidos podemos observar que ocorreu perda de rigidez das amostras, observada pela diminuição do módulo de Young em amostras com 40 dias de exposição ao ambiente marinho simulado. O ataque de enzimas ou radicais de origem biológica ao polímero e aditivos, ocasionando perda de estabilidade mecânica, aumento do acúmulo de água penetrando na matriz polimérica e intumescimento da mesma (GU, 2003).

No tempo de 80 dias podemos verificar que o módulo de Young volta a aumentar, o que é constatando pelo aumento da cristalinidade (Figura 46). Com

160 dias foi possível observar que o módulo de Young e a resistência à tração das amostras diminuiu com o aumento do período de exposição ao ambiente marinho simulado. Esses resultados foram acompanhados pelos resultados de resistência à tração. O aumento da propriedade de alongamento pode ser justificada pela diminuição da rigidez.

Figura 49 - Módulo de Young (MPa), (b) Resistência à tração (MPa) e (c) Alongamento na ruptura do PLA, das blendas PLA/SEBS e dos seus biocompósitos com moringa expostas ao ambiente marinho simulado 0, 40, 80 e 160 dias.



10.13. Avaliação da Atividade Antioxidante Dos Filmes Moldados por Compressão e Que Foram Expostos em Ambiente Marinho Simulado

Na tabela 13 estão apresentados os resultados da exposição dos filmes produzidos por moldagem por compressão em contato com suco de maçã (suco controle), o PLA puro, as blendas e os biocompósitos com moringa foram expostos nos tempos de (0, 24 e 48h). Os pigmentos vermelho, verde, amarelo e azul, presentes na amostra, são definidos pelas variáveis “+a*”; “-a*”, “+b*” e “-b*”, respectivamente. L* representa a luminosidade, a qual varia de zero (preto) à 100 (branco) (CUELLAR-NUÑEZ *et al.*, 2018).

Da comparação entre o índice de escurecimento do suco de maçã sem a imersão do filme puro e do com SEBS e Moringa, pode-se perceber se houve ou não atividade antioxidante por parte dos materiais adicionados uma vez que um suco de cor mais escura remete à oxidação dos compostos nele presentes (FERRARI, M.D. SANDRI, I.G. BRANDALISE, 2018). Assim, quanto menores os valores do IE melhor foi a atividade antioxidante dos filmes. Na tabela 13 concentra-se os resultados para a análise, onde índice de escurecimento (IE) dos sucos de maçã após 24h e 48h da imersão dos filmes.

Pelo IE é possível avaliar a alteração da cor do suco de maçã devido à oxidação dos pigmentos presentes na fruta. A atividade antioxidante dos filmes aditivados se deve pela presença do ácido clorogênico e flavonóides como quercetina, kaempferol, entre outros (CUELLAR-NUÑEZ *et al.*, 2018). A presença desses antioxidantes, em ambos os filmes aditivados permitiu, nas primeiras 24h da imersão dos filmes, maior eficácia contra a oxidação do suco para os filmes com pó da moringa oleífera. No próximo dia de observação, após 48h, o filme aditivado com o pó de Moringa espera-se ter a maior ação antioxidante. No ensaio de colorimetria apresentando a codificação **#453f3b**, que indica amarelecimento e marrom.

Tabela 13 - Valores de cores L*, a*, b*, L2, a², b² e IE após 0,24 e 48 horas de exposição ao suco de maçã.

Horas (h)	Composições	L*	a*	b*	a ²	b ²	L ²	IE	Cor
0	Suco Controle	27.97	1.78	2.95	782.3209	3.1684	8.7025	28.181	#47413e
24		24.98	2.15	3.65	4.6225	13.3225	624.0004	25.33	#413a36
48		21.7	1.97	3.43	3.8809	11.7649	470.89	22.05	#3a3330
0	PLA Puro	27.86	1.81	2.95	3.2761	8.7025	776.1796	28.07	#47413e
24		26.68	1.97	2.83	3.8809	8.0089	711.8224	26.90	#453f3b
48		26.03	2.09	3.13	4.3681	9.7969	677.5609	26.30	#433c39
0	PLA/SEBS 90/10	27.9	1.96	3.15	3.8416	9.9225	778.41	28.14	#47413e
24		23.74	2.21	3.24	4.8841	10.4976	563.5876	24.06	#3e3835
48		26.45	1.92	3.03	3.6864	9.1809	699.6025	26.69	#433c39
0	PLA/SEBS 70/30	28.04	2	3.31	4	10.9561	786.2416	28.30	#47413e
24		25.34	2.08	3	4.3264	9	642.1156	25.60	#403a37
48		26.54	2	3.07	4	9.4249	704.3716	26.79	#453f3b
0	PLA/Moringa 100/1pcr	28.25	2.34	3.59	5.4756	12.8881	798.0625	28.57	#47413d
24		27.07	1.72	2.67	2.9584	7.1289	732.7849	27.25	#443f3c
48		27.53	2.07	3.21	4.2849	10.3041	757.9009	27.79	#453f3b
0	PLA/Moringa 90/10/1pcr	28.15	1.96	3.39	3.8416	11.4921	792.4225	28.42	#47413d
24		26.73	1.78	2.67	3.1684	7.1289	714.4929	26.92	#453f3c
48		27.33	1.87	2.85	3.4969	8.1225	746.9289	27.54	#453f3c
0	PLA/Moringa 70/30/1pcr	27.97	1.78	2.95	3.1684	8.7025	782.3209	28.18	#46413e
24		27.68	1.73	2.71	2.9929	7.3441	766.1824	27.86	#46413e
48		27.4	1.77	2.74	3.1329	7.5076	750.76	27.59	#46413e

11. CONCLUSÃO

Para primeira etapa deste trabalho buscando a aplicação no campo de embalagens, os filmes produzidos com a mistura PLA/SEBS apresentaram uma maior estabilidade térmica, comparado a do PLA, menor rigidez e uma maior deformação, propriedades estas de interesse para a aplicação vislumbrada. Além disso, a blenda desenvolvida conserva características de biodegradabilidade, já difundida na literatura para os polímeros que a constituem. Podemos observar que não houve mudança visual e indícios de biodegradação em solo nas amostras de PLA e nas blends.

Na segunda etapa deste trabalho, verificamos que apenas 1pcr de moringa foi suficiente para aumentar a tenacidade do PLA em 68% e sua resistência à tração em 22%. Na avaliação dos materiais em ambiente marinho simulado a água absorvida pela moringa, reduziu a estabilidade térmica do PLA, sugerindo que houve uma degradação mais acelerada para essas composições devido à hidrólise das cadeias de PLA.

As análises de DSC mostraram que houve aumento da fração cristalina com o aumento do tempo de exposição, em decorrência do maior consumo das regiões amorfas. A avaliação da variação de massa mostrou que o SEBS parece não ter afetado a biodegradação do PLA, pois mesmo após 160 dias de exposição não foram observadas taxas de degradações maiores nas blends PLA/SEBS. A avaliação da variação de massa mostrou que as misturas com SEBS e Moringa, apresentaram uma taxa de degradação equivalente ou inferior a reportada para o PLA puro

Para o tempo de experimentação, com relação ao índice de escurecimento os filmes aditivados apresentaram bons resultados quando comparados ao controle, destacando-se maior eficiência, nas primeiras 24h, para a ação antioxidante das blends e biocompósitos, em 48h, para as misturas com moringa.

REFERÊNCIAS

ASTM G160: Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial, 2003.

ABDELWAHAB, M. A. et al. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA–PHB blends. **Polymer degradation and stability**, v. 97, n. 9, p. 1822–1828, 2012.

AGRAWAL, P. et al. Rheology, Mechanical Properties and Morphology of Poly(lactic acid)/Ethylene Vinyl Acetate Blends. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 7, p. 1439–1448, 2019.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1898–1914, 2012.

ALEGBELEYE, O. O. How functional is Moringa Oleifera? A review of its nutritive, medicinal, and socioeconomic potential. **Food and Nutrition Bulletin**, v. 39, n. 1, p. 149–170, 2018.

ALIAS, N. F.; ISMAIL, H. An overview of toughening polylactic acid by an elastomer. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 58, n. 13, p. 1399–1422, 2019.

ALLEN, N. S. et al. Thermal and photooxidation of high styrene–butadiene copolymer (SBC). **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 1, p. 11–23, out. 2004.

ARRIETA, M. et al. On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications. **Materials**, v. 10, n. 9, p. 1008, 29 ago. 2017.

AURAS, R. A. Poly(Lactic Acid). In: **Poly(Lactic Acid)**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 323–341.

AYRILMIS, N. et al. Mechanical and thermal properties of Moringa oleifera cellulose-based epoxy nanocomposites. **Journal of Composite Materials**, v. 53, n. 5, p. 669–675, 2019.

BABU, R. P.; O'CONNOR, K.; SEERAM, R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. **Progress in Biomaterials**, v. 2, n. 1, p. 8, 2013.

BAJPAI, P. K.; SINGH, I.; MADAAN, J. Development and characterization of PLA-based green composites: A review. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 27, n. 1, p. 52–81, 2014.

BALAKRISHNAN, H. et al. Toughening of Polylactic Acid Nanocomposites: A Short Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 51, n. 2, p. 175–192, 15 jan. 2012.

BALAKRISHNAN, H.; HASSAN, A.; WAHIT, M. U. Mechanical, thermal, and morphological properties of polylactic acid/linear low density polyethylene blends. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 42, n. 3, p. 223–239, 2010.

BANERJEE, S. S.; BHOWMICK, A. K. HIGH-TEMPERATURE THERMOPLASTIC ELASTOMERS FROM RUBBER–PLASTIC BLENDS: A STATE-OF-THE-ART REVIEW. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 90, n. 1, p. 1–36, mar. 2017.

BEAUMONT, N. J. et al. Global ecological, social and economic impacts of marine plastic. **Marine Pollution Bulletin**, v. 142, n. January, p. 189–195, 2019.

BELTRÁN-SANAHUJA, A. et al. Monitoring polymer degradation under different conditions in the marine environment. **Environmental Pollution**, v. 259, p. 113836, 2020.

BERNARDES, G. P. et al. Rheological behavior and morphological and interfacial properties of PLA/TPE blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 38, p. 47962, 2019.

BINOJ J S. Characterization and Optimization of Mechanical Properties of Sustainable. **SAE Technical Paper 1**, p. 1–7, 2018.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 2, p. 125–155, 2009.

BRADY, N. G.; QIAN, S.; BRUCE, B. D. Analysis of styrene maleic acid alternating copolymer supramolecular assemblies in solution by small angle X-ray scattering. **European Polymer Journal**, v. 111, n. November 2018, p. 178–184, 2019.

BRANDALISE, R. N. Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli(álcool vinílico). p. 161, 2008.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos-REMAP**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BRITO, G. F. et al. Polylactide/Biopolyethylene bioblends. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 427–429, 9 nov. 2012.

BÜTÜN, V. et al. A brief review of “schizophrenic” block copolymers. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, n. 1, p. 157–165, 2006.

CALLISTER, WILLIAM D. RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. [s.l: s.n.].

CANEVAROLO, S. V. **Ciência de Polímeros**. Artliber ed. 4 , 2017.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; NETO, S. C. 2008 - Polímeros - Biodegradation of polyurethane derived from castor oil.pdf. v. 18, p. 201–206, 2008.

CARRASCO, F. et al. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 116–125, 2010.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P. Thermal degradation and stability of epoxy nanocomposites: Influence of montmorillonite content and cure temperature. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 5, p. 1000–1007, 2008.

CELINA, M. C. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2419–2429, 2013.

CHANG, J.; AN, Y. U.; SUR, G. S. Poly (lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 1, p. 94–103, 2003.

CHOW, W. S. et al. Mechanical and thermal oxidation behavior of poly (Lactic Acid)/halloysite nanotube nanocomposites containing N, N'-Ethylenebis (Stearamide) and SEBS-g-MA. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 2973–2982, 2018.

CIARDELLI, F.; RUGGERI, G.; PUCCI, A. Dye-containing polymers: Methods for preparation of mechanochromic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 3, p. 857–870, 2013.

CONSERVA, V.; DUPONT, M.; POLYMERS, K. **Kraton Polymers Boost**

Functional Life Of Thermoplastic Road Marking Paint - Kestrel Thermoplastics.pdfKraton Polymers, 2011.

COUTINHO, F. M. B. et al. Estudo comparativo de diferentes tipos de polibutadieno na tenacificação de poliestireno. **Polímeros**, v. 17, n. 4, p. 318–324, 2007.

CUELLAR-NUÑEZ, M. L. et al. Physicochemical and nutraceutical properties of moringa (*Moringa oleifera*) leaves and their effects in an in vivo AOM/DSS-induced colorectal carcinogenesis model. **Food Research International**, v. 105, p. 159–168, 2018.

CUMKUR, E. A.; BAOUZ, T.; YILMAZER, U. Poly(lactic acid)-layered silicate nanocomposites: The effects of modifier and compatibilizer on the morphology and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 38, p. 1–12, 2015.

DANIEL MIRANDA DE SÁ FILHO. Dissertação. 2013. DE CASTRO, K. C. et al. Development and characterization of post-consumer rubber tire powder, high density polyethylene and ethylene-octene-1 copolymer ternary mixtures. **Polimeros**, v. 24, n. 6, p. 654–660, 2014.

DENG, S. et al. Toward Supertough and Heat-Resistant Stereocomplex-Type Polylactide/Elastomer Blends with Impressive Melt Stability via in Situ Formation of Graft Copolymer during One-Pot Reactive Melt Blending. **Macromolecules**, v. 52, n. 4, p. 1718–1730, 2019.

DEROINÉ, M. et al. Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, 2014.

DIAS, P. D. P.; CHINELATTO, M. A. Effect of poly (ϵ -caprolactone-b-tetrahydrofuran) triblock copolymer concentration on morphological, thermal and

mechanical properties of immiscible PLA/PCL blends. **Journal of Renewable Materials**, v. 7, n. 2, p. 129–138, 2019.

DJELLALI, S. et al. Structural, morphological and mechanical characteristics of polyethylene, poly(lactic acid) and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) blends. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 22, n. 4, p. 245–257, 2013.

DOU, H.; KISTER, J. Research and development on Moringa Oleifera – Comparison between academic research and patents. **World Patent Information**, v. 47, p. 21–33, 2016.

EL-HADI, A. M. Increase the elongation at break of poly (lactic acid) composites for use in food packaging films. **Scientific Reports**, v. 7, n. March, p. 1–14, 2017.

EUROPEAN BIOPLASTICS; INSTITUTE FOR BIOPLASTICS AND BIOCOMPOSITES. **Global production capacities of bioplastics 2017**, 2017. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/global-market-for-bioplastics-to-grow-by-20-percent/>>

FAHEY, J. Moringa oleifera: A Review of the Medical Evidence for Its Nutritional, Therapeutic, and Prophylactic Properties. Part 1. **Trees for life Journal**, p. 1–15, 2005.

FALOWO, A. B. et al. Actividades antioxidantes de extractos de hoja de Moringa oleifera L. y Bidens pilosa L. y sus efectos en la estabilidad oxidativa de ternera cruda picada durante el almacenamiento en frío. **CYTA - Journal of Food**, v. 15, n. 2, p. 249–256, 2017.

FALOWO, A. B. et al. Multi-functional application of Moringa oleifera Lam. in nutrition and animal food products: A review. **Food research international**, v. 106, p. 317–334, 2018.

FECHINE, G. J. M. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. 2013.

FERRARI, M.D. SANDRI, I.G. BRANDALISE, R. . Desenvolvimento de embalagens ativas de polietileno e. p. 7801–7810, 2018.

FINZI-QUINTAÕ, C. M. et al. Influence of Moringa oleifera derivatives in blends of PBAT/PLA with LDPE. **Polimeros**, v. 28, n. 4, p. 309–318, 2018.

FINZI-QUINTÃO, C. M. et al. Biodegradation of Moringa oleifera's polymer blends. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 40, n. 4, p. 508–517, 2019.

FLEMMING, H. C. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1–3, p. 309–315, 1998.

FORTUNATI, E. et al. Effect of ethylene-co-vinyl acetate-glycidylmethacrylate and cellulose microfibrils on the thermal, rheological and biodegradation properties of poly (lactic acid) based systems. **Polymer degradation and stability**, v. 98, n. 12, p. 2742–2751, 2013.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

FRANCO, M. Uso de coagulante extraído de sementes de Moringa Oleifera como auxiliar no tratamento de água por filtração em múltiplas etapas. **Dissertação**, p. 109, 2010.

GEORGE, A. et al. A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites. **International journal of biological macromolecules**, v. 154, p. 329–338, 2020.

GIGANTE, V. et al. Rubber Toughening of Polylactic Acid (PLA) with Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT): Mechanical Properties, Fracture Mechanics and Analysis of Ductile-to-Brittle Behavior while Varying Temperature and Test Speed. **European Polymer Journal**, v. 115, n. September 2018, p. 125–137, 2019.

GU, J. D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: Recent research advances. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 52, n. 2, p. 69–91, 2003.

GUPTA, S. et al. Nutritional and medicinal applications of Moringa oleifera Lam.—Review of current status and future possibilities. **Journal of Herbal Medicine**, v. 11, p. 1–11, 2018.

HAIDER, T. P. et al. Plastics of the Future The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 1, p. 50–62, 2 jan. 2019.

HAKIM, R. H. et al. PLA/SiO₂ composites: Influence of the filler modifications on the morphology, crystallization behavior, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 40, p. 45367, 2017.

HAMAD, K. et al. Polylactic acid blends: The future of green, light and tough. **Progress in Polymer Science**, v. 85, p. 83–127, out. 2018.

HAQUE, M. M.-U. et al. Processing, compatibilization and properties of ternary composites of Mater-Bi with polyolefins and hemp fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 12, p. 2060–2069, 2011.

HARPER, J. L. et al. Biodiversity: measurement and estimation. Preface. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences**, v. 345, n. 1311, p. 5–12, 1994.

HASHIMA, K.; NISHITSUJI, S.; INOUE, T. Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance. **Polymer**, v. 51, n. 17, p. 3934–3939, 2010.

HÉCTOR A. VIDELA. **Biocorrosão, biofouling e biodegradação de materiais**. [s.l.: s.n.].

IBRAHIM KHAN, MUHAMMAD MANSHA, AND M. A. J. M. **Functional Polymers**. Cham: Springer International Publishing, 2018. v. 1

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

IOVINO, R. et al. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 1, p. 147–157, 2008.

JAMBECK, J. R. et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, v. 347, n. 6223, p. 764–768, 2015.

JAMES, J.; THOMAS, G. V.; THOMAS, S. Spectroscopic Characterization Protocols for Interpenetrating Polymeric Networks. In: **Unsaturated Polyester Resins**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 233–241.

JAMSHIDIAN, M. et al. Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 5, p. 552–571, 2010.

JIA, C.; LU, P.; ZHANG, M. Preparation and Characterization of Environmentally Friendly Controlled Release Fertilizers Coated by Leftovers-Based Polymer. **Processes**, v. 8, n. 4, p. 417, 2020.

JIANG, J. et al. Rubber-toughened PLA blends with low thermal expansion.

Journal of Applied Polymer Science, v. 128, n. 6, p. 3993–4000, 2013.

JOSE, S. et al. Morphology and mechanical properties of polyamide 12 blends with styrene/ethylene–butylene/styrene rubbers with and without maleation. **Journal of applied polymer science**, v. 95, n. 6, p. 1376–1387, 2005.

JUÁREZ, D. et al. Improvement of thermal inertia of styrene–ethylene/butylene–styrene (SEBS) polymers by addition of microencapsulated phase change materials (PCMs). **European Polymer Journal**, v. 47, n. 2, p. 153–161, 2011.

KABIR, E. et al. Prospects of biopolymer technology as an alternative option for non-degradable plastics and sustainable management of plastic wastes. **Journal of Cleaner Production**, p. 120536, 2020.

KOH, J. J.; ZHANG, X.; HE, C. Fully biodegradable Poly(lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 99–113, 2018.

KOKARE, C. R. et al. Biofilm: Importance and applications. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 2, p. 159–168, 2009.

KRISHNAN, S.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. An eco-friendly approach for toughening of polylactic acid from itaconic acid based elastomer. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 1, p. 1–8, 2018.

KUMAR, R. et al. Perspective on the mechanical response of pineapple leaf filler/toughened epoxy composites under diverse constraints. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 8, p. 4105–4129, 2020.

LASPRILLA, A. J. R. et al. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 1, p. 321–328, jan. 2012.

LEBRETON, L. C. M. et al. River plastic emissions to the world's oceans. **Nature Communications**, v. 8, p. 1–10, 2017.

LEE, I.; PANTHANI, T. R.; BATES, F. S. Sustainable Poly(lactide- b -butadiene) Multiblock Copolymers with Enhanced Mechanical Properties. **Macromolecules**, v. 46, n. 18, p. 7387–7398, 24 set. 2013.

LEE, K. Y.; YANG, H. J.; SONG, K. BIN. Application of a puffer fish skin gelatin film containing Moringa oleifera Lam. leaf extract to the packaging of Gouda cheese. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 11, p. 3876–3883, 2016.

LEITE, L. S. F. et al. Preparação e caracterização de bionanocompósitos à base de gelatina e nanocristais de celulose por casting contínuo. **Embrapa Instrumentação-Artigo em anais de congresso (ALICE)**, p. 3–6, 2017.

LI, D.; SHENTU, B.; WENG, Z. Morphology, rheology, and mechanical properties of polylactide/poly (ethylene-co-octene) blends. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 50, n. 10, p. 2050–2059, 2011.

LIANG, J. Z. Impact fracture toughness and morphology of polypropylene nanocomposites. **Polymer Bulletin**, v. 65, n. 8, p. 815–824, 2010.

LIGOWSKI, E.; SANTOS, B. C. DOS; FUJIWARA, S. T. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. **Polimeros**, v. 25, n. 1, p. 70–75, 2015.

LIMA, J. C. C. BLENDAS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) COM COPOLÍMERO TRIBLOCO DE ESTIRENO/ETILENO-BUTILENO/ESTIRENO. **Dissertação**, p. 123–130, 2016.

LIMA, J. C. C. et al. PLA/SEBS Bioblends: Influence of SEBS Content and of Thermal Treatment on the Impact Strength and Morphology. **Macromolecular**

Symposia, v. 383, n. 1, p. 1700072, fev. 2019.

LIU, H.; ZHANG, J. Research progress in toughening modification of poly(lactic acid). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 15, p. 1051–1083, 2011.

LIU, Y. et al. Values, properties and utility of different parts of *Moringa oleifera*: An overview. **Chinese Herbal Medicines**, v. 10, n. 4, p. 371–378, 2018.

LORENZI, H., MATOS, F. J. . **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas**. 2 ed-Nov ed. São Paulo: [s.n.].

LU, Y. et al. Study on Preparation and Structural Properties of High Toughness Polylactic Acid. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 394, n. 2, p. 022059, 7 ago. 2018.

LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429–442, 2008.

MADHAVAN NAMPOOTHIRI, K.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p. 8493–8501, 2010.

MARCHAND, S. et al. Biofilm Formation in Milk Production and Processing Environments; Influence on Milk Quality and Safety. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 11, n. 2, p. 133–147, 2012.

MERINO, D. et al. Performance of bio-based polymeric agricultural mulch films. In: **Polymers for Agri-food applications**. [s.l.] Springer, 2019. p. 215–240.

MESSIN, T. et al. Biodegradable PLA/PBS multilayer membrane with enhanced barrier performances. **Journal of Membrane Science**, v. 598, p. 117777, 2020.

MISHRA, K.; SINHA, S. Development and assessment of Moringa oleifera (Sahajana) leaves filler/epoxy composites: Characterization, barrier properties and in situ determination of activation energy. **Polymer Composites**, v. 41, n. 12, p. 5016–5029, 2020.

MONTALVÃO, G. R. et al. Behaviour of 3D printed PLA and PLA-PHA in marine environments. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 424, p. 012013, 27 jan. 2020.

MUNIYASAMY, S. et al. Mineralization of poly (lactic acid)(PLA), poly (3-hydroxybutyrate-co-valerate)(PHBV) and PLA/PHBV blend in compost and soil environments. **Journal of Renewable Materials**, v. 4, n. 2, p. 133–145, 2016.

NARANCIC, T. et al. Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic Pollution. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 18, p. 10441–10452, 2018.

NAYAK, S.; KHUNTIA, S. KUMAR. Development and study of properties of Moringa oleifera fruit fibers/ polyethylene terephthalate composites for packaging applications. **Composites Communications**, v. 15, n. July, p. 113–119, 2019.

NEHRA, R.; MAITI, S. N.; JACOB, J. Analytical interpretations of static and dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomer toughened PLA blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 1, p. 1–13, 2018.

NEKHAMANURAK, B.; PATANATHABUTR, P.; HONGSRIPHAN, N. Thermal-mechanical property and fracture behaviour of plasticised PLA-CaCO₃ nanocomposite. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 41, n. 4–5, p. 175–179, 2012.

NUR ATIQA, M. A. et al. Characterization of poly (lactic acid) / poly (ethylene) glycol blends prepared for melt drawn spinning process. **Materials Today**:

Proceedings, v. 17, p. 889–897, 2019.

OJIJO, V.; RAY, S. S. Super toughened biodegradable polylactide blends with non-linear copolymer interfacial architecture obtained via facile in-situ reactive compatibilization. **Polymer**, v. 80, p. 1–17, 2015.

OYAMA, H. T. Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. **Polymer**, v. 50, n. 3, p. 747–751, 2009.

PALSIKOWSKI, P. A. et al. Biodegradation in soil of PLA/PBAT blends compatibilized with chain extender. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 1, p. 330–341, 2018.

PAOLI, M. DE. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. [s.l: s.n.].

PARK, S.-B. et al. Biopolymer-based functional composites for medical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 68, p. 77–105, 2017.

PAUL, M. A. et al. Polylactide/montmorillonite nanocomposites: Study of the hydrolytic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 3, p. 535–542, 2005.

PELEGRIINI, K. et al. Degradation of PLA and PLA in composites with triacetin and buriti fiber after 600 days in a simulated marine environment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 15, p. n/a-n/a, 15 abr. 2016.

PEREIRA, R. B.; MORALES, A. R. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polimeros**, v. 24, n. 2, p. 198–202, 2014.

PÉREZ, I. P. et al. Use of lignin biopolymer from industrial waste as bitumen extender for asphalt mixtures. **Journal of Cleaner Production**, v. 220, p. 87–98, 2019.

PERRIN, D. et al. Hyperelastic behavior of modified sepiolite/SEBS thermoplastic elastomers. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 12, p. 7591–7604, 2017.

PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 98–112, 2016.

PLUTA, M.; PIORKOWSKA, E. Tough and transparent blends of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol. **Polymer Testing**, v. 41, n. 1, p. 209–218, fev. 2015.

POLLET, E.; PAUL, M.-A.; DUBOIS, P. New aliphatic polyester layered-silicate nanocomposites. In: **Biodegradable polymers and plastics**. [s.l.] Springer, 2003. p. 327–350.

QI, R.; LUO, M.; HUANG, M. Synthesis of styrene–ethylene–butylene–styrene triblock copolymer-g-polylactic acid copolymer and its potential application as a toughener for polylactic acid. **Journal of applied polymer science**, v. 120, n. 5, p. 2699–2706, 2011a.

QI, R.; LUO, M.; HUANG, M. Synthesis of styrene-ethylene-butylene-styrene triblock copolymer-g-polylactic acid copolymer and its potential application as a toughener for polylactic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 5, p. 2699–2706, 5 jun. 2011b.

QUENTAL, A. C. et al. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 438–446, 2010.

RABELLO, M. S.; M-A, D. P. **Aditivação de Polímeros**. Artliber E ed. São Carlos - SP: [s.n.].

RABELLO, M. S. Estrutura E PROPRIEDADE DE POLÍMEROS. **Ecologia**, v. 109, n. 3, p. 20–30, 2021.

RAJESH GUNTI, RATNA PRASAD A.V., G. A. V. S. S. K. S. Flame-Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(Phosphate) and Mineral Filler Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene. **Polymers and Polymer Composites**, v. 16, n. 2, p. 101–113, 2016.

RAMAN, J. K.; ALVES, C. M.; GNANSOUNOU, E. A review on moringa tree and vetiver grass – Potential biorefinery feedstocks. **Bioresource Technology**, v. 249, n. October 2017, p. 1044–1051, 2018.

RAMSAY, B. A. et al. Biodegradability and mechanical properties of poly-(beta-hydroxybutyrate-co-beta-hydroxyvalerate)-starch blends. **Applied and environmental microbiology**, v. 59, n. 4, p. 1242–1246, 1993.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. **Poly(lactic acid) modifications****Progress in Polymer Science (Oxford)**Elsevier Ltd, , 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>>

RATHI, S. et al. Toughening semicrystalline poly(lactic acid) by morphology alteration. **Polymer**, v. 52, n. 19, p. 4184–4188, set. 2011.

REN, J. **Biodegradable Poly (Lactic Acid): Synthesis , Modification , Processing**. [s.l: s.n.].

RIGOLIN, T. R. et al. Compatibilizer Acidity in Coir-Reinforced PLA Composites: Matrix Degradation and Composite Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 5, p. 1096–1104, 2019.

SAMPATH, PRAKASH; V.S DR, S. K. Mechanical and Tribological Behaviour of Treated and Untreated Moringa Oleifera Pods Fiber Reinforced Epoxy Polymer Composite for Packaging Applications. **Journal of Applied Packaging Research**, v. 11, n. 2, p. 3, 2019.

SANGEETHA, V. H.; VARGHESE, T. O.; NAYAK, S. K. Isolation and

characterisation of nanofibrillated cellulose from waste cotton: effects on thermo-mechanical properties of polylactic acid/MA-g-SEBS blends. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 28, n. 8, p. 673–683, 2019.

SANJAY, M. R. et al. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 566–581, 2018.

SCAFFARO, R. et al. Degradation and recycling of films based on biodegradable polymers: A short review. **Polymers**, v. 11, n. 4, 2019.

SHEN, Z.; KAMDEM, D. P. Development and characterization of biodegradable chitosan films containing two essential oils. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 289–296, 2015.

SILVA, G. F., BERGAMASCO, R. SERAFINI, M. R., SANT'ANA, M. C. S. **Potencialidades da Moringa Oleifera Lam.** [s.l: s.n.].

SONG, X. et al. Study on dynamic mechanical properties of magnetorheological elastomers based on natural rubber/thermoplastic elastomer hybrid matrix. **Materials Research Express**, v. 5, n. 11, p. 115705, 10 set. 2018.

SONI, R. et al. Comparative biodegradation studies of non-poritized and poritized LDPE using indigenous microbial consortium. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 17, n. 4, p. 233, 2009.

SUI, G. et al. The combined effect of reactive and high-shear extrusion on the phase morphologies and properties of PLA/OBC/EGMA ternary blends. **Polymer**, v. 169, p. 66–73, 2019.

SUN, L. et al. Energy absorption capability of nanocomposites: A review. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 14, p. 2392–2409, 2009.

TEJADA-OLIVEROS, R. et al. Improvement of Impact Strength of Polylactide

Blends with a Thermoplastic Elastomer Compatibilized with Biobased Maleinized Linseed Oil for Applications in Rigid Packaging. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 26, n. 1, 2021.

THAKUR, M. K. et al. Synthesis and Applications of Biodegradable Soy Based Graft Copolymers: A Review. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1–17, 2016.

TSOU, C.-H. et al. Biocompatibility and characterization of polylactic acid/styrene-ethylene-butylene-styrene composites. **Bio-Medical Materials and Engineering**, v. 26, n. s1, p. S147–S154, 17 ago. 2015.

URQUIJO, J.; GUERRICA-ECHEVARRÍA, G.; EGUIAZÁBAL, J. I. Melt processed PLA/PCL blends: Effect of processing method on phase structure, morphology, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 41, p. 1–9, 2015.

UTRACKI. **Polymer Blends Handbook**. Leszek A. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.

VALENGA, M. G. P. et al. Agro-industrial waste and Moringa oleifera leaves as antioxidants for biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 128, p. 331–337, 2019.

VERMA, D. et al. **Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy: Construction, Biomedical, and Other Industrial Applications**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2019.

VIGNESHWARAN, S. et al. Recent advancement in the natural fiber polymer composites: a comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, p. 124109, 2020.

WANG, Y.; WEI, Z.; LI, Y. Toughening polylactide with epoxidized styrene–

butadiene impact resin: Mechanical, morphological, and rheological characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 13, p. 1–8, 2018.

WHITE, C. C. et al. Laboratory accelerated and natural weathering of styrene–ethylene–butylene–styrene (SEBS) block copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 6, p. 1104–1110, jun. 2011.

WIECZOREK, A. M. et al. Frequency of microplastics in mesopelagic fishes from the Northwest Atlantic. **Frontiers in Marine Science**, v. 5, n. FEB, p. 1–9, 2018.

WILKINSON, A. N.; CLEMENS, M. L.; HARDING, V. M. The effects of SEBS-g-maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends. **Polymer**, v. 45, n. 15, p. 5239–5249, 2004.

WU, C. P.; WANG, C. C.; CHEN, C. Y. Influence of asymmetric ratio of polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) block copolymer on the crystallization rate of PLA. **European Polymer Journal**, v. 66, p. 160–169, 2015.

WU, Y.; SHENTU, B.; WENG, Z. Synergistic effect of SBS and trimethylopropane trimethacrylate (TMPTMA) on dynamically vulcanized SEBS/PP blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 5, p. 1–7, 5 fev. 2016.

XIANG, S. et al. Evaluation of PLA content in PLA/PBAT blends using TGA. **Polymer Testing**, v. 81, p. 106211, 2019.

YAHYA, E. B. et al. A review on revolutionary natural biopolymer-based aerogels for antibacterial delivery. **Antibiotics**, v. 9, n. 10, p. 648, 2020.

YAN, J.; SPONTAK, R. J. Toughening Poly (lactic acid) with Thermoplastic Elastomers Modified by Thiol–ene Click Chemistry. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 12, p. 10830–10839, 2019.

YANG, S. C. et al. Electroactive composites with block copolymer-templated iron oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia application. **Polymers**, v. 11, n. 9, 2019.

YENIOVA, C. E.; YILMAZER, U. Characteristics of impact modified polystyrene/organoclay nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 31, n. 11, p. 1853–1861, nov. 2010.

YUAN, X.; JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D. Plasma treatment of sisal fibres and its effects on tensile strength and interfacial bonding. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 16, n. 6, p. 703–727, 2002.

ZANELA, J. et al. Laminados biodegradáveis de blendas de amido de mandioca e poli(vinil álcool): efeito da formulação sobre a cor e opacidade. **Polímeros**, v. 25, n. 3, p. 326–329, jun. 2015.

ZHAO, X. et al. Surface characterization of corn stalk superfine powder studied by FTIR and XRD. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 104, p. 207–212, 2013.

ANEXOS

ANEXO A – Ficha técnica do PLA grade 1



Ingeo™ Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

For Fresh Food Packaging and Food Serviceware

Ingeo biopolymer 2003D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for use in fresh food packaging and food serviceware applications. Ingeo biopolymer 2003D is a transparent general purpose extrusion grade that is used naturally or as part of a formulated blend. This is a high molecular weight biopolymer grade that processes easily on conventional extrusion equipment. Extruded roll stock is readily thermoformable. See table at right for properties.

Applications

Potential applications for Ingeo biopolymer 2003D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Hinged-ware
- Cold drink cups

Processing Information

Ingeo biopolymer 2003D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the Ingeo biopolymer sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide, all of which can be found at www.natureworksilc.com.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer 2003D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 2003D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾		
Physical Properties	Ingeo 2003D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	6	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾		
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to Ingeo biopolymer Sheet Extrusion Processing Guide

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

(1) These are starting points and may need to be optimized.

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymers into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour

Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material. Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to drying, to assure efficient and effective drying.

Food Packaging Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 188 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU- Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/82/EC of 20 December 1994 on

packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11.

Should you need further clarification, contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

Safety and Handling Considerations

Safety Data Sheets (SDS) for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks. SDS's are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS's are updated regularly; therefore, please request and review the most current SDS's before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Pellets or beads may present a slipping hazard.

No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication.

Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator.

Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 175°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses (or goggles) to prevent exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, improve localized fume exhausting methods or use a full-face respirator.

The primary thermal decomposition product of PLA is acetaldehyde, a material also produced during the thermal degradation of PET. Thermal decomposition products also include carbon monoxide and hexanal, all of which exist as gases at normal room conditions. These species are highly flammable, easily ignited by spark or flame, and can also

auto ignite. For polyesters such as PLA, thermal decomposition producing flammable vapors containing acetaldehyde and carbon monoxide can occur in almost any process equipment maintaining PLA at high temperature over longer residence times than typically experienced in extruders, fiber spinning lines, injection molding machines, accumulators, pipe lines and adapters. As a rough guideline based upon some practical experience, significant decomposition of PLA will occur if polymer residues are held at temperatures above the melting point for prolonged periods, e.g., in excess of 24 hours at 175°C, although this will vary significantly with temperature.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred option is to recycle into the process otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. Disposal must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets, while undesirable, are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by wildlife, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the environment.

Product Stewardship

NatureWorks has a fundamental duty to all those that use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, and then take

Ingeo Biopolymer 2003D Technical Data Sheet

appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks encourages its customers and potential users of its products to review their applications from the

standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks literature should be consulted prior to the use of the company's products.

NOTICE:

No freedom from infringement of any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. No information in this publication can be considered a suggestion to infringe patents.

The technical information, recommendations and other statements contained in this document are based upon tests or experience that NatureWorks believes are reliable, but the accuracy or completeness of such information is not guaranteed. Many factors beyond NatureWorks control can affect the use and performance of a NatureWorks product in a particular application, including the conditions under which the product is used and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform. Since these factors are uniquely within the user's knowledge or control, it is essential that the user evaluate the NatureWorks product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application. In addition, because use conditions are outside of NatureWorks control and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is solely responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace, use and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document.

NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: Unless specifically agreed to in writing by NatureWorks, NatureWorks LLC will not knowingly sell or sample any product into any of the following commercial or developmental applications (i) components of or packaging for tobacco products, (ii) components of products intended for human or animal consumption, (iii) any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues, (iv) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life, (v) in any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women, (vi) in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction, (vii) in microbeads, including those used in personal care/cosmetic applications, or (viii) to manufacture bottles or bottle pre-forms in North America.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).



15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

ANEXO B – Ficha técnica do PLA grade 2.



Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet

Injection Molding Process Guide

Ingeo biopolymer 3251D is designed for injection molding applications. This polymer grade has a higher melt flow capability than other Ingeo resin grades currently in the marketplace. The higher flow capability allows for easier molding of thin-walled parts. It is designed for injection molding applications, both clear and opaque, requiring high gloss, UV resistance and stiffness.

Processing Information

Ingeo biopolymer 3251D can be processed on conventional injection molding equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. Mold flow is highly dependent on melt temperature. In order to control melt temperature, it is recommended to balance screw speed, back pressure, and process temperature. Injection speed should be medium to fast.

Process Details

Startup and Shutdown

Ingeo biopolymer 3251D is not compatible with a wide variety of other resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low viscosity, general purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymer into the extruder at the operating conditions used in step one.
4. Once Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high viscosity polystyrene or polypropylene.

Typical Material & Application Properties

Physical Properties	Ingeo 3251D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	80	D1238
MFR, g/10 min (190°C, 2.16kg)	35	D1238
Relative Viscosity	2.5	
Crystalline Melt Temperature (°C)	155-170	D3418
Glass Transition Temperature (°C)	55-60	D3418
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	9,000 (62)	D638
Tensile Elongation, %	3.5	D638
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Flexural Strength (MPa)	15,700 (108)	D790
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

Note: These are starting points and may need to be optimized.

Processing Temperature Profile

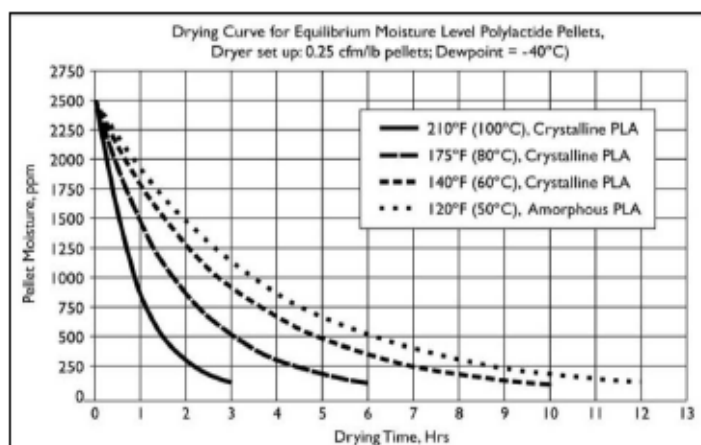
Melt Temp.	370-410°F	188-210°C
Feed Throat	70°F	20°C
Feed Temp.	330-350°F	166-177°C
Compression Section	360-380°F	182-193°C
Metering Section	370-400°F	188-205°C
Nozzle	370-400°F	188-205°C
Mold	75°F	25°C
Screw Speed	100-200 rpm	
Back Pressure	50-100 psi	
Mold Shrinkage	.004 in/in. +/- .001	

Ingeo Biopolymer 3251D Technical Data Sheet

Drying

Inline drying is recommended for Ingeo biopolymers. A moisture content of less than 0.010% (100 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Polymer is supplied in foil-lined boxes or bags dried to <250 ppm. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly dry and reseal any unused material. The drying curves for both amorphous and crystalline resins are shown to the right.

Note: Amorphous polymer must be dried below 120°F (50°C).



Food Packaging Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU- Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11.

Should you need further clarification, contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

Safety and Handling Considerations

Safety Data Sheets (SDS) for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks. SDS's are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS's are updated regularly; therefore, please request and review the most current SDS's before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Pellets or beads may present a slipping hazard.

No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication.

Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator.

Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 175°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses (or goggles) to prevent exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, improve localized fume exhausting methods or use a full-face respirator.

The primary thermal decomposition product of PLA is acetaldehyde, a material also produced during the thermal degradation of PET. Thermal decomposition products also include carbon monoxide and hexanal, all of which exist as gases at normal room conditions. These species are highly flammable, easily ignited by spark or flame, and can also

auto ignite. For polyesters such as PLA, thermal decomposition producing flammable vapors containing acetaldehyde and carbon monoxide can occur in almost any process equipment maintaining PLA at high temperature over longer residence times than typically experienced in extruders, fiber spinning lines, injection molding machines, accumulators, pipe lines and adapters. As a rough guideline based upon some practical experience, significant decomposition of PLA will occur if polymer residues are held at temperatures above the melting point for prolonged periods, e.g., in excess of 24 hours at 175°C, although this will vary significantly with temperature.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred option is to recycle into the process otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. Disposal must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets, while undesirable, are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by wildlife, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the environment.

Product Stewardship

NatureWorks has a fundamental duty to all those that use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, and then take

ANEXO C – Ficha técnica do SEBS.



K0085 North America 8/1/2009	Kraton® G1726 M Polymer	Data Document
------------------------------------	-------------------------	---------------

Identifier : K085DDg09U

Description

Kraton G1726 M is a clear, linear triblock copolymer based on styrene and ethylene/butylene with a polystyrene content of 30%. It is supplied from North America in the physical form identified below.

- Kraton G1726 M supplied as a dusted pellet

Kraton G1726 M is used as a modifier of bitumen and polymers. It is also suitable as an ingredient in formulating compounds for footwear applications and may be used in formulating adhesives, sealants, and coatings.

This data document covers all suffixes for this product. Suffixes designate dusting agent, color, and product form.

Sales Specifications

Property	Test Method	Units	Sales Specification Range	Notes
Polystyrene Content	KM 03	%m	29.2 TO 31.6	b
Volatile Matter	KM 04	%m	<= 1.0	
Ash, S	BAM 908	%w	0.01 TO 0.20	e
Total Extractables	KM 05	%m	<= 1.0	
Antioxidant	KM 08	%m	0.03 TO 0.10	a
Melt Flow, 190C/2160g	ASTM D1238	g/10 min	15.00 TO 23.00	
Vis, Sol (Toluene) 25.0%w @25C	BAM 922	cP	140 TO 220	

a Non-staining phenolic antioxidant.

b Measured on the polymer before hydrogenation.

e Dusted with silica

Typical Properties (These are typical values and may not routinely be measured on finished product)

Property	Test Method	Units	Typical Value	Notes
Styrene / Rubber ratio	n/a		30/70	
Tensile strength	ASTM D-412	psi	350	d
Diblock content	n/a		70	
Elongation at break	ASTM D-412	%	200	d
Specific gravity	ASTM D4025	gm/cc	0.91	
Hardness	ASTM 2240	Shore A (10s)	70	c

c Typical values on polymer compression molded at 300F.

d Measured on films cast from a solution in toluene.

Packaging

Kraton Polymers are available in a number of different package types. For information specific to this grade, please contact your local Kraton Polymers representative.

(R) KRATON and the KRATON logo are trademarks owned by the KRATON Polymers Group of Companies

End Use Requirements

If the finished article is intended for use in food contact and packaging applications, toys, or human contact areas, manufacturers of the final product should observe all relevant regulations. Some of these regulations require tests to be carried out on the final product, e.g. migration. These are the responsibility of the final product manufacturer. Information on the food packaging clearances of individual products is available from Kraton Polymers.

Medical, Healthcare and Cosmetic Applications and Trademark Usage

Kraton Polymers products should not be used in any devices or materials intended for implantation in the human body as defined by the U.S. Food and Drug Administration under 21 CFR 812.3(d) and 21 CFR 860.3(d). Kraton Polymers products may, in certain circumstances, be used in the following products or applications with prior written approval for each specific product or application:

- Cosmetics (exclusive of packaging or delivery applications).
- Drugs and other Pharmaceuticals (exclusive of packaging or delivery applications).

Kraton Polymers trade names, trademarks, logos or other similar identifying characteristics should not be used in the manufacture, sale, or promotion of cosmetics, drugs, and pharmaceutical products or other medical/healthcare applications or materials.

Kraton Polymers has no specific expertise in these markets and applications, and does not intend to perform testing, clinical studies or other investigations of the suitability of its products for specific applications.

Each customer or user of Kraton Polymers products is solely responsible for determining the suitability of the materials it selects for the intended purpose and acknowledges that it has not relied on any representations of Kraton Polymers regarding suitability for use in its intended cosmetics, drugs, pharmaceutical products or materials.

Please contact your Kraton Polymers Sales Representative for more details before using our products in these specific applications.

Safety and Handling Precautions

Read the Safety Data Sheet carefully and thoroughly before beginning any work. Additional information relating to the health, safety, storage, handling and processing of Kraton Polymers products can be found in "Health and Safety Aspects of Kraton D and Kraton G Polymers" (Document K0155), available from your local Sales Representative or the company website. Kraton Polymers also recommends that customers or users consult other sources of safety information, for example, the current edition of the "Code of Practice on the Toxicity and Safe Handling of Rubber Chemicals," British Rubber Manufacturers Association Limited.

Kraton Polymers products and compounds can accumulate electrostatic charges when rubbed, chafed or abraded. Processing and storage equipment for use with Kraton Polymers products should provide a means of dissipating any charges that may develop.

When processing Kraton Polymers products, maintain a fire watch if the material reaches 225°C (437°F) for Kraton IR and Kraton D (polymers and compounds), and 280°C (536°F) for Kraton G (polymers and compounds). The temperatures listed above are indicated only for safety reasons (risk of fire and product degradation) and are not necessarily recommended for processing. Degradation of the polymer (polymer breakdown) will start at lower temperatures depending on the specific processing conditions. Therefore, operating below these temperatures does not guarantee the absence of product degradation.

Kraton Polymers products (the neat resin or the base product) are high molecular weight polymers which are non-toxic and biologically inactive.

Warranty

The information contained in this publication is, to the best of Kraton Polymers' knowledge, true and accurate, but any recommendations or suggestions that may be made are without guarantee, since the conditions of use and storage are beyond Kraton Polymers' control. The customer understands that it shall make its own assessment to determine the suitability of a Kraton Polymers product for a particular purpose. Further, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any Kraton Polymers product in conflict with existing patents. All products purchased from or supplied by Kraton Polymers are subject to terms and conditions set out in the applicable contract, order acknowledgement and/or bill of lading. Kraton Polymers warrants only that its products will meet those specifications designated therein.

KRATON POLYMERS MAKES NO OTHER WARRANTY REGARDING ITS PRODUCT, EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE; OR THAT THE USE OF SUCH INFORMATION OR KRATON POLYMERS PRODUCT WILL NOT INFRINGE ANY PATENT.

For further information:		In Asia Pacific	
USA Tel (toll free):	+1-800-4-Kraton (+1 800-457-2866)	Tel Japan	+81-3-3769-5990
USA Tel:	+1-281-504-4950	Hong Kong	+852-250-80-657
USA Fax:	+1-281-504-4953	Taiwan	+886-2-2545-1538
In Europe / Africa		China	+86-21-6289-6161
Europe Fax:	+44-(0)1244 405 949	South East Asia / India	+91-11-2923-0324
In South America		Australia	+61-41-937-5055
Fax:	+55-(0)19-3874-7275	Or contact your local Kraton Polymers Representative	
		Visit us at www.kraton.com	
		Email info@kraton.com	

Ingeo Biopolymer 3251D Technical Data Sheet

appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks encourages its customers and potential users of its products to review their applications from the

standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks literature should be consulted prior to the use of the company's products.

NOTICE:

No freedom from infringement of any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. No information in this publication can be considered a suggestion to infringe patents.

The technical information, recommendations and other statements contained in this document are based upon tests or experience that NatureWorks believes are reliable, but the accuracy or completeness of such information is not guaranteed. Many factors beyond NatureWorks control can affect the use and performance of a NatureWorks product in a particular application, including the conditions under which the product is used and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform. Since these factors are uniquely within the user's knowledge or control, it is essential that the user evaluate the NatureWorks product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application. In addition, because use conditions are outside of NatureWorks control and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is solely responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace, use and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document.

NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: Unless specifically agreed to in writing by NatureWorks, NatureWorks LLC will not knowingly sell or sample any product into any of the following commercial or developmental applications (i) components of or packaging for tobacco products, (ii) components of products intended for human or animal consumption, (iii) any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues, (iv) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life, (v) in any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women, (vi) in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction, (vii) in microbeads, including those used in personal care/cosmetic applications, or (viii) to manufacture bottles or bottle pre-forms in North America.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).

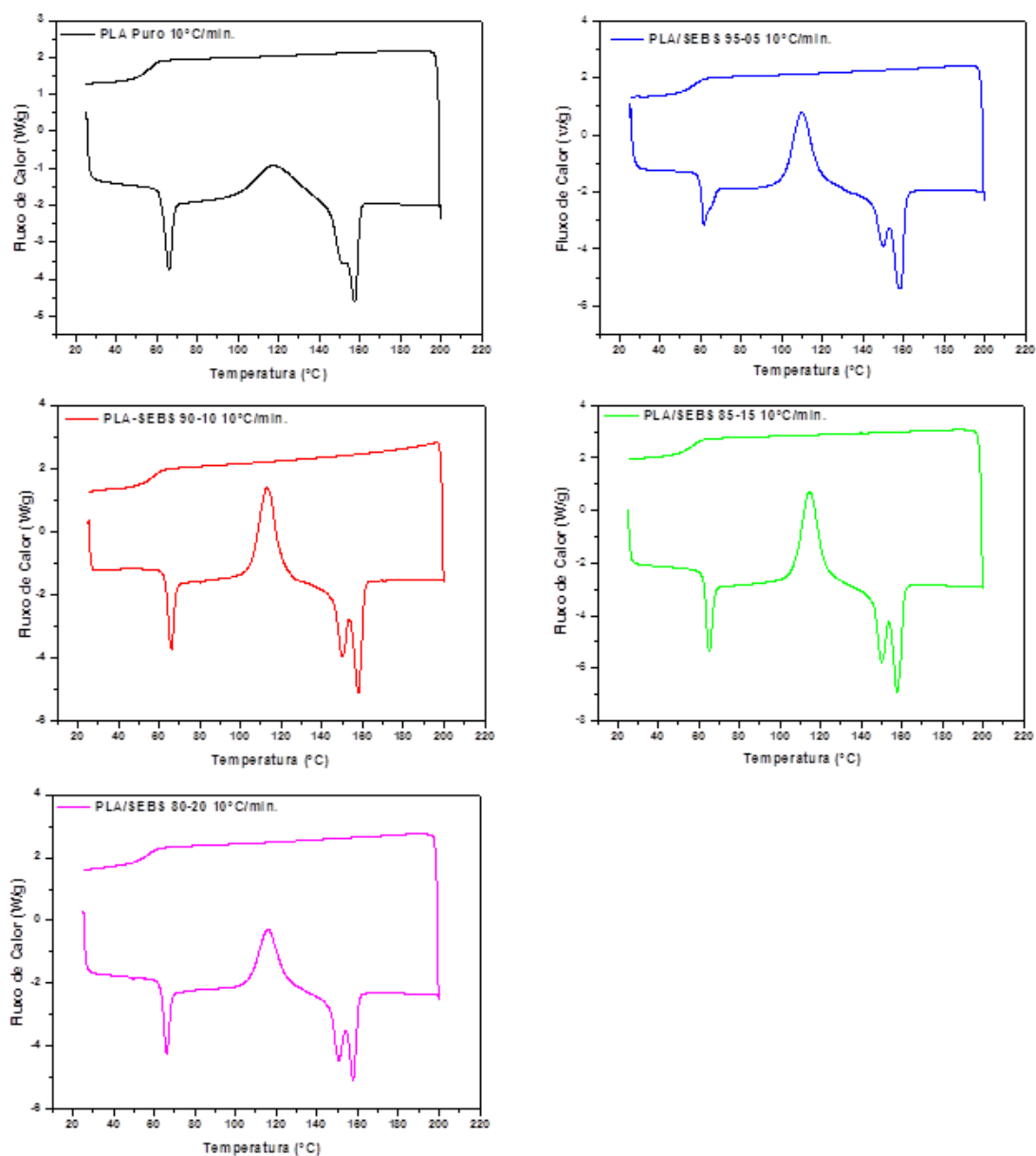
 **NatureWorks**
15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

ANEXO D – Informações nutricionais da Moringa.

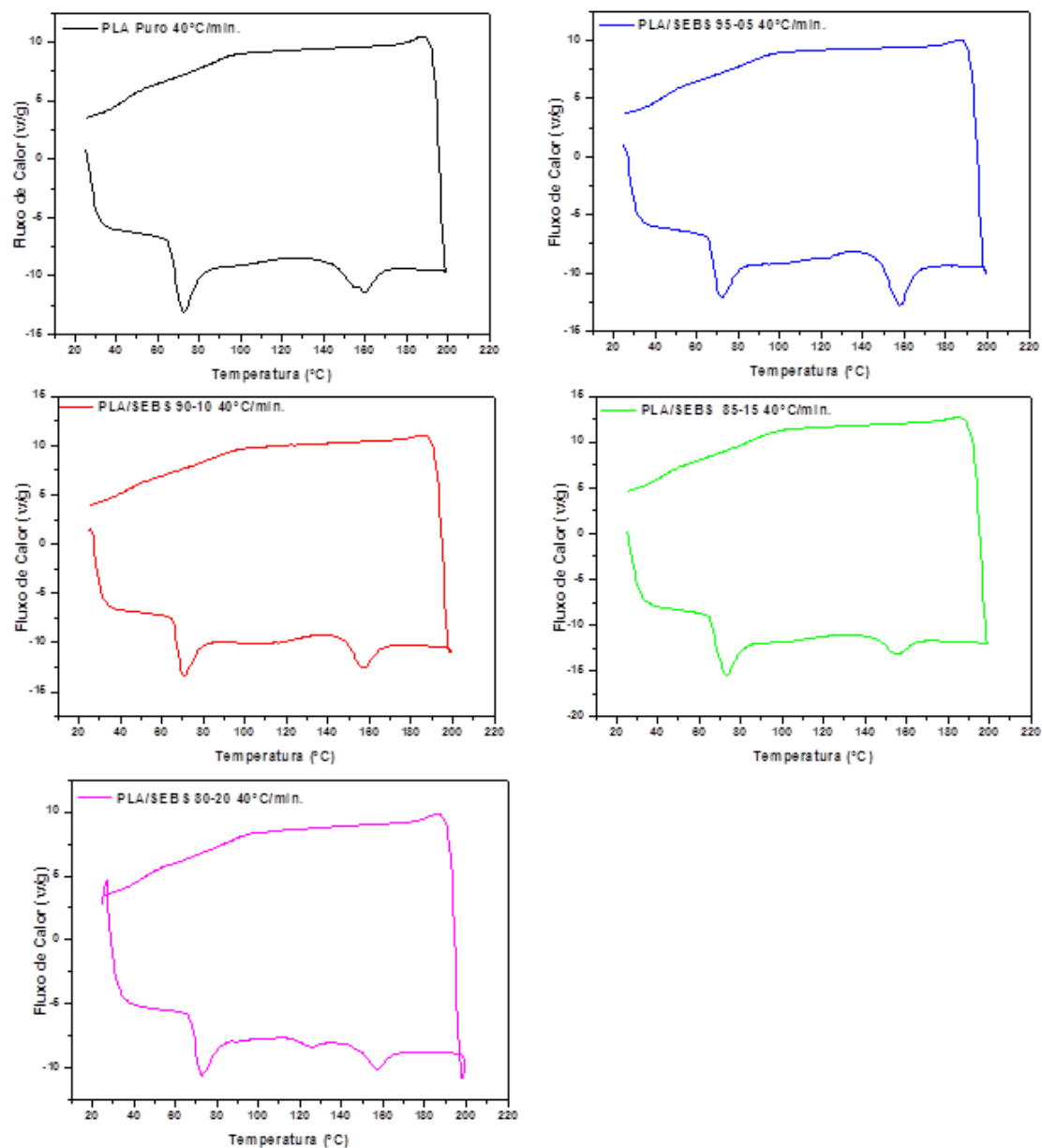


APÊNDICES

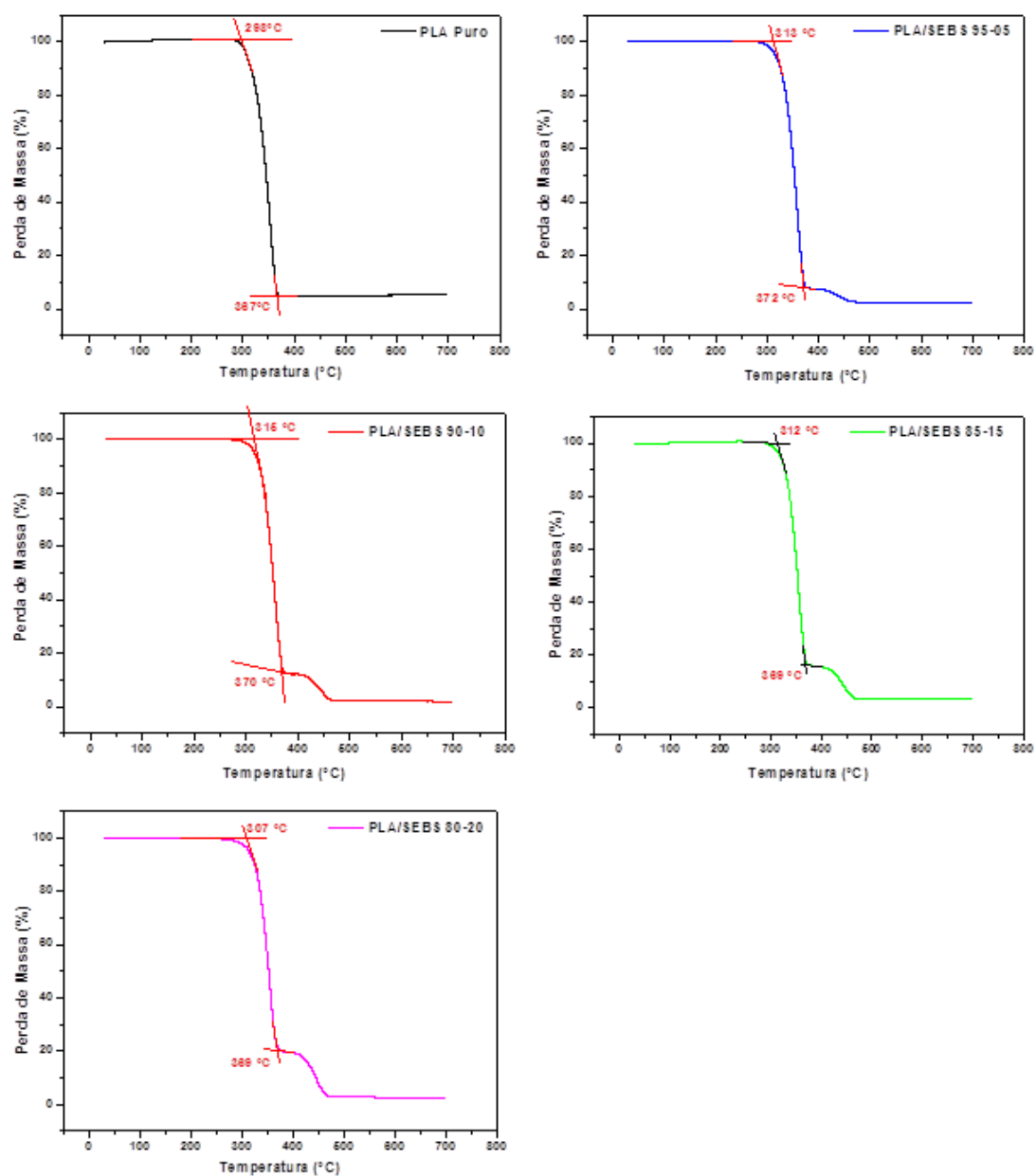
Apêndice A – Curvas individuais de DSC com taxa de aquecimento de 10°C/min. para o PLA puro e das blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.



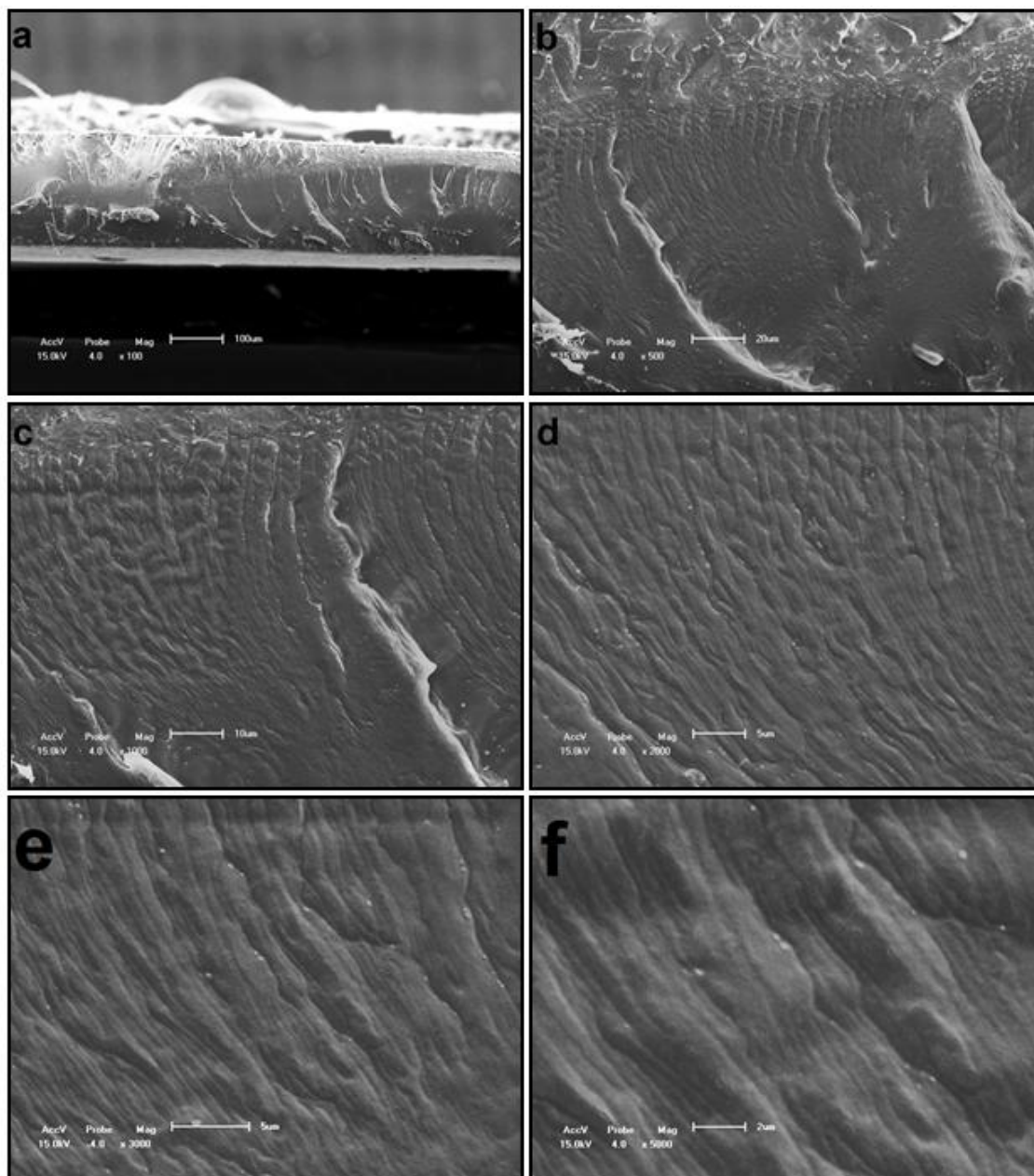
Apêndice B – Curvas de DSC com taxa de aquecimento de 40°C/min. para o PLA puro e das blendas PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.



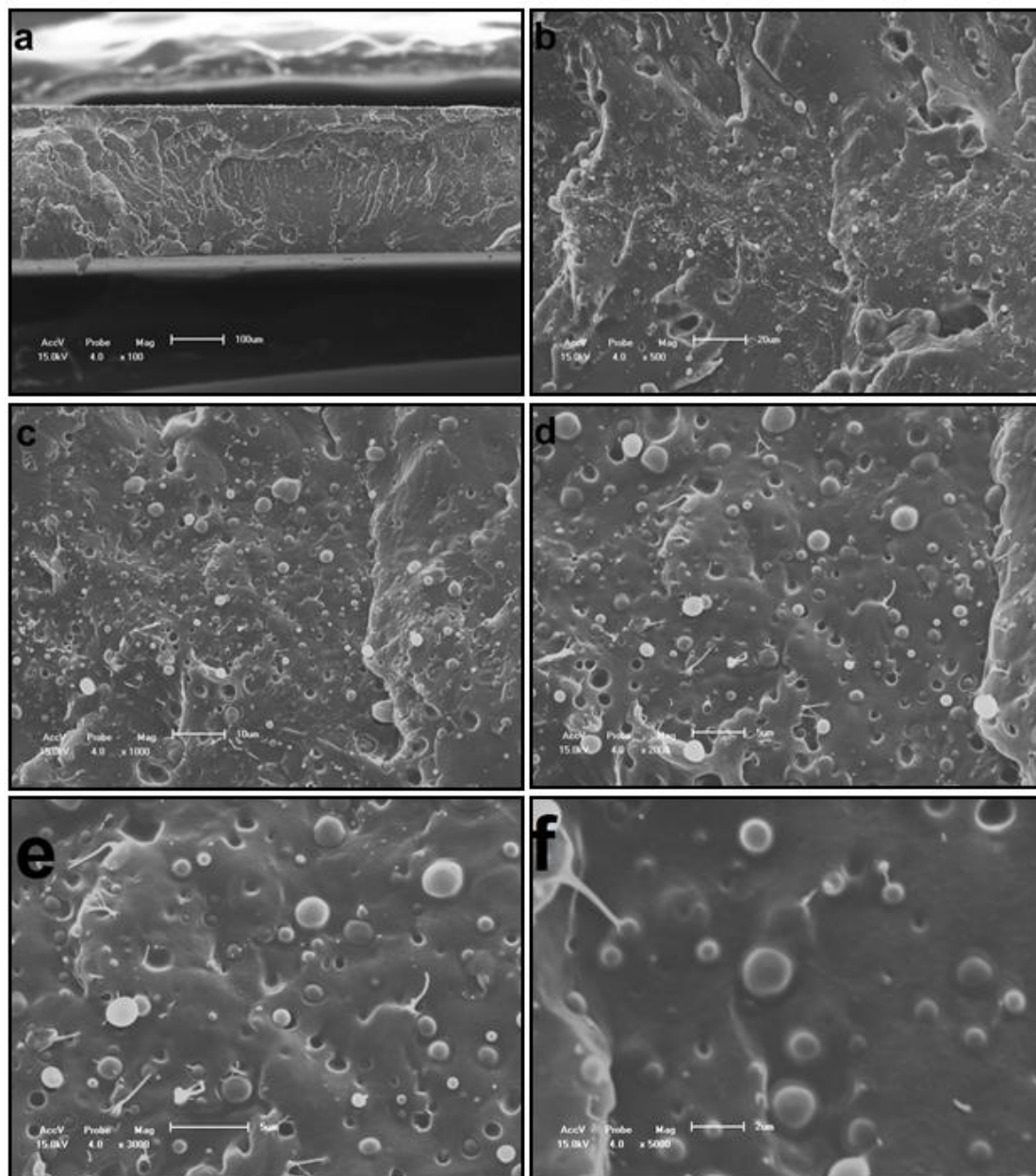
Apêndice C – Curva individuais termogravimétrica do filme de PLA puro e das blendas de PLA/SEBS com 5, 10, 15 e 20% de SEBS.



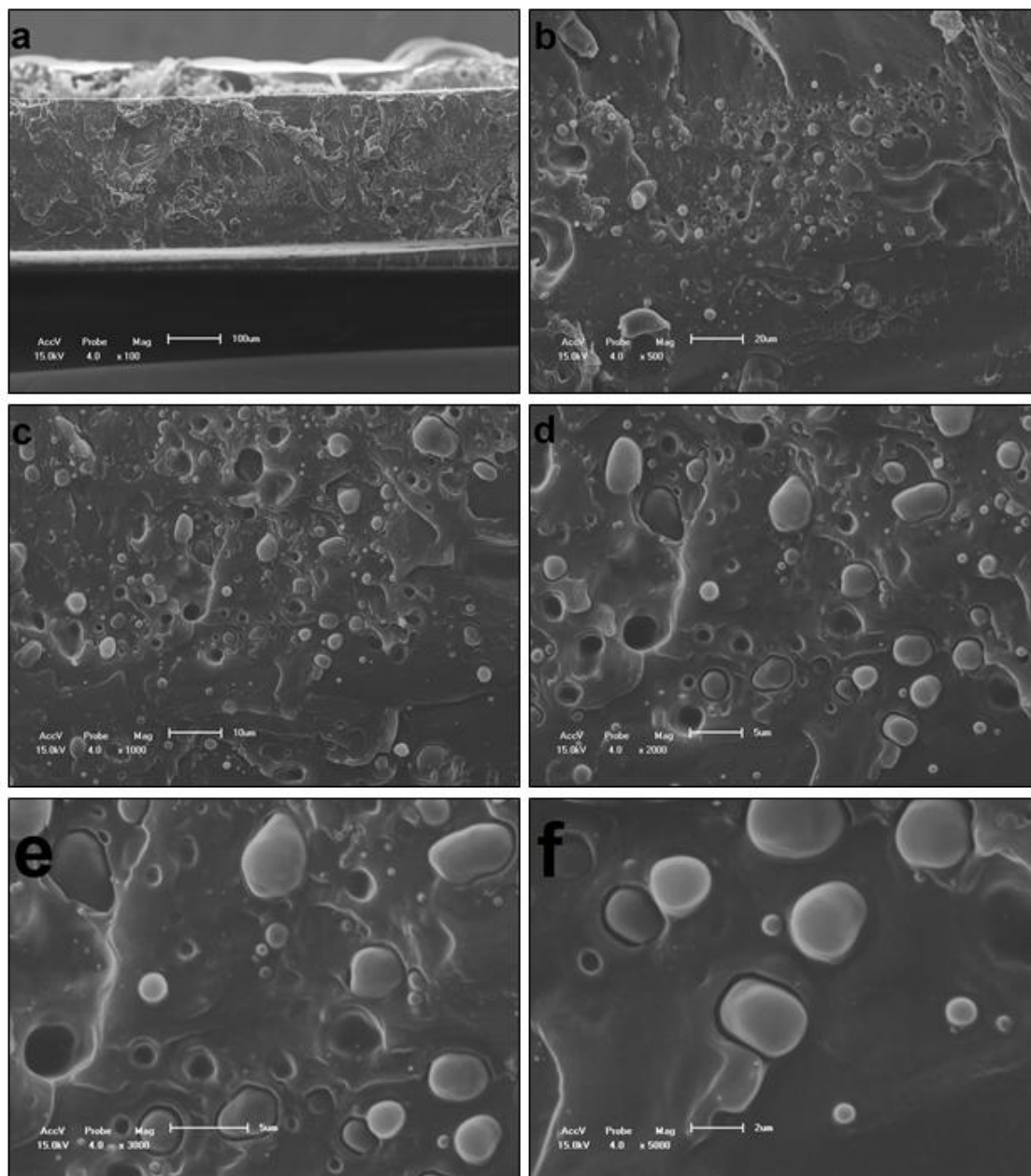
Apêndice D – Micrografias das superfícies de fratura dos filmes de PLA puro com aumentos de (a) 100X, (b) 500X, (c) 1000x, (d) 2000x, (e) 3000x e (f) 5000x.



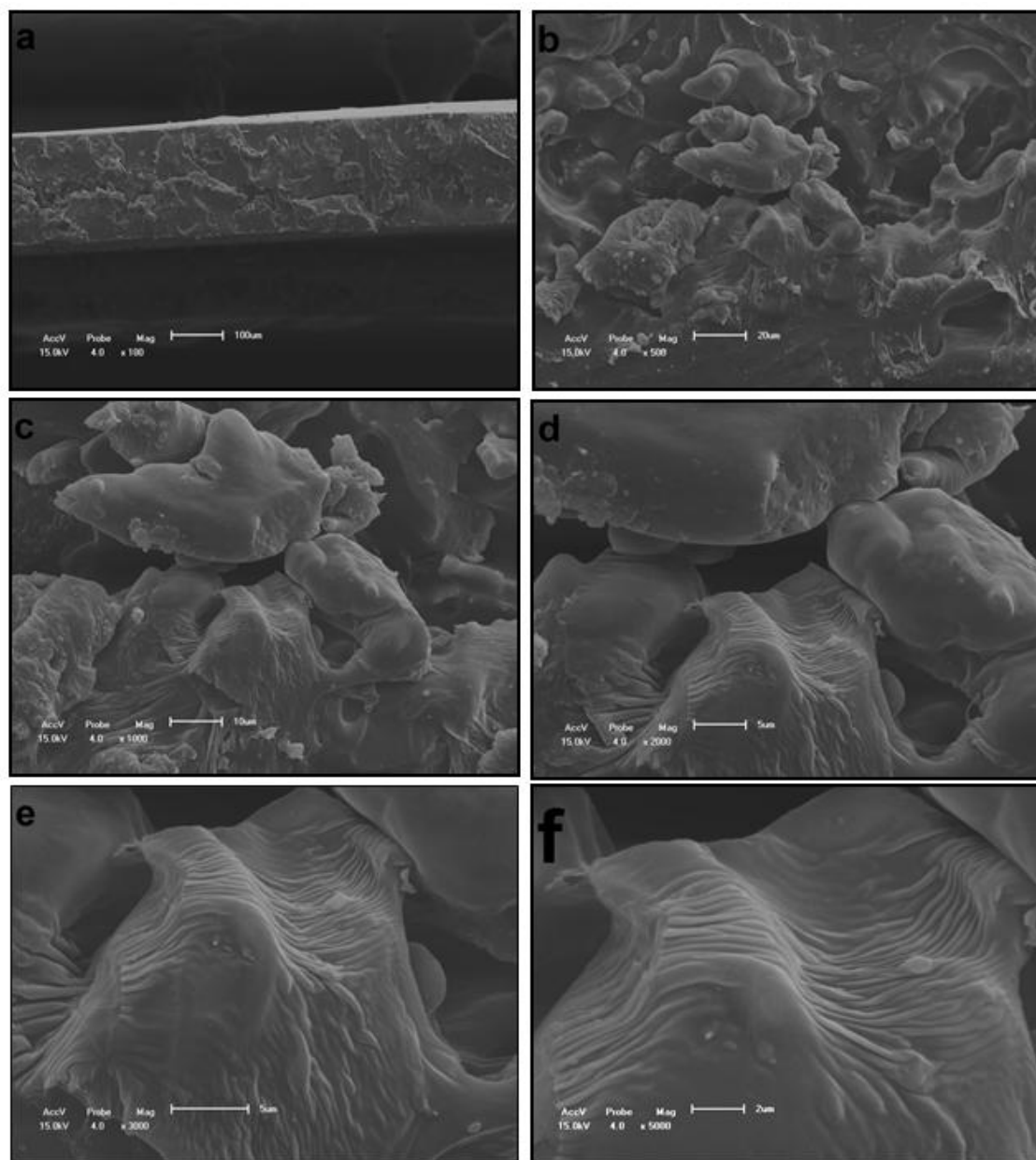
Apêndice E – Micrografias das superfícies de fratura dos filmes das blendas de PLA/SEBS (95-05) com aumentos de (a) 100X, (b) 500X, (c) 1000x, (d) 2000x, (e) 3000x e (f) 5000x.



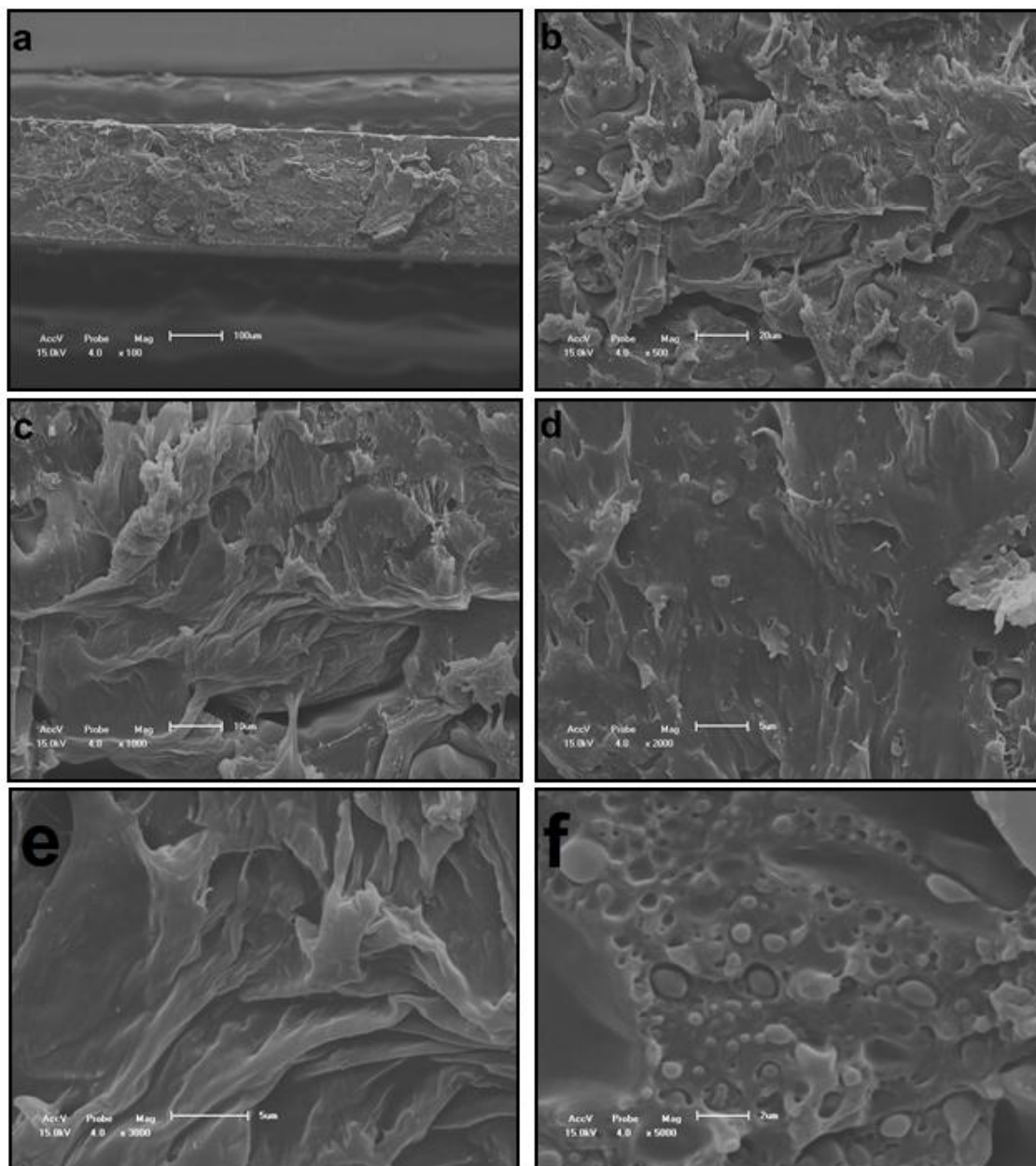
Apêndice F – Micrografias das superfícies de fratura dos filmes das blendas de PLA/SEBS (90-10) com aumentos de (a) 100X, (b) 500X, (c) 1000x, (d) 2000x, (e) 3000x e (f) 5000x.



Apêndice G – Micrografias das superfícies de fratura dos filmes das blendas de PLA/SEBS (85-15) com aumentos de (a) 100X, (b) 500X, (c) 1000x, (d) 2000x, (e) 3000x e (f) 5000x.

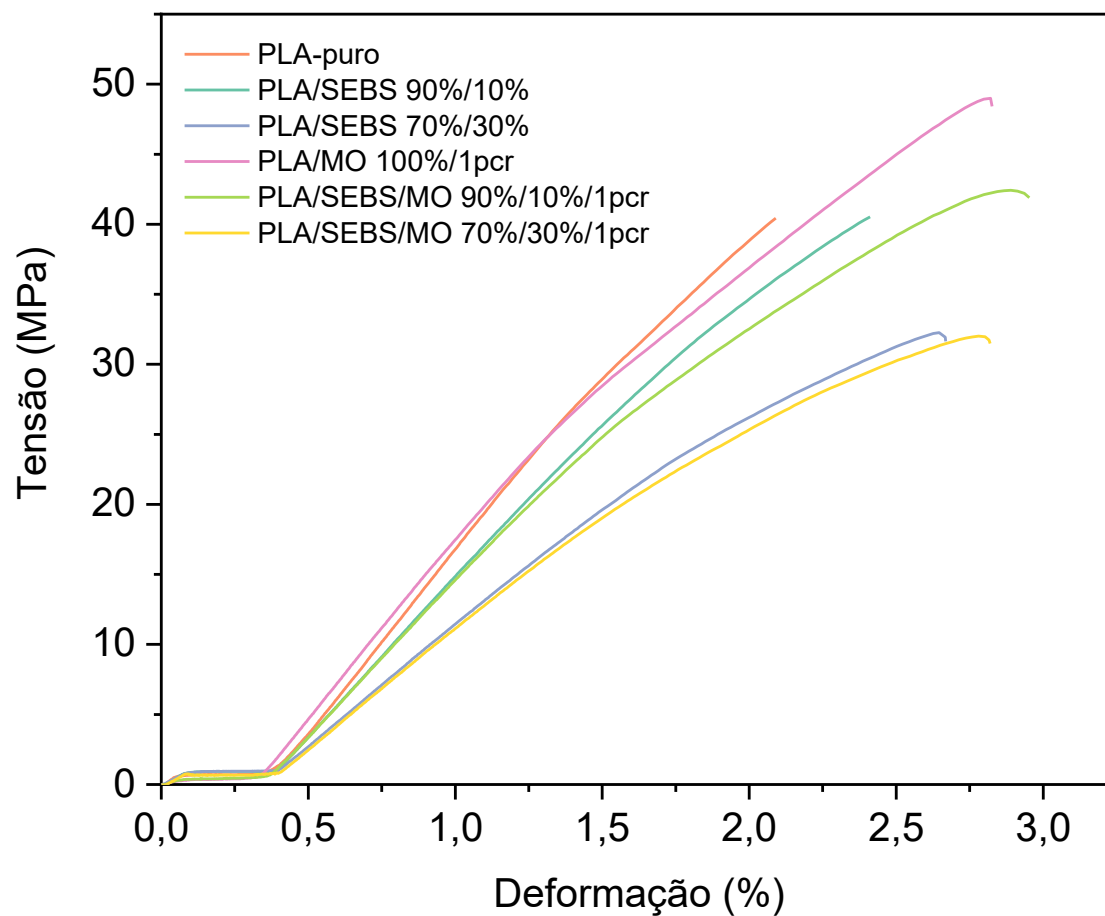


Apêndice H – Micrografias das superfícies de fratura dos filmes das blendas de PLA/SEBS (80-20) com aumentos de (a) 100X, (b) 500X, (c) 1000x, (d) 2000x, (e) 3000x e (f) 5000x.



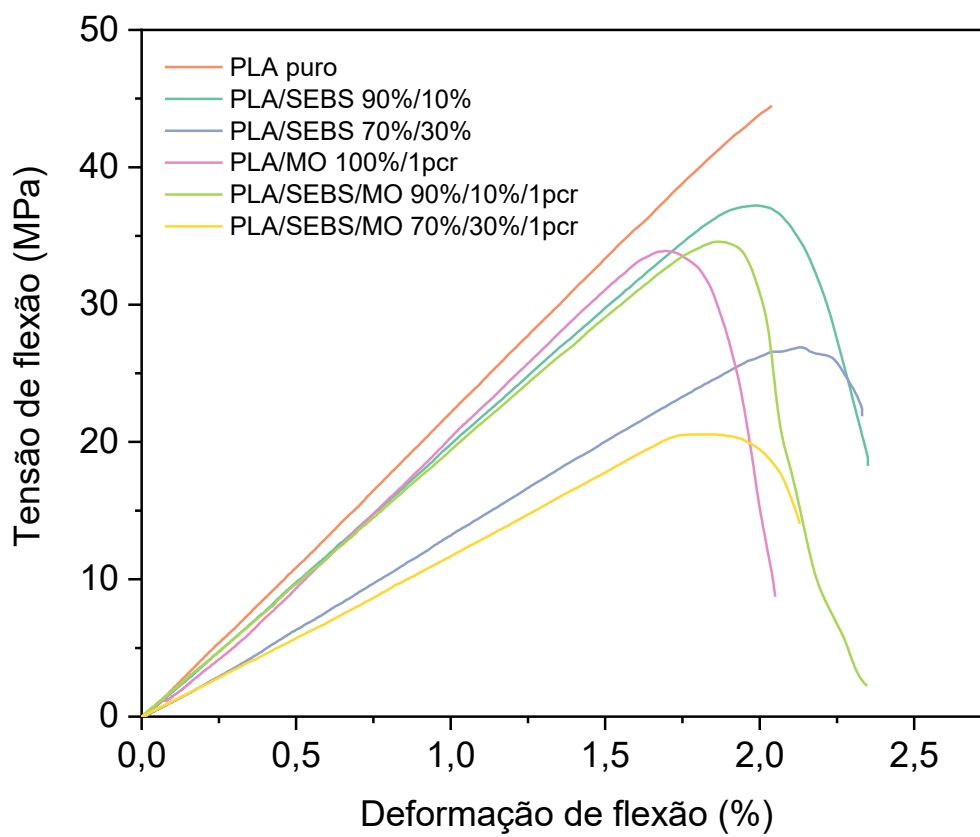
Apêndice I

Figura 50 - Curva Tensão (MPa) versus Deformação (%) das composições avaliadas no ensaio de resistência à tração.



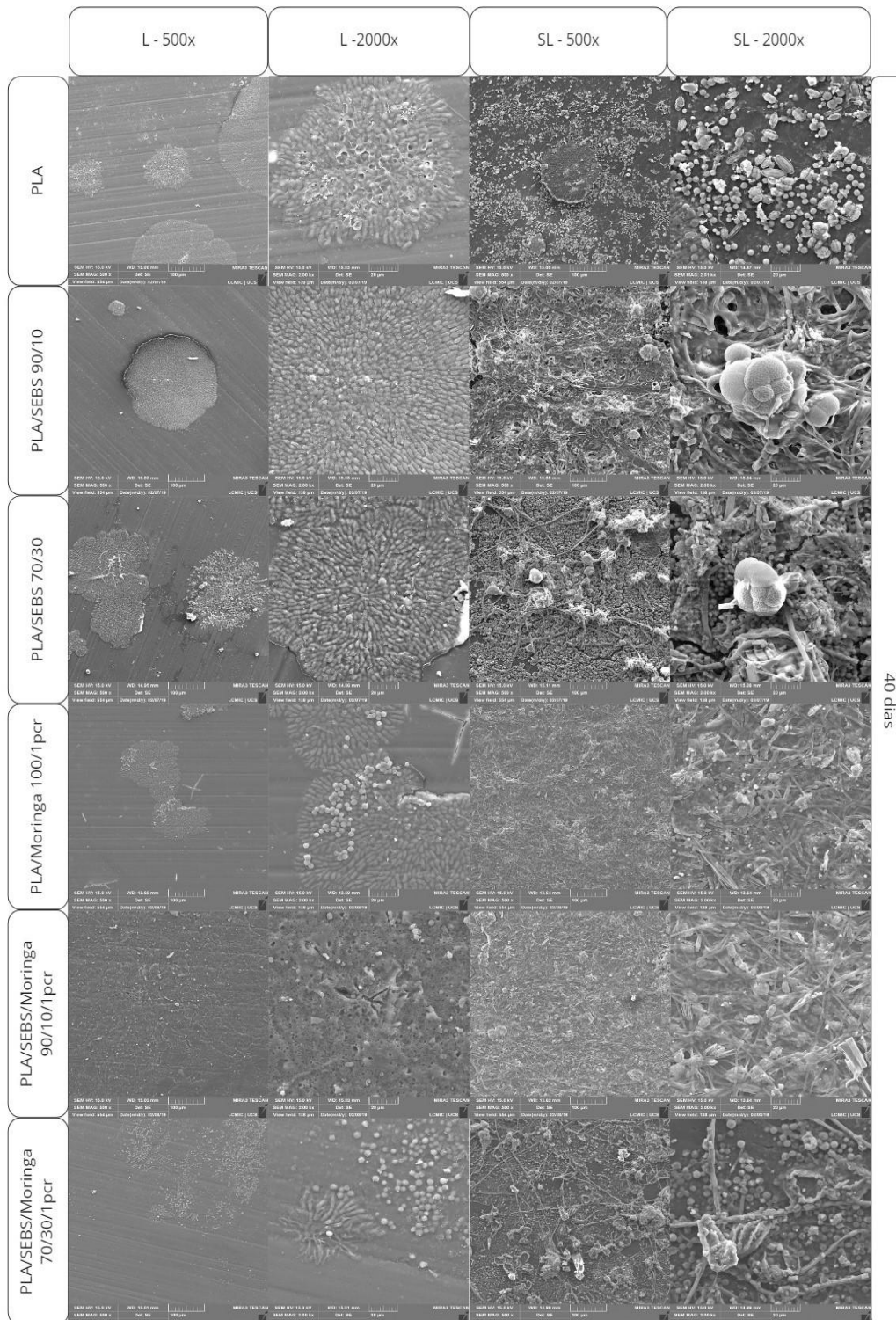
Apêndice J

Figura 51 - Curva Tensão de flexão (MPa) versus Deformação de flexão (%) das composições avaliadas no ensaio de resistência à flexão.



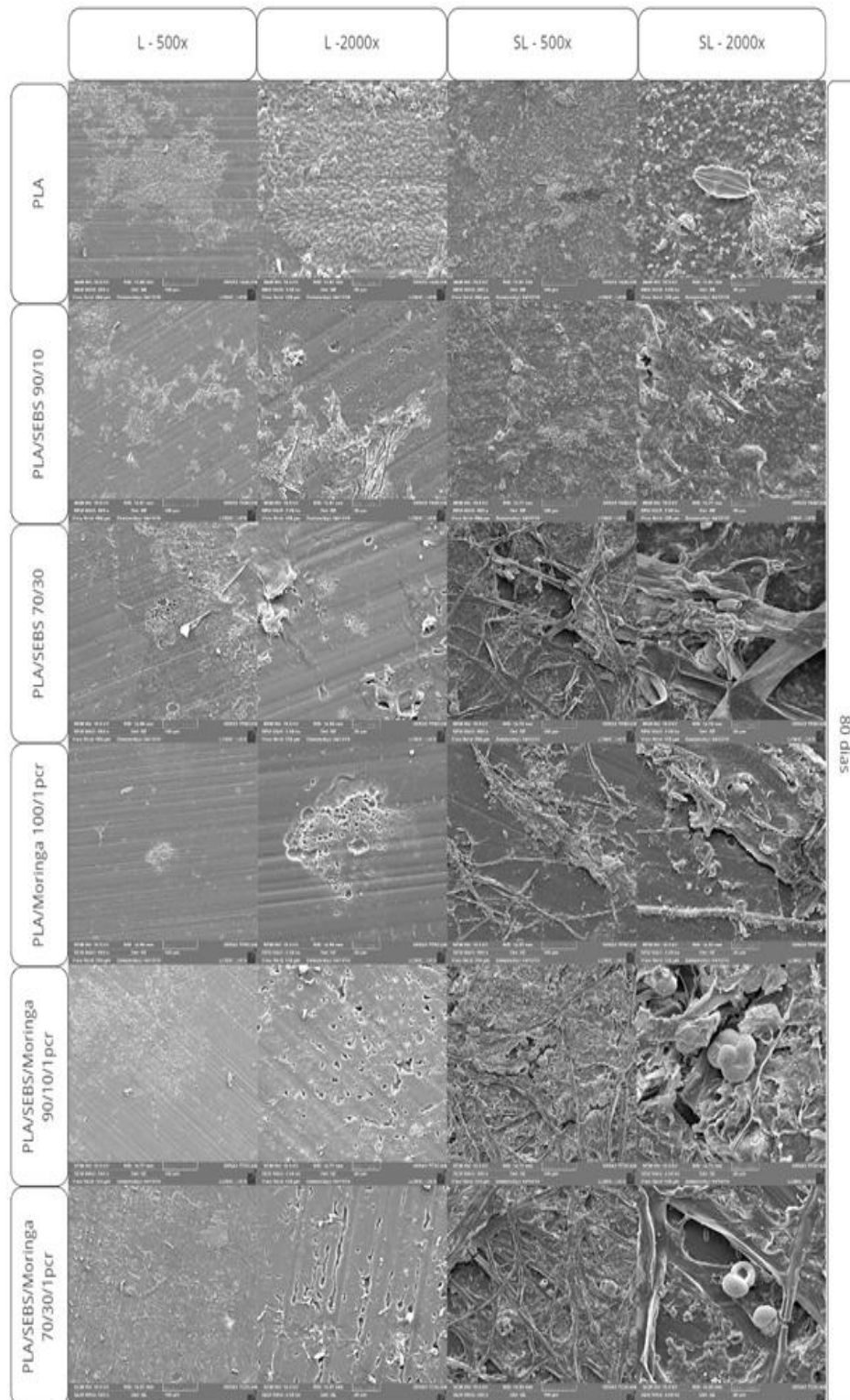
Apêndice K

Figura 52 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras expostas a 40 dias de ambiente marinho simulado, amostras após lavagem e sem lavagem com magnificação de 500x, 2000x.



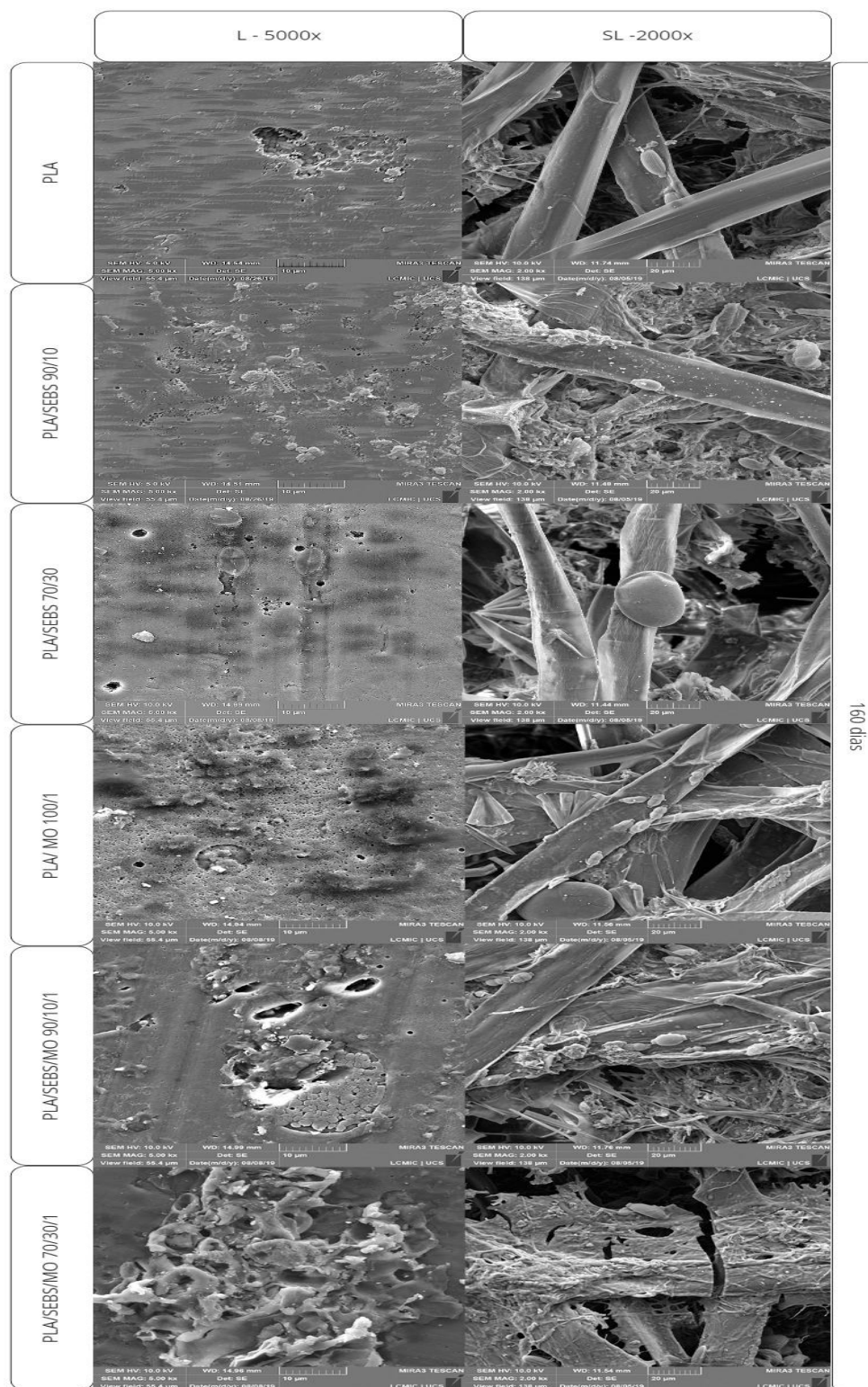
Apêndice L

Figura 53 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras expostas a 80 dias de ambiente marinho simulado após lavagem e sem lavagem.



Apêndice L

Figura 54 - Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras expostas a 160 dias em ambiente marinho simulado



Apêndice M

Certificado de participação como aluna de pós-graduação visitante na Universidade de Caxias do Sul (UCS).



PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS E
TECNOLOGIAS

Caxias do Sul, 22 de dezembro de 2020.

ATESTADO

Atesto, a quem possa interessar, que a acadêmica Jessica Camila da Costa Lima da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), realizou parte de seu doutorado junto a Universidade de Caxias do Sul, pelo programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias no período de junho de 2018 à dezembro de 2019, retornando para a UFPE em 15/01/2020. Durante sua estada na UCS, ela foi orientada pela profa Dra. Rosmary N. Brandalise.

Atenciosamente,

Dra. Camila Baldasso

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias