



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

MAYARA POLLYANE CALDERARO TERCI

NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS DE
POLI(ADIPATO-CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) PARA UTILIZAÇÃO EM
EMBALAGENS DE ALIMENTOS

CAMPINAS

2018

MAYARA POLLYANE CALDERARO TERCÍ

**NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS DE
POLI(ADIPATO-CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) PARA UTILIZAÇÃO EM
EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos exigidos
para obtenção do título de Doutora em
Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Rita Morales

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA MAYARA POLLYANE
CALDERARO TERCÍ, ORIENTADA PELA PROF^a. DR^a. ANA RITA
MORALES.

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

C127m Calderaro-Terci, Mayara Pollyane, 1988-
Nanocompósitos poliméricos biodegradáveis de poli(adipato-co-tereftalato de butileno) para utilização em embalagens de alimentos / Mayara Pollyane Calderaro Terci. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Ana Rita Morales.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Plásticos biodegradáveis. 2. Montmorilonita. 3. Sepiolita. 4. Permeabilidade. 5. Biodegradação. I. Morales, Ana Rita, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Biodegradable polymeric nanocomposites of poly(butylene adipate-co-terephthalate for food packaging application

Palavras-chave em inglês:

Biodegradable plastics

Montmorillonite

Sepiolite

Permeability

Biodegradation

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ana Rita Morales [Orientador]

Liliane Maria Ferrareso Lona

Antônio Rodolfo Júnior

Elisabete Maria Saraiva Sanchez

Rosa Maria Vercelino Alves

Data de defesa: 06-12-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de doutorado defendida por Mayara Pollyane Calderaro Terci e aprovada em 06 de dezembro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^ª. Dr^ª. Ana Rita Morales - Presidente
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

Prof^ª. Dr^ª. Liliane Maria Ferrareso Lona
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

Dr. Antônio Rodolfo Júnior
BRASKEM

Prof^ª. Dr^ª. Elisabete Maria Saraiva Sanchez
Professora Aposentada

Dr^ª. Rosa Maria Vercelino Alves
Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL)

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Dedico este trabalho a Deus,

Ao meu esposo,

À minha família e,

A todos os pesquisadores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me proporcionou saúde, sabedoria e força para atingir mais este objetivo em minha vida, e por sempre caminhar ao meu lado.

Ao meu esposo Diego por toda paciência, amor, incentivo e compreensão durante esta trajetória.

À minha família, pelo amor, paciência e compreensão pelas minhas ausências.

À minha orientadora Ana Rita Morales, pela orientação, incentivo, confiança e paciência ao longo desses mais de 7 anos de trabalho entre mestrado e doutorado. Obrigada por todos os conselhos e ensinamentos compartilhados.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa: Ivanei, Patrícia, Marina, Renato, Lucas, Fernando, Jefferson e Ingrid, pelo companheirismo, pelos momentos de descontração e por todos os conhecimentos trocados ao longo desses anos.

Um obrigada especial aos meus amigos Pati e Ivanei, o incentivo e apoio de vocês durante este projeto foram essenciais.

Aos queridos alunos de iniciação científica Lucas Patero (*in memoriam*), Carol Pagotto e Matheus Yokota pela colaboração com o projeto e pela oportunidade de poder transferir conhecimento e adquirir ao mesmo tempo.

Ao Murilo da BASF e William da Romapack pela doação do polímero PBAT.

À Luciana Panza da Chemours pela doação do dióxido de titânio.

À professora Lúcia Mei, pela grande contribuição com a disponibilidade do Laboratório de Processamento de Polímeros para preparação das amostras.

À professora Elisabete Sanchez pela parceria com a equipe e por nos receber tão bem em seu laboratório tornando viáveis os ensaios de resistência à tração.

À pesquisadora Claire Sarantópoulos por toda colaboração deste o início do projeto, sempre muito atenciosa. Obrigada por ter tornado possível a realização dos ensaios de permeabilidade e de barreira UV, e por todo conhecimento compartilhado.

Às pesquisadoras Rosa Alves, Christiane Moreira e Raquel Massulo, e ao técnico Hebert Honorato, por todo auxílio com os ensaios de permeabilidade e de barreira UV, e por terem me recebido tão bem nos laboratórios do CETEA.

À professora Márcia Branciforti pela grande ajuda com a preparação das amostras para os ensaios de MET.

Ao pesquisador Ivanei e ao professor Diego Saboya pela colaboração com os ensaios de reologia.

Aos funcionários do LRAC, da Secretaria de Pós-Graduação e demais funcionários da Faculdade de Engenharia Química, pela atenção e colaboração durante esses anos de pesquisa.

A todas as pessoas que participaram e contribuíram diretamente ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido, fundamental para realização deste projeto.

A todos meu MUITO OBRIGADA!

*“O conhecimento é uma fonte inesgotável...
Que a sede da humanidade nunca cesse”*

“Nenhuma montanha é tão alta que não possa ser escalada”
Gordon B. Hinckley

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo inédito de nanocargas híbridas na matriz do polímero poli(adipato-*co*-tereftalato de butileno) – (PBAT), visando melhorar as propriedades de permeabilidade ao O₂, vapor d'água e barreira a radiação ultravioleta (UV) do PBAT para utilização em embalagens de alimentos. O principal objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da combinação de nanoargilas de diferentes morfologias, montmorilonita (MMT) e sepiolita (SEP), e nano-dióxido de titânio (nTiO₂). A primeira etapa constituiu na seleção e caracterização das nanopartículas utilizadas. As amostras foram processadas em misturador Drais e prensa, e os filmes produzidos em extrusora balão. Foram avaliadas as propriedades de permeabilidade ao O₂ e vapor d'água, porcentagem de transmissão de luz (T%) na região ultravioleta e visível, e ensaios de resistência à tração. Os resultados de permeabilidade ao O₂ e ao vapor d'água apresentaram redução de 47 % e 49 %, respectivamente, comparados ao PBAT puro. Para estas propriedades apenas a MMT apresentou influência estatisticamente significativa, reduzindo a permeabilidade com o aumento da concentração de MMT. Apenas o nTiO₂ apresentou influência estatisticamente significativa na T%, o aumento da concentração de nTiO₂ diminuiu a transmissão de luz do PBAT de 50,3 % para até 4,7 % na região UV e de 75,7 % para até 47,8 % na região de luz visível. Já para os ensaios de resistência à tração, apenas o módulo de Young apresentou aumento estatisticamente significativo com a adição das nanocargas. Este comportamento pode estar associado a uma boa dispersão das cargas na matriz conferindo um efeito de reforço ao material. A dispersão destas nanocargas nos filmes foi avaliada por MET, MEV, reometria e DRX. Verificou-se uma boa dispersão com a combinação das três nanocargas, sugerindo assim um efeito sinérgico entre estas. Nestas amostras, observou-se também que a argila MMT apresentou estruturas esfoliadas e intercaladas, corroborando os resultados obtidos em permeabilidade. Utilizou-se DSC e DRX para verificar que as nanocargas não conferiram alteração significativa no grau de cristalinidade, concluindo-se que apenas a dispersão/esfoliação da argila MMT contribuiu para redução da permeabilidade do PBAT. Pela análise TGA verificou-se que a adição das nanocargas diminuiu sutilmente a estabilidade térmica dos nanocompósitos, porém sem comprometer sua temperatura de processamento. Finalmente, foram realizadas análises de mineralização e monitoramento da desintegração do PBAT e nanocompósitos. A adição das nanocargas conferiu uma taxa de mineralização mais lenta aos nanocompósitos comparada ao PBAT puro, conforme observado também pela análise visual e MEV. Contudo, ao final do período total de monitoramento (6 meses) foi possível observar indícios de degradação para todas as amostras. Os resultados de FTIR indicaram, tanto para o PBAT puro quanto para os nanocompósitos, uma maior taxa de degradação no primeiro mês de monitoramento, o que pode ser atribuído à redução das unidades alifáticas (BA) e relativo aumento das unidades BT ao longo do tempo de degradação, corroborando os resultados de DSC.

Palavras-chave: polímeros biodegradáveis, montmorilonita, sepiolita, permeabilidade, biodegradação.

ABSTRACT

This work presents an inedited study of hybrid nanofillers in the poly(butylene adipate-co-terephthalate) – (PBAT) polymer matrix, aiming to improve the O₂ and water vapor permeability, and ultraviolet radiation barrier of PBAT for food packaging application. The main objective of this work was to evaluate the effect of the nanoclays combination of different morphologies, montmorillonite (MMT) and sepiolite (SEP), and nano-titanium dioxide (nTiO₂). The first step was the selection and characterization of the nanoparticles used. The samples were processed in a Drais mixer and press, and the films were produced by extrusion blowing. The properties of O₂ and water vapor permeability, the transmittance of ultraviolet and visible light (T%) and mechanical properties were evaluated. The O₂ and water vapor permeability results presented a reduction of 47% and 49%, respectively, compared to neat PBAT. For these properties, only MMT showed a statistically significant influence, reducing the permeability with increasing of MMT concentration. Only nTiO₂ showed a statistically significant influence on T%, the increase of nTiO₂ concentration decreased the light transmission of PBAT from 50.3% to 4.7% in the UV region and, from 75.7% to 47.8% in the visible light region. For the tensile strength tests, only Young's modulus presented a statistically significant increase with the addition of nanofillers. This behavior may be associated with good dispersion of the fillers in the matrix giving a reinforcing effect to the material. The dispersion of these nanofillers in the films was evaluated by TEM, SEM, rheometry, and XRD. Good dispersion was observed with the combination of the three nanofillers, thus suggesting a synergistic effect between them. In these samples, it was also observed that the MMT clay showed exfoliated and intercalated structures, corroborating the results obtained in permeability tests. DSC and XRD permitted to verify that the nanofillers did not confer a significant change in the crystallinity degree, concluding that only the dispersion/exfoliation of the MMT clay contributed to the reduction of the PBAT permeability. By the TGA analysis, it was verified that the addition of the nanofillers slightly decreased the thermal stability of the nanocomposites, but without compromising its processing temperature. Finally, mineralization and disintegration monitoring of PBAT and nanocomposites were carried out. The addition of nanofillers reduced mineralization rate of the nanocomposites compared to neat PBAT, which is coherent with visual analysis and SEM. However, at the end of the total monitoring period (6 months), it was possible to observe evidence of degradation for all samples. FTIR results indicated, for neat PBAT and its nanocomposites, a higher degradation rate in the first-month monitoring that might be attributed to the reduction of aliphatic units (BA) and relative increasing of aromatic units (BT) over time, corroborating DSC analysis.

Keywords: biodegradable polymers, montmorillonite, sepiolite, permeability, biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Algumas das nanopartículas que podem ser utilizadas para melhorar o desempenho de bioplásticos.	20
Figura 2. Fluxograma geral das etapas realizadas no projeto.....	24
Figura 3. Fluxograma detalhado da Etapa 1 do projeto.	24
Figura 4. Fluxograma detalhado das Etapas 2 e 3 deste projeto.	25
Figura 5. Valor bruto da produção de embalagens por classe no Brasil em 2017.	30
Figura 6. Propriedades gerais requeridas para embalagens de alimentos.	31
Figura 7. Classificação dos polímeros biodegradáveis em grupos.....	34
Figura 8. Capacidade global de produção de bioplásticos em 2018.....	35
Figura 9. Estrutura química do PBAT e dos componentes: 1,4 butanodiol (B), ácido tereftálico (T) e ácido adípico (A).	36
Figura 10. Mecanismo proposto para a degradação hidrolítica do PBAT.	40
Figura 11. Cisões de cadeia do PBAT.....	41
Figura 12. Esquema de permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos.....	44
Figura 13. Ilustração de uma molécula gasosa entre as cadeias poliméricas.	45
Figura 14. Mecanismo de esfoliação de organoargilas em nanocompósitos através do método de fusão do polímero.	51
Figura 15. Representação esquemática dos blocos e canais abertos da sepiolita.....	53
Figura 16. Microscopia da sepiolita natural obtida por MEV (a) e MET (b).....	54
Figura 17. Estrutura de filossilicatos 2:1	56
Figura 18. Representação esquemática da modificação de nano-argilas semelhantes a plaquetas por reação de troca catiônica com moléculas de surfactante. (a) argilas com cátions trocáveis; (b) argila organofílica.....	58
Figura 19. Estruturas de nanocompósitos poliméricos e argilas.	59
Figura 20. Caminho tortuoso da difusão de um gás em um nanocompósito.....	60
Figura 21. Ilustração esquemática da formação do “caminho tortuoso” em nanocompósitos.	60
Figura 22. Espectroscopia de FTIR da argila montmorilonita.	71
Figura 23. Espectroscopia de FTIR da argila sepiolita.....	72
Figura 24. Espectroscopia de FTIR do nTiO ₂	73
Figura 25. Difratoograma de raio-X da argila montmorilonita.	74
Figura 26. Difratoograma de raio-X da argila sepiolita.	75
Figura 27. Difratoograma de raio-X do nTiO ₂	75
Figura 28. Curva termogravimétrica da argila montmorilonita.....	76
Figura 29. Curva termogravimétrica da argila sepiolita.	77
Figura 30. Curva termogravimétrica do nTiO ₂	77
Figura 31. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da argila montmorilonita (a) e EDS (b).....	78
Figura 32. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da argila sepiolita (a) e EDS (b).....	79
Figura 33. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do nTiO ₂ (a) e EDS (b).	80

Figura 34. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da argila montmorilonita.	81
Figura 35. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da argila sepiolita....	82
Figura 36. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de nTiO ₂	83
Figura 37. Comparação de barreiras de oxigênio e vapor d'água para alguns polímeros. (BOPP = filmes de polietileno biaxialmente orientado; PET = polietileno tereftalato; PLA = poli(ácido láctico)).	86
Figura 38. Espectro de transmissão de luz UV (1) e visível (2) das amostras de referência. .	93
Figura 39. Espectro de transmissão de luz UV (1) e visível (2) das amostras do planejamento de experimentos.	94
Figura 40. Gráfico de Pareto da porcentagem de luz UV transmitida.	96
Figura 41. Gráfico de Pareto da porcentagem de luz visível transmitida.....	98
Figura 42. Análise visual do PBAT e nanocompósitos.....	101
Figura 43. Resultados experimentais de limite de resistência.....	103
Figura 44. Gráfico de Pareto da propriedade de limite de resistência.....	104
Figura 45. Resultados experimentais do alongamento.....	104
Figura 46. Gráfico de Pareto da propriedade de alongamento.....	105
Figura 47. Resultados experimentais módulo de Young.....	106
Figura 48. Gráfico de Pareto para a propriedade de módulo de Young.....	107
Figura 49. Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio do polímero puro e nanocompósitos.	110
Figura 50. Gráfico de Pareto do coeficiente de permeabilidade ao O ₂	111
Figura 51. Representação do caminho tortuoso formado pela adição de argilas nos nanocompósitos.	112
Figura 52. Coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água a 38 °C e 90 % de UR.	115
Figura 53. Gráfico de Pareto do coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água.....	116
Figura 54. Módulo de armazenamento do PBAT e dos nanocompósitos.	124
Figura 55. Módulo de perda do PBAT e dos nanocompósitos.....	125
Figura 56. Viscosidade complexa do PBAT e dos nanocompósitos.....	125
Figura 57. Módulo de armazenamento vs. módulo de perda do PBAT e dos nanocompósitos.	126
Figura 58. Curvas do log(η^*) vs. log(ω) do PBAT e dos nanocompósitos.	127
Figura 59. Curvas G' e G'' em função da frequência das amostras de referência (a) PBAT; (b) PBAT+MMT4,5; (c) PBAT+SEP2,5 (d) PBAT+nTiO ₂ 0,7 e dos nanocompósitos (e) M7S1T1,2; (f) M7S1T1,2 e (g) M9S2,5T0,7.	129
Figura 60. Difrátogramas de raios-X da argila sepiolita e do nanocompósito PBAT+SEP2,5.	130
Figura 61. Difrátogramas de raios-X da argila montmorilonita e do nanocompósito PBAT+MMT4,5.	131
Figura 62. Difrátogramas de raios-X dos nanocompósitos.	131
Figura 63. Microscopias obtidas por MEV do nanocompósito PBAT+MMT4,5.....	134
Figura 64. Microscopias obtidas por MEV do nanocompósito PBAT+SEP2,5; seta= pequenas cavidades, ponta de seta= argila sepiolita; (a) ampliação 5.000x e (b) 10.000x.	135
Figura 65. Microscopias obtidas por MEV do nanocompósito M7S1T1,2; seta= pequenas cavidades; (a) ampliação 5.000x e (b) 10.000x.....	136

Figura 66. Microscopias obtidas por MEV do nanocompósito M7S4T1,2; (a) ampliação 5.000x e (b) 10.000x.....	137
Figura 67. Microscopias obtidas por MEV do nanocompósito M9S2,5T0,7;	138
Figura 68. Microscopias obtidas por MET do nanocompósito PBAT+MMT4,5.	140
Figura 69. Microscopias obtidas por MET do nanocompósito PBAT+SEP2,5.....	140
Figura 70. Microscopias obtidas por MET do nanocompósito PBAT+nTiO ₂ 0,7.....	141
Figura 71. Microscopias obtidas por MET do nanocompósito M7S1T1,2.	141
Figura 72. Microscopias obtidas por MET do nanocompósito M7S4T1,2.	142
Figura 73. Microscopias obtidas por MET do nanocompósito M9S2,5T0,7.....	142
Figura 74. Curvas termogravimétricas do PBAT e nanocompósitos.	146
Figura 75. Derivada das curvas termogravimétricas do PBAT e nanocompósitos.	146
Figura 76. Termogramas de DSC referentes ao 1° aquecimento do PBAT e nanocompósitos.	149
Figura 77. Termogramas de DSC referentes ao resfriamento do PBAT e nanocompósitos.	150
Figura 78. Termogramas de DSC referentes ao 2° aquecimento do PBAT e nanocompósitos.	152
Figura 79. Difratoograma de raio-X: (a) PBAT puro; (b) deconvolução do difratograma.	153
Figura 80. Difratoograma de raio-X: (a) PBAT+MMT4,5; (b) deconvolução do difratograma.	153
Figura 81. Difratoograma de raio-X: (a) PBAT+SEP2,5; (b) deconvolução do difratograma.	154
Figura 82. Difratoograma de raio-X: (a) PBAT+nTiO ₂ 0,7; (b) deconvolução do difratograma.	154
Figura 83. Difratoograma de raio-X: (a) M7S1T1,2; (b) deconvolução do difratograma.	154
Figura 84. Difratoograma de raio-X: (a) M7S4T1,2; (b) deconvolução do difratograma.	155
Figura 85. Difratoograma de raio-X: (a) M9S2,5T0,7; (b) deconvolução do difratograma. ..	155
Figura 86. Recipiente utilizado para ensaio de desintegração.....	164
Figura 87. Curvas de mineralização da celulose (a), do PBAT e nanocompósitos (b).	167
Figura 88. Amostras de PBAT e nanocompósitos degradadas em solo, ao longo do período de desintegração de 1 mês (a), 4 meses (b) e 6 meses (c).	174
Figura 89. Micrografias obtidas por MEV das amostras de PBAT (a); PBAT+MMT4,5(b); PBAT+SEP2,5(c); PBAT+nTiO ₂ 0,7(d); M7ST1,2(e); M7S4T1,2(f) e M9S2,5T0,7(g), onde os sufixos _0, _1, _4 e _6 representam amostras antes da desintegração e após nos períodos de 1, 4 e 6 meses, respectivamente. Magnificação de 500x. Apenas para as micrografias (c_6) e (g_0) utilizou-se magnificação de 200x.	177
Figura 90. Espectro do PBAT puro com a identificação de suas principais bandas. As linhas tracejadas em destaque indicam as bandas utilizadas para o cálculo do índice de carbonila.	178

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Consumo de materiais de embalagens no Brasil em 2016.....	29
Tabela 2. Mercado de embalagens para os setores alimentícios e não alimentícios.	29
Tabela 3. Tendências em destaque no desenvolvimento de embalagens.	31
Tabela 4. Custo médio de alguns polímeros biodegradáveis e polímeros convencionais.	34
Tabela 5. Comparação das propriedades de PBAT e PEBD em filme de 50 µm de espessura.	37
Tabela 6. Faixas da radiação ultravioleta.	62
Tabela 7. Especificação das nanocargas utilizadas.....	67
Tabela 8. Caracterização das nanopartículas.	71
Tabela 9. Composição elementar da montmorilonita organofílica.....	78
Tabela 10. Composição elementar da sepiolita.	79
Tabela 11. Composição elementar do nTiO ₂	80
Tabela 12. Propriedade típicas do Ecoflex® F Blend C1200.....	84
Tabela 13. Fatores e valores para a matriz 2 ³ composto central rotacional.....	88
Tabela 14. Matriz de planejamento composto central rotacional 2 ³ ($\alpha = 1,682$) com três pontos centrais. Matriz codificada, decodificada e nomenclatura das amostras.	88
Tabela 15. Concentrações e nomenclaturas das amostras utilizadas como referência.	89
Tabela 16. Porcentagem de luz transmitida através dos filmes nas regiões de radiação UV (300 – 400 nm) e visível (400 – 800 nm).	94
Tabela 17. Tabela de Efeitos para a porcentagem de luz UV transmitida.....	96
Tabela 18. Análise de variância (ANOVA) para a porcentagem de luz transmitida na região do UV.	97
Tabela 19. Tabela de Efeitos para a porcentagem de luz visível transmitida.....	98
Tabela 20. Análise de variância (ANOVA) para a porcentagem de luz transmitida na região do Visível.....	99
Tabela 21. Transmitância do PBAT e nanocompósitos a 660 nm.....	100
Tabela 22. Resultados e desvios padrão das propriedades de limite de resistência, alongamento e módulo de Young.....	102
Tabela 23. Efeitos para a propriedade de limite de resistência.....	103
Tabela 24. Efeitos da propriedade de alongamento.....	105
Tabela 25. Efeitos da propriedade de módulo de Young.....	107
Tabela 26. Análise de variância (ANOVA) para o módulo de Young.....	108
Tabela 27. Médias do coeficiente de permeabilidade ao O ₂ e porcentagem de redução de cada amostra em relação ao PBAT puro.....	109
Tabela 28. Tabela de Efeitos para o coeficiente de permeabilidade ao O ₂	110
Tabela 29. Análise de variância (ANOVA) para o coeficiente de permeabilidade ao O ₂	111
Tabela 30. Médias do coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água e porcentagem de redução de cada amostra em relação ao PBAT puro.	114
Tabela 31. Tabela de Efeitos para o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água.....	116
Tabela 32. Análise de variância (ANOVA) para o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água.	117

Tabela 33. Razão de aspecto dos nanocompósitos a partir do modelo de Nielsen, para permeabilidade ao O ₂ e vapor d'água.....	119
Tabela 34. Expoente n para o PBAT e nanocompósitos.....	128
Tabela 35. Valores de espaçamento basal da montmorilonita e nanocompósitos.....	133
Tabela 36. Temperaturas de degradação do PBAT puro e nanocompósitos.....	146
Tabela 37. Propriedades térmicas do PBAT e nanocompósitos referente as curvas obtidas no 1° aquecimento.....	149
Tabela 38. Propriedades térmicas do PBAT e nanocompósitos referente as curvas obtidas no resfriamento.....	151
Tabela 39. Propriedades térmicas do PBAT e nanocompósitos referente as curvas obtidas no 2° aquecimento.....	152
Tabela 40. Cristalinidade das amostras obtidas por DRX e DSC.....	156
Tabela 41. Características do solo.....	160
Tabela 42. Porcentagem de carbono presente nas amostras.....	166
Tabela 43. Porcentagem de mineralização da celulose, PBAT e nanocompósitos ao longo do tempo.....	167
Tabela 44. Propriedades térmicas do PBAT e nanocompósitos antes da degradação e após nos períodos de 1, 4 e 6 meses.....	173
Tabela 45. Faixa das principais bandas do PBAT encontradas nas amostras e suas referências.....	178
Tabela 46. Índice de carbonila (IC) das amostras de PBAT e nanocompósitos.....	179

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	19
INTRODUÇÃO	19
1.1 Objetivo Geral	23
1.2 Estratégias da Pesquisa	23
1.3 Fluxograma do Trabalho	24
1.4 Organização do Trabalho	25
CAPÍTULO 2	28
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1 Embalagens	28
2.2 Bioplásticos	32
2.3 PBAT – poli(adipato-co-tereftalato de butileno)	35
2.4 Biodegradação do PBAT	38
2.5 Propriedade de barreira a gases e vapores de embalagens poliméricas	42
2.5.1 Taxa de transmissão de oxigênio:	43
2.5.2 Taxa de transmissão ao vapor d'água:	43
2.6 Teoria da permeabilidade	44
2.6.1 Processo de transferência de massa	45
2.7 Nanocompósitos	49
2.8 Argilas e Argilominerais	52
2.8.1 Sepiolita	52
2.8.2 Montmorilonita	55
2.9 Permeabilidade dos nanocompósitos	59
2.10 Fotodegradação	61
2.10.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	63
CAPÍTULO 3	66
ANÁLISE PRÉVIA DAS NANOCARGAS	66
3.1 Introdução	66
3.2 Materiais	67
3.3 Métodos	67
3.3.1 Análise de adsorção química e física – ASAP	67
3.3.2 Densidade aparente	68
3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR	68
3.3.4 Difração de raios X – DRX	68
3.3.5 Análise termogravimétrica – TGA	69
3.3.7 Microscopia eletrônica de transmissão – MET	69
3.3.8 Razão de aspecto	69
3.4 Resultados e Discussões	70
3.4.1 Caracterização das nanopartículas	70
3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR	71

Montmorilonita	71
Sepiolita	72
Nano Dióxido de Titânio	73
3.4.3 Difração de raios X – DRX.....	74
Montmorilonita	74
Sepiolita	74
Nano Dióxido de Titânio	75
3.4.4 Análise termogravimétrica – TGA.....	76
Montmorilonita	76
Sepiolita	76
Nano Dióxido de Titânio	77
3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura – MEV/EDS	78
Montmorilonita	78
Sepiolita	79
Nano Dióxido de Titânio	80
3.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão – MET.....	81
Montmorilonita	81
Sepiolita	82
Nano Dióxido de Titânio	83
CAPÍTULO 4.....	84
PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	84
4.1 Materiais.....	84
4.2 Métodos de preparação dos nanocompósitos.....	85
4.2.1 Determinação da concentração das argilas	85
Montmorilonita (MMT).....	85
Sepiolita (SEP).....	86
Nano dióxido de titânio (nTiO ₂)	87
4.2.2 Planejamento experimental.....	87
4.2.3 Processamento dos nanocompósitos.....	89
4.2.4 Processamento dos filmes	89
4.2.5 Preparação das amostras	89
CAPÍTULO 5.....	90
NANOCOMPÓSITOS DE PBAT COM NANOCARGAS HÍBRIDAS:	
PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO E VAPOR D'ÁGUA, BARREIRA À	
RADIAÇÃO UV E PROPRIEDADES MECÂNICAS	90
5.1 Métodos	90
5.1.1 Espessura	90
5.1.2 Espectroscopia de UV/Visível	90
5.1.3 Transparência e análise visual	91
5.1.4 Ensaio de resistência à tração	91
5.1.5 Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio.....	91
5.1.6 Coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água (PVA)	92
5.2 Resultados e Discussões	93
5.2.1 Espectroscopia de UV/Visível.....	93
5.2.1.1 Análise estatística da porcentagem de luz transmitida na região UV	95

5.2.1.2	Análise estatística da porcentagem de luz transmitida na região do visível.....	98
5.2.2	Transparência e Análise Visual	100
5.2.3	Resistência à tração.....	101
5.2.4	Permeabilidade ao oxigênio.....	109
5.2.5	Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)	113
5.2.6	Aplicação do modelo de Nielsen para permeabilidade ao O ₂ e vapor d'água.....	118
5.3	Conclusões.....	119
CAPÍTULO 6.....		121
NANOCOMPÓSITOS DE PBAT COM NANOCARGAS HÍBRIDAS: ESTUDO DA DISPERSÃO DAS NANOCARGAS POR ANÁLISES MORFOLÓGICAS, COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DRX.....		121
6.1	Métodos	121
6.1.1	Ensaio reológico em reômetro placa – placa	121
6.1.2	Difração de raios X – DRX.....	122
6.1.3	Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	122
6.1.4	Microscopia eletrônica de transmissão – MET.....	122
6.2	Resultados e Discussões	123
6.2.1	Comportamento reológico	123
6.2.2	Difração de raios-X – DRX	130
6.2.3	Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	133
6.2.4	Microscopia eletrônica de transmissão - MET	139
6.3	Conclusões	142
CAPÍTULO 7.....		144
NANOCOMPÓSITOS DE PBAT COM NANOCARGAS HÍBRIDAS: PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTUDO DO GRAU DE CRISTALINIDADE		144
7.1	Métodos	144
7.1.1	Análise termogravimétrica – TGA.....	144
7.1.2	Calorimetria diferencial exploratória – DSC	144
7.1.3	Difração de raios X – DRX.....	145
7.2	Resultados e Discussões.....	145
7.2.1	Análise termogravimétrica – TGA.....	145
7.2.2	Calorimetria diferencial exploratória – DSC	148
7.2.3	Análise da cristalinidade por DRX	152
7.3	Conclusões	156
CAPÍTULO 8.....		158
MINERALIZAÇÃO E MONITORAMENTO DA DESINTEGRAÇÃO		158
8.1	Métodos	158
8.1.1	Ensaio para avaliação da biodegradação em solo.....	158
8.1.2	Caracterização do solo	158
8.1.2.1	Determinação de Umidade.....	158
8.1.2.2	Capacidade Máxima de Retenção de Água.....	159
8.1.2.3	Correção da umidade do solo	159
8.1.2.4	Análises Elementares e Granulometria	160
8.1.3	Ensaio de mineralização em solo	161

8.1.3.1	Quantificação de CO ₂ via titulação	161
8.1.3.2	Cálculo da massa de CO ₂ produzido.....	163
8.1.3.3	Cálculo da massa de CO ₂ teórica	163
8.1.4	Monitoramento da desintegração	164
8.1.5	Calorimetria diferencial exploratória – DSC	165
8.1.6	Análise visual	165
8.1.7	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	165
8.1.8	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	166
8.2	Resultados e Discussões.....	166
8.2.1	Avaliação do grau de mineralização em solo por liberação de CO ₂	166
8.2.2	Calorimetria diferencial exploratória – DSC	170
8.2.3	Análise Visual	174
8.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	175
8.2.5	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	178
8.3	Conclusões	180
CAPÍTULO 9		182
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		182
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		185
APÊNDICES		202
APÊNDICE A		202
APÊNDICE B		213
APÊNDICE C		219
APÊNDICE D		228
APÊNDICE E		233

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As embalagens para alimentos têm como principal função manter a qualidade e segurança dos produtos alimentares durante a armazenagem e o transporte, além de estender o tempo de vida destes produtos nas prateleiras de forma a agir como barreiras impedindo fatores ou condições desfavoráveis (RHIM et al., 2013).

A embalagem exerce influências sobre o produto em relação à sua qualidade e durabilidade, pois altera o ambiente em torno do produto criando desta forma, condições que podem atuar de modo a retardar as reações de deterioração dos mesmos (OLIVEIRA et al., 2006).

Os polímeros mais utilizados em embalagens flexíveis para produtos alimentícios são: polietileno tereftalato (PET), polietileno de baixa densidade (PEBD), cloreto de polivinila (PVC), cloreto de polivinilideno (PVDC), polipropileno (PP) e poliamida (PA) (SARANTÓPOULOS; REGO, 2012).

Com evidente aumento na utilização de materiais plásticos, há crescente preocupação em relação à sustentabilidade devido ao acúmulo de resíduos plásticos em aterros gerado pelo longo período de degradação destes materiais. Desta forma, pesquisas têm sido realizadas a fim de minimizar problemas ambientais e reduzir o acúmulo destes resíduos, com a substituição de materiais provenientes de fontes petroquímicas e não biodegradáveis por bioplásticos (OLIVATO et al., 2015).

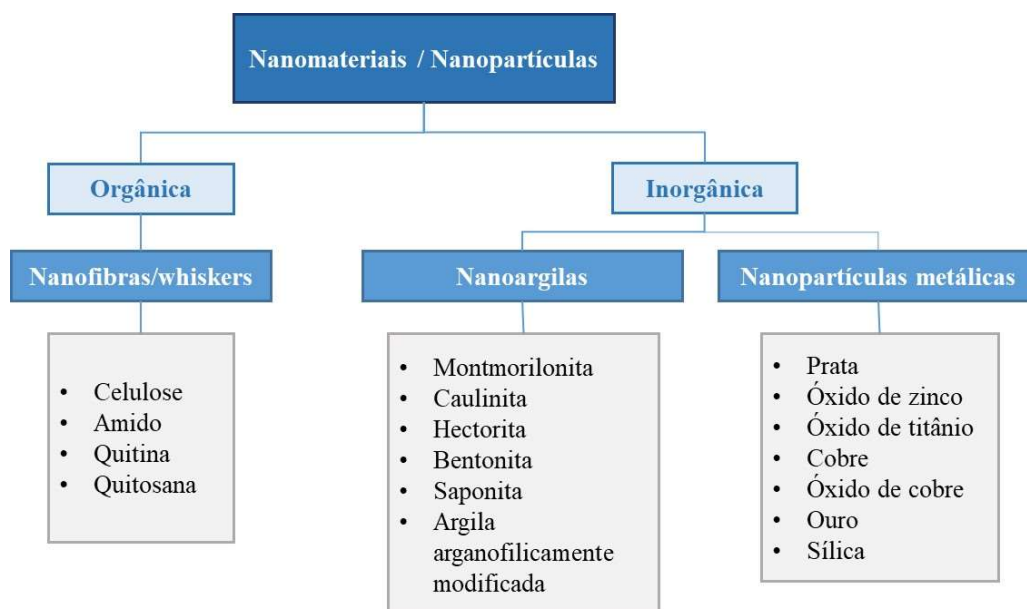
Dentre os bioplásticos, além dos materiais celulósicos, os principais produtos do mercado são o PLA - poli(ácido láctico), polímeros a base de amido e o polietileno Verde da Braskem.

A empresa BASF comercializa um copoliéster aromático-alifático de fonte fóssil (poli (adipato-*co*-terefalato de butileno) – PBAT), biodegradável e compostável, sob o nome de Ecoflex[®], e em parceria com a Corn Products International desenvolveu um polímero que combina o Ecoflex[®] com amido de milho, denominado Ecobras[®], com mais de 50 % de matéria-prima de fonte renovável (SARANTÓPOULOS; REGO, 2012).

O PBAT é um copoliéster totalmente biodegradável obtido por síntese química, sendo um plástico flexível projetado para extrusão de filmes (AL-ITRY et al., 2012). Este polímero apresenta grande potencial comercial principalmente devido a sua facilidade de processamento e propriedades mecânicas similares ao PEBD (KIJCHAVENGKUL et al., 2010).

O PBAT tem sido considerado um candidato promissor na indústria de embalagens, para filmes agrícolas e aplicações médicas (BILCK et al., 2010; FUKUSHIMA et al., 2012; RHIM et al., 2013; WEI et al., 2015). Contudo, a utilização de bioplásticos em embalagens de alimentos tem inconvenientes tais como, baixas propriedades mecânicas e de barreira aos gases quando comparados com materiais não-biodegradáveis provenientes do petróleo. Devido a isto, muitas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreiras com a utilização de diferentes tipos de nanopartículas na modificação destes materiais (JAVADI et al., 2010; CHEN et al., 2011; OTHMAN, 2014; CHEN & YANG, 2015; XIE et al., 2016; ADRAR et al., 2017; REN et al., 2017). Na Figura 1 são apresentadas algumas nanopartículas que têm sido utilizadas para melhorar o desempenho de bioplásticos (SHANKAR & RHIM et al., 2018).

Figura 1. Algumas das nanopartículas que podem ser utilizadas para melhorar o desempenho de bioplásticos.



Fonte: SHANKAR & RHIM et al., 2018.

A incorporação de nanopartículas, tais como silicatos, argilas e dióxido de titânio (TiO_2) em bioplásticos, podem promover melhoras nas propriedades físicas e mecânicas dos mesmos, além de oferecer diversas funções para aplicações em embalagens de alimentos, sendo elas agente antimicrobiano, biossensor, agente sequestrante de oxigênio, estabilizador à radiação UV, entre outros (OTHMAN, 2014).

O crescimento no setor de embalagens plásticas para alimentos está diretamente relacionado com o crescimento do setor alimentício, sendo que o segmento de maior faturamento entre os anos de 2008 – 2011 foi o de derivados de carnes (SARANTÓPOULOS; REGO, 2012).

Em alguns produtos alimentícios, como por exemplo em cárneos, a alteração de coloração é facilmente detectada pelo consumidor, o que influencia diretamente no consumo do produto. Desta forma, torna-se importante a compreensão das reações envolvidas na formação e estabilização da cor de produtos alimentícios.

Os alimentos podem sofrer deterioração biológica, química e física durante sua estocagem e distribuição. Essa deterioração pode ocorrer devido às interações incluindo aquelas com oxigênio e umidade, exposição à luz e abuso mecânico (HONG & KROCHTA, 2006). A perda de qualidade mais comum para embalagens de alimentos é causada pelo oxigênio (BROWN, 1992 apud HONG & KROCHTA, 2006).

Dentre as principais reações de deterioração em alimentos, destacam-se a oxidação e a foto-oxidação (MARCHESE et al., 2006). O oxigênio favorece no crescimento de microrganismos com alto poder de deterioração que alteram o odor, a cor e a aparência dos produtos (BRESSAN et al., 2007). A foto-oxidação nos alimentos pode ser iniciada por energia, sendo esta, luz, calor, e/ou por íons metálicos. Estes elementos iniciadores produzem radicais livres que ocasionam como consequência a redução da vida útil destes produtos.

A prevenção da foto-oxidação de produtos alimentícios consiste em minimizar a quantidade de oxigênio assim como a intensidade de luz em contato com a superfície do produto. Filmes com baixa permeabilidade ao oxigênio são utilizados para impedir este contato, bem como adicionar à embalagem aditivos anti-UV para agirem de forma a proteger a embalagem e o produto da radiação UV.

Para proteger o produto contra as reações de degradação oxidativa utiliza-se as embalagens ativas que incluem absorvedores de oxigênio, estes são agentes capazes de reduzir a concentração de oxigênio a teores baixos (0,01 %) mantendo este nível durante a estocagem.

Os nanomateriais, tais como nanoargilas, também podem ser utilizados para a proteção do produto contra a oxidação, pois estes podem funcionar como barreiras físicas à permeação de gases e vapores através do polímero, tornando o caminho de permeação tortuoso e retardando a difusão destes através da embalagem.

Para evitar a foto-oxidação do produto, deve-se adicionar às embalagens não apenas absoverdores/barreiras de oxigênio, mas também aditivos que agem como barreira à radiação UV. Esta barreira pode ser formada tanto por compostos orgânicos como 2-hidroxibenzofenonas, 2-hidroxifenilbenzotriazóis, entre outros (ZWEIFEL, 2001), como por compostos inorgânicos, tais como óxidos metálicos (óxido de zinco e dióxido de titânio). O que difere os filtros orgânicos e inorgânicos é o mecanismo de proteção exercido por cada tipo (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007; ARAUJO; SOUZA, 2008).

Outro fator que pode influenciar na deterioração de produtos é o aumento do teor de umidade. Este fator pode comprometer características de alguns produtos, como por exemplo, produtos de alimentos desidratados, a mistura de pós que podem empedrar ou aglomerar, biscoitos e castanhas que podem perder a crocância. O aumento da umidade também pode acarretar outros efeitos indesejáveis, como o crescimento de microrganismos, alterações de cor e sabor e perdas nutricionais.

O desenvolvimento de materiais bio-nanocompósitos é de suma importância, considerando-se o potencial na redução dos impactos ambientais (OTHMAN, 2014), uma vez que bioplásticos possuem a vantagem de biodegradação em tempos muito inferiores em relação aos polímeros convencionais que levam de 500 a 1000 anos (SHANKAR & RHIM, 2018).

Embora muitos esforços em desenvolvimento de pesquisas para melhorar o desempenho dos bioplásticos tenham sido feitos, existe um amplo espectro de melhorias a serem promovidas (SHANKAR & RHIM, 2018).

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito combinado de nanoargilas com diferentes morfologias e nano dióxido de titânio nas propriedades de barreira à permeação ao O₂, vapor d'água e à radiação ultravioleta. Foram avaliadas a dispersão das nanopartículas, morfologia, reologia, estudos de cristalinidade, propriedades mecânicas e de biodegradação. Até o presente estudo, não foram encontrados relatos na literatura sobre o efeito combinado destas nanopartículas objetivando melhora em tais propriedades do polímero PBAT.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi a obtenção de nanocompósitos poliméricos com a incorporação de nanoargilas de diferentes características morfológicas utilizando como matriz o polímero PBAT. Busca-se obter um nanocompósito com ganho de propriedades mecânicas, barreira a radiação ultravioleta (UV) e principalmente de barreira ao oxigênio e vapor d'água, visando aplicação na indústria de embalagens plásticas flexíveis para alimentos.

1.2 Estratégias da Pesquisa

Para atingir este objetivo, foram produzidos nanocompósitos de PBAT com a incorporação de diferentes tipos e teores de nanopartículas – um silicato lamelar (montmorilonita – MMT), um silicato em forma de agulha (sepiolita – SEP) e dióxido de titânio em escala nanométrica ($n\text{TiO}_2$) – pelo processamento no estado fundido.

Os tópicos a seguir apresentam os principais passos seguidos para atingir o objeto principal deste projeto:

- Selecionar e caracterizar as nanopartículas a fim de determinar as concentrações a serem utilizadas para preparação dos nanocompósitos;
- Realizar um planejamento de experimentos para o estudo e comparação das diferentes nanopartículas bem como suas interações;
- Preparar os nanocompósitos por processamento no estado fundido e produzir filmes em extrusora balão.
- Selecionar as amostras que apresentarem melhores resultados de redução da permeabilidade ao O_2 , vapor d'água e absorção da radiação UV com a utilização do *software* STATISTICA.
- Investigar o efeito da incorporação das nanopartículas na melhora das propriedades citadas no tópico anterior através de técnicas de caracterização térmica, mecânica, morfológica e visuais.
- Avaliar o efeito da incorporação destas nanopartículas na biodegradação do material.

1.3 Fluxograma do Trabalho

O presente trabalho foi constituído em três etapas conforme apresentado na Figura 2. As descrições de cada etapa são definidas nas Figuras 3 e 4.

Figura 2. Fluxograma geral das etapas realizadas no projeto.

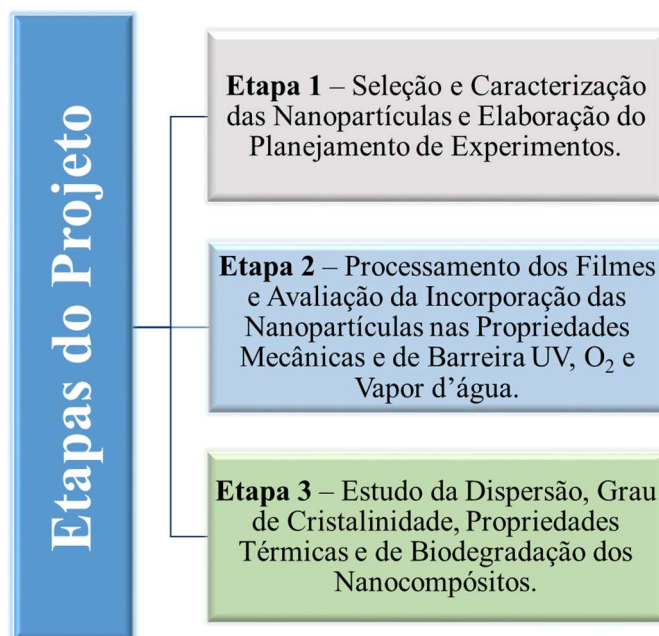


Figura 3. Fluxograma detalhado da Etapa 1 do projeto.

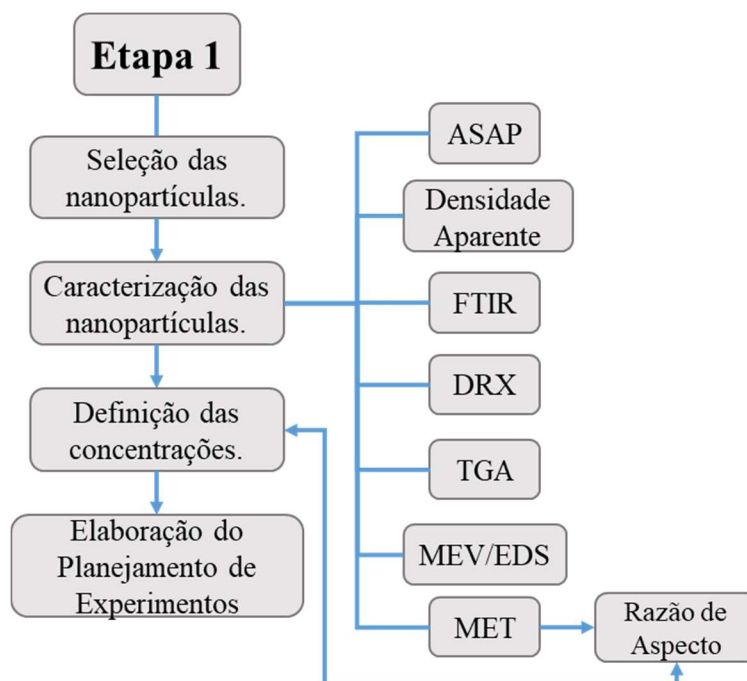
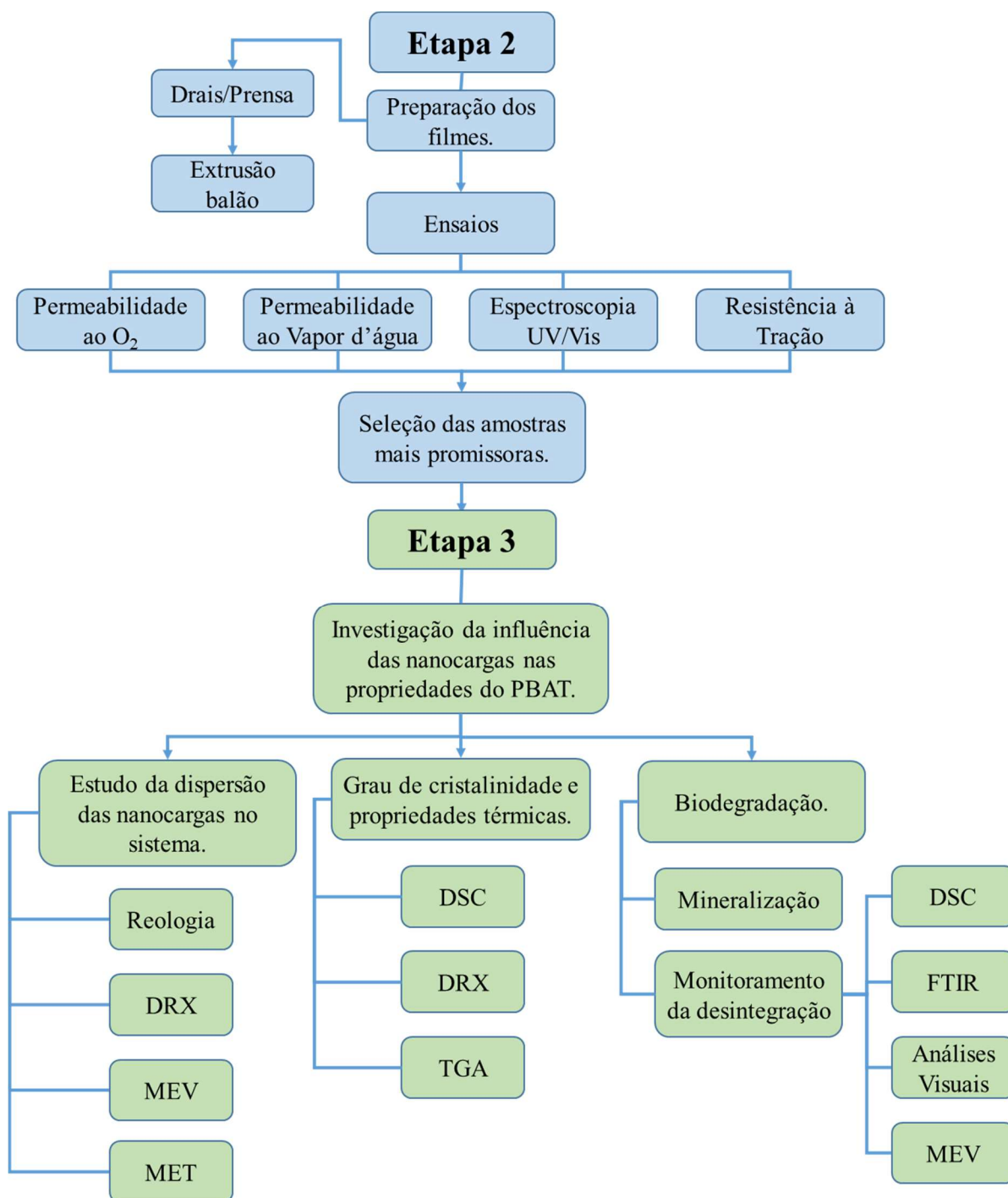


Figura 4. Fluxograma detalhado das Etapas 2 e 3 deste projeto.

1.4 Organização do Trabalho

Esta tese de doutorado foi organizada em capítulos, nos quais são abordados os seguintes temas:

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO – É apresentada uma introdução do tema explorado e objetivos do presente trabalho.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – Neste capítulo é abordado o tema do consumo mundial de embalagens, com dados do nicho de mercado, materiais mais utilizados e novas tendências de desenvolvimento. Apresenta-se também os conceitos de materiais *biobased* e polímeros biodegradáveis, bem como os processos de biodegradação destes materiais. Além disso, é apresentada uma revisão bibliográfica das nanopartículas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho e a importância da incorporação destes materiais em matrizes poliméricas para utilização em embalagens de alimentos.

CAPÍTULO 3 – ANÁLISE PRÉVIA E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOCARGAS – Neste capítulo são apresentadas as análises de caracterização das argilas montmorilonita e sepiolita, bem como, do nTiO₂.

CAPÍTULO 4 – PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS – Neste capítulo é apresentada a metodologia empregada na preparação dos nanocompósitos, e o planejamento de experimentos utilizado.

CAPÍTULO 5 – NANOCOMPÓSITOS DE PBAT COM NANOCARGAS HÍBRIDAS: PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO E VAPOR D'ÁGUA, BARREIRA À RADIAÇÃO UV E PROPRIEDADES MECÂNICAS – Neste capítulo é avaliada a influência da incorporação das nanocargas nas propriedades mecânicas, de permeabilidade ao O₂ e vapor d'água, e barreira à radiação UV do PBAT. Os resultados são analisados estatisticamente para avaliação da significância dos fatores, bem como, de suas interações; e são propostos modelos matemáticos que descrevem o comportamento dos fatores em relação às respostas.

CAPÍTULO 6 – NANOCOMPÓSITOS DE PBAT COM NANOCARGAS HÍBRIDAS: ESTUDO DA DISPERSÃO DAS NANOCARGAS POR ANÁLISE MORFOLÓGICAS, COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DRX – Neste capítulo apresenta-se um estudo da avaliação da dispersão das nanocargas na matriz polimérica pelas técnicas de reologia, dispersão de raios-X e análises morfológicas por MEV e MET. Busca-se compreender os resultados apresentados nos ensaios de permeabilidade ao oxigênio e vapor d'água, bem como, resistência à tração.

CAPÍTULO 7 – NANOCOMPÓSITOS DE PBAT COM NANOCARGAS HÍBRIDAS: PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTUDO DO GRAU DE

CRISTALINIDADE – Neste capítulo é apresentado um estudo da influência das nanocargas no grau de cristalinidade do PBAT pelas técnicas de DSC e DRX. Além disso, é avaliada a influência das nanocargas na degradação do polímero PBAT.

CAPÍTULO 8 – MINERALIZAÇÃO E MONITORAMENTO DA DESINTEGRAÇÃO – Neste capítulo é avaliada a influência das nanocargas no processo de degradação do polímero. São realizadas análises de mineralização e monitoramento da desintegração em solo pelas técnicas de DSC, análises visuais, MEV e FTIR.

CAPÍTULO 9 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS – As conclusões gerais do projeto são apresentadas seguidas de sugestões para continuação da pesquisa para trabalhos futuros.

Em seguida, apresenta-se as Referências Bibliográficas e os APÊNDICES.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Embalagens

As embalagens têm desenvolvido papéis além do tradicional que é atender às funções primárias de contenção, proteção e armazenamento dos produtos. Atualmente, elas têm sido consideradas o maior veículo de venda ativa, além de promover as marcas construindo uma identidade do produto, uma vez que atua no processo de decisão de compra dos consumidores por serem o primeiro contato do cliente com o produto. Aproximadamente 70 % das aquisições que são feitas pelos consumidores resultam de tomadas de decisões no ponto de venda, sendo que cerca de 50 % são feitas por impulso, e o tempo que o consumidor gasta para tomar estas decisões são inferiores a 5 segundos (NEGRÃO & CAMARGO, 2008).

As embalagens são determinantes para se garantir a segurança e qualidade de produtos alimentícios, porém sua função foi ampliada a adaptar-se às necessidades do consumidor, que busca cada vez mais por embalagens que possuam características que trazem praticidade ao seu cotidiano, desde aspectos mais básicos como a facilidade de abertura, até aos mais sofisticados como os indicadores de frescor (WALLIS et al., 2012).

No Brasil o consumo de embalagens tem aumentado ao longo dos anos. De acordo com dados divulgados pela DATAMARK, em 2016 a indústria de embalagens atingiu US\$34 bilhões correspondentes a 10,2 milhões de toneladas, este valor monetário equivale a 1,9 % do PIB. O consumo de materiais para fabricação de embalagens é apresentado na Tabela 1 em porcentagem de volume e de valor.

Na Tabela 2 encontram-se os valores em toneladas do mercado de embalagens para os setores alimentícios e não-alimentícios. Os plásticos ocupam a segunda posição de materiais mais consumidos no setor alimentício.

Tabela 1. Consumo de materiais de embalagens no Brasil em 2016*.

Material	Volume (%)	Valor (%)
Papel¹	43	20
Plásticos²	22	29
Vidro	15	4
Metais³	13	18
Flexíveis	7,4	29

*engradados e sacos descartáveis não estão considerados.

¹ Papel monolúcido/kraft, papelão ondulado e durex/triplex.

² PC, PEAD, PEBD, PET, PP, PS, PVC.

³ Alumínio, folhas de flandres, aço.

Fonte: DATAMARK, 2018.

Tabela 2. Mercado de embalagens para os setores alimentícios e não alimentícios.

Materiais	Setores	
	Alimentício*	Não-alimentício*
Papel¹	2671,03	1661,00
Plásticos²	1594,43	695,08
Vidro	1361,59	142,09
Metais³	815,52	503,27
Flexíveis	629,43	134,63

*valores em toneladas

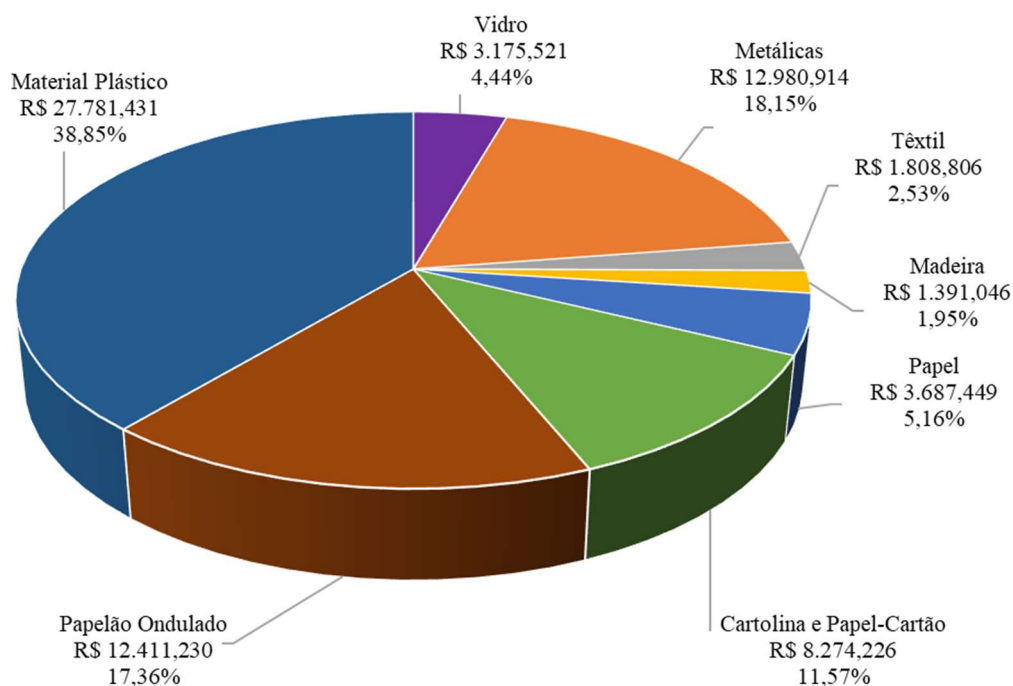
¹ Papel monolúcido/kraft, papelão ondulado e durex/triplex

² PC, PEAD, PEBD, PET, PP, PS, PVC

³ Alumínio, folhas de flandres, aço

Fonte: DATAMARK, 2018.

De acordo com a ABRE (Associação Brasileira de Embalagem), o setor de embalagem apresentou crescimento de 1,96 % em 2017, em relação a 2016, com produção de R\$71.510.664 bilhões divididos em classes conforme apresentado na Figura 5. Este cenário não reflete somente no aumento do PIB, mas também na geração de empregos no setor que aumentou 1,12 % em 2017 em relação ao ano anterior.

Figura 5. Valor bruto da produção de embalagens por classe no Brasil em 2017.

Fonte: Adaptado de ABRE, 2018.

Das 5 classes de embalagens (madeira; papel, papelão e cartão; plástico; vidro e metal), 4 classes registraram aumento em 2017 em relação ao ano de 2016. Sendo estas: vidro; plástico; papel, papelão e cartão; e madeira, com crescimento na produção física de embalagem de 3,39; 3,37; 2,99 e 0,56 %, respectivamente (ABRE, 2018).

Os requisitos para utilização de embalagens em alimentos são tão diversos quanto os diferentes tipos de alimentos (EUROPIAN BIOPLASTICS, 2019). Na Figura 6 são apresentadas algumas funções requeridas para materiais utilizados como embalagem de alimentos (RHIM et al., 2013). É válido ressaltar que estas funções variam de acordo com a necessidade do produto a ser embalado.

Figura 6. Propriedades gerais requeridas para embalagens de alimentos.

Fonte: adaptado de RHIM et al, 2013.

A busca pela inovação em embalagens de alimentos tem sido impulsionada pela satisfação do consumidor, que tem apresentado preferência por produtos cada vez mais frescos, saborosos e minimamente processados (PEREIRA et al, 2009) além de segurança, qualidade e conveniência das embalagens utilizadas em seu cotidiano. Com isso, novas tendências em tecnologias vêm sendo estudadas com o objetivo de melhoria nas propriedades dos materiais utilizados em embalagens. Na Tabela 3 são apresentadas estas novas tendências bem como suas contribuições.

Tabela 3. Tendências em destaque no desenvolvimento de embalagens.

Tendências em destaque	Contribuição da Embalagem
Embalagens Ativas	• Absorvedores de oxigênio, absorvedores de CO₂, absorvedores de etileno, absorvedores/controladores de umidade, embalagens antimicrobianas, emissores de aromas.
Embalagens Inteligentes	• Indicadores de tempo-temperatura, indicadores de amadurecimento e frescor, indicadores de oxigênio e sensores; • Sistemas antifurto/antiviolação e de aquecimento; • Rastreabilidade, identificação e interatividade.

Nanotecnologia	• Melhora das propriedades de barreira a gases, aromas, vapor d'água e luz de embalagens plásticas e celulósicas; • Melhora de propriedades mecânicas (plásticos e celulósicos) e térmicas de polímeros termoplásticos; • Incorporação de componentes ativos, especialmente antimicrobianos e absorvedores de oxigênio em embalagens plásticas e celulósicas; • Produção de nanossensores e de nanoindicadores de informações relevantes (embalagens inteligentes e eletrônica impressa); • Aumento da biodegradabilidade e da reciclabilidade.
Bioplásticos	• Biomateriais de origem vegetal e de origem microbiana; • Bioplásticos sintetizados quimicamente a partir de fonte renovável; • Biodegradável/compostável; • Bioplástico reciclável; • Bioplásticos de resíduos da cadeia produtiva de alimentos, da indústria madeireira e da produção de biocombustíveis.

Fonte: Adaptado de SARANTÓPOULOS & DANTAS, 2012.

No presente trabalho foram atribuídas duas destas tendências, sendo estas: Nanotecnologia e Bioplásticos, que serão detalhadas nos próximos tópicos.

2.2 Bioplásticos

Nos últimos anos houve grande aumento no consumo de plásticos no mundo, por muito tempo os polímeros convencionais (provenientes do petróleo e não- biodegradáveis) têm sido amplamente utilizados em embalagens por apresentarem baixo custo, excelentes propriedades térmicas, mecânicas e de barreira a gases e vapores d'água. Contudo, o grande crescimento de resíduos gerados deste consumo tem causado sérios problemas ambientais, sendo necessária a busca no desenvolvimento de materiais provenientes de fontes renováveis e/ou biodegradáveis. Desta forma, a sustentabilidade tornou-se a tendência mais significativa no setor de embalagens (SARANTÓPOULOS & DANTAS, 2012), com a busca por desenvolvimento de materiais plásticos com tempo de vida pós-consumo reduzido e/ou proveniente de fontes renováveis, denominados bioplásticos (MEI, 2016).

Em relação às embalagens, muitos fatores devem ser pensados, dentre eles, um fator importante é o polímero a ser utilizado. Os bioplásticos têm recebido grande atenção por serem

uma alternativa na redução dos impactos ambientais (SARANTÓPOULOS; REGO, 2012) devido à sua biodegradabilidade (OTHMAN, 2014; TANG et al, 2012).

Os bioplásticos compreendem uma família de materiais com diferentes propriedades e aplicações (European Bioplastics, 2018). São materiais plásticos definidos como plásticos de origem biológica (*biobased*), plásticos biodegradáveis ou ambos (MEI, 2016; European Bioplastics, 2018).

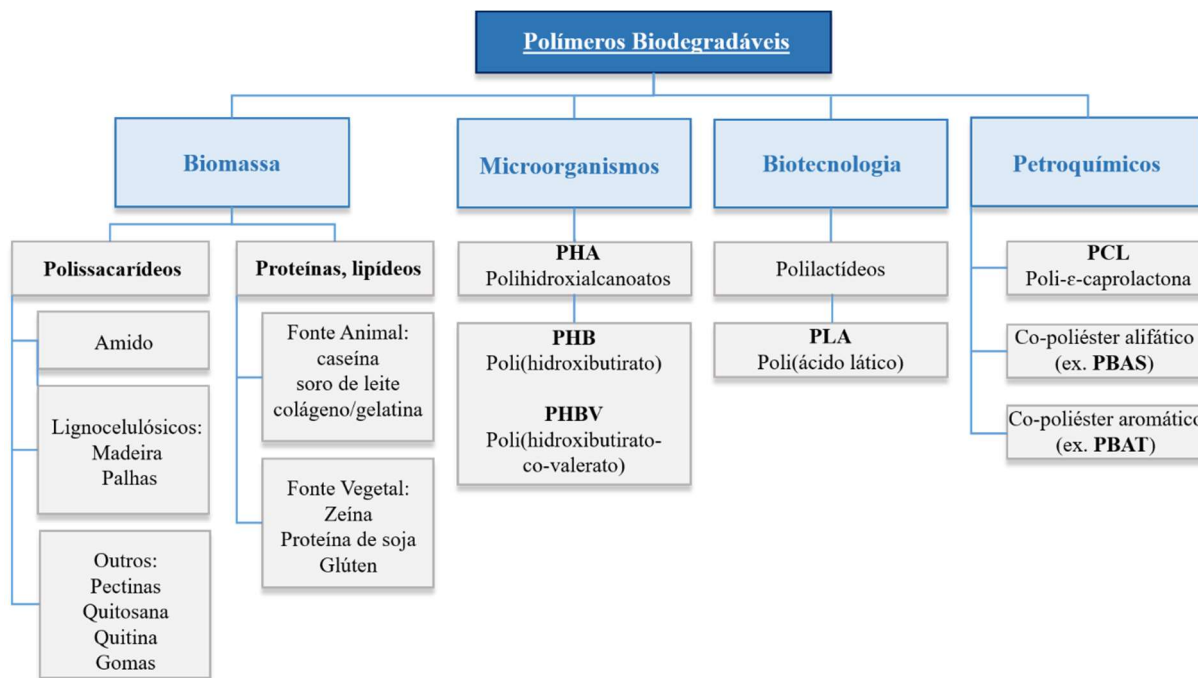
Os *biobased* são polímeros provenientes de fontes renováveis, tais como amido de milho, açúcar e principalmente carboidratos e proteínas (KIJCHAVENGKUL & AURAS, 2008) e podem ou não ser biodegradáveis e/ou compostáveis (MEI, 2016).

Inicialmente os tipos mais comuns de *biobased* utilizados em embalagens de alimentos eram os de origem natural, como por exemplo, derivados de carboidratos (amido, celulose, quitosana, ágar) e derivados de proteína (gelatina, glúten, alginato, proteína do soro de leite, colágeno). Com os avanços tecnológicos surgiram os *biobased* sintéticos como o poli(ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PCL), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(álcool vinílico) (PVOH), entre outros (OTHMAN, 2014).

Os plásticos biodegradáveis são definidos de acordo com a ASTM D 6400-12 como plásticos que se decompõem pela ação de microrganismos de ocorrência natural (bactérias, fungos e enzimas), se convertendo em água, gás carbônico, compostos orgânicos e biomassa, sem resíduos tóxicos. Estes materiais degradam muito mais rápido que os plásticos convencionais (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006; MEI, 2016).

Partindo destas definições, portanto, os plásticos biodegradáveis podem ser provenientes tanto de fontes renováveis, como por exemplo, o poli(ácido láctico) – PLA, quanto por fontes não renováveis (fósseis, petróleo) como o exemplo do poli(adipato-*co*-tereftalato de butileno)- PBAT (MEI, 2016).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em quatro grupos distintos dependendo de sua origem (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004). Podem ser provenientes: (1) de biomassa; (2) obtidos pela fermentação de biomassa ou de plantas geneticamente modificadas; (3) sintetizados por monômeros obtidos de biomassa ou (4) totalmente sintetizados por processos petroquímicos (MEI, 2016), conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7. Classificação dos polímeros biodegradáveis em grupos.

Fonte: adaptado de AVÉROUS; BOQUILLON, 2004.

Um grande desafio encontrado no desenvolvimento dos bioplásticos, além de custo mais elevado quando comparado aos polímeros convencionais, Tabela 4, é superar suas limitações de propriedades mecânicas e de barreira (SARANTÓPOULOS; REGO, 2012).

Tabela 4. Custo médio de alguns polímeros biodegradáveis e polímeros convencionais.

Polímeros Convencionais	Preço* (€/kg)	Polímeros Biodegradáveis	Preço (€/kg)
PEAD	1,2 – 1,5	PLA	2,0
PEBD	1,2 – 1,5	Blendas Amidos	2,0 - 4,0
PP	1,0 – 1,2	PBAT	3,5
PS	1,2 – 1,4	PTT	4,0
PVC	0,8 – 0,9	PHA	5,0

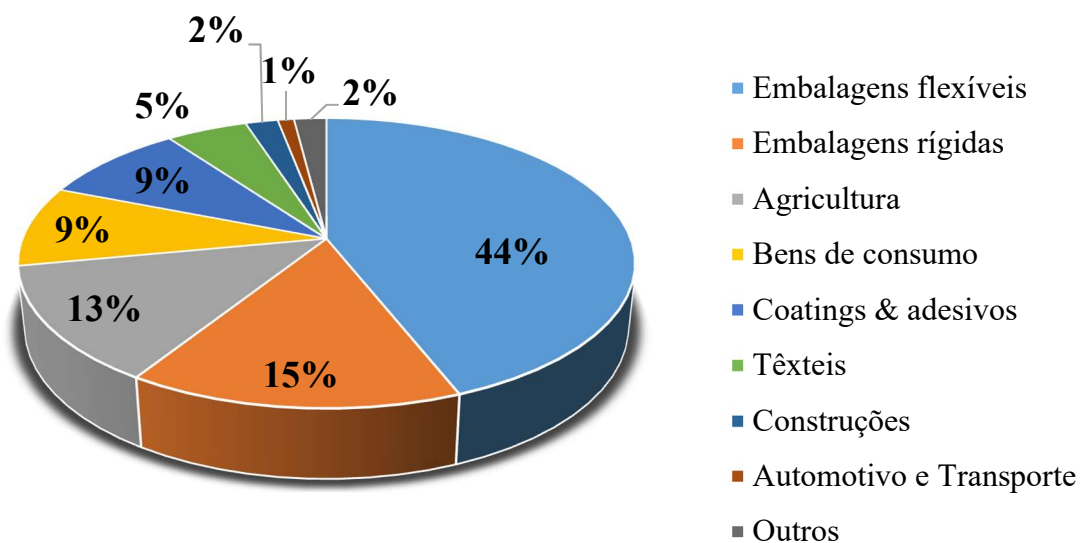
PEAD= polietileno de alta densidade; PEBD= polietileno de baixa densidade; PP= polipropileno; PS= poliestireno; PVC= policloreto de vinila; PLA= poli(ácido láctico); PBAT= polibutileno adipato co-tereftalato; PTT = poli(tereftalato de trimetileno); PHA= poli-hidroxialcanoatos.

*Base de valores referentes ao ano de 2016.

Fonte: adaptado de OEVER et al., 2017.

De acordo com a European Bioplastics, atualmente a produção de bioplásticos representa 1 % de cerca de 320 milhões de toneladas de plásticos produzidas anualmente, porém, este mercado está crescendo anualmente. Em 2018 foram produzidas 2,11 milhões de toneladas de bioplásticos, sendo que o segmento de embalagens (flexíveis e rígidas) foi o maior em porcentagem de aplicações correspondendo a 59 % desta produção, conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8. Capacidade global de produção de bioplásticos em 2018.



Fonte: Adaptado de EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018.

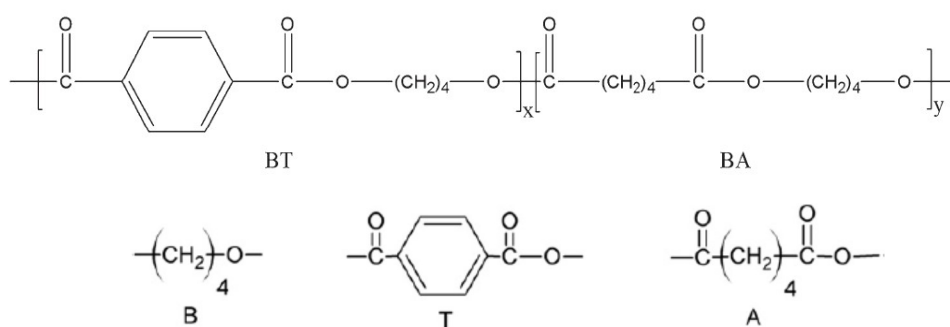
Visando a utilização de bioplásticos como materiais de embalagens, especialmente para atender as demandas da sociedade de forma sustentável e com segurança ambiental, estudos têm sido direcionados a fim de promover melhoria das propriedades dos bioplásticos para aplicação em embalagens de alimentos. E a utilização de nanopartículas para tal finalidade tem apresentado resultados promissores que serão discutidos no decorrer deste texto (OTHMAN, 2014).

2.3 PBAT – poli(adipato-co-tereftalato de butileno)

Dentre os polímeros biodegradáveis disponíveis no mercado, o poli(adipato-co-tereftalato de butileno) têm apresentado excelentes resultados.

O PBAT é um copoliéster de cadeia linear e aleatória formada por dois dímeros obtidos por síntese química de recursos fósseis. Sua unidade repetitiva de tereftalato de butileno (BT) é a parte rígida sendo composta de éster de 1,4-butanodiol e monômeros de ácido tereftálico, enquanto que sua unidade repetitiva flexível, adipato de butileno (BA), é constituída de 1,4-butanodiol e monômeros de ácido adípico, conforme estrutura química apresentada na Figura 9. Seu processo de produção é realizado através de polimerização em etapas (KIJCHAVENGKUL et al., 2010). Este polímero é fabricado pela empresa alemã BASF com o nome comercial de Ecoflex® (PELLICANO et al., 2009), estando aprovado para contato com alimentos (SIEGENTHALER et al., 2011).

Figura 9. Estrutura química do PBAT e dos componentes: 1,4 butanodiol (B), ácido tereftálico (T) e ácido adípico (A).



Fonte: XIAO; LU; YEH, 2009; AL-TRY et al., 2012.

O PBAT é um copoliéster alifático/aromático biodegradável certificado como compostável pela *Biodegradable Products Institute (BPI)* de acordo com a norma ASTM D 6400 (KIJCHAVENGKUL et al., 2010), que prediz que para ser classificado como biodegradável o polímero deve apresentar uma taxa de conversão igual ou superior a 90 % do carbono inicial da biomassa em dióxido de carbono (CO₂), isto quando submetido às condições estabelecidas pela norma após 180 dias de ensaio. O polímero também cumpre requisitos das normas europeia DIN EN 13432 e japonesa GreenPla para polímeros biodegradáveis e compostáveis, por ser degradado por microrganismos (BASF, 2013). O tempo de degradação do PBAT é dependente do comprimento médio da cadeia dos blocos aromáticos (JIANG & ZHANG, 2017).

O PBAT (Ecoflex® F Blend C1200) também atende, em sua composição, com a legislação Europeia e Americana de materiais para contato com alimentos: Diretiva 2002/72/EC (Europeia) e Notificação de Contato com Alimento FCN 907 (Americana) (BASF, 2013).

A transição vítrea do PBAT ocorre a aproximadamente -30 °C e sua temperatura de fusão entre 110 – 115 °C (MECKING, 2004). Sua resistência à tração é de 32 – 36 MPa e o alongamento na ruptura próximo de 700 %. Suas propriedades físicas e mecânicas são similares às do PEBD, conforme apresentado na Tabela 5, sendo esta uma de suas principais vantagens (RAQUEZ et al., 2008).

Tabela 5. Comparação das propriedades de PBAT e PEBD em filme de 50 µm de espessura.

Propriedade	Unidade	Método do Teste	PBAT ¹	PEBD ²
Transparência	%	ASTM D1003	82	89
Massa específica	g/m ³	ISO 1183	1,25 - 1,27	0,924
Resistência à tração	N/mm ²	ISO 527	35/44	26/20
Alongamento	%	ISO 527	560/710	300/600
Permeabilidade ao oxigênio ^a	cm ³ /(m ² .d.bar)	ASTM D 3985	1200	2900
Permeabilidade ao vapor d'água ^b	g/(m ² .d)	ASTM F 1249	135	1,7

¹ Ecoflex® F Blend C1200

Fonte: BASF, 2013

² Lupolen® 2420 F

^a 23 °C, seco

^b 23 °C, 85 % UR

Além de possuir propriedades semelhantes ao PEBD, o PBAT é um polímero biocompatível, apresenta boa capacidade de processamento e possui um alongamento à ruptura superior à maioria dos poliésteres biodegradáveis (MADERA-SANTANA et al., 2009), o que o torna bastante adequado para aplicações médicas, em filmes de embalagens de alimentos (FUKUSHIMA et al., 2012), filmes *mulching* para agricultura (KIJCHAVENGKUL et al., 2008) e sacos de compostagem (BASF, 2013).

Apesar de apresentar elevado potencial para substituição de polímeros convencionais, este copoliéster não atingiu o sucesso industrial esperado por possuir alto custo (cerca de €3,50/kg) (OEVER et al., 2017) além de algumas limitações de aplicação devido às pobres propriedades mecânicas e térmicas, comparado aos polímeros convencionais (FUKUSHIMA et al., 2012), alta permeabilidade ao oxigênio e vapor d'água, e alta suscetibilidade à degradação por radiação UV (TOUCHALEAUME et al., 2016).

A exposição à radiação ultravioleta associada às altas temperaturas podem iniciar o processo de degradação de poliésteres aromáticos, pela cisão de cadeias ou reticulações devido à recombinação dos radicais livres nas estruturas aromáticas. A fotodegradação de polímeros afeta diretamente suas propriedades mecânicas, o que indica desempenho inferior e comprometimento da integridade do material (KIJCHAVENGKUL et al., 2008).

Um dos limitantes para a utilização do PBAT em embalagens de alimentos é sua alta taxa de permeabilidade ao O₂, sendo esta de 1200 cm³/(m².dia.bar) e vapor d'água de 135 g/(m².dia). Contudo, possui como grande vantagem a característica de ser um material soldável e possível de se fazer impressão (BASF, 2013).

Muitas embalagens flexíveis possuem multicamadas de materiais que variam de 5 a 12, dependendo de sua aplicação, que conferem diversas propriedades à embalagem, tais como, taxa de permeabilidade à gases e ao vapor d'água, barreira à radiação ultravioleta, soldabilidade, e facilidade de impressão. Estas embalagens multicamadas são um desafio para a reciclagem devido à pouca compatibilidade entre diversos materiais utilizados na sua fabricação.

Desta forma, a proposta deste trabalho é incorporar nanopartículas para a redução da taxa de permeabilidade ao O₂ e vapor d'água, e barreira à radiação UV do PBAT para utilização em embalagens, pois com isso, além da possível substituição de materiais não biodegradáveis que são comumente utilizados em embalagens flexíveis, haveria a possibilidade de redução da quantidade das camadas de vários materiais que são utilizados nas embalagens, aumentando a possibilidade de reciclagem ou mesmo possibilitando a fabricação de embalagens biodegradáveis.

2.4 Biodegradação do PBAT

A biodegradação de plásticos depende não só de fatores ambientais, tais como temperatura, umidade, oxigênio, pH e microrganismos, mas também de fatores importantes das próprias características do polímero que contribuem para este processo de degradação, tais como massa molar, cristalinidade, capacidade de absorção de água, flexibilidade da cadeia e estrutura polimérica bem como, espessura, formato e tamanho do filme exposto (KIJCHAVENGKUL et al., 2008; SOUZA et al., 2013; MORALES & ANDRADE, 2016).

A primeira barreira para a degradação do polímero é a massa molar, de forma que microrganismos são capazes de metabolizar fragmentos com massa molar em torno de

1.000 g/mol onde as substâncias podem ser assimiladas e convertidas em metabólitos. Geralmente os microrganismos não assimilam moléculas com alta massa molar pois, são muito grandes para penetrar em suas células (KALE et al., 2007; MORALES & ANDRADE, 2016).

A fragmentação das cadeias poliméricas pode ocorrer pelo processo de reações hidrolíticas, foto e termo degradação (MORALES & ANDRADE, 2016). Reações hidrolíticas abrangem hidrólise abiótica e biótica. A hidrólise abiótica ocorre pela cisão de ligações na cadeia polimérica por ataque de moléculas de água presentes no meio. Esta reação hidrolítica pode ser catalisada por ácidos, bases ou sais. Por outro lado, a hidrólise biótica (enzimática) é catalisada por enzimas conhecidas como hidrolases, capazes de promoverem a cisão de cadeias em presença de água. Exemplos de hidrolases comuns incluem esterases, proteases, glicosidases, fosfatases entre outras (AZEVEDO & REIS, 2004).

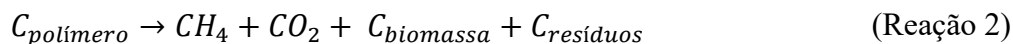
A taxa de degradação hidrolítica do material está relacionada a flexibilidade da cadeia polimérica, uma vez que cadeias com conformação mais flexível possibilita que as moléculas de água penetrem nos espaços entre as cadeias aumentando a degradação (KALE et al., 2007; SOUZA et al., 2013; MORALES & ANDRADE, 2016).

Após a etapa de fragmentação das cadeias poliméricas, a etapa que se segue é a digestão dos fragmentos da cadeia pelos microrganismos. Esta degradação pode ocorrer por duas vias, sendo estas, aeróbicas e anaeróbicas:

- Condições aeróbicas: onde os microrganismos utilizam o oxigênio do ar para oxidar o carbono das cadeias poliméricas ($C_{polímero}$) sendo convertido principalmente em CO_2 como produto final, resultando também em uma fração menor de biomassa ($C_{biomassa}$) e resíduos ($C_{resíduos}$). Este processo de degradação pode ser quantificado a partir da porcentagem de CO_2 formado na reação, sendo conhecido como mineralização (KALE et al., 2007; SOUZA et al., 2013). Uma representação esquemática deste processo é apresentada na Reação 1.



- Condições anaeróbicas: onde o carbono do polímero é convertido em biogás, uma mistura de metano (CH_4) e CO_2 , e uma parcela menor de resíduo e biomassa (SOUZA et al., 2013). Este processo é representado pela Reação 2.

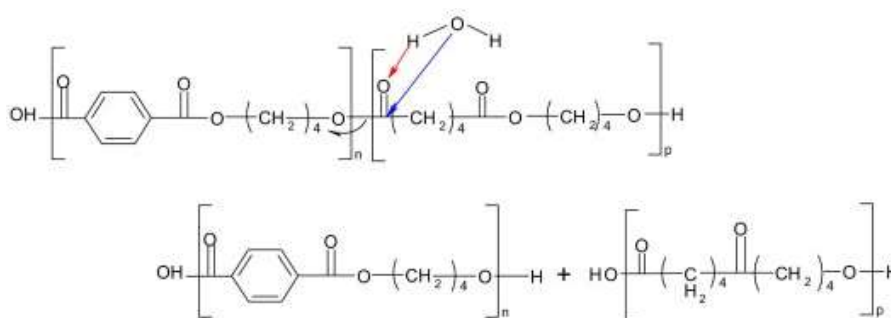


Os poliésteres alifáticos são altamente suscetíveis às ações biológicas, já os poliésteres aromáticos possuem excelentes propriedades físicas e são resistentes à hidrólise e a ações de bactérias e fungos. O PBAT possui cadeias alifáticas em sua estrutura que favorecem a sua biodegradação, além de possuir unidades aromáticas que conferem a ele bom desempenho sendo possível a variação da proporção destes monômeros de acordo com as propriedades desejadas para cada aplicação (FUKUSHIMA et al., 2012).

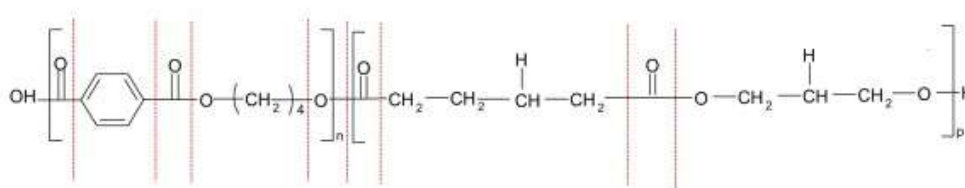
A proporção entre 35 a 55 mol % de ácido tereftálico é uma quantidade ótima para conferir biodegradabilidade e boas propriedades aos copoliésteres alifáticos/aromáticos, considerando que a taxa de biodegradabilidade diminui significativamente com o aumento da fração do ácido tereftálico, acima de 55 mol % (WITT et al., 1997; RUDNIK, 2007).

A degradação do PBAT pode ocorrer tanto em condições de compostagem quanto em solo (WENG et al., 2013). Sua degradação pode ocorrer não apenas por ação microbiana (NAKAJIMA-KAMBE et al., 2009; KIJCHAVENGKUL et al., 2010; WANG et al., 2015; WALLACE et al., 2017; MUROI et al., 2017), mas também através de hidrólise sendo este o processo inicial da biodegradação do PBAT (KIJCHAVENGKUL et al., 2010; PALSIKOWSKI et al., 2017), conforme mecanismo proposto na Figura 10, e por cisão de cadeias, Figura 11 (AL-TRY et al., 2012).

Figura 10. Mecanismo proposto para a degradação hidrolítica do PBAT.



Fonte: AL-TRY et al., 2012.

Figura 11. Cisões de cadeia do PBAT.

Fonte: AL-TRY et al., 2012.

A degradação enzimática ocorre apenas na superfície do polímero, já a hidrólise não enzimática ocorre através do polímero, uma vez que a água se difunde através das regiões amorfas do polímero. Estas reações podem ocorrer de forma simultânea (KALE et al., 2007).

Estudos realizados por Marten et al. (2003 e 2005) mostraram que a taxa de biodegradação por hidrólise dos copoliésteres alifáticos/aromáticos é principalmente controlada pela mobilidade das cadeias entre os domínios cristalinos do polímero, que está relacionada com a diferença de temperatura do ponto de fusão do polímero e a temperatura de degradação do meio. As regiões de fase amorfa são facilmente degradadas enquanto os domínios cristalinos formam uma camada que protege o material de ataques enzimáticos.

Kijchavengkul et al. (2010) também observaram a cristalinidade do PBAT durante o processo de biodegradação, e concluíram que este processo é mais rápido nas fases amorfas que nas cristalinas.

Estudos realizados por Palsikowski et al. (2017) identificaram que a taxa de mineralização do PBAT em 180 dias foi de 21 %, sofrendo degradações hidrolíticas e microbiológicas. Sendo que a existência de heteroátomos, carbonilas e cadeias alifáticas na cadeia polimérica do PBAT, favorecem a ação de degradação (RUDNIK, 2007; PALSIKOWSKI et al., 2017).

Saadi et al. (2013) avaliaram a degradação do PBAT em solo e em composto esterilizado e inoculado com cinco tipos de fungos a 30 °C, em composto esterilizado e inoculado com fungos e composto real (presença de fungos e bactérias) a 58 °C. Os pesquisadores observaram que a temperatura é um parâmetro essencial para a biodegradação do PBAT, onde taxas de mineralização de 35 e 32 % foram atingidas para o composto com fungos e composto real (58 °C), respectivamente, comparadas a taxas de 11 e 10 % para ensaios realizados em solo e em composto esterilizado e inoculado (30 °C), respectivamente. Foi

possível concluir também que a natureza do meio utilizado, composto inoculado e esterilizado ou solo, não influenciou na taxa de mineralização do PBAT.

Outro fator importante que influencia na mineralização do PBAT, conforme apontado por Kijchavengkul et al. (2008), é a formação de reticulação causados pela fotodegradação por radiação solar. A amostra de PBAT sem reticulações atingiu 60 % de mineralização num período de 45 dias, enquanto o percentual de mineralização das amostras reticuladas diminuiu com o aumento do teor de gel. Para amostras com teor de gel de 10, 30, 50 e 70 % a mineralização foi de 36, 43, 21 e 24 % respectivamente.

A influência de nanoargilas na degradação hidrolítica do PBAT em solução salina tamponada com fosfato foi avaliada por Fukushima et al. (2013a), eles avaliaram os efeitos de montmorilonitas e mica de flúor sintética (modificadas e não modificadas superficialmente), e sepiolita não modificada. Os autores concluíram que as nanoargilas não causaram influência significativa no nível de degradação da matriz.

2.5 Propriedade de barreira a gases e vapores de embalagens poliméricas

Além das propriedades mecânicas e térmicas que as embalagens de alimentos devem apresentar, elas também precisam atuar como barreiras para dificultar o ganho ou a perda de umidade, evitar a contaminação microbiana e atuar como barreira a gases como, oxigênio, dióxido de carbono e a vapores orgânicos (RHIM et al., 2013).

Determinar as propriedades de barreira de um polímero é um fator de suma importância para estimar e prever o tempo de vida do produto embalado. De modo geral, diferentemente dos vidros, metais e cerâmicas, os polímeros são relativamente permeáveis a pequenas moléculas de gases, vapores d'água, vapores orgânicos e líquidos (AURAS et al., 2005). Estes materiais podem apresentar alta ou baixa propriedade de barreira, sendo este um fator de suma importância para produtos alimentícios (SIRACUSA et al., 2008).

Os requisitos de barreira de cada embalagem são definidos de acordo com o produto pois, deve-se considerar a composição do mesmo, sua forma de apresentação, o tipo de acondicionamento e a durabilidade desejada (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

Os principais permeantes estudados para aplicação em embalagens são vapor d'água e oxigênio (SIRACUSA et al., 2008).

2.5.1 Taxa de transmissão de oxigênio:

A barreira ao oxigênio é quantificada pelo coeficiente de permeabilidade que indica a quantidade de oxigênio que permeia por uma determinada área de um material em determinado tempo. Esta propriedade desempenha um importante papel na proteção de alimentos, bebidas, flores, medicamentos e outros produtos frescos em uma embalagem (AURAS et al., 2005).

Uma boa barreira ao oxigênio pode aumentar a vida útil de produtos que são sensíveis ao oxigênio, de forma que alguns produtos em contato com o oxigênio podem sofrer diversas alterações que comprometem sua qualidade e aparência, como por exemplo, rancificação de óleos e gorduras, aromas desagradáveis, perda de valor nutricional devido à oxidação de vitamina C, oxidação de pigmentos e compostos aromáticos que afetam diretamente a coloração, aroma e sabor do produto, e também crescimento de microrganismos aeróbios deteriorantes (SARANTOPÓULOS et al., 2017).

2.5.2 Taxa de transmissão ao vapor d'água:

Para embalagens cuja deterioração química e/ou física está relacionada à sua umidade de equilíbrio, a propriedade de barreira ao vapor d'água da embalagem é de suma importância para manter ou prolongar a vida útil do produto embalado (AURAS et al., 2005).

Embalagens que possuem boas características de barreira ao vapor d'água mantêm a qualidade intrínseca de produtos sensíveis à umidade por mais tempo, evitando a perda ou ganho de umidade. Para alguns alimentos, como no caso de biscoitos e salgadinhos, o ganho de umidade (permeação de água) pode comprometer a qualidade do produto com o crescimento microbiano, oxidação de gorduras, ação enzimática, escurecimento não enzimático, aglomeração e perda de crocância. Já para alimentos como carnes, queijos e alimentos frescos a preocupação é evitar a perda de umidade (ou seja, a desidratação do produto) o que implica em perdas econômicas e alterações de cor, aparência e textura.

Existem dois tipos de processos que permitem a passagem de vapores e gases através de embalagens poliméricas, sendo estes:

(1) Fluxo de gases e vapores através de uma descontinuidade do material, como microporos, microfuros e fraturas;

(2) Permeação ou efeito de solubilização-difusão (AURAS et al., 2005; SARANTOPÓULOS et al., 2017).

2.6 Teoria da permeabilidade

Os gases, vapores e outras substâncias que possuem baixa massa molar são capazes de se dissolverem na matriz polimérica, difundindo-se através do material e passando para a outra face do polímero.

As propriedades de transporte de gases, vapores ou líquidos em um polímero, dependem de alguns fatores, tais como, propriedades das espécies permeantes e dos polímeros, grau de interação entre o polímero e o permeante, e de condições ambientais.

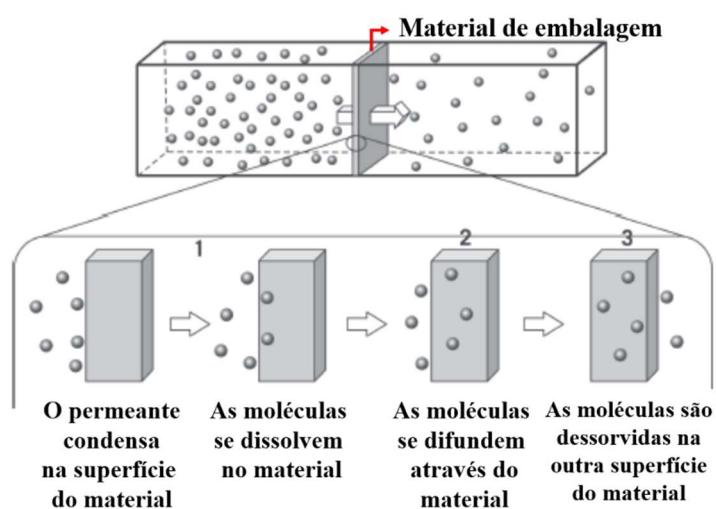
O processo de permeação de gases e vapores em polímeros não porosos é dividido em três etapas, conforme apresentado na Figura 12.

(1) **Sorção/solubilização:** a sorção e solubilização do permeante ocorrem em uma das superfícies do polímero.

(2) **Difusão:** a difusão do permeante ocorre através do material devido à ação de um gradiente de concentração do permeante entre as duas superfícies do polímero.

(3) **Dessorção/evaporação:** nesta etapa ocorre a dessorção e evaporação do permeante na outra superfície do polímero.

Figura 12. Esquema de permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos.



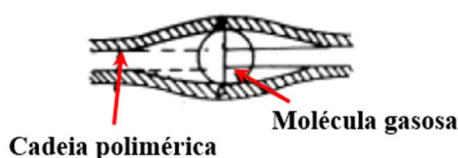
Fonte: SARANTOPÓULOS et al., 2017.

A absorção envolve as etapas de sorção e difusão, enquanto permeabilidade envolve as três etapas do processo. Este processo é denominado Sorção – Difusão.

Geralmente as etapas de sorção e dessorção são mais rápidas em comparação com a etapa da difusão, e estas dependem da solubilidade do permeante no polímero.

Na etapa de difusão o permeante é transportado através das regiões não cristalinas do polímero, devido à movimentação das cadeias criando espaços vazios intermoleculares (volume livre), conforme apresentado na Figura 13. A velocidade da difusão é que controla o fluxo do permeante através do material (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

Figura 13. Ilustração de uma molécula gasosa entre as cadeias poliméricas.



Fonte: KLOPFER & FLACONNÈCHE, 2001.

No mecanismo de Sorção – Difusão o polímero atua como um solvente homogêneo de forma que a molécula de gás se dissolverá em uma concentração definida e determinada por fatores como temperatura, natureza do polímero e da molécula gasosa. Pequenas interações entre a matriz polimérica e as moléculas gasosas asseguram a solubilidade das moléculas de gases ou vapores d'água (KLOPFER & FLACONNÈCHE, 2001; VERTU et al., 2013).

2.6.1 Processo de transferência de massa

O coeficiente de difusão (D) é a medida da velocidade das moléculas que se movem no polímero. O coeficiente de solubilidade (S) é uma indicação do número de moléculas permeantes que estão difundindo. Através do coeficiente de difusão e solubilidade é possível determinar o coeficiente de permeabilidade (P), conforme Equação 1 (CHOUDALAKIS & GOTSIS, 2009).

$$P = D \cdot S \quad (\text{Equação 1})$$

Na Equação 2 assume-se que: (a) a difusão está em estado estacionário; (b) a relação entre concentração e distância (espessura) através do polímero é linear; (c) a difusão segue apenas uma direção perpendicular à superfície do material (ASHLEY, 1986). Sendo aplicada apenas em casos em que D independe da concentração do permeante (C) e S segue a lei de Henry.

$$C = S \cdot p \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

p = pressão parcial do permeante.

A lei de Henry é obedecida quando a solubilização das moléculas dos gases nas dos polímeros pode ser considerada uma solução ideal.

Quando a etapa de difusão ocorre apenas em uma direção em materiais isotrópicos, o mecanismo de permeação pode ser descrito pela primeira e segunda leis de Fick.

A primeira lei de Fick descreve a difusão no estado estacionário, Equação 3.

$$\frac{\partial q}{\partial t} \cdot \frac{1}{A} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$\partial q / \partial t$ = fluxo ou taxa de escoamento do permeante;

A = área de permeação perpendicular ao fluxo;

D = coeficiente de difusão;

$\partial C / \partial x$ = gradiente de concentração do permeante no polímero ao longo de uma fina camada infinitesimal (na direção da difusão).

O sinal negativo nesta equação é utilizado porque a concentração do permeante decresce através do material.

A segunda lei de Fick é derivada da primeira e descreve o estado não estacionário, onde o gradiente de concentração está em função do tempo, Equação 4.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Equação 4})$$

Considerando-se um material polimérico de espessura (e), e assumindo que D seja independente da concentração, a Equação 3 pode ser integrada em função da espessura, resultando na Equação 5.

$$\frac{\partial q}{\partial t} \cdot \frac{1}{A} = D \cdot \frac{C_1 - C_2}{e} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

C_1 e C_2 = concentrações nas duas superfícies do polímero ($C_1 > C_2$);

e = espessura do filme.

Em baixas concentrações a lei de Henry é obedecida, e as concentrações podem ser expressas em termos de pressão parcial. Desta forma, rearranjando a Equação 5 obtém-se a Equação 6, que descreve a permeação de gases e vapores em polímeros no estado estacionário, à temperatura constante.

$$\frac{\partial q}{\partial t} \cdot \frac{1}{A} = D \cdot S \cdot \frac{p_1 - p_2}{e} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

D = coeficiente de difusão;

S = coeficiente de solubilidade;

p_1 e p_2 = gradiente de pressão parcial em que foi feita a medição da taxa de permeabilidade;

e = espessura.

Nos casos em que não há homogeneidade do material polimérico, pode-se optar pela utilização do cálculo do coeficiente de permeabilidade (P), ao invés taxa de permeabilidade (TP) Equação 7.

$$TP = \frac{\partial q}{\partial t} \cdot \frac{1}{A} = P \left(\frac{p_1 - p_2}{e} \right) \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

P = coeficiente de permeabilidade (D. S);

e = espessura;

p_1 e p_2 = gradiente de pressão parcial em que foi feita a medição da taxa de permeabilidade.

2.6.2 Fatores que podem afetar a permeabilidade

As características do polímero e a estrutura química que o compõem são determinantes para as suas propriedades de barreira.

(1) **Temperatura de transição vítrea:** A difusão do permeante no polímero ocorre através de espaços vazios e sua velocidade é dependente da quantidade, tamanho e facilidade de formação destes espaços vazios. Sua quantidade e tamanho estão relacionados ao volume livre e densidade do polímero, e sua facilidade de formação depende da mobilidade das cadeias poliméricas e forças de ligação do polímero que podem afetar a temperatura de transição vítrea do mesmo.

No geral, à medida que a temperatura de transição vítrea do polímero aumenta a difusividade diminui e a energia de ativação aumenta, contribuindo para a redução da permeabilidade.

(2) **Cristalinidade e orientação:** A cristalinidade e a orientação podem afetar as propriedades de barreira do polímero, e as condições de processamento afetam diretamente estas características. De modo geral, quanto maior o grau de cristalinidade menor a permeabilidade, uma vez que o transporte de massa ocorre apenas nas regiões amorfas (ASHLEY, 1986; HERNANDEZ et al., 2000).

Para polímeros amorfos a orientação diminui a permeação entre 10 – 15 %, já para polímeros semicristalinos esta redução pode ultrapassar os 50 % (ASHLEY, 1986).

(3) **Ligações cruzadas ou grau de reticulação:** o efeito de reticulação reduz a mobilidade das cadeias e com isso pode diminuir a permeabilidade devido à redução do coeficiente de difusão.

(4) **Incorporação de aditivos:** aditivos como plastificantes, modificadores de impacto entre outros, podem afetar a permeabilidade do polímero, porém, de forma a

aumentá-la uma vez que, dependendo do aditivo adicionado ao polímero pode haver uma redução na força de ligação entre as cadeias, o que aumenta sua mobilidade e, consequentemente, aumenta a taxa de difusão e permeabilidade.

(5) **Copolimerização:** a copolimerização pode influir de forma a aumentar a permeabilidade caso o comonômero não possua boas propriedades de barreira, ou se este reduzir o grau de cristalinidade do copolímero, ou ainda devido sua influência na Tg do material.

(6) **Pigmentos e cargas:** a incorporação de pigmentos e cargas pode aumentar a permeabilidade do polímero caso a quantidade de pigmento exceda um limite crítico. O efeito do pigmento na permeabilidade pode aumentar ou diminuir esta propriedade dependendo da natureza do pigmento, quantidade e tamanho de partícula.

(7) **Espessura do material:** a permeabilidade geralmente não é proporcional à espessura, pois a espessura afeta a cristalização do polímero durante o resfriamento. Materiais mais finos permitem um resfriamento mais acelerado diminuindo o grau de cristalinidade e, consequentemente, elevando a permeabilidade (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

2.7 Nanocompósitos

Os nanocompósitos têm atraído grande interesse industrial e acadêmico por apresentarem grandes melhorias quando comparados ao polímero puro ou aos micro e macro compósitos. Além disso, os nanocompósitos são destinados a resolver problemas como barreiras a gases e vapores, proteção contra a radiação UV, contaminação antimicrobiana entre outros. Dentre os materiais que podem ser incorporados às matrizes poliméricas para tal fim, estão as nanoargilas, nanopartículas de sílica, nanotubos de carbono, grafeno, nanocristais de amido, nanofibras de celulose ou *nanowiskers*, nanopartículas de quitina ou quitosana e outros compostos inorgânicos (DUNCAN, 2011).

De acordo com Silvestre et al. (2011), nanopartículas de argila incorporadas aos polímeros foram os primeiros nanomateriais poliméricos a surgirem no mercado com o intuito de melhorar as propriedades das embalagens utilizadas para alimentos.

Há três tipos de nanocompósitos que se diferem dependendo de quantas dimensões nanométricas possuem as partículas dispersas no polímero, sendo elas: (1) partículas zero-dimensionais: quando as três dimensões estão na ordem de nanômetros, por exemplo: partículas

esféricas de sílica; (2) unidimensional: quando a nanopartícula possui duas dimensões na escala nanométrica e a terceira em escala maior formando estruturas alongadas, por exemplo: nanotubos de carbono e *wiskers* de celulose; (3) bidimensional: possui apenas uma dimensão em escala nanométrica, a nanopartícula possui formato de lâminas ou nanocamadas, sendo que sua espessura varia na ordem de poucos nanômetros enquanto seu comprimento varia de centenas a milhares de nanômetros (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; PAIVA, 2006).

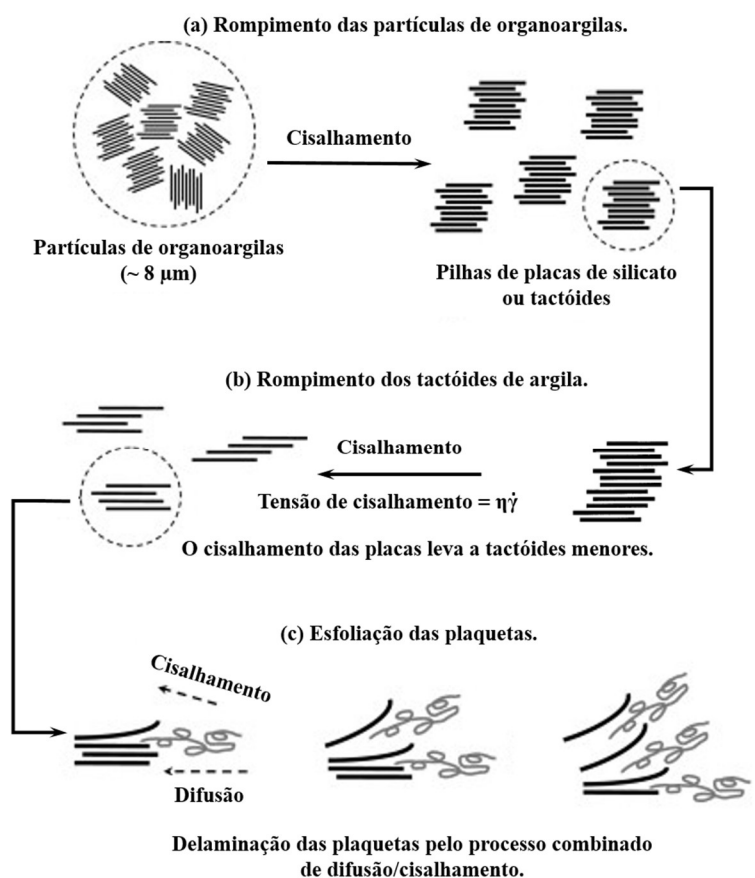
2.7.1 Preparação de nanocompósitos

Há quatro principais técnicas para preparação de nanocompósitos: (1) intercalação do fundido, (2) intercalação por solução (esfoliação-adsorção), (3) polimerização intercalativa *in situ* e (4) síntese *template*.

(1) **Intercalação do fundido:** Dentre as principais técnicas para preparação de nanocompósitos poliméricos com argilas, a de intercalação do fundido é dominante, além de ser compatível com processos industriais, como por exemplo, extrusão e injeção, é adequada do ponto de vista ambiental por não se fazer necessária a utilização de solventes (OKAMOTO et al., 2005). No método de intercalação do fundido a argila é misturada aos grânulos do polímero sob cisalhamento, à uma temperatura acima do ponto de amolecimento do mesmo (KRISHNAMACHARI et al., 2009). Havendo compatibilidade entre as camadas superficiais da argila e o polímero, este pode mover-se entre as camadas de argila formando, desta forma, nanocompósitos esfoliados e/ou intercalados (OKAMOTO, 2005).

Na Figura 14 é apresentado um modelo sugerido por Fornes et al. (2001) para o processamento de nanocompósitos por intercalação do fundido. Primeiramente o cisalhamento favorece a quebra das partículas maiores da argila formando tactóides dispersos. Após, o *stress* que o polímero fundido exerce sobre os tactóides, permite a formação de tactóides ainda menores. E finalmente devido à combinação de cisalhamento e difusão das cadeias poliméricas nas galerias, ocorre a separação das camadas da argila, promovendo desta forma o processo de intercalação/esfoliação. Este último processo requer afinidade suficiente entre a matriz e a superfície da argila (FORNES et al., 2001).

Figura 14. Mecanismo de esfoliação de organoargilas em nanocompósitos através do método de fusão do polímero.



Fonte: Adaptado de FORNES et al., 2001 apud PAUL & ROBESON, 2008.

(2) **Polimerização *in situ*:** na polimerização *in situ*, a argila é inchada num monômero ou oligômero líquido, na qual o monômero migra para as galerias da argila e após ocorre a polimerização entre a superfície das argilas intercaladas.

(3) **Síntese *template*:** esta técnica é semelhante ao método de polimerização *in situ*, os silicatos são formados *in situ* em uma solução aquosa contendo o polímero e os blocos de construção do silicato (PAIVA, 2006; BILOTTI, 2009).

(4) **Esfoliação – adsorção:** neste processo as camadas da argila são esfoliadas utilizando-se um solvente no qual o polímero é solúvel. As forças fracas mantêm as camadas de argila empilhadas, desta forma o material é facilmente disperso. O polímero é adsorvido nas folhas da argila e após a evaporação do solvente as folhas retomam a forma empilhada, tendo o polímero intercalado em sua estrutura. As grandes quantidades de solvente requeridas nesta

técnica, a torna inviável para utilização em escalas industriais. (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; PAIVA, 2006).

2.8 Argilas e Argilominerais

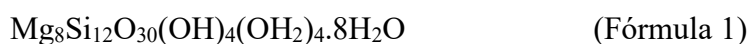
A argila é uma rocha essencialmente constituída por um grupo de minerais denominados argilominerais.

Os argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, possuem estruturas cristalinas denominadas filossilicatos que são constituídos por folhas tetraédricas e octaédricas. Os argilominerais podem conter dimensões entre 1 e 100 nm, e são comumente chamados de silicatos em camadas e/ou filossilicatos (COELHO, 2007).

Os argilominerais são classificados em grupos de acordo com sua composição química e estrutura cristalina. Estas estruturas cristalinas podem ser classificadas em estrutura 1:1, grupo representado pelas caulinitas, serpentinas e argilominerais ferríferos ou estrutura 2:1, grupo dos talcos-pirofilitas, micas, esmectitas, vermiculitas, cloritas, paligorsquita e sepiolita (COELHO, 2007).

2.8.1 Sepiolita

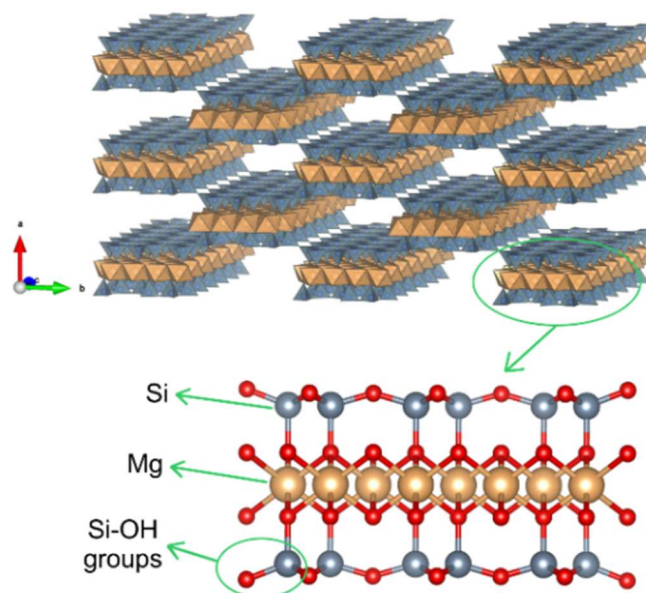
A sepiolita é um argilomineral de ocorrência rara e concentrada em poucas localidades. Sua aplicação é das mais diversas, como agente clarificante e descorante de líquidos, auxiliar de filtração, ab-adsorvente industrial, suporte de catalisadores e biocidas, entre outras. Sua composição química é apresentada pela Fórmula 1 (COELHO et al., 2007).



A sepiolita é um silicato de magnésio fibroso hidratado que se inclui no grupo filossilicato 2:1 por conter uma folha tetraédrica bidimensional contínua de composição Si_2O_5 , porém, difere-se dos silicatos em camadas por não possuir uma folha octaédrica contínua (BILOTTI, 2009). Sua estrutura é composta por blocos de duas folhas tetraédricas de sílica e entre estas uma folha central constituída de hidróxido-óxido de magnésio

(GARCÍA- LOPEZ et al., 2010; ADELNIA et al., 2015), conforme apresentado na Figura 15 (DARDER et al., 2017).

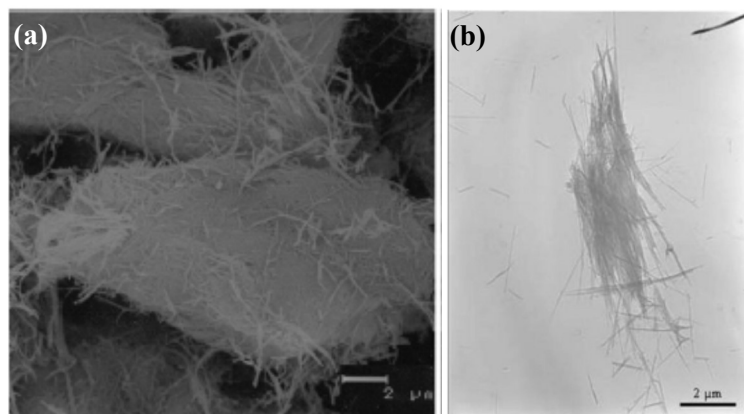
Figura 15. Representação esquemática dos blocos e canais abertos da sepiolita.



Fonte: Darder et al., 2017.

As dimensões da fibra da sepiolita podem variar no comprimento de 0,2 a 4,0 μm , largura de 10 a 30 nm e espessura de 5 a 10 nm. Seus blocos são não folhas, mas fitas que estão ligadas e formam um canal aberto que se assemelha ao dos zeólitos, Figura 15. Seus canais interiores possuem dimensões de 0,36 nm x 1,1 nm que crescem na direção da fibra (BILOTTI, 2009; GARCÍA-LOPEZ et al., 2010; OLIVATO et al., 2015). Dentro destes canais ocorrem algumas substituições isomórficas que criam uma carga negativa com a penetração limitada de cátions inorgânicos. Estes canais são preenchidos com moléculas de água ligadas aos íons Mg^{2+} das bordas das folhas octaédricas bem como com água zeolítica, que por sua vez está associada à estrutura por ligações de hidrogênio (CHIVRAC et al., 2010). As partículas da sepiolita possuem morfologia em formato de agulha, conforme apresentado na Figura 16.

Figura 16. Microscopia da sepiolita natural obtida por MEV (a) e MET (b).



Fonte: GARCÍA-LOPEZ et al., 2010.

A sepiolita possui área superficial de aproximadamente 300 m²/g, e elevada densidade devido aos grupos silanol (-SiOH) em sua superfície, que tornam esta argila promissora candidata para melhoria de propriedades mecânicas, térmicas e de permeabilidade (ADELNIA et al., 2015). As principais características desta argila são: não-inchante, leve, porosa e com elevada área de superfície.

Devido à sua elevada área de superfície, porosidade e estrutura de canais paralelos ao longo da fibra, esta argila apresenta uma excelente capacidade de sorção e propriedades coloidais. É capaz de adsorver vapores e odores além de absorver aproximadamente o seu próprio peso de água e outros líquidos, conferindo a esta uma vasta gama de aplicações. Por ser uma argila com característica não-inchante ela não desintegra mesmo quando saturada com líquidos (IMA-EUROPE, 2015).

Há relatos na literatura que apontam a sepiolita como uma nanoargila promissora para incorporação em diversas matrizes poliméricas, como por exemplo: poliamida 6 – PA6 (BILOTTI et al., 2009; GARCÍA-LOPEZ et al., 2010), polietileno – PE (MARTINI et al., 2013), polietileno de alta densidade – PEAD (SINGH et al., 2016), poli(ácido láctico) – PLA (MOAZENI et al., 2014), e PBAT (FUKUSHIMA et al., 2012; FUKUSHIMA et al., 2013a; FUKUSHIMA et al., 2013b; OLIVATO et al., 2015; OLIVATO et al., 2017), apresentando elevadas melhorias em diversas propriedades das matrizes. Porém, ainda há poucos trabalhos, até o presente momento, que relatam a utilização da sepiolitas em nanocompósitos poliméricos na matriz de PBAT. Sendo esta uma potencial área de exploração.

Alguns autores evidenciam uma boa dispersão da sepiolita não tratada em algumas matrizes poliméricas como Poliamida 6 – (PA6) (BILOTTI et al., 2009; GARCÍA-LOPEZ et al., 2010); polietileno – (PE) (MARTINI et al., 2013) e PBAT (FUKUSHIMA et al., 2012). Estas realizações foram atribuídas a grande concentração de grupos silanol na superfície das partículas da sepiolita (HERRERO et al., 1993) que são facilmente disponíveis para acoplamento com polaridade local nas cadeias do polímero (FUKUSHIMA et al., 2013). Trabalhos realizados por Fukushima et al. (2012) apresentaram melhoras nas propriedades termomecânicas e físicas do PBAT com a adição de nanoargilas, tais como, montmorilonita (modificada e não modificada), flúor-hectorites (modificado e não modificado) e sepiolita (não modificada), sendo que a sepiolita não tratada apresentou maior dispersão em comparação as outras nanoargilas utilizadas. Tendo em vista resultados promissores para aplicação da sepiolita em embalagens, seria de grande valia a realização de estudos sobre o comportamento desta argila em relação a redução da taxa de permeabilidade ao O₂ e vapor d'água do PBAT.

Olivato et al. (2017) realizaram estudo para avaliar o efeito da adição de sepiolita incorporado ao biocompósito de PBAT e amido termoplástico (TPS). Foram avaliados o comportamento dinâmico-mecânico, absorção de água, propriedades ópticas e térmicas. A adição da sepiolita contribuiu para uma melhora do comportamento dinâmico-mecânico do biocompósito resultando em um material de alto desempenho. Observou-se também, que o grau de cristalinidade do PBAT diminuiu com o aumento da concentração de sepiolita, porém, não foi identificado interferência na organização dos cristais do material. Houve uma diminuição na adsorção de água e na capacidade de adsorção do biocompósito devido às interações da sepiolita com o amido. Os autores verificaram grande potencial da sepiolita em sua forma natural, ou seja, sem tratamento para a produção de nano-biocompósitos. O sistema estudado apresentou melhorias em diferentes propriedades e benefícios como biodegradabilidade e boa processabilidade sem a necessidade de modificações químicas, podendo ser utilizado em aplicações como embalagens, agricultura e higiene.

2.8.2 Montmorilonita

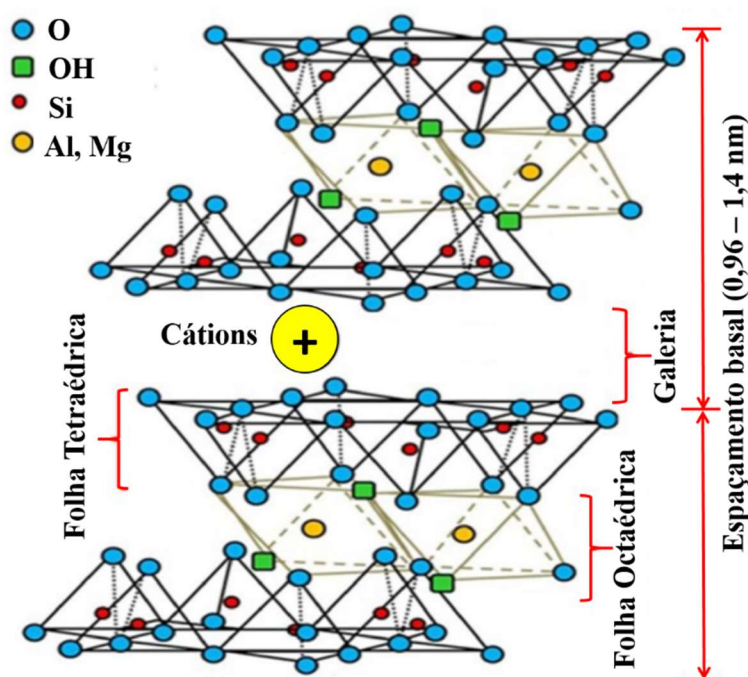
As argilas mais comumente utilizadas no campo de nanocompósitos são pertencentes ao grupo de silicatos em camadas 2:1, ou também conhecidos como filossilicatos

2:1 (montmorilonita, saponita) (BORDES et al., 2009), cuja estrutura é representada na Figura 17 (ALVES, 2017).

A nanoargila montmorilonita tem sido bastante estudada para nanocompósitos, pois possui origem natural e vantagens tais como: boa capacidade de delaminação, alta resistência a solventes, estabilidade térmica e elevada razão de aspecto (SANTOS et al., 2011).

Pertencente à família das argilas conhecidas como esmectitas, a montmorilonita possui estrutura constituída por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, com espessura de camada em cerca de 1 nm, sendo que a dimensão lateral dos cristais pode variar de 30 nm a vários micrômetros (RAY & OKAMOTO, 2003a).

Figura 17. Estrutura de filossilicatos 2:1



Fonte: Adaptado de ALVES, 2017.

As placas da montmorilonita são dispostas em plaquetas empilhadas face a face, deste modo é formado um retículo cristalino (LUCKHAM; ROSSI, 1999). As camadas de cristal são regularmente empilhadas por forças de Van der Waals de maneira a criar lacunas denominadas galerias (espaço basal) (LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

A composição química geral da montmorilonita é apresentada pela Fórmula 2 (RAY & OKAMOTO, 2003a).



Onde:

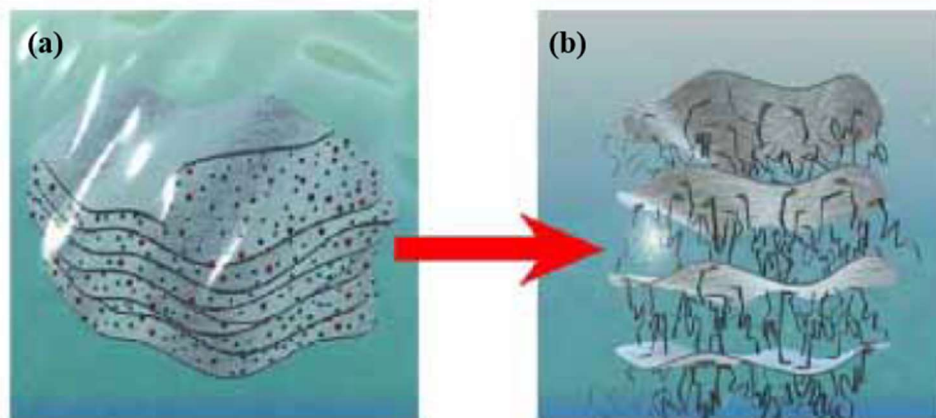
M = representa cátions monovalentes;

x = representa o grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3).

Nas argilas do grupo esmectitas ocorrem substituições isomórficas que podem ocorrer em ambas as folhas tetraédricas e octaédricas. Desta forma, uma parte dos íons Si^{4+} presente nas folhas tetraédricas podem ser substituídos por Al^{3+} , logo, parte dos íons Al^{3+} das folhas octaédricas podem ser substituídos por Mg^{2+} ou Fe^{2+} (KE & STROEVE, 2005). Para as montmorilonitas, cargas negativas geradas destas substituições, são geralmente compensadas por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos como, Na^+ , Ca^+ , Li^+ . Estes cátions residem nas galerias e podem ser trocados por outros cátions, sendo denominados cátions trocáveis (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; KE & STROEVE, 2005; SOUZA, 2013).

Os silicatos em camadas possuem natureza hidrofílica intrínseca, o que não permite uma boa esfoliação e dispersão na matriz polimérica devido à falta de forças motrizes termodinâmicas. Deste modo é necessária a modificação na superfície destas argilas com a substituição de cátions trocáveis que estão presentes nas galerias, geralmente Na^+ , por reações de troca iônica com surfactantes catiônicos incluindo cátions primário, secundário, terciário e quaternário de alquil-amônio ou alquil-fosfônio (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; BILOTTI, 2009; MORALES et al., 2010). Estes surfactantes são capazes de se intercalarem entre as camadas internas das galerias inchando as argilas, e ao mesmo tempo adicionando às argilas uma longa cauda alifática compatível com polímeros hidrofóbicos ou, eventualmente com grupos funcionais capazes de reagir com o polímero, Figura 18 (FISCHER, 2003; BILOTTI, 2009). Esta substituição é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila. A modificação organofílica nas argilas diminui sua energia superficial aumentando sua compatibilidade com a matriz polimérica (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000) pois, ajuda na acessibilidade das moléculas poliméricas nas galerias aumentando o espaçamento basal.

Figura 18. Representação esquemática da modificação de nano-argilas semelhantes a plaquetas por reação de troca catiônica com moléculas de surfactante. (a) argilas com cátions trocáveis; (b) argila organofílica.



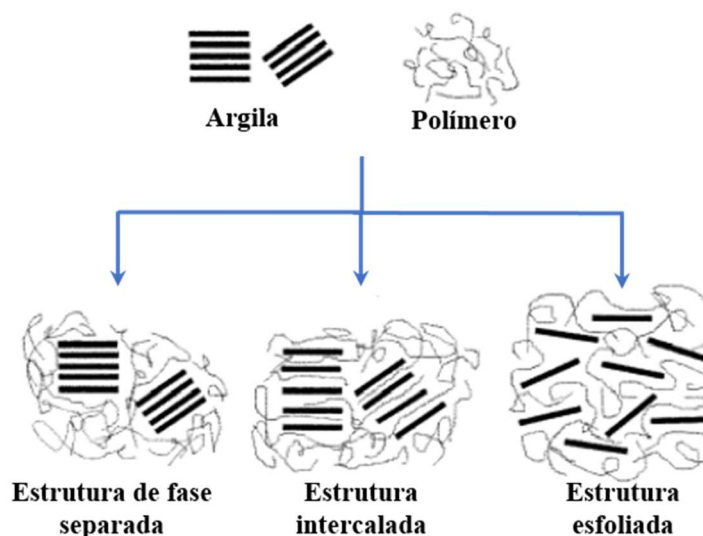
Fonte: FISCHER, 2003.

As propriedades de nanocompósitos poliméricos com argilas organofílicas são dependentes da dispersão das camadas de argila na matriz polimérica, sendo classificadas em três diferentes estruturas, conforme representadas na Figura 19.

(1) **Estrutura de fase separada:** esta estrutura ocorre quando as cadeias do polímero não estão intercaladas com a argila, pois as argilas permanecem em sua estrutura aglomerada empilhada, ou seja, as camadas de argila não estão delaminadas – desta forma os materiais tendem a apresentar propriedades de microcompósitos convencionais.

(2) **Estrutura intercalada:** quando as cadeias poliméricas estão inseridas nas galerias. Nesta estrutura há um aumento da distância na camada basal, porém, as argilas são encontradas em sua estrutura empilhada ordenada, contudo as argilas agem como reforço do material.

(3) **Estrutura esfoliada:** quando as argilas estão completamente delaminadas e homoganeamente dispersas na matriz polimérica. Neste caso, a distância entre as argilas não depende mais de suas forças atrativas, e sim do enchimento. Além disto, esta última estrutura maximiza a interação polímero-argila apresentando maiores potenciais de melhoria nas propriedades da matriz polimérica (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; BILOTTI et al., 2009; SOUZA et al., 2013).

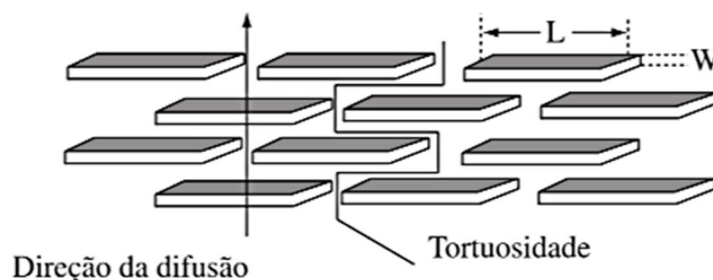
Figura 19. Estruturas de nanocompósitos poliméricos e argilas.

Fonte: Adaptado de ALEXANDRE; DUBOIS, 2000.

2.9 Permeabilidade dos nanocompósitos

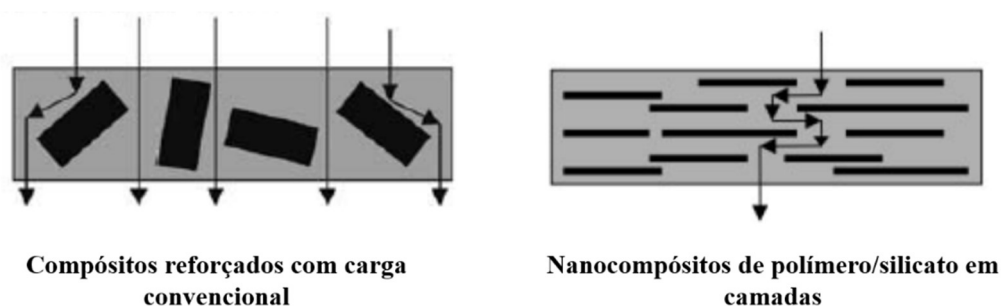
Há estudos reportados na literatura que relatam eficiência na redução de permeabilidade a oxigênio, dióxido de carbono e vapor d'água, na matriz de PLA com consequência da incorporação de camadas de argila (MAITI et al., 2002; CHANG et al., 2003; RAY & OKAMOTO, 2003b; THELLEN et al., 2005; CHOWDHURY, 2008; KOH et al., 2008; RHIM et al., 2009; KATIYAR et al., 2011) e na matriz de PBAT (CHIVRAC et al., 2007; MOHANTY & NAYAK, 2010; FUKUSHIMA et al., 2012; FUKUSHIMA et al., 2013a; FUKUSHIMA et al., 2013b; SANTOS et al., 2014; CHEN & YANG, 2015; OLIVATO et al., 2015).

O efeito das argilas atuando como barreiras nas matrizes poliméricas, forçando desta forma, o permeante a percorrer um caminho tortuoso através do nanocompósito é apresentado na Figura 20. As nanoplaquetas são dispersas uniformemente e consideradas retangulares, onde L=largura e W=espessura. Há três principais fatores que afetam a tortuosidade do caminho para a difusão das moléculas: (a) fração volumétrica das nanoplaquetas, (b) morfologia (exfoliação, orientação relativa à direção da difusão) e (c) razão de aspecto das nanopartículas (CHOUDALAKIS & GOTSIS, 2009; MORALES et al, 2010; REN et al., 2017).

Figura 20. Caminho tortuoso da difusão de um gás em um nanocompósito.

Fonte: CHOUDALAKIS; GOTSIS, 2009.

A Figura 21 ilustra um esquema comparativo entre caminhos formados por compósitos convencionais e nanocompósitos (RAY & OKAMOTO, 2003a).

Figura 21. Ilustração esquemática da formação do “caminho tortuoso” em nanocompósitos.

Fonte: RAY & OKAMOTO, 2003a.

Um modelo teórico da permeabilidade de gases nos filmes de nanocompósitos foi descrito por Nielsen (1967). Para tal modelo, Nielsen assumiu que as camadas de argila são orientadas perpendicularmente ao fluxo do gás permeante. Neste modelo, a permeabilidade ao gás dos nanocompósitos ($P_{nanocompósito}$) está relacionada com a permeabilidade da matriz polimérica (P_{matriz}), fração volumétrica da argila (ϕ), comprimento (L) e espessura (D) das camadas de argila, conforme apresentado na Equação 8 (CHOUDALAKIS & GOTSIS, 2009; MORALES et al., 2010; SOUZA et al., 2013; JOSHI et al., 2018).

$$\frac{P_{nanocompósito}}{P_{matriz}} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{L}{2D} \cdot \phi} \quad (\text{Equação 8})$$

Neste modelo é considerado um fator de tortuosidade, definido na Equação 9:

$$\tau = 1 + \left(\frac{L}{2D} \phi \right) = 1 + \frac{\alpha}{2} \phi \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

$\alpha = L/D =$ razão de aspecto das nanoplaquetas.

Um fator importante que interfere na permeabilidade de nanocompósitos é a agregação de camadas de silicato que conseqüentemente diminui a razão de aspecto das nanopartículas. À medida que se aumenta a concentração de argilas no nanocompósito mais difícil será manter um alto grau de dispersão e evitar a formação de estruturas intercaladas (CHOUDALAKIS & GOTSIS, 2009).

2.10 Fotodegradação

A radiação que é emitida pelo Sol atinge as camadas externas da atmosfera terrestre, apresentando um espectro de energia contínua no comprimento de onda entre a região de 0,7 nm e, aproximadamente, 3.000 nm. Na passagem através da atmosfera, parte da radiação de comprimento de onda longo é absorvida pelo vapor de água e dióxido de carbono. Finalmente, apenas parte do comprimento de onda curto da radiação UV atinge a superfície da terra, sendo esta parte a radiação entre 290 nm e 400 nm (ZWEIFEL, 2001). A radiação UV representa aproximadamente 6 % do total da radiação, sendo dividida em três faixas de radiação conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Faixas da radiação ultravioleta.

Tipo de radiação	Comprimento de onda (nm)
UV-A	315 - 400
UV-B	290 - 315
UV-C	< 290

Em consequência disto, diversos agentes estabilizadores/bloqueadores à radiação UV têm sido desenvolvidos em função de proteger diversos produtos, como têxteis, plásticos entres outros. Estes estabilizadores podem ser tanto orgânicos como inorgânicos (YANG et al., 2004).

Os bloqueadores inorgânicos são geralmente óxidos semicondutores, tais como: TiO_2 (dióxido de titânio), ZnO (óxido de zinco), SiO_2 (dióxido de silício), Al_2O_3 (óxido de alumínio). Em comparação com os absorvedores orgânicos, alguns compostos inorgânicos como TiO_2 , por exemplo, são preferidos devido às suas características de não toxicidade, estabilidade química sob altas temperaturas e exposição à radiação UV, entre outras (YANG et al., 2004).

Muitos materiais poliméricos sofrem degradação, como por exemplo a fotoxidação que é causada devido à uma combinação da ação da luz e oxigênio. Com intuito de inibir ou retardar este tipo de degradação, foram desenvolvidos produtos que são denominados estabilizadores de luz UV. Estes interferem no processo químico ou físico da degradação polimérica induzida pela radiação ultravioleta (ZWEIFEL, 2001).

Há diversos aditivos anti-UV que podem ser utilizados para estabilizar a radiação UV emitida. Podem ser classificados em: Absorvedores de UV – que atuam essencialmente na absorção da energia ultravioleta prejudicial dissipando-a em forma de energia térmica (calor); Filtros – que filtram a energia emitida no comprimento de onda que causa reações químicas na superfície dos polímeros; Supressores de estado excitados (do inglês *quencher*) – que possuem estados excitados de energia mais baixa que a energia do estado excitado do cromóforo do polímero, para que haja transferência de energia de um para o outro; e HALS – estabilizadores de luz de amins estericamente impedidas (do inglês *hindered amine light stabilizer*) – onde a ação estabilizante é ativada por uma reação fotoquímica, sendo que seu mecanismo é autoregenerativo (ZWEIFEL, 2001; DE PAOLI, 2010). Neste trabalho daremos ênfase aos filtros.

Os filtros agem de maneira a impedir que a radiação atinja o polímero, evitando desta forma, que as reações de formação de radicais livres sejam iniciadas. O filtro mais comumente utilizado é o dióxido de titânio (TiO_2), na sua forma cristalina rutilo com tamanho de partícula inferior a 100 nm, pois se estiver em tamanho de partícula maior, por ser de espécie branca, causará espalhamento de luz em toda faixa de comprimentos de onda na região do visível, causando como consequência a coloração branca no polímero, agindo como pigmento branco (DE PAOLI, 2010).

Os filtros inorgânicos envolvem processos de proteção tanto por absorção quanto por espalhamento da radiação, agindo como barreiras físicas que não permitem a passagem da radiação UV. São constituídos de partículas também denominadas pigmentos inorgânicos, sendo que o tamanho destas partículas é de suma importância tanto para sua eficácia quanto para a aparência do produto, dependendo da aplicação (ARAUJO & SOUZA, 2008).

A degradação causada pela radiação UV pode afetar tanto a embalagem quanto o produto a ser embalado, onde a proteção contra a incidência de luz é necessária quando o produto é sensível a reações de deterioração. Como exemplo, a fotodegradação de pigmentos, é responsável pela alteração da coloração do produto. Já em produtos de laticínios, pode contribuir para o surgimento de odores e sabores indesejáveis (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

Por esses motivos, a transmissão de luz é uma importante propriedade na área de embalagens de alimentos.

2.10.1 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O TiO_2 tem recebido bastante atenção devido à sua boa estabilidade térmica, acessibilidade e propriedades catalíticas, sendo utilizado em várias aplicações tais como, foto atividade eletroquímica, conversão de energia solar, fotocatalise, detecção de UV, sensor de ultrassom (MOFOKENG & LUYT, 2015), bem como propriedades antimicrobianas e anticorrosivas. Muitos estudos confirmaram que o TiO_2 também é um reforço promissor amplamente utilizado em matrizes de polímeros biodegradáveis (CHOU et al., 2012).

Há três tipos de TiO_2 polimorfos encontrados na natureza, sendo eles: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico), sendo este último a forma mais rara de ser encontrada e instável. Os mais frequentemente usados nas indústrias de tintas são anatase

e rutilo. Estes se diferem em índices de refração (2,554 e 2,616) e densidade (3,90 g/cm³ e 4,27 g/cm³), respectivamente, sendo que suas propriedades catalíticas são as maiores diferenças entre estes. Ambos absorvem luz na região UV próximo, sendo 385 nm para o anatase e 410 nm para o rutilo (WOJCIECHOWSKI et al., 2015).

Recentemente, tem havido um crescente aumento nas pesquisas referentes à incorporação de nanopartículas em matrizes poliméricas. Compostos inorgânicos nanoparticulados tais como TiO₂, ZnO, SiO₂ (sílica), Al₂O₃ e nitreto de silício têm sido adicionados aos tecidos e polímeros com o intuito de melhorar suas propriedades (MOFOKENG & LUYT, 2015). Nestes estudos, a incorporação de nanopartículas, como nano dióxido de titânio (nTiO₂) às matrizes poliméricas biodegradáveis tem apresentado resultados promissores para a aplicação em embalagens.

O nTiO₂ apresenta várias vantagens quando incorporados às matrizes poliméricas, tais como, alta área de superfície de contato, boas propriedades mecânicas, propriedade de barreira UV e efeito bactericida (BAO et al., 2015).

Alguns estudos foram realizados utilizando o nTiO₂ como bactericida (LIN et al., 2015; YEMMIREDDY & HUNG, 2015). Xing et al. (2012) estudaram as propriedades físicas e bactericidas do nTiO₂ em filmes de polietileno (PE), e observaram que as análises físicas mostraram que as nanopartículas de TiO₂ aumentaram a resistência a tração e alongamento na ruptura das amostras de filme de PE além de apresentar efeito de atividade bactericida (XING et al., 2012).

Nakayama & Hayashi (2007) incorporaram nano-TiO₂ na matriz de PLA e estudaram a fotodegradação. Os pesquisadores observaram que os nanocompósitos apresentaram reações fotocatalíticas que podem ser controladas de acordo com o tamanho das nanopartículas de TiO₂ (NAKAYAMA & HAYASHI, 2007).

O TiO₂ pode refletir a luz UV emitida ou promover reações fotoquímicas nos filmes, ou absorvendo a radiação UV ou de forma a eliminar os radicais livres (WOJCIECHOWSKI et al., 2015).

A utilização de TiO₂ é aprovada pela *Food and Drug Administration* (FDA) para uso em alimentação humana, fármacos, cosméticos e materiais em contato com alimentos (YEMMIREDDY & HUNG, 2015).

Diante disto, as nanopartículas de TiO₂ mostram-se promissoras para a utilização em bioplásticos, apresentando multifuncionalidade. Até a presente pesquisa não foram

encontrados estudos de nanopartículas de TiO_2 em PBAT objetivando a proteção de barreira à radiação UV, sendo motivadora uma investigação desta natureza.

CAPÍTULO 3

ANÁLISE PRÉVIA DAS NANOCARGAS

Resumo

Neste capítulo são apresentadas as análises de caracterização realizadas nas nanocargas, bem como, a metodologia utilizada para a seleção das nanoargilas mais promissoras para serem incorporadas ao PBAT, com o objetivo de melhorar sua propriedade de barreira ao oxigênio, vapor d'água e à radiação UV.

3.1 Introdução

É de suma importância a caracterização das nanocargas a serem utilizadas para que a partir disto uma análise crítica possa ser feita para a seleção das nanocargas que apresentem características promissoras para a aplicação desejada.

Para apresentar boas propriedades de barreira a gases é necessário que as cargas utilizadas apresentem alta razão de aspecto.

Conforme discutido no CAPÍTULO 2, as argilas montmorilonitas são bastante utilizadas para modificação de polímeros, e contribuem de forma significativa na melhoria de propriedades físicas e químicas dos polímeros, tais como: propriedades mecânicas, térmicas, de permeabilidade, resistência a chama entre outras. No entanto, a modificação organofílica na mesma é necessária para melhorar a interação entre argila/polímero. Neste trabalho foi utilizada uma argila montmorilonita organofílicamente modificada com sal alquilmetil-bis-hidroxietilamônio (Cloisite 30 B); uma sepiolita não tratada, que tem apresentado resultados promissores para utilização como reforço de polímeros biodegradáveis (FUKUSHIMA et al., 2012), e um nTiO₂ para atuar como barreira física contra a radiação ultravioleta.

3.2 Materiais

Foram estudados neste projeto dois diferentes tipos de nanoargilas e um óxido inorgânico. As características destas nanocargas são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Especificação das nanocargas utilizadas.

Tipo de nanopartícula	Montmorilonita	Sepiolita	Dióxido de Titânio
Nome comercial	Cloisite 30B	Sepiolite 70253	Dupont Light Stabilizer 210
Composição química	$Mx(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4^*$	$Mg_2H_2(SiO_3) \cdot 3 \cdot xH_2O$	TiO_2
Tratamento superficial	$ \begin{array}{c} CH_2CH_2OH \\ \\ H_3C - N^+ - T \\ \\ CH_2CH_2OH \end{array} $ alquilmetil-bis- hidroxietilamônio **	-	Óxido de Alumínio máximo 10 % wt
Fornecedor	Southern Clay (USA)	Sigma Aldrich	DuPont
Tamanho típico das partículas	10 % menores que 2 μm 50 % menores que 6 μm 90 % menores que 13 μm	-	130 - 140 nm 10 - 20 % > 100nm
Volume livre	0,23 g/cm ³	-	-
Densidade específica	1,98 g/cm ³	2,00 - 2,30 g/cm ³	3,70 g/cm ³
Resultado de DRX	d(001)= 1,85 nm	-	
Nomenclatura no texto	MMT	SEP	nTiO ₂
Fonte	SOUTHERN CLAY, 2016	SIGMA ALDRICH, 2016	DUPONT, 2014

*M representa cátions monovalentes; x representa o grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3)

**T= *tallow* (~65 % C18; ~30 % C16; ~5 % C14)

3.3 Métodos

Foram realizadas as seguintes análises para caracterização das nanopartículas.

3.3.1 Análise de adsorção química e física – ASAP

A análise de área superficial e volume de poros foi realizada com equipamento analisador de área superficial por adsorção química (AQ) e física (AF) da marca Micromeritics, modelo ASAP 2010 (Austin, EUA) instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.3.2 Densidade aparente

A densidade aparente das nanocargas foi determinada com equipamento picnômetro a gás He, MICROMERITICS, modelo AccuPyc 1330 (Norcross, EUA), instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

Foram realizadas análises de FTIR no modo transmitância utilizando o acessório SNAP-IN BASEPLATE (método KBr) na faixa de varredura de 4000 a 400 cm⁻¹ para todas as nanocargas. As análises foram realizadas no equipamento FT-IR Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 (Madison/USA), localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.3.4 Difração de raios X – DRX

A análise de DRX foi realizada em equipamento Rigaku, modelo Multiflex, instalado no Laboratório de DRX do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Foram realizadas as análises de difração de raios-X com varredura na faixa de 1,3° a 50° (2θ), radiação de Kα do Cu (λ= 1,54), tensão de 40kV e corrente 20 mA. Os valores de espaçamento basal foram calculados pela aplicação da Lei de Bragg conforme Equação 10.

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \Rightarrow d = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:

n = número inteiro positivo;

λ = comprimento de onda do raio X;

d = distância entre as camadas ou planos de átomos;

θ = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos (ângulo de difração).

3.3.5 Análise termogravimétrica – TGA

A estabilidade térmica das nanocargas foi avaliada por TGA. Utilizou-se um programa de aquecimento a uma taxa fixa de 20 °C/min na faixa de 25 °C (temperatura ambiente) a 1000 °C sob fluxo de nitrogênio no equipamento Shimadzu, modelo TGA-50M (Kyoto, Japan), localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura – MEV/EDS

Esta análise foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios X, modelo do MEV - LEO 440i, modelo do detector – 6070, ambos da marca LEO Electron Microscopy/ Oxford (Cambridge, Inglaterra). Previamente as amostras receberam recobrimento de ouro com espessura estimada de 200 Å.

3.3.7 Microscopia eletrônica de transmissão – MET

A análise de MET foi realizada com objetivo de determinar a razão de aspecto das argilas. Utilizou-se microscópio FEI TECNAI G² F20 HRTEM 200 kV, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As amostras foram dispersas em álcool isopropílico e então depositadas grades de cobre revestidas de carbono.

3.3.8 Razão de aspecto

A razão de aspecto (L/D) das nanopartículas foi determinada a partir dos valores do comprimento (L) e espessura (D) observados nas micrografias obtidas pela análise de MET, utilizando-se o *software* ImageJ. Aproximadamente 30 medições foram realizadas para as nanoargilas e 150 medições para o nTiO₂ no cálculo da média.

3.4 Resultados e Discussões

3.4.1 Caracterização das nanopartículas

A medida de área específica é importante pois permite a avaliação de transformações estruturais que possam ocorrer nos processos de modificação das argilas. Esta medida é realizada com base nas análises de isoterma de adsorção-dessorção na temperatura de nitrogênio líquido realizada mais comumente por dois métodos clássicos: modelo de BET (Barret, Joyner e Halenda) e modelo de Langmuir (PAIVA et al., 2008).

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados de caracterização das nanopartículas estudadas como, área superficial avaliada pelo método de BET, volume de poros, densidade e razão de aspecto.

As camadas estruturais da montmorilonita apresentam espessura que pode chegar a 1 nm, já suas dimensões laterais podem variar de 300 Å a microns. Esta argila possui área superficial de aproximadamente 800 m²/g (PAIVA et al., 2008). A área específica encontrada para a montmorilonita organofilicamente modificada utilizada neste estudo foi muito inferior a 800 m²/g, sendo de aproximadamente 8,6 m²/g. Esta variação tão discrepante pode ser devido aos agregados dos sais quaternários de amônio impedirem a entrada de moléculas de nitrogênio nas partículas (PAIVA et al., 2008).

A sepiolita por sua vez, pode apresentar áreas específicas externas de até 300 m²/g e áreas específicas internas, devido a seus canais e poros, de até 400 m²/g, tornando-a uma das argilas com maiores áreas específicas (COELHO et al., 2007). De acordo com resultados analisados por BET a argila sepiolita utilizada neste trabalho possui área superficial bem próxima das especificadas na literatura, de 281,8 m²/g.

A razão de aspecto das nanoargilas foi calculada por medições realizadas das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão que está apresentada adiante no item 3.4.6.

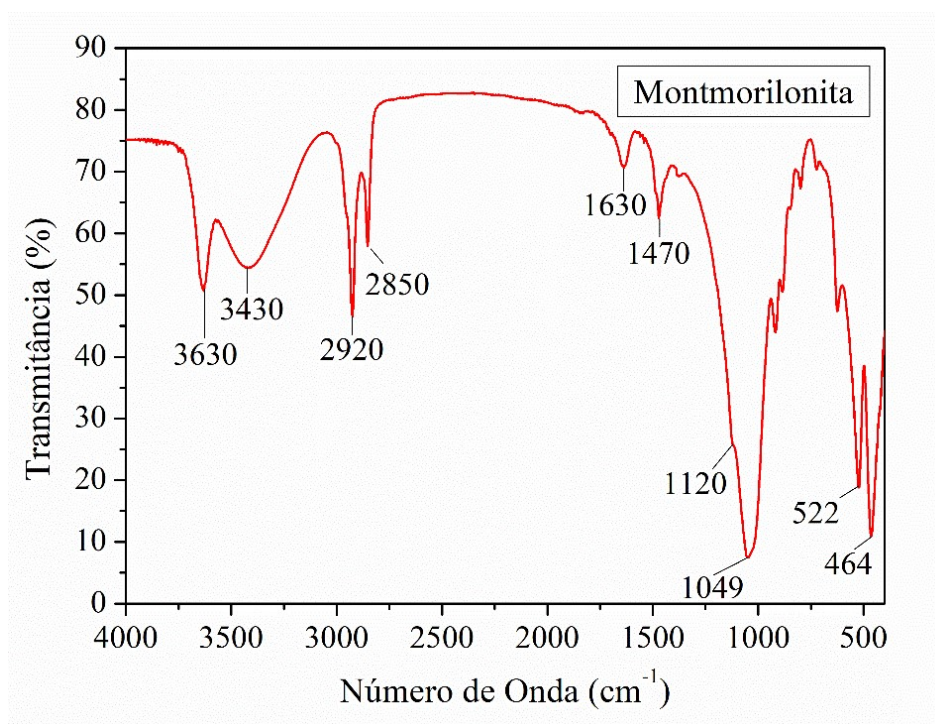
Tabela 8. Caracterização das nanopartículas.

Características	Montmorilonita	Sepiolita	Óxido metálico
BET	8,552 m ² /g	282,824 m ² /g	39,821 m ² /g
Volume do poro	0,0255 cm ³ /g	0,539 cm ³ /g	0,075 cm ³ /g
Densidade	1,859 cm ³ /g	2,329 cm ³ /g	3,670 cm ³ /g
Razão de aspecto	600	32	-

3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

Montmorilonita

Na Figura 22 é apresentado o espectro de FTIR da argila montmorilonita.

Figura 22. Espectroscopia de FTIR da argila montmorilonita.

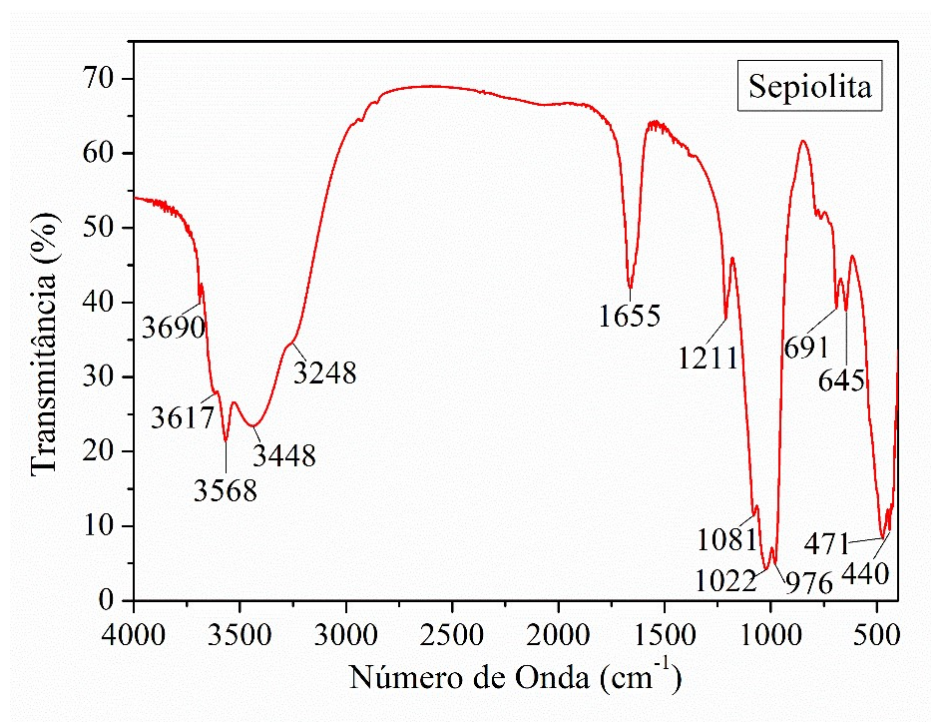
As principais bandas de absorção observadas foram as 3630 cm⁻¹ e 3430 cm⁻¹, que podem ser atribuídas ao estiramento das ligações Si–OH e grupos –OH da água entre camadas (JOSHI et al., 2009; RAMADAN et al., 2010). As bandas em 2926 cm⁻¹ e 2853 cm⁻¹, são

associadas aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos --CH_2 (ZHOU et al., 2009; RAMADAN et al., 2010). A banda de 1630 cm^{-1} refere-se à deformação dos grupos --OH da água (JOSHI et al., 2009; RAMADAN et al., 2010). A banda 1464 cm^{-1} corresponde à deformação dos grupos --CH_2 (ZHOU et al., 2009; RAMADAN et al., 2010). As bandas em 1120 cm^{-1} e 1049 cm^{-1} que ocorrem devido à deformação e estiramento das ligações Si--O (ZHOU et al., 2009; JOSHI et al., 2009; RAMADAN et al., 2010) e as bandas em 522 cm^{-1} e 464 cm^{-1} correspondem aos estiramentos de Al--O e Mg--O , respectivamente (ZHOU et al., 2009; RAMADAN et al., 2010).

Sepiolita

Na Figura 23 é apresentado o espectro de FTIR da argila sepiolita.

Figura 23. Espectroscopia de FTIR da argila sepiolita.



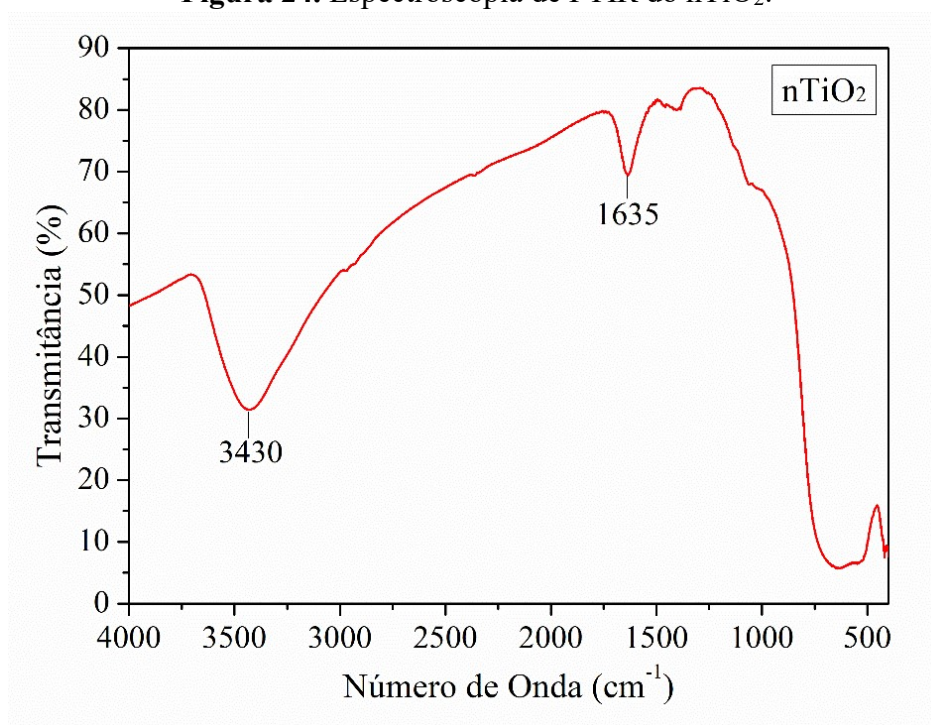
Foram observadas as seguintes bandas características da argila: 3690 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento dos grupos silanóis na superfície da sepiolita (DARDER et al., 2017). As bandas na faixa de $3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$ que ocorrem devido à presença de diferentes tipos de água (absorvida, coordenada, zeolítica) e grupos O--H coordenados a cátions metálicos, especialmente Mg--OH (DARDER et al., 2006; DARDER et al., 2017; RODRIGUEZ et al.,

2007; ZADAKA-MIR et al., 2013). A banda 1655 cm^{-1} corresponde à deformação H–O–H da água coordenada (DARDER et al., 2017; ZADAKA-AMIR et al., 2013). A banda em 1022 cm^{-1} é atribuída às vibrações de Si–O–Si no plano (DARDER et al., 2017; ZADAKA-AMIR et al., 2013). E as bandas 1211 , 1081 , 975 cm^{-1} são associadas às ligações Si–O (ZADAKA-AMIR et al., 2013).

Nano Dióxido de Titânio

Na Figura 24 é apresentado o espectro de FTIR do nTiO₂.

Figura 24. Espectroscopia de FTIR do nTiO₂.



Observa-se as bandas 3430 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} , que são atribuídas ao estiramento dos grupos O–H da superfície e das moléculas de água adsorvidas (YANG et al., 2014; HE et al., 2016). As bandas abaixo de 900 cm^{-1} podem ser associadas ao estiramento simétrico das ligações Ti–O (HE et al., 2016; DENG et al., 2017).

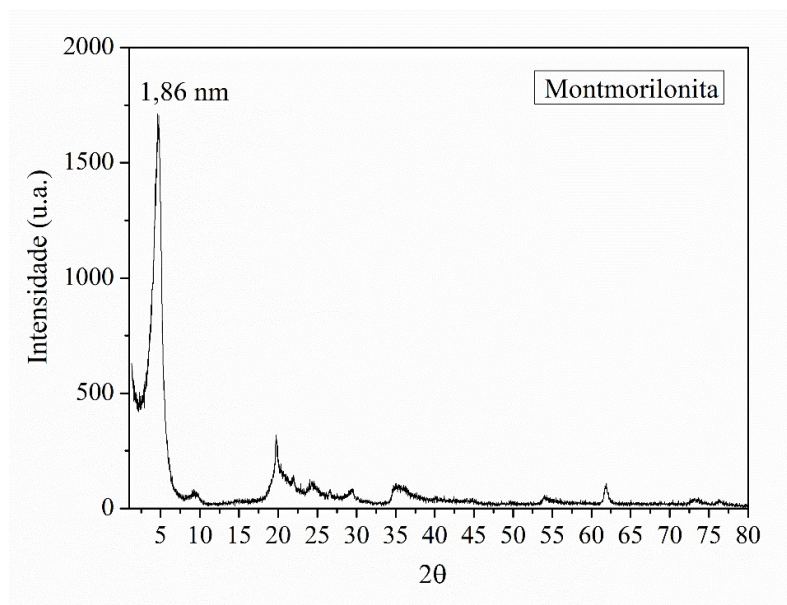
3.4.3 Difração de raios X – DRX

Os difratogramas das argilas montmorilonita (Cloisite 30B) e sepiolita, bem como do nano dióxido de titânio, são apresentados nas Figuras 25, 26 e 27, respectivamente.

Montmorilonita

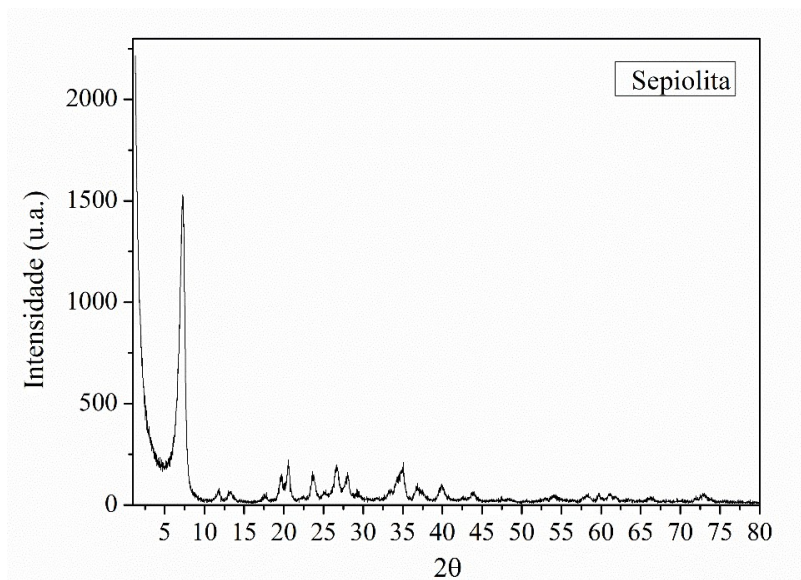
A Cloisite 30B é caracterizada por um pico de difração de $2\theta = 4,74^\circ$, que corresponde a um espaçamento basal de 1,86 nm referente ao plano d(001). Os valores quantificados são coerentes aos informados na ficha técnica do material e próximos aos encontrados na literatura (FUKUSHIMA et al., 2012; SOUZA et al, 2014).

Figura 25. Difratograma de raio-X da argila montmorilonita.



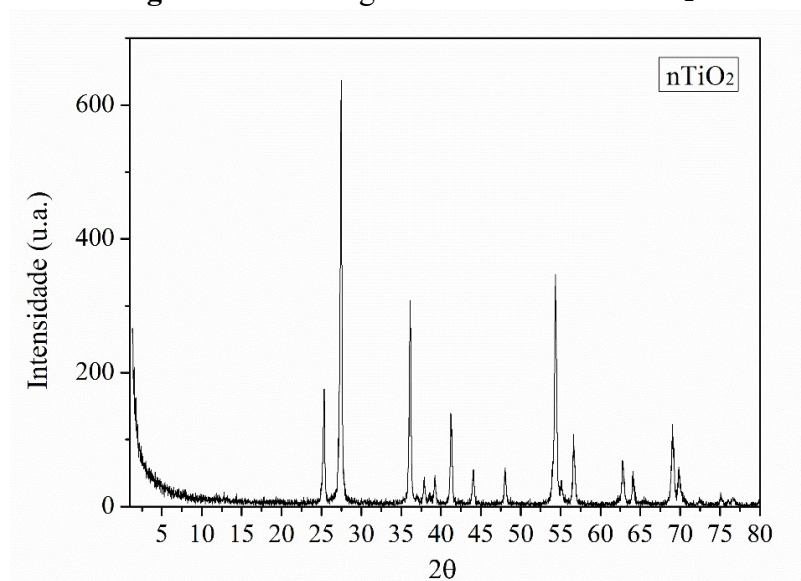
Sepiolita

O difratograma da sepiolita (Figura 26) apresenta picos característicos em $2\theta = 7,2^\circ$ relacionado ao plano cristalino da sepiolita (110), e picos em $13,2^\circ, 19,7^\circ, 20,6^\circ, 23,7^\circ, 26,6^\circ, 27,9^\circ, 29,3^\circ, 33,3^\circ$ e $35,1^\circ$ atribuídos aos planos (110), (040), (031), (131), (260), (080), (351), (261), (281) e (371), respectivamente. Com distâncias interplanar correspondentes de 0,67 nm, 0,45 nm, 0,43 nm, 0,37 nm, 0,33 nm, 0,31 nm, 0,30 nm, 0,26 nm e 0,25 nm, respectivamente (SHAKIL et al., 2017).

Figura 26. Difratoograma de raio-X da argila sepiolita.

Nano Dióxido de Titânio

Na Figura 27 pode-se observar que o nTiO_2 apresenta picos característicos tanto na forma de anatase quanto na forma rutilo. Os principais picos de difração da forma anatase estão em $2\theta = 25,2^\circ; 37,8^\circ; 48,2^\circ; 53,8^\circ$ e $55,0^\circ$ – que correspondem aos planos (101), (004), (200), (105) e (211), respectivamente. O principal pico de difração da forma rutilo está em $2\theta = 27,4^\circ$, correspondente ao plano (110), porém, pode ser identificado também pelos picos em $2\theta = 36,2^\circ; 41,3^\circ; 44,1^\circ; 54,4^\circ; 56,7^\circ; 62,8^\circ; 64,1^\circ$ e $69,0^\circ$ (SANSIVIERO & FARIA, 2015).

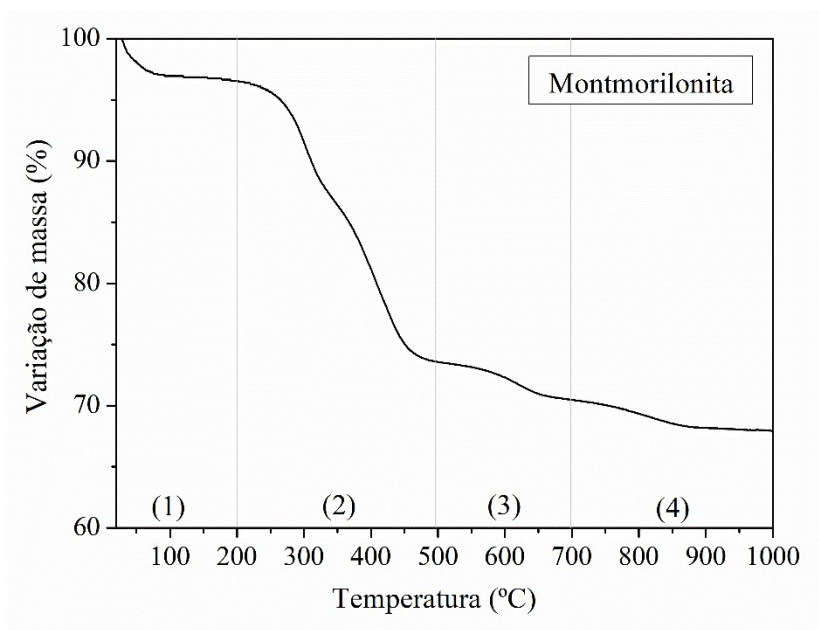
Figura 27. Difratoograma de raio-X do nTiO_2 .

3.4.4 Análise termogravimétrica – TGA

Montmorilonita

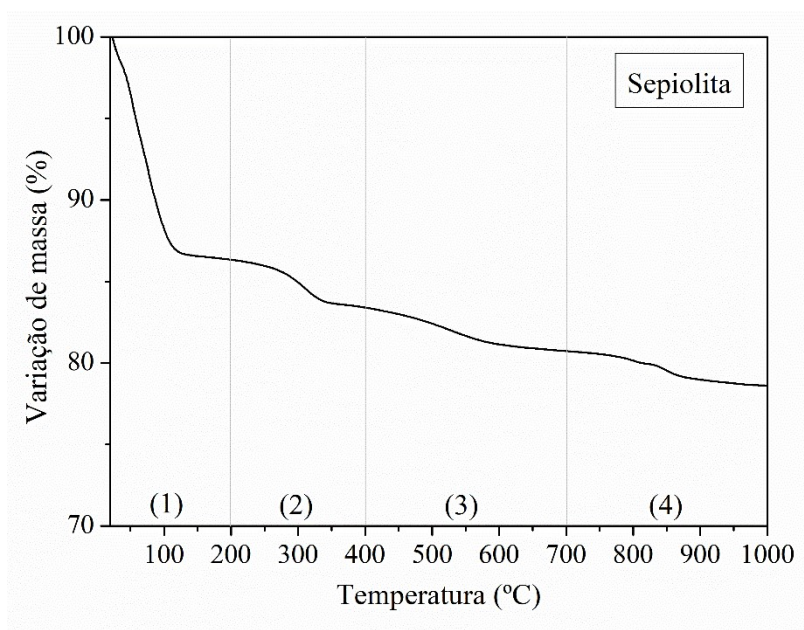
Na análise da decomposição térmica da montmorilonita (Figura 28) observa-se que a mesma pode ser dividida em 4 regiões. A primeira ocorre abaixo de 180 °C e é referente à dessorção de água e de espécies gasosas como N₂ e CO₂. A segunda ocorre no intervalo de 200 a 500 °C e compreende a decomposição de espécies orgânicas. A terceira ocorre de 500 a 700 °C e compreende a desidroxilação das camadas de aluminossilicato. Finalmente, na quarta região, de 700 a 1000 °C, ocorre a evolução dos produtos associados ao resíduo carbonáceo orgânico (XIE et al., 2002; EZQUERRO et al., 2015).

Figura 28. Curva termogravimétrica da argila montmorilonita.



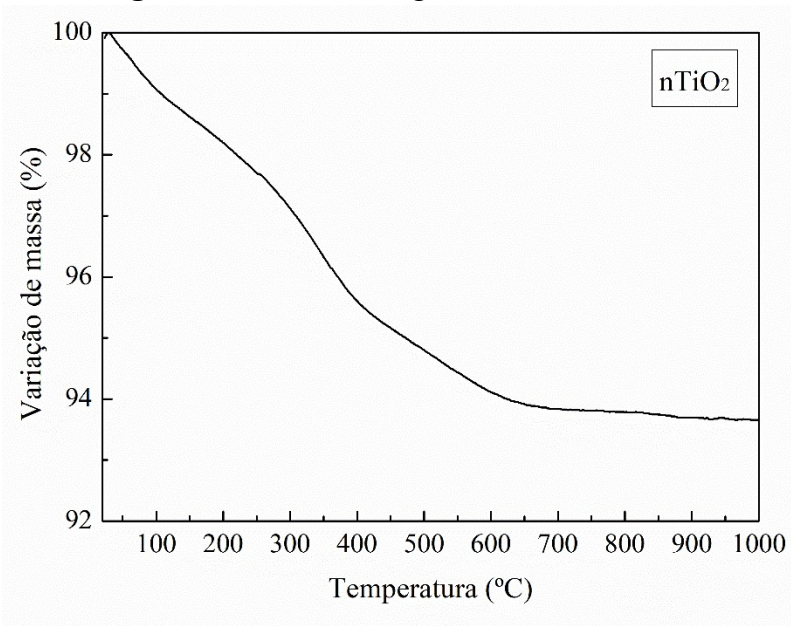
Sepiolita

Já na curva do TGA da sepiolita (Figura 29) observa-se uma primeira perda de massa perto dos 100 °C a qual pode ser associada à água adsorvida e água zeolítica fisicamente ligada à sepiolita na sua superfície externa e nos canais estruturais. A segunda perda de massa, perto dos 300 °C está associada à perda de duas das quatro moléculas de água coordenadas da folha octaédrica. A 500 °C ocorre a perda de mais duas moléculas de água coordenadas e a desidroxilação da folha tetraédrica e, por último, perto dos 800 °C, ocorre uma perda correspondente aos grupos hidroxila (ALKAN & BENLIKAYA, 2007; LIANG et al., 2011).

Figura 29. Curva termogravimétrica da argila sepiolita.

Nano Dióxido de Titânio

No TGA do nTiO_2 (Figura 30) observa-se somente uma perda de massa de aproximadamente 5 %, a qual é atribuída à perda de água adsorvida através de aquecimento da temperatura ambiente a 500 °C (ZHOU et al., 2017, MATHUMBA et al., 2017).

Figura 30. Curva termogravimétrica do nTiO_2 .

3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura – MEV/EDS

Montmorilonita

Nas micrografias da argila montmorilonita, Figura 31, é possível observar a sua estrutura em forma lamelar de perfil irregular (COELHO et al., 2007), apresentando morfologia moderadamente não-agregada (PAIVA et al., 2008). Com base nas análises realizadas por EDS, na Tabela 9 são apresentados os elementos químicos que constituem a montmorilonita organofilicamente modificada utilizada neste estudo.

Figura 31. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da argila montmorilonita (a) e EDS (b).

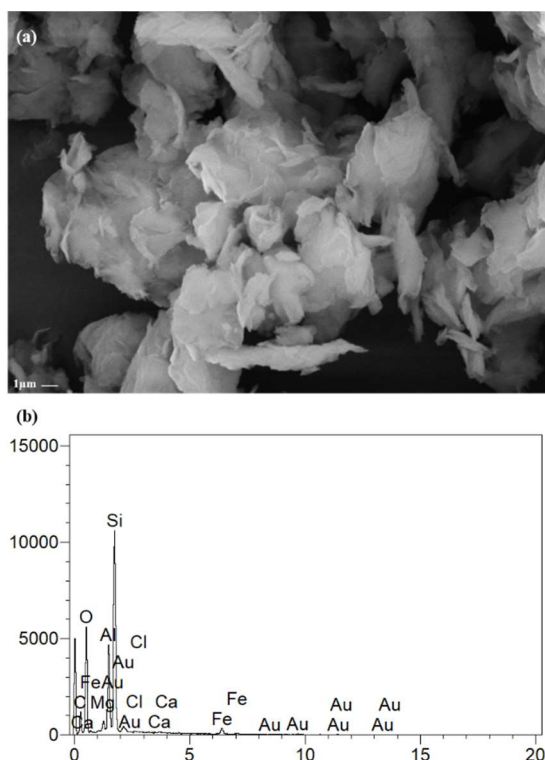


Tabela 9. Composição elementar da montmorilonita organofílica.

Elemento	Porcentagem (%)
O	57,0
Si	28,0
Al	11,0
Mg	1,2
Fe	2,4
Ca	0,2
Cl	0,2

Sepiolita

De acordo com a Figura 32, as micrografias apresentam morfologia fibrosa da sepiolita que possui forma de agulhas. As interações entre as fibras formam densos aglomerados, que também foram observados em estudos realizados por García - López et al. (2010). As análises de EDS, Tabela 10, mostraram os principais elementos que constituem a sepiolita natural e suas concentrações.

Figura 32. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da argila sepiolita (a) e EDS (b).

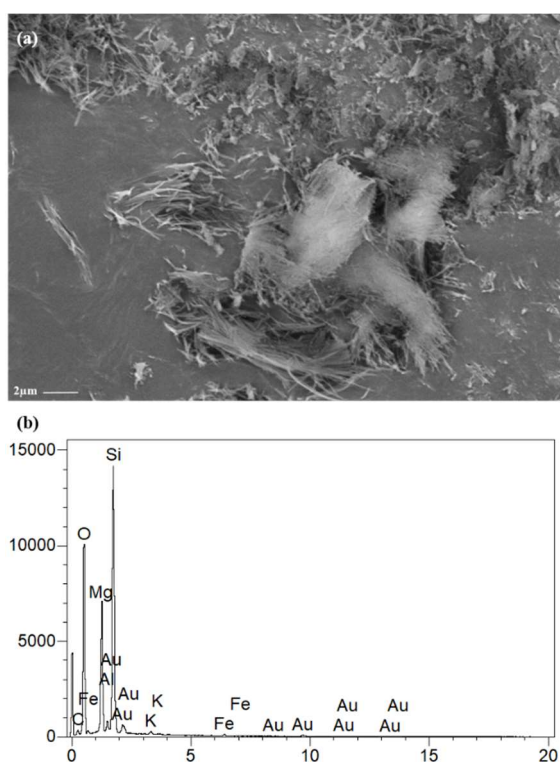


Tabela 10. Composição elementar da sepiolita.

Elemento	Porcentagem (%)
O	57,0
Si	27,0
Mg	14,0
Al	1,0
K	0,5
Fe	0,5

Nano Dióxido de Titânio

Devido à sua dimensão estar em escala nanométrica, não é possível observar com clareza a morfologia do nTiO_2 , (Figura 33), sendo necessária analisar via microscópio eletrônico de transmissão. Porém, observa-se a aglomeração destas nanopartículas, que podem ser formadas por forças fracas como de Van der Waals (COSTA et al., 2006; ZHUANG et al., 2009). Na Tabela 11 são apresentados os principais elementos desta nanopartículas analisados por EDS.

Figura 33. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do nTiO_2 (a) e EDS (b).

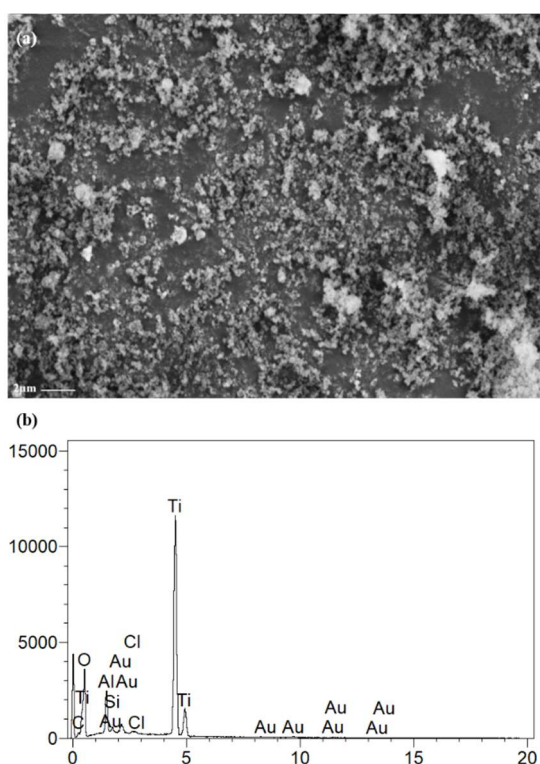


Tabela 11. Composição elementar do nTiO_2 .

Elemento	Porcentagem (%)
O	55,0
Ti	40,3
Al	4,0
Si	0,5
Cl	0,2

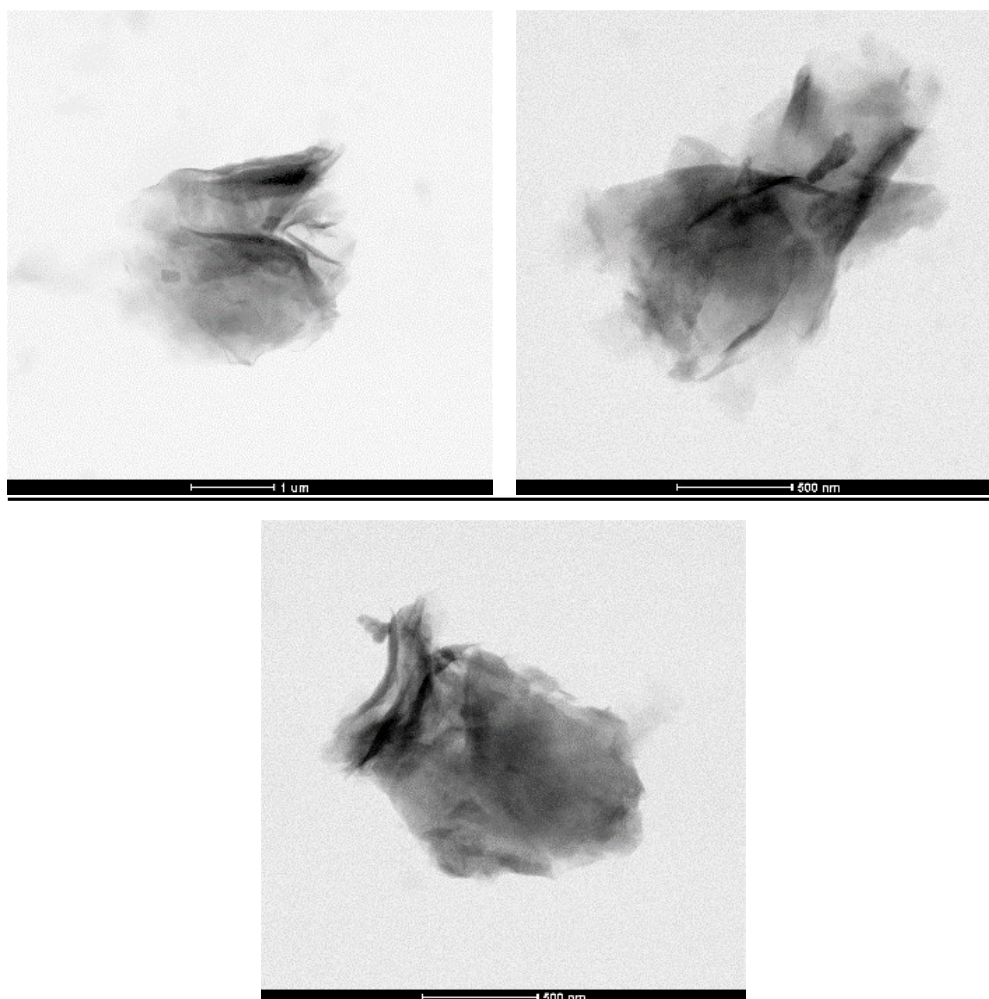
3.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão – MET

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada com o objetivo de avaliar a razão de aspecto das nanoargilas, os cálculos foram realizados utilizando o *software* ImageJ. As imagens apresentadas aqui são representativas de todas as imagens utilizadas para os cálculos de razão de aspecto.

Montmorilonita

Na Figura 34, são apresentadas as micrografias da argila montmorilonita. É possível observar que esta argila possui formato irregular de suas lamelas. Seu comprimento médio é de 600 nm, com base em aproximadamente 40 medições. Para o cálculo de razão de aspecto considerou-se a espessura de 1 nm (RAY & OKAMOTO, 2003a).

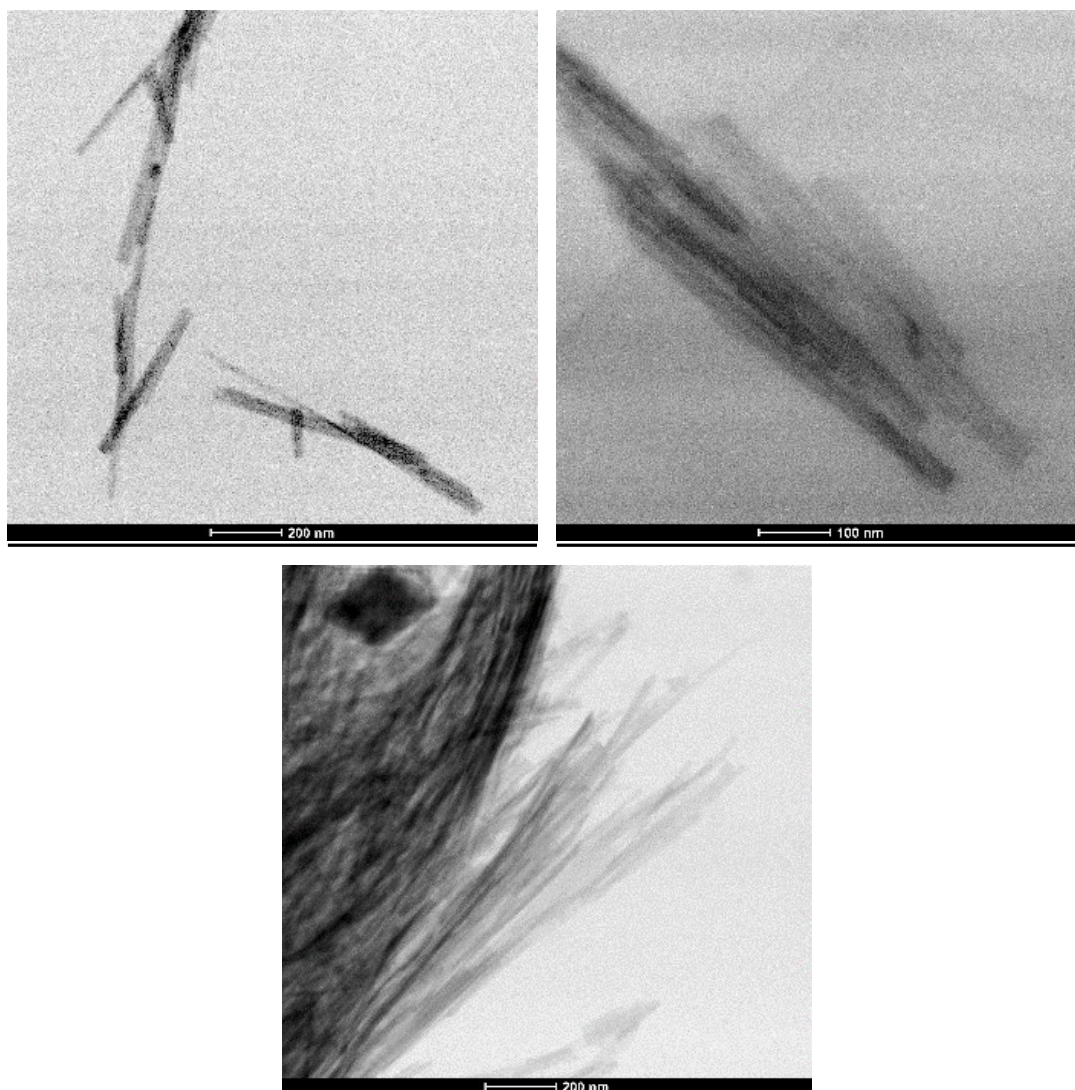
Figura 34. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da argila montmorilonita.



Sepiolita

As micrografias apresentadas na Figura 35 confirmam que a sepiolita natural estudada apresenta uma morfologia fibrosa característica (comprimento, largura) compostas de estruturas compridas semelhantes a agulhas dispostas em paralelo (SABAH & OUKI, 2017). Suas fibras consistem em morfologia média de 550 nm de comprimento e 17 nm de largura. Para os cálculos realizadas aproximadamente 30 medições. Observa-se que as fibras da sepiolita formaram aglomerados, que ocorre devido à interação superficial entre as partículas individuais. Este comportamento também foi observado por Liang et al. (2011).

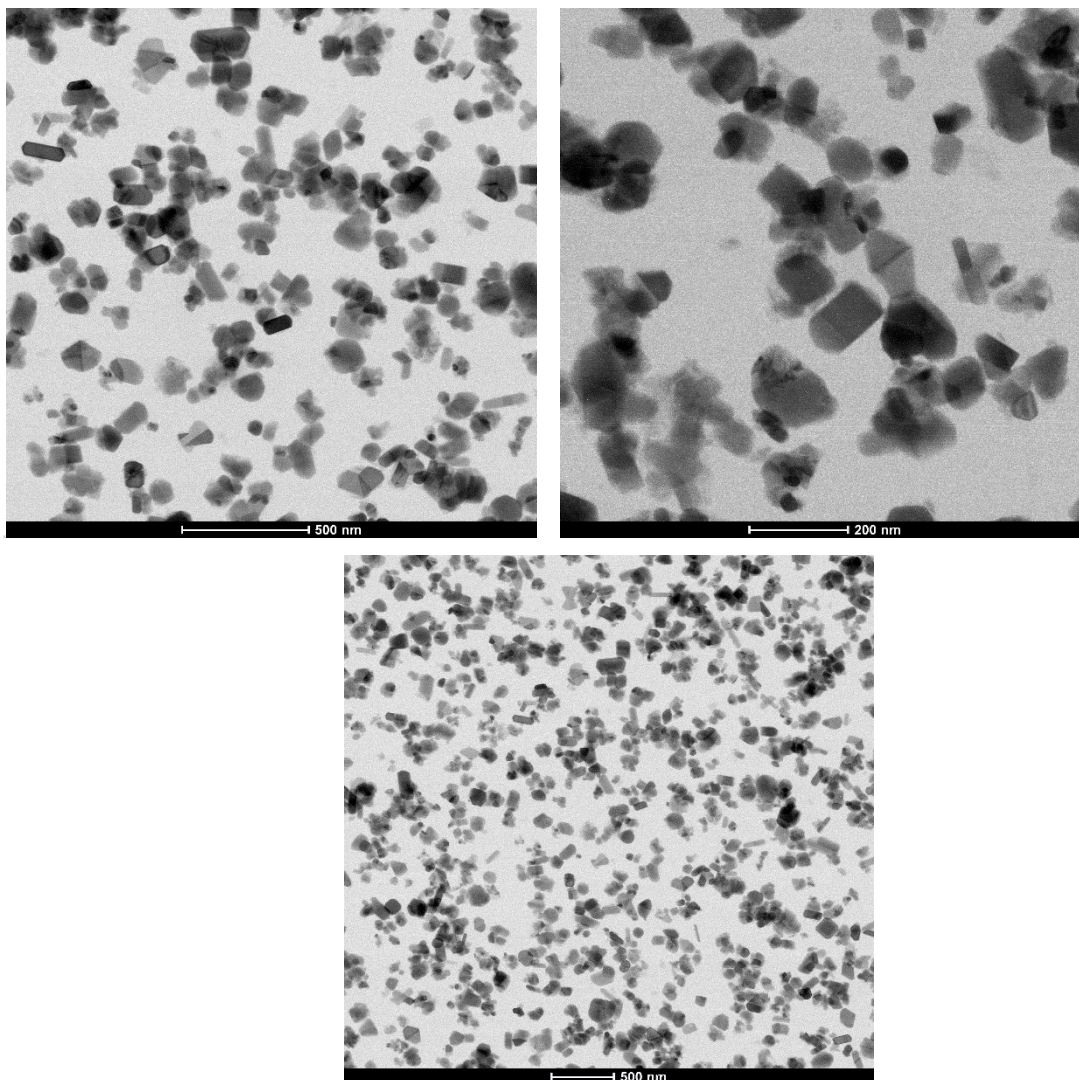
Figura 35. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da argila sepiolita.



Nano Dióxido de Titânio

Na Figura 36, são apresentadas as micrografias do nTiO₂. O diâmetro médio das partículas é de 132 nm, com base em aproximadamente 150 medições, estando em acordo com a ficha técnica do material.

Figura 36. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de nTiO₂.



CAPÍTULO 4

PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Resumo

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados na obtenção dos nanocompósitos, bem como, o processamento e preparação dos filmes.

Um planejamento fatorial foi realizado para verificar a influência das nanopartículas na matriz polimérica estudada, assim como a interação entre elas. O planejamento experimental e os métodos utilizados para determinação das concentrações das nanocargas são apresentados neste capítulo.

4.1 Materiais

• Polímero

Utilizou-se na preparação de nanocompósitos o polímero PBAT (Ecoflex® F Blend C1200) produzido e fornecido pela empresa BASF. Esta resina é indicada para filmes por extrusão, e suas propriedades são similares ao PEBD, é soldável e possível de se fazer impressão (BASF, 2013). As especificações do material encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12. Propriedade típicas do Ecoflex® F Blend C1200.

Propriedades	Valor	Método
Densidade	1,25 – 1,27 g/cm ³	ISO 1183
MFR (190 °C, 2,16 Kg)	2,7 – 4,9 g/10 min.	ISO 1133
MVR (190 °C, 2,16 Kg)	2,5 – 4,5 mL/10 min.	ISO 1133
Ponto de fusão	110 – 120 °C	DSC
<u>Taxas de permeabilidade:</u>		
Oxigênio ¹	1200 cm ³ /(m ² .dia.bar)	ASTM D 3985
Vapor d'água ²	135 g/(m ² .dia)	ASTM F-1249

¹ 23 °C, seco

² 23 °C, 85 % UR

• **Nanopartículas:** nanoargilas montmorilonita (Cloiste 30B) e sepiolita (Sepiolite 70253), e nano TiO₂ (Dupont Light Stabilizer 210), caracterizados no Capítulo 3.

4.2 Métodos de preparação dos nanocompósitos

4.2.1 Determinação da concentração das argilas

- **Montmorilonita (MMT)**

As concentrações de montmorilonita utilizadas no planejamento experimental foram definidas a partir da fração volumétrica ideal considerando um valor alvo de permeabilidade ao oxigênio. Esta concentração foi calculada a partir do modelo de Nielsen (CHOUDALAKIS & GOTSIS, 2009), conforme Equação 11.

$$\frac{P_{nanocompósito}}{P_{matriz}} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{L}{2} \cdot \phi} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

$P_{nanocompósito}$ = valor de permeabilidade do nanocompósito (neste estudo utilizou-se como objetivo o valor de 100 cm³/m².dia);

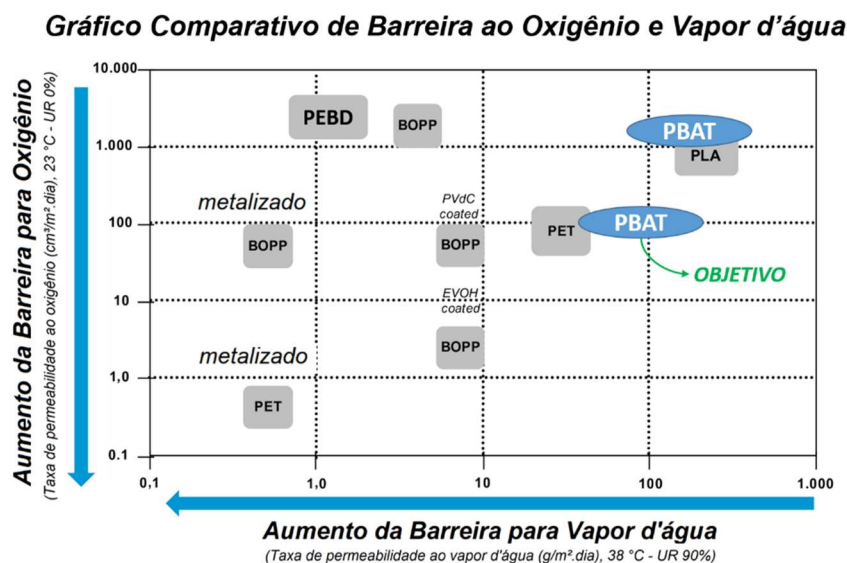
P_{matriz} = valor de permeabilidade da matriz (1200 cm³/m².dia.bar);

ϕ = fração volumétrica da argila;

L/D = razão de aspecto da argila, para montmorilonita $L/D = 600$.

Para o cálculo da concentração de MMT utilizou-se uma taxa de permeabilidade proposta do nanocompósito ($P_{nanocompósito}$) de 100 cm³/m².dia. Este valor foi proposto visando tornar o PBAT mais competitivo em relação aos polímeros convencionais, ampliando sua possibilidade de aplicações em embalagens de alimentos. Conforme apresentado na Figura 37, onde há uma representação do PBAT com permeabilidade ao O₂ atual e o objetivo.

Figura 37. Comparação de barreiras de oxigênio e vapor d'água para alguns polímeros. (BOPP = filmes de polietileno biaxialmente orientado; PET = polietileno tereftalato; PLA = poli(ácido láctico)).



Fonte: Adaptado de BUSINESS WIRE, 2016.

- **Sepiolita (SEP)**

Devido a morfologia da sepiolita não ser em forma lamelar com dimensões retangulares, sendo estes alguns dos requisitos para aplicação do modelo de Nielsen (NIELSEN, 1967), as concentrações de sepiolita foram baseadas na teoria do limiar de percolação. O limiar de percolação é definido como a fração volumétrica de carga necessária para que haja formação de uma rede contínua capaz de favorecer a distribuição de tensões no compósito (SAMIR et al., 2005; ZHENG et al., 2007). Este cálculo foi obtido pela Equação 12.

$$\phi_v = \frac{0,7}{\frac{L}{D}} \quad (\text{Equação 12})$$

Onde:

ϕ_v = fração volumétrica no limiar de percolação;

L/D = razão de aspecto da carga, no caso da sepiolita a $L/D = 32$.

A partir da obtenção da fração volumétrica de ambas as nanoargilas, foi possível calcular a concentração em massa das mesmas pela Equação 13.

$$V_f = \frac{\frac{m_a}{\rho_a}}{\frac{m_a}{\rho_a} + \frac{m_m}{\rho_m}} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

V_f = fração volumétrica da argila;

m_a = massa da argila;

ρ_a = densidade da argila;

m_m = massa da matriz;

ρ_m = densidade da matriz.

Para a MMT o valor em massa obtido através da Equação 11 foi de 7 % considerando 30 % de sal orgânico. Já para a SEP o valor de massa calculado através da Equação 12 foi de 4 %.

- **Nano dióxido de titânio (nTiO₂)**

De acordo com a Resolução RDC nº17, de 17 de março de 2008 que “Dispõe sobre Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos”, não há restrições para utilização de dióxido de titânio em embalagens de alimentos, porém, não há informações sobre este composto quando em escala nanométrica. Portanto, para a determinação das concentrações de nTiO₂ nas formulações, utilizou-se como referência os limites para utilização de negro de fumo, devido este possuir dimensões nanométricas, descrito na RDC nº17/08. Este limite é de no máximo 2,5 % (m/m) em polímeros.

4.2.2 Planejamento experimental

Para verificar a influência das nanocargas incorporadas à matriz e suas interações, foi realizado um planejamento experimental composto central rotacional 2³ ($\alpha = 1,682$) com 3 pontos centrais.

A partir das concentrações acima calculadas foi possível definir as concentrações para todos os níveis do planejamento experimental. Os fatores estudados são apresentados na Tabela 13. A matriz do planejamento é apresentada na Tabela 14. As concentrações da

percolação são utilizadas nos níveis +1 para que as formulações não excedessem o total de 15 % de carga.

Tabela 13. Fatores e valores para a matriz 2^3 composto central rotacional.

Fatores	-1,68	-1	0	+1	1,68
Montmorilonita	0,0	2,0	4,5	7,0	9,0
Sepiolita	0,0	1,0	2,5	4,0	5,0
nTiO ₂	0,0	0,2	0,7	1,2	1,5

Tabela 14. Matriz de planejamento composto central rotacional 2^3 ($\alpha = 1,682$) com três pontos centrais. Matriz codificada, decodificada e nomenclatura das amostras.

Ensaio	Valores Codificados			Concentrações (%)			Nomenclatura
	X ₁	X ₂	X ₃	MMT	SEP	TiO ₂	
1	-	-	-	2	1	0,2	M2S1T0,2
2	-	-	+	2	1	1,2	M2S1T1,2
3	-	+	-	2	4	0,2	M2S4T0,2
4	-	+	+	2	4	1,2	M2S4T1,2
5	+	-	-	7	1	0,2	M7S1T0,2
6	+	-	+	7	1	1,2	M7S1T1,2
7	+	+	-	7	4	0,2	M7S4T0,2
8	+	+	+	7	4	1,2	M7S4T1,2
9	-1,682	0	0	0	2,5	0,7	M0S2,5T0,7
10	1,682	0	0	9	2,5	0,7	M9S2,5T0,7
11	0	-1,682	0	4,5	0	0,7	M4,5S0T0,7
12	0	1,682	0	4,5	5	0,7	M4,5S5T0,7
13	0	0	-1,682	4,5	2,5	0	M4,5S2,5T0
14	0	0	1,682	4,5	2,5	1,5	M4,5S2,5T1,5
15	0	0	0	4,5	2,5	0,7	M4,5S2,5T0,7(1)
16	0	0	0	4,5	2,5	0,7	M4,5S2,5T0,7(2)
17	0	0	0	4,5	2,5	0,7	M4,5S2,5T0,7(3)

Foram produzidas formulações de referência, para efeito de comparação com as amostras contidas no planejamento experimental. As amostras de referência são isoladas e possuem concentrações no ponto central de cada nanocarga. As concentrações bem como, nomenclaturas destas amostras de referência são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15. Concentrações e nomenclaturas das amostras utilizadas como referência.

Concentrações (%)			Nomenclatura
MMT	SEP	nTiO ₂	
0	0	0	PBAT
4,5	0	0	PBAT+MMT4,5
0	2,5	0	PBAT+SEP2,5
0	0	0,7	PBAT+nTiO ₂ 0,7

4.2.3 Processamento dos nanocompósitos

Para o preparo das formulações, inicialmente o PBAT foi seco em estufa a 70 °C por 1 h e as argilas foram secas a 70 °C por 5 horas. A mistura dos componentes foi realizada em homogeneizador DRAIS (*M.H. Equipments*, modelo MH-100), em seguida as amostras foram prensadas (MH, modelo Q/FMot8ton) à 150 °C e posteriormente picotadas em granulador no Laboratório de Processamento de Polímeros - LAPOL, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

4.2.4 Processamento dos filmes

Os filmes foram preparados em uma extrusora balão de L/D= 26 (AX Plásticos, modelo AX16/26), com velocidade de aproximadamente 7 rpm, sendo ajustada de acordo com a necessidade de cada amostra. O processamento foi realizado com o seguinte perfil de temperaturas: Zona 1 – 130 °C; Zona 2 – 140 °C e Zona 3 – 150 °C.

4.2.5 Preparação das amostras

Os corpos de prova foram obtidos por corte dos filmes para atender as normas específicas de cada ensaio, descritos em cada capítulo.

CAPÍTULO 5

NANOCOMPÓSITOS DE PBAT COM NANOCARGAS HÍBRIDAS: PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO E VAPOR D'ÁGUA, BARREIRA À RADIAÇÃO UV E PROPRIEDADES MECÂNICAS

Resumo

Neste capítulo são apresentados os resultados de espectroscopia de UV/Visível, resistência à tração e permeabilidade ao oxigênio e vapor d'água. Os resultados foram avaliados estatisticamente para verificar a significância dos fatores estudados (nanocargas) nas propriedades citadas, e se há interação entre eles.

5.1 Métodos

5.1.1 Espessura

A espessura dos filmes foi medida com um micrômetro manual (Digimess) com sensibilidade de 0,001 mm. Foram realizadas dez medidas de espessura em cada corpo de prova em diferentes pontos. A variação de espessura depende da composição de cada amostra, mas buscou-se padronizar a espessura em torno de 50 – 55 μm para utilização neste estudo.

5.1.2 Espectroscopia de UV/Visível

A porcentagem de transmitância (T%) de luz dos filmes foi avaliada pela leitura direta do material em equipamento SPECORD 210 (Analytic Jena) com esfera integrada. Utilizou-se $\Delta\lambda$ de 2 nm e velocidade de 2 nm/s. Para cada formulação três corpos de prova com espessura média de 50 μm foram avaliados no comprimento de onda de 300 a 800 nm. A porcentagem média de transmissão de luz dos filmes foi calculada a partir da área integrada sob o espectro de transmissão de luz, dividida pela largura da banda, sendo de 100 nm para radiação UV e 400 nm para visível (KIJCHAVENGKUL et al., 2011). A T% pode ser referida como a capacidade de bloqueio à radiação UV/Visível das nanopartículas nos filmes. Este ensaio foi

realizado em parceria com o Centro de Tecnologia de Embalagens (CETEA) no Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL).

5.1.3 Transparência e análise visual

A transparência dos filmes com espessura média de 50 μm foi expressa em porcentagem de transmitância (T%) medida a 600 nm, utilizando um espectrofotômetro de UV/Visível (SPECORD 210, Analytic Jena). Os valores de T % foram definidos como: opaco (< 30 %), semi-translúcido (31 e 45 %), translúcido (46 e 75 %) e opticamente claro (> 75 %) conforme proposto por GIRDTHEP et al., 2014. Este ensaio foi realizado em parceria com o Centro de Tecnologia de Embalagens (CETEA) no Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL). A análise visual foi realizada com registros fotográficos para verificar alterações de coloração e transparência dos filmes com a adição das cargas.

5.1.4 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D882-12. Foram utilizados 9 corpos de prova para cada formulação. As amostras foram previamente acondicionadas à temperatura de 23 °C por 48 h e umidade relativa de 50 %. Os ensaios foram realizados em equipamento de tração eletromecânico (Tinius Olsen, modelo H5KS), no Laboratório de Resíduos da Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP. Foi utilizada velocidade de 500 mm/min, com célula de carga de 5000 N e temperatura de 23 °C.

5.1.5 Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio

A taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) foi determinada em duplicata por método coulométrico (OX-TRAN 2/20, Mocon) de acordo com a norma ASTM D 3985-05, com oxigênio puro como gás permeante e gás de arraste composto por 98 % de nitrogênio, 2 % de hidrogênio e oxigênio < 10 ppm. A análise foi realizada a 23 °C, a seco. Este ensaio foi realizado em parceria com o Centro de Tecnologia de Embalagens (CETEA) no Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL). Cada corpo de prova foi aderido a uma máscara de alumínio autocolante, com área de permeação circular de 5 cm². As máscaras foram fixadas nas células de difusão do equipamento com graxa de alto-vácuo. Considerando-se a espessura de cada corpo de prova, o coeficiente de permeabilidade (PO₂) foi calculado utilizando-se a Equação 14.

$$PO_2 = TPO_2 \cdot \left(\frac{e}{p_1 - p_2} \right) \quad (\text{Equação 14})$$

Onde:

PO_2 = coeficiente de permeabilidade ao oxigênio ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$);

TPO_2 = taxa de permeabilidade ao oxigênio ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$);

e = espessura do filme (μm);

p_1 e p_2 = gradiente de pressão parcial do oxigênio na câmara de teste (atm.), visto que a pressão parcial do O_2 na câmara do gás de arraste é considerada nula.

5.1.6 Coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) foi realizada por método gravimétrico, de acordo com a norma ASTM E-96-96M, sob gradiente de umidade relativa (UR) de 90 % e temperatura de constante de 38 °C. Os corpos de prova foram condicionados em ambiente a 50 % UR a 25 °C por 24 h, antes de serem colocados em cápsulas preenchidas parcialmente com CaCl_2 (~ 30 g). A análise foi realizada em duplicata e utilizou-se um branco (cápsula sem a adição de CaCl_2) para cada amostra. Os filmes foram aderidos em máscaras de alumínio autocolante, com área de permeação circular de 5 cm^2 , que foram fixadas nas cápsulas e seladas com graxa de alto-vácuo. A pesagem das cápsulas foi realizada em intervalos de 1 h. O ensaio foi realizado em parceria com o Centro de Tecnologia de Embalagens (CETEA) no Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL). Considerando-se a espessura de cada corpo de prova, o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água (PVA) foi calculado utilizando-se a Equação 15.

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{A \cdot P_s \cdot \left(\frac{UR_1 - UR_2}{100} \right)} \quad (\text{Equação 15})$$

Onde:

PVA = coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água ($\text{g} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1} \cdot \text{mmHg}$);

$TPVA$ = taxa de permeabilidade ao vapor d'água (g de água/dia);

e = espessura dos filmes (μm);

A = área de permeação da amostra (5 cm^2);

P_s = pressão de saturação do vapor d'água a 38 °C (46,692 mmHg) e

UR = umidade relativa no interior da câmara (sub-índice 1) e no interior da cápsula (sub-índice 2).

5.2 Resultados e Discussões

5.2.1 Espectroscopia de UV/Visível

A presença de partículas ou aglomerados em um material pode espalhar ou difundir luz, afetando diretamente na transmissão de luz do mesmo (HERRERA et al., 2016).

Nas Figuras 38 e 39, e Tabela 16, são apresentados os espectros de transmissão de luz dos filmes, bem como seus valores de transmitância na região de radiação de luz UV e visível.

Com análise nos resultados das amostras de referência, verificou-se que apenas a amostra PBAT+nTiO₂0,7 apresentou diminuição na porcentagem de transmissão de luz quando comparada ao PBAT puro, de 50,3 % para 11,9 % e de 75,7 % para 60,0 % nas regiões de radiação UV e visível, respectivamente. As amostras apenas com as argilas isoladas (PBAT+MMT4,5 e PBAT+SEP2,5) apresentaram a mesma porcentagem de transmissão de luz que a amostra PBAT puro, tanto na região da radiação UV, com média de aproximadamente 50 % de transmitância, quanto na região do visível, com média de aproximadamente 77 % de transmissão.

Figura 38. Espectro de transmissão de luz UV (1) e visível (2) das amostras de referência.

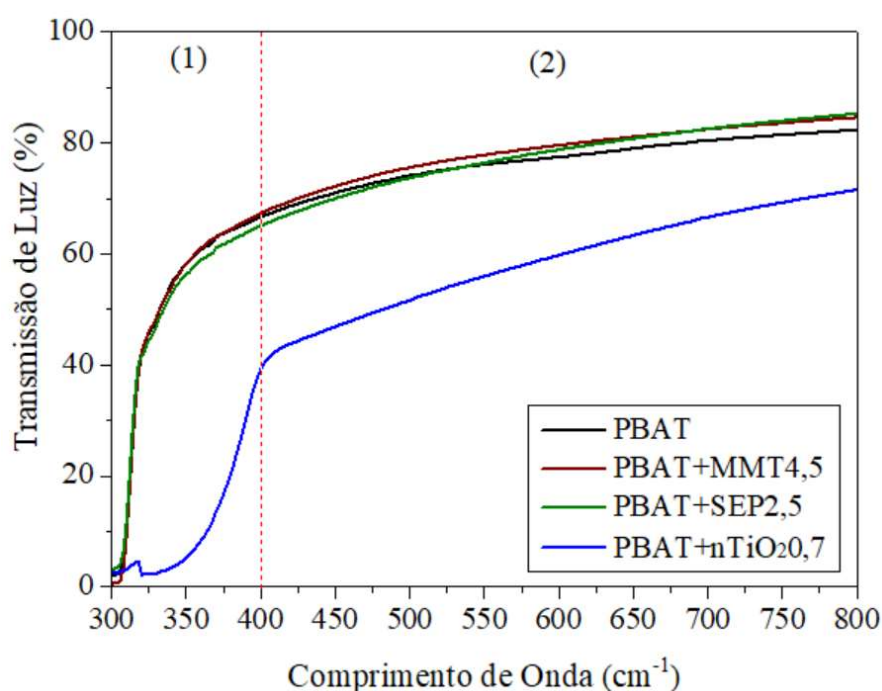
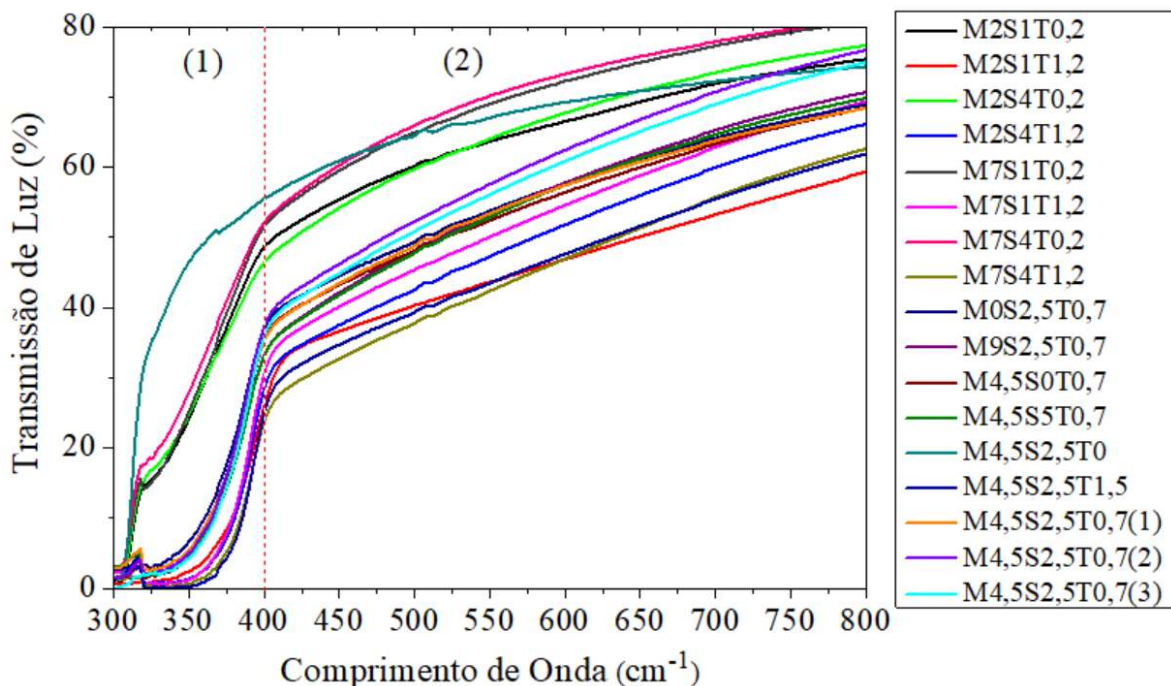


Figura 39. Espectro de transmissão de luz UV (1) e visível (2) das amostras do planejamento de experimentos.**Tabela 16.** Porcentagem de luz transmitida através dos filmes nas regiões de radiação UV (300 – 400 nm) e visível (400 – 800 nm).

Amostras	Região UV/Visível	
	UV (%) (300-400 nm)	Visível (%) (400-800 nm)
PBAT	50,3 ± 1,4	75,7 ± 1,0
PBAT+MMT4,5	49,9 ± 2,5	77,9 ± 3,0
PBAT+SEP2,5	49,5 ± 1,0	76,8 ± 1,3
PBAT+nTiO₂0,7	11,9 ± 1,0	60,0 ± 1,2
M7S1T0,2	25,9 ± 0,6	69,1 ± 1,2
M7S1T1,2	6,0 ± 0,2	52,4 ± 1,4
M7S4T0,2	27,1 ± 1,4	69,4 ± 1,7
M7S4T1,2	5,3 ± 0,9	50,6 ± 4,1
M0S2,5T0,7	12,2 ± 0,9	59,3 ± 3,7
M9S2,5T0,7	10,3 ± 0,8	57,9 ± 2,8
M4,5S0T0,7	10,6 ± 0,8	56,8 ± 1,6
M4,5S5T0,7	9,7 ± 0,1	56,1 ± 0,5
M4,5S2,5T0	41,7 ± 1,4	68,8 ± 0,9
M4,5S2,5T1,5	4,7 ± 0,4	47,8 ± 0,7
M4,5S2,5T0,42(1)	10,8 ± 0,5	55,7 ± 1,0
M4,5S2,5T0,42(2)	10,2 ± 0,3	59,9 ± 1,1
M4,5S2,5T0,42(3)	9,1 ± 0,5	58,6 ± 1,1

Verificou-se que amostras que continham menores concentrações de nTiO_2 (M4,5S2,5T0; M2S1T0,2; M2S4T0,2; M7S1T0,2; M7S4T0,2) apresentaram maior transmissão de luz tanto na faixa de radiação UV como da visível (Figura 39). A amostra com maior teor de nTiO_2 (M4,5S2,5T1,5) seguida da amostra M7S4T1,2 apresentaram melhor barreira à transmissão de luz UV.

5.2.1.1 Análise estatística da porcentagem de luz transmitida na região UV

A análise estatística dos efeitos principais e de interação das variáveis foi realizada considerando o erro puro. Para avaliar se a variável é significativa ou não, foram utilizados os parâmetros de $t(v)$ (grau de liberdade) e p (p -valor). O nível de confiança para essas análises foi de 95 %, o que corresponde ao p -valor $< 0,05$. A avaliação por $t(v)$ mostra o quão grande é o valor do efeito em relação ao seu desvio padrão ($t\text{-tabelado} < t\text{-calculado}$). Para este planejamento o grau de liberdade é igual a 2, logo $t(2) = 2,92$.

A análise dos efeitos principais e de interação das variáveis para a porcentagem de luz transmitida pelos filmes na região do UV é apresentada na Tabela 17.

Pela análise da tabela de efeitos e gráfico de Pareto, Tabela 17 e Figura 40, verificou-se que apenas os efeitos dos fatores $\text{nTiO}_2(\text{L})$ e $\text{nTiO}_2(\text{Q})$, linear (L) e quadrático (Q), foram estatisticamente significativos a 95 % de confiança, ou seja, para região do UV apenas o nTiO_2 foi significativo de forma que quanto maior a concentração deste nos filmes, menor a transmissão de luz.

A análise de variância (ANOVA) é apresentada na Tabela 18. Para que um modelo seja considerado estatisticamente significativo e possa ser utilizado para fins preditivos, deve-se avaliar a significância da regressão e a falta de ajuste do modelo. Para verificar a significância da regressão o valor de F calculado deve ser maior que o valor de F tabelado. Para análise de falta de ajuste, o valor de F calculado deve ser menor que o valor de F tabelado.

Tabela 17. Tabela de Efeitos para a porcentagem de luz UV transmitida.

Fatores	Efeitos	Erro Puro	t(2)	p
Média	10,0001	0,4968	20,1291	0,0025*
MMT (L)	0,0007	0,4666	0,0014	0,9990
MMT (Q)	1,0890	0,5136	2,1206	0,1680
SEP (L)	-0,2217	0,4666	-0,4751	0,6816
SEP (Q)	0,3112	0,5136	0,6060	0,6061
nTiO ₂ (L)	-20,7993	0,4666	-44,5761	0,0005*
nTiO ₂ (Q)	9,5390	0,5136	18,5741	0,0029*
1L*2L	0,2500	0,6096	0,4101	0,7215
1L*3L	-0,9000	0,6096	-1,4763	0,2779
2L*3L	-0,1000	0,6096	-0,1640	0,8848

R² = 0,9940*Valores estatisticamente significativos a 95 % de confiança ($p < 0,05$)

Figura 40. Gráfico de Pareto da porcentagem de luz UV transmitida.

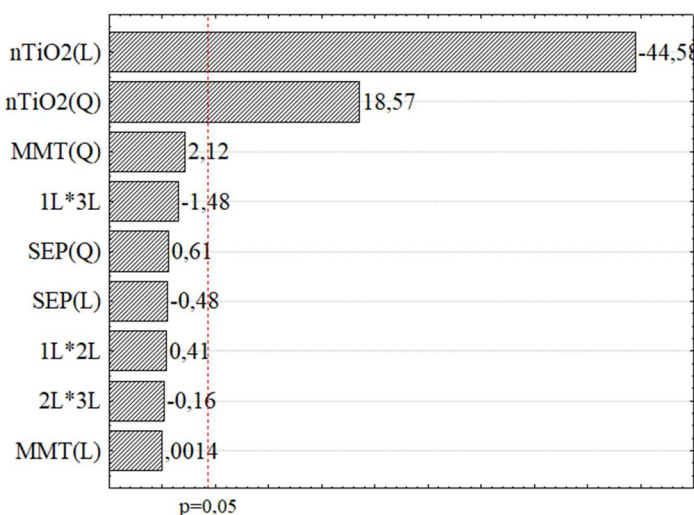


Tabela 18. Análise de variância (ANOVA) para a porcentagem de luz transmitida na região do UV.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão (R)	1759,17	9	195,46	129,29 ¹
Resíduo (r)	10,58	7	1,51	
Falta de ajuste (faj)	9,10	5	1,82	2,45 ²
Erro puro (ep)	1,49	2	0,74	
Total (T)	1769,75	16		
% variação explicada (R²)	99,40			
% máx. variação explicada	99,92			

¹ Teste F calculado para verificar a significância estatística do modelo

² Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

F(tabelado)_{9,7} = 3,68 no nível de 95 % de confiança para a regressão*

F(tabelado)_{5,2} = 19,30 no nível de 95 % de confiança para a falta de ajuste*

*Valores calculados pelo software STATISTICA 7.0

De acordo com a análise de variância (ANOVA), Tabela 18, o valor de F calculado= 129,29 é muito maior que o valor de F tabelado= 3,68, sendo o modelo considerado estatisticamente significativo. O modelo também não apresenta falta de ajuste, uma vez que o valor de F calculado=2,45 é menor que o valor de F tabelado=19,30, assumindo-se desta forma que o modelo é preditivo.

A porcentagem de luz transmitida na região do UV pode ser descrita pelo modelo estatístico apresentado na Equação 16. Os valores de nTiO₂(L) e nTiO₂(Q) são apresentados nessa equação com seus valores codificados.

$$\% \text{ de luz transmitida na região UV} = 10,00 - 10,40(X_3) + 4,77(X_3^2) \quad (\text{Equação 16})$$

Onde:

X_3 = valor codificado linear de nTiO₂ e X_3^2 = valor codificado quadrático de nTiO₂.

5.2.1.2 Análise estatística da porcentagem de luz transmitida na região do visível

Na Tabela 19 são apresentados os valores da análise dos efeitos principais e de interação das variáveis para a porcentagem de luz transmitida pelos filmes na região do visível. O gráfico de Pareto é apresentado na Figura 41.

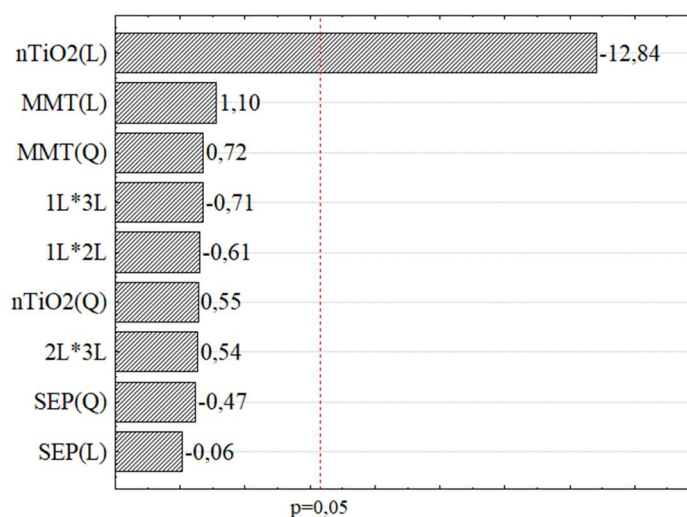
Tabela 19. Tabela de Efeitos para a porcentagem de luz visível transmitida.

Fatores	Efeitos	Erro Puro	t(2)	p
Média	57,9879	1,2390	46,8028	0,0005*
MMT (L)	1,2807	1,1637	1,1006	0,3858
MMT (Q)	0,9194	1,2808	0,7178	0,5474
SEP (L)	-0,0699	1,1637	-0,0601	0,9576
SEP (Q)	-0,6009	1,2808	-0,4691	0,6851
nTiO₂ (L)	-14,9401	1,1637	-12,8387	0,0060*
nTiO₂ (Q)	0,7073	1,2808	0,5522	0,6363
1L*2L	-0,9250	1,5204	-0,6084	0,6048
1L*3L	-1,0750	1,5204	-0,7070	0,5528
2L*3L	0,8250	1,5204	0,5426	0,6418

$R^2 = 0,9435$

*Valores estatisticamente significativos a 95 % de confiança ($p < 0,05$)

Figura 41. Gráfico de Pareto da porcentagem de luz visível transmitida.



Com base na análise dos resultados da Tabela 19 e Figura 41, verificou-se que apenas o efeito principal nTiO₂ é estatisticamente significativo a 95 % de confiança. De forma

Barreira à Radiação UV e Propriedades Mecânicas

que, quanto maior a concentração de nTiO₂ menor a porcentagem de luz transmitida pelos filmes na região do visível.

A análise de variância (ANOVA) é apresentada na Tabela 20.

Tabela 20. Análise de variância (ANOVA) para a porcentagem de luz transmitida na região do Visível.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão (R)	779,12	9	86,57	12,99 ¹
Resíduo (r)	46,64	7	6,66	
Falta de ajuste (faj)	37,39	5	7,48	1,62 ²
Erro puro (ep)	9,25	2	4,62	
Total (T)	825,76	16		
% variação explicada (R²)	94,35			
% máx. variação explicada	98,88			

¹ Teste F calculado para verificar a significância estatística do modelo

² Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

F(tabelado)_{9,7} = 3,68 no nível de 95 % de confiança para a regressão*

F(tabelado)_{5,2} = 19,30 no nível de 95 % de confiança para a falta de ajuste*

*Valores calculados pelo software STATISTICA 7.0

De acordo com a análise de variância (ANOVA), Tabela 20, nota-se que o valor de F calculado= 12,99 é superior ao valor de F tabelado= 3,68. O modelo também não apresenta falta de ajuste uma vez que, o valor de F calculado=1,62 é menor que o valor de F tabelado=19,30, assumindo-se desta forma que o modelo é estatisticamente significativo e preditivo.

A porcentagem de luz transmitida na região Visível pode ser descrita pelo modelo estatístico apresentado na Equação 17. Os valores de nTiO₂ são apresentados na equação com seus valores codificados.

$$\% \text{ de luz transmitida na região do visível} = 57,99 - 7,47(X_3) \quad (\text{Equação 17})$$

Onde:

X₃ = valor codificado linear de nTiO₂.

5.2.2 Transparência e Análise Visual

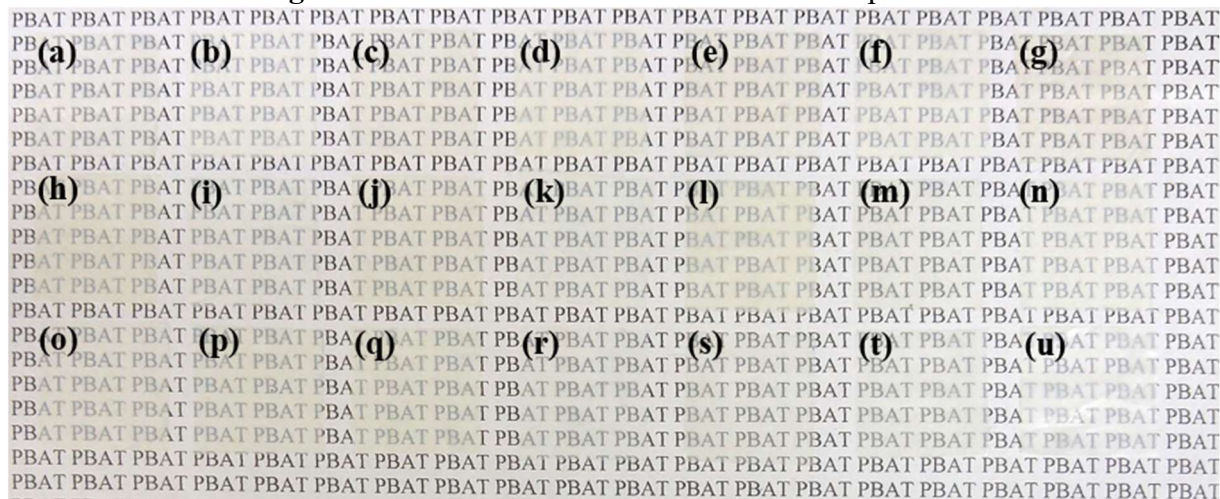
Na Tabela 21 são apresentados os valores de T% para o PBAT e nanocompósitos a 660 nm. Nota-se que para o PBAT puro e formulações sem a adição de nTiO₂ (PBAT+MMT4,5 e PBAT+SEP2,5) apresentaram valores médios definidos como opticamente claro (T%= 78,23; 80,62 e 80,07). Por outro lado, observa-se que para todas as amostras com nTiO₂, há uma redução dos valores médios de T% a 660 nm, sendo definidos como translúcidos, mesmo para as amostras que apresentaram maior redução de transmissão de luz na região visível (discutida no item anterior). Esta classificação é coerente com a apresentada na ficha-técnica do PBAT que o caracteriza como transparente para translúcido, desta forma, a adição de nTiO₂ não compromete a aplicação do polímero.

Tabela 21. Transmitância do PBAT e nanocompósitos a 660 nm.

Amostras	T%	Definição
PBAT	78,23 ± 1,02	opticamente claro
PBAT+MMT4,5	80,62 ± 2,93	opticamente claro
PBAT+SEP2,5	80,07 ± 1,37	opticamente claro
PBAT+nTiO₂0,7	65,34 ± 1,25	translúcido
M2S1T0,2	70,41 ± 1,62	translúcido
M2S1T1,2	53,32 ± 3,32	translúcido
M2S4T0,2	69,90 ± 1,31	translúcido
M2S4T1,2	57,87 ± 2,70	translúcido
M7S1T0,2	73,99 ± 1,23	translúcido
M7S1T1,2	58,30 ± 1,42	translúcido
M7S4T0,2	74,23 ± 1,77	translúcido
M7S4T1,2	56,89 ± 4,47	translúcido
M0S2,5T0,7	64,67 ± 3,88	translúcido
M9S2,5T0,7	64,08 ± 3,07	translúcido
M4,5S0T0,7	62,16 ± 1,69	translúcido
M4,5S5T0,7	62,11 ± 0,32	translúcido
M4,5S2,5T0	71,86 ± 0,79	translúcido
M4,5S2,5T1,5	53,29 ± 0,85	translúcido
M4,5S2,5T0,7(1)	61,20 ± 0,83	translúcido
M4,5S2,5T0,7(2)	66,43 ± 1,20	translúcido
M4,5S2,5T0,7(3)	65,00 ± 1,03	translúcido

Na Figura 42 são apresentados os registros fotográficos do PBAT e nanocompósitos. Observa-se que os nanocompósitos apresentaram aspecto homogêneo e translúcido, indicando uma boa dispersão das nanopartículas na matriz polimérica.

Figura 42. Análise visual do PBAT e nanocompósitos.



(a) M2S1T0,2; (b) M2S1T1,2; (c) M2S4T0,2; (d) M2S4T1,2; (e) M7S1T0,2 (f) M7S1T1,2; (g) M7S4T0,2; (h) M7S4T1,2; (i) M0S2,5T0,7; (j) M9S2,5T0,7; (k) M4,5S0T0,7; (l) M4,5S5T0,7; (m) M4,5S2,5T0; (n) M4,5S2,5T1,5; (o) M4,5S2,5T0,7(1); (p) M4,5S2,5T0,7(2); (q) M4,5S2,5T0,7(3); (r) PBAT; (s) PBAT+MMT4,5; (t) PBAT+SEP2,5; (u) PBAT+nTiO₂0,7.

5.2.3 Resistência à tração

Na Tabela 22 são apresentados os resultados de limite de resistência (σ), alongamento na ruptura (ε) e módulo de Young (E). As curvas do ensaio de resistência à tração para todas as amostras encontram-se no APÊNDICE A.

Para as amostras de referência observa-se que a adição das nanocargas isoladas não apresentou alterações nas propriedades de limite de resistência e alongamento. Em módulo de Young apenas a amostra com incorporação de 4,5 % de MMT apresentou maior aumento em relação ao PBAT puro.

Tabela 22. Resultados e desvios padrão das propriedades de limite de resistência, alongamento e módulo de Young.

Amostras	Resistência à tração		
	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Young (MPa)
	Média	Média	Média
PBAT	20,7 ± 2,4	631,2 ± 63,6	48,1 ± 4,7
PBAT+MMT4,5	27,4 ± 5,8	718,7 ± 43,2	66,7 ± 3,7
PBAT+SEP2,5	22,1 ± 2,5	572,4 ± 60,9	52,7 ± 3,8
PBAT+nTiO₂0,7	24,1 ± 4,3	662,6 ± 58,3	51,7 ± 7,7
M2S1T0,2	19,1 ± 2,1	584,6 ± 34,0	90,1 ± 12,3
M2S1T1,2	19,6 ± 3,9	590,2 ± 91,2	84,6 ± 10,7
M2S4T0,2	25,1 ± 3,9	612,3 ± 58,9	96,9 ± 12,0
M2S4T1,2	21,5 ± 2,4	598,0 ± 55,2	114,4 ± 8,2
M7S1T0,2	22,5 ± 3,8	631,4 ± 75,0	106,8 ± 7,3
M7S1T1,2	19,5 ± 1,8	626,2 ± 53,2	121,2 ± 14,4
M7S4T0,2	17,7 ± 1,9	573,2 ± 57,2	124,6 ± 8,8
M7S4T1,2	20,7 ± 1,6	581,2 ± 36,8	153,0 ± 11,6
M0S2,5T0,7	20,4 ± 4,1	554,9 ± 82,5	81,5 ± 3,0
M9S2,5T0,7	19,2 ± 2,6	599,9 ± 67,1	130,2 ± 10,9
M4,5S0T0,7	21,7 ± 2,5	611,7 ± 51,3	99,0 ± 6,9
M4,5S5T0,7	23,9 ± 6,0	680,1 ± 71,8	122,7 ± 7,1
M4,5S2,5T0	19,2 ± 1,8	540,7 ± 59,7	107,5 ± 13,9
M4,5S2,5T1,5	24,2 ± 5,3	694,0 ± 64,5	119,0 ± 10,4
M4,5T2,5T0,7(1)	20,6 ± 3,4	638,1 ± 61,3	117,9 ± 12,2
M4,5T2,5T0,7(2)	22,0 ± 2,9	655,8 ± 38,1	118,1 ± 11,5
M4,5T2,5T0,7(3)	22,5 ± 4,8	603,1 ± 68,8	119,7 ± 13,6

Para as amostras do planejamento, com base nos resultados de limite de resistência e alongamento, Figuras 43 e 45, também não foram observadas alterações com adição das nanocargas em relação ao PBAT puro.

A análise estatística dos resultados, em função dos efeitos, com 95 % de confiança ($p < 0,05$) reforçam que a incorporação das nanocargas e suas interações não apresentaram influência estatisticamente significativa nestas propriedades, conforme apresentado nas Tabelas de Efeito 22 e 23, geradas pelo *software*, e gráficos de Pareto (Figuras 44 e 46), do limite de resistência e alongamento respectivamente.

Figura 43. Resultados experimentais de limite de resistência.

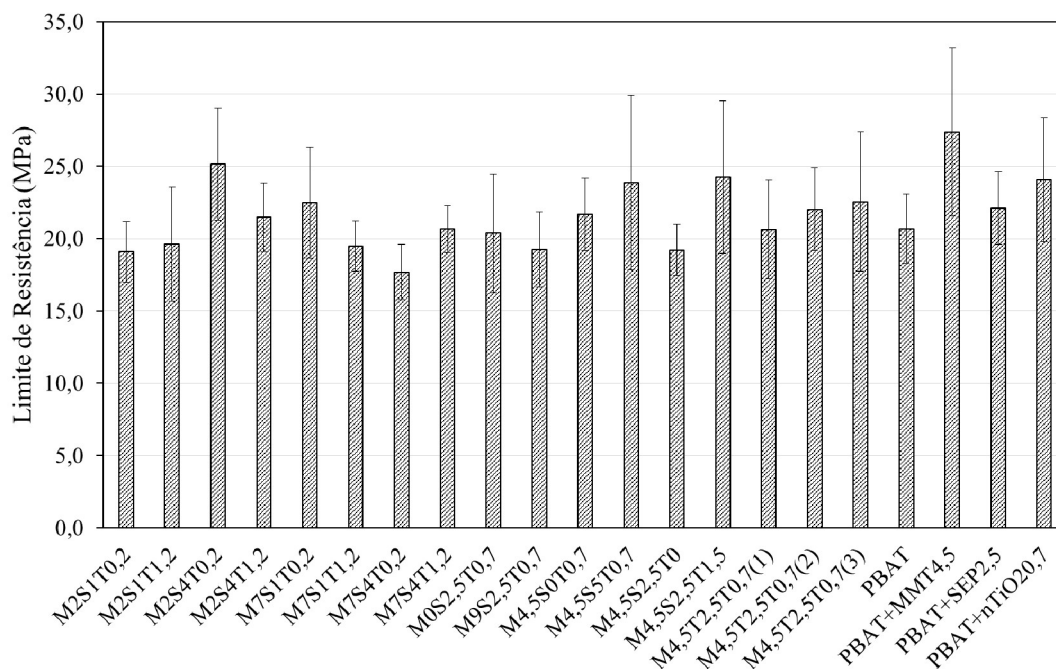


Tabela 23. Efeitos para a propriedade de limite de resistência.

Fatores	Efeitos	Erro Puro	t(2)	p
Média	21,74542	0,56751	38,31714	0,00068
MMT (L)	-1,01314	0,53302	-1,90077	0,19770
MMT (Q)	-1,65638	0,58666	-2,82339	0,10589
SEP (L)	1,17156	0,53302	2,19799	0,15903
SEP (Q)	0,46494	0,58666	0,79252	0,51113
nTiO₂ (L)	0,77748	0,53302	1,45864	0,28204
nTiO₂ (Q)	-0,31287	0,58666	-0,53331	0,64715
1L*2L	-2,87500	0,69642	-4,12826	0,05397
1L*3L	0,77500	0,69642	1,11284	0,38161
2L*3L	0,47500	0,69642	0,68206	0,56559

R² = 0,58051

*Valores estatisticamente significativos a 95 % de confiança (p<0,05)

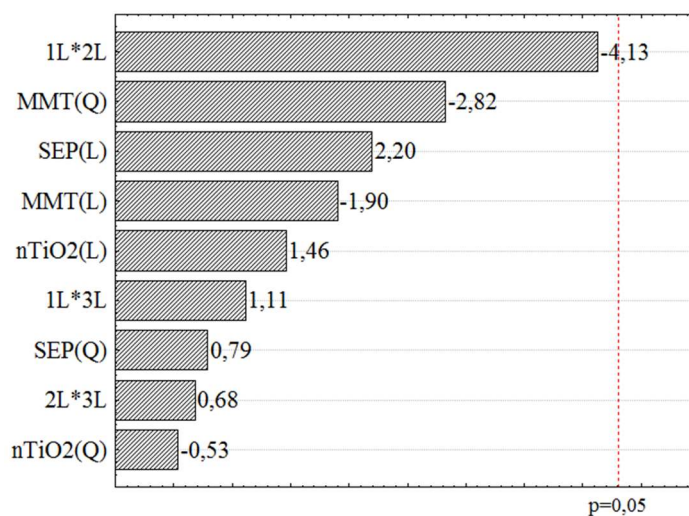
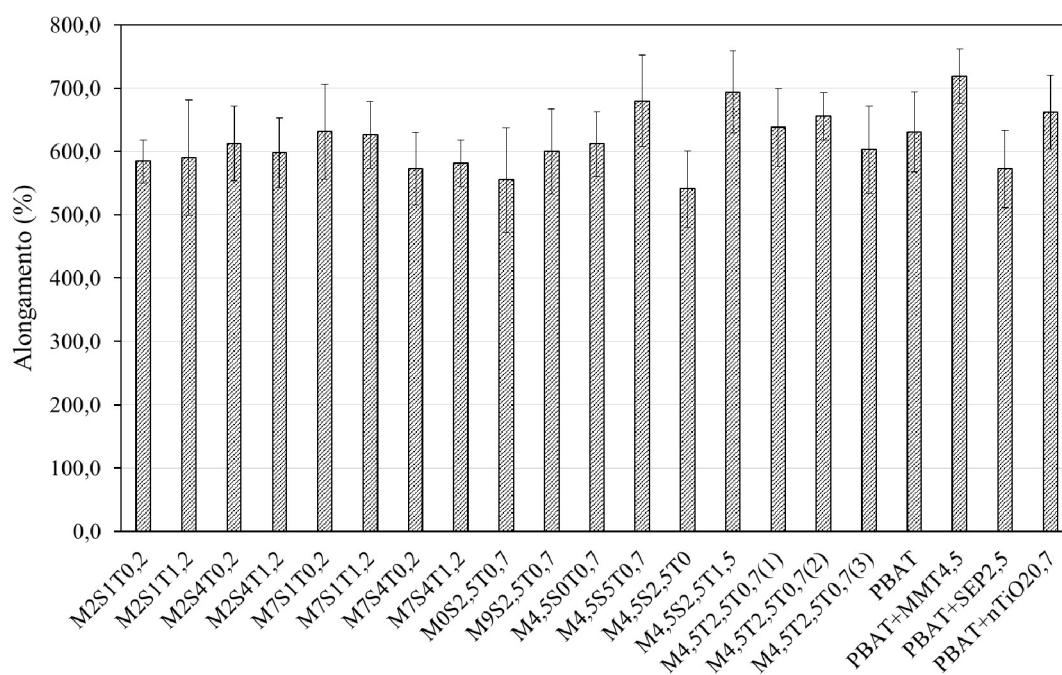
Figura 44. Gráfico de Pareto da propriedade de limite de resistência.**Figura 45.** Resultados experimentais do alongamento.

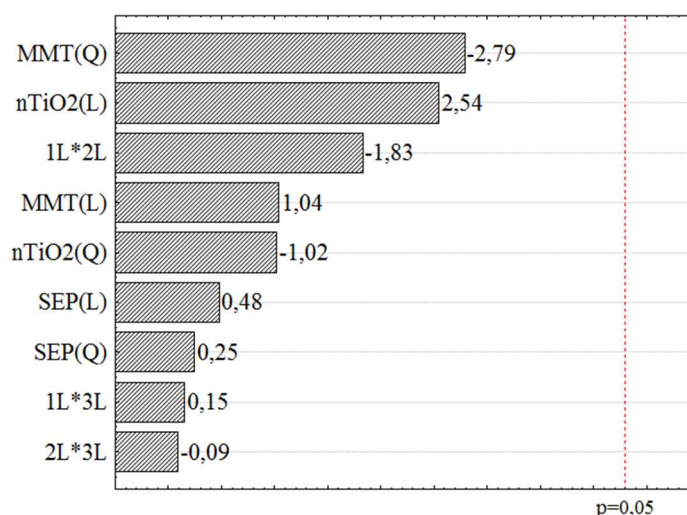
Tabela 24. Efeitos da propriedade de alongamento.

Fatores	Efeitos	Erro Puro	t(2)	p
Média	633,15658	15,45371	40,97117	0,00060
MMT (L)	15,02259	14,51438	1,03501	0,40941
MMT (Q)	-44,51512	15,97520	-2,78651	0,10827
SEP (L)	6,93200	14,51438	0,47759	0,68004
SEP (Q)	3,92170	15,97520	0,24549	0,82897
nTiO₂ (L)	36,89266	14,51438	2,54180	0,12615
nTiO₂ (Q)	-16,26620	15,97520	-1,01822	0,41570
1L*2L	-34,67500	18,96396	-1,82847	0,20899
1L*3L	2,87500	18,96396	0,15160	0,89341
2L*3L	-1,67500	18,96396	-0,08833	0,93767

R² = 0,54398

*Valores estatisticamente significativos a 95 % de confiança (p<0,05)

Figura 46. Gráfico de Pareto da propriedade de alongamento.



Por outro lado, o módulo de Young foi bastante significativo. Com análise do gráfico de barras, Figura 47, pode-se notar que o módulo de Young foi aumentado cerca de 3 vezes, de 48,1 MPa para 153,0 MPa comparando as amostras PBAT puro e M7S4T1,2, respectivamente. É válido ressaltar que esta amostra (M7S4T1,2) tem a concentração de MMT para se obter o objetivo em permeabilidade de O₂ de acordo com o modelo de Nielsen, e a SEP está em sua concentração do limiar de percolação, ambos apresentados anteriormente no Capítulo 4. O estudo estatístico indica que todos os fatores lineares e quadráticos, bem como as interações dos fatores são estatisticamente significativos para esta propriedade, conforme apresentado pela tabela de efeitos e gráfico de Pareto (Tabela 25 e Figura 48). O fator MMT é

Barreira à Radiação UV e Propriedades Mecânicas

o mais significativo de forma linear positiva, ou seja, quanto maior a adição de MMT maior a propriedade de módulo de Young.

O aumento nesta propriedade mecânica pode ser atribuído à boa dispersão das nanocargas resultando em alto módulo e alta razão de aspecto, bem como boa interação entre as nanocargas e a matriz (REN et al., 2017).

A sepiolita nas amostras com combinação das três cargas, apresentou-se significativa de forma que quanto maior sua concentração maior a resposta de módulo de Young, porém, isolada na amostra PBAT+SEP2,5 esta não apresentou alteração desta propriedade comparada ao PBAT puro, o que pode estar associada a aglomeração da argila na amostra e/ou pouca interação entre argila/polímero.

Comparando todas as formulações com as amostras de referência, pode-se observar que as amostras que continham em sua formulação a combinação das três cargas obtiveram resultados de módulo mais elevados, o que indica uma boa dispersão destas no sistema, bem como uma boa interação entre as nanocargas indicando um efeito sinérgico.

Figura 47. Resultados experimentais módulo de Young.

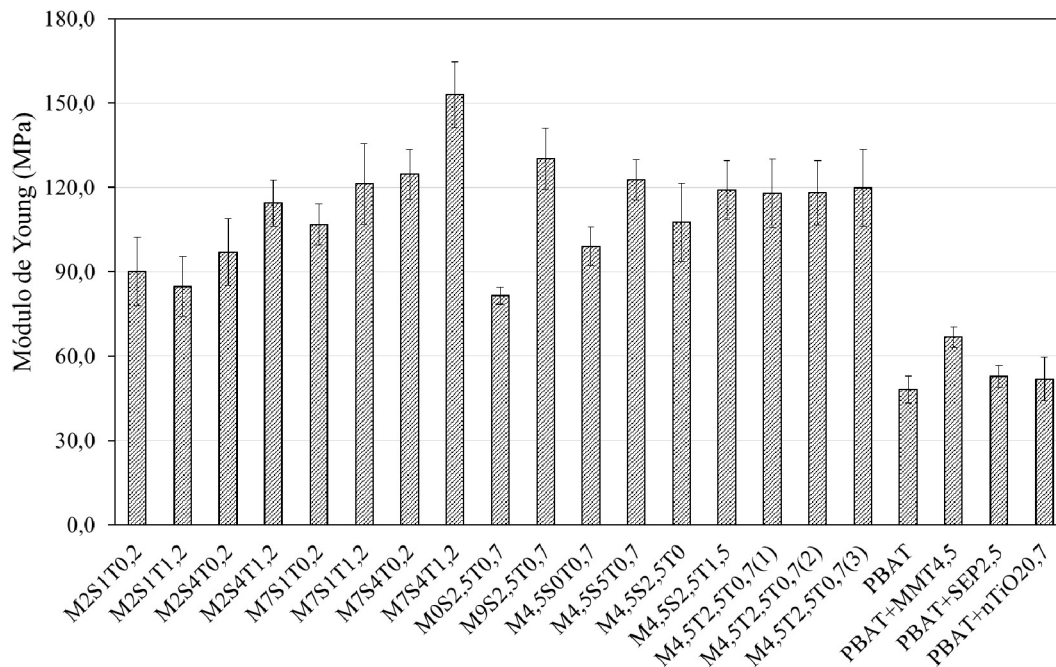


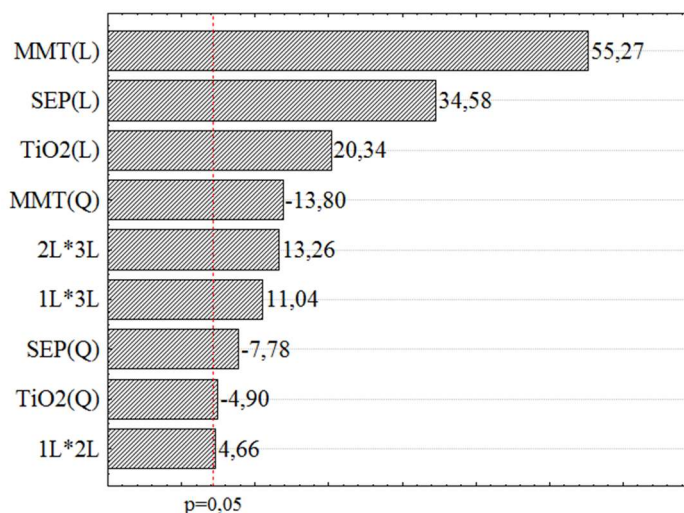
Tabela 25. Efeitos da propriedade de módulo de Young.

Fatores	Efeitos	Erro Puro	t(2)	p
Média	118,43858	0,56849	208,34048	0,00002*
MMT (L)	29,50948	0,53393	55,26829	0,00033*
MMT (Q)	-8,10965	0,58767	-13,79967	0,00521*
SEP (L)	18,46084	0,53393	34,57530	0,00084*
SEP (Q)	-4,57411	0,58767	-7,78348	0,01611*
nTiO₂ (L)	10,85764	0,53393	20,33528	0,00241*
nTiO₂ (Q)	-2,87706	0,58767	-4,89570	0,03928*
1L*2L	3,25000	0,69761	4,65873	0,04312*
1L*3L	7,70000	0,69761	11,03761	0,00811*
2L*3L	9,25000	0,69761	13,25946	0,00564*

R² = 0,9786

*Valores estatisticamente significativos a 95 % de confiança (p<0,05)

Figura 48. Gráfico de Pareto para a propriedade de módulo de Young.



A análise de variância (ANOVA) é apresentada na Tabela 26. O valor de Fcalculado (regressão/residual) é maior que Ftabelado a 95 % de confiança, indicando que a regressão é estatisticamente significativa. Por outro lado, o modelo apresenta falta de ajuste, uma vez que o valor de Fcalculado (falta de ajuste/ erro puro) é maior que Ftabelado a 95 % de confiança, ou seja, para este nível de confiança há evidência de falta de ajuste do modelo, sendo este significativo, porém, não preditivo.

Tabela 26. Análise de variância (ANOVA) para o módulo de Young.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	5050,04	9	6166.50	35.55 ¹
Resíduo	110,48	7	662.28	
Falta de ajuste	108,54	5	790.26	22.30 ²
Erro puro	1,95	2	342.33	
Total	5160,52	16		
% variação explicada (R²)	97,86			
% variação máxima explicada	99,96			

¹ Teste F calculado para verificar a significância estatística do modelo

² Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

F(tabelado)_{9,7} = 3,68 no nível de 95 % de confiança para a regressão*

F(tabelado)_{5,2} = 19,30 no nível de 95 % de confiança para a falta de ajuste*

*Valores calculados pelo software STATISTICA 7.0

O modelo estatístico que descreve o módulo de Young é apresentado na Equação 18.

$$\begin{aligned} \text{Módulo de Young} = & 118,44 + 14,76(X_1) - 4,06(X_1)^2 + 9,23(X_2) \\ & - 2,29(X_2)^2 + 5,43(X_3) - 1,44(X_3)^2 + 1,63(X_1)(X_2) + 3,85(X_1)(X_3) \\ & + 4,63(X_2)(X_3) \end{aligned} \quad (\text{Equação 18})$$

Onde:

X_1 e X_1^2 = valores codificados linear e quadrático, respectivamente, da concentração de MMT;

X_2 e X_2^2 = valores codificados linear e quadrático, respectivamente, da concentração de SEP;

X_3 e X_3^2 = valores codificados linear e quadrático, respectivamente, da concentração de nTiO₂.

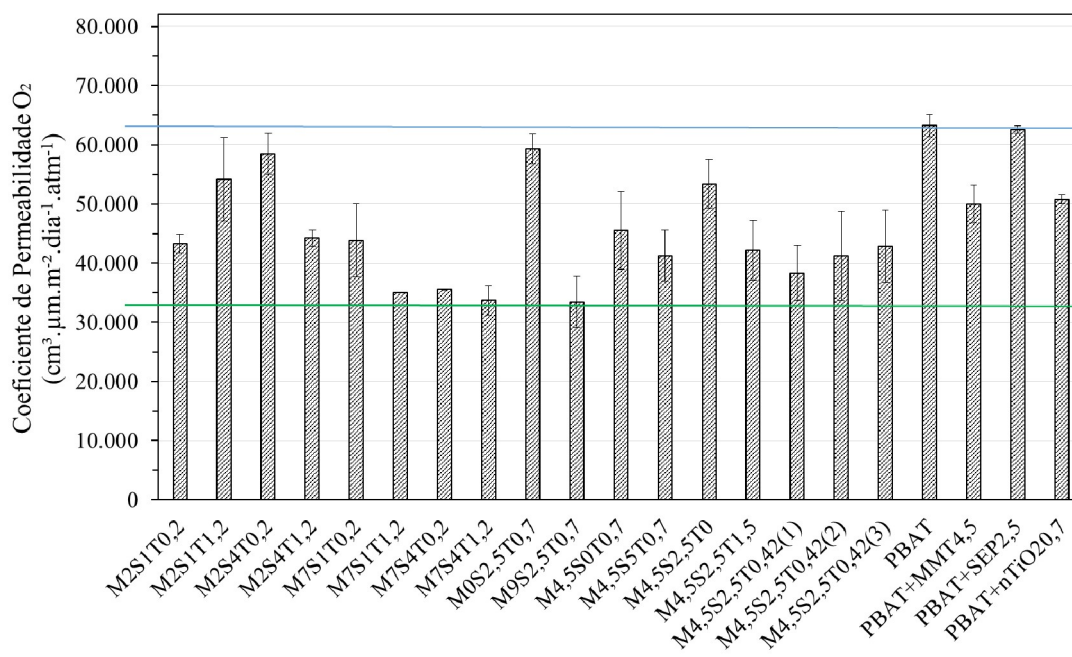
5.2.4 Permeabilidade ao oxigênio

Na Tabela 27 são apresentados os valores obtidos do coeficiente de permeabilidade ao O₂ (PO₂) das amostras, bem como, seus desvios padrão e porcentagem de redução da PO₂ em relação ao PBAT puro. Na Figura 49, os valores de PO₂ são apresentados graficamente, onde a linha azul representa o valor obtido para a matriz pura e a linha verde indica o valor mínimo obtido.

Tabela 27. Médias do coeficiente de permeabilidade ao O₂ e porcentagem de redução de cada amostra em relação ao PBAT puro.

Amostras	P(O ₂) (cm ³ .µm.m ⁻² .dia ⁻¹ .atm ⁻¹)	% Redução
PBAT	63.214 ± 1.879	0
PBAT+MMT4,5	49.931 ± 3.222	-21
PBAT+SEP2,5	62.541 ± 663	-1
PBAT+nTiO₂0,7	50.783 ± 777	-20
M2S1T0,2	43.262 ± 1.571	-32
M2S1T1,2	54.181 ± 7.020	-14
M2S4T0,2	58.471 ± 3.473	-8
M2S4T1,2	44.220 ± 1.383	-30
M7S1T0,2	43.805 ± 6.183	-31
M7S1T1,2	34.989 ± 40	-45
M7S4T0,2	35.554 ± 90	-44
M7S4T1,2	33.720 ± 2.442	-47
M0S2,5T0,7	59.295 ± 2.458	-6
M9S2,5T0,7	33.420 ± 4.317	-47
M4,5S0T0,7	45.516 ± 6.597	-28
M4,5S5T0,7	41.248 ± 4.334	-35
M4,5S2,5T0	53.401 ± 4.106	-16
M4,5S2,5T1,5	42.142 ± 5.116	-33
M4,5S2,5T0,7(1)	38.350 ± 4.711	-39
M4,5S2,5T0,7(2)	41.213 ± 7.505	-35
M4,5S2,5T0,7(3)	42.847 ± 6.146	-32

* 23 °C a seco e gradiente de pressão parcial de O₂ (1 atm.).

Figura 49. Coeficiente de permeabilidade ao oxigênio do polímero puro e nanocompósitos.

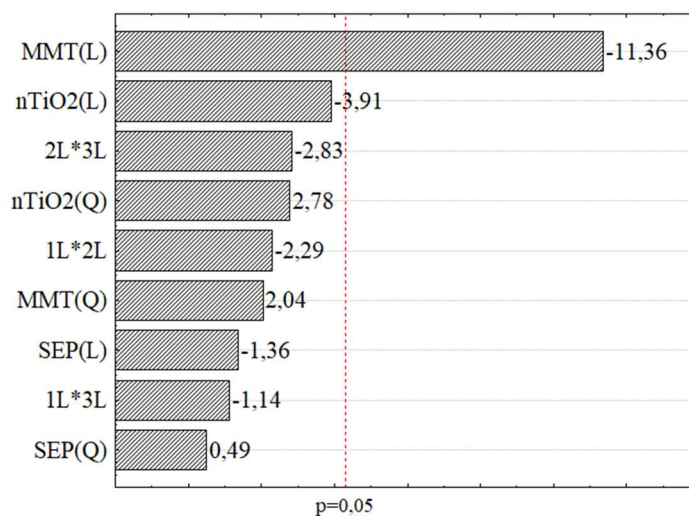
Com base nas análises estatísticas realizadas, Tabelas 28 e 29 e Figura 50, apenas a MMT apresentou resultados estatisticamente significativos a 95 % de confiança, de modo que quanto maior a adição desta argila na matriz polimérica menor será a permeabilidade ao O₂ do nanocompósito.

Tabela 28. Tabela de Efeitos para o coeficiente de permeabilidade ao O₂.

Fatores	Efeitos	Erro Puro	t(2)	p
Média	40972,0	1311,7	31,2367	0,0010
MMT (L)	-13997,7	1231,9	-11,3624	0,0077*
MMT (Q)	2765,4	1355,9	2,0395	0,1782
SEP (L)	-1676,8	1231,9	-1,3611	0,3066
SEP (Q)	661,4	1355,9	0,4878	0,6739
nTiO₂ (L)	-4820,6	1231,9	-3,9131	0,0595
nTiO₂ (Q)	3765,2	1355,9	2,7769	0,1089
1L*2L	-3692,0	1609,6	-2,2937	0,1488
1L*3L	-1829,5	1609,6	-1,1366	0,3735
2L*3L	-4547,0	1609,6	-2,8249	0,1058

R² = 0,83368

*Valores estatisticamente significativos a 95 % de confiança ($p < 0,05$)

Figura 50. Gráfico de Pareto do coeficiente de permeabilidade ao O₂.**Tabela 29.** Análise de variância (ANOVA) para o coeficiente de permeabilidade ao O₂.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão (R)	883840566,41	9	98204507,4	3,90 ¹
Resíduo (r)	176330678,06	7	25190096,9	6,41 ²
Falta de ajuste (faj)	165967433,4	5	33193486,7	
Erro puro (ep)	10363244,7	2	5181622,3	
Total (T)	1060171244,5	16		
% variação explicada (R²)	83,37			
% máx. variação explicada	99,02			

¹ Teste F calculado para verificar a significância estatística do modelo

² Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

F(tabelado)_{9,7} = 3,68 no nível de 95 % de confiança para a regressão*

F(tabelado)_{5,2} = 19,30 no nível de 95 % de confiança para a falta de ajuste*

*Valores calculados pelo software STATISTICA 7.0

A PO₂ pode ser descrita pelo modelo estatístico apresentado na Equação 19. Os valores de MMT são apresentados na equação com seus valores codificados.

$$\text{Coeficiente de permeabilidade ao O}_2 = 40972,01 - 6998,86(X_1) \quad (\text{Equação 19})$$

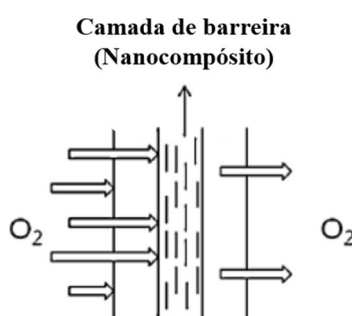
Onde:

X₁ = fator MMT linear.

Todos os nanocompósitos preparados que continham MMT em sua formulação apresentaram valores inferiores de permeabilidade ao O_2 comparados com o PBAT puro. Este fenômeno pode ser atribuído a uma possível estrutura intercalada e/ou esfoliada da MMT nos nanocompósitos de modo que tenha formado um caminho tortuoso para a permeação do oxigênio.

De modo geral, a redução da permeabilidade de um nanocompósito com a incorporação de argilas de estruturas lamelares, está principalmente relacionada à esfoliação da argila na matriz polimérica, formando um caminho tortuoso de difusão para os gases, conforme ilustrado na Figura 51. Esta esfoliação é dependente da estrutura química da argila, de sua modificação orgânica, bem como da concentração e do método de preparação do nanocompósito (AVÉROUS & POLLET, 2012).

Figura 51. Representação do caminho tortuoso formado pela adição de argilas nos nanocompósitos.



Fonte: Adaptado de RHIM et al, 2013.

As propriedades de barreira são sensíveis à compatibilidade de interface das fases orgânicas e inorgânicas. Uma incompatibilidade nesta interface pode levar à formação de micros espaços vazios que permitem maior permeação entre os materiais em função do aumento da fração volumétrica da carga. Além disto, as propriedades de barreira são dependentes do tamanho de partícula e dispersão das argilas. (AVÉROUS & POLLET, 2012).

Em polímeros semicristalinos há fatores que influenciam o processo de permeação, tais como, tamanho e forma dos cristalitos, estrutura cristalina e grau de cristalinidade. Assume-se que os cristalitos consistem na fase impermeável para moléculas gasosas, de forma que a difusão ocorre apenas na fase amorfa da matriz (MORALES et al., 2010).

A argila sepiolita possui uma elevada área superficial, sendo promissora para formação de um caminho tortuoso para a permeação de gases e vapor d'água. Moazeni et al. (2014) incorporaram sepiolita na matriz de PLA e avaliaram as propriedades de barreira ao O₂ e CO₂ dos nanocompósitos. Foram estudadas concentrações de 0,5; 1,0; 1,5 e 3 % de sepiolita. Os autores concluíram que a permeabilidade dos nanocompósitos reduziu com o aumento da concentração de sepiolita até 1,5 %, e atribuíram este fato ao efeito nucleante da sepiolita no qual aumenta a cristalinidade do PLA e também à possível interação interfacial entre grupos (Si-OH) da sepiolita e grupos ésteres do PLA. Os pesquisadores verificaram que na concentração de 3 %, a permeabilidade do nanocompósito aumentou devido a formação de aglomerados de sepiolita em maiores concentrações.

É provável que, nos sistemas propostos neste estudo, a concentração utilizada da sepiolita não tenha atingido a percolação e/ou até mesmo tenha formado aglomerados, uma vez que a sua morfologia em formato de agulha tende a formar aglomerados com facilidade.

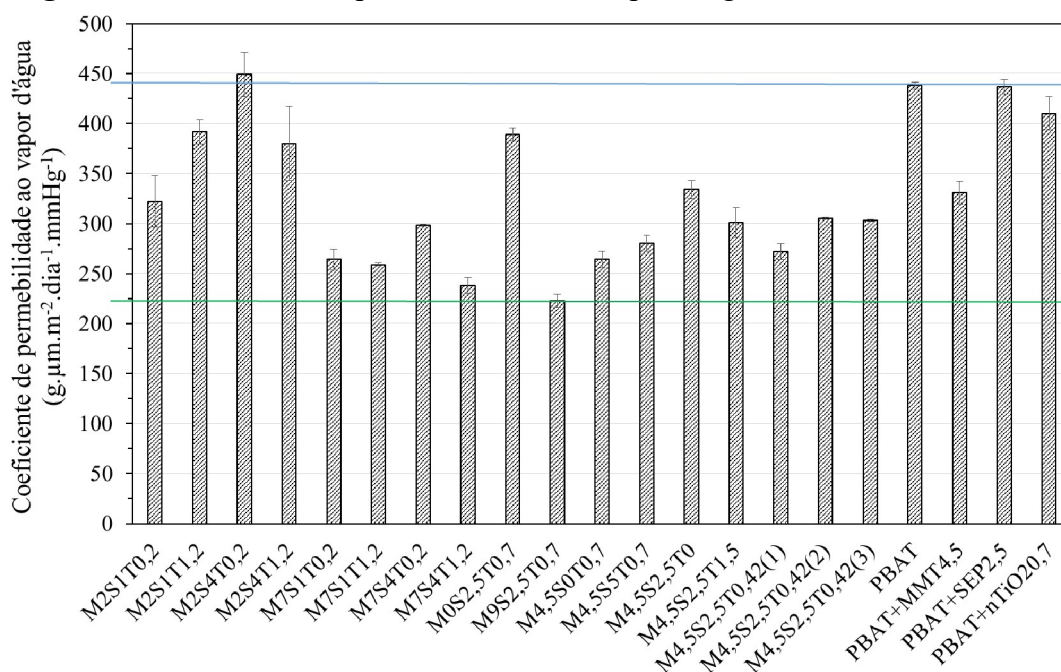
Para comprovar estas observações, nos próximos capítulos serão apresentados resultados de análises realizadas para avaliar a dispersão destas argilas na matriz de PBAT e as características de cristalinidade.

5.2.5 Permeabilidade ao vapor d'água (PVA)

Na Tabela 30 são apresentados os valores obtidos dos coeficientes de permeabilidade ao vapor d'água (PVA) das amostras bem como seus desvios padrão e porcentagem de redução da PVA em relação ao PBAT puro. Na Figura 52 são apresentados graficamente os valores de PVA, onde a linha azul representa o valor obtido para a matriz pura e a linha verde indica o valor mínimo alcançado.

Tabela 30. Médias do coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água e porcentagem de redução de cada amostra em relação ao PBAT puro.

Amostras	PVA (g.µm.m⁻².dia⁻¹.mmHg⁻¹)	% Redução
PBAT	438 ± 3,4	0
PBAT+MMT4,5	331 ± 11,5	-24
PBAT+SEP2,5	437 ± 7,3	0
PBAT+nTiO₂0,7	410 ± 16,8	-6
M2S1T0,2	322 ± 25,5	-26
M2S1T1,2	392 ± 12,2	-11
M2S4T0,2	449 ± 22,2	3
M2S4T1,2	380 ± 37,3	-13
M7S1T0,2	264 ± 10,4	-40
M7S1T1,2	259 ± 1,5	-41
M7S4T0,2	298 ± 1,1	-32
M7S4T1,2	238 ± 8	-46
M0S2,5T0,7	389 ± 6,6	-11
M9S2,5T0,7	223 ± 6,5	-49
M4,5S0T0,7	264 ± 8,5	-40
M4,5S5T0,7	280 ± 7,9	-36
M4,5S2,5T0	334 ± 9	-24
M4,5S2,5T1,5	301 ± 15	-31
M4,5S2,5T0,7(1)	272 ± 7,9	-38
M4,5S2,5T0,7(2)	305 ± 0,9	-30
M4,5S2,5T0,7(3)	303 ± 0,9	-31

Figura 52. Coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água a 38 °C e 90 % de UR.

Com base na análise dos dados na Tabela 30 e Figura 52, verificou-se nas amostras de referência que no nanocompósito com a adição da MMT houve uma diminuição no valor de PVA comparado ao PBAT puro, sendo possível verificar que isoladamente apenas a MMT contribuiu para a diminuição da PVA. Este efeito pode ser associado a uma boa delaminação e dispersão da mesma na matriz polimérica, que força o vapor d'água a atravessar um caminho tortuoso, estendendo o comprimento do caminho pelo qual as moléculas de água passam (XIE et al., 2016).

O resultado da amostra com a sepiolita isolada (PBAT+SEP2,5) não apresentou alteração significativa no PVA. Rhim et al. (2009) reportaram que a permeabilidade ao vapor d'água do polímero PLA foi influenciada pelo tipo de argila incorporada. A PVA dos nanocompósitos com argilas montmorilonitas organofilicamente modificadas diminuiu enquanto que um pequeno aumento foi observado nos filmes com argilas não modificadas. Estes resultados foram atribuídos principalmente ao fato das argilas organofilicamente modificadas terem características hidrofóbicas comparadas à hidrofilicidade das argilas não tratadas.

As amostras M7S1T1,2; M7S4T1,2 e M9S2,5T0,7 apresentaram melhores resultados de barreira ao vapor d'água comparadas ao PBAT puro, sendo que houve uma diminuição da permeabilidade de 41 %, 46 % e 49 %, respectivamente. Estes resultados estão

Barreira à Radiação UV e Propriedades Mecânicas

em concordância com os resultados obtidos na análise de permeabilidade ao O₂. Portanto, estas amostras apresentaram maiores aumentos de barreira tanto ao oxigênio quanto ao vapor d'água.

Com base nas análises estatísticas realizadas, Tabela 31 e 32 e Figura 53, apenas a MMT foi o fator estatisticamente significativo contribuindo com a diminuição da PVA nas amostras a 95 % de confiança.

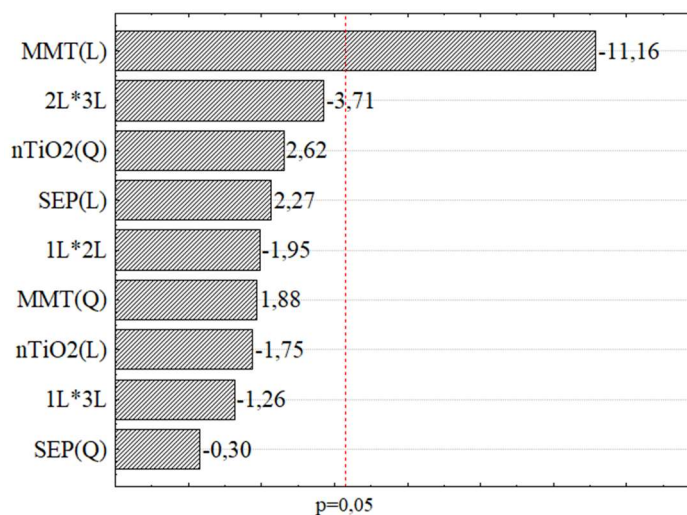
Tabela 31. Tabela de Efeitos para o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água.

Fatores	Efeitos	Erro Puro	t(2)	p
Média	291,6	10,66	27,3538	0,0013
MMT (L)	-111,8	10,01	-11,1616	0,0079*
MMT (Q)	20,7	11,02	1,8777	0,2012
SEP (L)	22,7	10,01	2,2656	0,1517
SEP (Q)	-3,3	11,02	-0,3037	0,7901
nTiO₂ (L)	-17,5	10,01	-1,7477	0,2226
nTiO₂ (Q)	28,8	11,02	2,6156	0,1203
1L*2L	-25,5	13,08	-1,9491	0,1906
1L*3L	-16,5	13,08	-1,2612	0,3344
2L*3L	-48,5	13,08	-3,7071	0,0657

$R^2 = 0,9229$

*Valores estatisticamente significativos a 95 % de confiança ($p < 0,05$)

Figura 53. Gráfico de Pareto do coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água.



Barreira à Radiação UV e Propriedades Mecânicas

Tabela 32. Análise de variância (ANOVA) para o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão (R)	55498,53	9	6166,50	9,31 ¹
Resíduo (r)	4635,94	7	662,28	2,31 ²
Falta de ajuste (faj)	3951,28	5	790,26	
Erro puro (ep)	684,67	2	342,33	
Total (T)	60134,47	16		
% variação explicada (R²)	92,29			
% máx. variação explicada	98,86			

¹ Teste F calculado para verificar a significância estatística do modelo

² Teste F calculado para verificar a falta de ajuste do modelo

F(tabelado)_{9,7} = 3,68 no nível de 95 % de confiança para a regressão*

F(tabelado)_{5,2} = 19,30 no nível de 95 % de confiança para a falta de ajuste*

*Valores calculados pelo software STATISTICA 7.0

O modelo estatístico que descreve a PVA é apresentado na Equação 20. Os valores de MMT são apresentados na equação com seus valores codificados.

$$\text{Coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água} = 291,63 - 55,88(X_1) \quad (\text{Equação 20})$$

Onde:

X_1 = fator MMT linear.

Mondal et al. (2013) também observaram uma diminuição da taxa de permeabilidade ao vapor d'água em filmes de PBAT com a adição de MMT.

A redução entre 40 e 50 % observada da PVA no presente estudo é de grande importância para uso em embalagens de alimentos e outras aplicações que requerem barreiras poliméricas eficientes.

Estes resultados mostram o potencial do uso de nanoargilas para aprimorar as propriedades de polímeros biodegradáveis.

5.2.6 Aplicação do modelo de Nielsen para permeabilidade ao O₂ e vapor d'água

O modelo de Nielsen foi aplicado com o objetivo de compreender os sistemas propostos nas análises de permeabilidade do polímero PBAT. A partir dos resultados obtidos dos coeficientes de permeabilidade e fração volumétrica (ϕ) conhecidos dos nanocompósitos (calculados conforme discutido no item 4.2 do Capítulo 4), a razão de aspecto (α) das amostras foi calculada. O modelo de Nielsen para permeabilidade de gases em nanocompósitos assume que a nanocarga inorgânica está completamente esfoliada possuindo dimensões retangulares com largura L e espessura W, orientadas perpendicularmente ao sentido da difusão. Para a aplicação do modelo, considera-se também que as características do polímero, como por exemplo, o grau de cristalinidade, permanecem inalteradas com a adição das cargas (NIELSEN, 1967). Neste estudo, considerou-se apenas a concentração da montmorilonita nos nanocompósitos, uma vez que apenas esta argila no sistema tem a capacidade de esfoliação devido à sua estrutura lamelar. Aplicou-se o modelo de Nielsen para calcular a razão de aspecto dos nanocompósitos que apresentaram maior redução de permeabilidade ao O₂ e vapor d'água (M7S1T1,2; M7S4T1,2; M9S2,5T0,7), bem como da amostra de referência PBAT+MMT4,5.

A razão de aspecto calculada a partir da aplicação do modelo de Nielsen é um forte indicativo do grau de delaminação das camadas de argila nos sistemas estudados, uma vez que quanto maior a razão de aspecto maior a esfoliação e/ou dispersão das nanocargas nos nanocompósitos. Considerando que as nanocamadas da argila montmorilonita possuem espessura de aproximadamente 1 nm (PLOEHN & LIU, 2006), o valor obtido de α corresponde ao comprimento médio em nanômetros das lamelas ou plaquetas da argila.

Na Tabela 33 observa-se que a amostra M7S4T1,2 apresentou maior razão de aspecto comparada aos demais nanocompósitos, com um valor aproximado de $\alpha=45$ para permeabilidade ao O₂ e $\alpha=47$ para vapor d'água, o que se refere as lamelas com comprimento de aproximadamente 50 nm, indicando assim uma melhor esfoliação em relação as outras formulações. A amostra com a carga isolada de montmorilonita (PBAT+MMT4,5) apresentou a menor razão de aspecto, indicando menor esfoliação e possivelmente mais formação de aglomerados. Este comportamento explica os resultados de resistência à tração obtidos, inferiores às amostras com a combinação das três cargas.

Tabela 33. Razão de aspecto dos nanocompósitos a partir do modelo de Nielsen, para permeabilidade ao O₂ e vapor d'água.

Modelo de Nielsen para permeabilidade:			Oxigênio		Vapor d'água	
Amostras	% MMT	ϕ	$\frac{P_{\text{nanocomposito}}}{P_{\text{matriz}}}$	α	$\frac{P_{\text{nanocomposito}}}{P_{\text{matriz}}}$	α
PBAT+MMT4,5	4,5	0,022	0,79	21,9	0,76	27,0
M7S1T1,2	7,0	0,034	0,55	43,5	0,59	37,0
M7S4T1,2	7,0	0,034	0,53	47,4	0,54	45,4
M9S2,5T0,7	9,0	0,044	0,53	36,5	0,51	39,6

Os valores calculados de razão de aspecto para os nanocompósitos são considerados baixos comparados à razão de aspecto calculada da MMT pura ($\alpha=600$) (calculado no Capítulo 4). Contudo, o valor de razão de aspecto de argilas montmorilonita é controverso. Alguns autores sugerem que quando totalmente esfoliadas podem atingir razão de aspecto superior a 1000 (LOU & DANIEL, 2003; UTRACKI, 2004), por outro lado, valores entre 50 e 500 são reportados para nanocompósitos determinados pelas técnicas de MET (FORNES & PAUL, 2003; PAUL & ROBESON, 2008), microscopia de força atômica (AFM) (PLOEHN & LIU, 2006), propriedades reológicas (RODLERT et al., 2004) e modelagem dos resultados de módulo de Young (RODOLFO JR., 2010). Desta forma, sugere-se que os resultados de razão de aspecto obtidos para as formulações avaliadas apresentaram estruturas intercaladas e parcialmente esfoliadas.

5.3 Conclusões

Verificou-se que as argilas utilizadas não conferem ao material, proteção à radiação ultravioleta. Por outro lado, o nTiO₂ apresentou barreira tanto no comprimento de onda de luz UV quanto na luz visível.

De acordo com os resultados estatísticos obtidos dos ensaios de resistência à tração, todos os fatores apresentaram influência significativa no aumento do módulo de Young do sistema, isto é, a adição das cargas conferiu mais rigidez ao material. As amostras com a combinação das três cargas apresentaram resultados mais elevados desta propriedade em relação ao polímero puro e nanocompósitos com as cargas isoladas. Este comportamento sugere um efeito sinérgico entre as nanocargas no sistema.

Tanto para propriedade de permeabilidade ao oxigênio quanto ao vapor d'água, apenas a argila montmorilonita apresentou resultados estatisticamente significativos, com redução da permeabilidade do polímero PBAT, que apresentou aproximadamente 47 % de redução da permeabilidade ao oxigênio (M7S4T1,2 e M9S2,5T0,7) e 49 % para permeabilidade ao vapor d'água (M9S2,5T0,7).

O valor de permeabilidade ao O₂ a ser atingido (proposto no Capítulo 4) era de 100 cm³.m⁻².dia⁻¹ (ou coeficiente de permeabilidade ao O₂ = 5.000 m³.μm.m⁻².dia⁻¹.atm⁻¹ para filmes de 50 μm de espessura). Contudo, o coeficiente de permeabilidade ao O₂ mínimo obtido pelo sistema foi de aproximadamente 33.000 m³.μm.m⁻².dia⁻¹.atm⁻¹. Uma hipótese que explica o fato de o valor esperado não ter sido atingido, é de que a estrutura da montmorilonita apresentou-se intercalada e parcialmente esfoliada nos nanocompósitos e as lamelas dispersas de forma desorientada. O modelo de Nielsen pressupõe que as lamelas das argilas estão completamente esfoliadas e orientadas perpendiculares à direção do fluxo de difusão do permeante.

Para melhor investigar o comportamento destas nanocargas no sistema, nos próximos Capítulos foram investigadas a dispersão destas nanocargas na matriz de PBAT pelas análises reológicas, morfológicas e de DRX, bem como, o grau de cristalinidade pelas análises térmicas e de DRX.

CAPÍTULO 6

NANOCOMPÓSITOS DE PBAT COM NANOARGAS HÍBRIDAS: ESTUDO DA DISPERSÃO DAS NANOCARGAS POR ANÁLISES MORFOLÓGICAS, COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DRX

Resumo

Neste capítulo apresenta-se um estudo da avaliação da dispersão das nanocargas na matriz polimérica através das técnicas de reologia, dispersão de raios-X e análises morfológicas por MEV e MET, para compreender os resultados apresentados nos ensaios de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água e resistência à tração.

A partir dos resultados obtidos com as análises de permeabilidade ao oxigênio e vapor d'água, barreira à radiação UV e visível, e ensaios de resistência a tração, foram selecionadas as amostras: M7S1T1,2, M7S4T1,2 e M9S2,5T0,7, sendo estas as mais promissoras, bem como, as amostras de referência: PBAT, PBAT+MMT4,5, PBAT+SEP2,5 e PBAT+nTiO₂0,7.

6.1 Métodos

6.1.1 Ensaios reológicos em reômetro placa – placa

Os ensaios reológicos foram realizados em um reômetro placa – placa (HAAKE RheoStress 6000, UTC Rheometer) no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). A varredura de frequência dinâmica foi realizada na região entre 0,1 a 100 Hz, com 0,5 % de deformação dentro do regime de viscoelasticidade linear a temperatura de 160 °C.

6.1.2 Difração de raios X – DRX

Esta análise objetiva-se em avaliar os valores de espaçamento basal das argilas para verificar a esfoliação das mesmas nos nanocompósitos. Os ensaios foram realizados em difratômetro de raios X (Shimadzu, XDR700) no laboratório Central Analítica instalado no Instituto de Química da UNICAMP. A análise foi realizada com varredura na faixa de 1,3° a 50° (2θ), radiação de Kα do Cu (λ= 1,54), tensão de 40kV e corrente 20 mA. Os valores de espaçamento basal foram calculados pela aplicação da Lei de Bragg conforme Equação 21.

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \Rightarrow d = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta} \quad (\text{Equação 21})$$

Onde:

n = número inteiro positivo;

λ = comprimento de onda do raio X;

d = distância entre as camadas ou planos de átomos;

θ = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos (ângulo de difração).

6.1.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Para verificar a morfologia dos nanocompósitos utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios X (modelo do MEV - LEO 440i, modelo do detector – 6070, ambos da marca LEO Electron Microscopy/ Oxford). Analisou-se a superfície dos filmes criofraturados, e após, as amostras receberam recobrimento de ouro com espessura estimada de 200 Å. Esta análise foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

6.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão – MET

A análise de MET foi realizada com objetivo de avaliar a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. Utilizou-se microscópio FEI TECNAI G² F20 HRTEM 200 kV, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As amostras foram preparadas pelo corte ultrafino em ultramicrotomo, utilizando uma faca de diamante e então depositadas em grades de cobre.

6.2 Resultados e Discussões

6.2.1 Comportamento reológico

A medida das propriedades reológicas de nanocompósitos em estado fundido é uma maneira eficaz de se obter compreensão da processabilidade deste material, avaliação da microestrutura e dispersão das nanocargas (MABROUK et al., 2011; SHEN et al., 2005).

O comportamento reológico das amostras é apresentado nas Figuras 54, 55 e 55, representando o módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa (η^*) das formulações, respectivamente.

As diferenças entre as amostras são observadas para qualquer das curvas e indicam mudanças de comportamento que podem ser associadas às diferentes características das cargas.

Primeiramente, cabe a análise da presença das cargas isoladas. Para todos os casos, a forma das curvas não foi alterada, isto é, o comportamento pseudoplástico do PBAT puro foi mantido e as diferenças se deram no aumento tanto de G' como de G'' e de η^* . Este aumento é esperado com a adição de cargas inorgânicas que causam um aumento na viscosidade do material refletindo nos valores das componentes elásticas e viscosas do ensaio dinâmico. As amostras PBAT+MMT4,5, PBAT+SEP2,5 e PBAT+nTiO₂0,7 apresentaram comportamento platô-newtoniano, assim como o PBAT puro seguido pela queda da viscosidade complexa com o aumento da frequência. Este é o comportamento típico dos materiais pseudoplásticos o qual mostra-se alterado para as amostras com combinação das cargas.

Este comportamento revela o estado de dispersão das cargas. Verifica-se que nas regiões de baixas frequências, conhecida como região terminal, onde os nanocompósitos poliméricos são mais sensíveis a alterações (MUKHERJEE et al., 2014), as amostras que contém as três cargas em sua formulação, ou seja, M7S1T1,2; M7S4T1,2 e M9S2,5T0,7 apresentaram grande aumento nos valores de G' , G'' e η^* comparadas ao PBAT puro.

A região terminal é a região de baixa frequência e o tempo de aplicação da sollicitação é relativamente alto e permite a relaxação das cadeias poliméricas e por isto G' tem baixos valores. Na medida que a frequência de teste aumenta esta relação de tempo de sollicitação e de relaxação das cadeias diminui de forma que o material responde com comportamento “mais elástico” com o aumento G' . Para um material polimérico convencional a inclinação de G' é a evidência deste comportamento pseudoplástico. Um material elástico não

Morfológicas, Comportamento Reológico e DRX

apresentaria esta dependência de G' com a frequência. Portanto a observação da inclinação de G' na região terminal da curva reológica é uma medida de quanto o material teve este comportamento alterado. Para os nanocompósitos, esta alteração do comportamento é uma indicação da dispersão das cargas.

Para as argilas organofílicas explica-se este comportamento pela esfoliação das lamelas de forma que estas estão dispersas e interagem com as cadeias numa distância próxima ao raio médio de giração das cadeias criando uma rede percolada, como um castelo de cartas e conferindo um comportamento descrito como pseudosólido.

Este comportamento é observado para as amostras que contêm as 3 nanocargas em sua composição, indicando, muito provavelmente uma interação entre os componentes. Este efeito explica a queda contínua de η^* e o desaparecimento do plateau newtoniano.

Figura 54. Módulo de armazenamento do PBAT e dos nanocompósitos.

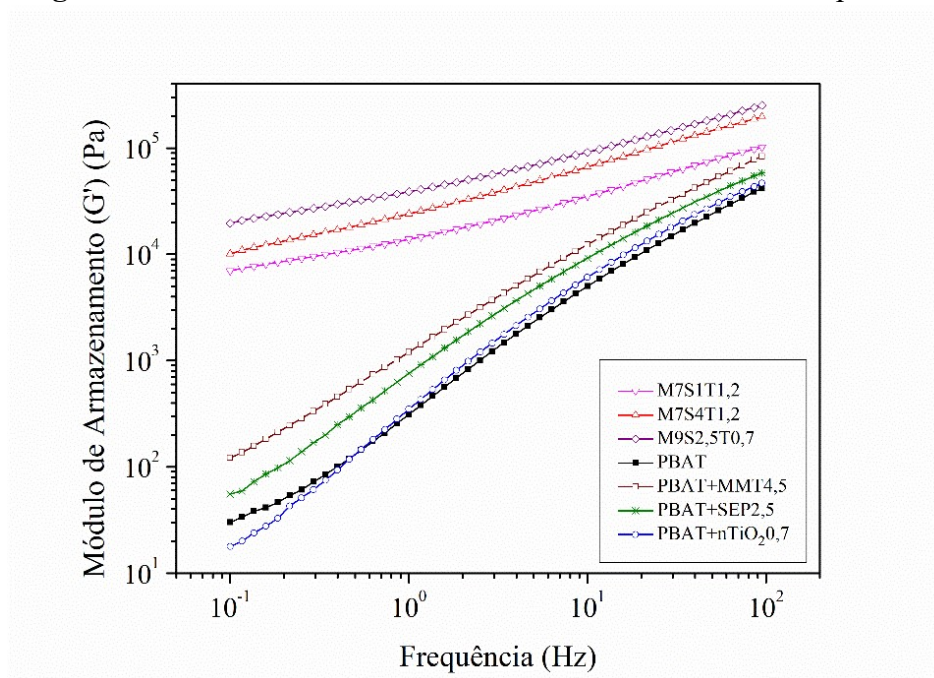
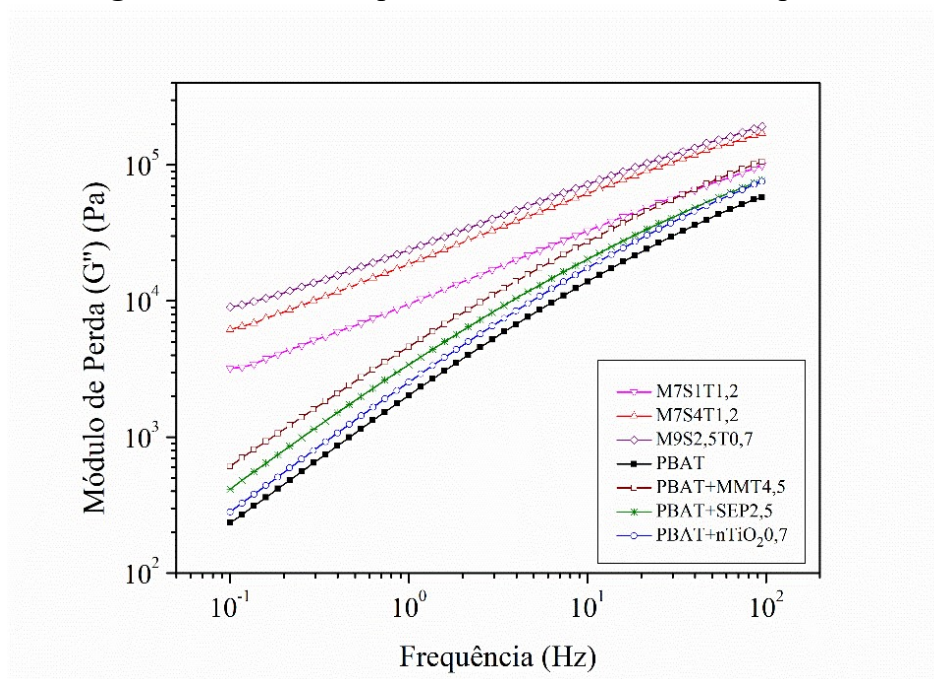
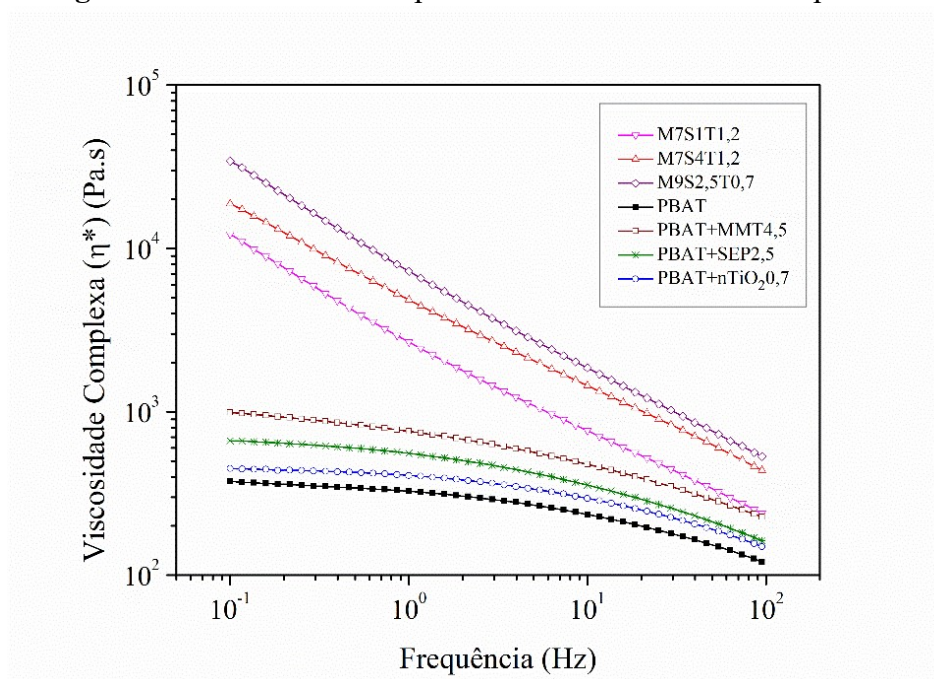


Figura 55. Módulo de perda do PBAT e dos nanocompósitos.**Figura 56.** Viscosidade complexa do PBAT e dos nanocompósitos.

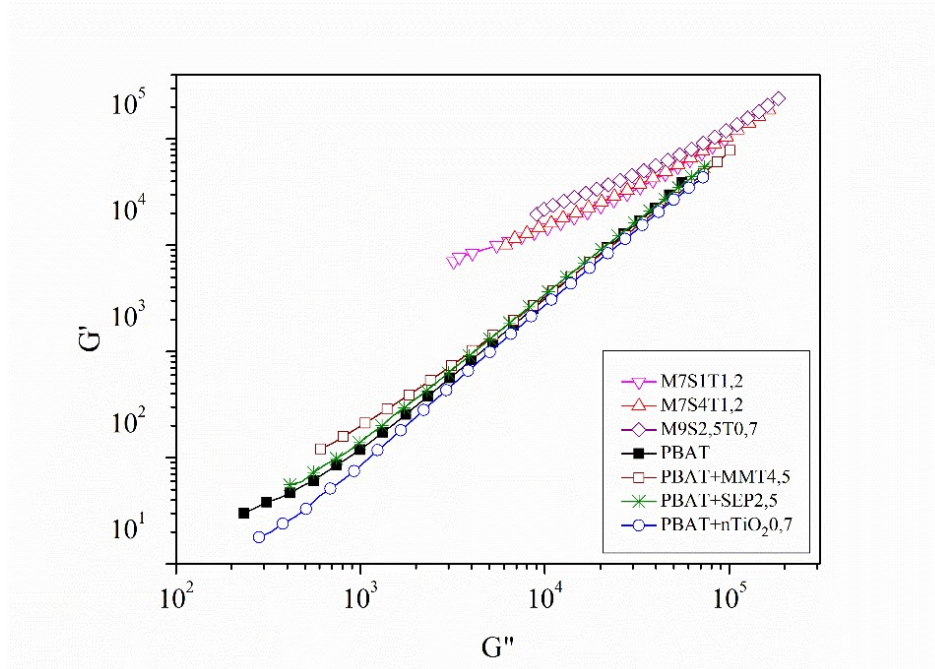
Uma outra forma de verificar este comportamento é através das curvas obtidas no gráfico G' vs. G'' , Figura 57, onde observa-se que houve um deslocamento de G' para valores mais elevados, em relação a G'' , indicando que houve uma dispersão homogênea

Morfológicas, Comportamento Reológico e DRX

(MUKHERJEE et al., 2014). As amostras M7S1T1,2 e M7S4T1,2 possuem a mesma concentração de MMT e nTiO₂, sendo diferenciadas apenas pela concentração da SEP (de 1 % para 4 %, respectivamente), estas amostras apresentaram mesmo comportamento em relação à dispersão. Desta forma, observa-se que a relação de G' e G'' é maior quanto maior a concentração de MMT nas amostras, o que sugere que a rede formada entre as cargas é governada pela dispersão da MMT.

Bernardo et al. (2017), estudaram a influência da sepiolita no comportamento reológico do polímero PMMA e não observaram diferenças significativas com adição da carga. Os autores atribuíram esta observação a não formação de uma rede de percolação com as concentrações que foram estudadas, devido à formação de agregados da sepiolita que foram constatadas em imagens de SEM.

Figura 57. Módulo de armazenamento vs. módulo de perda do PBAT e dos nanocompósitos.



Alguns autores têm demonstrado que o ajuste das curvas do logaritmo da viscosidade (η^*) *versus* o logaritmo da frequência (ω) pela lei das potências pode ser utilizado para determinar de forma semi-quantitativa a dispersão das argilas na matriz polimérica nas regiões de baixas frequências (DURMUS et al., 2007; GALVAN, 2012). A lei das potências é descrita pela Equação 22:

$$\eta^* = k\omega^n \quad (\text{Equação 22})$$

Onde:

η^* = viscosidade dinâmica;

k = fator pré-exponencial de uma amostra específica;

ω = frequência oscilatória

n = expoente de “*shear thinning*”

Os parâmetros k e n podem ser determinados pelo ajuste das curvas logarítmicas de η^* e ω , como representado pela Equação 23:

$$\log(\eta^*) = \log k + n \log(\omega) \quad (\text{Equação 23})$$

Onde:

n = é uma medida semi-quantitativa da dispersão das argilas no polímero.

Neste estudo, a lei das potências foi aplicada nas curvas de viscosidade complexa (η^*) em regiões de baixas frequências de 0,1 a 1 Hz (Figura 58). Os expoentes para n dos nanocompósitos são apresentados na Tabela 34.

Figura 58. Curvas do $\log(\eta^*)$ vs. $\log(\omega)$ do PBAT e dos nanocompósitos.

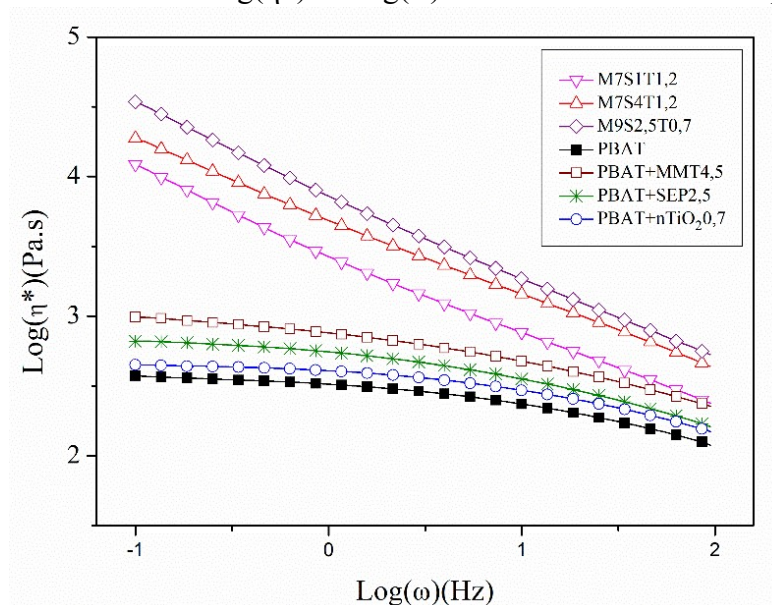


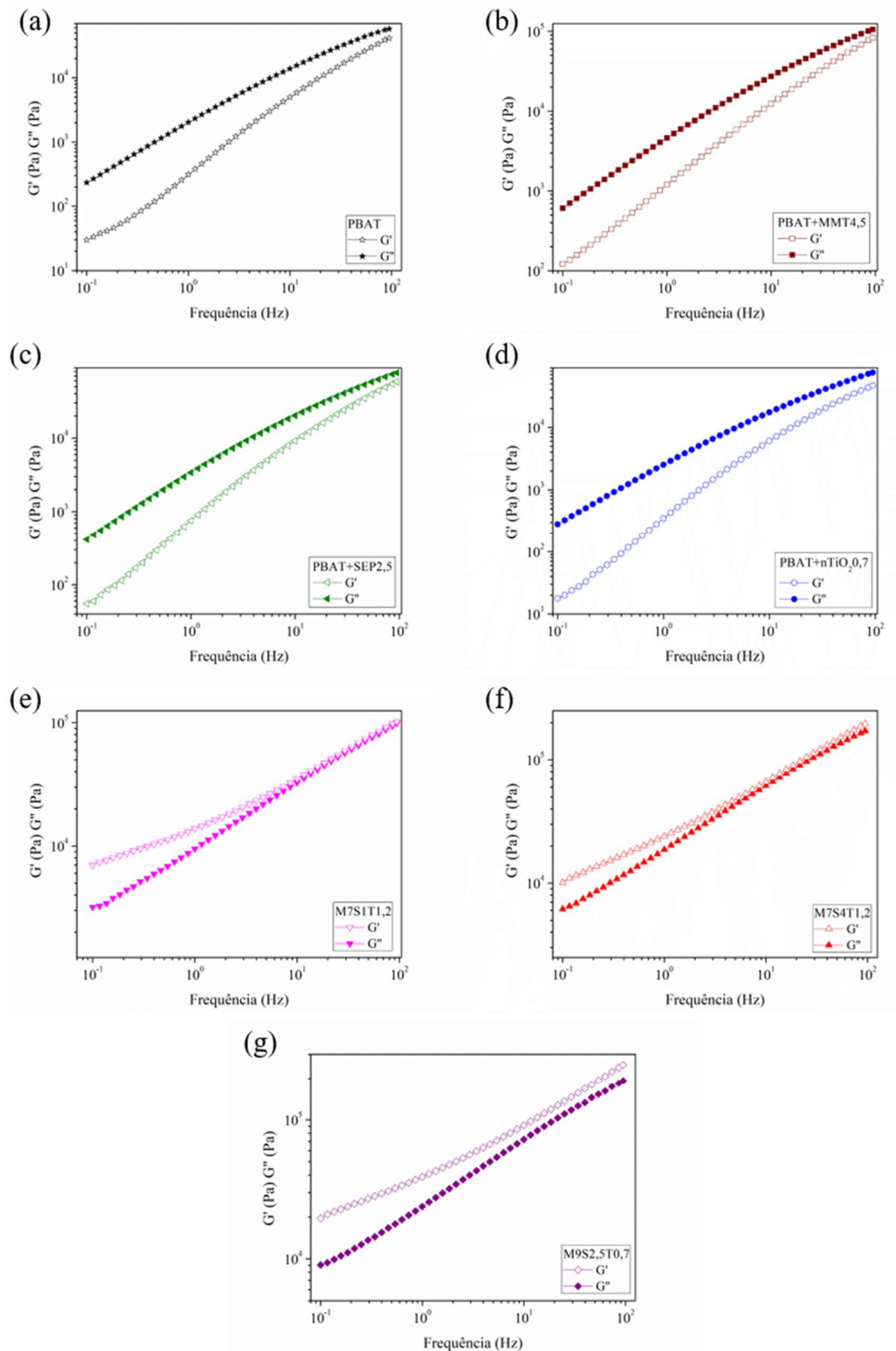
Tabela 34. Expoente n para o PBAT e nanocompósitos.

Amostra	- n	r^2
PBAT	0,0573	0,9964
PBAT+MMT4,5	0,1145	0,9957
PBAT+SEP2,5	0,0768	0,981
PBAT+nTiO₂0,7	0,0397	0,9726
M7S1T1,2	0,6658	0,9996
M7S4T1,2	0,5951	0,9999
M9S2,5T0,7	0,6811	0,9999

Observa-se que os valores de n das amostras de referência são comparáveis ao PBAT puro indicando que para estes sistemas não houve percolação, com exceção para a MMT que já indica um aumento significativo. Já para as amostras M7S1T1,2; M7S4T1,2 e M9S2,5T0,7 os valores são muito maiores, indicando um alto grau de dispersão, interação entre as cargas e forte interação com as cadeias poliméricas.

Outra forma para evidenciar a mudança de comportamento e a formação de uma rede de interação nos sistemas é pela observação das curvas de G' e G'' em função da frequência, apresentadas na Figura 59. Nota-se que os nanocompósitos que possuem em sua composição todas as cargas diferem do comportamento do PBAT puro, assim como dos nanocompósitos com as cargas isoladas. Uma vez que para as amostras M7S1T1,2; M7S4T1,2 e M9S2,5T0,7 a baixas frequências o módulo elástico supera o módulo viscoso, sendo o comportamento oposto observado para o PBAT puro e para os nanocompósitos com as cargas isoladas, onde a região viscosa supera a região elástica.

Figura 59. Curvas G' e G'' em função da frequência das amostras de referência (a) PBAT; (b) PBAT+MMT4,5; (c) PBAT+SEP2,5 (d) PBAT+nTiO₂0,7 e dos nanocompósitos (e) M7S1T1,2; (f) M7S1T1,2 e (g) M9S2,5T0,7.



6.2.2 Difração de raios-X – DRX

O aumento da distância interplanar é refletido no difratograma com a redução do ângulo de difração, desta forma é possível notar um deslocamento dos picos para ângulos menores, indicando que houve uma intercalação das cadeias poliméricas nas camadas de argilas. Os difratogramas das argilas e dos nanocompósitos são apresentados nas Figura 60, 61 e 62, respectivamente.

De acordo com Tartaglione et al. (2008) diferentemente dos filossilicatos lamelares, a sepiolita não pode ser afetada por modificações organofílicas ou por processo de mistura de fusão, devido à uma típica característica dos poros zeolíticos dentro das agulhas. Desta forma, a análise de DRX em relação à adição da sepiolita, Figura 60, será utilizada apenas com o objetivo de avaliar possíveis mudanças na cristalinidade do polímero (Capítulo 7), não sendo avaliada a sua dispersão por esta técnica.

Figura 60. Difratogramas de raios-X da argila sepiolita e do nanocompósito PBAT+SEP2,5.

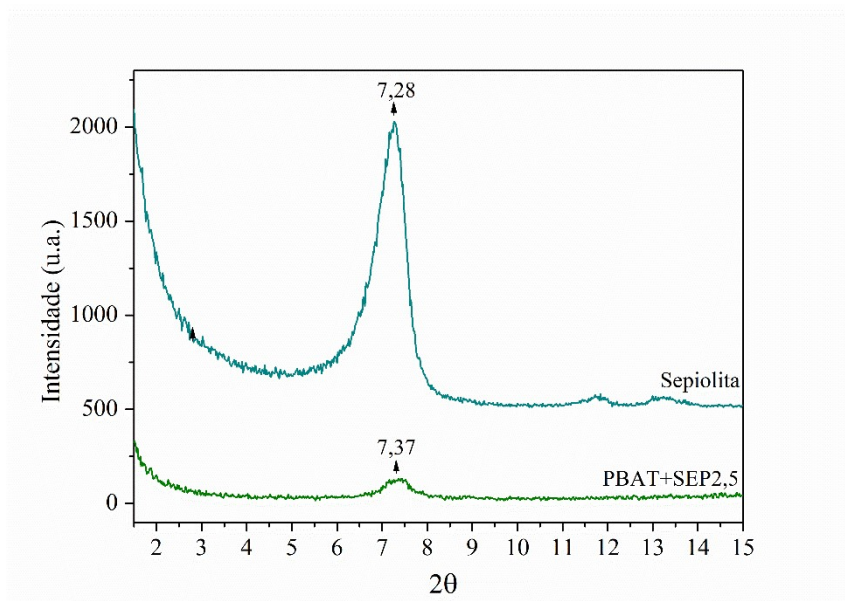


Figura 61. Difratomogramas de raios-X da argila montmorilonita e do nanocompósito PBAT+MMT4,5.

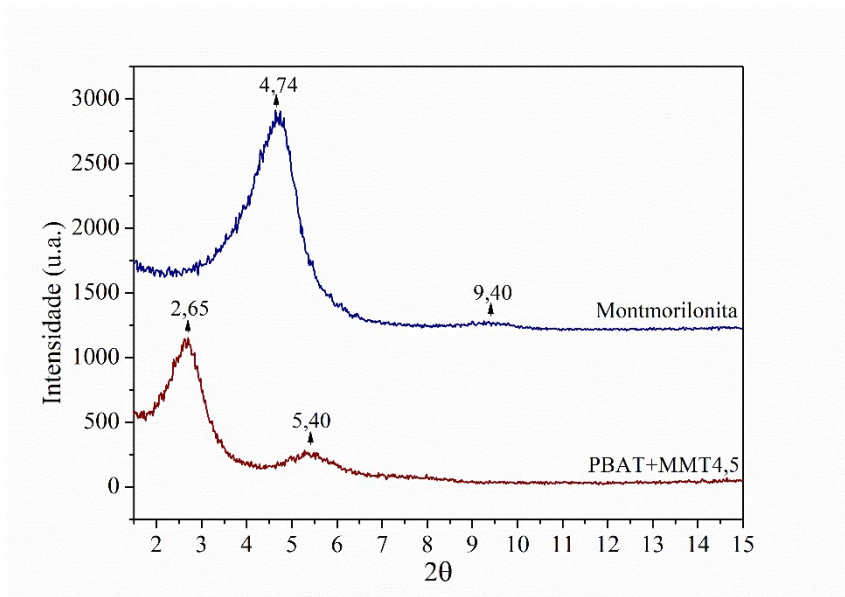
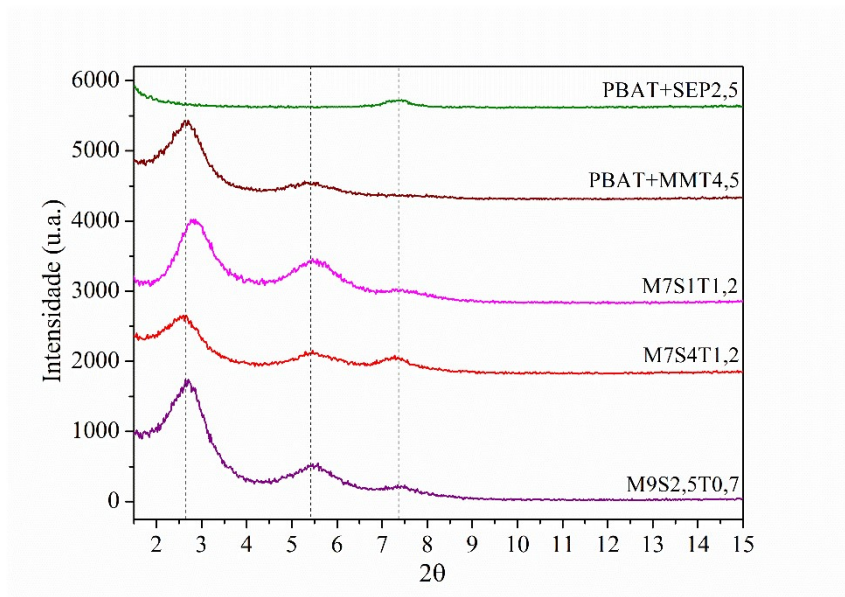


Figura 62. Difratomogramas de raios-X dos nanocompósitos.



Para a caracterização da dispersão dos nanocompósitos, os picos de interesse encontram-se na região de 1,5° a 3,0° na escala 2θ, correspondentes aos planos (001) das argilas, que representam o espaçamento basal (PAIVA et al., 2006).

Os difratogramas da MMT e nanocompósitos com MMT em sua formulação, Figuras 61 e 62 respectivamente, apresentaram um segundo pico em torno de 9,40° para a montmorilonita pura, e valores em torno de 5,52° para os nanocompósitos. A presença deste

Morfológicas, Comportamento Reológico e DRX

segundo pico para a MMT pode ser atribuída à reflexão de planos (002). Este pode ser considerado um pico de segunda ordem uma vez que, o valor do espaçamento basal calculado é de aproximadamente a metade do pico referente ao plano (001). Para argilominerais é comum planos de reflexão (002) e (003) serem referidos como sendo planos de segunda e terceira ordens do plano (001) (SANTOS, 1989).

Os valores de espaçamento basal da MMT pura e nanocompósitos são apresentados na Tabela 35. Para a MMT o valor referente ao plano (001) foi de 1,86 nm ($2\theta = 4,74^\circ$), que está de acordo com o informado na ficha técnica do mesmo; E para o segundo pico, referente ao plano (002), foi de 0,94 nm ($2\theta = 9,40^\circ$).

Para os nanocompósitos foi observado um espaçamento basal em plano (001) de aproximadamente 3,30 nm ($2\theta = 2,60^\circ$) em média, apresentando um aumento de 1,44 nm em relação a argila pura, indicando uma possível estrutura intercalada. E o segundo pico sofreu um descolamento para aproximadamente $5,52^\circ$, representando uma mudança no espaçamento basal de 0,94 nm para 1,60 nm em média, um aumento de 0,66 nm comparado a argila pura. A diferença no grau de intercalação observada para os nanocompósitos de PBAT também foi observado por outros autores em outras matrizes como PLA (SOUZA et al., 2012), PEAD/PEBDL (MORALES et al., 2010), PA6,6 (SANTOS et al., 2011) e PBAT/amido (SANTOS et al., 2014).

É possível observar que independentemente da quantidade de MMT nas amostras (4,5; 7,0 e 9,0 %), os valores alcançados de espaçamento basal foram muito próximos, o que indica que o nível de dispersão (esfoliação) destas amostras foi similar. Por outro lado, Fukushima et al. (2012) avaliaram o nível de esfoliação da Cloisite 30B em PBAT com concentrações de 5,0 e 10,0 %, e verificaram que as amostras com menor concentração de argila atingiram maiores níveis de esfoliação. O grau de esfoliação das argilas filossilicatos lamelares não está apenas relacionada à concentração das mesmas na matriz polimérica, mas também a outros fatores como tipo de processamento, tensoativo utilizado na modificação organofílica e afinidade argila/matriz.

Tabela 35. Valores de espaçamento basal da montmorilonita e nanocompósitos.

Amostras	1º Pico		2º Pico	
	2 θ (°)	Espaçamento basal (nm)	2 θ (°)	Espaçamento basal (nm)
Montmorilonita	4,74	1,86	9,40	0,94
PBAT+MMT4,5	2,65	3,33	5,40	1,63
M7S1T1,2	2,82	3,13	5,52	1,60
M7S4T1,2	2,60	3,39	5,52	1,60
M9S2,5T0,7	2,69	3,28	5,52	1,60

6.2.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Nas Figuras 63 a 67 são apresentadas as microscopias obtidas por MEV das superfícies criofraturadas dos nanocompósitos.

Verificou-se que as amostras que contém sepiolita em suas formulações apresentam uma superfície mais rugosa comparada as amostras apenas montmorilonita, PBAT+MMT4,5, (Figura 63). Este comportamento sugere que o mecanismo de fratura é influenciado pelas diferentes argilas.

Nas amostras com montmorilonita na composição (Figuras 63, 65, 66 e 67) é possível observar aglomerados desta argila nos nanocompósitos, corroborando os resultados obtidos de razão de aspecto discutidos no Capítulo 5 - item 5.2.6.

Observa-se nas micrografias, que houve uma boa dispersão da argila sepiolita. Contudo, nota-se nas Figuras 64 e 65, referentes as amostras PBAT+SEP2,5 e M7S1T1,2, que há pequenas cavidades e pontas das fibras nas superfícies fraturadas das amostras, o que indica a falta de aderência da argila sepiolita na matriz. A não interação da argila com o polímero pode ter interferido na melhoria das propriedades estudadas.

Figura 63. Microscopias obtidas por MEV do nanocompósito PBAT+MMT4,5
(a) ampliação 5.000x e (b) 10.000x.

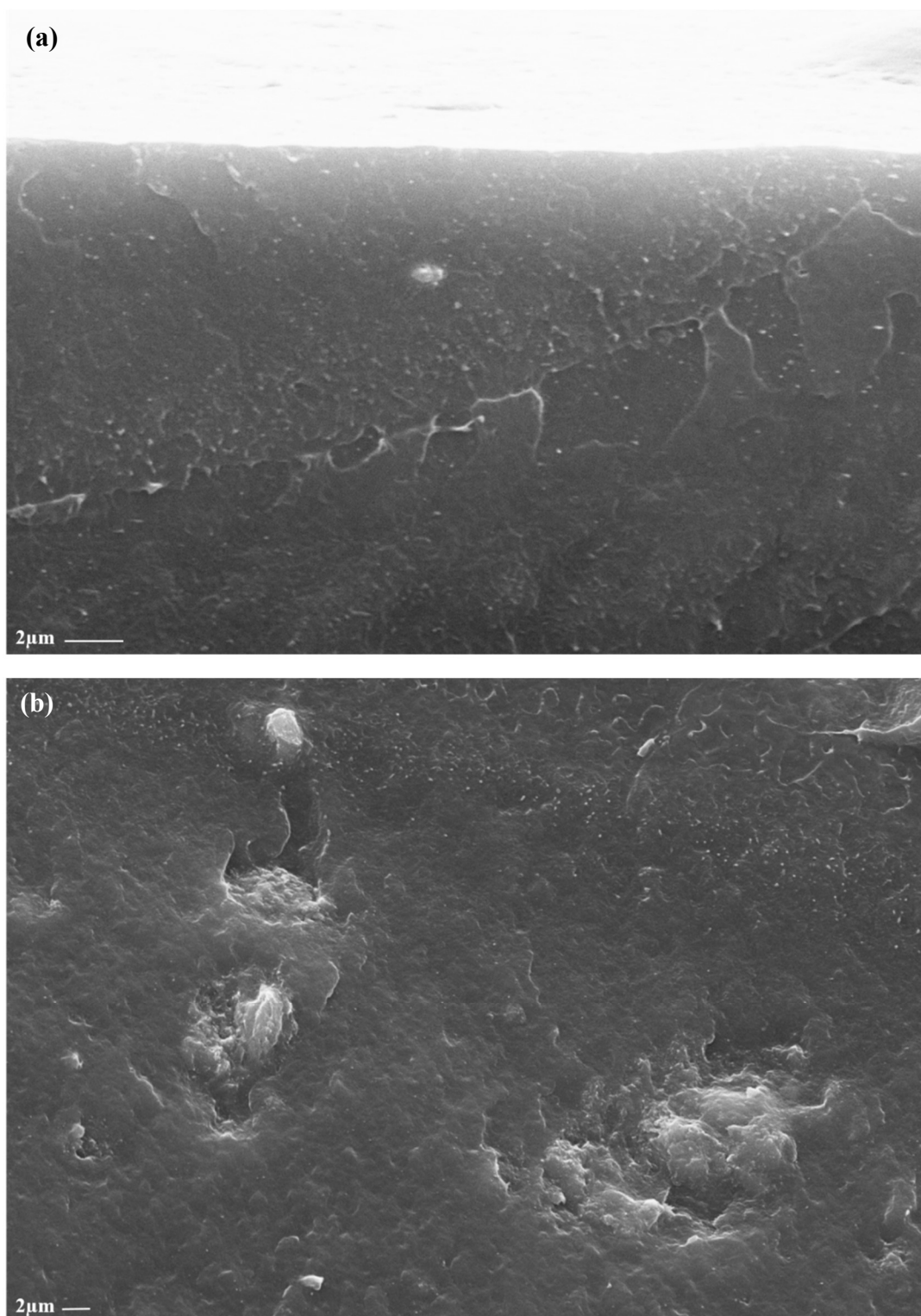


Figura 64. Microscopias obtidas por MEV do nanocompósito PBAT+SEP2,5; seta= pequenas cavidades, ponta de seta= argila sepiolita; (a) ampliação 5.000x e (b) 10.000x.

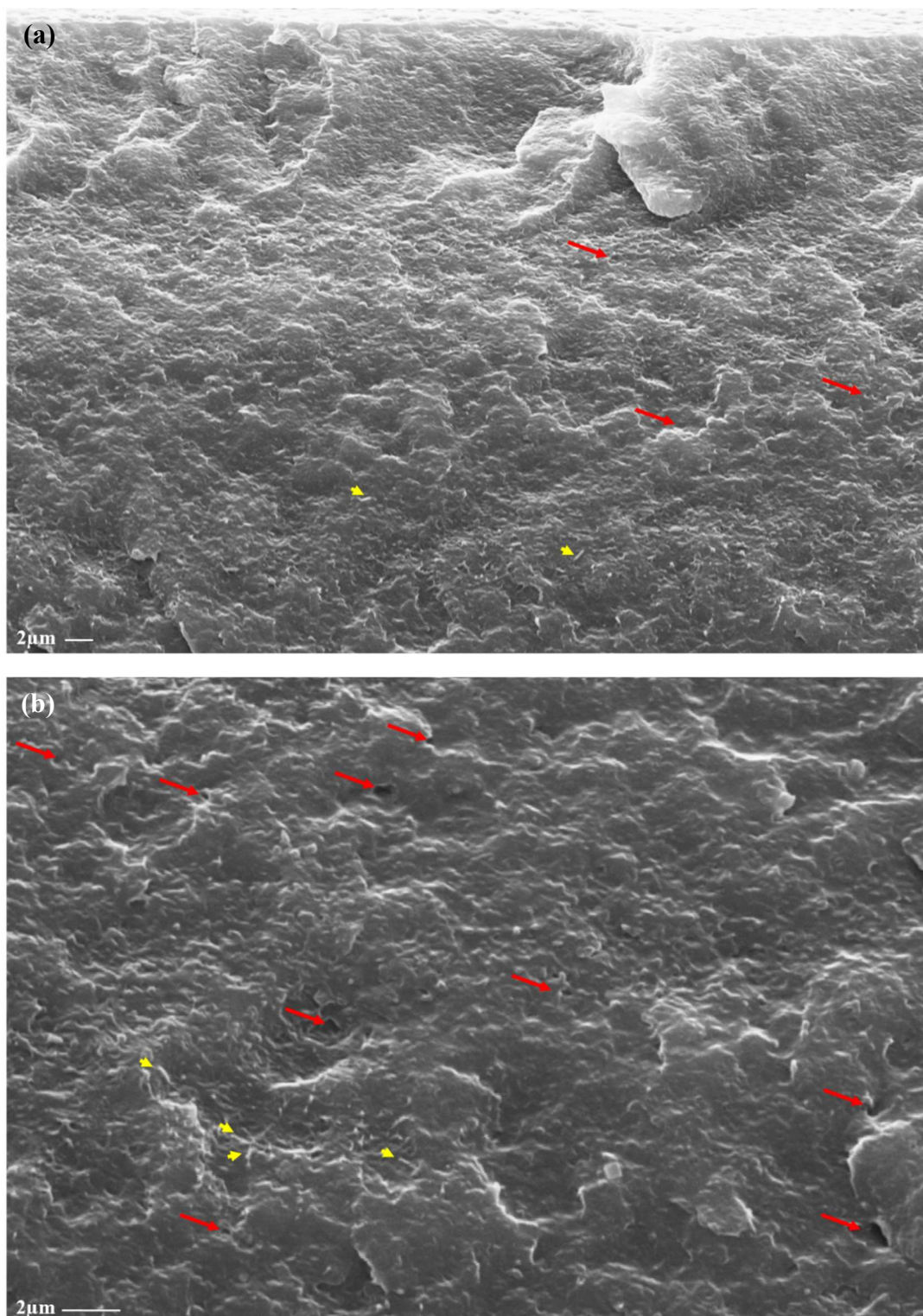


Figura 65. Microscopias obtidas por MEV do nanocompósito M7S1T1,2; seta= pequenas cavidades; (a) ampliação 5.000x e (b) 10.000x.

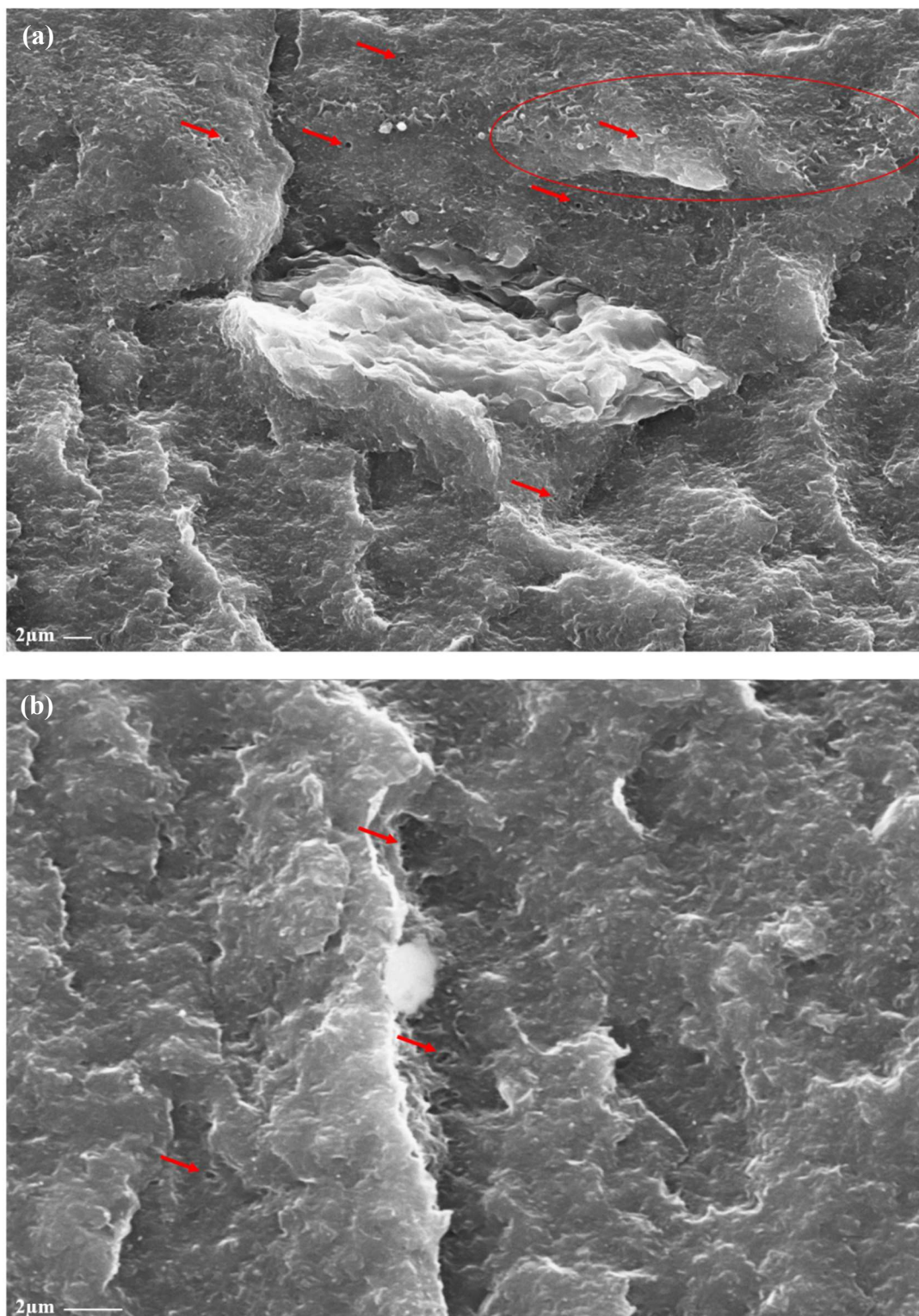


Figura 66. Microscopias obtidas por MEV do nanocompósito M7S4T1,2; (a) ampliação 5.000x e (b) 10.000x.

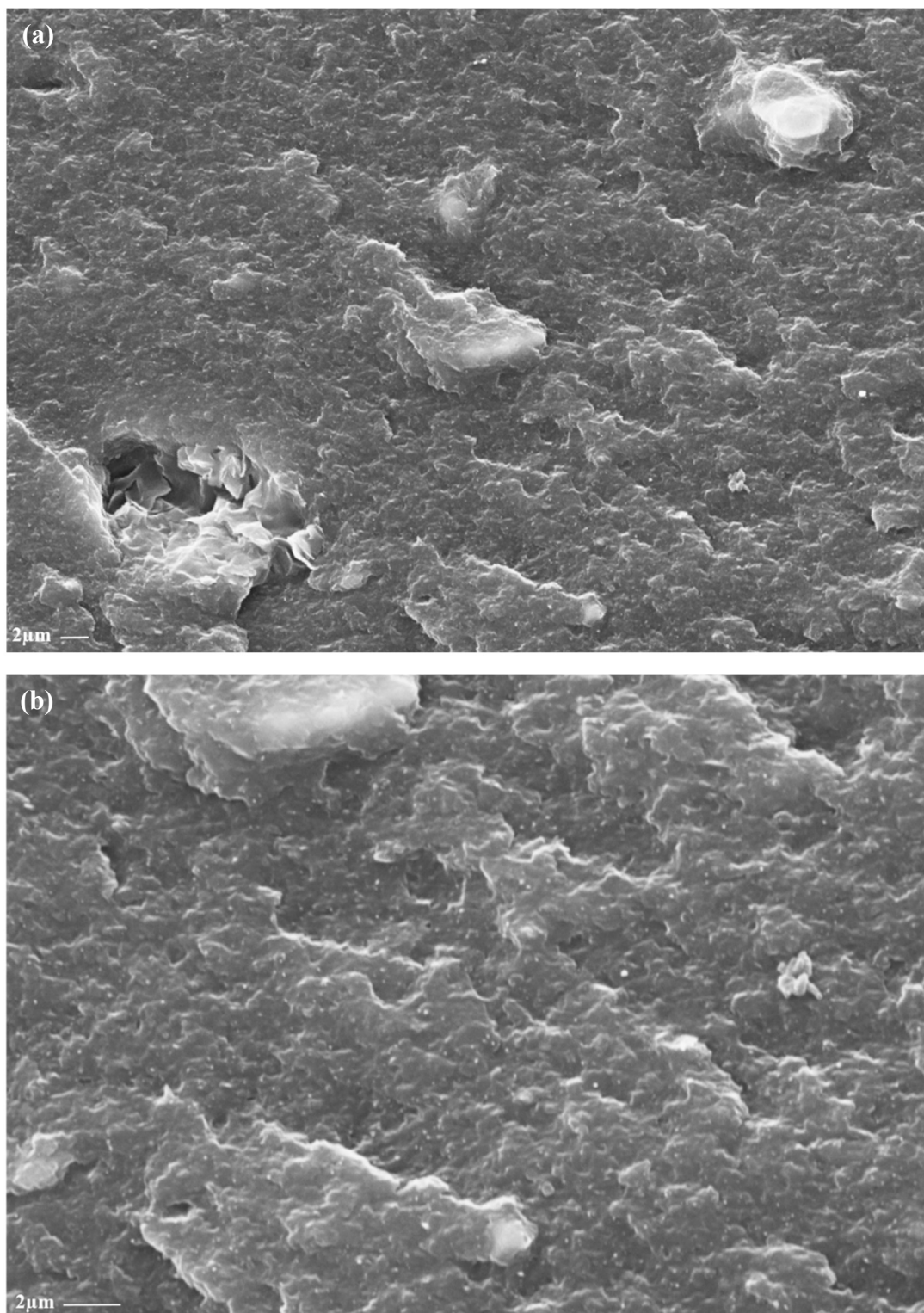
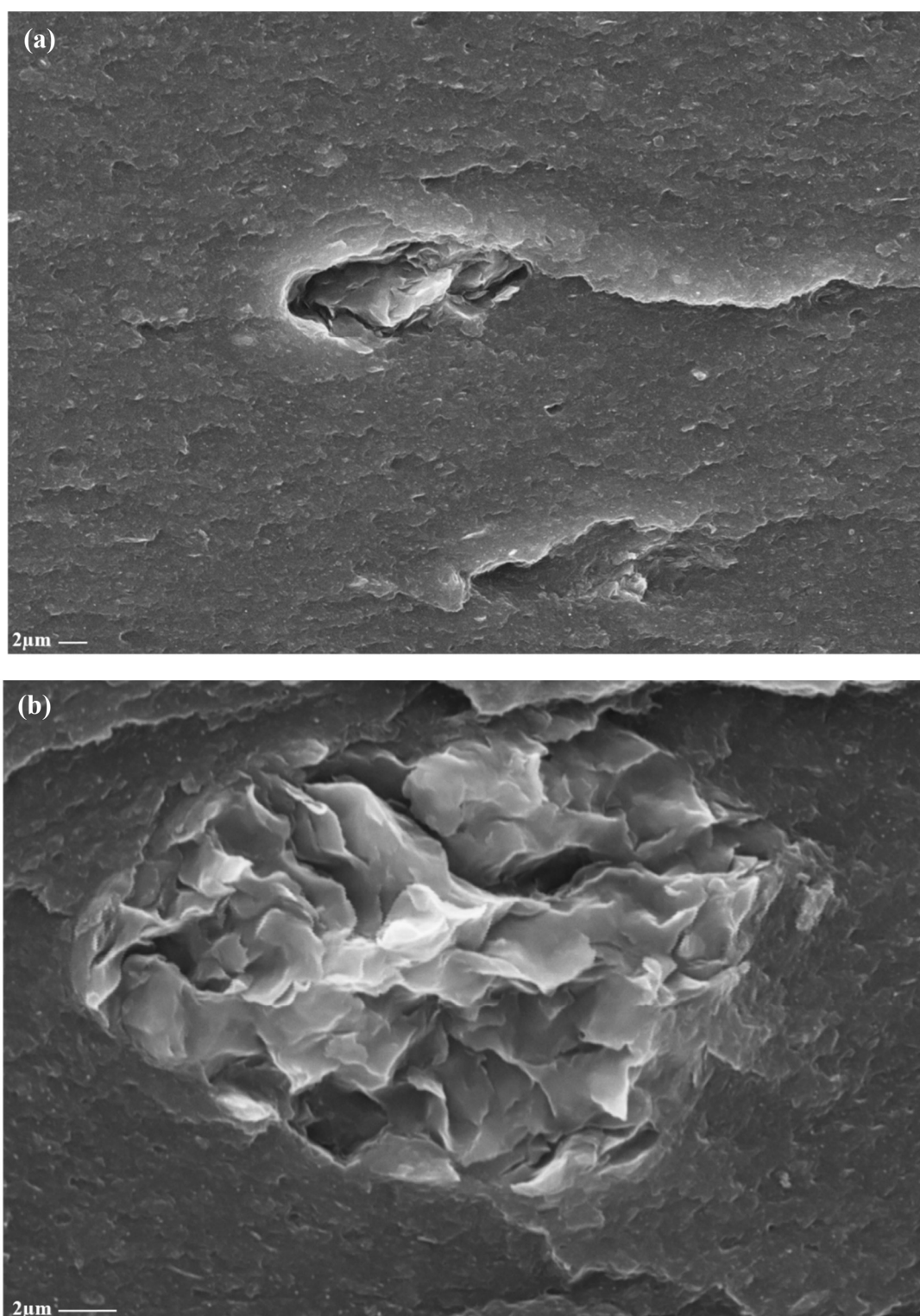


Figura 67. Microscopias obtidas por MEV do nanocompósito M9S2,5T0,7;

(a) ampliação 5.000x e (b) 10.000x.



6.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

Uma boa dispersão das nanocargas na matriz polimérica é um pré-requisito para um eficiente reforço. A partir dos resultados apresentados em permeabilidade, bem como, no comportamento reológico foi possível inferir que houve esfoliação da montmorilonita em um grau relevante (em determinada quantidade). Por DRX, foi possível identificar que ocorreu intercalação desta nos nanocompósitos, não sendo possível por esta técnica avaliar a esfoliação.

Como análise complementar aos resultados já apresentados, busca-se verificar por MET o nível de esfoliação da montmorilonita no sistema, bem como, a dispersão das nanocargas.

Nas Figuras 68 a 73 uma série de micrografias obtidas por MET apresentam a morfologia dos nanocompósitos. Micrografias complementares são apresentadas no Apêndice B.

Observa-se que houve uma melhor dispersão da sepiolita nos nanocompósitos com a combinação das três cargas comparado à amostra com a carga isolada (PBAT+SEP2,5), que apresentou mais regiões de aglomerados. Estes resultados corroboram os obtidos em resistência à tração e reologia, sugerindo um efeito sinérgico entre as cargas.

Com análise nas micrografias dos nanocompósitos M7S1T1,2; M7S4T1,2 e M9S2,5T0,7, sugere-se que houve uma orientação preferencial das argilas, causada pelo fluxo do processo de extrusão de filmes balão.

Observa-se também que a MMT apresentou estruturas intercaladas e esfoliadas nos nanocompósitos, corroborando os resultados obtidos por DRX e reometria.

Figura 68. Microscopias obtidas por MET do nanocompósito PBAT+MMT4,5.

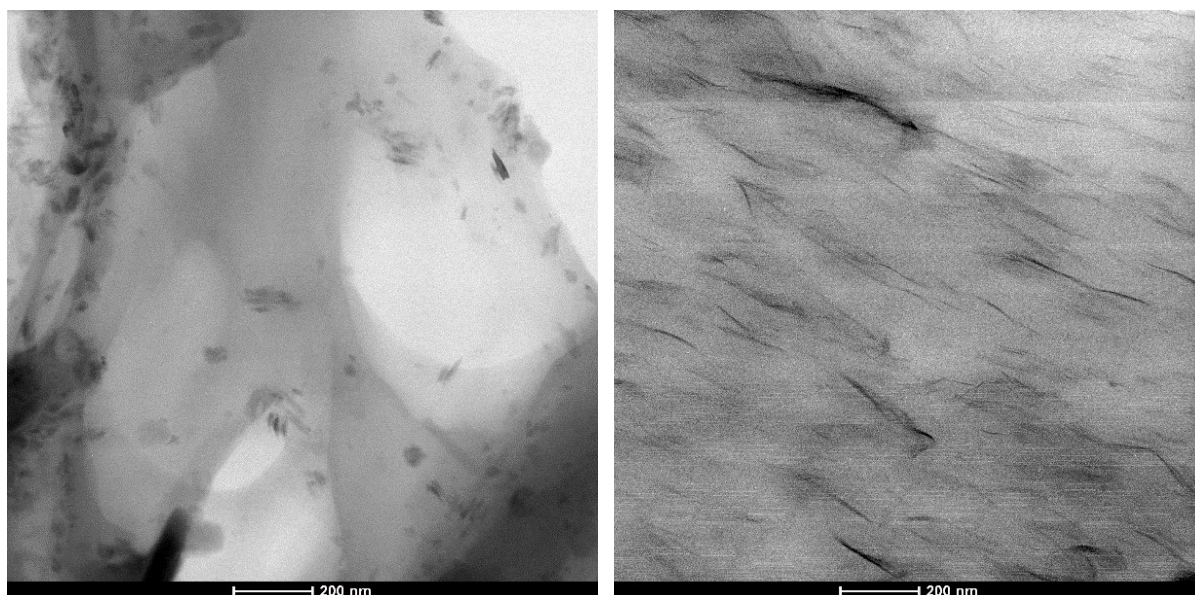


Figura 69. Microscopias obtidas por MET do nanocompósito PBAT+SEP2,5.

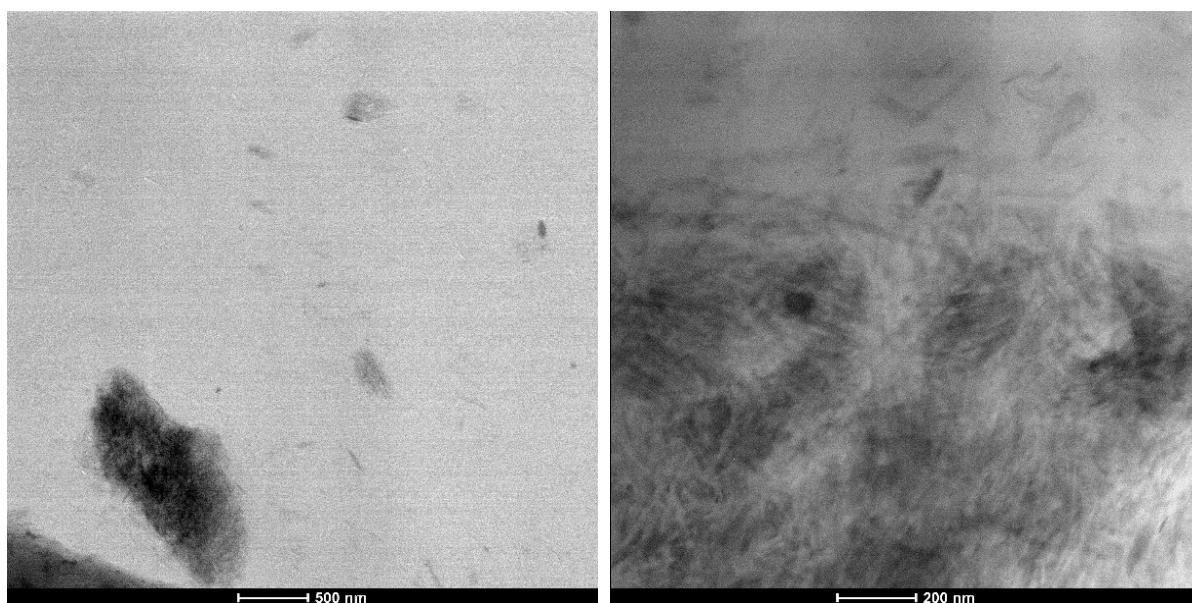


Figura 70. Microscopias obtidas por MET do nanocompósito PBAT+nTiO₂0,7.

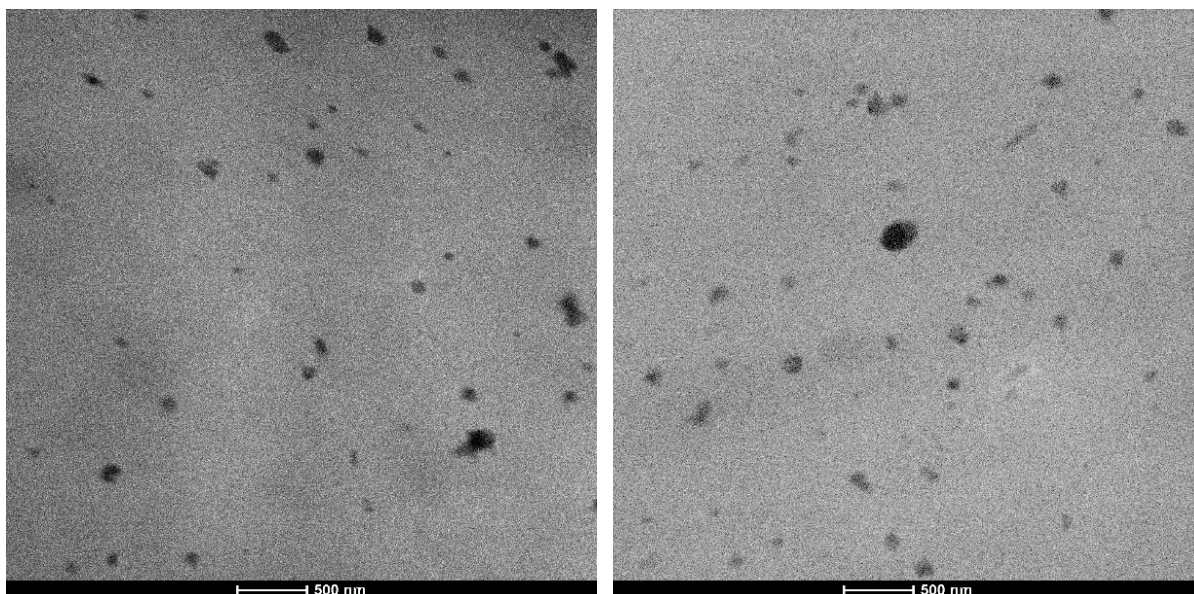


Figura 71. Microscopias obtidas por MET do nanocompósito M7S1T1,2.

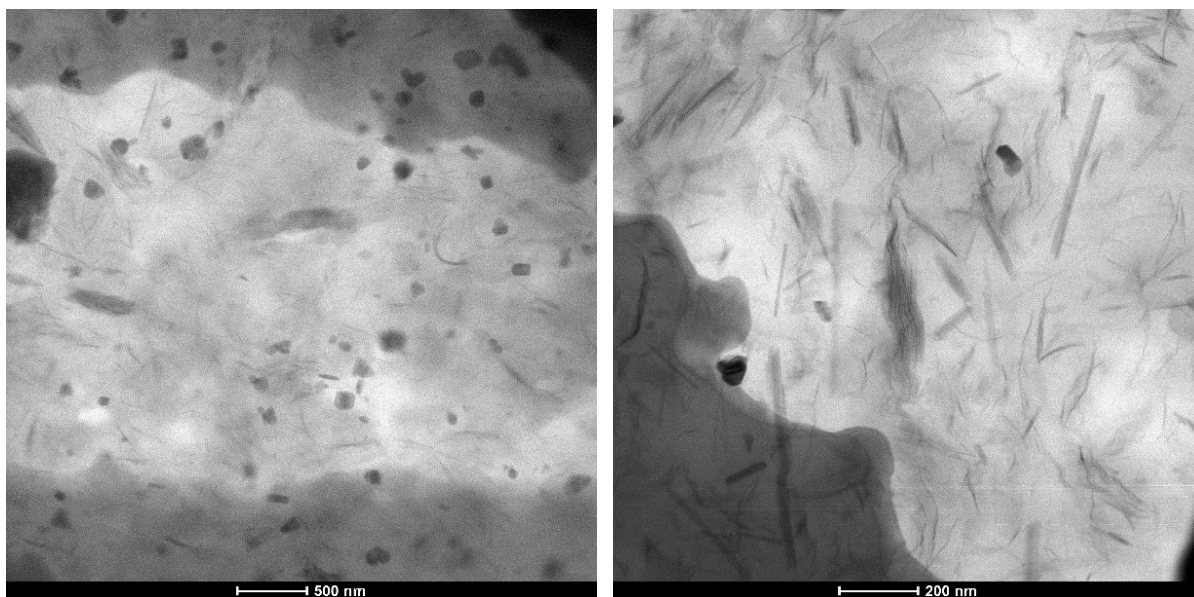
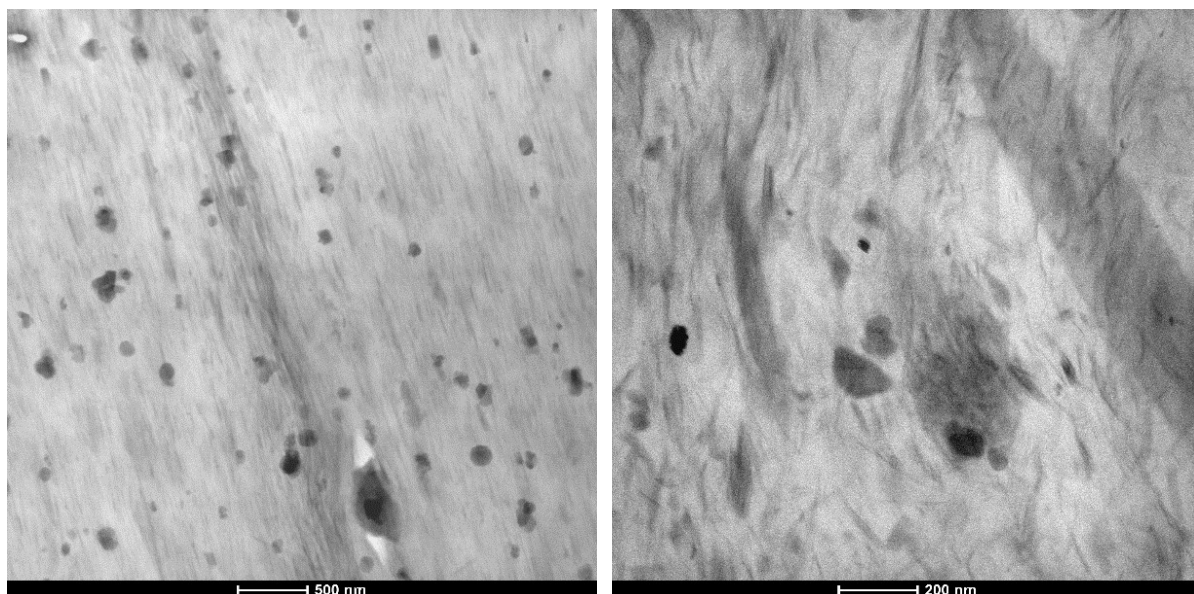
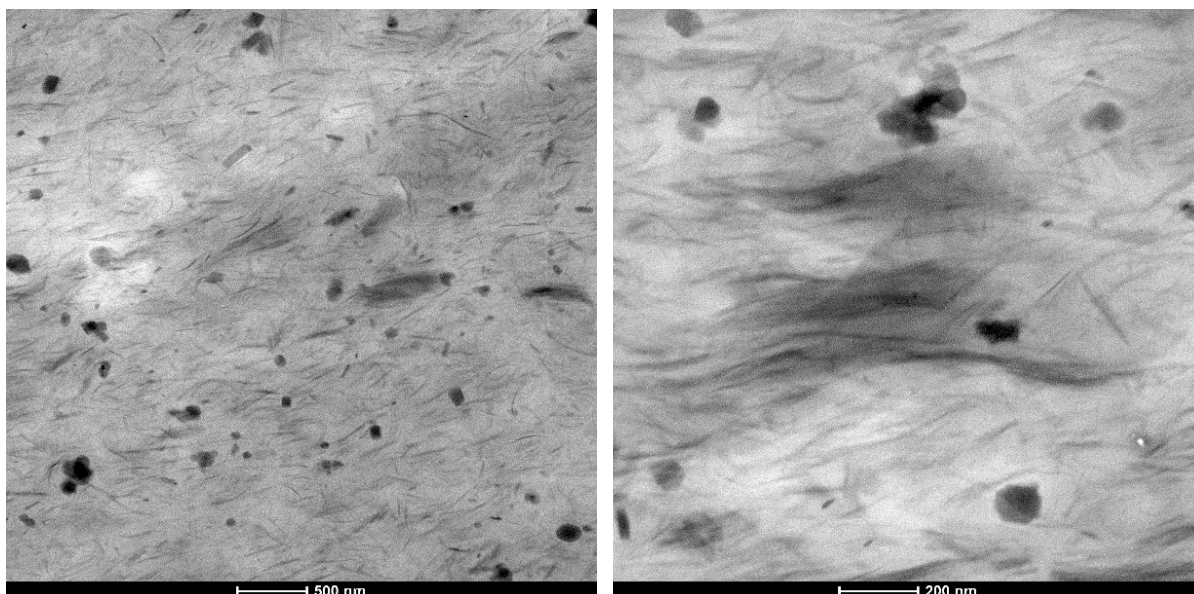


Figura 72. Microscopias obtidas por MET do nanocompósito M7S4T1,2.**Figura 73.** Microscopias obtidas por MET do nanocompósito M9S2,5T0,7.

6.3 Conclusões

Pelos ensaios reológicos verificou-se uma boa dispersão das nanocargas combinadas nas amostras, conforme verificado pelo aumento da viscosidade complexa, módulo de armazenamento e módulo de perda. As amostras com cargas isoladas apresentaram

Morfológicas, Comportamento Reológico e DRX

comportamento similar ao do PBAT puro, o que pode estar associado à concentração total de cada carga adicionada ser mais baixa, ou a um menor nível de esfoliação da MMT e/ou baixa dispersão da SEP.

Para a montmorilonita, observou-se por MET estruturas intercaladas e esfoliadas nos nanocompósitos, indicando uma boa dispersão desta na matriz, estando em concordância com as análises de reologia e DRX.

Uma boa dispersão da sepiolita nos nanocompósitos também foi observada por MEV e MET, com exceção da amostra PBAT+SEP2,5 que apresentou aglomerados da argila na amostra. Estes resultados podem ser associados aos ensaios mecânicos (resistência à tração e reologia), onde as amostras cujas formulações que continham as três cargas inseridas apresentaram maior dispersão comparadas às amostras apenas com uma carga isolada.

Identificou-se por MEV pequenas cavidades e pontas das fibras da sepiolita nas superfícies fraturadas dos nanocompósitos, o que indica a falta de aderência desta na matriz polimérica. Sugere-se desta forma, a importância de estudar um tratamento superficial da sepiolita para melhorar sua interface ao PBAT.

O estudo da interface entre a sepiolita e matrizes poliméricas tem sido objeto de estudo recentemente. Alguns autores apresentaram melhoras de propriedades em matrizes de PBAT (FUCKUSHIMA et al., 2012), PA-6 (BILOTTI et al., 2009; PLA (MOAZENI et al., 2014) e blenda de PBAT/amido (OLIVATO et al., 2017) com sepiolita não tratada. Já outros, repostam a necessidade de tratamento superficial em matrizes de PU (CHEN et al., 2007), PMMA (BERNARDO et al., 2017), PA6,6 (FERNANDEZ-BARRANCO et al., 2016) para promover uma melhor interface entre argila/polímero.

CAPÍTULO 7

NANOCOMPÓSITOS DE PBAT COM NANOCARGAS HÍBRIDAS: PROPRIEDADES TÉRMICAS E ESTUDO DO GRAU DE CRISTALINIDADE

Resumo

Neste capítulo foi avaliada a estabilidade térmica dos nanocompósitos com intuito de verificar se a adição das nanoargilas influenciou nesta propriedade de forma a aumentar a estabilidade térmica dos filmes.

Realizou-se também um estudo da influência destas nanocargas na cristalinidade do polímero através de técnicas de calorimetria diferencial exploratória e difração de raios-X.

7.1 Métodos

7.1.1 Análise termogravimétrica – TGA

O teor de argila nas amostras de nanocompósitos e a estabilidade térmica dos mesmos foram avaliados em analisador termogravimétrico (Shimadzu, modelo TGA - 50M). As amostras foram submetidas a um programa de aquecimento na faixa de 25 °C (temperatura ambiente) a 900 °C sob fluxo de nitrogênio, com razão de aquecimento de 20 °C/min. As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, da Faculdade Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

7.1.2 Calorimetria diferencial exploratória – DSC

Utilizando-se o equipamento de calorimetria exploratória diferencial (TA Instruments, modelo DSC-2920), o grau de cristalinidade nas amostras de PBAT e nanocompósitos, bem como suas transições térmicas foram estudadas.

Foram pesadas cerca de 7 mg de amostra em cadinho de alumínio não hermético. As amostras foram submetidas a ciclos de aquecimento/resfriamento a uma taxa de temperatura constante de 10 °C/min., em atmosfera inerte, sob fluxo de 100 mL/min de N₂(g), com isoterma

Estudo do Grau de Cristalinidade

de 5 minutos entre os ciclos de aquecimento/resfriamento. O primeiro aquecimento partiu da temperatura ambiente até 170 °C, em seguida foram resfriadas de 170 °C a -80 °C, após o segundo aquecimento partiu de -80 °C até 160 °C.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização dos Materiais – LACAM, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

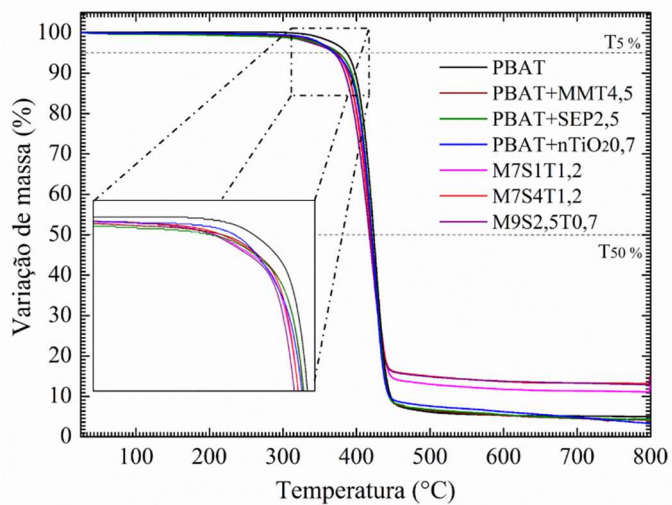
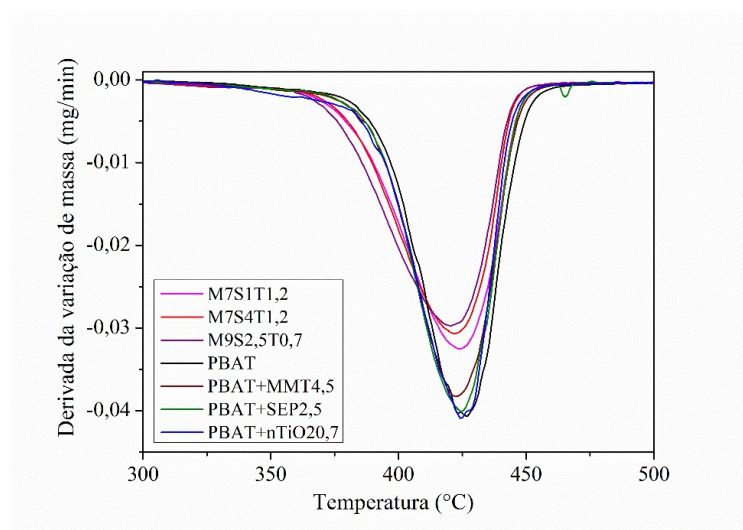
7.1.3 Difração de raios X – DRX

Esta análise objetiva-se em avaliar a cristalinidade das amostras através da deconvolução dos difratogramas de DRX.

Os ensaios foram realizados em difratômetro de raios X (Shimadzu, XDR700) no Laboratório Central Analítica instalado no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). A análise foi realizada com varredura na faixa de 1,3° a 50° (2 θ), radiação de K α do Cu (λ = 1,54), tensão de 40kV e corrente 20 mA.

7.2 Resultados e Discussões**7.2.1 Análise termogravimétrica – TGA**

As análises termogravimétricas foram realizadas para determinar a influência do tipo de nanocarga e o teor das mesmas no comportamento térmico dos nanocompósitos de PBAT. As Figuras 74 e 75 apresentam curvas típicas de TGA e DTG do PBAT puro e dos nanocompósitos, respectivamente. Para todos os sistemas, as curvas de TGA indicam que a degradação térmica ocorreu com apenas uma perda de massa entre 320 °C e 460 °C, indicando que a degradação consiste de uma etapa. Na Tabela 36 são apresentadas as temperaturas de degradação com 5 % de perda de massa (T_{5%}), 50 % de perda de massa (T_{50%}) e perda de massa máxima (T_{máx.}), bem como, a porcentagem de resíduo a 600 °C do PBAT puro e nanocompósitos.

Figura 74. Curvas termogravimétricas do PBAT e nanocompósitos.**Figura 75.** Derivada das curvas termogravimétricas do PBAT e nanocompósitos.**Tabela 36.** Temperaturas de degradação do PBAT puro e nanocompósitos.

Amostras	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{máx.} (°C)	Resíduo (%)
PBAT	383	423	426	5
PBAT+MMT4,5	376	421	422	5
PBAT+SEP2,5	375	421	425	6
PBAT+nTiO ₂ 0,7	370	421	424	6
M7S1T1,2	372	421	424	12
M7S4T1,2	374	420	422	14
M9S2,5T0,7	369	417	421	14

De modo geral, um aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos é esperado quando adicionado nanoargilas montmorilonitas. Este fenômeno pode ser explicado devido a argila agir como barreira térmica aumentando o caminho tortuoso da difusão atingido pela boa dispersão da argila na matriz polimérica, o que limita a difusão dos gases da pirólise para a superfície do material (CHIVRAC et al., 2010). Além disso, há também a formação de resíduo carbonizado no sistema após a decomposição térmica que age como barreira física, juntamente com o fato de que os tactóides da argila podem acumular calor que por sua vez podem ser transformados em fonte de calor responsável por promover uma reação de decomposição acelerada (AVÉROUS & POLLET, 2012; CHIVRAC et al., 2007).

Neste trabalho foi observado um efeito contrário ao esperado, nota-se pela Tabela 36, uma redução na estabilidade térmica do material com a adição das nanocargas. Os valores de temperatura de degradação dos nanocompósitos a 5% de perda de massa ($T_{5\%}$) são inferiores à do PBAT puro que é de 383 °C. Já nos resultados de $T_{50\%}$ e $T_{máx.}$, os valores dos nanocompósitos comparados aos do PBAT puro são muito próximos.

Uma hipótese para a redução da estabilidade térmica dos nanocompósitos está relacionada à instabilidade dos cátions presentes no agente modificador da montmorilonita, que pode causar degradação hidrotérmica e possível cisão de cadeias durante o processamento dos nanocompósitos (HSIEH et al., 2004). Resultados semelhantes também foram observados por outros autores. Souza et al. (2014) modificou PLA com montmorilonitas com dois diferentes agentes modificadores, dialquildimetilamônio e alquilmetil-bis-hidroxietilamônio. Foi observado diminuição na estabilidade térmica dos nanocompósitos com ambos modificadores.

A diminuição da estabilidade térmica também é notada na amostra apenas com sepiolita (PBAT+SEP2,5) que pode estar associada à temperatura de degradação da sepiolita que é menor que do PBAT puro (SINGH et al., 2016), sendo que nesta região de aproximadamente 300 °C ocorre a perda de algumas moléculas de água da sepiolita, o que pode contribuir para a degradação da matriz polimérica.

Porém, há resultados controversos na literatura. Chen et al. (2007) pesquisaram nanocompósitos de poliuretano (PU) com sepiolita organofilicamente modificada. Os autores atribuíram o aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos devido ao fato de a sepiolita agir como um “agente de reticulação” retardando o movimento das cadeias poliméricas. Resultados similares também foram observados por Shakil et al. (2017) para nanocompósitos de poli-3-hidroxitirato-co-3-hidroxivalerato (PHBV) com sepiolita e por Singh et al. (2016)

Estudo do Grau de Cristalinidade

com a adição de sepiolita da matriz de PEAD. Fukushima et al. (2012) também observaram um aumento na estabilidade térmica do polímero PBAT com a adição de sepiolita não tratada.

Um significativo aumento no resíduo das amostras que contém sepiolita pode ser observado (Tabela 36). De acordo com Chen et al. (2007) e Shakil et al. (2017), este comportamento é devido à sepiolita ser um isolante térmico, perdendo apenas água do zeólito e parte da água coordenada em 550 °C. Desta forma, a estrutura dos cristais da sepiolita dificilmente é alterada, sendo acumulativa ao resíduo carbonizado formado no processo resultando no aumento do resíduo (CHEN et al., 2007; SHAKIL et al., 2017).

7.2.2 Calorimetria diferencial exploratória – DSC

O comportamento térmico do PBAT e dos nanocompósitos são apresentados nas Figuras 76, 77 e 78, referentes ao primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento, respectivamente. As análises de DSC foram realizadas em duplicata e nas Tabelas 37, 38 e 39 são apresentadas as médias de $T_{m_{onset1}}$ (temperatura inicial de fusão), $T_{m_{p1}}$ (pico máximo de fusão) e X_{c1} (grau de cristalinidade) referentes ao primeiro aquecimento, $T_{c_{onset}}$ (temperatura inicial de cristalização) e T_{c_p} (pico máximo de cristalização) no resfriamento e por fim, temperatura de transição vítrea (T_g), $T_{m_{onset2}}$, $T_{m_{p2}}$ e X_{c2} , referentes ao segundo aquecimento. A fração cristalina das amostras foram calculadas a partir da Equação 24.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}(1 - W_w)} \cdot 100 \quad (\text{Equação 24})$$

Onde:

X_c = Cristalinidade (%);

ΔH_f = Entalpia de fusão experimental;

$\Delta H_{100\%}$ = Entalpia de fusão do PBAT 100 % cristalino (114 J/g) (MOHANTY & NAYAK, 2010);

W_w = Fração mássica da nanocarga.

Com análise no comportamento das curvas (Figura 76) e resultados obtidos (Tabela 37), verifica-se que a adição das nanocargas tanto combinadas quanto isoladas não

Estudo do Grau de Cristalinidade

apresentaram influência significativa na $T_{m_{onset1}}$, T_{mp1} , ΔH_{m1} e X_{c1} do polímero no primeiro aquecimento.

Figura 76. Termogramas de DSC referentes ao 1º aquecimento do PBAT e nanocompósitos.

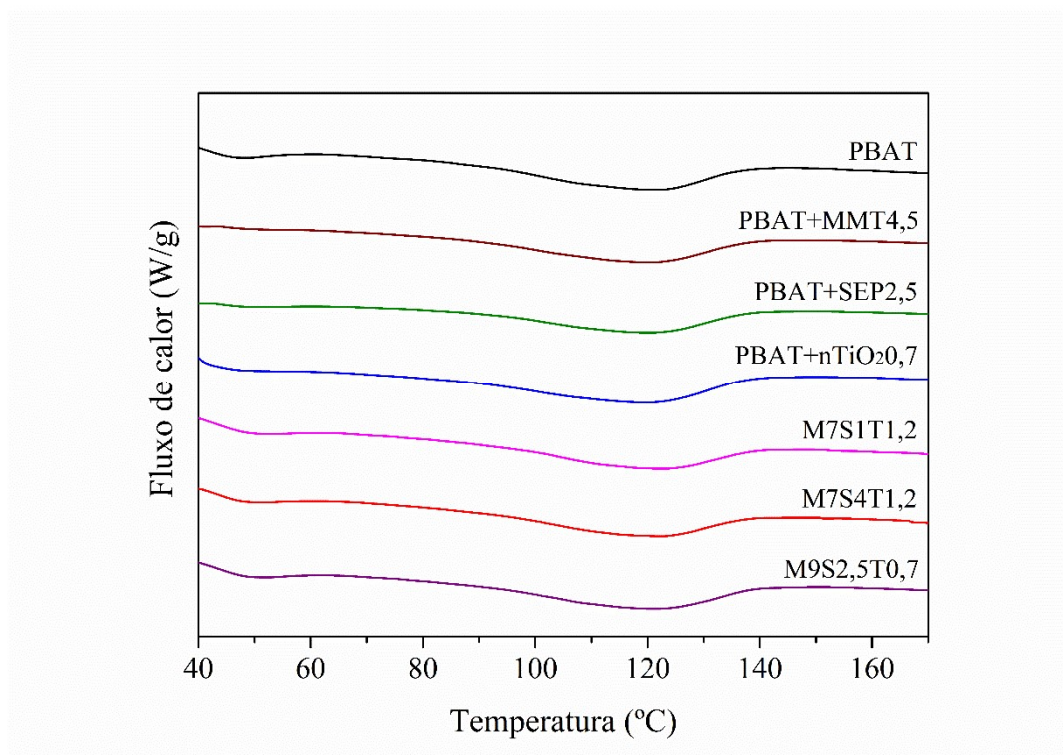


Tabela 37. Propriedades térmicas do PBAT e nanocompósitos referente as curvas obtidas no 1º aquecimento.

Amostras	Primeiro Aquecimento			
	$T_{m_{onset1}}$ (°C)	T_{mp1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	$X_{c1}\%$
PBAT	88,1 ± 1,3	120,2 ± 0,3	16,4 ± 1,2	14,3 ± 1,0
PBAT+MMT4,5	88,1 ± 1,6	120,7 ± 1,1	15,1 ± 1,5	13,9 ± 1,4
PBAT+SEP2,5	85,8 ± 0,7	119,7 ± 0,1	13,8 ± 0,0	12,4 ± 0,0
PBAT+nTiO₂0,7	88,3 ± 4,8	120,6 ± 1,0	14,1 ± 1,5	12,3 ± 1,3
M7S1T1,2	90,5 ± 2,6	120,2 ± 1,6	13,1 ± 3,5	12,5 ± 3,3
M7S4T1,2	87,0 ± 0,6	119,0 ± 0,4	15,2 ± 1,4	15,0 ± 1,4
M9S2,5T0,7	87,5 ± 0,1	118,9 ± 1,4	13,8 ± 1,4	13,6 ± 1,4

Por outro lado, com análise nas curvas obtidas no resfriamento (Figura 77 e Tabela 38), nota-se que exceto para amostras PBAT+MMT4,5 e PBAT+nTiO₂0,7, a adição das

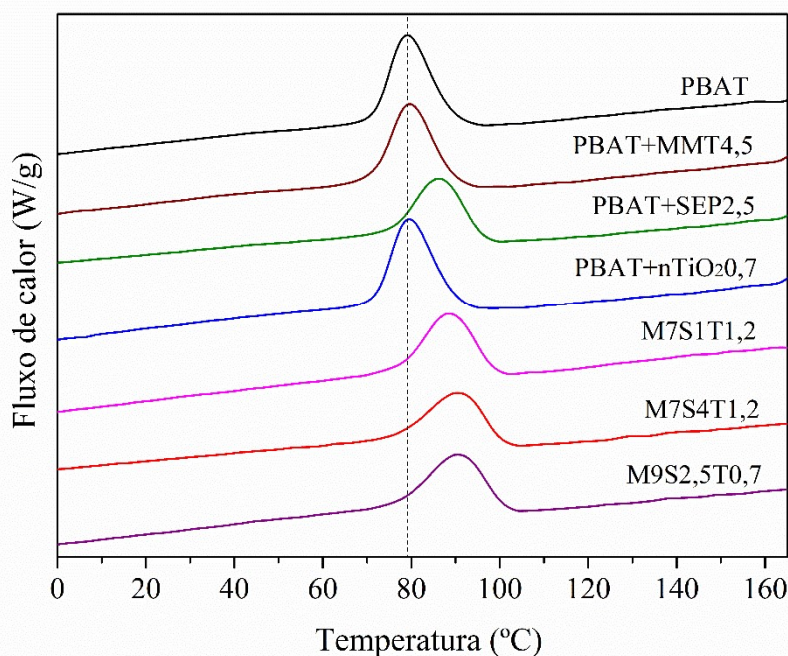
Estudo do Grau de Cristalinidade

nanocargas conferiu um sutil aumento nas temperaturas de cristalização ($T_{c\text{onset}}$ e T_{c_p}) seguido de uma pequena diminuição da ΔH_c dos nanocompósitos em relação ao PBAT puro.

Verifica-se que a adição da sepiolita tem sido o principal fator a influenciar o aumento da T_c do polímero, pois este aumento é observado apenas nas amostras que contêm esta argila em sua formulação, Figura 77. Este comportamento sugere que a sepiolita agiu como agente nucleante na cristalização do PBAT, provocando um processo de nucleação heterogênea acelerando o processo de cristalização do polímero. (GÁRCIA-LÓPEZ et al., 2010).

Um aumento na T_c também foi verificado por Xie et al. (2007) com a adição de sepiolita na matriz de poliamida 6 (PA6), porém, sem alteração na cristalinidade do polímero. Os autores compararam o efeito da sepiolita ao de uma montmorilonita organofilicamente modificada (OMMT) na cristalização da PA6. Concluíram que este efeito ocorreu devido a uma forte interação da sepiolita com a matriz, que pode ter retardado a mobilidade das cadeias permitindo desta forma, que as moléculas da PA6 cristalizassem sob menor grau de resfriamento comparada ao da OMMT.

Figura 77. Termogramas de DSC referentes ao resfriamento do PBAT e nanocompósitos.



Estudo do Grau de Cristalinidade

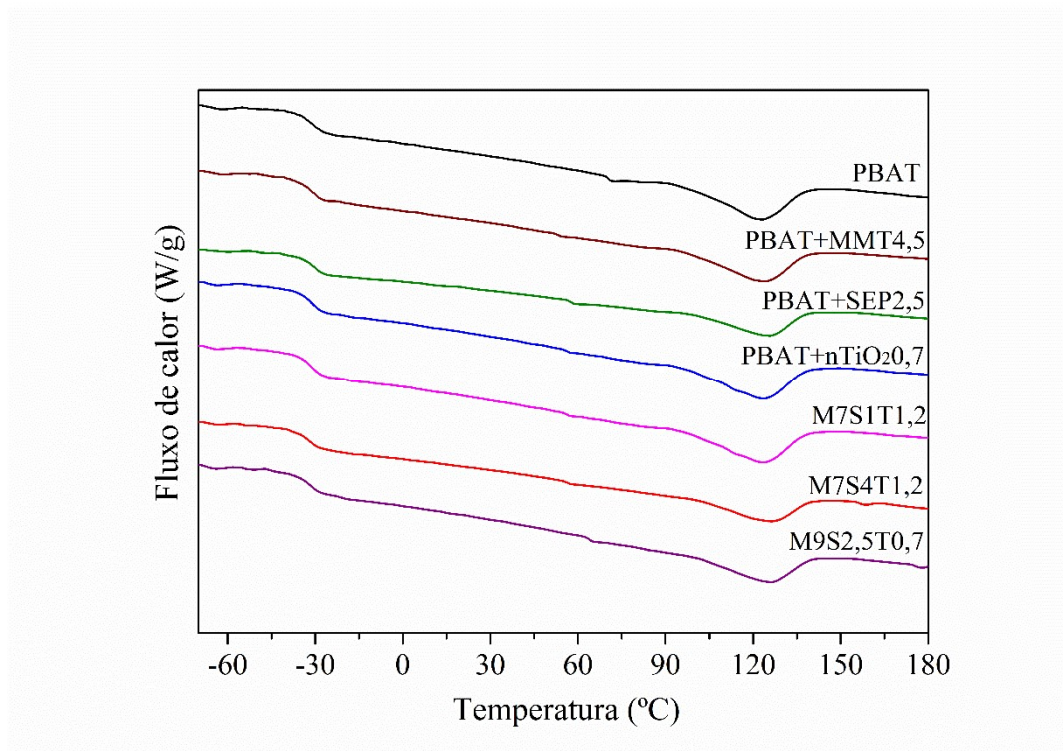
Tabela 38. Propriedades térmicas do PBAT e nanocompósitos referente as curvas obtidas no resfriamento.

Amostras	Resfriamento		
	T _{conset} (°C)	T _{cp} (°C)	ΔH _c (J/g)
PBAT	92,4 ± 4,1	81,0 ± 2,6	14,2 ± 0,9
PBAT+MMT4,5	93,7 ± 5,6	83,3 ± 5,1	12,9 ± 0,6
PBAT+SEP2,5	96,0 ± 0,0	86,1 ± 0,2	9,4 ± 0,3
PBAT+nTiO ₂ 0,7	93,8 ± 5,4	82,2 ± 3,7	12,5 ± 0,5
M7S1T1,2	98,2 ± 0,5	88,1 ± 0,5	10,7 ± 0,5
M7S4T1,2	99,9 ± 0,9	90,0 ± 1,0	9,9 ± 0,5
M9S2,5T0,7	101,1 ± 0,0	90,8 ± 0,1	10,8 ± 0,1

Já no segundo aquecimento (Figura 78 e Tabela 39), observa-se que não houve alteração na T_g dos nanocompósitos em relação ao PBAT puro. Nota-se também, que todas as amostras que contém a argila sepiolita em sua composição, apresentaram um “sutil” aumento na T_m (onset e pico máximo), bem como uma leve diminuição da ΔH_{m2} e do X_{c2}. Apenas as amostras PBAT+MMT4,5 e PBAT+TiO₂0,7 não apresentaram alteração significativa nestas propriedades em comparação ao PBAT puro. A diminuição do X_c dos nanocompósitos com a adição de sepiolita também foi observada por Olivato et al. (2017), os autores atribuíram este comportamento à um possível efeito de confinamento e impedimento estérico, que podem restringir o crescimento dos cristais.

Moazeni et al. (2015) verificaram que após uma determinada concentração de sepiolita (3 %) na matriz de PLA, as interações carga – carga se tornam mais pronunciadas que as interações carga – matriz, e desta forma as nanopartículas tendem a aglomerar, e consequentemente há uma diminuição da cristalinidade.

Fukushima et al. (2012) também observaram pequena diminuição na ΔH_m, ΔH_c e X_c seguidos de aumento na T_m e T_c de nanocompósitos com sepiolita. Os pesquisadores relacionaram estes comportamentos à cinética de cristalização do material, de forma que com a adição da sepiolita ocorre a transformação da estrutura dos cristais do PBAT para uma forma mais ordenada que por sua vez se fundem a temperaturas mais elevadas.

Figura 78. Termogramas de DSC referentes ao 2º aquecimento do PBAT e nanocompósitos.**Tabela 39.** Propriedades térmicas do PBAT e nanocompósitos referente as curvas obtidas no 2º aquecimento.

Amostras	Segundo Aquecimento				
	T _g (°C)	T _{m onset2} (°C)	T _{m p2} (°C)	ΔH _{m2} (J/g)	X _{c2} %
PBAT	-31,0 ± 0,8	98,9 ± 0,7	123,7 ± 1,4	11,4 ± 1,1	10,0 ± 1,0
PBAT+MMT4,5	-31,9 ± 0,4	99,3 ± 3,6	125,1 ± 1,5	9,3 ± 0,9	8,6 ± 0,8
PBAT+SEP2,5	-30,0 ± 0,4	101,0 ± 1,3	126,3 ± 0,6	5,9 ± 0,9	5,3 ± 0,8
PBAT+nTiO₂0,7	-31,2 ± 0,6	100,2 ± 0,2	124,8 ± 1,6	9,3 ± 1,2	8,1 ± 1,1
M7S1T1,2	-31,3 ± 0,6	98,9 ± 2,6	126,1 ± 1,1	8,1 ± 0,1	7,7 ± 0,1
M7S4T1,2	-31,1 ± 1,3	101,2 ± 1,1	126,4 ± 0,4	6,4 ± 0,0	6,3 ± 0,0
M9S2,5T0,7	-32,7 ± 1,1	101,1 ± 1,2	126,1 ± 0,2	6,9 ± 0,4	6,9 ± 0,4

7.2.3 Análise da cristalinidade por DRX

Uma outra forma importante para determinar o grau de cristalinidade e modificações estruturais das amostras é pela deconvolução dos difratogramas. Nas Figuras 79 a 85 são apresentados os difratogramas de raios – X e deconvolução dos difratogramas das

Estudo do Grau de Cristalinidade

amostras de PBAT puro; PBAT+MMT4,5; PBAT+SEP2,5; PBAT+nTiO₂0,7; M7S1T1,2; M7S4T1,2 e M9S2,5T0,7, respectivamente.

O PBAT (Figura 79) é caracterizado por cinco picos de difração com uma combinação de estrutura amorfa e cristalina. Os picos cristalinos são observados em ângulos 2θ de 16,1°, 17,5°, 20,6°, 23,1° e 25,0° relacionados aos planos (011), (010), (101), (100) e (111) respectivamente, que indicam uma estrutura cristalina do PBAT (FUKUSHIMA et al., 2012; MUKHERJEE et al., 2014; PINHEIRO, 2016). Pode-se observar também picos de menores intensidades ambos de plano (104) em ângulos de 28,3° e 30,8° relacionados a forma de cristais α e β , respectivamente, do PBT (SHI et al., 2005).

Figura 79. Difratoograma de raio-X: (a) PBAT puro; (b) deconvolução do difratograma.

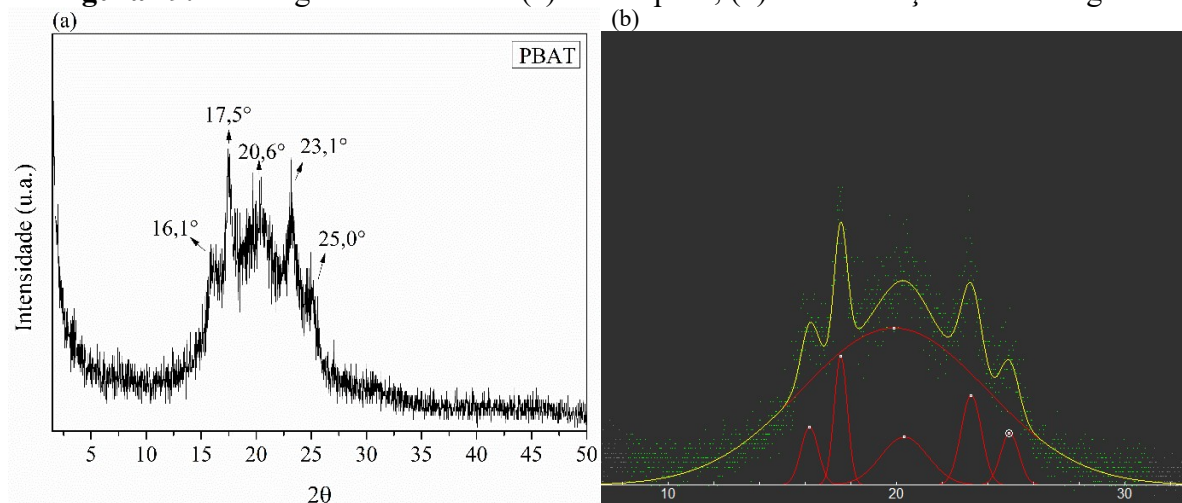


Figura 80. Difratoograma de raio-X: (a) PBAT+MMT4,5; (b) deconvolução do difratograma.

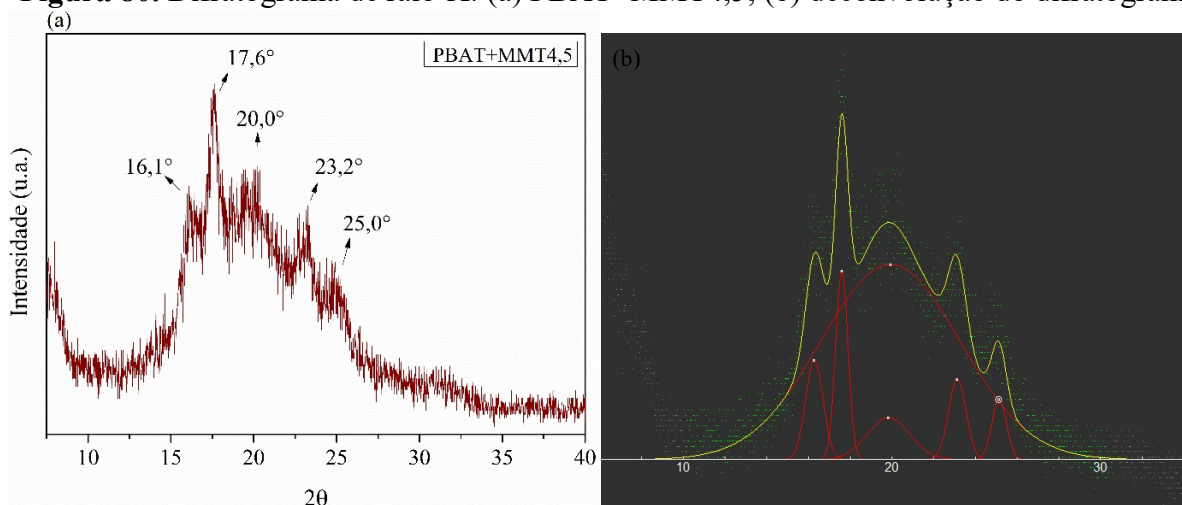


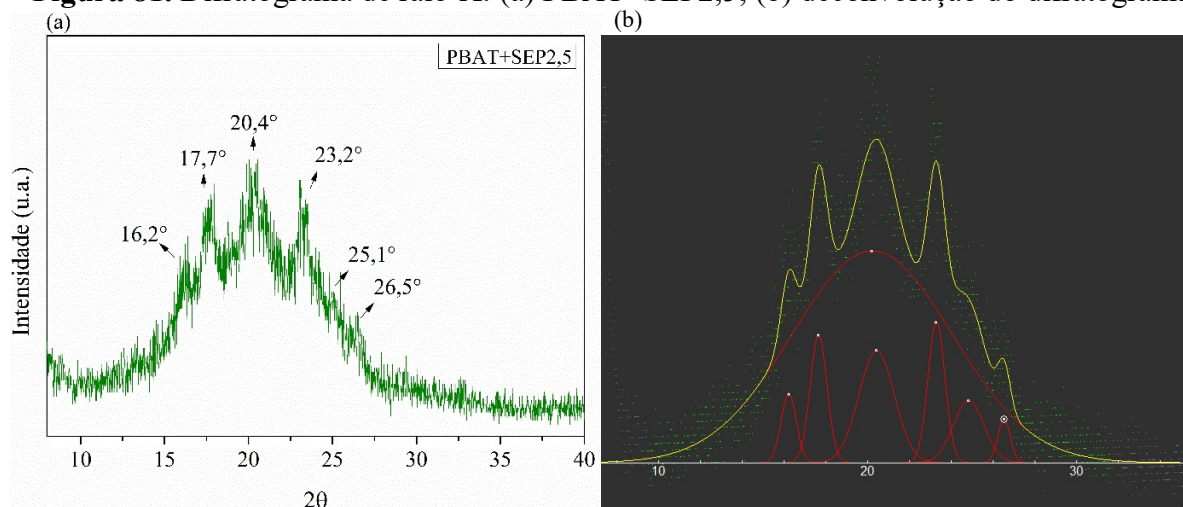
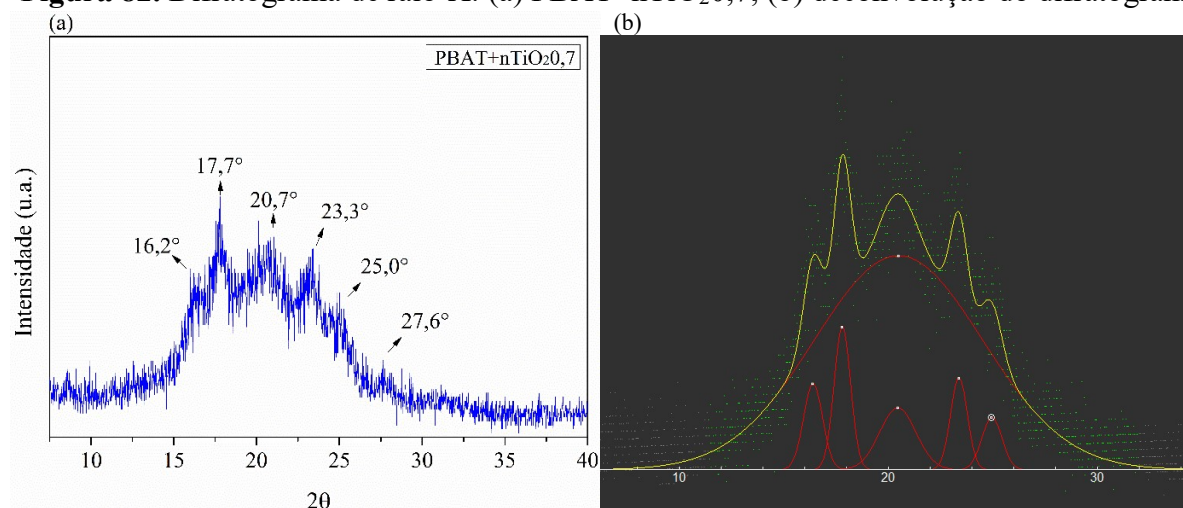
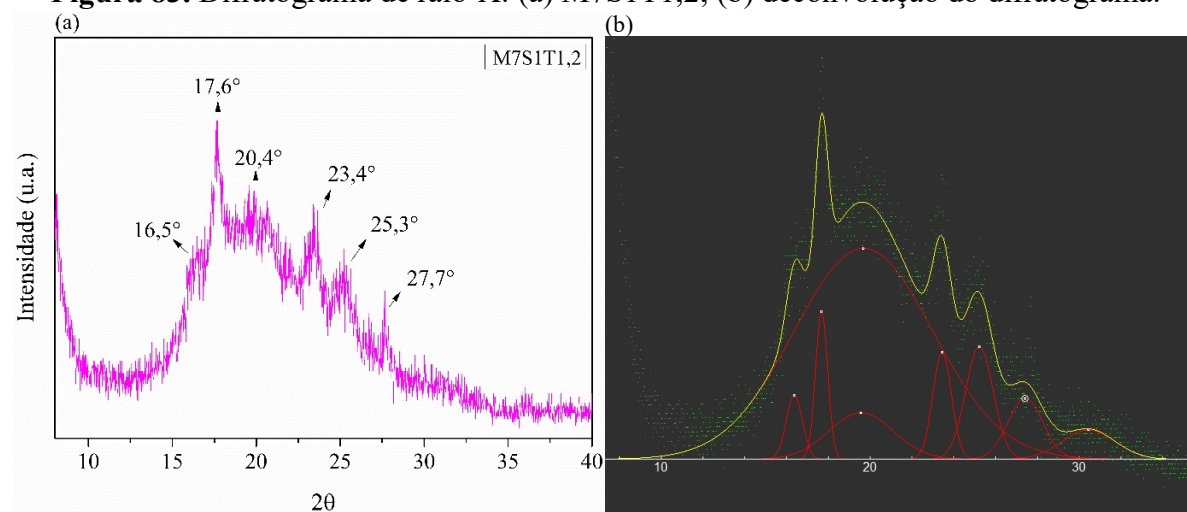
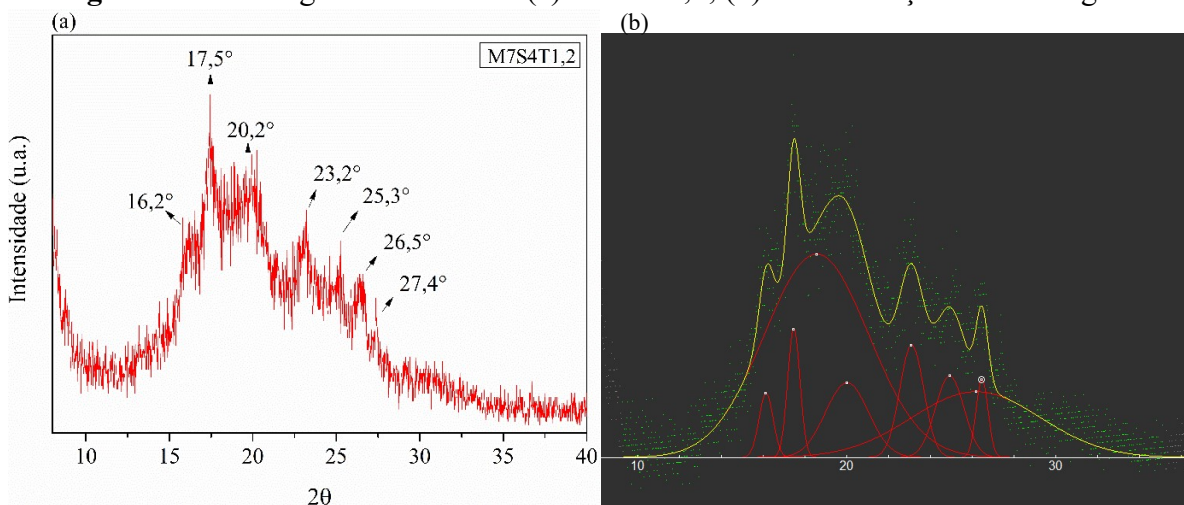
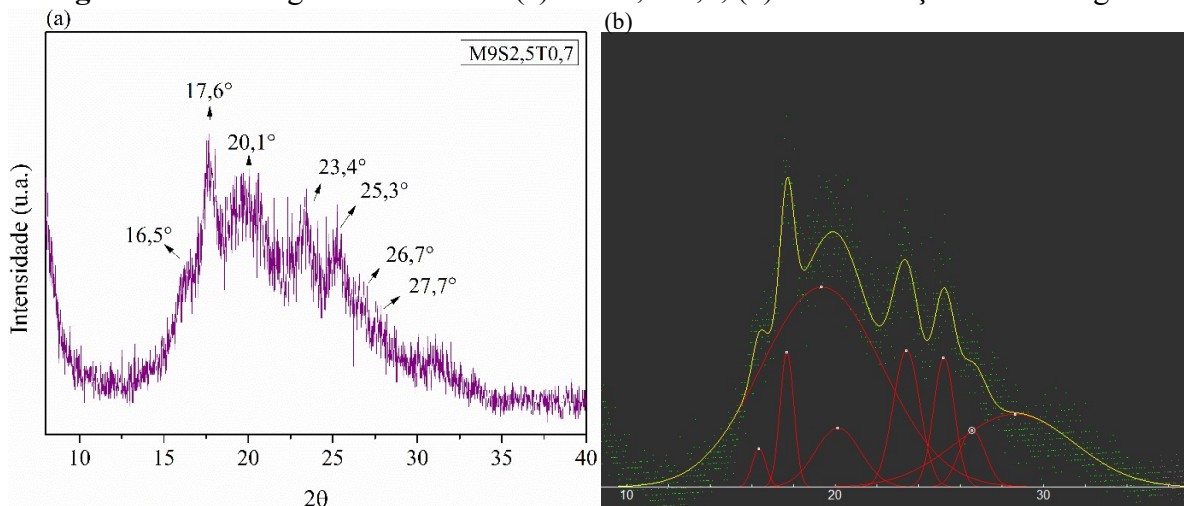
Figura 81. Difratoograma de raio-X: (a) PBAT+SEP2,5; (b) deconvolução do difratograma.**Figura 82.** Difratoograma de raio-X: (a) PBAT+nTiO₂0,7; (b) deconvolução do difratograma.**Figura 83.** Difratoograma de raio-X: (a) M7S1T1,2; (b) deconvolução do difratograma.

Figura 84. Difratoograma de raio-X: (a) M7S4T1,2; (b) deconvolução do difratograma.**Figura 85.** Difratoograma de raio-X: (a) M9S2,5T0,7; (b) deconvolução do difratograma.

Em todas as amostras é possível verificar os picos característicos do PBAT, porém, nota-se que nas amostras de referência o surgimento de novos picos cristalinos. Para a amostra PBAT+SEP2,5, (Figura 81) é possível observar o surgimento de um pico de ângulo 26,6° e na amostra PBAT+nTiO₂0,7 observa-se um pico em 27,6°. O aparecimento destes picos em 26,6° e 27,6° também são notados nas amostras que contém em sua composição a adição das três nanocargas, M7S1T1,2, M7S4T1,2 e M9S2,5T0,7 (Figuras 83, 84 e 85). Porém, estes picos cristalinos não podem ser atribuídos a um aumento da cristalinidade do polímero com a adição destas cargas pois, tanto a sepiolita quanto o nTiO₂ apresentam picos de difração nestas regiões, de forma a se obter um efeito de superposição com picos de cristalização do polímero.

Estudo do Grau de Cristalinidade

Assumindo estas considerações, a porcentagem de cristalização das amostras foi calculada para efeito comparativo aos valores obtidos por DSC. Na Tabela 40 são apresentados os valores de cristalinidades das amostras obtidos por DCS e DRX.

Tabela 40. Cristalinidade das amostras obtidas por DRX e DSC.

Amostras	Cristalinidade (%)		
	DRX	DSC (1° aquec.)	DSC (2° aquec.)
PBAT	23	14	10
PBAT+MMT4,5	24	14	9
PBAT+SEP2,5	28	12	5
PBAT+nTiO ₂ 0,7	21	12	8
M7S1T1,2	29	13	8
M7S4T1,2	30	15	6
M9S2,5T0,7	29	14	7

De acordo com os resultados apresentados (Tabela 40), observa-se que os valores de cristalinidade obtidos por DRX são muito superiores comparados aos obtidos por DSC, o que é esperado devido ao efeito de superposição nos picos de difração das amostras, enquanto na análise via DSC o cálculo utilizado para a resposta de cristalinidade considera apenas a fração cristalina do PBAT.

Embora seja possível verificar um aumento na cristalinidade de alguns nanocompósitos, pode-se concluir que o efeito que estas cargas conferem ao material não é significativo devido ao efeito de superposição dos picos avaliados por DRX. Além disso, também não foi observado aumento na cristalinidade dos nanocompósitos com adição das cargas por DSC.

Desta forma, correlacionando os resultados obtidos de permeabilidade com as avaliações de cristalinidade, é possível concluir que a diminuição da propriedade de permeabilidade ao O₂ e vapores d'água não está relacionada ao aumento na cristalinidade do polímero com a adição das nanocargas.

7.3 Conclusões

Observou-se uma redução na estabilidade térmica dos nanocompósitos que pode estar associada à instabilidade dos cátions presentes no agente modificador da montmorilonita

Estudo do Grau de Cristalinidade

e também à degradação da sepiolita que é menor que a do PBAT puro.

Pode-se verificar com o estudo da cristalinidade dos nanocompósitos por DSC e DRX que a adição das cargas não confere aumento significativo na cristalinidade do polímero. Estes resultados podem ser relacionados com os resultados de permeabilidade ao O₂ e vapor d'água, indicando que o principal contribuinte à diminuição destas propriedades foi devido a dispersão das argilas e formação de estruturas intercaladas e parcialmente esfoliadas da argila montmorilonita.

CAPÍTULO 8

MINERALIZAÇÃO E MONITORAMENTO DA DESINTEGRAÇÃO

Resumo

Neste capítulo são apresentadas as análises de mineralização das amostras, bem como, ensaios realizados para monitoramento da degradação do PBAT e nanocompósitos. Esta etapa teve como objetivo avaliar a influência da adição dessas nanocargas na biodegradação do polímero, de forma a acelerar ou retardar este processo.

8.1 Métodos

8.1.1 Ensaios para avaliação da biodegradação em solo

Na análise para determinação da mineralização dos filmes estudados utilizou-se como referência a norma ASTM D 5988-12, a qual adota o método de respirometria, ou seja, a avaliação da liberação de dióxido de carbono em função do tempo.

O solo utilizado nas análises de mineralização e monitoramento da desintegração, foi coletado em junho de 2017 no Instituto Biológico de Campinas, cuja caracterização é apresentada no item 8.1.2. Após a coleta, o solo foi seco a temperatura ambiente por um período de sete dias e então peneirado de forma a obter tamanho de partícula menor que 2 mm, conforme indicação da norma ASTM D5988 – 12.

8.1.2 Caracterização do solo

8.1.2.1 Determinação de Umidade

Para determinação da umidade do solo pesou-se 5 g de solo úmido, após foi colocado em estufa a 105 °C por 24 h. A umidade foi calculada pela diferença de massa da amostra úmida e seca, conforme Equação 25.

$$Umidade (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (\text{Equação 25})$$

Onde:

Mu = massa de solo úmido;

Ms = massa de solo seco.

A umidade foi realizada em triplicata. O resultado médio obtido foi de $1,4 \pm 0,0$ % de umidade.

8.1.2.2 Capacidade Máxima de Retenção de Água

A capacidade máxima de retenção de água (CR) representa a quantidade máxima de água que o solo consegue reter após o excesso ter sido drenado. Para a determinação da CR utilizou a metodologia descrita por Casado (2009) onde, em um funil com papel filtro foram adicionados 30 g de solo e após acrescentou-se 30 mL de água destilada. Após o escoamento total da água, aproximadamente 4 h, foram pesados em 3 cadinhos previamente secos, 10 g de solo úmido (em cada cadinho) e posteriormente foram mantidos em estufa a 105 °C por 24 h. A CR foi calculada de acordo com a Equação 26.

$$CR (\%) = \frac{M_u - M_s}{M_s} \times 100 \quad (\text{Equação 26})$$

Onde:

Mu = massa de solo úmido após o escoamento da água;

Ms = massa de solo seco.

A CR foi realizada em triplicata. O resultado médio obtido foi de $42,9 \pm 1,8$ % de capacidade máxima de retenção de água.

8.1.2.3 Correção da umidade do solo

A norma ASTM D5988-12 propõe que a umidade do solo utilizado na análise de mineralização seja corrigida para 50 a 70 % da CR, sendo padronizada para todas as amostras.

Desta forma a umidade do solo foi corrigida para 60 % da CR, o cálculo utilizado para a quantidade de água necessária para a correção de 100 g de solo é dado pelo Equação 27.

$$QC_{100} = (0,6 \times CR) - U \quad (\text{Equação 27})$$

Onde:

CR = capacidade de retenção máxima de água (%);

QC₁₀₀ = quantidade de água necessária para corrigir 100 g de solo;

U = umidade original do solo (%).

A quantidade de água necessária para corrigir 100 g de solo foi realizada em triplicata, e o resultado obtido foi de 24,4 mL de água para cada 100 g de solo.

8.1.2.4 Análises Elementares e Granulometria

Os parâmetros de matéria orgânica (MO), nitrogênio total (N), carbono total (C) e pH foram caracterizados pelo Laboratório de Fertilidade do Solo do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Solos e Recursos Ambientais do Instituto Agronômico de Campinas. A análise granulométrica pelo método da pipeta foi realizada a fim de quantificar a areia total, silte e argila bem como a classificação textural do solo. Esta análise foi realizada pelo Laboratório de Física do Solo do Instituto Agronômico de Campinas. Os resultados encontram-se relacionados na Tabela 41.

Tabela 41. Características do solo.

Parâmetros	Unidade	Resultados
Umidade	%	1,4
Capacidade de retenção - CR	%	42,9
pH	-	5
Matéria Orgânica	g/dm ³	19
Carbono Total	g/dm ³	11,1
Nitrogênio Total	g/kg	0,1
Relação C/N		110,5
Argila (<0,002 mm)	%	27,7
Silte (0,053 - 0,002 mm)	%	14,9
Areia Total (2,00 - 0,0053 mm)	%	57,4
Classificação Textural	-	Franco - argiloarenosa

8.1.3 Ensaio de mineralização em solo

Para o ensaio de mineralização foram realizadas algumas adaptações da norma ASTM D 5988-12. As principais modificações em relação à norma foram o tipo de vidraria utilizada para a incubação. Neste estudo foram utilizados potes de vidro de 1,3 L ao invés de dessecadores, e hidróxido de sódio (NaOH) ao invés de hidróxido de bário Ba(OH)_2 ou hidróxido de potássio (KOH) (MARIANI et al., 2007; SAADI et al., 2013).

Nesta etapa foram submetidas aos testes de biodegradação apenas as amostras previamente selecionadas no Capítulo 5, bem como, as amostras de referência, sendo estas: PBAT; PBAT+MMT4,5; PBAT+SEP2,5; PBAT+nTiO₂0,7; M7S1T1,2; M7S4T1,2 e M9S2,5T0,7.

Utilizaram-se amostras dos filmes cortadas em formato de quadrados de 1 cm². Foram utilizados também celulose microcristalina em pó (0,4 g em 200 g de solo) como controle positivo, e frascos apenas com o solo como branco. O ensaio foi realizado em duplicata.

Para realização do ensaio, 200 g de massa seca de solo foram pesadas e colocadas em frascos de vidro de 1,3 L com tampa. A umidade do solo foi determinada de acordo com a Equação 20. Após foi adicionado água destilada em cada frasco com o objetivo de corrigir a umidade (Equações 27) do solo para 60 % da sua capacidade de retenção máxima (Equação 26). A partir da relação de massa de carbono por massa de filme, os filmes foram pesados de forma a se obter 400 mg de carbono por amostra para cada 200 g de solo, e então enterrados nas porções de solo.

Em cada frasco de vidro foram adicionados dois béqueres de 50 mL, um contendo 20 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 N, sendo renovados a cada titulação, e outro com 50 mL de água destilada com a finalidade de manter a umidade dentro dos frascos, sendo renovados sempre que necessário.

Os frascos de vidro foram mantidos em temperatura controlada de 28 °C em estufa durante o período de 180 dias.

8.1.3.1 Quantificação de CO₂ via titulação

A quantificação de dióxido de carbono (CO₂) liberado pela respiração dos microrganismos durante a biodegradação dos materiais incubados, foi baseada na captura de CO₂ pela solução de NaOH.

Monitoramento da Desintegração

Estas avaliações foram realizadas em intervalos de três a quatro dias nas duas primeiras semanas, passando a ser semanalmente a partir da terceira semana até o fim do teste, que teve duração de 6 meses (180 dias).

Nos tempos indicados, os recipientes de NaOH foram retirados dos frascos de vidro e seu conteúdo adicionado em erlenmeyers de 250 mL. Adicionou-se 1,0 mL de solução saturada de cloreto de bário (BaCl_2) para precipitação do carbonato, e 3 gotas de fenolftaleína como indicador. Após a solução excedente de NaOH 0,5 N foi então titulada com ácido clorídrico (HCl) 0,5 N. O volume de HCl utilizado em cada titulação foi anotado e utilizado para o cálculo da massa de CO_2 produzido.

Os estudos de biodegradação são baseados na estimativa da porcentagem de mineralização do carbono, ou seja, a quantidade de carbono convertida em CO_2 pelas amostras.

A mineralização, quantidade de carbono (C) do polímero convertido em CO_2 , das amostras foi calculada conforme a Equação 28.

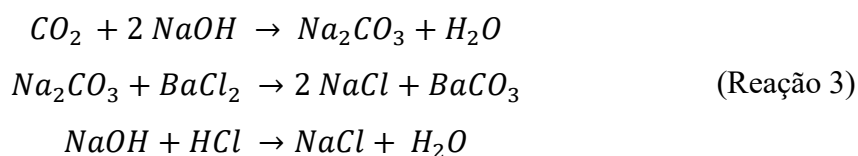
$$\text{Mineralização (\%)} = \frac{Mp\text{CO}_2}{Mt\text{CO}_2} \cdot 100 \quad (\text{Equação 28})$$

Onde:

$Mp\text{CO}_2$ = massa de dióxido de carbono produzido (mg);

$Mt\text{CO}_2$ = massa de dióxido de carbono total teórico (mg).

As reações químicas que representam as titulações são apresentadas a seguir, Reação 3. Uma molécula de CO_2 produzido em cada frasco reage com 2 moléculas de NaOH produzindo carbonato de sódio (Na_2CO_3), que por sua vez é precipitado para carbonato de bário (BaCO_3) com a adição da solução de BaCl_2 . A quantidade de dióxido de carbono produzido é determinada pela titulação do NaOH com HCl e fenolftaleína até o ponto de viragem (SAADI et al., 2013).



8.1.3.2 Cálculo da massa de CO₂ produzido

A partir dos volumes de HCl gastos na titulação das amostras é possível calcular a quantidade real de CO₂ produzido durante o ensaio. Este cálculo é dado pela Equação 29.

$$MpCO_2 = (V_{cn} - V_{am}) \times Eq \times N \quad (\text{Equação 29})$$

Onde:

MpCO₂ = massa de CO₂ produzida;

V_{cn} = volume de HCl utilizado na titulação do controle (mL);

V_{am} = volume de HCl utilizado na titulação da amostra (mL);

Eq = equivalente grama do CO₂ (22);

N = concentração do HCl (0,5 N).

8.1.3.3 Cálculo da massa de CO₂ teórica

As amostras foram submetidas à análise elementar para determinação da quantidade de Carbono presente (mg/100 mg de amostra). Esta análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp e no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

A reação química que descreve a transformação do carbono (C) em dióxido de carbono (CO₂) é apresentada na Reação 4.



Onde: 12 g de carbono são convertidas em 44 g de CO₂.

Desta forma, a massa teórica de CO₂ pode ser calculada pela Equação 30.

$$MtCO_2 = \frac{44 \times C}{12} \quad (\text{Equação 30})$$

Onde:

MtCO₂ = massa de dióxido de carbono teórica (mg);

Monitoramento da Desintegração

C = quantidade de carbono da amostra (mg);

44 = massa molar do dióxido de carbono;

12 = massa atômica do carbono.

8.1.4 Monitoramento da desintegração

A caracterização do solo utilizado nesta avaliação encontra-se na Tabela 41 apresentada no item 8.1.2.4 deste Capítulo.

Utilizou-se para esta análise um recipiente com subdivisões, e em cada uma destas adicionou-se 100 g de massa seca de solo, conforme apresentado na Figura 86. As amostras de filmes possuíam dimensões de 5,0 por 2,5 cm, e foram colocadas no solo a 3 cm de profundidade em cada subdivisão.

Figura 86. Recipiente utilizado para ensaio de desintegração.



Em cada subdivisão acrescentou-se o volume de 24,4 mL de água destilada para 100 g de solo, quantidade calculada conforme a Equação 27, para corrigir a umidade para 60 % de sua capacidade de retenção (Equação 26).

Após o período de 1 mês, 4 meses e 6 meses a partir do início do ensaio, as amostras de cada formulação foram retiradas para monitoramento da biodegradação pelas técnicas descritas nos próximos tópicos.

8.1.5 Calorimetria diferencial exploratória – DSC

O grau de cristalinidade das amostras de PBAT e nanocompósitos ao longo do tempo de desintegração foram avaliadas por DSC (TA Instruments, modelo DSC-2920) no Laboratório de Caracterização dos Materiais – LACAM, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Foram pesadas cerca de 7 mg de amostra em cadinho de alumínio não hermético. As amostras foram submetidas a ciclos de aquecimento/resfriamento a uma taxa de temperatura constante de 10 °C/min., em atmosfera inerte, sob fluxo de 100 mL/min de N₂(g), com isoterma de 5 minutos entre os ciclos de aquecimento/resfriamento. O primeiro aquecimento partiu da temperatura ambiente até 170 °C, em seguida foram resfriadas de 170 °C a -80 °C, após, o segundo aquecimento partiu de -80 °C até 160 °C. As análises foram realizadas em duplicata e a fração cristalina das amostras foram calculadas a partir da Equação 31.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}(1 - W_w)} \cdot 100 \quad (\text{Equação 31})$$

Onde:

X_c = Grau de cristalinidade (%);

ΔH_f = Entalpia de fusão experimental;

$\Delta H_{100\%}$ = Entalpia de fusão do PBAT 100 % cristalino (114 J/g) (MOHANTY & NAYAK, 2010);

W_w = Fração mássica da nanocarga.

8.1.6 Análise visual

A análise visual foi realizada em cada período de monitoramento onde foram realizados registros fotográficos de forma a acompanhar alterações na superfície das amostras provenientes da biodegradação.

8.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Foram realizadas análises morfológicas pela técnica de MEV das amostras retiradas ao longo do tempo para avaliação de indícios de degradação na superfície dos nanocompósitos. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de

Monitoramento da Desintegração

raios-X (LEO Electron Microscopy, modelo LEO 440i) localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As amostras receberam recobrimento de ouro com espessura estimada de 200 Å.

8.1.8 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A caracterização estrutural dos materiais antes e após a degradação em solo foi avaliada pela análise de FTIR em espectrômetro infravermelho (Thermo Scientific, Nicole 6700) localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LRAC, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As análises foram realizadas na faixa de varredura de 4000 a 650 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . A partir dos espectros obtidos, a degradação das amostras ao longo do tempo foi avaliada. Utilizou-se o cálculo do índice de carbonila (IC), calculado pela razão entre a área da absorbância da faixa da banda referente aos grupos carboxílicos, estiramento de C=O em ligação éster (1714 – 1716 cm^{-1}) (PALSIKOWSKI et al., 2017), e a área da absorbância da banda de referência (1018 cm^{-1}), correspondente a deformação angular dentro do plano de =C–H.

8.2 Resultados e Discussões**8.2.1 Avaliação do grau de mineralização em solo por liberação de CO₂**

Os resultados de teores de carbono do PBAT e dos nanocompósitos utilizados nos ensaios de mineralização são apresentados na Tabela 42.

Tabela 42. Porcentagem de carbono presente nas amostras.

Amostras	Carbono (%)
Celulose	42 ± 0
PBAT	64 ± 1
PBAT+MMT4,5	63 ± 3
PBAT+SEP2,5	62 ± 1
PBAT+nTiO ₂ 0,7	61 ± 0
M7S1T1,2	58 ± 0
M7S4T1,2	57 ± 0
M9S2,5T0,7	57 ± 0

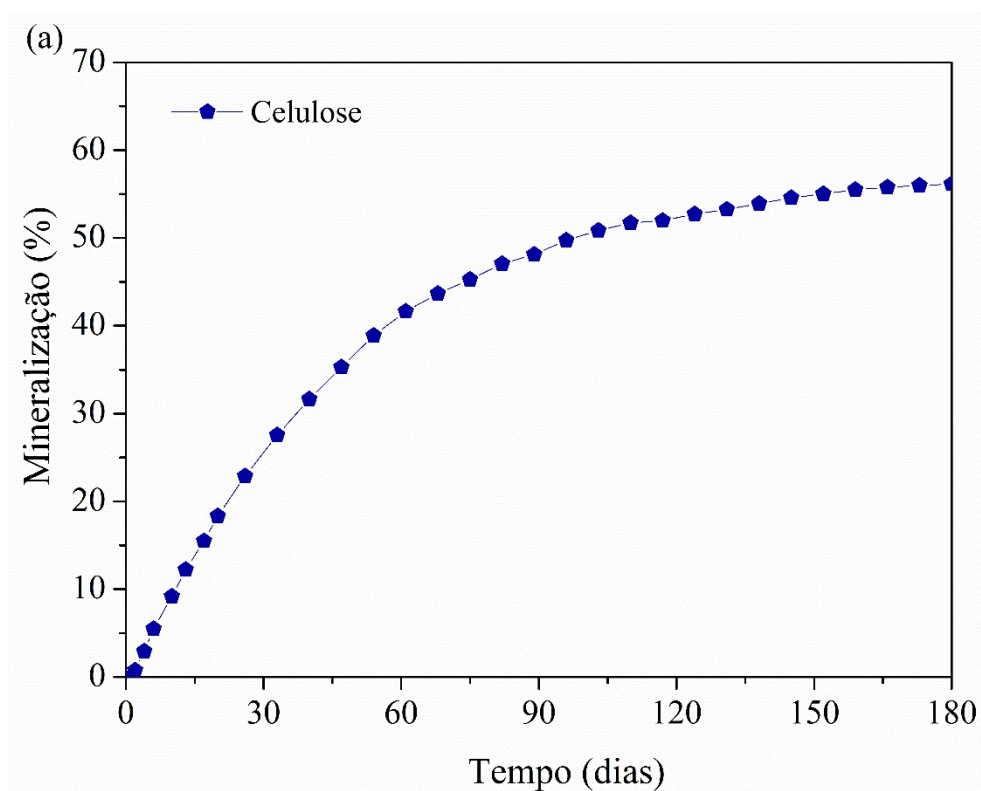
Monitoramento da Desintegração

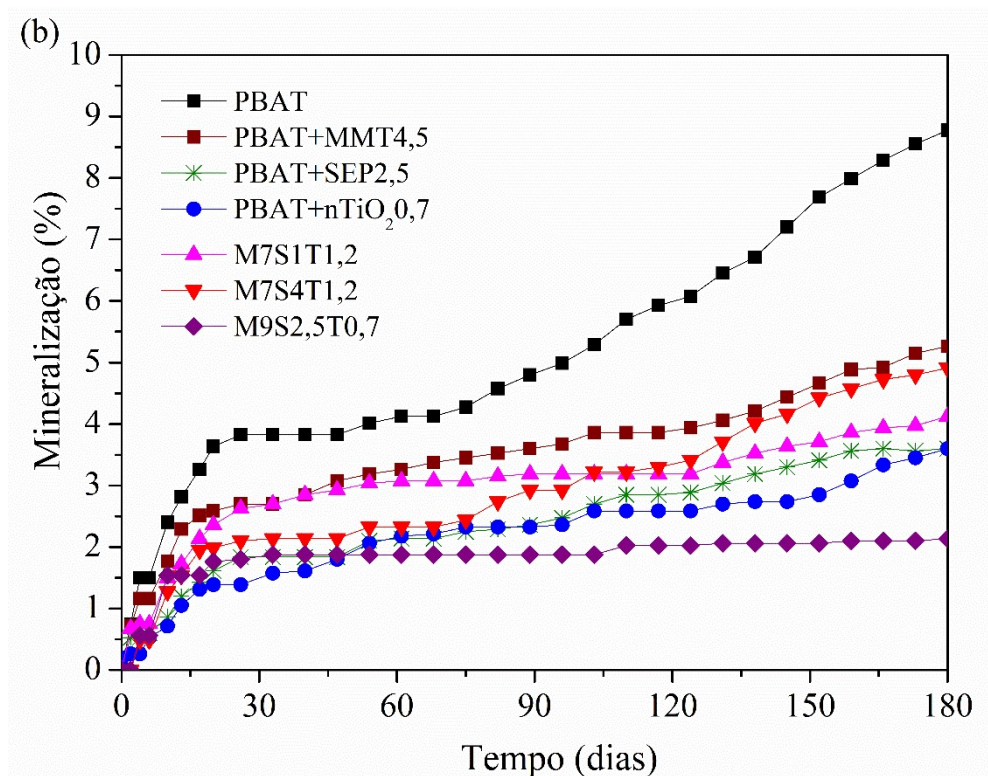
A quantidade de CO₂ média liberada das amostras estudadas e da celulose (utilizada como controle positivo) foi monitorada em função do tempo, conforme apresentadas na Tabela 43 e Figura 87. Os dados detalhados utilizados para o cálculo de mineralização das amostras, são apresentados no APÊNDICE C.

Tabela 43. Porcentagem de mineralização da celulose, PBAT e nanocompósitos ao longo do tempo.

Amostra	Mineralização média (%)		
	33 dias	124 dias	180 dias
Celulose	28	53	56
PBAT	4	6	9
PBAT+MMT4,5	3	4	5
PBAT+SEP2,5	2	3	4
PBAT+nTiO ₂ 0,7	2	3	4
M7S1T1,2	3	3	4
M7S4T1,2	2	3	5
M9S2,5T0,7	2	2	2

Figura 87. Curvas de mineralização da celulose (a), do PBAT e nanocompósitos (b).





A celulose apresentou a maior taxa de mineralização (Figura 87a), resultando ao final dos 180 dias em aproximadamente 56 % de biodegradação. A porcentagem de mineralização mínima necessária para validar o ensaio de acordo com a norma utilizada é de 70 %. Embora esta porcentagem não tenha sido atingida, isto não implica na utilização do ensaio para efeito comparativo da influência das nanocargas adicionadas ao PBAT no processo de biodegradação. Resultados similares foram observados por Palsikowski et al. (2017) onde foi estudada a biodegradação de blendas de PBAT e PLA onde atingiram porcentagem de mineralização da celulose de aproximadamente 52 % no período de 180 dias.

A atividade microbiológica no solo influencia na taxa de degradação dos materiais (MARIANI, 2010), uma vez que a biodegradação pode ser favorecida quanto maior a presença de micorganismos no mesmo. Desta forma, é possível haver uma baixa atividade microbiana no solo utilizado, resultando num processo de degradação mais lento.

Conforme apresentado na Figura 87b e Tabela 43, nota-se que a taxa de mineralização de todos os nanocompósitos é inferior à do PBAT puro.

Há hipóteses de fatores que explicam a influência da MMT sobre a redução da taxa de mineralização, sendo estes: concentração, dispersão e tipo de tratamento organofílico. Em relação a concentração e dispersão no sistema, Lee et al. (2002) prepararam por intercalação do

Monitoramento da Desintegração

fundido nanocompósitos de poli(succinato de butileno) (PBS) com Cloisite 30B com diferentes concentrações de argila, e verificaram que a biodegradabilidade dos nanocompósitos eram inferiores ao do PBS puro e diminuía com o aumento da concentração da argila. Os autores atribuíram este comportamento à intercalação da MMT no sistema, uma vez que quanto mais dispersa maior sua razão de aspecto, formando assim um caminho tortuoso que dificulta a difusão da água, enzimas e microrganismos. Este comportamento também foi reportado por outros autores (MOHANTY & NAYAK, 2010) e citados em (BAGCHI et al., 2013; DASARI & NJUGUMA, 2016). Estes resultados corroboram os obtidos neste estudo, pois nota-se que a amostra apenas com MMT (PBAT+MMT4,5) apresentou menor porcentagem de mineralização comparada ao PBAT puro, porém maior taxa comparada aos outros nanocompósitos, principalmente comparada à amostra M9S2,5T0,7. Além da concentração de MMT nesta amostra (PBAT+MMT4,5) ser menor, verificou-se nos ensaios reológicos e morfológicos que a dispersão desta amostra é inferior à dispersão da MMT nos outros sistemas. Ressalta-se também que esta amostra apresentou resultados inferiores de barreira a permeabilidade ao O₂ e vapor d'água comparados aos nanocompósitos com a combinação das 3 cargas.

Uma outra hipótese capaz de explicar a influência da MMT na diminuição da biodegradação seria sua característica hidrofóbica conferida pelo agente modificante, além de outros efeitos que podem ser causados dependendo do tipo de sal orgânico utilizado no tratamento organofílico. Mohanty & Nayak (2010) avaliaram a influência das argilas montmorilonita tratadas e não tratada na biodegradação do PBAT. Os autores verificaram que a MMT não tratada apresentou maior porcentagem de biodegradação em comparação às tratadas e este comportamento foi atribuído à natureza hidrofílica da argila. Além disso, o sal orgânico utilizado no tratamento da montmorilonita Cloisite 30B pode contribuir com a diminuição da mineralização por apresentar efeito antimicrobiano. Rhim et al. (2009) avaliaram a atividade antimicrobiana de nanocompósitos de PLA com montmorilonita não tratada (Cloisite Na⁺) e tratadas (Cloisite 20A e Cloisite 30B), e verificaram que a argila Cloisite 30B apresentou forte atividade antimicrobiana contra bactérias Gram-positiva e Gram-negativa. Resultados similares foram observados por outros autores (RHIM et al., 2006; NIGMATULLIN et al., 2008; SOUZA et al., 2014). Os compostos de quarternário de amônio podem interagir com a membrana citoplasmática das bactérias. Este processo se iniciaria com a adsorção deste composto na superfície celular microbiana seguido de sua difusão através da

Monitoramento da Desintegração

parede celular e conseqüentemente, ocasionando o rompimento da membrana citoplasmática resultando assim na morte celular (GILBERT & MOORE, 2005; SOUZA et al., 2014). Quanto mais hidrofílico os modificadores orgânicos forem, maior a possibilidade de apresentarem um efeito antimicrobiano, devido à sua maior biodisponibilidade, podendo migrar mais facilmente para o meio aquoso quando comparado aos modificadores hidrofóbicos (NIGMATULLIN et al., 2008; SOUZA et al., 2014).

O nanocompósito PBAT+nTiO₂0,7 também apresentou porcentagem de mineralização inferior ao PBAT puro, e este comportamento pode estar relacionado à ação antimicrobiana do TiO₂ (HUPPMANN et al., 2014), e/ou à sua ação catalisadora de degradação de substâncias orgânicas por algumas regiões de superfície exposta de TiO₂.

Em relação a adição da sepiolita no sistema, nota-se que a amostras contendo apenas sepiolita (PBAT+SEP2,5) também apresentou diminuição na taxa de mineralização comparada ao PBAT puro. Uma hipótese para este comportamento é que a alta capacidade de absorção da sepiolita (IMA Europe, 2015) pode estar contribuindo com a diminuição da disponibilidade de água no sistema para o processo de degradação hidrolítica do PBAT, e conseqüentemente retardando o processo de mineralização.

Fukushima et al. (2010) avaliaram o efeito da sepiolita na biodegradação de poli(ácido láctico) (PLA) e poli(caprolactona) (PCL). Os autores verificaram que a presença da sepiolita na matriz de PLA retardou o processo de biodegradação, e atribuíram este comportamento combinado à temperatura de teste de 58 °C, a uma possível redução de mobilidade da cadeia polimérica com a adição da sepiolita atuando como entrelaçamento reticulado apresentando uma menor absorção de água na matriz polimérica. Para o PCL utilizou-se uma temperatura de 40 °C no ensaio de biodegradação e não foi observado efeito da adição da sepiolita na biodegradação do polímero.

8.2.2 Calorimetria diferencial exploratória – DSC

Na Tabela 44 são apresentados os resultados de temperatura de transição vítrea (T_g), T_{m_{onset}1} e T_{m_{onset}2} (temperatura inicial de fusão), T_{m_p1} e T_{m_p2} (pico máximo de fusão) X_{c1} e X_{c2} (grau de cristalinidade) referentes ao primeiro e segundo aquecimento, respectivamente, bem como, T_{c_{onset}} (temperatura inicial de cristalização) e T_{c_p} (pico máximo de cristalização) no resfriamento. As amostras antes da degradação e após a degradação em solo nos períodos de 1,

Monitoramento da Desintegração

4 e 6 meses, receberam respectivamente, os seguintes sufixos em sua nomenclatura: _0, _1, _4 e _6. As curvas do comportamento térmico do PBAT e nanocompósitos ao longo do tempo são apresentadas no APÊNDICE D.

Em polímeros poliésteres biodegradáveis semi-cristalinos as regiões amorfas são geralmente mais suscetíveis do que as regiões cristalinas à degradação hidrolítica provocada por fatores abióticos e bióticos e, consequentemente, à biodegradação (WANG et al., 2015).

Nota-se um aumento na $T_{m\text{onset}}$ e T_m no primeiro e segundo aquecimento. Este comportamento pode ser um indicativo de que a degradação ocorreu preferencialmente nas unidades BA (adipato de butileno). Esta é mais suscetível a hidrólise por ser mais flexível, permitindo que a difusão de água ocorra mais facilmente. Com a degradação preferencial das unidades BA, seus fragmentos de baixa massa molar tendem a migrar do polímero levando ao aumento no teor das unidades BT (tereftalato de butileno), unidade rígida do PBAT, durante o processo de degradação (SAADI et al., 2013; WANG et al., 2015). A presença de grupos aromáticos restringe a rotação da cadeia principal, reduzindo sua entropia conformacional (EBEWELE, 1996). Além disso, os polímeros PBA e PBT apresentam temperatura de fusão de 60 °C e 230 °C, respectivamente (CRANSTON, et al., 2003), sendo coerente que ocorra o aumento da temperatura de fusão com o crescente teor de unidades BT ao longo do processo de degradação (AKCELRUD, 2007).

O grau de cristalinidade é parâmetro comumente avaliado para o monitoramento da degradação em polímeros em solo (KALE et al., 2007; PALSIKOWSKI, 2017).

Verificou-se que embora a temperatura de fusão do material tenha apresentado valores mais altos, não houve alteração significativa no grau de cristalinidade, sendo mantidos valores inferiores a 15 %. Com a migração de fragmentos de baixa massa molar e perda de massa das amostras durante o processo de degradação, é esperado o aumento relativo do grau de cristalinidade, uma vez que a degradação ocorre preferencialmente na região amorfa. Porém, este aumento nos valores do grau de cristalinidade não é observado, o que pode ser explicado por estar ocorrendo, simultaneamente, outro processo de forma oposta, que tende a diminuir a cristalinidade. Este processo consiste no aumento de frações aromáticas, o que limita a cristalização devido a maior rigidez da cadeia (ODIAN, 2004). Portanto, sugere-se que o grau de cristalinidade avaliado pela técnica de DSC é um parâmetro pouco conclusivo para se avaliar a degradação do sistema estudado.

Observa-se também uma alteração significativa na Tc dos materiais que aumentou com o período de degradação. O aumento da Tc pode estar associado à diminuição da massa molar com a fragmentação das cadeias para tamanhos menores, o que favorece a mobilidade das mesmas de forma a cristalizarem mais rápido (ARROYO, 1997).

Monitoramento da Desintegração

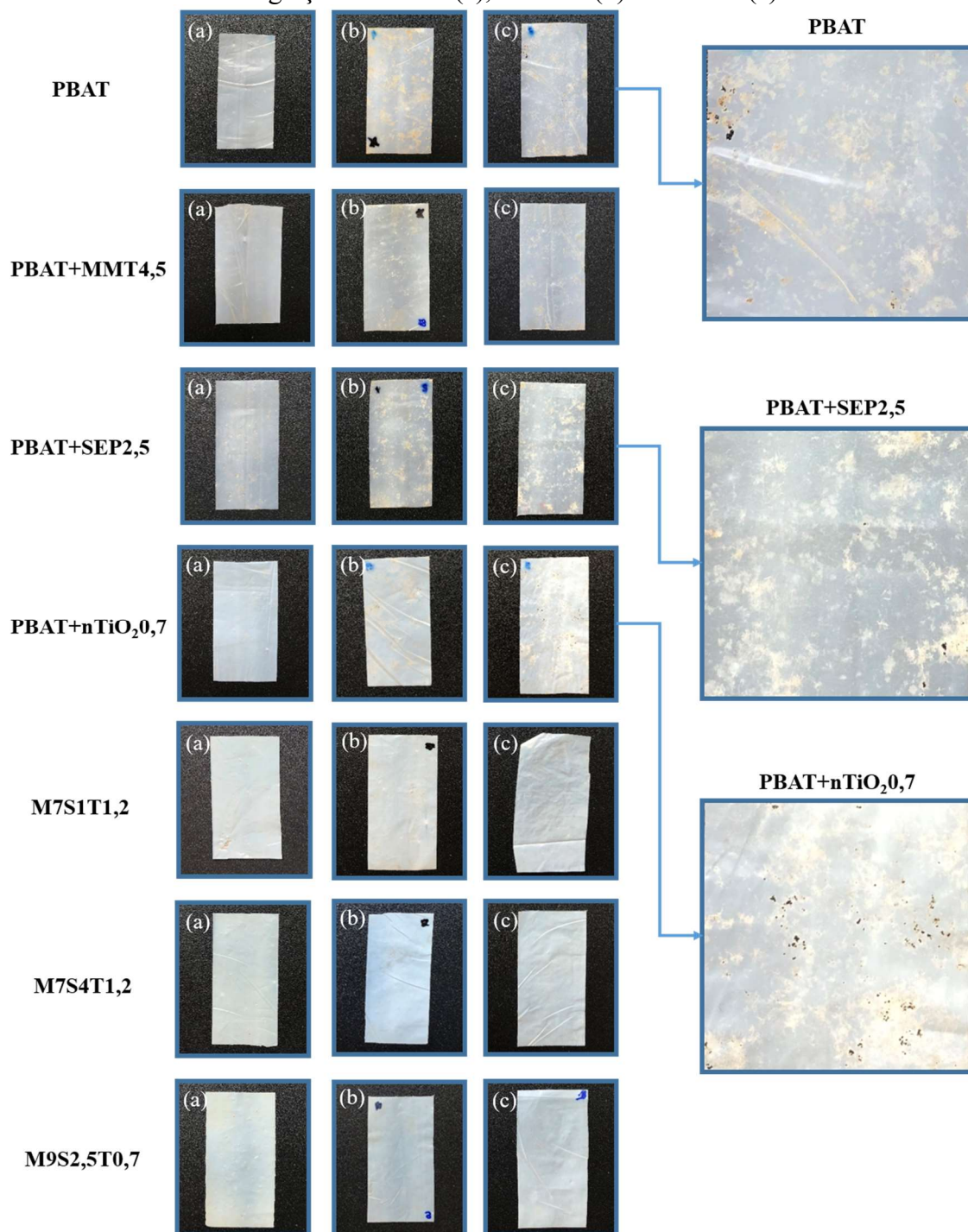
Tabela 44. Propriedades térmicas do PBAT e nanocompósitos antes da degradação e após nos períodos de 1, 4 e 6 meses.

Amostras	Primeiro Aquecimento			Resfriamento		Segundo Aquecimento			
	T _{m_{onset1}} (°C)	T _{m_{p1}} (°C)	X _{c1} %	T _{c_{onset}} (°C)	T _{c_p} (°C)	T _g (°C)	T _{m_{onset2}} (°C)	T _{m_{p2}} (°C)	X _{c2} %
PBAT_0	88 ± 1	120 ± 0	14 ± 1	92 ± 4	81 ± 3	-31 ± 1	99 ± 1	124 ± 1	10 ± 1
PBAT_1	89 ± 5	121 ± 1	14 ± 1	96 ± 2	83 ± 1	-32 ± 0	102 ± 1	125 ± 0	9 ± 0
PBAT_4	91 ± 2	122 ± 1	11 ± 1	101 ± 0	87 ± 0	-33 ± 0	104 ± 0	126 ± 0	7 ± 0
PBAT_6	93 ± 0	123 ± 0	13 ± 1	106 ± 2	89 ± 1	-31 ± 0	104 ± 1	128 ± 0	8 ± 0
PBAT+MMT(4,5)_0	88 ± 2	121 ± 1	14 ± 1	94 ± 6	83 ± 5	-32 ± 0	99 ± 4	125 ± 2	9 ± 1
PBAT+MMT(4,5)_1	88 ± 0	121 ± 0	14 ± 2	96 ± 0	85 ± 0	-31 ± 0	100 ± 0	125 ± 0	8 ± 0
PBAT+MMT(4,5)_4	95 ± 1	124 ± 0	10 ± 1	102 ± 1	90 ± 1	-31 ± 0	105 ± 1	127 ± 0	6 ± 1
PBAT+MMT(4,5)_6	91 ± 1	123 ± 1	12 ± 2	104 ± 0	92 ± 0	-32 ± 0	104 ± 0	128 ± 1	7 ± 1
PBAT+SEP(2,5)_0	86 ± 1	120 ± 0	12 ± 0	96 ± 0	86 ± 0	-30 ± 0	101 ± 1	126 ± 1	5 ± 1
PBAT+SEP(2,5)_1	91 ± 3	121 ± 1	14 ± 2	101 ± 1	91 ± 1	-31 ± -	101 ± 2	127 ± 1	7 ± 1
PBAT+SEP(2,5)_4	91 ± 2	122 ± 1	13 ± 3	105 ± 2	95 ± 1	-31 ± 1	103 ± 1	128 ± 0	6 ± 1
PBAT+SEP(2,5)_6	93 ± 1	122 ± 0	12 ± 1	110 ± 2	98 ± 2	-31 ± 1	107 ± 1	130 ± 1	6 ± 0
PBAT+TiO ₂ (0,7)_0	88 ± 5	121 ± 1	12 ± 1	94 ± 5	82 ± 4	-31 ± 1	100 ± 0	125 ± 2	8 ± 1
PBAT+TiO ₂ (0,7)_1	90 ± 3	122 ± 1	14 ± 1	98 ± 2	85 ± 2	-30 ± 0	100 ± 2	125 ± 1	8 ± 0
PBAT+TiO ₂ (0,7)_4	91 ± 2	123 ± 0	12 ± 1	103 ± 0	88 ± 0	-32 ± 2	103 ± 0	127 ± 0	7 ± 0
PBAT+TiO ₂ (0,7)_6	91 ± 2	123 ± 1	13 ± 2	108 ± 1	91 ± 1	-32 ± 0	103 ± 1	127 ± 2	8 ± 0
M7S1T1,2_0	90 ± 3	120 ± 2	13 ± 3	98 ± 1	88 ± 1	-31 ± 1	99 ± 3	126 ± 1	8 ± 0
M7S1T1,2_1	88 ± 2	116 ± 5	14 ± 2	101 ± 2	91 ± 2	-31 ± 0	102 ± 0	127 ± 0	6 ± 0
M7S1T1,2_4	95 ± 0	123 ± 0	11 ± 0	104 ± 1	94 ± 0	-32 ± 0	106 ± 0	128 ± 0	6 ± 0
M7S1T1,2_6	89 ± 0	120 ± 1	12 ± 1	106 ± 1	96 ± 1	-31 ± 0	106 ± 0	129 ± 0	5 ± 0
M7S4T1,2_0	87 ± 1	119 ± 0	15 ± 1	100 ± 1	90 ± 1	-31 ± 1	101 ± 1	126 ± 0	6 ± 0
M7S4T1,2_1	85 ± 4	119 ± 2	15 ± 2	103 ± 0	94 ± 0	-32 ± 3	103 ± 0	127 ± 0	6 ± 0
M7S4T1,2_4	92 ± 1	122 ± 1	13 ± 3	105 ± 0	96 ± 0	-31 ± 1	106 ± 2	128 ± 0	6 ± 0
M7S4T1,2_6	91 ± 1	120 ± 1	12 ± 0	106 ± 1	97 ± 1	-32 ± 0	106 ± 1	128 ± 1	6 ± 0
M9S2,5T0,7_0	88 ± 0	119 ± 1	14 ± 1	101 ± 0	91 ± 0	-33 ± 1	101 ± 1	126 ± 0	7 ± 0
M9S2,5T0,7_1	90 ± 3	120 ± 2	15 ± 1	103 ± 0	93 ± 0	-31 ± 1	102 ± 0	127 ± 0	7 ± 0
M9S2,5T0,7_4	93 ± 3	124 ± 1	12 ± 2	105 ± 1	95 ± 1	-31 ± 0	105 ± 0	128 ± 0	6 ± 0
M9S2,5T0,7_6	91 ± 1	122 ± 1	13 ± 1	107 ± 1	98 ± 1	-33 ± 2	107 ± 0	129 ± 1	6 ± 1

8.2.3 Análise Visual

A Figura 88 apresenta os registros fotográficos das amostras de PBAT puro e nanocompósitos degradadas em solo nos períodos de 1 mês, 4 meses e 6 meses.

Figura 88. Amostras de PBAT e nanocompósitos degradadas em solo, ao longo do período de desintegração de 1 mês (a), 4 meses (b) e 6 meses (c).



Monitoramento da Desintegração

Para análise de desintegração em solo, mudanças na aparência do material como: rugosidade da superfície, formação de buracos ou rachaduras, fragmentação, alterações de coloração e/ou formação de biofilmes na superfície, são indicativos do ataque microbiológico, embora não provem a presença de um processo de biodegradação em termos de metabolismo (SHAH et al., 2008).

Com análise na Figura 88, após o período de 1 mês degradando em solo, observa-se que as amostras apresentaram alteração de coloração para um tom mais amarelado e rugosidade da superfície.

No período de 4 meses, as amostras de PBAT puro e os nanocompósitos com apenas uma carga (PBAT+MMT4,5; PBAT+SEP2,5 e PBAT+nTiO₂0,7) apresentaram significativas alterações de coloração e rugosidade comparadas ao 1 mês de degradação. E após o período de 6 meses de degradação, observou-se nas amostras PBAT puro, PBAT+SEP2,5 e PBAT+nTiO₂0,7 o surgimento de buracos na superfície dos filmes, indicando desintegração gradual destas amostras ao longo do tempo. Na amostra PBAT+MMT4,5, observou-se alterações indicativas de degradação, porém, a uma taxa mais lenta comparadas as amostras de PBAT puro e nanocompósitos com as cargas isoladas.

Para as amostras M7S1T1,2; M7S4T1,2 e M9S2,5T0,7 não foi possível observar alterações significativas entre os tempos de degradação. Estes comportamentos serão discutidos de forma mais detalhada em comparação às análises de MEV e FTIR.

8.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As microscopias das amostras de PBAT e dos nanocompósitos não degradadas e degradadas em solo por 1 mês, 4 e 6 meses estão apresentadas na Figura 89. Microscopias complementares são apresentadas no APÊNDICE D.

Durante o processo de biodegradação de materiais, o surgimento de rachaduras e cavidades na superfície das amostras são indicativos de atividade microbiana (AJMAL et al., 2018). No primeiro mês é perceptível o processo de degradação dos filmes, sendo mais acentuado para as amostras de PBAT puro e com as cargas isoladas (PBAT+MMT4,5; PBAT+SEP2,5 e PBAT+nTiO₂0,7) que apresentaram o surgimento de rachaduras em suas superfícies.

Monitoramento da Desintegração

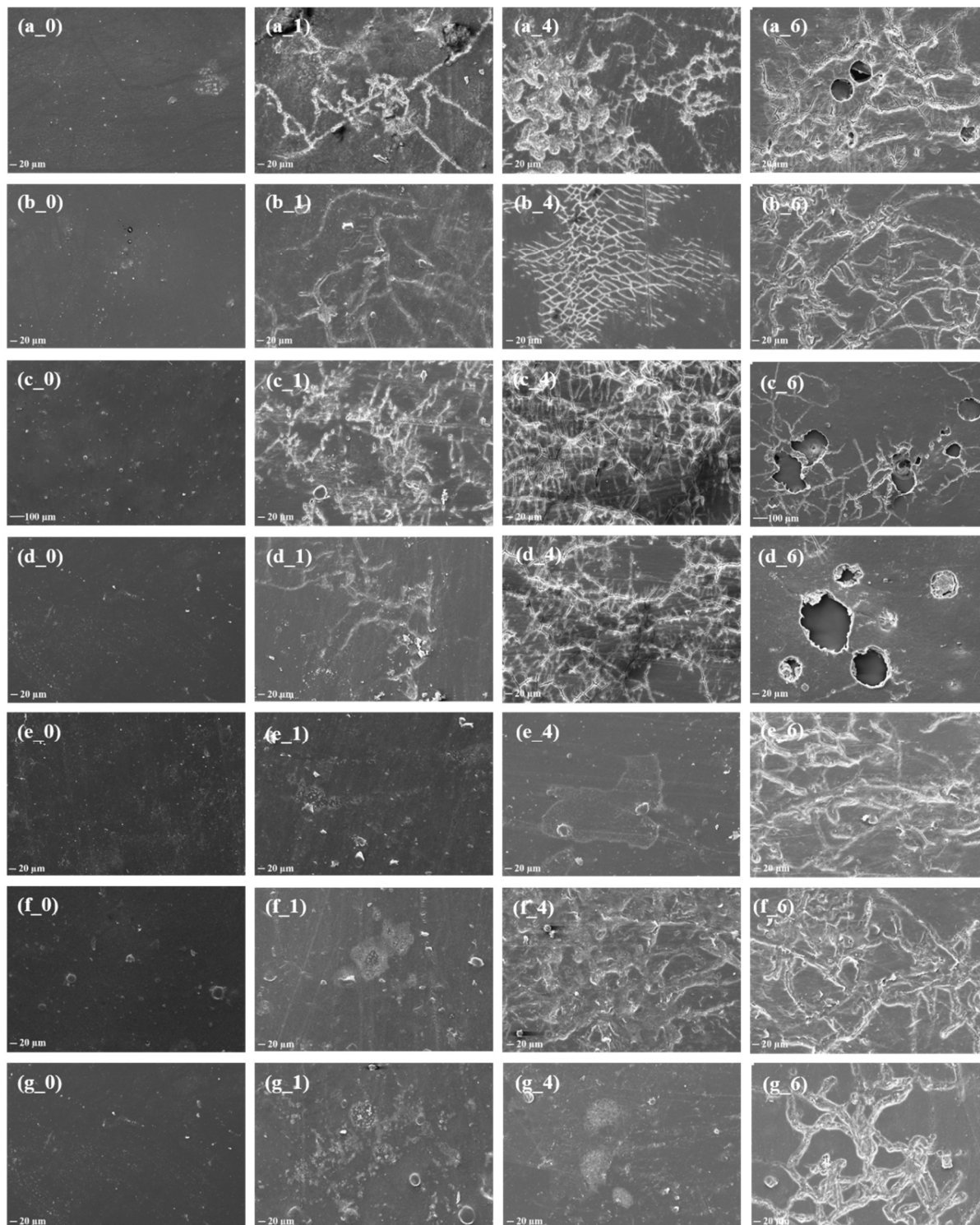
No período de 4 meses de degradação observa-se um aumento significativo de rachaduras nestas amostras, e para o PBAT puro nota-se que estas se expandem formando fendas (Figura 89. a_4). Após 6 meses de tempo de ensaio o processo de degradação é mais pronunciado, observar-se o surgimento de buracos nas amostras PBAT, PBAT+SEP2,5 e PBAT+nTiO₂0,7.

A amostra PBAT+MMT4,5 dentre as amostras de cargas isoladas foi a que apresentou menor nível de degradação, e após 6 meses não se observou a formação de buracos em sua superfície. Sugere-se que este comportamento ocorre devido a dois efeitos distintos da argila MMT atuarem de forma concomitante no processo de biodegradação, conforme discutido anteriormente, sendo estes: a dispersão da argila no sistema formando um caminho tortuoso para difusão de água, associado ao fato de o sal quaternário utilizado no tratamento organofílico desta argila possuir efeito antimicrobiano.

Para as amostras M7S1T1,2; M7S4T1,2 e M9S2,5T0,7 observa-se claramente durante os períodos de monitoramento, que o efeito combinado das três cargas discutido anteriormente no ensaio de mineralização, contribuíram para uma degradação mais lenta destes nanocompósitos. De forma que, após o período de monitoramento de 1 mês, observou apenas uma superfície com característica mais rugosa nestas amostras, sem a formação de rachaduras. A formação de fendas foi observada a partir de 4 meses para a amostra M7S4T1,2 (Figura 89. f_4) e somente após 6 meses nas M7S1T1,2 e M9S2,5T0,7 (Figura 89. e_6 e g_6). É válido ressaltar que nos ensaios mecânicos, de reologia e análises morfológicas, estas amostras apresentaram maior nível de dispersão das nanocargas, corroborando os resultados obtidos de mineralização.

Monitoramento da Desintegração

Figura 89. Micrografias obtidas por MEV das amostras de PBAT (a); PBAT+MMT4,5(b); PBAT+SEP2,5(c); PBAT+nTiO₂0,7(d); M7ST1,2(e); M7S4T1,2(f) e M9S2,5T0,7(g), onde os sufixos _0, _1, _4 e _6 representam amostras antes da desintegração e após nos períodos de 1, 4 e 6 meses, respectivamente. Magnificação de 500x. Apenas para as micrografias (c_6) e (g_0) utilizou-se magnificação de 200x.



8.2.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

As bandas características do PBAT estão apresentadas na Figura 90, a descrição das principais bandas e faixas de posição em que foram identificadas nos nanocompósitos deste estudo são apresentadas na Tabela 45.

Figura 90. Espectro do PBAT puro com a identificação de suas principais bandas. As linhas tracejadas em destaque indicam as bandas utilizadas para o cálculo do índice de carbonila.

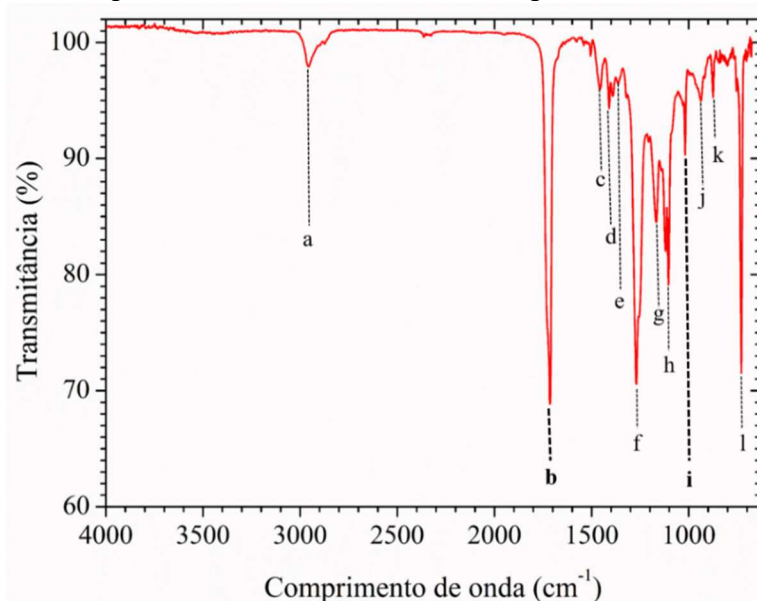


Tabela 45. Faixa das principais bandas do PBAT encontradas nas amostras e suas referências.

Faixa da banda nos espectros de FTIR (cm ⁻¹)		Atribuição
(a)	2951 – 2962	Estiramento assimétrico de CH ₂
(b)	1713 – 1716	Estiramento de C=O em ligação éster
(c)	1455 – 1466	Deformação angular dentro do plano de CH ₂
(d)	1409 – 1410	Deformação angular de O–CH ₂
(e)	1363 – 1371	Deformação angular fora do plano do CH ₂
(f)	1259 – 1273	Estiramento de C–O em ligação éster
(g)	1165 – 1169	Estiramento de C–O em ligação éster
(h)	1103 – 1105	Estiramento de C–O em ligação éster
(i)	1018	Deformação angular dentro do plano de =C–H no anel benzênico
(j)	935 – 941	Deformação angular fora do plano de C–OH
(k)	872 – 875	Deformação angular fora do plano de =C–H no anel de benzênico
(l)	728 – 729	Quatro ou mais grupos metila (–CH ₂ –) adjacentes na cadeia

Fonte: (CAI et al., 2013; AL-ITRY et al., 2012)

Monitoramento da Desintegração

Os resultados calculados de IC do PBAT e nanocompósitos são apresentados na Tabela 46.

Tabela 46. Índice de carbonila (IC) das amostras de PBAT e nanocompósitos.

Tempo de monitoramento	C=O	=C-H	IC
PBAT_0	0,170	0,049	3,5
PBAT_1	0,155	0,062	2,5
PBAT_4	0,179	0,064	2,8
PBAT_6	0,176	0,061	2,9
PBAT+MMT_0	0,169	0,046	3,6
PBAT+MMT_1	0,143	0,059	2,4
PBAT+MMT_4	0,154	0,065	2,4
PBAT+MMT_6	0,165	0,067	2,5
PBAT+SEP_0	0,178	0,057	3,1
PBAT+SEP_1	0,168	0,077	2,2
PBAT+SEP_4	0,157	0,068	2,3
PBAT+SEP_6	0,176	0,070	2,5
PBAT+nTiO₂_0	0,187	0,058	3,2
PBAT+nTiO₂_1	0,149	0,060	2,5
PBAT+nTiO₂_4	0,097	0,041	2,4
PBAT+nTiO₂_6	0,149	0,049	3,0
M7S1T1,2_0	0,170	0,073	2,3
M7S1T1,2_1	0,135	0,092	1,5
M7S1T1,2_4	0,124	0,080	1,5
M7S1T1,2_6	0,105	0,061	1,7
M7S4T1,2_0	0,161	0,080	2,0
M7S4T1,2_1	0,146	0,102	1,4
M7S4T1,2_4	0,155	0,095	1,6
M7S4T1,2_6	0,110	0,066	1,7
M9S2,5T0,7_0	0,170	0,049	3,5
M9S2,5T0,7_1	0,155	0,062	2,5
M9S2,5T0,7_4	0,179	0,064	2,8
M9S2,5T0,7_6	0,176	0,061	2,9

A redução dos valores de índice de carbonila sugere a desintegração dos materiais pela degradação hidrolítica (SAADI et al., 2013). Nota-se que ao longo do tempo de degradação, tanto o PBAT puro quanto os nanocompósitos apresentaram redução do IC após o primeiro mês de degradação em solo. Nos monitoramentos seguintes, os valores se mantiveram

Monitoramento da Desintegração

muito próximos. Isso sugere que após o período de 1 mês, o processo de degradação se tornou mais lento (PALSIKOWSKI et al., 2018). Este comportamento é coerente aos resultados de biodegradação pelos quais foi observada maior taxa de mineralização nos primeiros 30 dias. Ao longo do período de degradação é esperado que haja uma diminuição da concentração de unidades alifáticas pelo fato destas serem mais suscetíveis à hidrólise, levando ao aumento da concentração de unidades aromáticas (KIJCHAVENGKUL et al., 2010). Dessa forma, o material tende a ficar menos flexível, limitando a difusão de água na matriz polimérica e, consequentemente, reduzindo a taxa de degradação (KALE et al., 2007).

Após o período de 1 mês de biodegradação, com uma degradação mais lenta, sugere-se que não ocorreu uma migração significativa de espécies de baixa massa molar a ponto de evidenciar a degradação de forma mais consistente por FTIR. Uma técnica alternativa, como sugerido por alguns autores (COLTELLI et al., 2011; AL-TRY et al., 2012), e/ou complementar, para descrever o comportamento da biodegradação com o tempo, seria a quantificação dos grupos terminais hidroxilas e carbonilas por titulometria.

8.3 Conclusões

Nos ensaios de mineralização verificou-se que a presença das nanocargas retardou o processo de biodegradação dos nanocompósitos. Com as análises visuais e de MEV, observou-se que para as amostras que possuíam as 3 nanocargas (M7S1T1,2; M7S4T1,2; M9S2,5T0,7) o processo de desintegração em solo foi mais lento comparadas as amostras de PBAT puro e nanocompósitos com as cargas isoladas. Sugere-se que este comportamento seja explicado pela melhor dispersão das nanocargas nestas amostras; conforme observado por análises reológicas, MEV e MET no Capítulo 6, além dos efeitos combinados das nanocargas no sistema, sendo estes: formação de um caminho tortuoso para difusão de água, microrganismos e enzimas; atividade antimicrobiana e capacidade de absorção de água que pode ter contribuído com a diminuição do processo de degradação hidrolítica.

O grau de cristalinidade dos materiais não foi alterado ao longo do tempo de desintegração em solo. Contudo, houve aumento de T_m e T_c sendo indícios de que houve um processo de degradação com a formação e posterior migração de cadeias de baixa massa molar.

Pela análise de FTIR verificou-se que no primeiro mês de degradação houve uma diminuição significativa do índice de carbonila das amostras, indicando a biodegradação dos

Monitoramento da Desintegração

materiais. Nos períodos seguintes sugere-se que esta degradação ocorreu de forma mais lenta não sendo possível identificar variação significativa no IC das amostras com o aumento do tempo de degradação.

CAPÍTULO 9

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

9.1 Conclusões

O objetivo deste trabalho foi propor um sistema híbrido com a incorporação de nanopartículas para a melhora das propriedades de permeabilidade ao oxigênio, permeabilidade ao vapor d'água e boa barreira à radiação ultravioleta do PBAT para utilização em embalagens de alimentos.

Verificou-se que a incorporação das argilas não conferiu ao PBAT bloqueio da radiação UV. Apenas o nTiO₂ foi o fator estatisticamente significativo contribuindo com a redução da porcentagem de luz transmitida na região UV sem afetar sua translucidez, um fator importante para aplicação em embalagens.

Com a adição das nanocargas, atingiu-se uma redução de até 47 e 49 % de permeabilidade ao O₂ e vapor d'água, respectivamente. Verificou-se estatisticamente que esta redução se deve à incorporação da montmorilonita no sistema, formando um caminho tortuoso para a difusão de gases e vapores d'água. Todavia, não foi possível atingir a redução da taxa de permeabilidade ao O₂ para 100 cm³.m⁻².dia⁻¹, conforme estabelecido como sendo ideal para aplicações em embalagens de alimentos. Uma vez que o modelo de Nielsen foi empregado para determinar as concentrações de montmorilonita que permitiriam obter o referido resultado, conclui-se que nos sistemas propostos não foi possível atingir alto grau de esfoliação. Este fato foi constatado pela comparação da razão de aspecto obtida com a análise de MET da argila com aquela calculada pela aplicação dos resultados de permeabilidade, obtidos experimentalmente, no modelo de Nielsen. Este último cálculo apresentou menores valores de razão de aspecto, sugerindo que a esfoliação foi parcial e que estruturas intercaladas também foram obtidas, corroborando os resultados de DRX e MET.

Ressalta-se, ainda, que embora a diminuição da permeabilidade de filmes poliméricos possa ocorrer pelo o aumento do grau de cristalinidade devido à adição das cargas,

para os nanocompósitos avaliados no presente estudo não foi constatada alteração sobre este parâmetro. Dessa forma, é possível atribuir a melhoria de propriedades de barreira ao O₂ e vapor d'água apenas ao efeito de delaminação da montmorilonita no sistema.

Para os ensaios de resistência à tração as nanocargas apresentaram influência estatisticamente significativa apenas para a propriedade de módulo de Young, isto é, a adição destas cargas conferiu maior rigidez ao material. Além disso, os maiores valores de módulo de Young foram obtidos para as amostras com a combinação das nanocargas indicando o efeito sinérgico entre estas. É válido ressaltar a não alteração no limite de resistência e alongamento do material, uma vez que estas últimas são essenciais para aplicação em embalagens.

A análise reológica também permitiu concluir que houve considerável esfoliação da montmorilonita, bem como boa dispersão das nanocargas combinadas, conforme verificado pelo aumento da viscosidade complexa, módulo de armazenamento e módulo de perda em relação às amostras de PBAT puro e com nanocargas isoladas. Estes resultados corroboram os observados pela análise de MET, na qual foi possível observar estruturas intercaladas e esfoliadas.

O conjunto de resultados de resistência à tração, comportamento reológico e análises morfológicas, foram coerentes pela indicação do efeito sinérgico entre as nanocargas no sistema.

Quanto às propriedades de barreira, era esperado uma melhora significativa para os resultados de permeabilidade ao O₂ e vapor d'água com a adição da sepiolita. Contudo, este comportamento não foi observado, o que pode estar relacionado à formação de aglomerado desta argila isolada na matriz de PBAT, conforme verificado por MET. Além disso, pelas análises de MEV observou-se a presença de cavidades e pontas de fibra nas superfícies fraturadas dos filmes que continham sepiolita, indicando a falta de aderência desta com a matriz, podendo afetar seu desempenho para possível melhora nas propriedades estudadas. Sugere-se desta forma, o tratamento da sepiolita para incorporação no polímero PBAT.

Finalmente, avaliou-se a mineralização e o monitoramento da desintegração em solo do PBAT e nanocompósitos. Embora tenha sido verificado que a adição das nanopartículas estudadas tende a tornar a taxa de mineralização dos nanocompósitos mais lenta, ainda assim observou-se indicativos de degradação destes filmes não comprometendo a biodegradabilidade do polímero.

De forma geral, o estudo inédito realizado indica que a utilização de argilas montmorilonita e de $n\text{TiO}_2$ mostrou-se eficiente para os objetivos propostos, de forma a melhorar as propriedades de barreira à radiação UV, permeabilidade ao O_2 e vapor d'água do polímero PBAT. Apresentando assim, uma alternativa aos polímeros convencionais para possível aplicação em embalagens de alimentos visando a diminuição de impactos ambientais.

9.2 Sugestões para trabalhos futuros

Argilas com diferentes morfologias como a sepiolita são promissoras para utilização em nanocompósitos, conforme citado por outros autores. É possível que a não interação desta argila à matriz de PBAT no sistema estudado tenha comprometido sua eficiência. Embora muitos trabalhos possam ser encontrados com a utilização de argilas, principalmente de morfologia lamelar, para melhora das propriedades de bioplásticos, ainda há muito para ser explorado. Desta forma, sugere-se novas abordagens a serem investigadas, como as seguintes:

➤ Propor um tratamento organofílico na sepiolita de forma a conferir uma maior interação entre esta e a matriz de PBAT – Uma vez que o tratamento da superfície da argila possa contribuir com uma melhor dispersão desta na matriz polimérica o próximo passo seria investigar seu comportamento nas propriedades de permeabilidade ao O_2 e vapor d'água.

➤ Para um estudo mais completo de mineralização e desintegração em solo, uma possível proposta de estudo seria avaliar a adição destas nanocargas em períodos superiores a 6 meses. E como avaliação complementar ao monitoramento da degradação quantificar a formação de grupos hidroxilas no sistema, pela técnica de titulometria dos grupos terminais. Além de avaliar a degradação com monitoramento da massa molar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRE – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM. **Setor de embalagem prevê crescimento de 2,96 % em 2018, maior do que registrado em 2017.** Disponível em: <http://www.abre.org.br/noticias/setor-de-embalagem-preve-crescimento-de-296-em-2018-maior-do-que-registrado-em-2017>, Acesso em: 05 de março de 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM International E-96/96M-16, **Standart Test Methods for Water Vapor Transmission of Material.** 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM International D882-12, **Standart Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.** 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM International D3985-05 (Reapproved 2010), **Standart Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor.** 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM International D5988 – 12, **Standart Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastics Materials in Soil.** 2012.

ADRAR, S.; HABI, A.; AJJI, A.; GROHENS, Y. Combined effect of epoxy functionalized graphene and organomontmorillonites on the morphology, rheological and thermal properties of poly (butylenes adpate-*co*-terephthalate) with or without a compatibilizer. **Applied Caly Science.** v. 146, p. 306 – 315, 2017.

ADELNIA, H.; BIDSORKHI, H. C.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. Gas permeability and permselectivity properties of ethylene vinyl acetate/sepiolite mixed matrix membranes. **Separation and Purification Technology,** v. 146, p. 351– 357, 2015.

AJMAL, A. W.; MASOOD, F.; YASIN, T. Influence of sepiolite on thermal, mechanical and biodegradation properties of poly-3-hydroxyvalerate nanocomposites. **Appied Clay Science.** v. 156, p. 11–19, 2018.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros.** 1 Ed. Barueri: Manoela Ltda, 2007. pp. 128–130.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering R: Reports,** v. 28, n. 1, p. 1–63, 2000.

ALKAN, M.; BENLIKAYA, R. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with sepiolite and heat-treated sepiolites. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 112, n. 6, p. 3764–3774, 2009.

ARAUJO, T. S. DE; SOUZA, S. O. DE. Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. **Scientia Plena**, v. 4, p. 1–7, 2008.

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, p. 1898 – 1914, 2012.

EBEWELE, R. O. **Polymer Science and Technology**. Boca Raton: CRC Press LLC, 1996. Cap 4.

ARROYO, M. Thermoplastics polyesters. In: OLABISI, O. (Ed.). **Handbook of Thermoplastics**. New York: Marcel Dekker, 1997. pp. 417 - 449.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. 1st Ed. Barueri: Manole, 2007. pp. 308.

ASHLEY, R. J., Permeability and Plastics packaging. In: COMYN, J. (Ed.) **Polymers Permeability**. Barking: Elsevier Applied Science Publishers, 1986. Cap. 7 p 269-308.

AURAS, R.; SINGH, P.; SINGH, J. J. Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. existing PET and oriented OS for fresh food service containers. **Packaging Technology and Science**, v. 18, n. 4, p. 207–216, 2005.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviour. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111–122, 2004.

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

AZEVEDO, H. S.; REIS, R. L. **Understanding the enzymatic degradation of biodegradable polymers and strategies to control their degradation rate**. In: REIS, R. L.; ROMÁN, J. S. Biodegradable systems in tissue engineering and regenerative medicine. Boca Raton: CRC Press, 2004, 557 p.

BAGCHI, M.; MORIYAMA, H.; SHAHIDI, F. **Bio-nanotechnology: A revolution in food, biomedical and health sciences**. 1 Ed. Hoboken: Wiley-Blackwell, 2013, 824 p.

BARRANCO, C. F.; KOZIOL, A. E. SKRZYPIEC, K.; RAWSKI, M.; DREWNIAK, M.; YEBRA-RODRIGUEZ, A. Study of spatial distribution of sepiolite in sepiolite/polyamide 6,6 nanocomposites. **Applied Clay Science**. v. 127–128, p. 129–133, 2016.

BASF. **Ecoflex® F Blend C1200**. Product Information and Brochure, 2013. Disponível em: https://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/portal/show/content/products/biodegradable_plastics/ecoflex_product_literature. Acessado em: 18 junho 2015.

BAO, Y. et al. Double in-situ synthesis of polyacrylate/nano-TiO₂ composite latex. **Progress in Organic Coatings**, v. 85, p. 101–108, 2015.

BERNARDO, V.; LEÓN, J. M.-DE L.; LAGUNA-GUTIÉRREZ, E. L. PMMA-sepiolite nanocomposites as new promising materials for the production of nanocellular polymer. **European Polymer Journal**, v. 96, p. 10–26, 2017.

BILCK, A. P.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**, v. 29, p. 471–476, 2010.

BILOTTI, E. **Polymer/Sepiolite Clay Nanocomposites**. 2009. 247 f. Thesis (Doctor of Philosophy). School of Engineering and Materials Science, Queen Mary University of London, London, 2009.

BILOTTI, E.; ZHANG, R.; DENG, H.; QUERO, F.; FISCHER, H. R.; PEIJS, T. Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: An alternative to layered silicates?. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 2587–2595, 2009.

BOGOEVA-GACEVA, G.; AVELLA, M.; MALINCONICO, M.; BUZAROVSKA, A.; GROZDANOV, A.; GENTILE, G.; ERRICO, M.E. Natural Fiber Eco-composite. **Polymer Composites**, v. 28, n. 1, p. 98–107, 2007.

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.

BRESSAN, M. C.; LODI, F.; FERREIRA, M. W.; ANDRADE, P. L.; BOARI, C. A.; PICCOLI, R. H. Influência da embalagem na vida útil de presuntos fatiados. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 2, p. 433 – 438, 2007.

BUSINESS WIRE A BERKSHIRE HATHAWAY COMPANY. **Metalvuoto introduces high barrier biobased flexible structures to support the long shelf life pouch market**. 2016. Disponível em: <https://www.businesswire.com/news/home/20160317005860/en/Metalvuoto-Introduces-High-Barrier-Biobased-Flexible-Structures>. Acessado em: 31 outubro 2018.

CAI, Y.; LV, J.; FENG, J. Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: Poly(lactic acid), poly(butylene adipate-co-terephthalate), poly(hidroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(butylenes succinate) with FTIR and Raman spectroscopy. **Journal of Polymer and the Environment**. v. 21, pp. 108–114, 2013.

CASADO, E. B. **Desenvolvimento e caracterização de blendas de poliéster sintético biodegradável com proteína de soja e estudo de biodegradação em solo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Departamento de Tecnologia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, Campinas – SP, 2009.

CHANG, J. H.; 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.

CHEN, H.; ZHENG, M.; SUN, H.; JIA, Q. Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 445–446, p. 725–730, 2007.

CHEN, J.-H.; CHEN, C.-C.; YANG, M.-C. Characterization of Nanocomposites of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) blending with Organoclay. **Journal of Polymer Research**, v.18, n.6, p.2151–2156, 2011.

CHEN, J.-H.; YANG, M.-C. Preparation and characterization of nanocomposite of maleated poly(butylene adipate-co-terephthalate) with organoclay. **Materials Science and Engineering: C**, v. 46, p. 301–308, 2015.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nonisothermal Crystallization Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Clay Nano-biocomposites. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 45, p. 1503–1510, 2007.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. **Materials Science and Engineering R**, v.67, p. 1–17, 2009.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; SCHMUTZ, M.; AVÉROUS, L. Starch nano-biocomposites based on needle-like sepiolite clays. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 145–153, 2010.

CHOU, P. M. et al. Evaluation of the flexural properties and bioactivity of bioresorbable PLLA/PBSL/CNT and PLLA/PBSL/TiO₂ nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 3, p. 1374–1381, 2012.

CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 4, p. 967–984, 2009.

CHOWDHURY, S. R. Some important aspects in designing high molecular weight poly(L-lactic acid)-clay nanocomposites with desired properties. **Polymer international**, v. 57, n. June, p. 1326–1332, 2008.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146–152, 2007.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, p. 255–259.

CRANSTON, E.; KAWADA, J.; RAYMOND, S.; MORIN, F. G.; MARCHESSAULT, R. H. Cocrystallization model for synthetic biodegradable poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate). **Biomacromolecules**, v.4, n. 4, p. 995–999, 2003.

COLTELLI, M. B.; TONCELLI, C.; CIARDELLI, F.; BRONCO, S. Compatible blends of biorelated polyesters through catalytic transesterification in the melt. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 982–990, 2011.

DARDER, M.; LOPEZ-BLANCO, M.; ARANDA, P.; AZNAR, A. J.; BRAVO, J.; RUIZ-HITZKY, E. Microfibrous Chitosan–Sepiolite Nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 1602–1610, 2006.

DARDER, M.; MATOS, C. R. S.; ARANDA, P.; GOUVEIA, R. F.; RUIZ-HITZKY, E. Bionanocomposite foams based on the assembly of starch and alginate with sepiolite fibrous clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1933–1939, 2017.

DASARI, A., NJUGUNA, J. **Functional and physical properties of polymer nanocomposites**. 1 Ed. 2016, Hoboken: John Wiley & Sons, Cap. 4. Polymer nanocomposites biodegradation, p. 57–92.

DATAMARK Market Intelligence Brazil. **Mercado Embalagem 2016**. Disponível em: <http://www.datamark.com.br/dados-gerais/>. Acesso em: 24 outubro 2018.

DE SILVA, R. T. et al. ZnO deposited/encapsulated halloysite–poly (lactic acid) (PLA) nanocomposites for high performance packaging films with improved mechanical and antimicrobial properties. **Applied Clay Science**, v. 111, p. 10–20, 2015.

DE PAOLI, M.A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 1.ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010, 286 p.

DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 1, p. 1–24, 2011.

DURMUS, A.; KASGOZ, A.; MACOSKO, C. W. Linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites. Part I: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology. **Polymer**, v. 48, p. 4492–4502, 2007.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market data**. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/market/>. Acesso em: 06 março 2018.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Applications/Sectors**. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/market/applications-sectors/> Acesso em: 01 fevereiro 2019.

EZQUERRO, C. S.; RIC, G. I.; MIÑANA, C. C.; BERMEJO, J. S. Characterization of montmorillonites modified with organic divalent phosphonium cation. **Applied Clay Science**, v. 111, p. 1–9, 2015.

FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Materials Science & Engineering C**, v. 23, p. 763–772, 2003.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. Protetores solares. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 153–158, 2007.

FORNES, T.D.; YOON, P.J.; KESKKUKA, H.; PAUL, D.R. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, p. 9929–9940, 2001.

FUKUSHIMA, K.; TABUANI, D.; ABBATE, C.; ARENA, M.; FERRERI, L. Effect of sepiolite on the biodegradation of poly(lactic acid) and polycaprolactone. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 2049–2056, 2010.

FUKUSHIMA, K.; WU, M.-H. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, n. 6, p. 1331–1351, 2012.

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

FUKUSHIMA, K.; RASYIDA, A.; YANG, M.-C. Biocompatibility of organically modified nanocomposites based on PBAT. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 11, 2013b.

GALVAN, D. **Estudos de híbridos de ABS e mistura binária de argilas montmorilonita organofilicas**. 2012. 216 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

GÁRCIA-LÓPEZ, D.; FERNÁNDEZ, J. F.; MERINO, J. C.; SANTARÉN, J.; PASTOR, J. M. Effect of organic modification of sepiolite for PA6 polymer/organoclay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 1429–1436, 2010.

GILBERT, P.; MOORE, L.E. Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet. **Journal of Applied Microbiology**, v. 99, p. 703–715, 2005.

GIRDTHEP, S.; WOEAJITTIPHON, P.; MOLLOY, R.; LUMYONG, S.; LEEJARKPAI, T.; PUNYODOM, W. Biodegradable nanocomposite blow films based on poly(lactic acid) containing silver-loaded kaolinite: A route to controlling moisture barrier property and silver ion release with a prediction of extended shelf life of dried longan. **Polymer**, v. 55, p. 6776–6788, 2014.

GORRASI, G. Dispersion of halloysite loaded with natural antimicrobials into pectins: Characterization and controlled release analysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 47–53, 2015.

HE, X.; AKER, W. G.; PELAEZ, M.; LIN, W.; DIONYSIOU, D. D.; HWANG, H.-M. Assessment of nitrogen–fluorine-codoped TiO₂ under visible light for degradation of BPA: Implication for field remediation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 314, p. 81–92, 2016.

HERRERA, N.; ROCH, H.; SALABERRIA, A. M.; PINO-ORELLANA, M. A.; LABIDI, J.; FERNANDES, S. C. M.; RADIC, D.; LEIVA, A.; OKSMAN, K. Functionalized blow films of plasticized polyactic acid/chitin nanocomposite: Preparation and characterization. **Materials and Design**, v. 92, p. 846–852, 2016.

HERRERO, C. R.; MORALES, E.; ACOSTA, J. L. The influence of sepiolite on the dynamic moduli and thermal transition of compatible and incompatible blends based on

poly(vinylidene fluoride). **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**. v. 205, n. 3536, p. 97–106, 1993.

HSIEH, A. J.; MOY, P.; BEYER, F. L.; MADISON, P.; NAPADENSKY, E. Mechanical response and rheological properties of polycarbonate layered-silicate nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 5, p. 825–837, 2004.

HONG, S. I.; KROCHTA, J. M. Oxygen barrier performance of whey-protein-coated plastics films as affected by temperature, relative humidity, base film and protein type. **Journal of Food and Engineering**. v. 77, p. 739–745, 2006.

HUPPMANN, T.; YATSENKO, S.; LEONHARDT, S.; KRAMPE, E.; RADOVANOVIC, I. BASTIAN, M.; WINTERMANTEL, E. Antimicrobial polymers - The antibacterial effect of photoactivated nano titanium dioxide polymer composites. **AIP Conference Proceedings**, v. 1593, p. 440–443, 2014.

HUSSAIN, F. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. **Journal of Composite Materials**, v. 40, n. 17, p. 1511–1575, 2006.

IMA-EUROPE, Industrial Minerals . **Sepiolite**. Disponível em: https://www.ima-europe.eu/sites/ima-europe.eu/files/minerals/Sepiolite_An-WEB-2011.pdf. Acesso em: 06 jun. 2015.

JAVADI, A.; SRITHEP, Y.; LEE, J.; PILLA, S.; CLEMONS, C.; GONG, S.; TURNG, L.-S. Processing and characterization of solid and microcellular PHBV/PBAT blend and its RWF/nanoclay composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 8, p. 982–990, 2010.

JIANG, L.; ZHANG, J. **Biodegradable and biobased polymers**. In: Applied Plastics Engineering Handbook – Processing, Materials and Applications. 2nd Ed. Oxford: Elsevier, p. 145-158. 2017.

JOSHI, G.V.; PATEL, H.A.; KEVADIYA, B.D.; BAJAJ, H.C. Montmorillonite intercalated with vitamin B1 as drug carrier. **Applied Clay Science**, v. 45, p. 248–253, 2009.

KALE, G.; KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S. E.; SINGH, S. P. Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview. **Macromolecular Bioscience**. v. 7, n. 3, p. 245–383, 2007.

KANMANI, P.; RHIM, J.-W. Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 106, p. 190–199, 2014.

KATIYAR, V. et al. Melt processing of poly(L-lactic acid) in the presence of organomodified anionic or cationic clays. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 112–125, 2011.

KE, Y. C.; STROEVE, P. **Polymer-layered silicate and silica nanocomposites**. 1st Edition Elsevier, 2005.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R. Perspective Compostability of polymers. **Polymer International**, n. 57, v. 6, p. 793–804, 2008.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. **Polymer Testing**, v. 27, n. 1, p. 55–60, 2008.

KIJCHAVENGKUL, T.; AxURAS, R., RUBINO, M., SELKE, S.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, R. T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p. 2641–2647, 2010.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S. Formulation selection of aliphatic aromatic biodegradable polyester film exposed to UV/solar radiation. **Polymer Degradation and Stability**. v. 96, p. 1919–1926, 2011.

KOH, H. C.; PARK, J. S.; JEONG, M. A.; HWANG, H. Y.; HONG, Y. T.; HA, S. H.; NAM, S. Y. Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes. **Desalination**, v. 233, n. 1-3, p. 201–209, 2008.

KLOPFER M. H., FLACONNÈCHE B. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 56, n. 3, p. 223–244, 2001.

KRISHNAMACHARI, P.; ZHANG, J.; LOU, J.; YAN, J.; UITENHAM, L. Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Clay Nanocomposites by Melt Intercalation: A Study of Morphological, Thermal, and Mechanical Properties. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 14, n. 4, p. 336–350, 2009.

LEE, S. R.; PARK, H. M.; LIM, H.; KANG, T.; LI, X.; CHO, W. J.; HÁ, C. S. Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatics polyester/clay nanocomposites. **Polymer**, v.43, p. 2495–2500, 2002.

LIANG, X.; XU, Y.; SUN, G.; WANG, L.; SUN, Y.; SUN, Y.; QIN, X. Preparation and characterization of mercapto functionalized sepiolite and their application for sorption of lead and cadmium. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 436–444, 2011.

LIM, L.-T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 8, p. 820–852, 2008.

LIN, B.; LUO, Y.; TENG, Z.; ZHANG, B.; ZHOU, B.; WANG, Q. Development of silver/titanium dioxide/chitosan adipate nanocomposite as an antibacterial coating for fruit storage. **LWT - Food Science and Technology**, p. 1–8, 2015.

LUO, J. J.; DANIEL, I. M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**. v. 63, 1607–1616, 2003.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 82, n. 1, p. 43–92, 1999.

MABROUK, A. B.; MAGNIK, A.; BELGACEM, M. N.; BOUFI, S. Melt rheology of nanocomposites based on acrylic copolymer and cellulose whisker. **Composite Science and Technology**, v.71, p.818–827, 2011.

MADERA-SANTANA, T. J.; MISRA, M.; DRZAL, L.T.; ROBLEDO, D.; FREILE-PELEGRIN, Y. Preparation and Characterization of Biodegradable Agar/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Composites. **Polymer Engineering and Science**, n. 49, n. 6, p. 1117–1126.

MAITI, P. et al. New Polylactide / Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays. **Chemistry of materials**, v. 14, n. 11, p. 4654–4661, 2002.

MARCHESI, C. M.; CICHOSKI, A. J.; ZANOELO, E. F.; DARIVA, C. Influência das condições de armazenamento sobre os pigmentos cárneos e a cor do salame italiano fatiado 1. v. 26, n. 3, p. 697–704, 2006.

MARIANI, P. D. S. C. **Estudo da biodegradação da blenda poli(ε-caprolactona)/amidomodificado/proteína isolada de soja em diferentes solos: caracterização dos produtos formados e avaliação da toxicidade**. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Departamento de Ciência e Tecnologia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, Campinas – SP, 2010.

MARTEN, E.; MÜLLER, R.-J.; DECKWER, W.-D. Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters I. Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 485–501, 2003.

MARTEN, E.; MÜLLER, R.-J.; DECKWER, W.-D. Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters II. Aliphatic-aromatic copolyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 371–381, 2005.

MARTINI, R. E.; TERENCE, A.; KENNY, J. M.; BARBOSA, S. E. **Breathable polyethylene/sepiolite nanocomposite films**. Society of Plastics Engineers Plastics Research Online.2013.

MATHUMBA, P.; KUVAREGA, A. T.; DLAMINI, L. N.; MALINGA, S. P. Synthesis and characterisation of titanium dioxide nanoparticles prepared within hyperbranched polyethylenimine polymer template using a modified sol–gel method. **Materials Letters**, v. 195, p. 172–177, 2017.

MECKING, S. Nature or Petrochemistry? - Biologically degradable materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 9, p. 1078–1085, 2004.

MEI, L. H. I. Plásticos e Bioplásticos: Definições, matérias-primas e sustentabilidade. In: MEI, L. H. I. **Bioplásticos: Biodegradáveis & biobased - definições, fontes e aplicações**. 1 Ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2016. 251 p.

-
- MOAZENI, N.; MOHAMAD, Z.; DEHBARI, N. Effects of the processing methods on the gas permeability of PLA/sepiolite thin films: solution casting versus thermo compression. **Applied Mechanics and Materials**, v. 695, p. 187–190, 2014.
- MOAZENI, N.; MOHAMAD, Z.; DEHBARI, N. Study of silane treatment on poly-lactic acid(PLA)/sepiolite nanocomposite thin films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 6, p. 41428, 2015.
- MONDAL, D.; BHOWMICK, B.; MOLICK, M. M. R.; MAITY, D.; SAHA, N. R.; RANGARAJAN, V.; RANA, D., SEN, R.; CHATTOPADHYAY, D. Antimicrobial activity and biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 7, p. 40079, 2013.
- MOFOKENG, J. P.; LUYT, A. S. Dynamic mechanical properties of PLA/PHBV, PLA/PCL, PHBV/PCL blends and their nanocomposites with TiO₂ as nanofiller. **Thermochimica Acta**, v. 613, p. 41–53, 2015.
- MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with organically modified nanoclays. **International Journal of Plastics Technology**, v. 14, n. 2, p. 192–212, 2010.
- MORALES, A. R., CRUZ, C. V.M.; PERES, L. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL: avaliação da esfoliação da argila organofílica pela aplicação do modelo de Nielsen e das propriedades mecânicas, ópticas e permeabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 39–45, 2010.
- MORALES, A. R.; ANDRADE, M. F. C. Disposição dos materiais plásticos. In: MEI, L. H. I. Bioplásticos: **Biodegradáveis & biobased - definições, fontes e aplicações**. 1 Ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2016. 251 p.
- MUKHERJEE, T.; CZAKA, M.; KAO, N.; GUPTA, R. K.; CHOI, H. J.; BHATTACHARYA, S. Dispersion study of nanofibrillated cellulose based poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 537–542, 2014.
- MUROI, F.; TACHIBANA, Y.; SOULENTHONE, P.; YAMAMOTO, K.; MIZUNO, T.; SAKURAI, T.; KOBAYASHI, Y.; KASUYA, K.-I. Characterization of a poly(butylene adipate-co-terephthalate) hydrolase from the aerobic mesophilic bacterium *Bacillus pumilus*. **Polymer Degradation and Stability**, v. 137, p. 11–22, 2017.
- NAFCHI, A. M.; NASSIRI, R.; SHEIBANI, S.; ARIFFIN, F. Preparation and characterization of bionanocomposite films filled with nanorod-rich zinc oxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 1, p. 233–239, 2013.
- NAKAJIMA-KAMBE, T.; ICHIHASHI, F.; MATSUZOE, R.; KATO, S.; SHINTANI, N. Degradation of aliphatic-aromatic copolyesters by bacteria that can degrade aliphatic polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, n. 94, p. 1901–1905, 2009.
-

-
- NAKAYAMA, N.; HAYASHI, T. Preparation and characterization of poly(l-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 7, p. 1255–1264, 2007.
- NIELSEN, L. E. Models for the Permeability of filled Polymer Systems. **Journal Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, v. 5, p. 929–942, 1967.
- NIGMATULLIN, R.; GAO, F.; KONOVALOVA, V. Polymer-layered silicate nanocomposites in the design of antimicrobial materials. **Journal Materials Science**, v. 43, p. 5728–5733, 2008.
- ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4 Ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004. pp. 28–29.
- OEVER, M. V. D.; MOLENVELD, K.; ZEE, M. V. D.; BOS, H. **Bio-based and biodegradable plastics - Facts and Figures**. Wageningen Food & Biobased Reserch. 2017. Disponível em: <http://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/fulltext/408350>. Acessado em: 01 outubro 2018.
- OLIVATO, J. B.; MARINI, J.; POLLET, R.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E.; AVÉROUS, L. Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 250–256, 2015.
- OLIVATO, J.B.; MARINI, J.; YAMASHITA, F.; POLLET, E.; GROSSMANN, M. V. E.; AVÉROUS, L. Sepiolite as a promising nanoclay for nano-biocomposites based on starch and biodegradable polyester. **Materials Science and Engineering C**, v. 70, p. 296–302, 2017.
- OLIVEIRA, L. M.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; CUNHA, D. G.; LEMOS, A. B. Embalagens termoformadas e termoprocessáveis para produtos cárneos processados. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 202–210, 2006.
- OKAMOTO, M.; MALLAPRAGADA, S.; NARASIMHAN, B. Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites: a review. In: BASTIOLI, C. (Ed.). **Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications**. Valencia: American Scientific Publishers, 2005, p. 1-45.
- OTHMAN, S. H. Bio-nanocomposite Materials for Food Packaging Applications: Types of Biopolymer and Nano-sized Filler. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, p. 296–303, 2014.
- PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES, T.R. Propriedade mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 16, n. 2, p. 136–140, 2006.
-

-
- PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F. R. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213–226, 2008.
- PALSIKOWSKI, P. A.; KUCHNIER, C. N.; PINHEIRO, I. F.; MORALES, A. R. Biodegradation in soil of PLA/PBAT blends compatibilized with chain extender. **Journal of Polymer and the Environment**, v. 26, n. 1, 2017.
- PANTANI, R. et al. PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 11, p. 3471–3482, 2013.
- PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187–3204, 2008.
- PELLICANO, M.; PACHEKOSKI, W.; AGNELLI, J. A. M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex®. **Polímeros**, v. 19, n. 3, p. 212–217, 2009.
- PEREIRA, D.; LOSADA, P. P.; ANGULO, I.; GREAVES, W.; CRUZ, J. M. Development of a polyamide nanocomposite for food industry: morphological structure, processing, and properties. **Polymer Composites**. v. 30, n. 4, p. 436–444, 2009.
- PINHEIRO, I. F. **Preparação e caracterização de biocompósitos híbridos baseados em nanocristais de celulose de fibras de munguba**. 2016. 113 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Ciência e Tecnologia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2016.
- PLOEHN, H. J.; LIU, C. Quantitative analysis of montmorillonite platelet size by atomic force microscopy. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 45, p. 7025–7034, 2006.
- RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**. v. 28, p. 1539-1641, 2003a.
- RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Biodegradable polylactide and its nanocomposites: opening a new dimension for plastics and composites. **Macromolecular Rapid Communications**. v. 24, p. 815-840, 2003b.
- RAMADAN, A. R.; ESAWI, A. M. K.; GAWAD, A. A. Effect of ball milling on the structure of Na⁺-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B). **Applied Clay Science**, v. 47, p. 196–202, 2010.
- RAQUEZ, J. M.; NABAR, Y.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Novel high-performance talc/poly[(butylene adipate)-co-terephthalate] hybrid materials. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, n. 4, p. 310–320, 2008.
-

-
- REN, P.-G.; LIU, X.-H. Biodegradable graphene oxide nanosheets/poly-(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposite film with enhanced gas and water vapor barrier properties. **Polymer Testing**, v. 58, p. 173–180, 2017.
- RHIM, J. W.; HONG, S.-I.; PARK, H. M.; NG, P. K. W. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite filmes with antimicrobial activity. **Journal of Agricultural and food chemistry**, v. 54, p. 5814–5822, 2006.
- RHIM, J. W.; HONG, S. I.; HA, C. S. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 612–617, 2009.
- RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1629–1652, 2013.
- RODLERT, M.; PLUMMER, C. J. G.; LETERRIER, Y.; MANSON, J. A. E. Rheological behavior of hyperbranched polymer/montmorillonite clay nanocomposites. **Journal of Rheology**, v. 48, p. 1049–1065, 2004.
- RODOLFO JR., A. **Nanocompósitos de PVC, argila organicamente modificada e óxidos metálicos: estudo do processo de preparação e propriedades de combustão e emissão de fumaça**. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Departamento de Ciência e Tecnologia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, Campinas – SP, 2010.
- RODRIGUEZ, A.; OVEJERO, G.; MESTANZA, M.; GARCIA, J. Removal of Dyes from Wastewaters by Adsorption on Sepiolite and Pansil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 3207–3216, 2010.
- RUDNIK, E. **Compostable Polymer Material**. 1.ed. New York: Elsevier Science, 2007, 224 p.
- SAADI, Z.; CESAR, G.; BEWA, H.; BENGUIGUI, L. Fungal Degradation of Poly(butylene Adipate-Co-Terephthalate) in Soil and in Compost. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 4, p. 893–901, 2013.
- SABAH, E.; OUKI, S. Sepiolite and sepiolite-bound humic acid interactions in alkaline media and the mechanism of the formation of sepiolite-humic acid complexes. **International Journal of Mineral Processing**, v. 162, p. 69–80, 2017.
- SADEGH-HASSANI, F.; MOHAMMADI NAFCHI, A. Preparation and characterization of bionanocomposite films based on potato starch/halloysite nanoclay. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 67, p. 458–462, 2014.
- SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612–626, 2005.
-

-
- SANSIVIERO, M. T.; FARIA, D. L. A. Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 55–59, 2015.
- SANTOS, C. R.; BRETAS, R. E. S.; BRANCIFORTI, M. C.; CANOVA, T. Preparação e Caracterização de Nanofibras de Nanocompósitos de Poliamida 6,6 e Argila Montmorilonita. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 5, p. 398–408, 2011.
- SANTOS, R. A. L.; MULLER, C. M. O.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; YAMASHITA, F. STARCH/POLY (BUTYLENE ADIPATE–CO–TEREPHTHALATE)/MONTMORILLONITE FILMS PRODUCED BY BLOW EXTRUSION. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 937–942, 2014.
- SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; ALVES, R. M. V.; COLTRO, L.; PADULA, M.; TEIXEIRA, F. G.; MOREIRA, C. Q. **Propriedades de Barreira**. In: Embalagens Plásticas Flexíveis - Principais polímeros e avaliação de propriedades. 2^a ed. Campinas: ITAL/CETEA, 2017, 432 p.
- SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; REGO, R. A. **Brasil Pack Trends 2020**. Disponível em: <www.ital.sp.gov.br/brasilpacktrends>.
- SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, p. 246–265, 2008.
- SHAKIL, O.; MASOOD, F.; YASIN, T. Characterization of physical and biodegradation properties of poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate/sepiolite nanocomposites. **Materials Science and Engineering C**, v. 77, p. 173–183, 2017.
- SHANKAR, S.; RHIM, J. W. Bionanocomposite films for food packaging applications. **Reference Module in Food Science**. Elsevier, p. 1–10, 2018.
- SHEN, L.; LIN, Y.; DU, Q.; ZHONG, W.; YANG, Y. Preparation and rheology of polyamide-6/attapulgite nanocomposites and studies on their percolation structure. **Polymer**, v. 46, p. 5758–5766, 2005.
- SHU, Z.; CHEN, Y.; ZHOU, J.; LI, T.; YU, D.; WANG, Y. Nanoporous-walled silica and alumina nanotubes derived from halloysite: controllable preparation and their dye adsorption applications. **Applied Clay Science**, v. 112–113, p. 17–24, 2015.
- SHI, X. Q.; ITO, H.; KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer**, v. 46, p. 11442–11450, 2005.
- SIEGENTHALER, K. O.; KÜNKEL, A.; SKUPIN, G.; YAMAMOTO, M. Ecoflex® and Ecovio®: Biodegradable, Performance-Enabling Plastics. **Advances in Polymer Science**, v. 245, p. 91–136, 2011.
- SILVESTRE, C.; DURACCIO, D.; CIMMINO, S. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 12, p. 1766–1782, 2011.

SINGH, V. P.; KAPUR, G. S.; SHASHIKANT; CHOUDHARY, V. High-density polyethylene/needle-like sepiolite clay nanocomposites: effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, melt extensional and mechanical properties. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, p. 59762–59774, 2016.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M. D. Biodegradable polymers food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 634–643, 2008.

SOUZA, P. M. S.; MORALES, A. R.; MARIN-MORALES, M. A., MEI, L. H. I. PLA and Montmorillonite Nanocomposites: Properties, Biodegradation and Potential Toxicity. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 3, p. 738–759, 2014.

TARTAGLIONE, G.; TABUANI, D.; CAMINO, G.; MOISIO, M. PP and PBT composites filled with sepiolite: Morphology and thermal behaviour. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 451–460, 2008.

TANG, X. Z.; KUMAR, P.; ALAVI, S.; SANDEEP, K. Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 52, n. 5, p. 426–442, 2012.

THELLEN, C. et al. Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly(l-lactide) blown films. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11716–11727, 2005.

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

UTRACKI, L. A. **Clay-containing polymeric nanocomposites**. 1 Ed. Vol. 1. Shropshire: Rapra Technology Limited., 2004. 456p.

WALLACE, P. W.; HAERNVALL, K.; RIBITSCH, D.; ZITZENBACHER, S.; SCHITTMAYER, M.; STEINKELLNER, G.; GRUBER, K.; GUEBITZ, G. M.; BIRNER-GRUENBERGER, R. PpEst is a novel PBAT degrading polyesterase identified by proteomic screening of *Pseudomonas pseudoalcaligenes*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 101, n. 6, p. 2291–2303, 2017.

WALLIS, G.; WEIL, D.; MADI, L. F. C. O mercado de embalagem: mundo e Brasil. In: **BRASIL PACK TRENDS 2020**. SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; REGO, R. A. 1 ed - Campinas: ITAL, 2012, 231 p. Disponível em: www.ital.sp.gov.br/brasilpacktrends.

WANG, Q.; ZHANG, J.; WANG, A. Alkali activation of halloysite for adsorption and release of ofloxacin. **Applied Surface Science**, v. 287, p. 54–61, 2013.

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

WENG, Y.-X.; JIN, Y.-J.; MENG, Q.-Y.; WANG, L.; ZHANG, M.; WANG, Y.-Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, n. 32, n. 5, p. 918–926, 2013.

WEI, D.; WANG, H.; XIAO, H.; ZHENG, A.; YANG, Y. Morphology and mechanical properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 275–282, 2015.

WITT, U.; MÜLLER, R.-J.; DECKWER, W.-D. Biodegradation Behavior and Material Properties of Aliphatic/Aromatic Polyesters of Commercial Importance. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v. 5, n. 2, p. 81–89, 1997.

WOJCIECHOWSKI, K.; ZUKOWSKA, G. Z.; KORCZAGIN, I.; MALANOWSKI, P. Effect of TiO₂ on UV stability of polymeric binder films used in waterborne facade paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 85, p. 123–130, 2015.

VERTU, C. **Estudo das propriedades de barreira em filmes de nanocompósitos obtidos de blendas de PEAD/PEBDL com montmorilonita organofílica**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

XIAO, H.; LU, W.; YEH, J.-T. Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 112, v. 6, p. 3754–3763, 2009.

XIE, W.; XIE, R.; PAN, W.-P.; HUNTER, D.; KOENE, B.; TAN, L.-S.; VAIA, R. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 4837–4845, 2002.

XIE, S.; ZHANG, S.; WANG, F.; YANG, M.; SÉGUÉLA, LEFEBVRE, J.-M. Preparation, structure and thermomechanical properties of nylon-6 nanocomposites with lamella-type and fiber-type sepiolite. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2334–2341, 2007.

XIE, J.; ZHANG, K.; WU, J.; REN, G.; CHEN, H.; XU, J. Bio-nanocomposite films reinforced with organo-modified layered double hydroxides: Preparation, morphology and properties. **Applied Caly Science**, v. 126, p. 72–80, 2016.

XING, Y.; LI, X.; ZHANG, L.; XU, Q.; CHE, Z.; LI, W.; BAI, Y.; LI, K. Effect of TiO₂ nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, n. 2–3, p. 219–224, 2012.

YANG, H.; ZHU, S.; PAN, N. Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 5, p. 3201–3210, 2004.

YANG, J.; WANG, X.; DAI, J.; LI, J. Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation with Bi₂O₃Coupling Silica Doped TiO₂. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 12575–12586, 2014.

YEMMIREDDY, V. K.; HUNG, Y.-C. Selection of photocatalytic bactericidal titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles for food safety applications. **LWT - Food Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–6, 2015.

YUAN, P.; TAN, D.; ANNABI-BERGAYA, F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. **Applied Clay Science**, v. 112–113, p. 75–93, 2015.

NEGRÃO, C. & CAMARGO, E. **Design de Embalagem do Marketing à Produção**. São Paulo. Novatec Editora, 2008, 336 p.

ZADAKA-AMIR, D.; BLEIMAN, N.; MISHAEL, Y. G. Sepiolite as an effective natural porous adsorbent for surface oil-spill. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 169, p. 153–159, 2013.

ZHENG, X. Z.; FOREST, M. G.; VAIA, R.; ARLEN, M.; ZHOU, R. A strategy for dimensional percolation in sheared nanorod dispersions. **Advanced Materials**, v. 19, n. 22, p. 4039–4043, 2007.

ZHOU, L.; CHEN, H.; JIANG, X.; LU, F.; ZHOU, Y.; YIN, W.; JI, X. Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, p. 16–21, 2009.

ZHOU, Z.; XIAO, W.; SHI, X.; DING, B.; WANG, Q.; ZHAN, Y.; DENG, H.; DU, Y. Pore volume and distribution regulation of highly nanoporous titanium dioxide nanofibers and their photovoltaic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 74–83, 2017.

ZHUANG, W.; LIU, J.; ZHANG, J. H.; HU, B. X.; SHEN, J. Preparation, characterization, and properties of TiO₂/PLA nanocomposites by in situ polymerization. **Polymer Composites**, v. 30, n. 8, p. 1074–1080, 2009.

ZWEIFEL, H. **Plastics Additives Handbook**. 5.ed. Monique: Ciba, 2001, 1122 p.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Gráficos das amostras obtidos do ensaio de resistência à tração.

Figura A.1. Curvas de resistência à tração da amostra de PBAT puro.

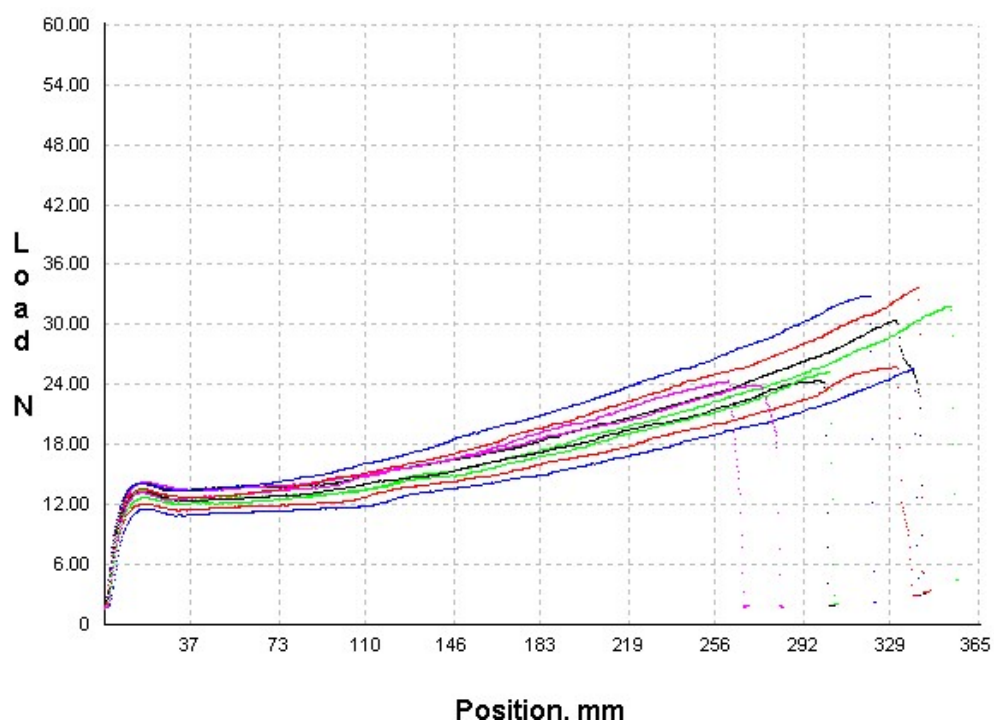


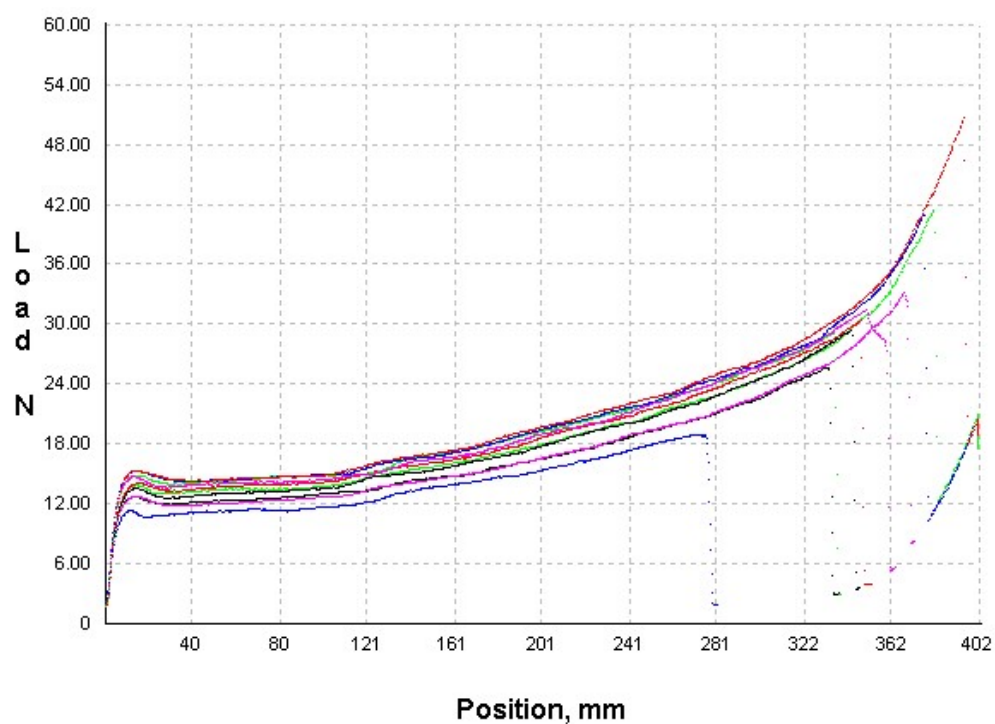
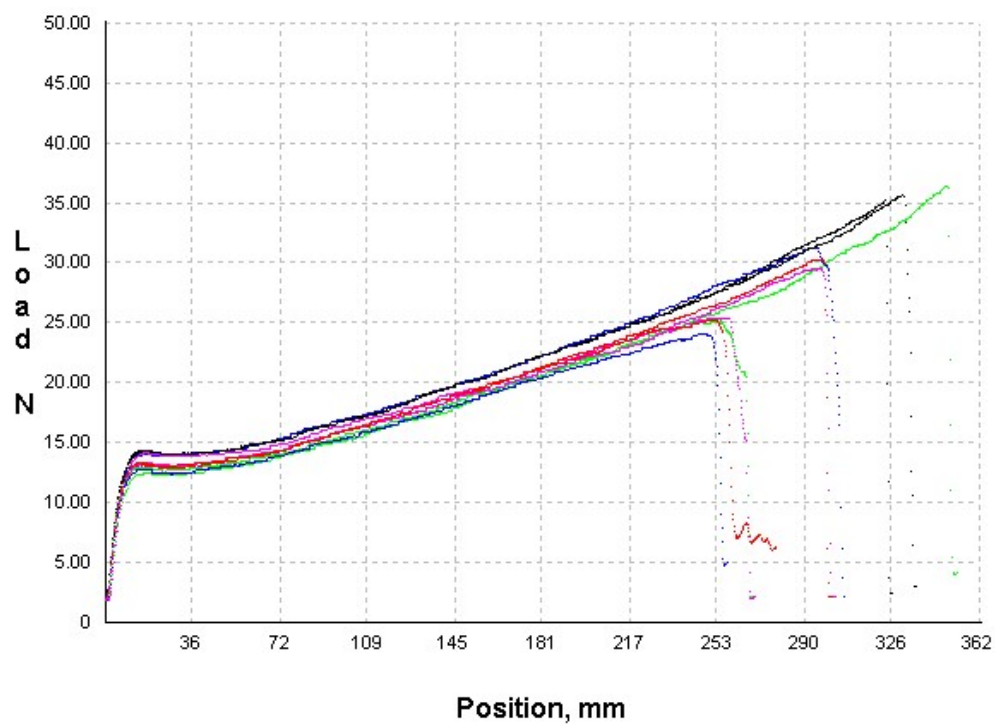
Figura A.2. Curvas de resistência à tração da amostra PBAT+MMT4,5.**Figura A.3.** Curvas de resistência à tração da amostra PBAT+SEP2,5.

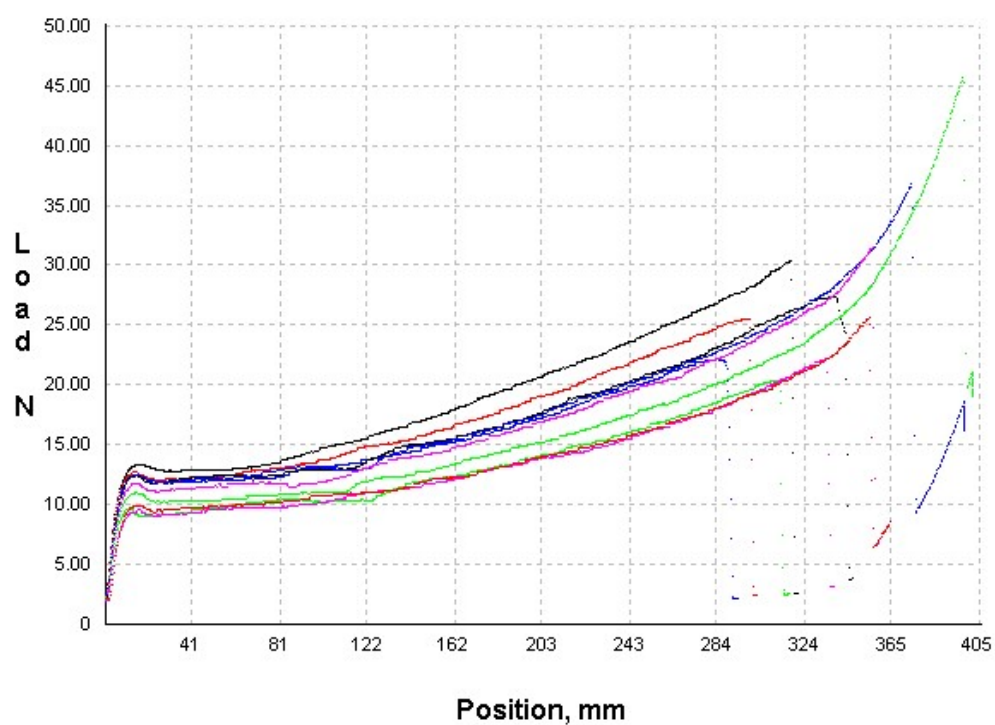
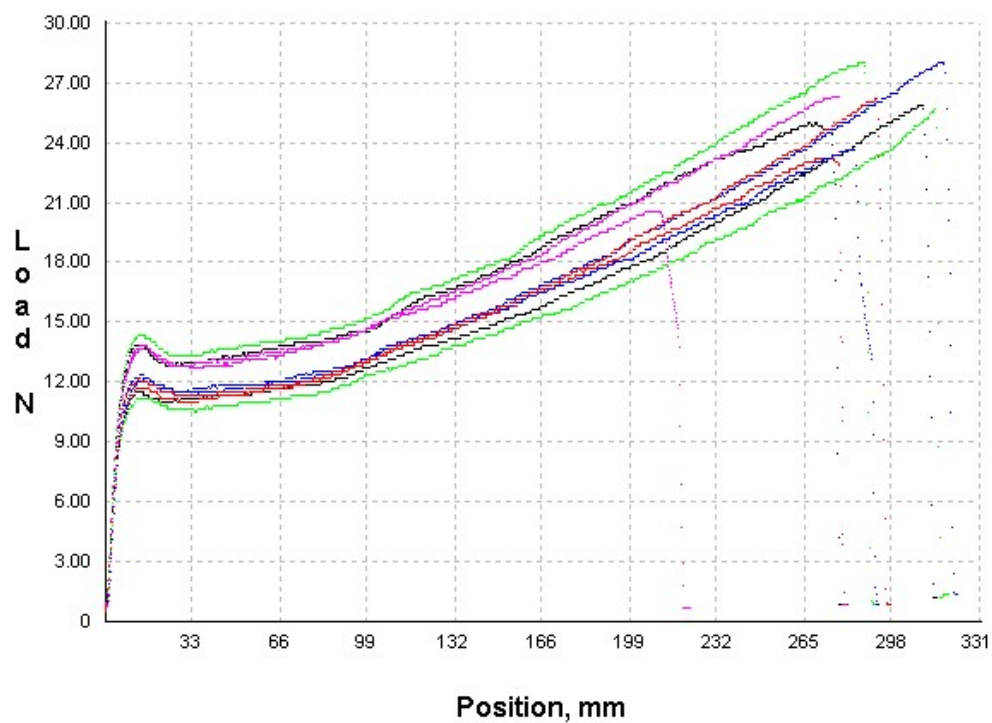
Figura A.4. Curvas de resistência à tração da amostra PBAT+nTiO₂0,7.**Figura A.5.** Curvas de resistência à tração da amostra M2S1T0,2.

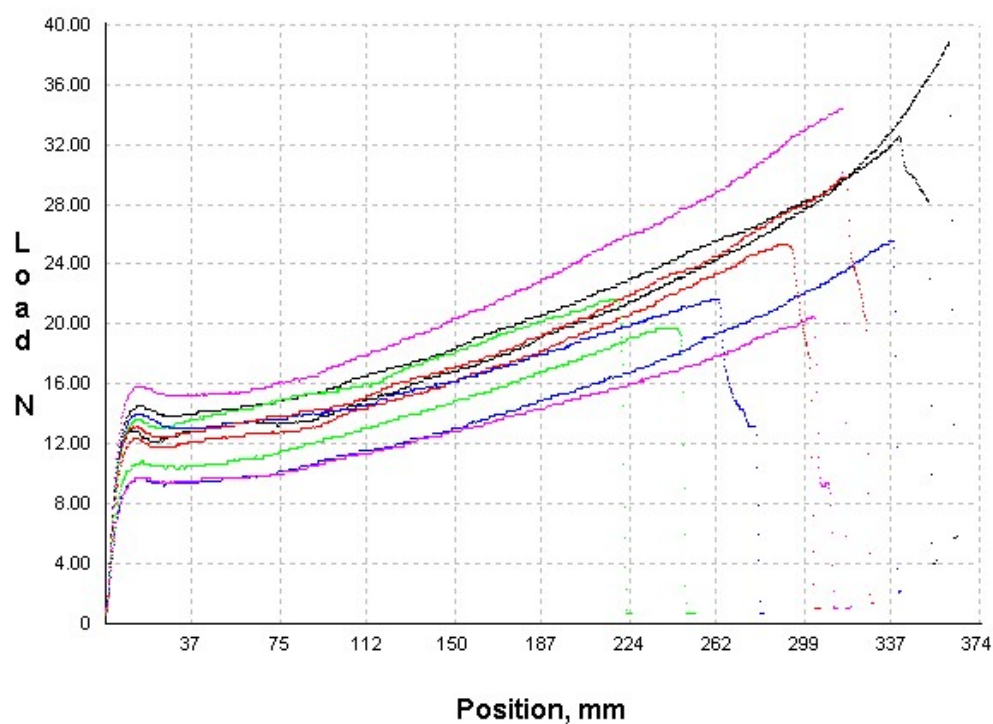
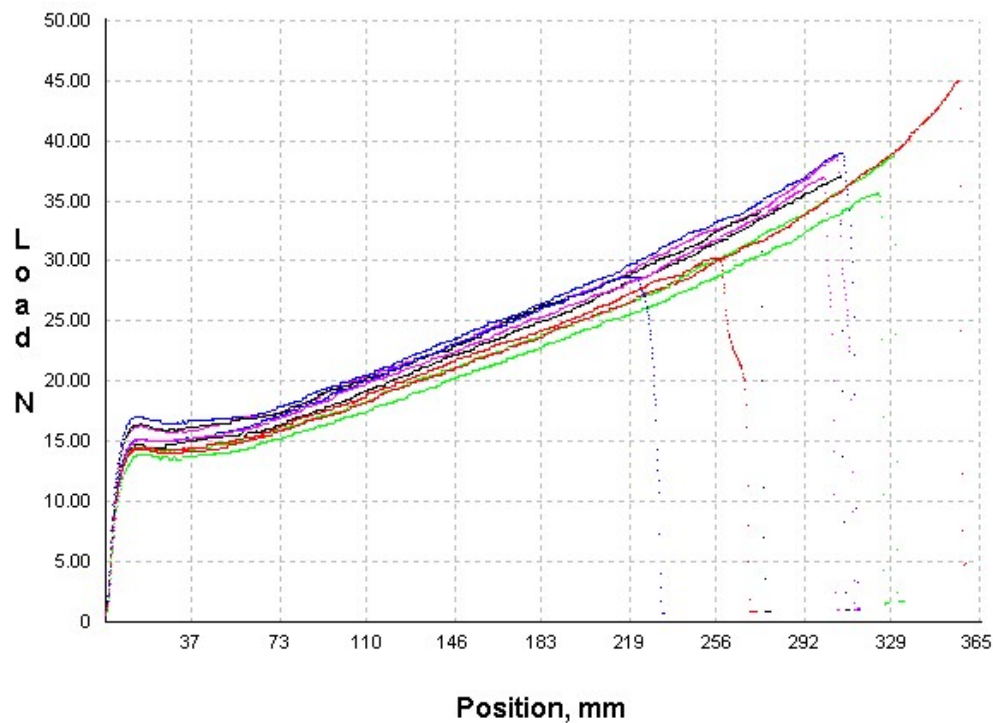
Figura A.6. Curvas de resistência à tração da amostra M2S1T1,2.**Figura A.7.** Curvas de resistência à tração da amostra M2S4T0,2.

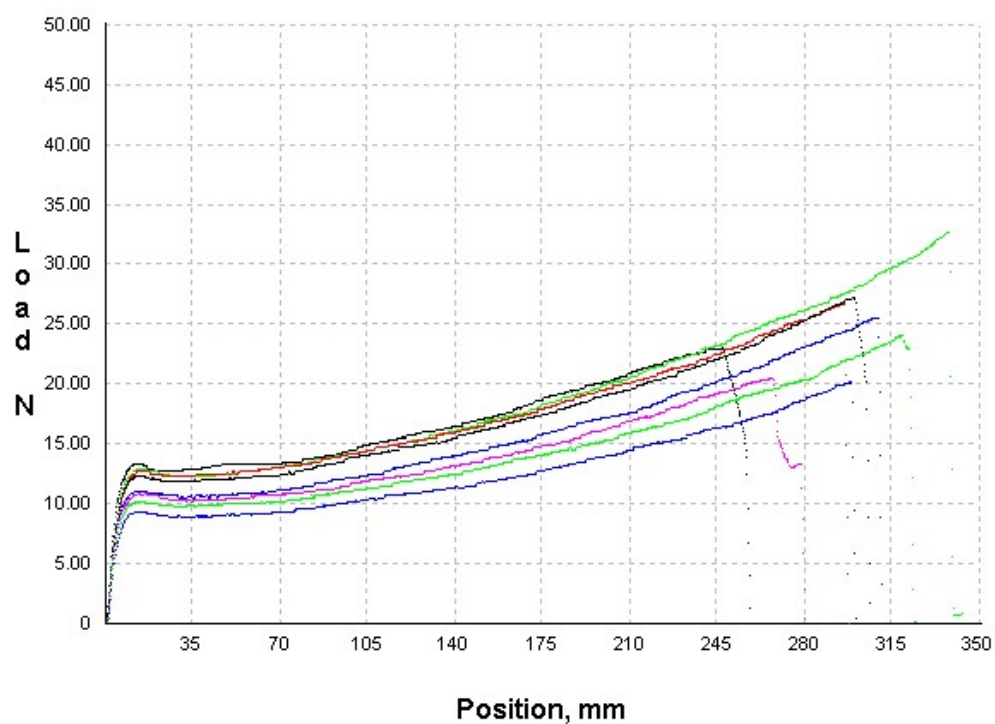
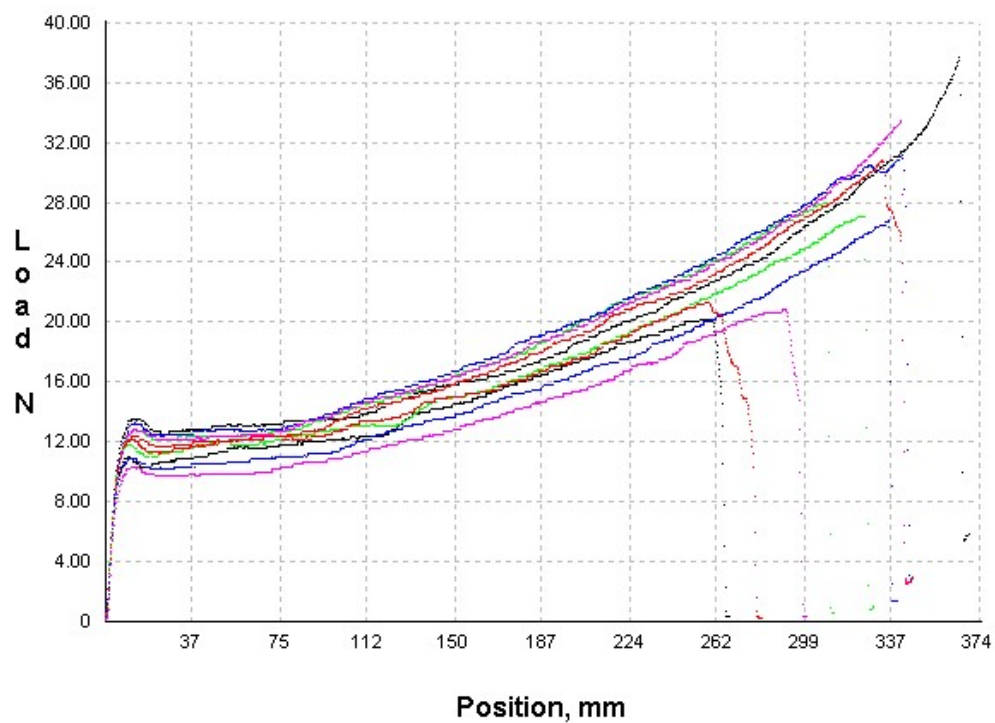
Figura A.8. Curvas de resistência à tração da amostra M2S4T1,2.**Figura A.9.** Curvas de resistência à tração da amostra M7S1T0,2.

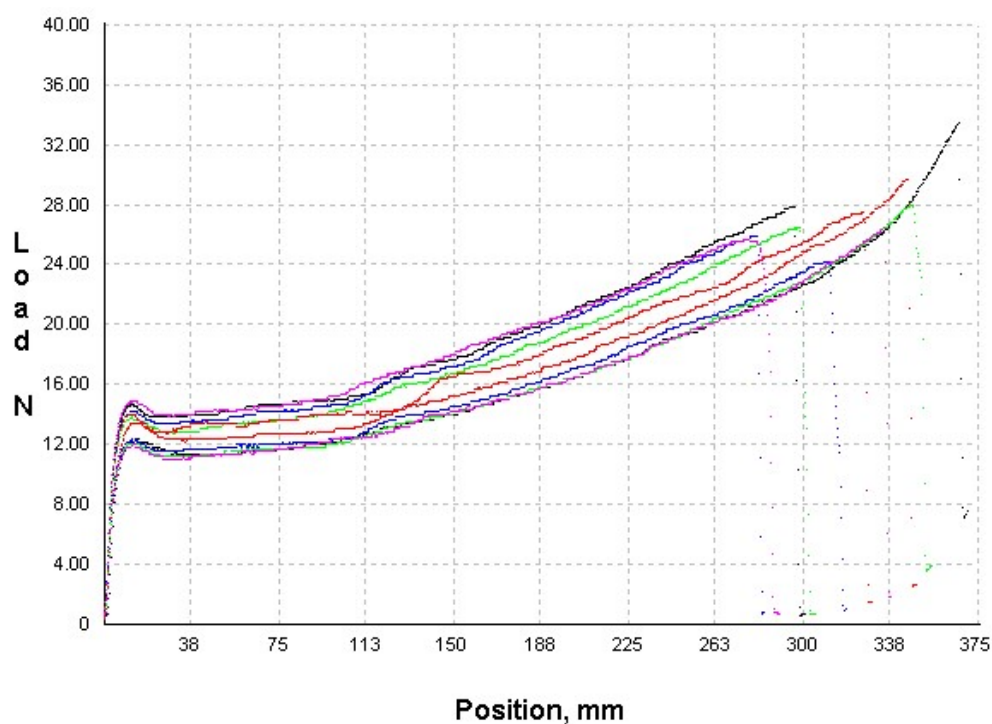
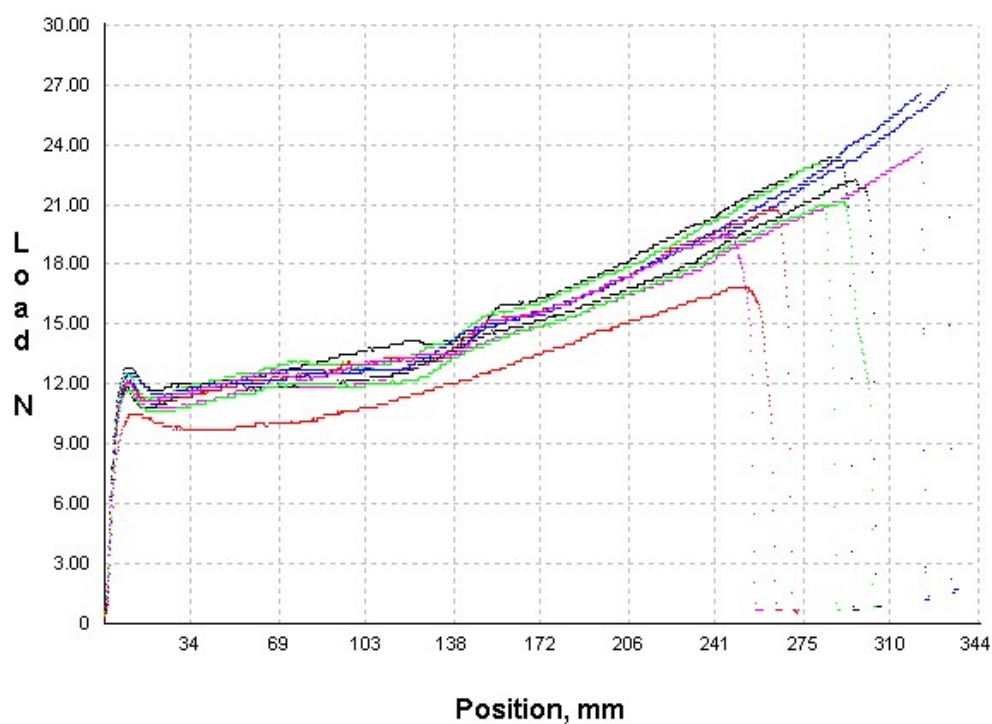
Figura A.10. Curvas de resistência à tração da amostra M7S1T1,2.**Figura A.11.** Curvas de resistência à tração da amostra M7S4T0,2.

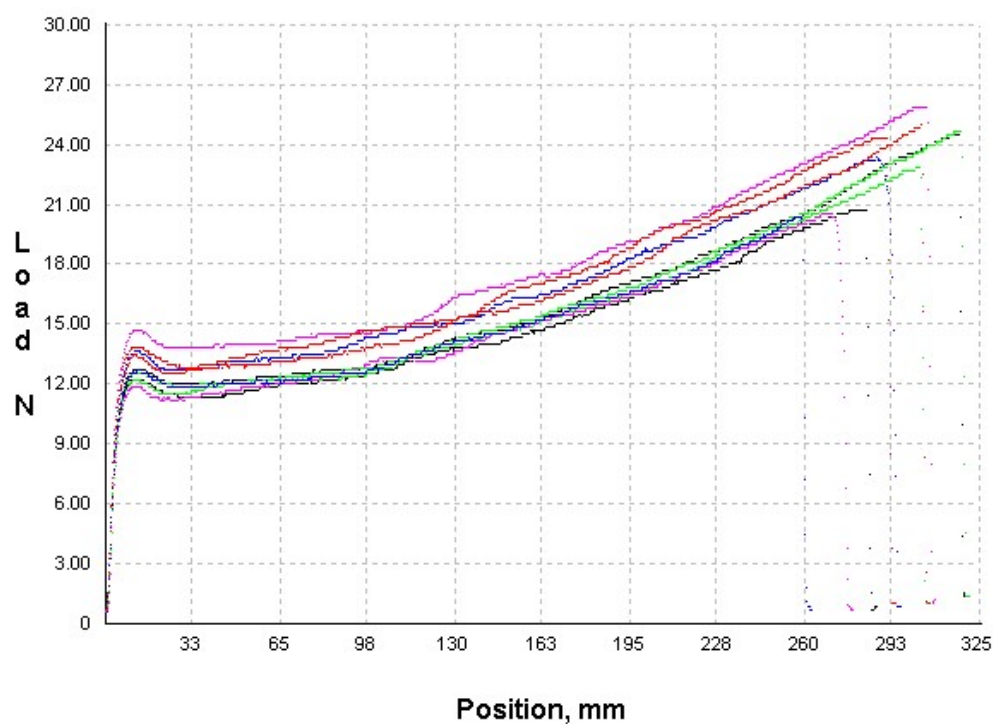
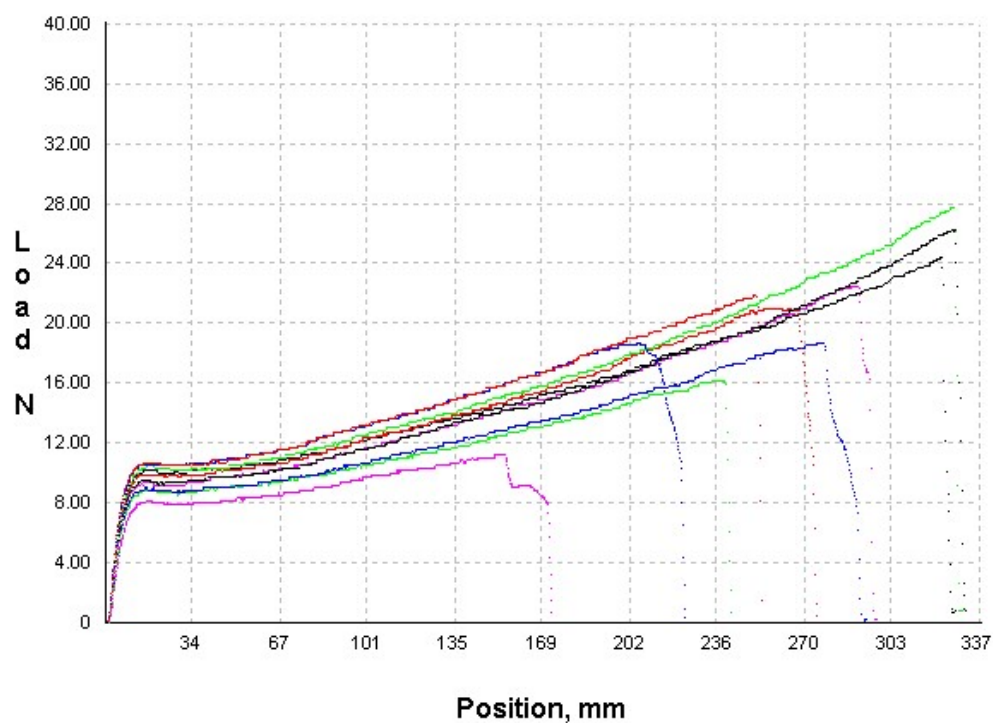
Figura A.12. Curvas de resistência à tração da amostra M7S4T1,2.**Figura A.13.** Curvas de resistência à tração da amostra M0S2,5T0,7.

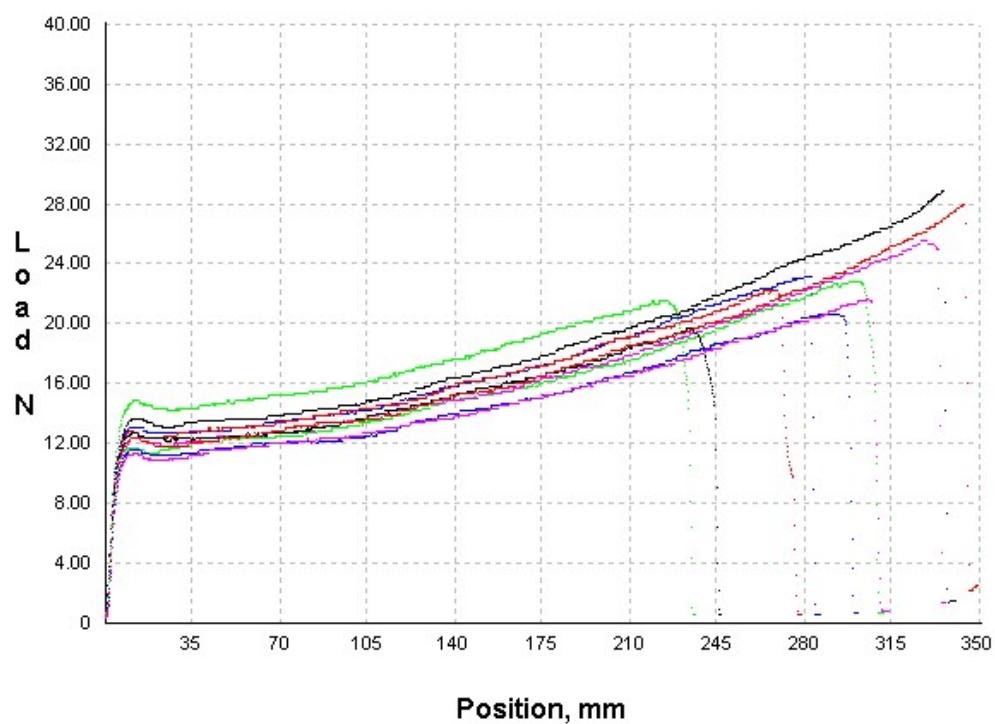
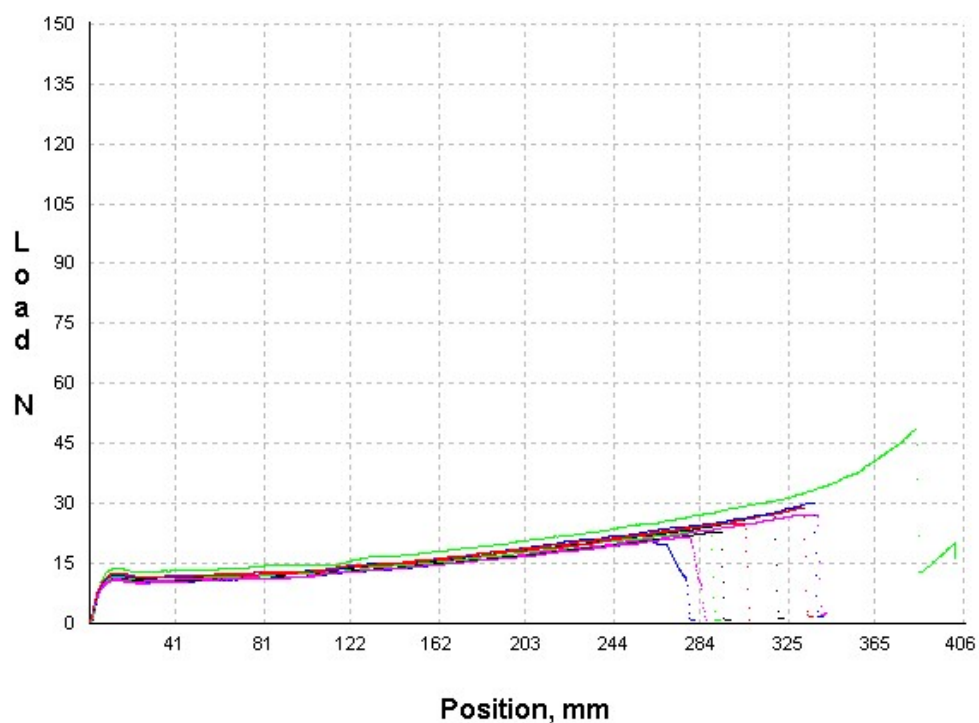
Figura A.14. Curvas de resistência à tração da amostra M9S2,5T0,7.**Figura A.15.** Curvas de resistência à tração da amostra M4,5S0T0,7.

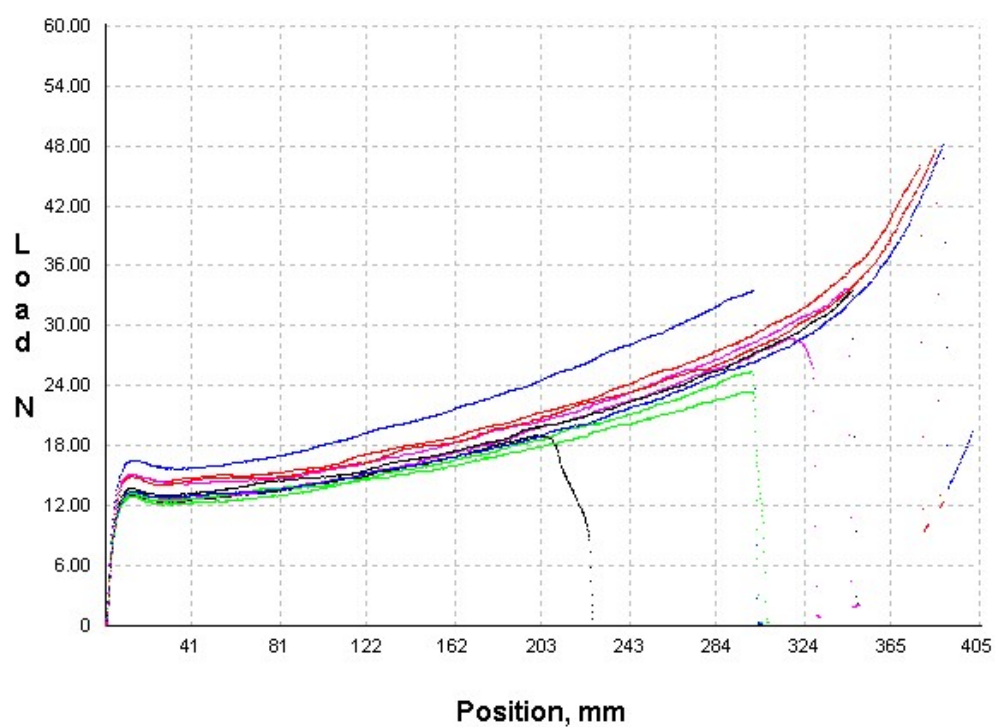
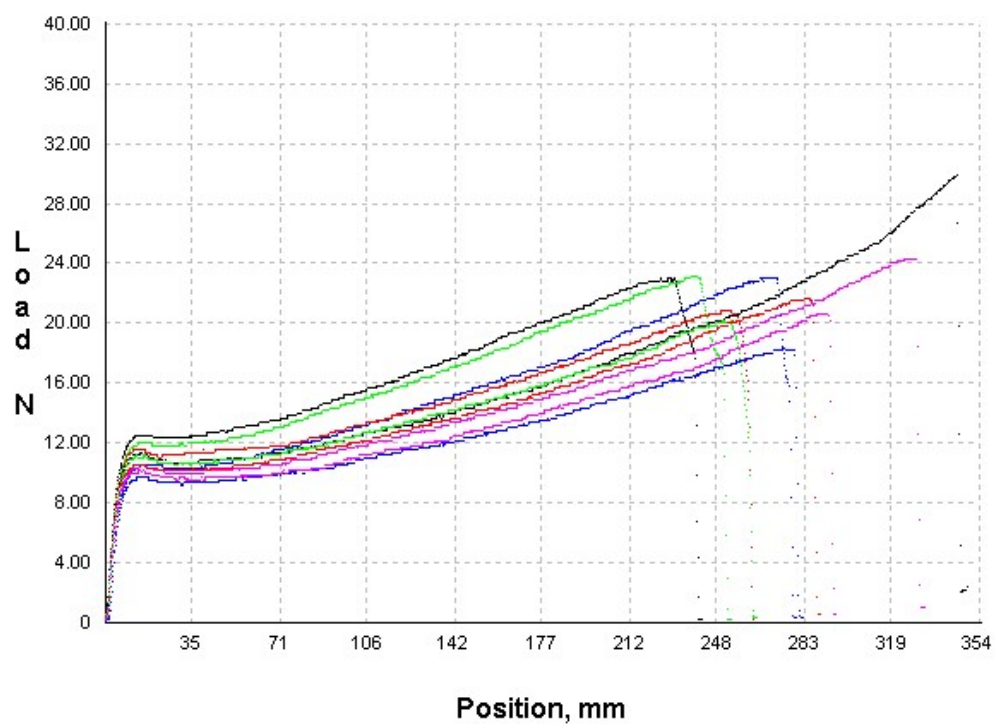
Figura A.16. Curvas de resistência à tração da amostra M4,5S5T0,7.**Figura A.17.** Curvas de resistência à tração da amostra M4,5S2,5T0.

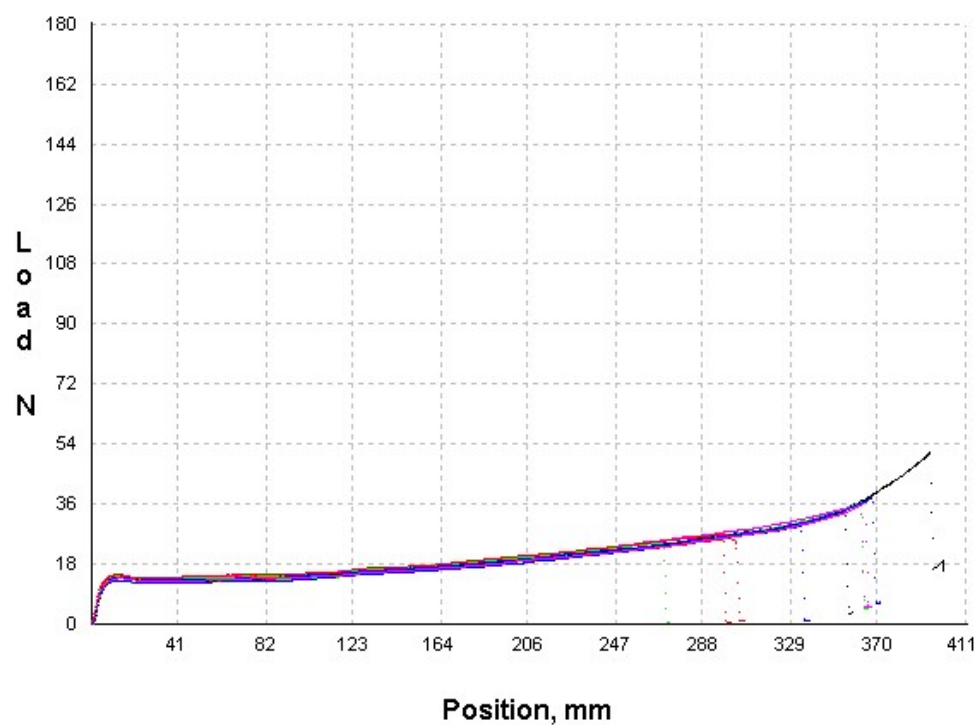
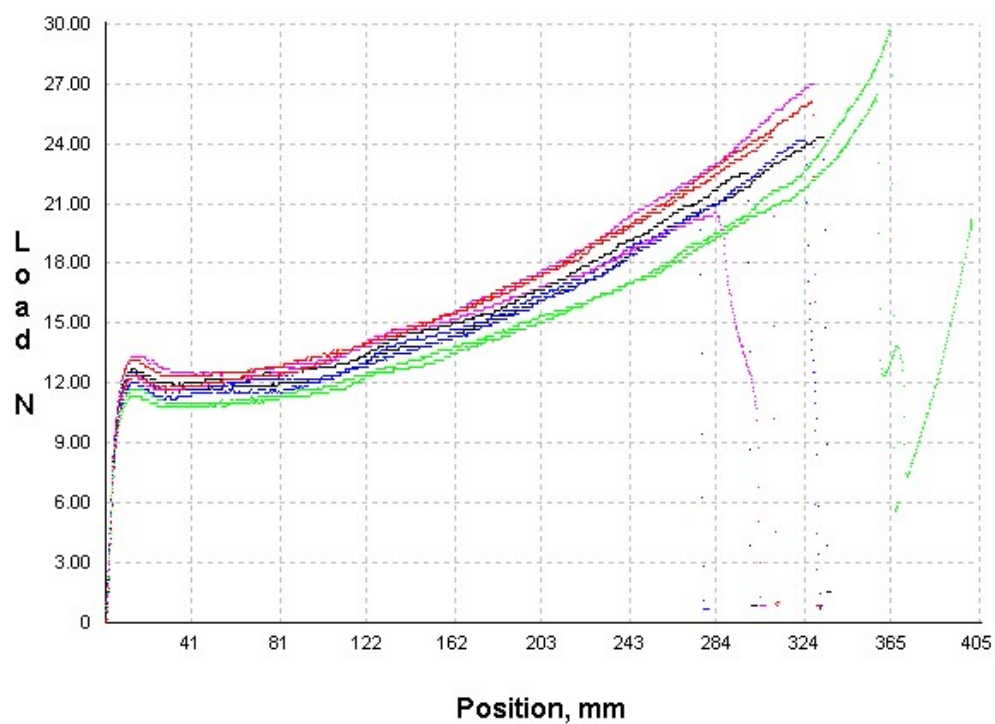
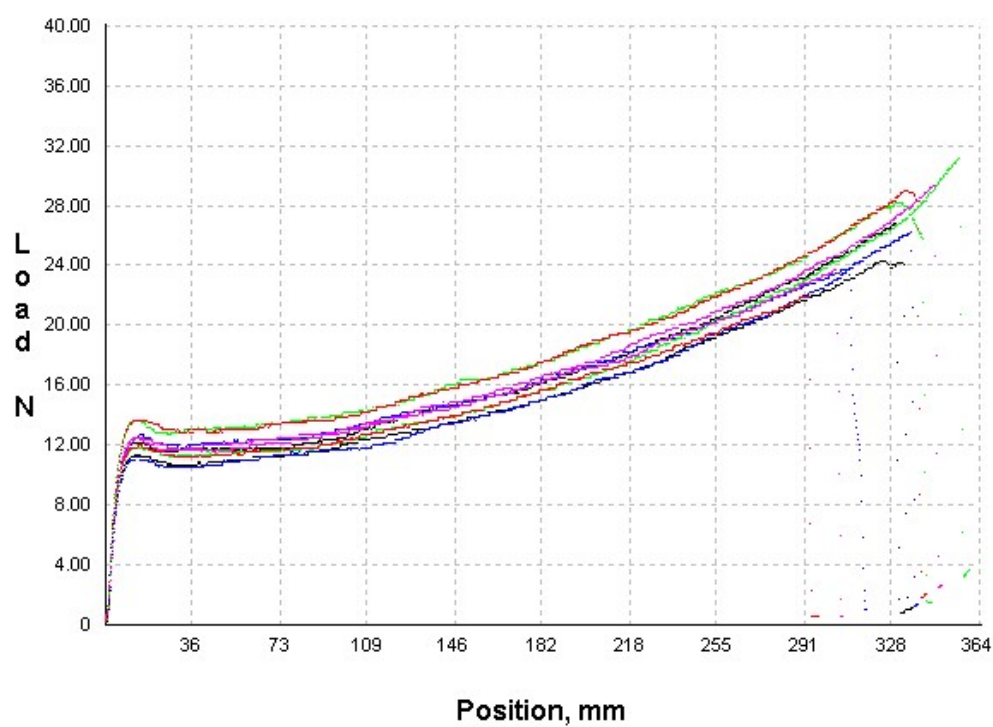
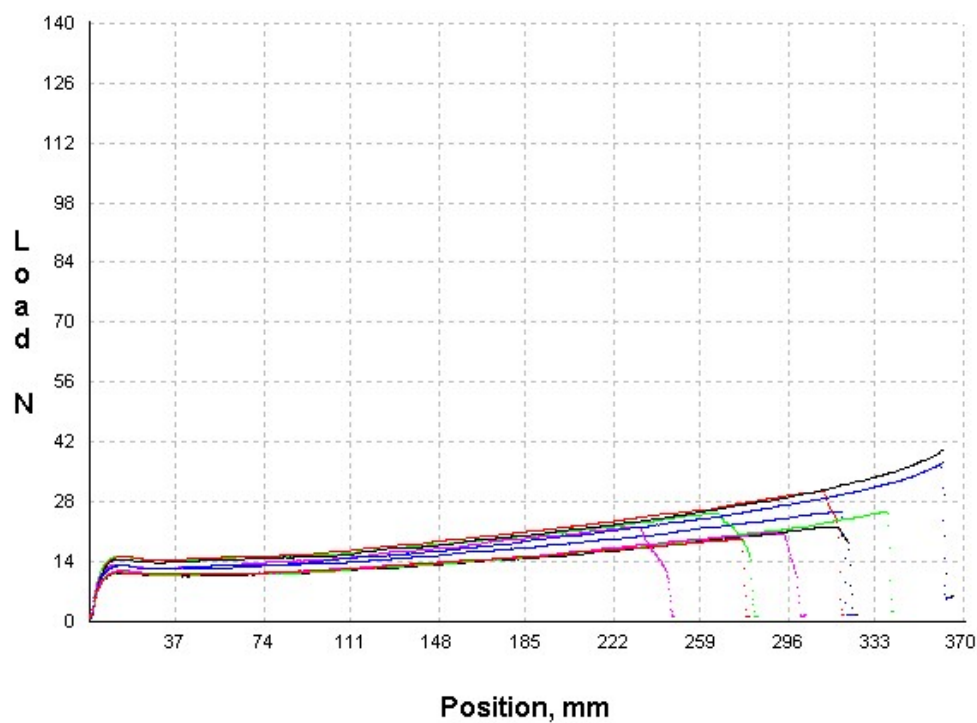
Figura A.18. Curvas de resistência à tração da amostra M4,5S2,5T1,5.**Figura A.19.** Curvas de resistência à tração da amostra M4,5S2,5T0,7(1).

Figura A.20. Curvas de resistência à tração da amostra M4,5S2,5T0,7(2).**Figura A.21.** Curvas de resistência à tração da amostra M4,5S2,5T0,7(3).

APÊNDICE B

Micrografias complementares obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para análise da dispersão das cargas nos nanocompósitos.

Figura B.1. Micrografias do nanocompósito PBAT+MMT4,5.

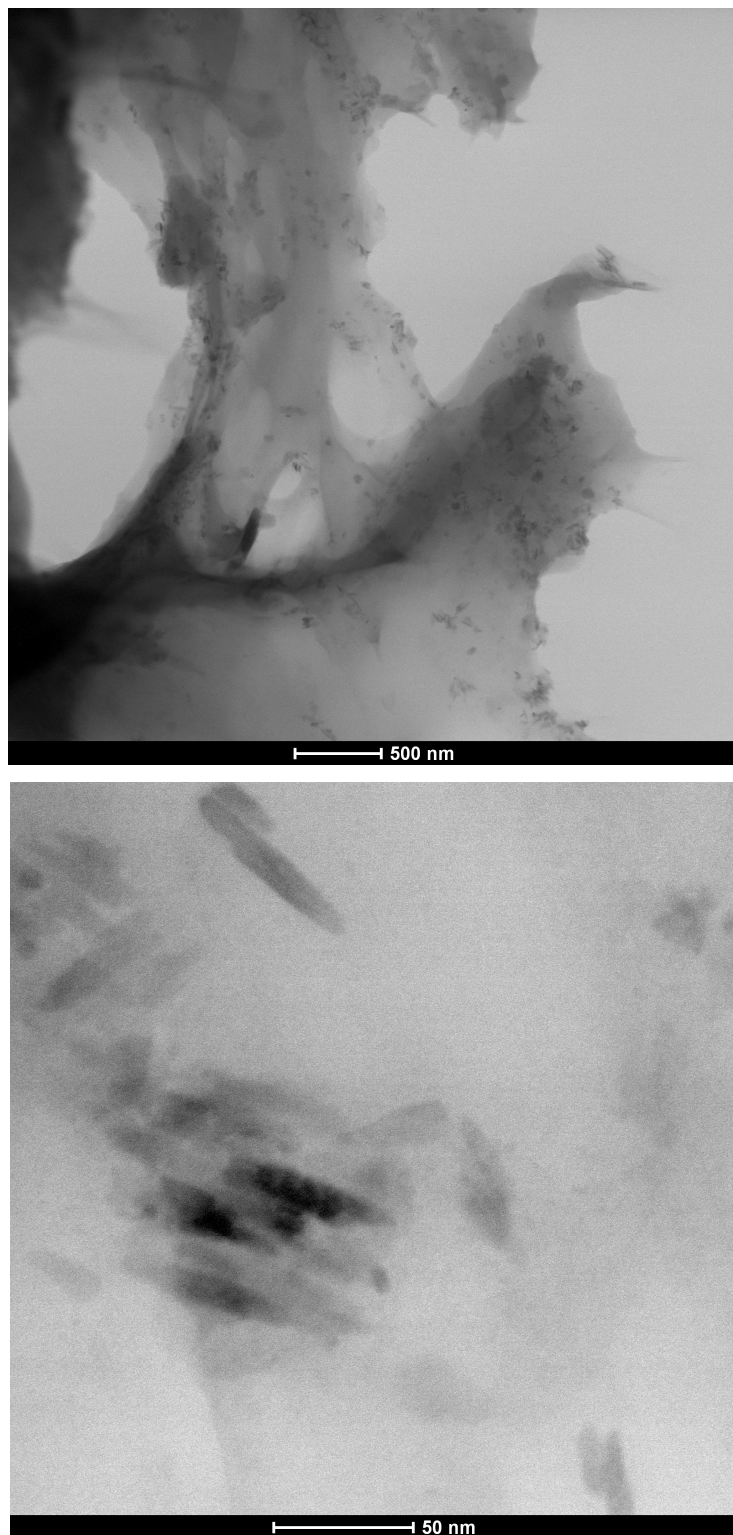


Figura B.2. Micrografias do nanocompósito PBAT+SEP2,5.

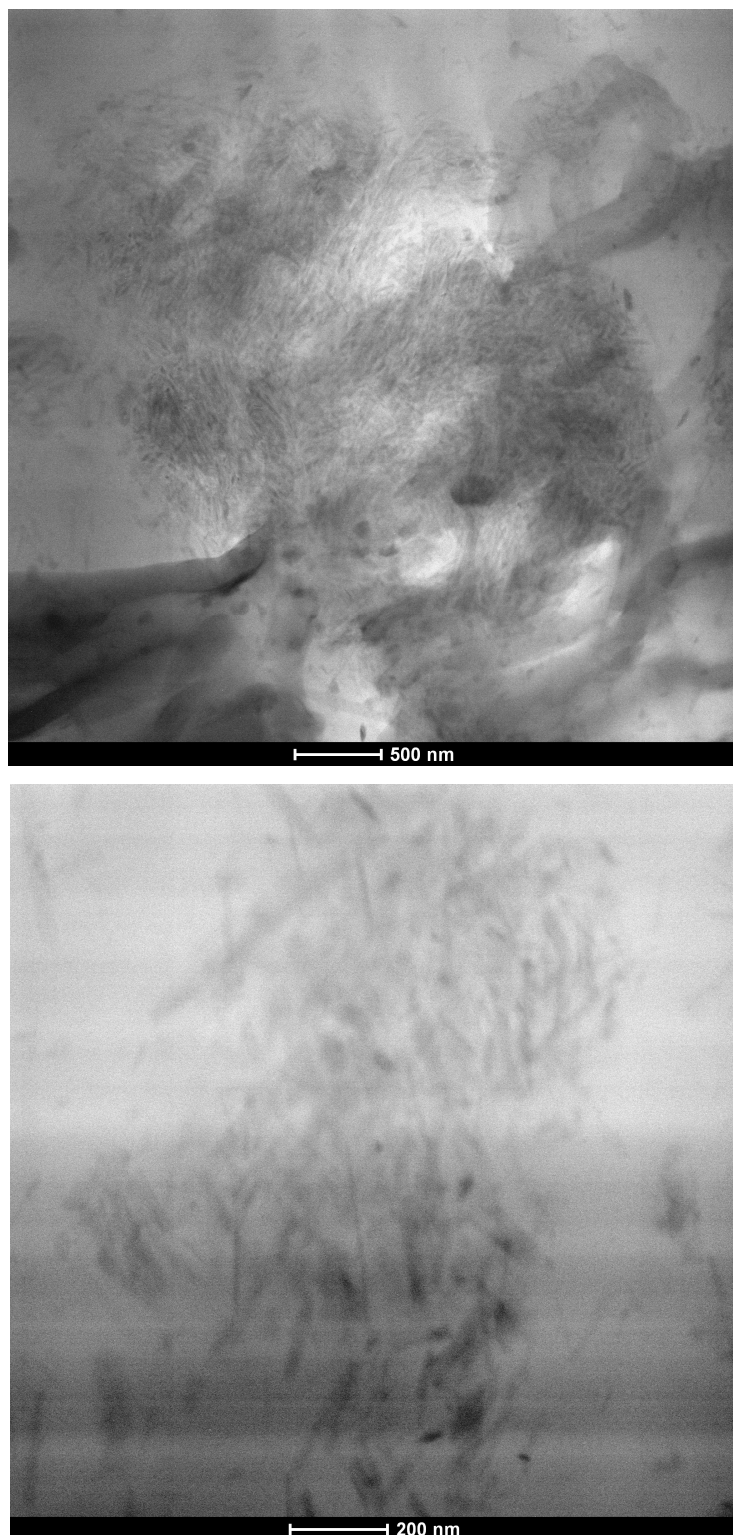


Figura B.3. Micrografias do nanocompósito PBAT+TiO₂0,7.

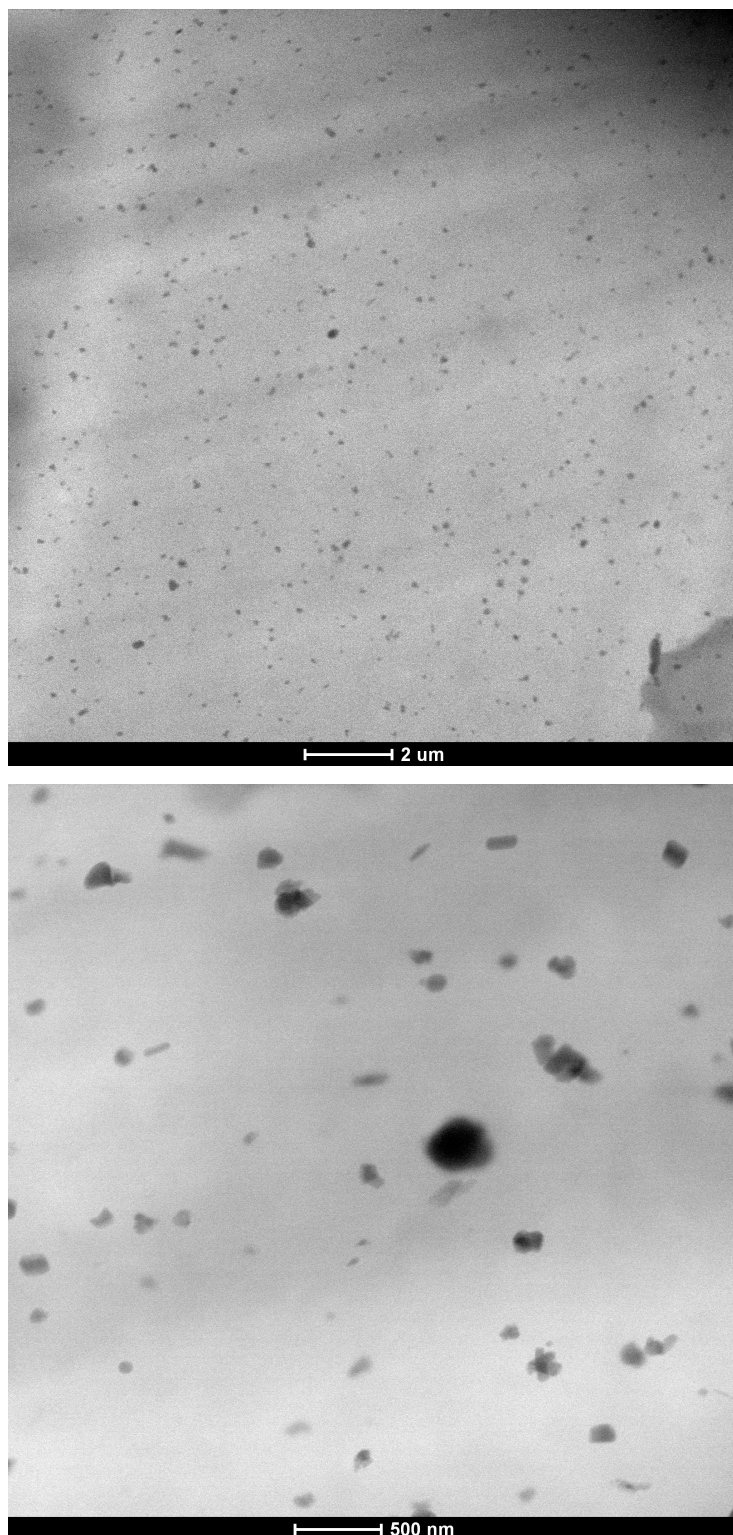


Figura B.4. Micrografias do nanocompósito M7S1T1,2.

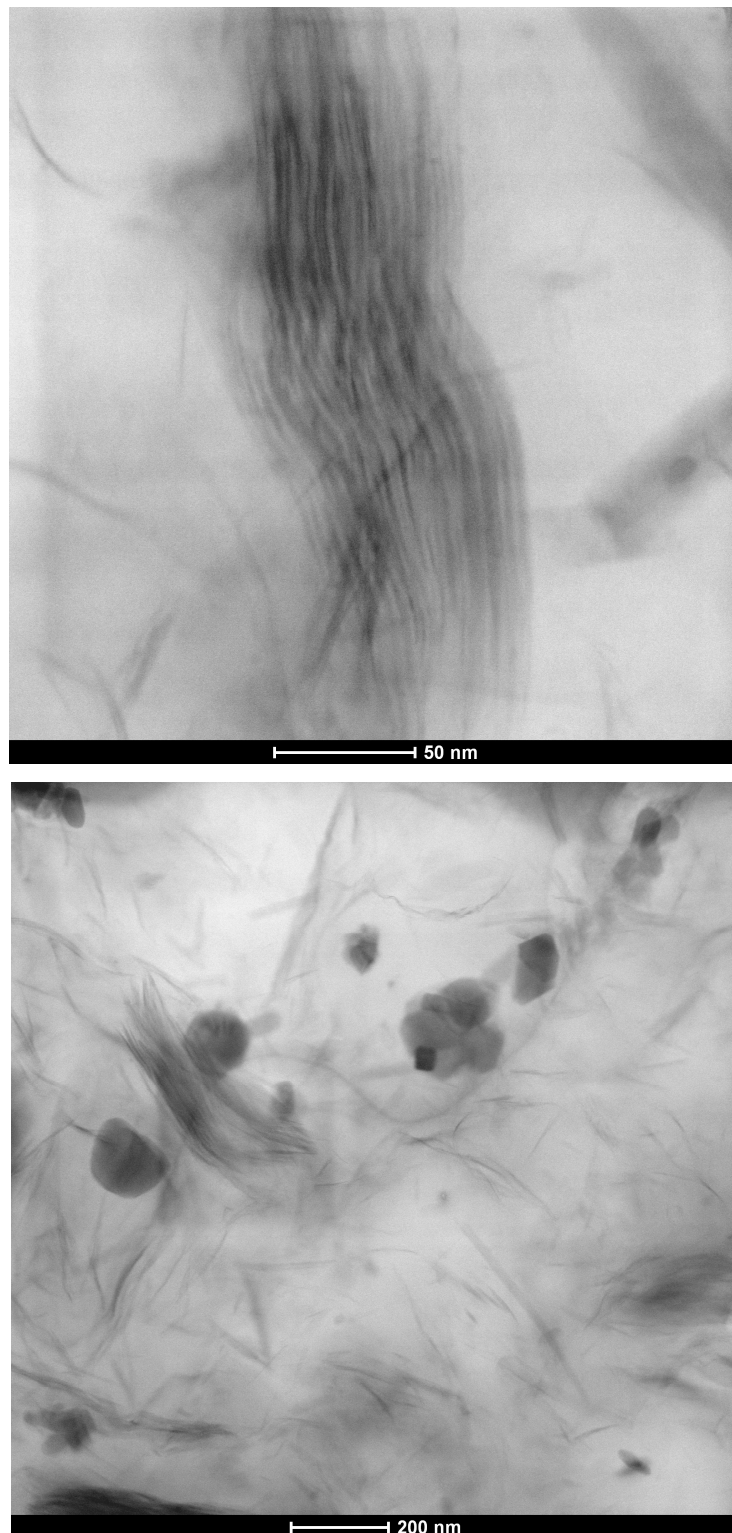


Figura B.5. Micrografias do nanocompósito M7S4T1,2.

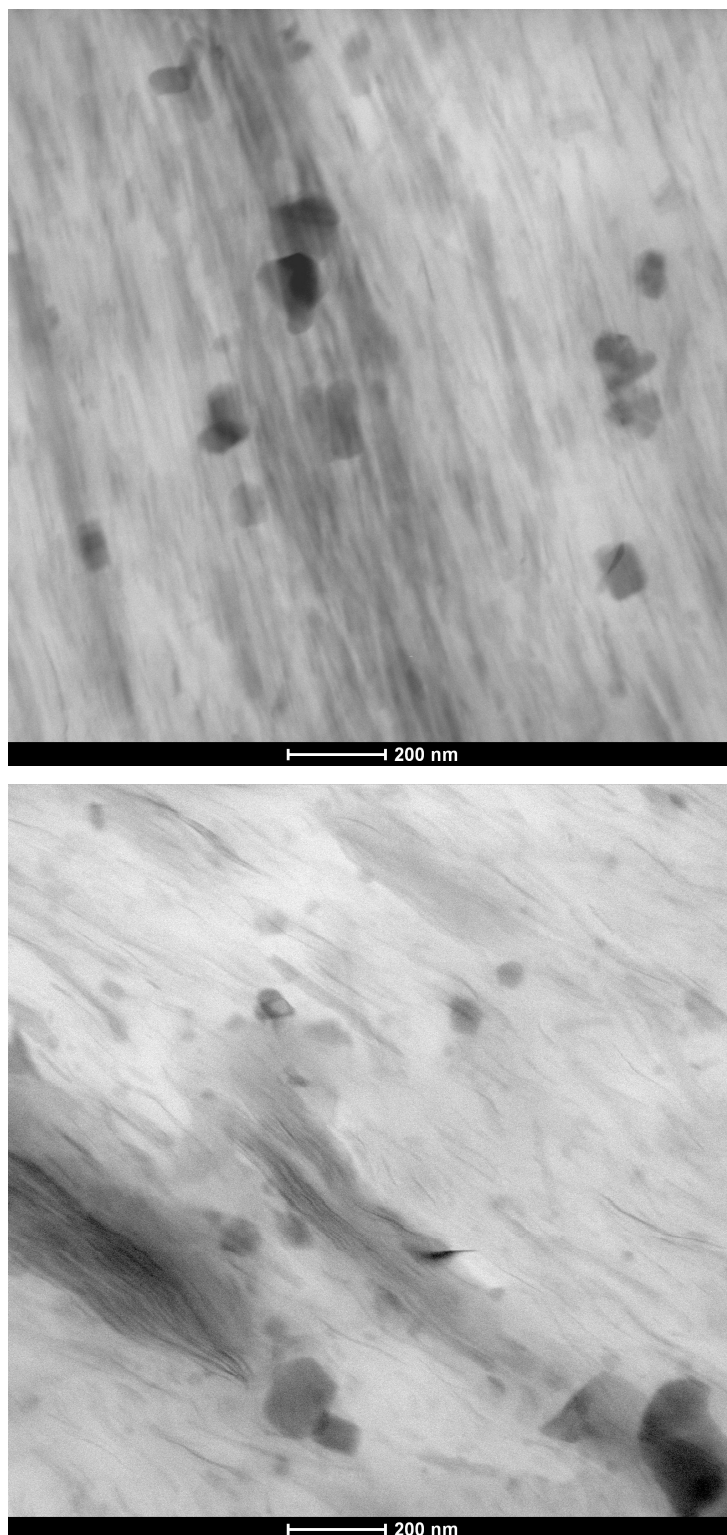
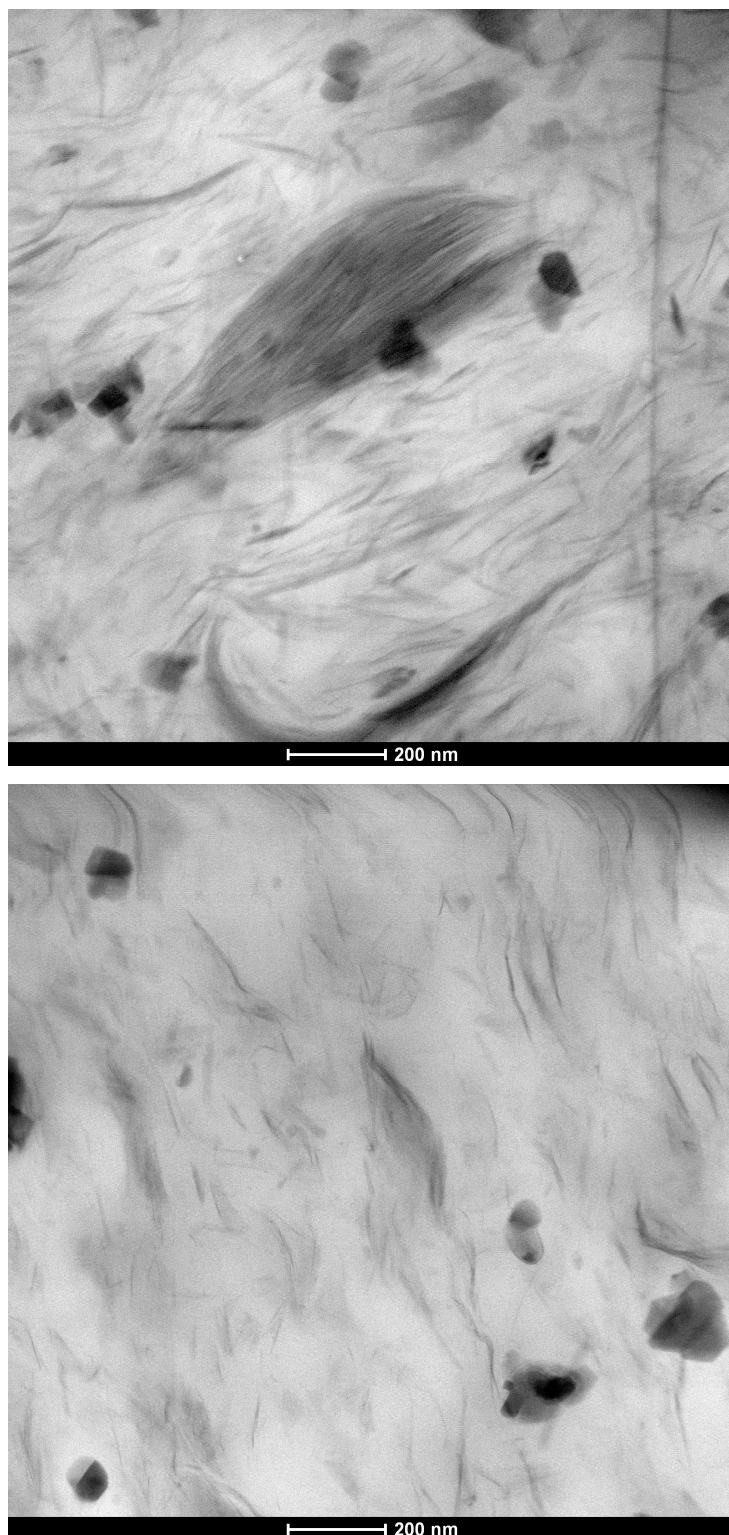


Figura B.6. Micrografias do nanocompósito M9S2,5T0,7.



APÊNDICE C

Dados utilizados para o cálculo dos resultados de Mineralização para cada amostra.

Legenda:

C amostra (mg)= quantidade de carbono da amostra utilizado para o ensaio (400 mg de carbono);

MtCO₂ (mg)= massa de dióxido de carbono teórica;

N_(HCL)= concentração do ácido clorídrico utilizado na titulação (0,5 N);

Eq_(CO₂)= equivalente grama do CO₂ (22).

Solo 1 e Solo 2= volume de HCl em mL utilizados na titulação do controle (solo sem amostra);

Amostra 1 e Amostra 2= volume de HCl em mL utilizados na titulação da amostra;

MpCO₂ (mg)= massa de dióxido de carbono produzida;

Tabela C.1. Dados do ensaio de mineralização da celulose.

Ensaio de Mineralização em Solo											
Controle Positivo - Celulose											
C amostra (mg) =		400		N _(HCl) =		0,5					
MtCO ₂ (mg) =		1466,67		Eq _(CO₂) =		22					
Data	Dias	Solo (1)	Solo (2)	Média (Solo)	Amostra (1)	Amostra (2)	Média (Amostra)	MpCO ₂ (mg)	Mineralização (%)	Acumulado	
24/06/2017	0	13,60	13,60	13,60	13,90	13,70	13,80	-2,20	-0,15	-0,15	
26/06/2017	2	16,20	16,20	16,20	15,10	14,90	15,00	13,20	0,90	0,75	
28/06/2017	4	16,80	16,50	16,65	14,10	13,40	13,75	31,90	2,18	2,93	
30/06/2017	6	16,60	16,80	16,70	13,50	13,10	13,30	37,40	2,55	5,48	
04/07/2017	10	16,00	16,00	16,00	11,10	11,00	11,05	54,45	3,71	9,19	
07/07/2017	13	17,40	16,00	16,70	13,10	12,20	12,65	44,55	3,04	12,23	
11/07/2017	17	16,30	16,80	16,55	12,00	12,40	12,20	47,85	3,26	15,49	
14/07/2017	20	17,50	16,80	17,15	13,70	13,00	13,35	41,80	2,85	18,34	
20/07/2017	26	15,50	15,10	15,30	10,10	8,40	9,25	66,55	4,54	22,88	
27/07/2017	33	15,30	14,80	15,05	9,60	8,00	8,80	68,75	4,69	27,56	
03/08/2017	40	15,60	14,80	15,20	10,40	9,10	9,75	59,95	4,09	31,65	
10/08/2017	47	15,70	14,90	15,30	10,70	10,20	10,45	53,35	3,64	35,29	
17/08/2017	54	16,30	15,20	15,75	11,10	10,80	10,95	52,80	3,60	38,89	
24/08/2017	61	16,10	15,00	15,55	11,80	12,00	11,90	40,15	2,74	41,63	
31/08/2017	68	15,80	14,90	15,35	12,30	13,00	12,65	29,70	2,03	43,65	
06/09/2017	74	16,90	15,50	16,20	13,90	14,20	14,05	23,65	1,61	45,26	
14/09/2017	82	16,20	14,70	15,45	12,70	13,40	13,05	26,40	1,80	47,06	
21/09/2017	89	16,30	15,50	15,90	14,30	14,70	14,50	15,40	1,05	48,11	
28/09/2017	96	17,40	16,40	16,90	14,50	15,00	14,75	23,65	1,61	49,73	
05/10/2017	103	16,70	15,60	16,15	14,50	14,80	14,65	16,50	1,13	50,85	
12/10/2017	110	17,10	16,50	16,80	15,60	15,70	15,65	12,65	0,86	51,71	
19/10/2017	117	16,30	15,70	16,00	15,60	15,70	15,65	3,85	0,26	51,98	
26/10/2017	124	16,70	16,50	16,60	15,60	15,60	15,60	11,00	0,75	52,73	
02/11/2017	131	17,00	17,10	17,05	16,20	16,50	16,35	7,70	0,52	53,25	
09/11/2017	138	16,70	16,50	16,60	15,70	15,70	15,70	9,90	0,68	53,93	
16/11/2017	145	16,90	16,80	16,85	16,00	16,00	16,00	9,35	0,64	54,56	
23/11/2017	152	17,00	17,00	17,00	16,40	16,40	16,40	6,60	0,45	55,01	
30/11/2017	159	17,30	17,00	17,15	16,50	16,50	16,50	7,15	0,49	55,50	
07/12/2017	166	17,20	17,00	17,10	16,80	16,70	16,75	3,85	0,26	55,76	
14/12/2017	173	17,50	16,70	17,10	16,80	16,80	16,80	3,30	0,23	55,99	
21/12/2017	180	17,30	17,10	17,20	17,00	17,00	17,00	2,20	0,15	56,14	

Tabela C.2. Dados do ensaio de mineralização da amostra de PBAT puro.

Ensaio de Mineralização em Solo										
Amostra PBAT Puro										
		C amostra (mg) =		400		N _(HCl) =		0,5		
		MtCO ₂ (mg) =		1466,67		Eq _(CO₂) =		22		
Data	Dias	Solo (1)	Solo (2)	Média (Solo)	Amostra (1)	Amostra (2)	Média (Amostra)	MpCO ₂ (mg)	Mineralização (%)	Acumulado
24/06/2017	0	13,60	13,60	13,60	13,60	14,50	14,05	-4,95	0,00	0,00
26/06/2017	2	16,20	16,20	16,20	15,30	15,10	15,20	11,00	0,75	0,75
28/06/2017	4	16,80	16,50	16,65	15,50	15,80	15,65	11,00	0,75	1,50
30/06/2017	6	16,60	16,80	16,70	17,00	17,00	17,00	-3,30	0,00	1,50
04/07/2017	10	16,00	16,00	16,00	14,90	14,70	14,80	13,20	0,90	2,40
07/07/2017	13	17,40	16,00	16,70	16,70	15,60	16,15	6,05	0,41	2,81
11/07/2017	17	16,30	16,80	16,55	15,60	16,30	15,95	6,60	0,45	3,26
14/07/2017	20	17,50	16,80	17,15	17,10	16,20	16,65	5,50	0,38	3,64
20/07/2017	26	15,50	15,10	15,30	15,50	14,60	15,05	2,75	0,19	3,83
27/07/2017	33	15,30	14,80	15,05	15,40	14,70	15,05	0,00	0,00	3,83
03/08/2017	40	15,60	14,80	15,20	15,40	15,20	15,30	-1,10	0,00	3,83
10/08/2017	47	15,70	14,90	15,30	15,70	15,00	15,35	-0,55	0,00	3,83
17/08/2017	54	16,30	15,20	15,75	15,90	15,10	15,50	2,75	0,19	4,01
24/08/2017	61	16,10	15,00	15,55	15,90	14,90	15,40	1,65	0,11	4,13
31/08/2017	68	15,80	14,90	15,35	16,00	15,00	15,50	-1,65	0,00	4,13
07/09/2017	75	16,90	15,50	16,20	16,80	15,20	16,00	2,20	0,15	4,28
14/09/2017	82	16,20	14,70	15,45	15,50	14,60	15,05	4,40	0,30	4,58
21/09/2017	89	16,30	15,50	15,90	16,00	15,20	15,60	3,30	0,23	4,80
28/09/2017	96	17,40	16,40	16,90	17,00	16,30	16,65	2,75	0,19	4,99
05/10/2017	103	16,70	15,60	16,15	16,00	15,50	15,75	4,40	0,30	5,29
12/10/2017	110	17,10	16,50	16,80	16,40	16,10	16,25	6,05	0,41	5,70
19/10/2017	117	16,30	15,70	16,00	15,80	15,60	15,70	3,30	0,23	5,93
26/10/2017	124	16,70	16,50	16,60	16,30	15,70	16,00	2,20	0,15	6,08
02/11/2017	131	17,00	17,10	17,05	16,70	16,40	16,55	5,50	0,38	6,45
09/11/2017	138	16,70	16,50	16,60	16,00	16,50	16,25	3,85	0,26	6,71
16/11/2017	145	16,90	16,80	16,85	16,20	16,20	16,20	7,15	0,49	7,20
23/11/2017	152	17,00	17,00	17,00	16,30	16,40	16,35	7,15	0,49	7,69
30/11/2017	159	17,30	17,00	17,15	16,70	16,80	16,75	4,40	0,30	7,99
07/12/2017	166	17,20	17,00	17,10	16,70	16,70	16,70	4,40	0,30	8,29
14/12/2017	173	17,50	16,70	17,10	16,50	17,00	16,75	3,85	0,26	8,55
21/12/2017	180	17,30	17,10	17,20	16,70	17,10	16,90	3,30	0,23	8,78

Tabela C.3. Dados do ensaio de mineralização da amostra PBAT+MMT4,5.

Ensaio de Mineralização em Solo										
Amostra PBAT+MMT4,5										
		C amostra(mg) =		400		N _(HCl) =		0,5		
		MtCO ₂ (mg) =		1466,67		Eq _(CO2) =		22		
Data	Dias	Solo (1)	Solo (2)	Média (Solo)	Amostra (1)	Amostras (2)	Média (Amostra)	MpCO ₂ (mg)	Mineralização (%)	Acumulado
24/06/2017	0	13,60	13,60	13,60	13,60	13,70	13,65	-0,55	0,00	0,00
26/06/2017	2	16,20	16,20	16,20	15,50	15,00	15,25	10,45	0,71	0,71
28/06/2017	4	16,80	16,50	16,65	16,10	16,00	16,05	6,60	0,45	1,16
30/06/2017	6	16,60	16,80	16,70	17,20	16,90	17,05	-3,85	0,00	1,16
04/07/2017	10	16,00	16,00	16,00	14,80	15,60	15,20	8,80	0,60	1,76
07/07/2017	13	17,40	16,00	16,70	16,80	15,20	16,00	7,70	0,52	2,29
11/07/2017	17	16,30	16,80	16,55	15,50	17,00	16,25	3,30	0,23	2,51
14/07/2017	20	17,50	16,80	17,15	17,40	16,70	17,05	1,10	0,08	2,59
20/07/2017	26	15,50	15,10	15,30	15,50	14,80	15,15	1,65	0,11	2,70
27/07/2017	33	15,30	14,80	15,05	15,40	14,80	15,10	-0,55	0,00	2,70
03/08/2017	40	15,60	14,80	15,20	15,10	14,90	15,00	2,20	0,15	2,85
10/08/2017	47	15,70	14,90	15,30	15,20	14,80	15,00	3,30	0,23	3,08
17/08/2017	54	16,30	15,20	15,75	16,10	15,10	15,60	1,65	0,11	3,19
24/08/2017	61	16,10	15,00	15,55	15,90	15,00	15,45	1,10	0,08	3,26
31/08/2017	68	15,80	14,90	15,35	15,70	14,70	15,20	1,65	0,11	3,38
07/09/2017	75	16,90	15,50	16,20	16,60	15,60	16,10	1,10	0,07	3,45
14/09/2017	82	16,20	14,70	15,45	15,70	15,00	15,35	1,10	0,07	3,53
21/09/2017	89	16,30	15,50	15,90	16,00	15,60	15,80	1,10	0,07	3,60
28/09/2017	96	17,40	16,40	16,90	16,90	16,70	16,80	1,10	0,08	3,68
05/10/2017	103	16,70	15,60	16,15	16,00	15,80	15,90	2,75	0,19	3,86
12/10/2017	110	17,10	16,50	16,80	17,00	16,60	16,80	0,00	0,00	3,86
19/10/2017	117	16,30	15,70	16,00	16,10	16,10	16,10	-1,10	0,00	3,86
26/10/2017	124	16,70	16,50	16,60	16,60	16,40	16,50	1,10	0,08	3,94
02/11/2017	131	17,00	17,10	17,05	16,90	16,87	16,89	1,82	0,12	4,06
09/11/2017	138	16,70	16,50	16,60	16,40	16,40	16,40	2,20	0,15	4,21
16/11/2017	145	16,90	16,80	16,85	16,50	16,60	16,55	3,30	0,23	4,44
23/11/2017	152	17,00	17,00	17,00	16,90	16,50	16,70	3,30	0,23	4,66
30/11/2017	159	17,30	17,00	17,15	17,00	16,70	16,85	3,30	0,22	4,89
07/12/2017	166	17,20	17,00	17,10	17,10	17,00	17,05	0,55	0,04	4,92
14/12/2017	173	17,50	16,70	17,10	16,60	17,00	16,80	3,30	0,23	5,15
21/12/2017	180	17,30	17,10	17,20	16,90	17,20	17,05	1,65	0,11	5,26

Tabela C.4. Dados do ensaio de mineralização da amostra PBAT+SEP2,5.

Ensaio de Mineralização em Solo										
Amostra PBAT+SEP2,5										
C amostra (mg) =		400		N _(HCl) =		0,5				
MtCO ₂ (mg) =		1466,67		Eq _(CO₂) =		22				
Data	Dias	Solo (1)	Solo (2)	Média (Solo)	Amostra (1)	Amostras (2)	Média (Amostra)	MpCO ₂ (mg)	Mineralização (%)	Acumulado
24/06/2017	0	13,60	13,60	13,60	13,90	13,10	13,50	1,10	0,07	0,07
26/06/2017	2	16,20	16,20	16,20	15,40	15,80	15,60	6,60	0,45	0,52
28/06/2017	4	16,80	16,50	16,65	16,60	16,80	16,70	-0,55	0,00	0,52
30/06/2017	6	16,60	16,80	16,70	16,40	16,80	16,60	1,10	0,08	0,60
04/07/2017	10	16,00	16,00	16,00	15,60	15,70	15,65	3,85	0,26	0,86
07/07/2017	13	17,40	16,00	16,70	16,80	15,70	16,25	4,95	0,34	1,20
11/07/2017	17	16,30	16,80	16,55	15,70	16,80	16,25	3,30	0,23	1,43
14/07/2017	20	17,50	16,80	17,15	17,30	16,50	16,90	2,75	0,19	1,61
20/07/2017	26	15,50	15,10	15,30	15,10	14,90	15,00	3,30	0,23	1,84
27/07/2017	33	15,30	14,80	15,05	15,40	14,80	15,10	-0,55	0,00	1,84
03/08/2017	40	15,60	14,80	15,20	15,40	15,30	15,35	-1,65	0,00	1,84
10/08/2017	47	15,70	14,90	15,30	15,60	15,10	15,35	-0,55	0,00	1,84
17/08/2017	54	16,30	15,20	15,75	15,60	15,20	15,40	3,85	0,26	2,10
24/08/2017	61	16,10	15,00	15,55	16,10	14,90	15,50	0,55	0,04	2,14
31/08/2017	68	15,80	14,90	15,35	15,90	15,20	15,55	-2,20	0,00	2,14
07/09/2017	75	16,90	15,50	16,20	16,40	15,70	16,05	1,65	0,11	2,25
14/09/2017	82	16,20	14,70	15,45	15,60	15,20	15,40	0,55	0,04	2,29
21/09/2017	89	16,30	15,50	15,90	15,70	15,90	15,80	1,10	0,07	2,36
28/09/2017	96	17,40	16,40	16,90	16,80	16,70	16,75	1,65	0,11	2,48
05/10/2017	103	16,70	15,60	16,15	15,70	16,00	15,85	3,30	0,23	2,70
12/10/2017	110	17,10	16,50	16,80	16,50	16,70	16,60	2,20	0,15	2,85
19/10/2017	117	16,30	15,70	16,00	15,90	16,30	16,10	-1,10	0,00	2,85
26/10/2017	124	16,70	16,50	16,60	16,40	16,70	16,55	0,55	0,04	2,89
02/11/2017	131	17,00	17,10	17,05	16,70	17,00	16,85	2,20	0,15	3,04
09/11/2017	138	16,70	16,50	16,60	16,30	16,50	16,40	2,20	0,15	3,19
16/11/2017	145	16,90	16,80	16,85	16,50	16,90	16,70	1,65	0,11	3,30
23/11/2017	152	17,00	17,00	17,00	16,70	17,00	16,85	1,65	0,11	3,41
30/11/2017	159	17,30	17,00	17,15	16,80	17,10	16,95	2,20	0,15	3,56
07/12/2017	166	17,20	17,00	17,10	16,90	17,20	17,05	0,55	0,04	3,60
14/12/2017	173	17,50	16,70	17,10	16,90	17,40	17,15	-0,55	-0,04	3,56
21/12/2017	180	17,30	17,10	17,20	17,00	17,30	17,15	0,55	0,04	3,60

Tabela C.5. Dados do ensaio de mineralização da amostra PBAT+nTiO₂0,7.

Ensaio de Mineralização em Solo											
Amostra PBAT+nTiO ₂ 0,7											
		C amostra (mg) =		400		N _(HCl) =		0,5			
		MtCO ₂ (mg) =		1466,67		Eq _(CO₂) =		22			
Data	Dias	Solo (1)	Solo (2)	Média (Solo)	Amostra (1)	Amostras (2)	Média (Amostra)	MpCO ₂ (mg)	Mineralização (%)	Acumulado	
24/06/2017	0	13,60	13,60	13,60	13,20	13,50	13,35	2,75	0,19	0,19	
26/06/2017	2	16,20	16,20	16,20	16,50	15,70	16,10	1,10	0,07	0,26	
28/06/2017	4	16,80	16,50	16,65	16,80	16,70	16,75	-1,10	0,00	0,26	
30/06/2017	6	16,60	16,80	16,70	16,40	16,30	16,35	3,85	0,26	0,52	
04/07/2017	10	16,00	16,00	16,00	15,80	15,70	15,75	2,75	0,19	0,71	
07/07/2017	13	17,40	16,00	16,70	16,50	16,00	16,25	4,95	0,34	1,05	
11/07/2017	17	16,30	16,80	16,55	15,80	16,60	16,20	3,85	0,26	1,31	
14/07/2017	20	17,50	16,80	17,15	17,40	16,70	17,05	1,10	0,08	1,39	
20/07/2017	26	15,50	15,10	15,30	15,40	15,20	15,30	0,00	0,00	1,39	
27/07/2017	33	15,30	14,80	15,05	15,00	14,60	14,80	2,75	0,19	1,58	
03/08/2017	40	15,60	14,80	15,20	15,20	15,10	15,15	0,55	0,04	1,61	
10/08/2017	47	15,70	14,90	15,30	15,20	14,90	15,05	2,75	0,19	1,80	
17/08/2017	54	16,30	15,20	15,75	15,70	15,10	15,40	3,85	0,26	2,06	
24/08/2017	61	16,10	15,00	15,55	16,00	14,80	15,40	1,65	0,11	2,18	
31/08/2017	68	15,80	14,90	15,35	15,60	15,00	15,30	0,55	0,04	2,21	
07/09/2017	75	16,90	15,50	16,20	16,30	15,80	16,05	1,65	0,11	2,33	
14/09/2017	82	16,20	14,70	15,45	15,40	15,50	15,45	0,00	0,00	2,33	
21/09/2017	89	16,30	15,50	15,90	16,10	16,30	16,20	-3,30	0,00	2,33	
28/09/2017	96	17,40	16,40	16,90	16,70	17,00	16,85	0,55	0,04	2,36	
05/10/2017	103	16,70	15,60	16,15	15,60	16,10	15,85	3,30	0,23	2,59	
12/10/2017	110	17,10	16,50	16,80	16,80	17,00	16,90	-1,10	0,00	2,59	
19/10/2017	117	16,30	15,70	16,00	16,00	16,00	16,00	0,00	0,00	2,59	
26/10/2017	124	16,70	16,50	16,60	16,60	17,00	16,80	-2,20	0,00	2,59	
02/11/2017	131	17,00	17,10	17,05	16,70	17,10	16,90	1,65	0,11	2,70	
09/11/2017	138	16,70	16,50	16,60	16,40	16,70	16,55	0,55	0,04	2,74	
16/11/2017	145	16,90	16,80	16,85	16,80	16,90	16,85	0,00	0,00	2,74	
23/11/2017	152	17,00	17,00	17,00	16,70	17,00	16,85	1,65	0,11	2,85	
30/11/2017	159	17,30	17,00	17,15	16,60	17,10	16,85	3,30	0,22	3,08	
07/12/2017	166	17,20	17,00	17,10	16,80	16,70	16,75	3,85	0,26	3,34	
14/12/2017	173	17,50	16,70	17,10	16,50	17,40	16,95	1,65	0,11	3,45	
21/12/2017	180	17,30	17,10	17,20	16,60	17,40	17,00	2,20	0,15	3,60	

Tabela C.6. Dados do ensaio de mineralização da amostra M7S1T1,2.

Ensaio de Mineralização em Solo											
Amostra M7S1T1,2											
		C amostra (mg) =		400		N _(HCl) =		0,5			
		MtCO ₂ (mg) =		1466,67		Eq _(CO₂) =		22			
Data	Dias	Solo (1)	Solo (2)	Média (Solo)	Amostra (1)	Amostra (2)	Média (Amostra)	MpCO ₂ (mg)	Mineralização (%)	Acumulado	
24/06/2017	0	13,60	13,60	13,60	14,20	13,80	14,00	-4,40	0,00	0,00	
26/06/2017	2	16,20	16,20	16,20	15,10	15,50	15,30	9,90	0,67	0,67	
28/06/2017	4	16,80	16,50	16,65	16,90	16,20	16,55	1,10	0,08	0,75	
30/06/2017	6	16,60	16,80	16,70	17,00	17,40	17,20	-5,50	0,00	0,75	
04/07/2017	10	16,00	16,00	16,00	14,70	15,30	15,00	11,00	0,75	1,50	
07/07/2017	13	17,40	16,00	16,70	16,60	16,20	16,40	3,30	0,23	1,73	
11/07/2017	17	16,30	16,80	16,55	15,50	16,50	16,00	6,05	0,41	2,14	
14/07/2017	20	17,50	16,80	17,15	16,70	17,00	16,85	3,30	0,22	2,36	
20/07/2017	26	15,50	15,10	15,30	14,90	15,00	14,95	3,85	0,26	2,63	
27/07/2017	33	15,30	14,80	15,05	15,10	14,80	14,95	1,10	0,08	2,70	
03/08/2017	40	15,60	14,80	15,20	15,00	15,00	15,00	2,20	0,15	2,85	
10/08/2017	47	15,70	14,90	15,30	15,60	14,80	15,20	1,10	0,08	2,93	
17/08/2017	54	16,30	15,20	15,75	16,00	15,20	15,60	1,65	0,11	3,04	
24/08/2017	61	16,10	15,00	15,55	16,00	15,00	15,50	0,55	0,04	3,08	
31/08/2017	68	15,80	14,90	15,35	15,70	15,00	15,35	0,00	0,00	3,08	
07/09/2017	75	16,90	15,50	16,20	16,50	16,10	16,30	0,00	0,00	3,08	
14/09/2017	82	16,20	14,70	15,45	15,50	15,20	15,35	1,10	0,07	3,15	
21/09/2017	89	16,30	15,50	15,90	15,90	15,80	15,85	0,55	0,04	3,19	
28/09/2017	96	17,40	16,40	16,90	17,30	16,50	16,90	0,00	0,00	3,19	
05/10/2017	103	16,70	15,60	16,15	16,50	15,80	16,15	0,00	0,00	3,19	
12/10/2017	110	17,10	16,50	16,80	17,00	16,70	16,85	-0,55	0,00	3,19	
19/10/2017	117	16,30	15,70	16,00	16,10	16,20	16,15	-1,65	0,00	3,19	
26/10/2017	124	16,70	16,50	16,60	16,60	16,60	16,60	0,00	0,00	3,19	
01/11/2017	130	17,00	17,10	17,05	16,70	16,90	16,80	2,75	0,19	3,38	
09/11/2017	138	16,70	16,50	16,60	16,30	16,50	16,40	2,20	0,15	3,53	
16/11/2017	145	16,90	16,80	16,85	16,50	16,90	16,70	1,65	0,11	3,64	
23/11/2017	152	17,00	17,00	17,00	16,80	17,00	16,90	1,10	0,08	3,71	
30/11/2017	159	17,30	17,00	17,15	16,80	17,10	16,95	2,20	0,15	3,86	
07/12/2017	166	17,20	17,00	17,10	17,00	17,00	17,00	1,10	0,08	3,94	
14/12/2017	173	17,50	16,70	17,10	16,90	17,20	17,05	0,55	0,04	3,98	
21/12/2017	180	17,30	17,10	17,20	17,00	17,00	17,00	2,20	0,15	4,13	

Tabela C.7. Dados do ensaio de mineralização da amostra M7S4T1,2.

Ensaio de Mineralização em Solo											
Amostra M7S4T1,2											
		C amostra (mg) =		400		N _(HCl) =		0,5			
		MtCO ₂ (mg) =		1466,67		Eq _(CO₂) =		22			
Data	Dias	Solo (1)	Solo (2)	Média (Solo)	Amostra (1)	Amostra (2)	Média (Amostra)	MpCO ₂ (mg)	Mineralização (%)	Acumulado	
24/06/2017	0	13,60	13,60	13,60	13,60	14,00	13,80	-2,20	0,00	0,00	
26/06/2017	2	16,20	16,20	16,20	16,50	16,60	16,55	-3,85	0,00	0,00	
28/06/2017	4	16,80	16,50	16,65	16,00	16,00	16,00	7,15	0,49	0,49	
30/06/2017	6	16,60	16,80	16,70	17,40	17,00	17,20	-5,50	0,00	0,49	
04/07/2017	10	16,00	16,00	16,00	14,80	15,10	14,95	11,55	0,79	1,28	
07/07/2017	13	17,40	16,00	16,70	16,90	15,80	16,35	3,85	0,26	1,54	
11/07/2017	17	16,30	16,80	16,55	15,60	16,40	16,00	6,05	0,41	1,95	
14/07/2017	20	17,50	16,80	17,15	17,20	17,00	17,10	0,55	0,04	1,99	
20/07/2017	26	15,50	15,10	15,30	15,40	14,90	15,15	1,65	0,11	2,10	
27/07/2017	33	15,30	14,80	15,05	15,20	14,80	15,00	0,55	0,04	2,14	
03/08/2017	40	15,60	14,80	15,20	15,50	15,20	15,35	-1,65	0,00	2,14	
10/08/2017	47	15,70	14,90	15,30	15,60	15,00	15,30	0,00	0,00	2,14	
17/08/2017	54	16,30	15,20	15,75	15,90	15,10	15,50	2,75	0,19	2,33	
24/08/2017	61	16,10	15,00	15,55	15,80	15,70	15,75	-2,20	0,00	2,33	
31/08/2017	68	15,80	14,90	15,35	15,90	15,00	15,45	-1,10	0,00	2,33	
07/09/2017	75	16,90	15,50	16,20	16,70	15,40	16,05	1,65	0,11	2,44	
14/09/2017	82	16,20	14,70	15,45	15,20	14,90	15,05	4,40	0,30	2,74	
21/09/2017	89	16,30	15,50	15,90	15,60	15,70	15,65	2,75	0,19	2,93	
28/09/2017	96	17,40	16,40	16,40	16,90	16,40	16,65	-2,75	0,00	2,93	
05/10/2017	103	16,70	15,60	16,15	16,00	15,50	15,75	4,40	0,30	3,23	
12/10/2017	110	17,10	16,50	16,80	17,00	17,00	17,00	-2,20	0,00	3,23	
19/10/2017	117	16,30	15,70	16,00	16,10	15,70	15,90	1,10	0,08	3,30	
26/10/2017	124	16,70	16,50	16,60	16,50	16,40	16,45	1,65	0,11	3,41	
02/11/2017	131	17,00	17,10	17,05	16,80	16,50	16,65	4,40	0,30	3,71	
09/11/2017	138	16,70	16,50	16,60	16,30	16,10	16,20	4,40	0,30	4,01	
16/11/2017	145	16,90	16,80	16,85	16,80	16,50	16,65	2,20	0,15	4,16	
23/11/2017	152	17,00	17,00	17,00	16,60	16,70	16,65	3,85	0,26	4,43	
30/11/2017	159	17,30	17,00	17,15	17,00	16,90	16,95	2,20	0,15	4,58	
07/12/2017	166	17,20	17,00	17,10	16,80	17,00	16,90	2,20	0,15	4,73	
14/12/2017	173	17,50	16,70	17,10	17,10	16,90	17,00	1,10	0,08	4,80	
21/12/2017	180	17,30	17,10	17,20	17,00	17,10	17,05	1,65	0,11	4,91	

Tabela C.8. Dados do ensaio de mineralização da amostra M9S2,5T0,7.

Ensaio de Mineralização em Solo											
Amostra M9S2,5T0,7											
		C amostra (mg) =		400		N _(HCl) =		0,5			
		MtCO ₂ (mg) =		1466,67		Eq _(CO₂) =		22			
Data	Dias	Solo (1)	Solo (2)	Média (Solo)	Amostra (1)	Amostra (2)	Média (Amostra)	MpCO ₂ (mg)	Mineralização (%)	Acumulado	
24/06/2017	0	13,6	13,6	13,6	14,0	13,3	13,7	0,0	0,0	0,0	
26/06/2017	2	16,2	16,2	16,2	16,5	16,3	16,4	0,0	0,0	0,0	
28/06/2017	4	16,8	16,5	16,7	15,7	16,1	15,9	8,2	0,6	0,6	
30/06/2017	6	16,6	16,8	16,7	17,1	17,3	17,2	0,0	0,0	0,6	
04/07/2017	10	16,0	16,0	16,0	14,3	15,1	14,7	14,3	1,0	1,5	
07/07/2017	13	17,4	16,0	16,7	17,2	16,7	17,0	0,0	0,0	1,5	
11/07/2017	17	16,3	16,8	16,6	16,3	17,0	16,7	0,0	0,0	1,5	
14/07/2017	20	17,5	16,8	17,2	17,0	16,7	16,9	3,3	0,2	1,8	
20/07/2017	26	15,5	15,1	15,3	15,4	15,1	15,3	0,6	0,0	1,8	
27/07/2017	33	15,3	14,8	15,1	15,0	14,9	15,0	1,1	0,1	1,9	
03/08/2017	40	15,6	14,8	15,2	15,6	15,4	15,5	-3,3	0,0	1,9	
10/08/2017	47	15,7	14,9	15,3	15,7	15,0	15,4	0,0	0,0	1,9	
17/08/2017	54	16,3	15,2	15,8	16,3	15,4	15,9	0,0	0,0	1,9	
24/08/2017	61	16,1	15,0	15,6	16,1	15,0	15,6	0,0	0,0	1,9	
31/08/2017	68	15,8	14,9	15,4	16,0	15,3	15,7	-3,3	0,0	1,9	
07/09/2017	75	16,9	15,5	16,2	16,9	15,9	16,4	-2,2	0,0	1,9	
14/09/2017	82	16,2	14,7	15,5	16,1	15,1	15,6	-1,7	0,0	1,9	
21/09/2017	89	16,3	15,5	15,9	16,5	16,3	16,4	-5,5	0,0	1,9	
28/09/2017	96	17,4	16,4	16,9	17,2	17,3	17,3	-3,9	0,0	1,9	
05/10/2017	103	16,7	15,6	16,2	16,5	16,3	16,4	-2,8	0,0	1,9	
12/10/2017	110	17,1	16,5	16,8	16,7	16,5	16,6	2,2	0,2	2,0	
19/10/2017	117	16,3	15,7	16,0	16,1	16,3	16,2	-2,2	0,0	2,0	
26/10/2017	124	16,7	16,5	16,6	16,3	16,9	16,6	0,0	0,0	2,0	
02/11/2017	131	17,0	17,1	17,1	16,9	17,1	17,0	0,6	0,0	2,1	
09/11/2017	138	16,7	16,5	16,6	16,6	16,8	16,7	-1,1	0,0	2,1	
16/11/2017	145	16,9	16,8	16,9	16,8	17,0	16,9	-0,5	0,0	2,1	
23/11/2017	152	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	0,0	0,0	2,1	
30/11/2017	159	17,3	17,0	17,2	17,1	17,1	17,1	0,5	0,0	2,1	
07/12/2017	166	17,2	17,0	17,1	16,8	17,4	17,1	0,0	0,0	2,1	
14/12/2017	173	17,5	16,7	17,1	17,2	17,5	17,4	-2,8	0,0	2,1	
21/12/2017	180	17,3	17,1	17,2	17,0	17,3	17,2	0,6	0,0	2,1	

APÊNDICE D

Gráficos das curvas obtidas por calorimetria diferencial exploratória.

Figura D.1. Termogramas de DSC referentes ao 1º aquecimento do PBAT e nanocompósitos após 1 mês de desintegração em solo.

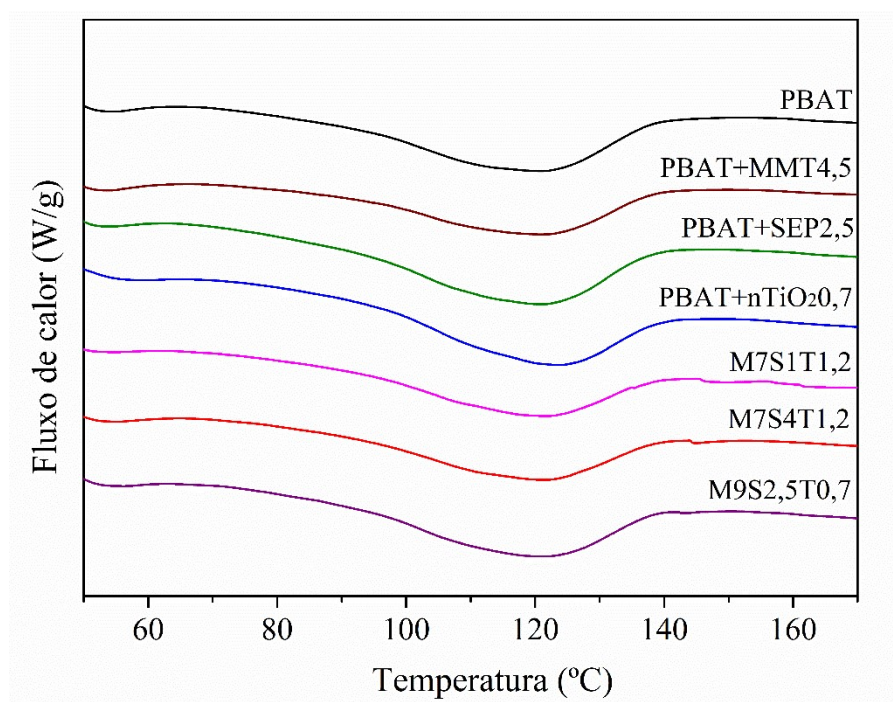


Figura D.2. Termogramas de DSC referentes ao 2º aquecimento do PBAT e nanocompósitos após 1 mês de desintegração em solo.

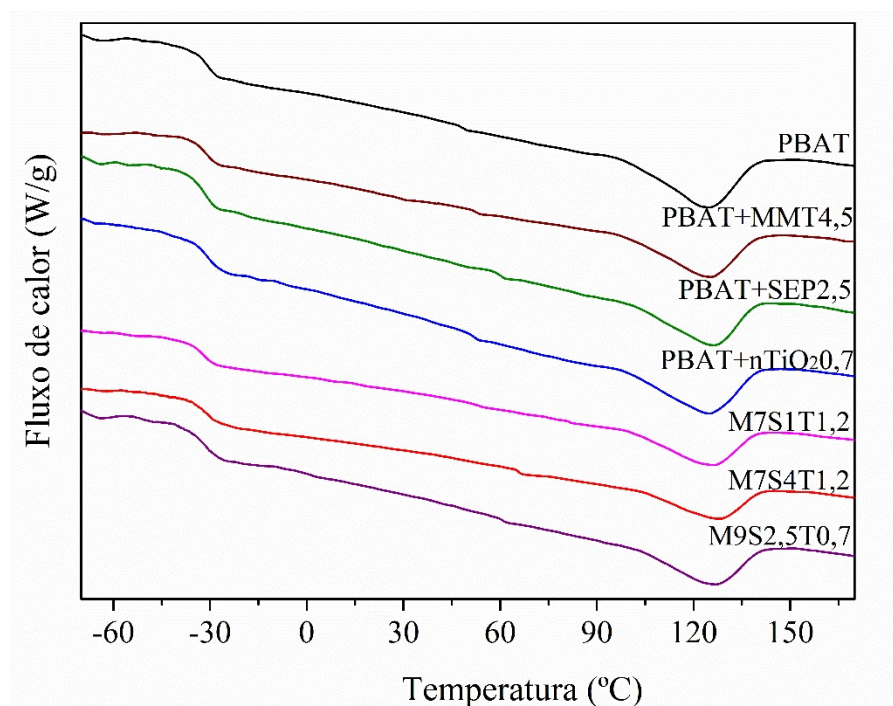


Figura D.3. Termogramas de DSC referentes ao resfriamento do PBAT e nanocompósitos após 1 mês de desintegração em solo.

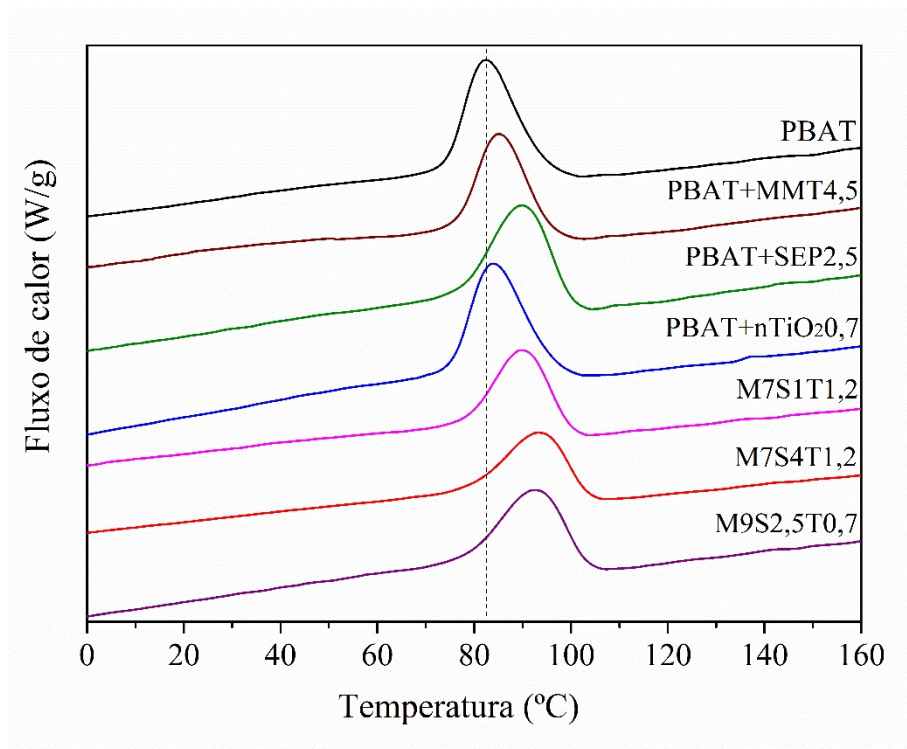


Figura D.4. Termogramas de DSC referentes ao 1º aquecimento do PBAT e nanocompósitos após 4 meses de desintegração em solo.

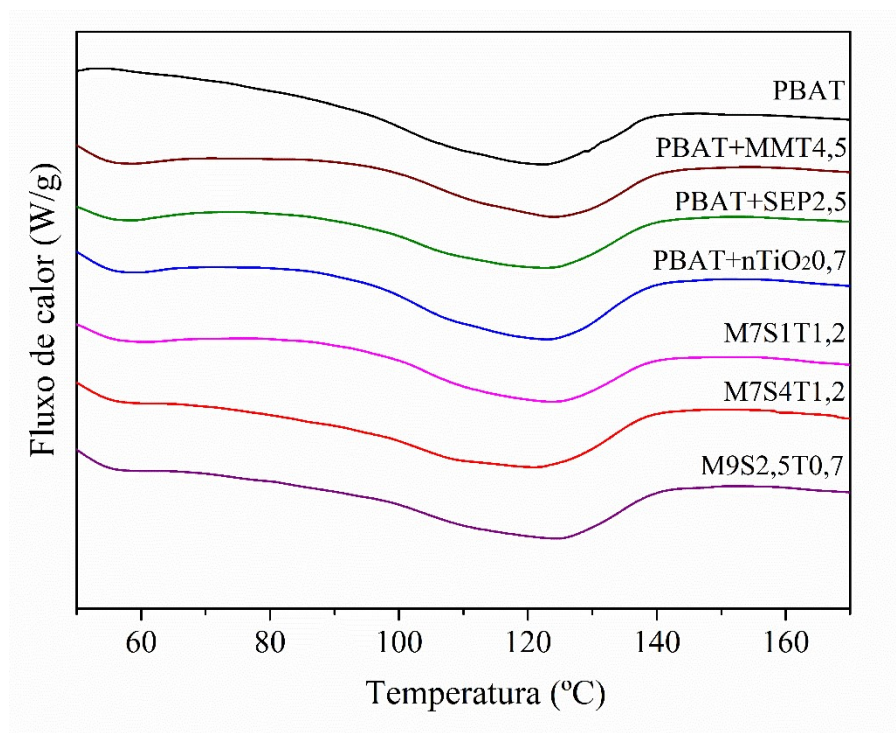


Figura D.5. Termogramas de DSC referentes ao 2º aquecimento do PBAT e nanocompósitos após 4 meses de desintegração em solo.

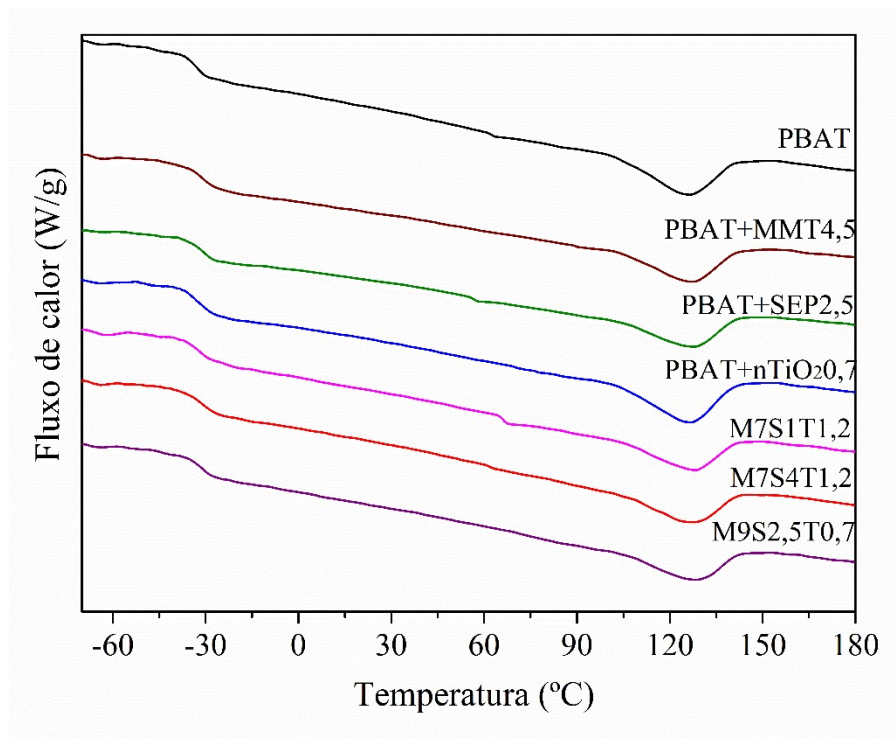


Figura D.6. Termogramas de DSC referentes ao resfriamento do PBAT e nanocompósitos após 4 meses de desintegração em solo.

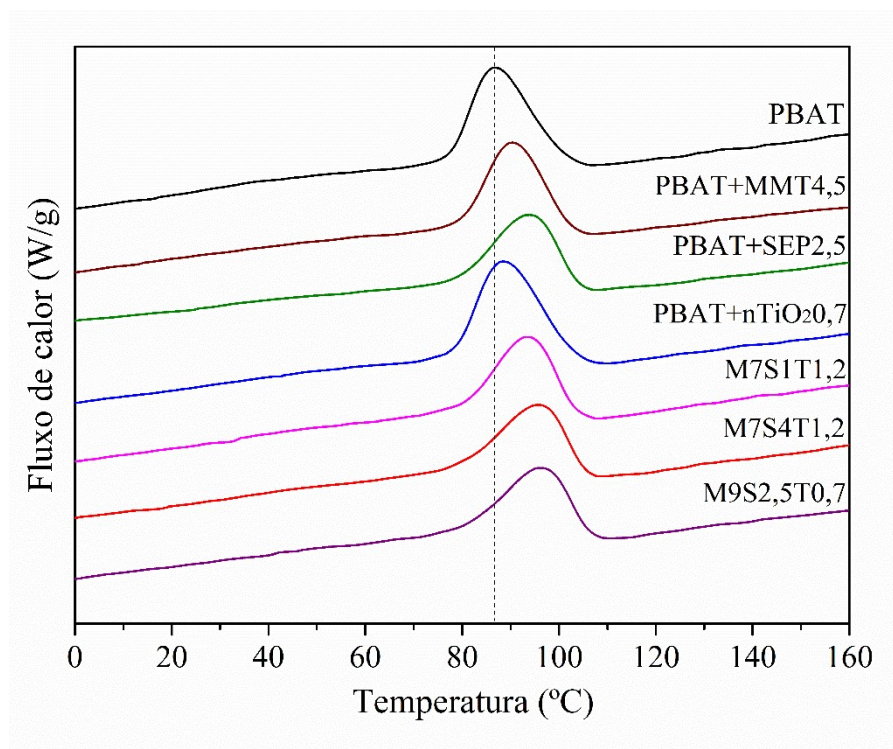


Figura D.7. Termogramas de DSC referentes ao 1º aquecimento do PBAT e nanocompósitos após 6 meses de desintegração em solo.

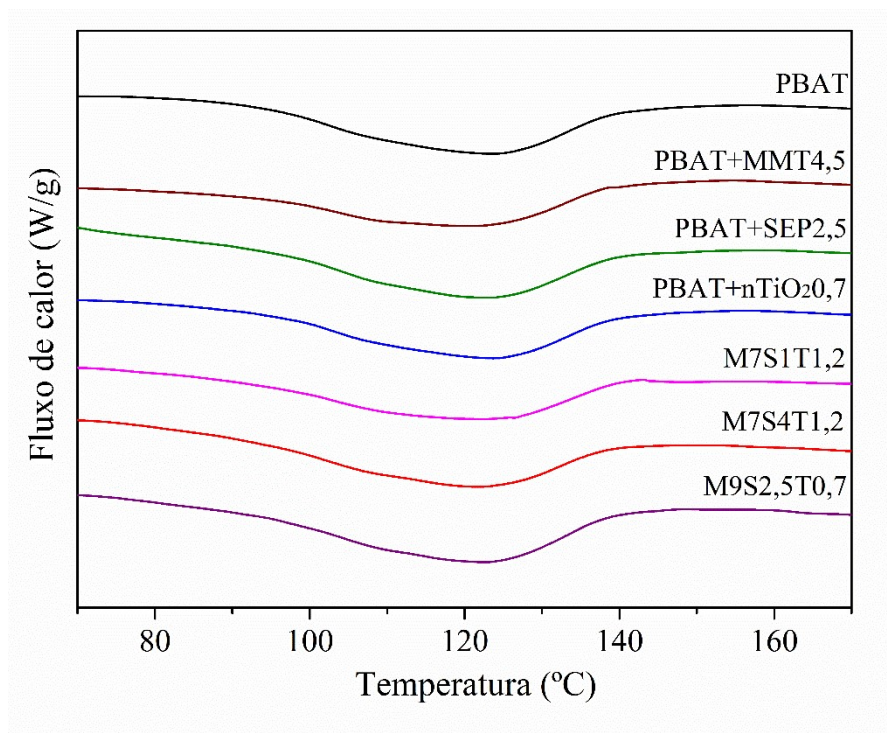


Figura D.8. Termogramas de DSC referentes ao 2º aquecimento do PBAT e nanocompósitos após 6 meses de desintegração em solo.

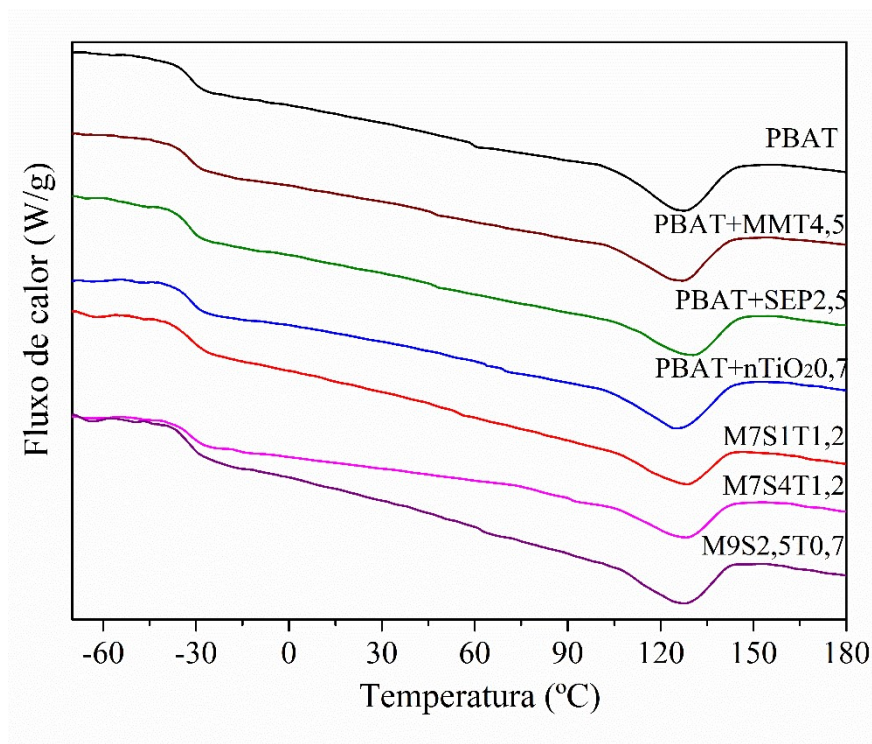
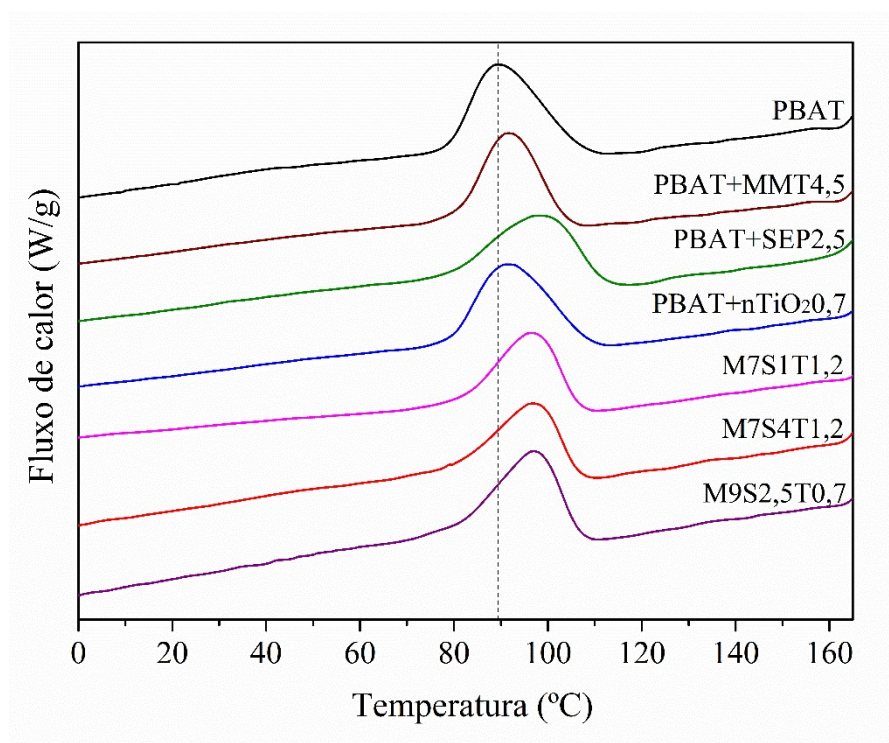


Figura D.9. Termogramas de DSC referentes ao resfriamento do PBAT e nanocompósitos após 6 meses de desintegração em solo.



APÊNDICE E

Micrografias complementares obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) durante o monitoramento da desintegração em solo.

Figura E.1. Microscopia da amostra M7S1T1,2 após 1 mês de desintegração em solo.

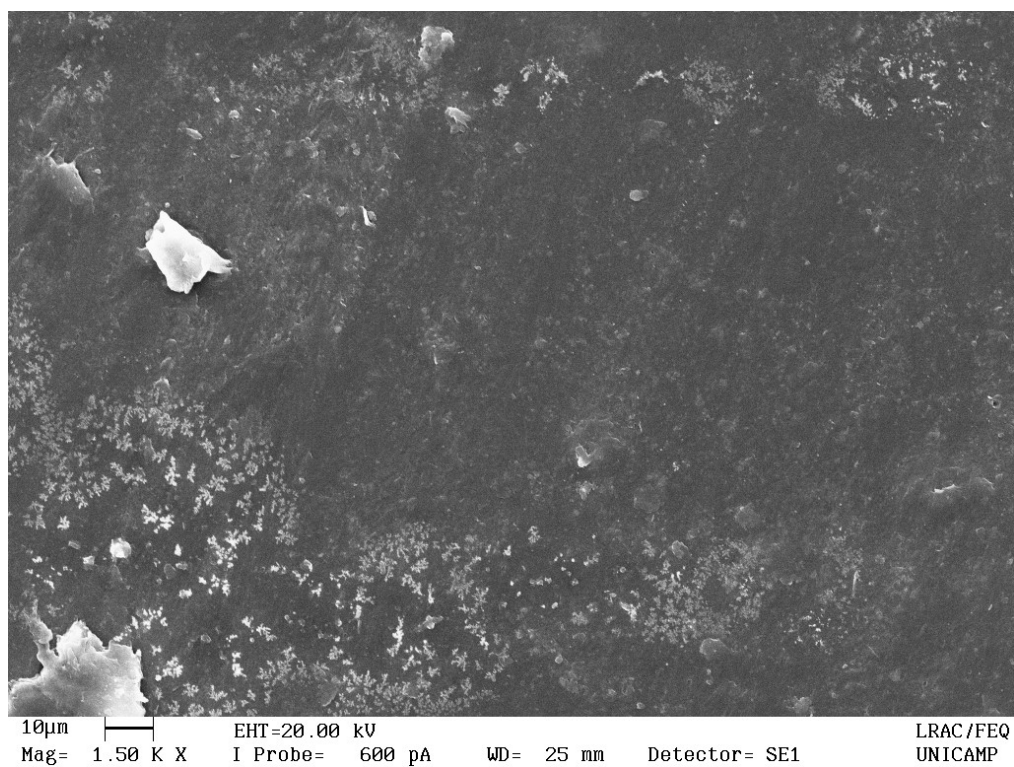


Figura E.2. Microscopia da amostra M7S4T1,2 após 1 mês de desintegração em solo.

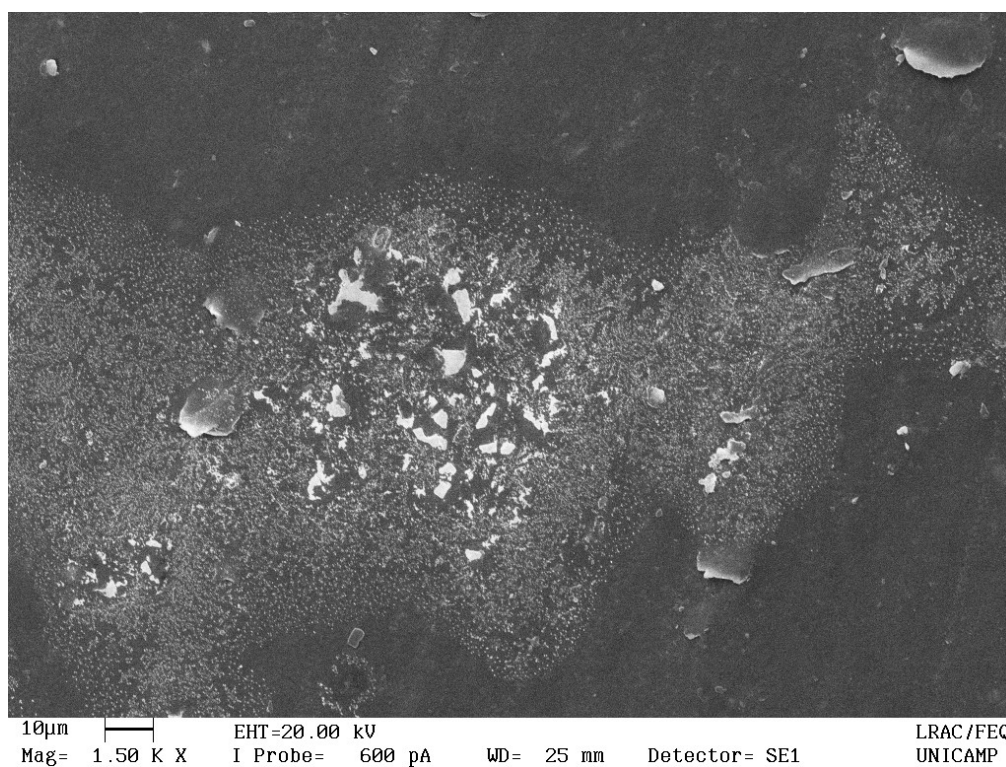


Figura E.3. Microscopia da amostra M9S2,5T0,7 após 1 mês de desintegração em solo

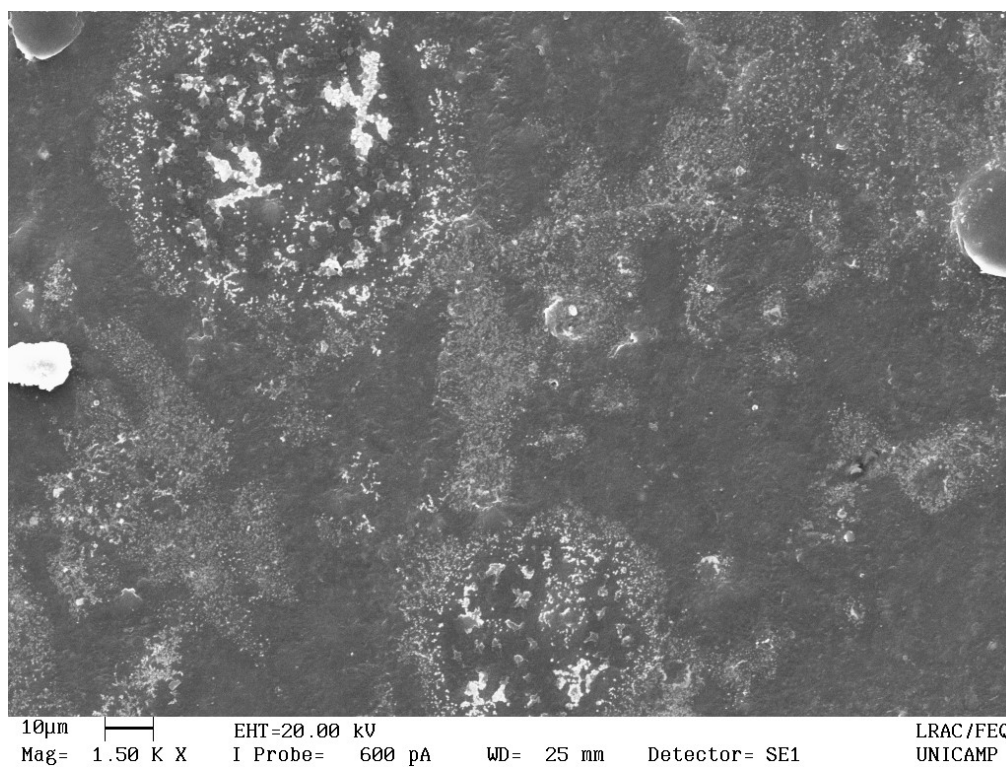


Figura E.4. Microscopia da amostra PBAT puro após 1 mês de desintegração em solo.

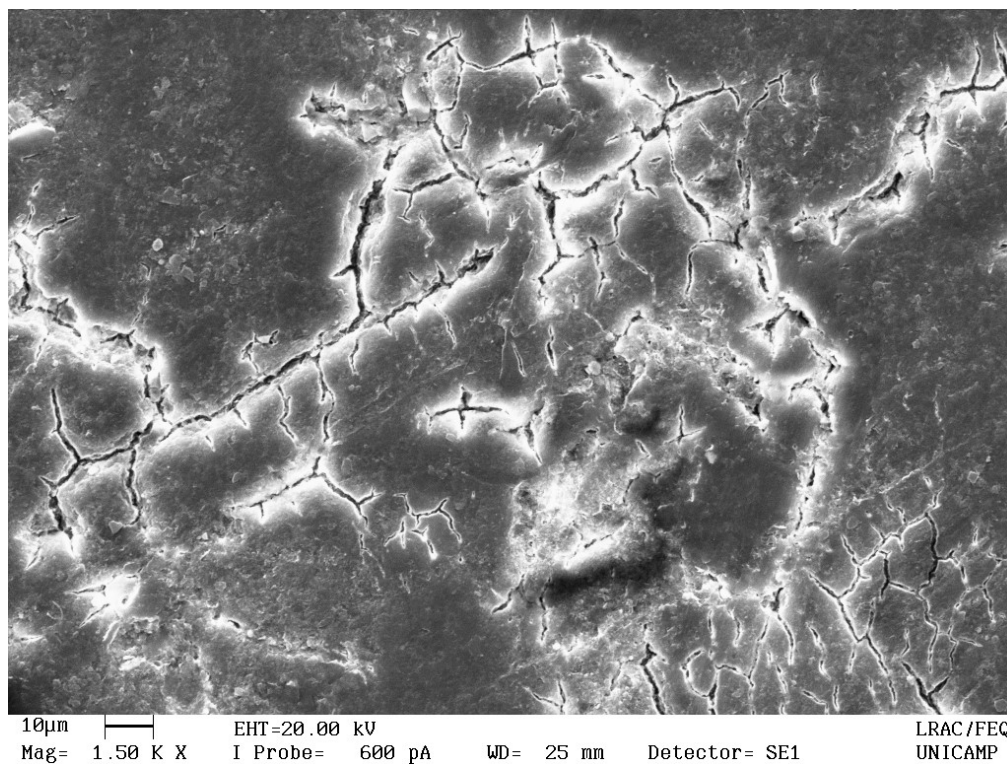


Figura E.5. Microscopia da amostra PBAT+MMT4,5 após 1 mês de desintegração em solo.

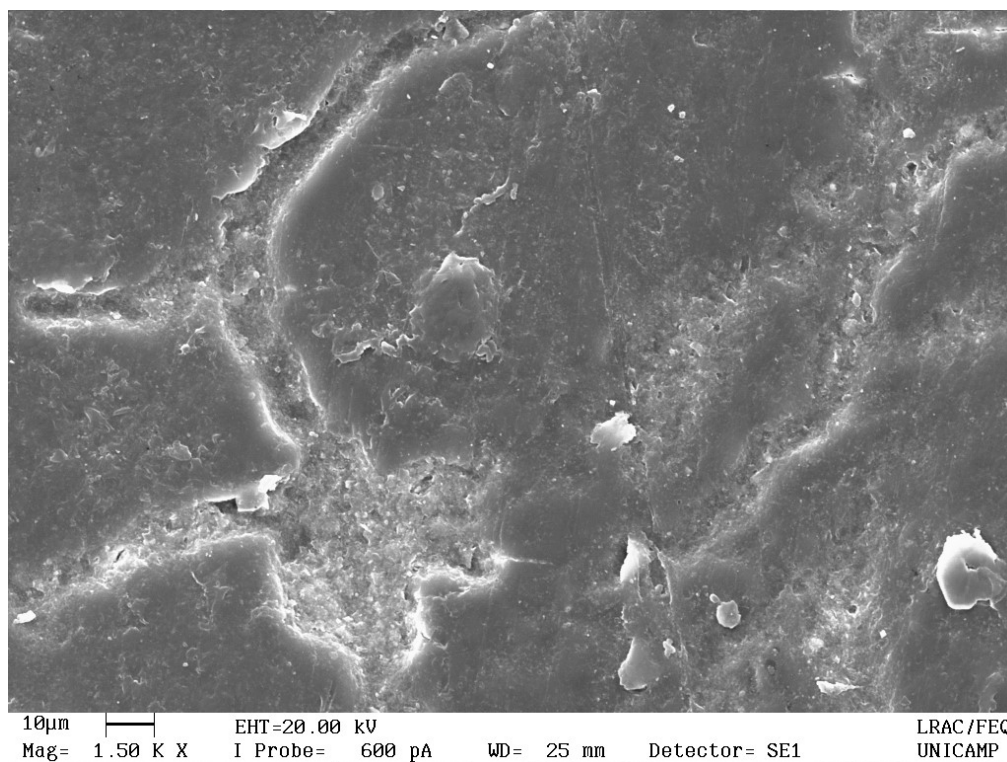


Figura E.6. Microscopia da amostra PBAT+SEP2,5 após 1 mês de desintegração em solo.

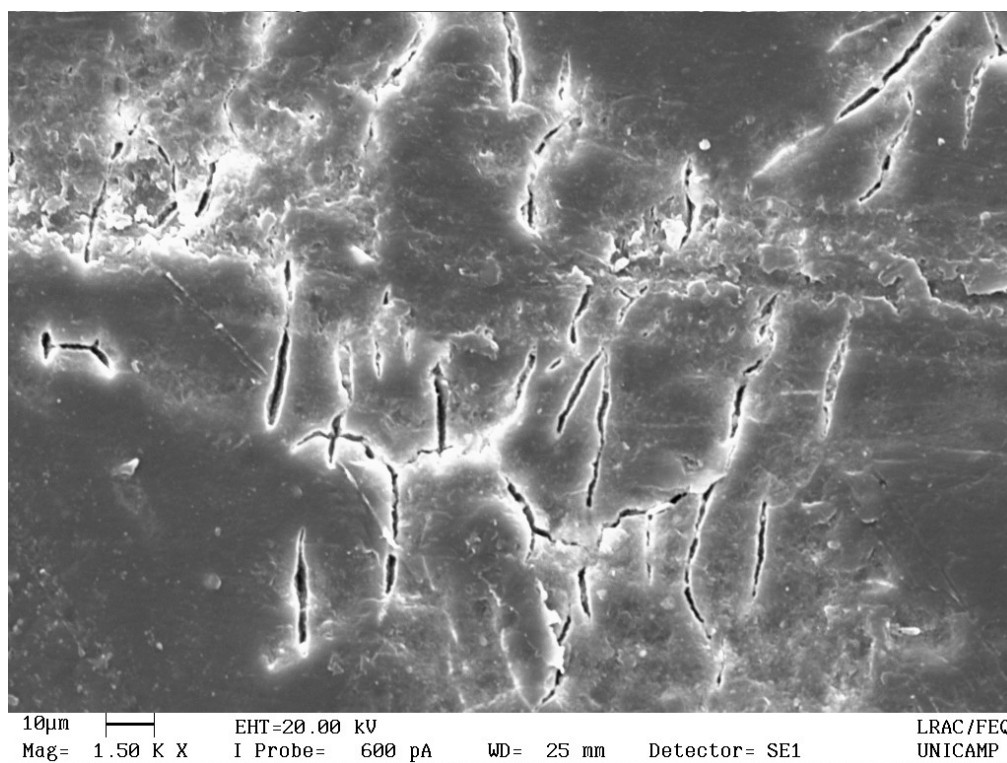


Figura E.7. Microscopia da amostra PBAT+nTiO₂0,7 após 1 mês de desintegração em solo.

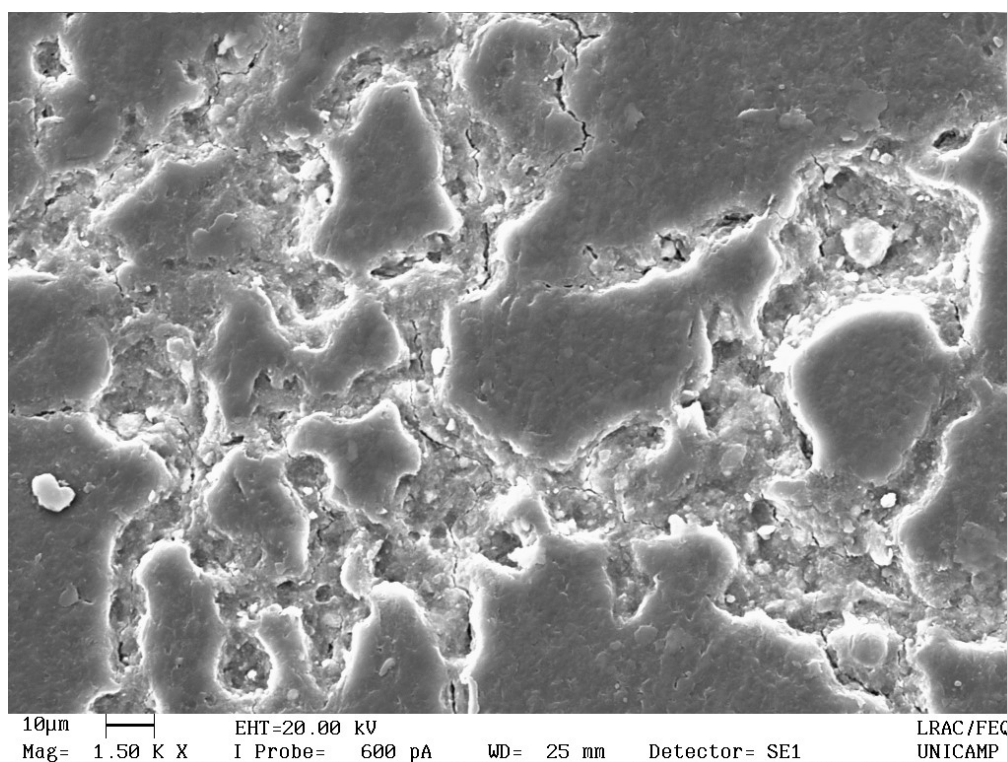


Figura E.8. Microscopia da amostra M7S1T1,2 após 4 meses de desintegração em solo.

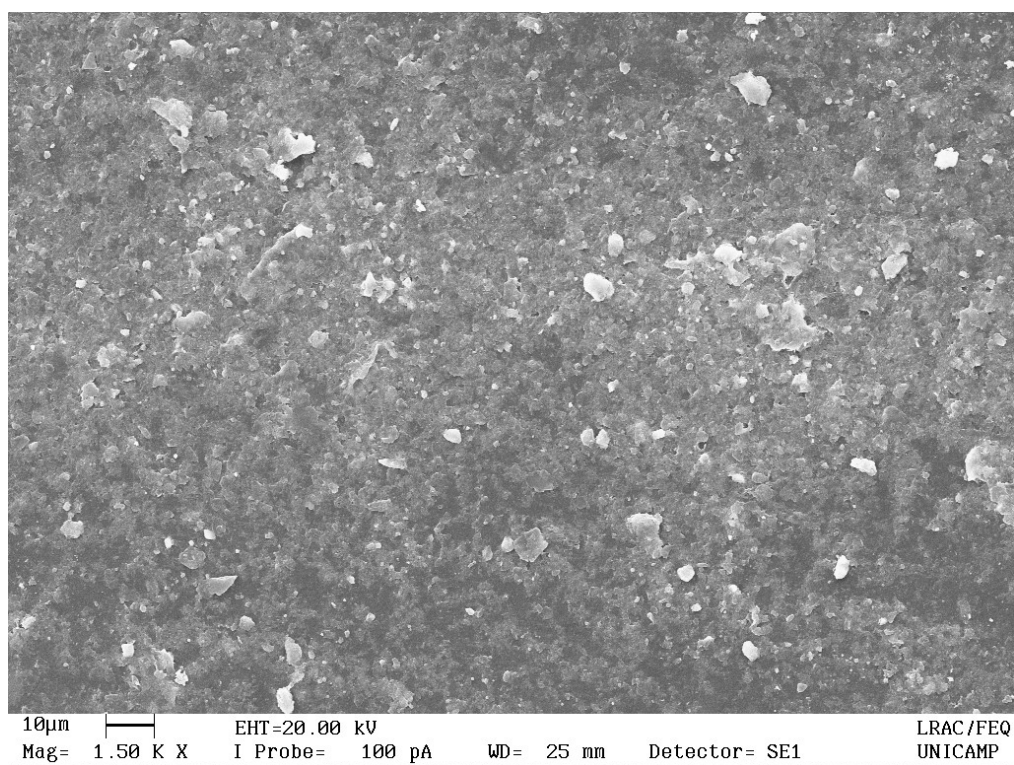


Figura E.9. Microscopia da amostra M7S4T1,2 após 4 meses de desintegração em solo.

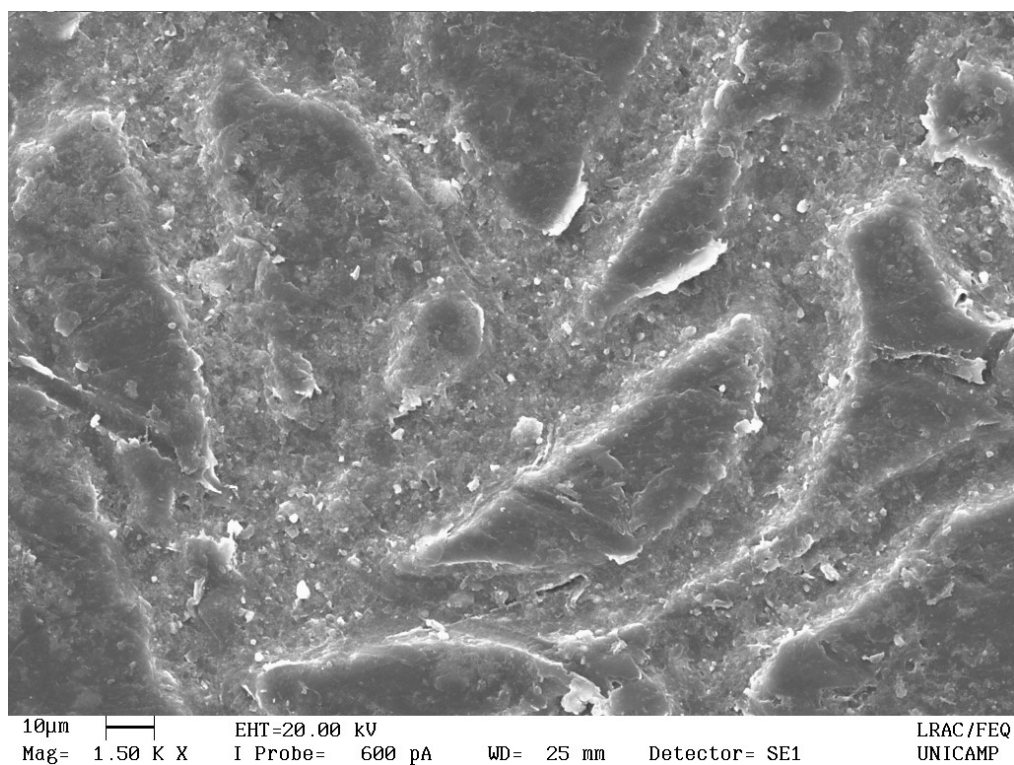


Figura E.10. Microscopia da amostra M9S2,5T0,7 após 4 meses de desintegração em solo.

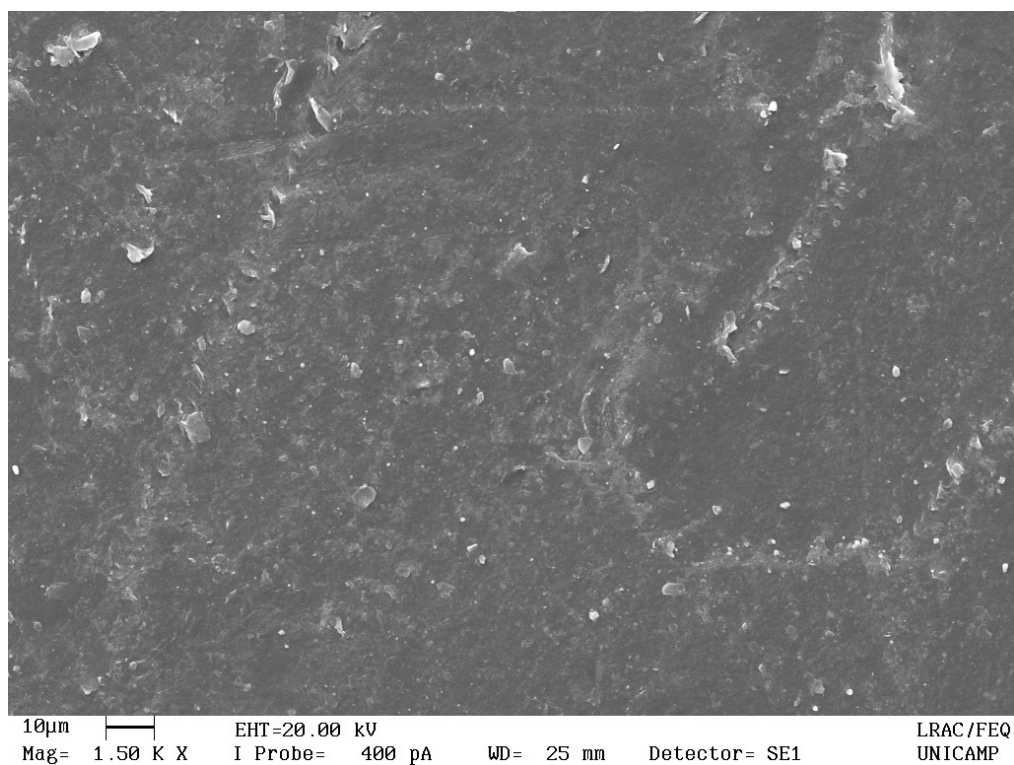


Figura E.11. Microscopia da amostra PBAT puro após 4 meses de desintegração em solo.

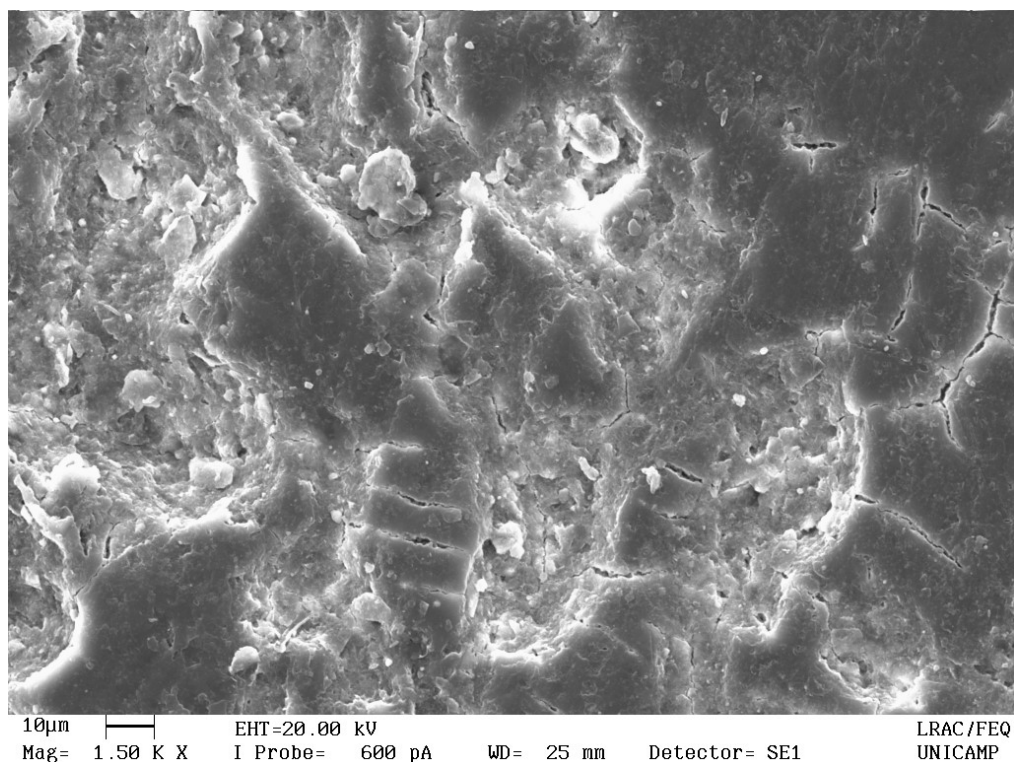


Figura E.12. Microscopia da amostra PBAT+MMT4,5 após 4 meses de desintegração em solo.

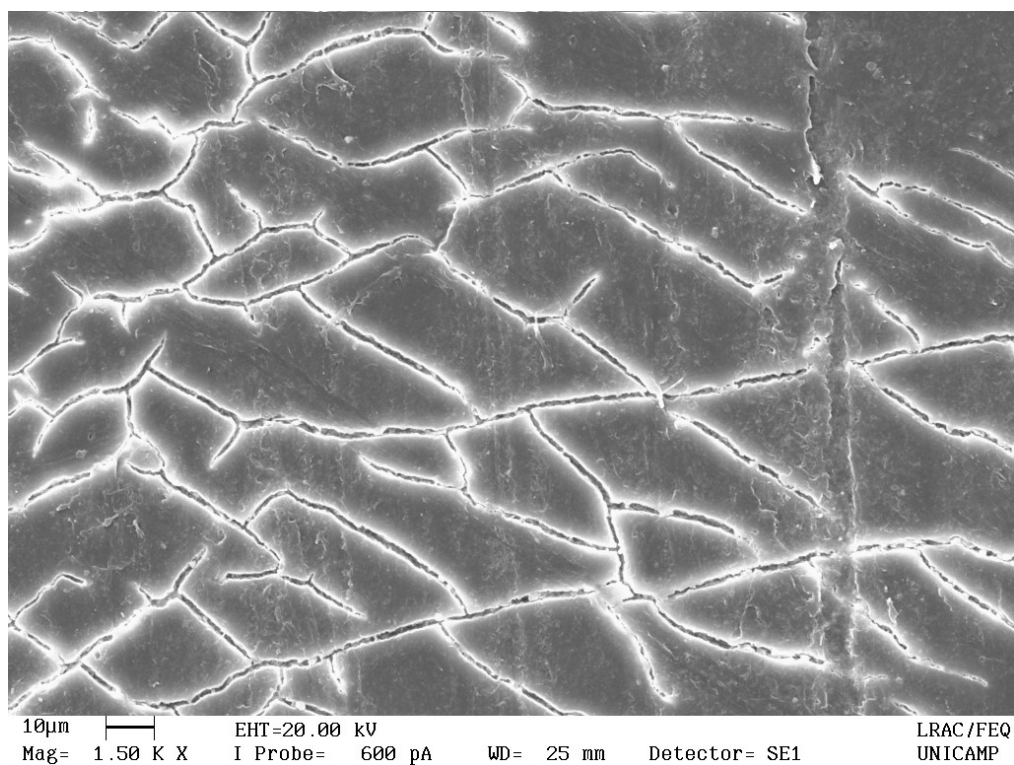


Figura E.13. Microscopia da amostra PBAT+SEP2,5 após 4 meses de desintegração em solo.

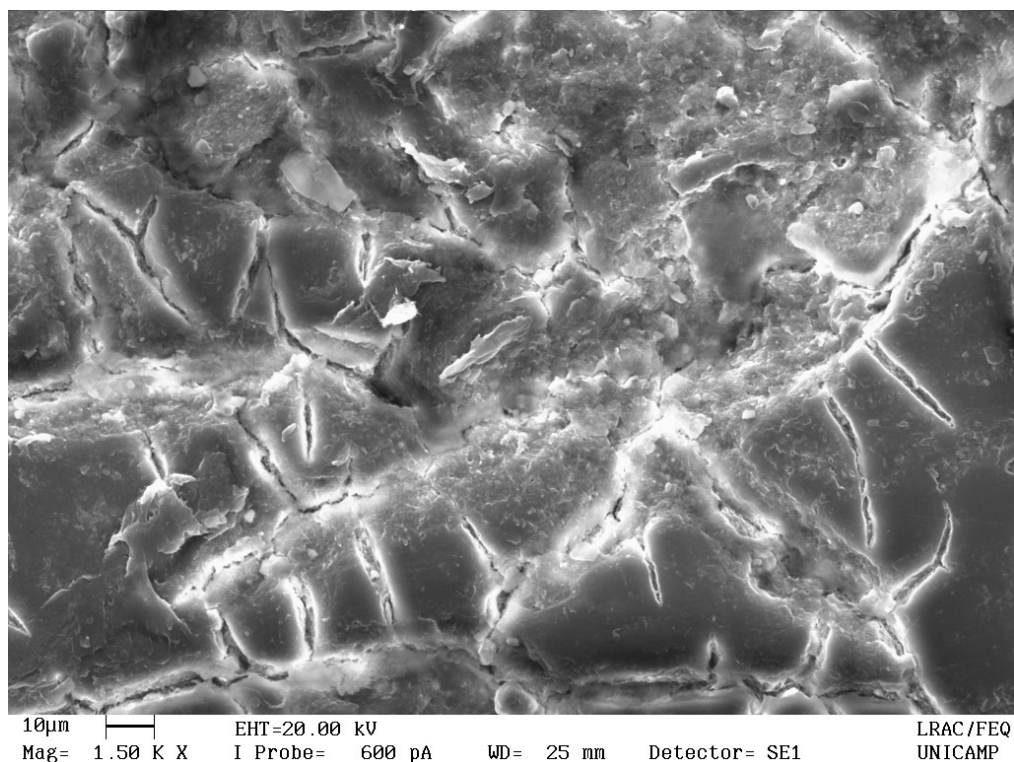


Figura E.14. Microscopia da amostra PBAT+nTiO₂0,7 após 4 meses de desintegração em solo.

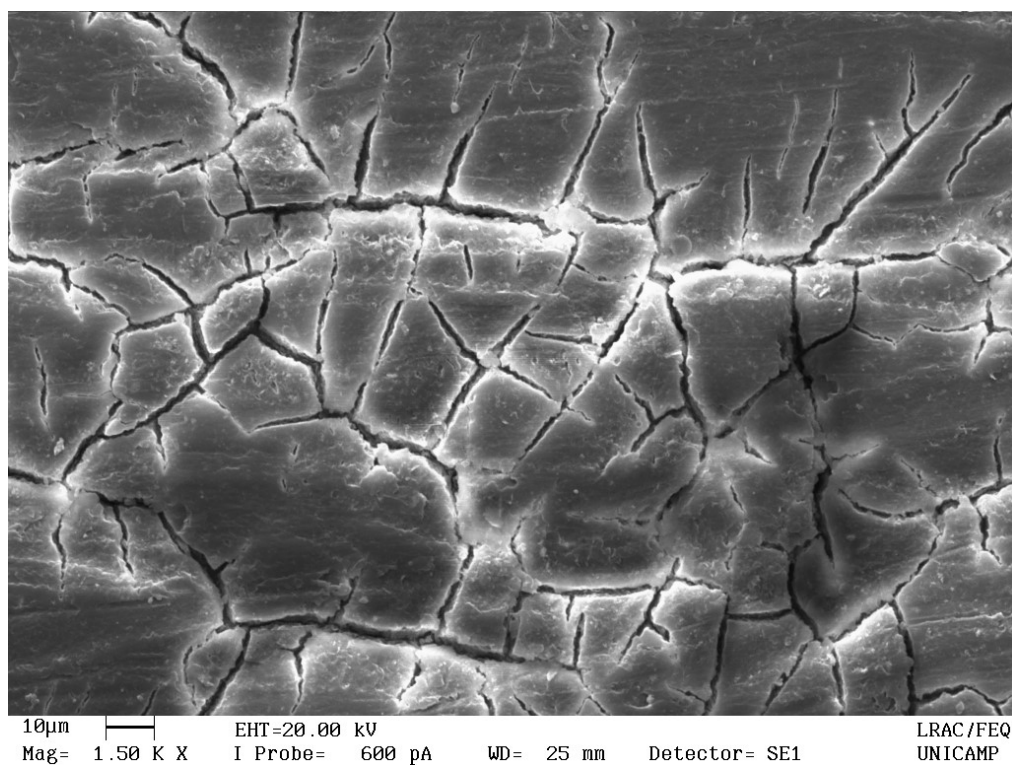


Figura E.15. Microscopia da amostra M7S1T1,2 após 6 meses de desintegração em solo.

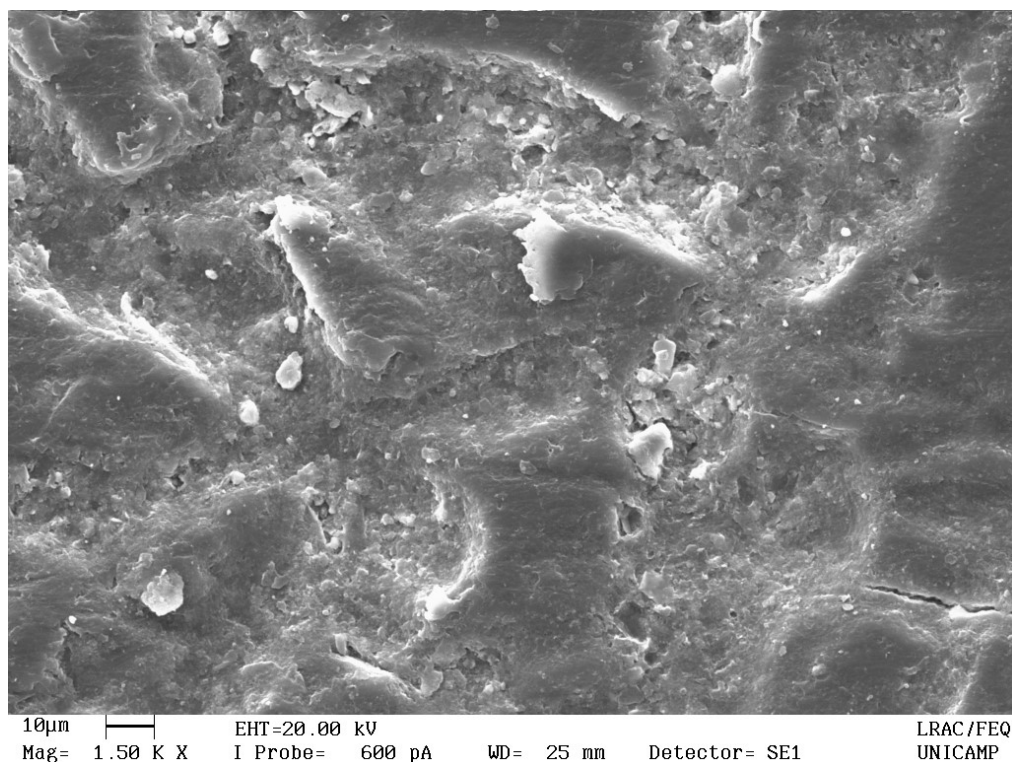


Figura E.16. Microscopia da amostra M7S4T1,2 após 6 meses de desintegração em solo.

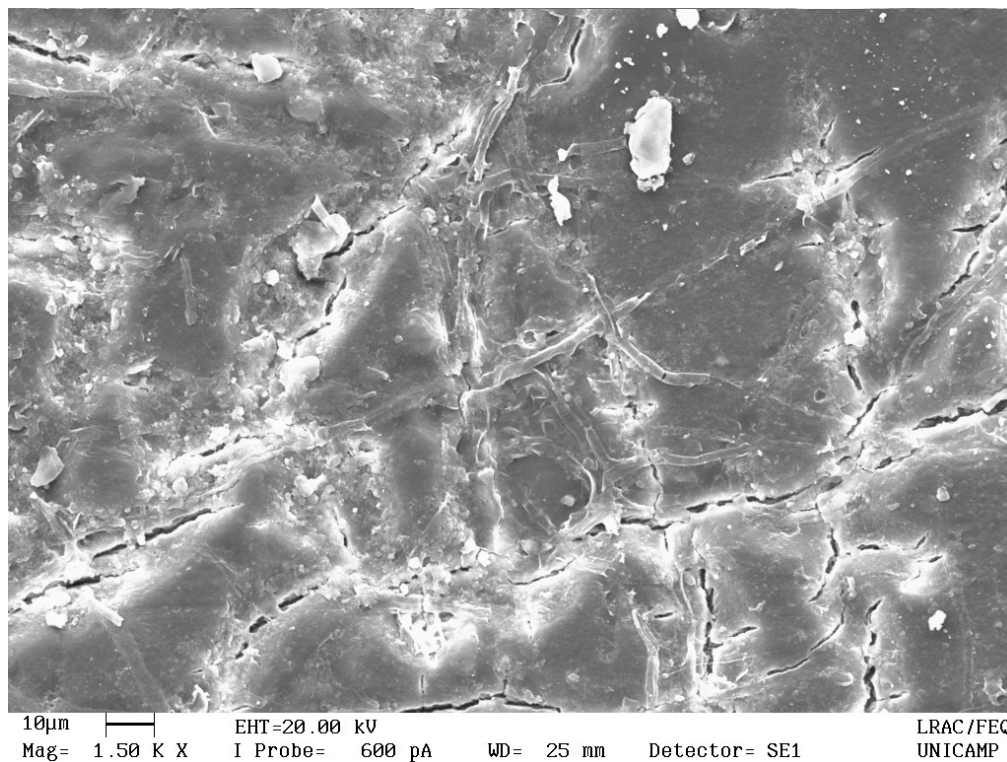


Figura E.17. Microscopia da amostra M9S2,5T0,7 após 6 meses de desintegração em solo.

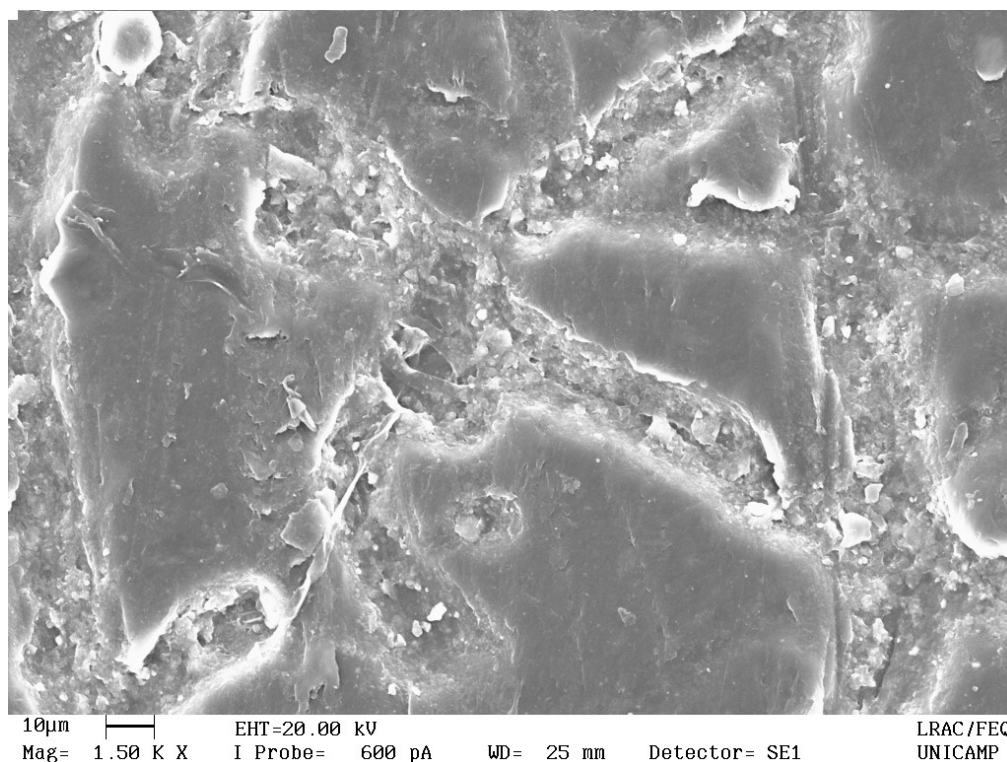


Figura E.18. Microscopia da amostra PBAT puro após 6 meses de desintegração em solo.

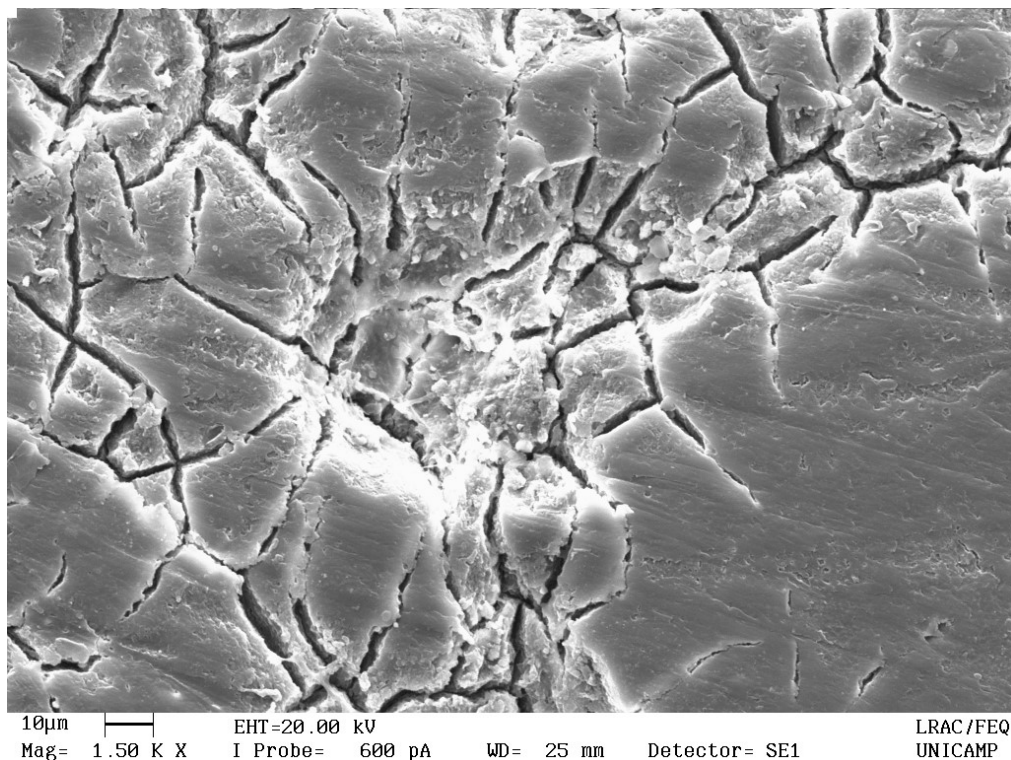


Figura E.18. Microscopia da amostra PBAT+MMT4,5 após 6 meses de desintegração em solo.

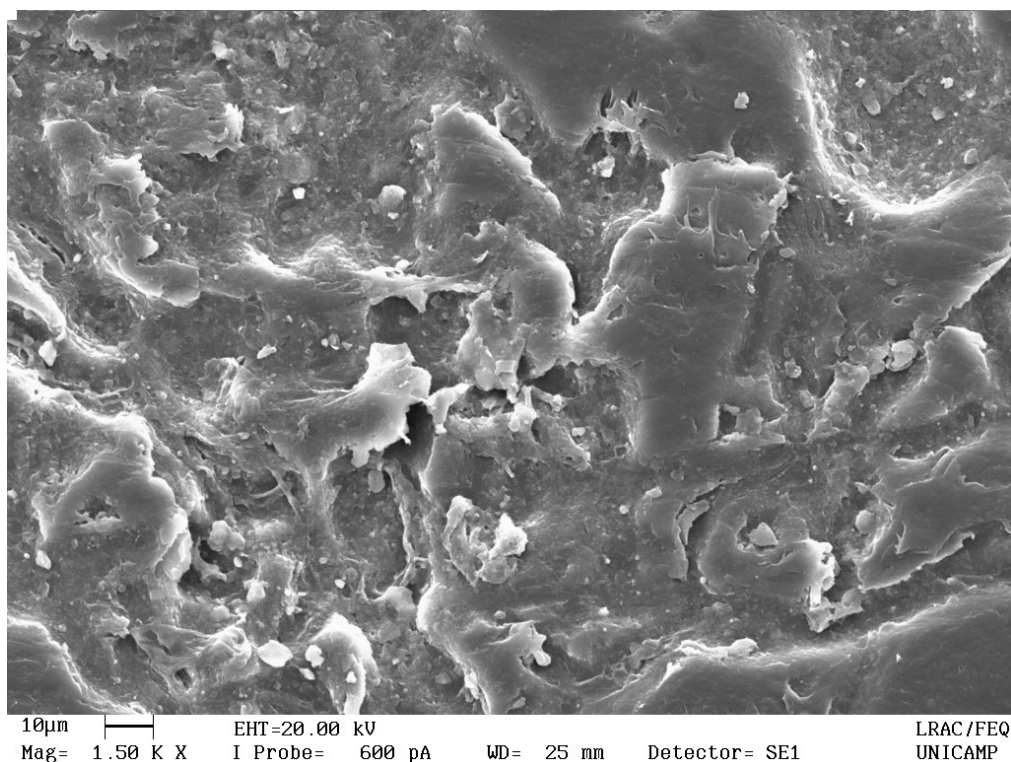


Figura E.20. Microscopia da amostra PBAT+SEP2,5 após 6 meses de desintegração em solo.

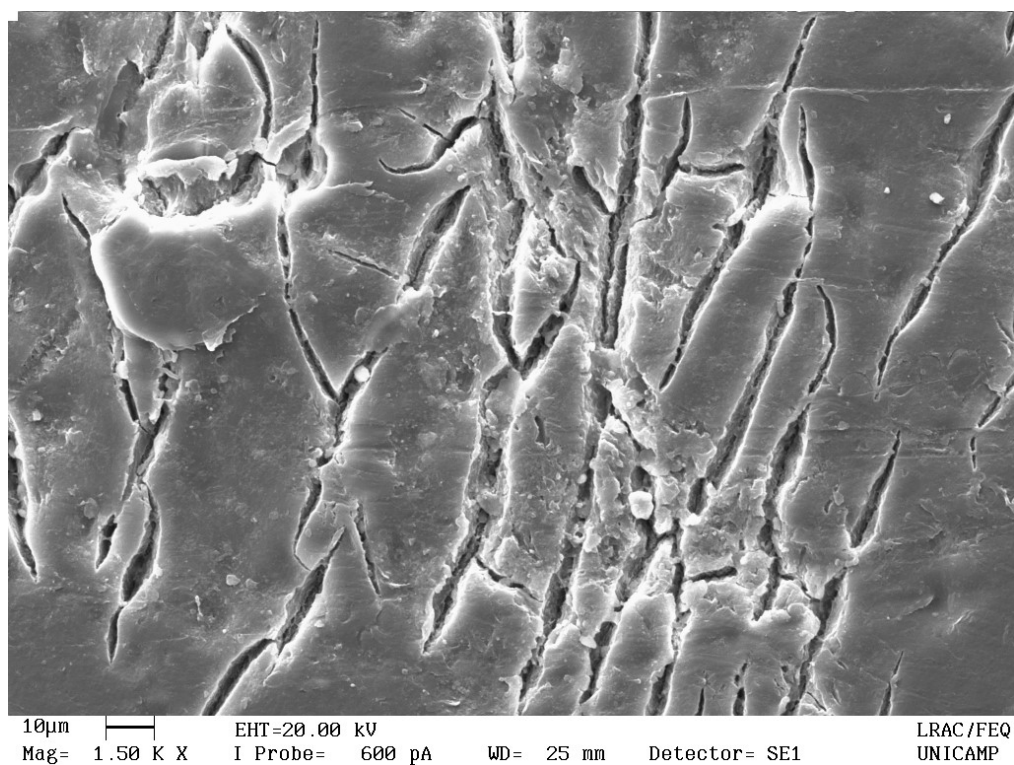


Figura E.21. Microscopia da amostra PBAT+nTiO₂0,7 após 6 meses de desintegração em solo.

