

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Mário André Brito Seixas Nunes

**EFEITO DO TEOR DE TPS E MESOCARPO DE BABAÇU
NAS PROPRIEDADES DA BLENDAS PBAT/TPS**

Campina Grande – PB

2017

Mário André Brito Seixas Nunes

**EFEITO DO TEOR DE TPS E MESOCARPO DE BABAÇU
NAS PROPRIEDADES DA BLENDAS PBAT/TPS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

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

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Augusto Gonçalves Bardi

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

N972e Nunes, Mário André Brito Seixas.
Efeito do teor de TPS e mesocarpo de babaçu nas propriedades da blenda PBAT/TPS / Mário André Brito Seixas Nunes. – Campina Grande, 2017.
120 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho, Prof. Dr. Marcelo Augusto Gonçalves Bardi".
Referências.

1. Polímeros. 2. Blendas. 3. Biocompósitos Poliméricos. 4. Blenda PBAT/TPS. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Bardi, Marcelo Augusto Gonçalves. III. Título.

CDU 678.7 (043)

VITAE DO CANDIDATO

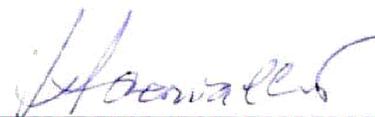
- Engenheiro de Materiais pela UFPB (2015).

MÁRIO ANDRE BRITO SEIXAS NUNES

EFEITO DE TEOR DE TPS E MESOCARPO DE BABAÇU NAS PROPRIEDADES
DE BLENDA PBAT/TPS

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de **Mestre
em Ciência e Engenharia de
Materiais.**

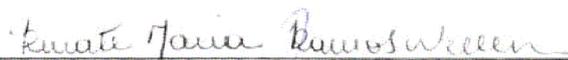
Aprovado em: 21/02/2017



Dr.^a. Laura Hecker de Carvalho
Orientadora
UAEMA/UFCG



Dr. Marcelo Augusto Gonçalves Bardi
Orientador Externo
UFS



Dr.^a. Renate Maria Ramos Wellen
Examinadora Externa
UFPB



Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo
Examinador Interno
UAEMA/UFCG

AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, por me permitir provar mais uma existência.

Aos meus pais por terem colaborado afetivo e financeiramente, nessa outra etapa da minha vida. Assim, com o intuito de devolver-lhes parte desse imenso apoio, dou meu melhor todos os dias, satisfazendo um pouco do desejo paterno de crescimento e aperfeiçoamento constantes.

Aos meus amigos próximos: Bárbara, Hellen e Rennah, por me brindarem com suas presenças ao longo dos anos, as quais tem contribuído para uma vida com mais sorrisos e histórias engraçadas, quebrando a rotina dos dias em que a mente engessada está pela monotonia do cotidiano. Agradeço-lhes por poder ouvir-lhes e mergulhado um pouco nos universos que somos.

À professora Laura, pela sua paciência comigo e por sua disposição em ajudar sempre de todas as formas possíveis. Sinto-me agradecido por ter-lhe conhecido e ter descoberto um pouco dos seus conhecimentos. Espero ter-lhe oferecido com minha convivência, algo que possas levar consigo, ao passar dos anos.

Ao professor Canedo por ter me apresentado a reologia, ensinando-a com primazia, sempre disposto a tirar-me as dúvidas. Agradeço-lhe também por ofertar-me a colaboração conjunta de Gabriella, Vithória e Camila na discussão referente à reologia utilizada em um de nossos artigos.

Ao professor Marcelo e ao professor Rafael, por terem ofertado a oportunidade de explorar a biodegradação dos nossos materiais por técnicas diferentes, as quais irão me possibilitar abranger meus conhecimentos nessa área de forma mais embasada; A todas as pessoas que me ajudaram durante minha dissertação, as quais posso assim descrever:

- Ivo e Álvaro – por colaborarem intensamente nas etapas de mistura e prensagem e por estarem disponíveis mesmo nos horários não usuais;
- Pedro e ao CERTIBIO – por me permitir iniciar na operação do microscópio óptico e assim realizar minhas análises;
- Vithória – por ter me ensinado os primeiros passos de operação do mixer;
- Rômulo – por estar sempre presente, quando precisei fazer qualquer coisa no laboratório;
- Maria – por ter me ajudado na preparação do solo para biodegradação;

- Amélia – por ter permitido a realização dos experimentos de DSC na UFPB;
- Renate – por ter me ensinado como extrair mais informações do DSC, mesmo ainda estando de férias;
- Anna Rafaela – por ter compartilhado a apostilha de Canedo comigo.

A minha namorada Jéssica Raquel, por ter me estimulado a continuar escrevendo sempre que eu perdia a paciência. Por ser minha revisora oficial, sempre apontando o que eu precisava melhorar com um nível de detalhamento e dedicação incríveis. Agradeço pela nossa convivência diária, a qual é extremamente agradável apesar de eu ser um pouco indisciplinado e teimoso. Fico feliz por teres me alimentado todo esse tempo de maneira afetiva e material (ela cozinha muito bem pessoal), sendo pra mim como um anjo da guarda, o qual irei zelar por todo o tempo que me resta.

Aos membros da banca examinadora, Profs. Tomás Melo e Renate Wellen por aceitarem avaliar este trabalho, contribuindo com suas sugestões. E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, o meu muito obrigado.

RESUMO

Este trabalho tem como finalidade investigar a influência da utilização de diferentes temperaturas de processamento, nas propriedades reológicas, mecânicas e na biodegradação, de blendas PBAT/TPS e de um biocompósito baseado em uma dessas blendas. Três blendas de PBAT/TPS (90:10, 80:20, 70:30) e um biocompósito de mesocorpo de babaçu/PBAT/TPS, (17:58:25), foram preparados através da mistura por fusão num reômetro de torque à três temperaturas de processamento distintas (150, 170, 190°C). As amostras para os testes de tração e de biodegradação foram obtidas por prensagem a quente, sendo estas últimas posteriormente enterradas em solo simulado. A caracterização reológica mostrou que temperaturas de processamento mais elevadas reduziram significativamente a massa molecular das blendas e biocompósitos, e que esta redução tendeu a aumentar com a quantidade de TPS na blenda. As propriedades mecânicas do PBAT pouco variaram com a temperatura de processamento. Em geral, as propriedades mecânicas das blendas tendem a diminuir com o teor de amido e a temperatura. Foram alcançadas propriedades otimizadas para as amostras processadas à 170 °C contendo 20% de amido e propriedades não-otimizadas para os sistemas de blendas e biocompósito processados à 190 °C, indicando que a temperatura tem um efeito mais significativo sobre estas propriedades do que a quantidade de TPS. A adição de fibras levou a um sistema com módulo mais elevado e menores resistência e alongamento à ruptura do que o da blenda correspondente em todas as temperaturas de processamento avaliadas. Os testes de biodegradação revelaram altas taxas de degradação para as blendas e biocompósitos, sendo esta redução proporcional à quantidade de TPS. O PBAT não apresentou perda de massa significativa em até 12 semanas de exposição ao solo. A análise morfológica mostrou evidências de erosão superficial para todas as blendas e o biocompósito, a partir da 6ª semana. As análises de calorimetria exploratória diferencial mostraram que o aumento no tempo biodegradação levou a um aumento progressivo das temperaturas de fusão e de cristalização e a uma redução na velocidade de cristalização dos sistemas de blenda e biocompósito. Em relação ao PBAT, não foram observadas variações nas propriedades térmicas no intervalo de tempo de biodegradação avaliado.

Palavras-chave: PBAT. TPS. Blendas. Biocompósitos. Biodegradação.

ABSTRACT

This work aims to investigate the influence of the use of different processing temperatures on rheological, mechanical and biodegradation properties of PBAT/TPS blends and of a biocomposite based on one of these blends. Three PBAT/TPS blends (90:10, 80:20, 70:30) and a biocomposite based on babassu mesocarp/PBAT/TPS, (17:58:25), were prepared by melt blending on a torque rheometer at three different processing temperatures (150, 170, 190 °C). The samples for the tensile and biodegradation tests were obtained by hot pressing, the latter being later buried in simulated soil. The rheological characterization showed that higher processing temperatures reduced significantly the molecular weight of the blends and biocomposites, and that this reduction tended to increase with the amount of TPS in the blend. The mechanical properties of the PBAT hardly changed with processing temperature. In general, the mechanical properties of the blends tend to decrease with starch content and temperature. Optimum properties were achieved for the samples processed at 170 °C containing 20% starch and unoptimized properties for the blends and biocomposite systems processed at 190 °C, indicating that the temperature had a more significant effect on these properties than the amount of TPS. The addition of fibers led to a system with higher modulus and a lower strength and elongation at break than that of the corresponding blend at all processing temperatures investigated. Biodegradation tests revealed high degradation rates for the blends and biocomposites, this reduction being proportional to the amount of TPS in the systems. The blend with the highest fraction of thermoplastic starch presented a biodegradation rate equivalent to that of the biocomposite. PBAT did not show significant mass loss after being buried in soil for up to 12 weeks. Morphological analysis showed that after 6 weeks burial all blends and biocomposites displayed evidence of surface erosion. Differential scanning calorimetry analyzes showed that the increase in biodegradation exposure time led to a progressive increase in melting and crystallization temperatures and to a reduction in the crystallization rate of the blends and biocomposite systems.

Keywords: PBAT. TPS. Blends. Biocomposites. Biodegradation.

PUBLICAÇÕES

NUNES, M. B. S.; MARINHO, V. A. D.; FALCÃO, G. A. M.; CANEDO, E. L.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H. Rheological and mechanical properties of PBAT/TPS blends and its biocomposite with babassu mesocarp. **Polymer Bulletin**, 2017, submetido.

NUNES, M. B. S.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H. Biodegradação em solo simulado de blendas de PBAT/TPS e seus biocompósitos com mesocarpo de babaçu. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2017, aceito.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do PBAT (Kijchavengkul <i>et al.</i> , 2010).....	19
Figura 2 – Estrutura molecular do amido (Sangwan <i>et al.</i> , 2014).....	20
Figura 3 – Representação esquemática do processo de extrusão do amido (Avérous e Pollet, 2012).	21
Figura 4 – Interior do coco babaçu (Projeto Babcoäll visa potencializar os recursos integrais do coco babaçu, 2015).	22
Figura 5 – Produtos da industrialização do coco babaçu (Adaptado de May, 1990).23	
Figura 6 – Processo de hidrólise enzimática dos poliésteres alifáticos (Bikiaris, 2013).	26
Figura 7 – Mecanismos de degradação propostos do PBAT (Al-Itry <i>et al.</i> , 2012).	29
Figura 9– Geometria e dimensões da amostra de tração, tipo IV (ASTM D638) (Standard, 2010).	43
Figura 10 – Corpos de prova obtidos a partir dos moldes de biodegradação e tração, respectivamente.	43
Figura 11 – Sistema de biodegradação em solo simulado.....	47
Figura 12 – Esquema de organização dos corpos de prova para biodegradação.....	47
Figura 13 – Curva de torque (a) e temperatura (b) versus tempo para a blenda PBAT/20% TPS processada à diferentes temperaturas da parede da câmara (indicado).....	49
Figura 14 – Torque médio terminal ajustado para os polímeros puros, blendas e biocompósito, processados a diferentes temperaturas da parede da câmara.	52
Figura 15 – Taxa relativa de diminuição do torque ajustado para os polímeros puros, blendas e biocompósito, processados a diferentes temperaturas da parede da câmara.	53
Figura 16 – Taxa relativa de diminuição da massa molar ponderal média para os polímeros puros, blendas e biocompósito, processados a diferentes temperaturas da parede da câmara.	54
Figura 17 – Corpos de prova de tração para as composições de polímero puro, blendas e biocompósitos, avaliados em diferentes temperaturas de processamento.	56

Figura 18 – Resistência à tração (A), alongamento na ruptura (B) e módulo de elasticidade (C) para as amostras poliméricas (NB - refere-se às amostras que não romperam).....	58
Figura 19 – Curvas de variação de massa do PBAT, PBAT/10%TPS, PBAT/30%TPS e do biocompósito em função do tempo de biodegradação ao solo.....	62
Figura 20 – Fotografias das composições poliméricas biodegradadas.	65
Figura 21 - Microscopia óptica da superfície das amostras biodegradadas.....	66
Figura 22 - Curvas de DSC do PBAT (A), PBAT/10%TPS (B), PBAT/30%/TPS (C) e biocompósito (D) no segundo aquecimento.	67
Figura 23 – Curvas de DSC do PBAT (A), PBAT/10%TPS (B), PBAT/30%/TPS (C) e biocompósito (D) no primeiro resfriamento.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições das blendas e temperaturas de processamento.	41
Tabela 2 – Valores de densidade, composições e massa calculada para os componentes individuais, blendas, compósitos e polímeros puros.	42
Tabela 3 – Parâmetros terminais de processamento (8 – 10 min).	50
Tabela 4 – Valores de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade do PBAT, das composições da blenda PBAT/TPS e do biocompósito..	59
Tabela 5 – Valores de variação de massa obtidos para as blendas PBAT/TPS e seu biocompósito.	63
Tabela 6 – Parâmetros de fusão para todos os testes.	69
Tabela 7 – Parâmetros de cristalização para todos os testes.	73

LISTA DE SÍMBOLOS

$\bar{c}_{1-99\%}$ - Taxa média global de cristalização

$\bar{c}_{20-80\%}$ - Taxa média central de cristalização

c_{\max} - Taxa máxima de cristalização

β - Coeficiente (exponencial) da temperatura da viscosidade

ΔH_c - Calor latente de cristalização

ΔH_m - Calor latente de fusão

ΔT_c - Intervalo de cristalização

ΔT_m - Intervalo de fusão

ΔX_c - Fração cristalina

ΔZ^* - Queda no torque ajustado durante o intervalo de processamento terminal

T_0 - Temperatura da parede da câmara

$T_{1/2}$ - Temperatura média (de fusão ou cristalização)

$\tau_{\frac{1}{2}}$ - Tempo necessário para alcançar 50% da transformação do polímero cristalizável

a partir do início do evento (de fusão ou cristalização)

$T_{1\%}$ - Temperatura inicial (de fusão ou cristalização)

$T_{99\%}$ - Temperatura final (de fusão ou cristalização)

T_c - Temperatura do pico de cristalização

T_{mp} - Temperatura do pico de fusão

R_M - Taxa relativa de redução da massa molar média

Z^* - Torque ajustado

\bar{Z}^* - Torque médio ajustado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Poli(butileno-adipato-co-tereftafato) (PBAT)	19
2.2	Amido termoplástico (TPS)	20
2.3	Coco Babaçu	22
2.4	Mesocarpo de babaçu	23
2.5	Blendas PBAT/TPS.....	24
2.6	Biodegradação.....	24
2.6.1	Mecanismos de biodegradação	25
2.6.2	Fatores que afetam a biodegradabilidade dos polímeros.....	26
2.6.2.1	Fatores de influência indireta.....	26
2.6.2.1.1	Degradação térmica	27
2.6.2.1.2	Degradação química	29
2.6.2.2	Fatores de influência direta	30
2.6.2.2.1	Massa molar	30
2.6.2.2.2	Morfologia.....	31
2.6.2.2.3	Grau de cristalinidade.....	31
2.6.2.2.4	Característica de Hidrofilicidade /Hidrofobicidade	31
2.6.2.2.5	Flexibilidade da cadeia	31
2.6.2.2.6	Tratamentos químicos e radiação	32
2.7	Cuidados durante o processamento da blenda PBAT/TPS	32
2.8	Métodos de avaliação da biodegradação	33
2.8.1	Método Respirométrico	33
2.8.2	Avaliação morfológica	34
2.8.3	Método Gravimétrico	34
2.8.4	Avaliação física e morfológica.....	35
2.8.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ...	35
2.8.6	Cromatografia.....	35
2.8.7	Técnicas Microbiológicas	35
2.9	Biodegradação de biocompósitos com fibras lignocelulósicas	36
2.9.1	Biodegradação do PBAT e seus biocompósitos	37
2.9.2	Biodegradação do TPS e seus biocompósitos	38

2.9.3	Biodegradação da blenda de PBAT/TPS e seus biocompósitos	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1	Materiais	40
3.2	Metodologia	40
3.2.1	Preparação das formulações	40
3.2.2	Processamento no misturador interno.....	41
3.2.3	Preparação dos corpos de prova	42
3.2.4	Caracterizações das blendas, compósitos e componentes puros	43
3.2.4.1	Avaliação do grau de degradação através do torque ajustado	43
3.2.4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	45
3.2.4.3	Microscopia óptica (MO)	46
3.2.4.4	Ensaio de tração	46
3.2.4.5	Ensaio de biodegradação.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1	Caracterização Reológica.....	49
4.2	Avaliação visual dos corpos de prova.....	54
4.3	Propriedades mecânicas	57
4.4	Biodegradação em solo simulado.....	61
4.5	Análise morfológica.....	64
4.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	67
4.6.1	Fusão – Efeito do tempo de biodegradação.....	67
4.6.2	Fusão – Efeito da composição	70
4.6.3	Cristalização – Efeito do tempo de biodegradação	70
4.6.4	Cristalização – Efeito da composição.....	72
5	CONCLUSÕES	74
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
	APÊNDICE 1	93
	APÊNDICE 2	96
	APÊNDICE 3	98
	APÊNDICE 4	99
	APÊNDICE 5	100
	APÊNDICE 6	101
	APÊNDICE 7	102

APÊNDICE 8.....	103
APÊNDICE 9.....	104
APÊNDICE 10.....	105
APÊNDICE 11.....	106
APÊNDICE 12.....	107
APÊNDICE 13.....	108
APÊNDICE 14.....	109
APÊNDICE 15.....	110
ANEXO A.....	111
ANEXO B.....	114

1 INTRODUÇÃO

O aumento significativo na produção de polímeros comerciais sem o atributo da biodegradabilidade, especialmente dos plásticos *commodities* utilizados nas indústrias de embalagem e na agricultura, põe em foco os potenciais problemas decorrentes da acumulação de plásticos no meio ambiente e a poluição ambiental provocada pelos mesmos já que estes podem persistir por séculos quando descartados indiscriminadamente (Albertsson *et al.*, 1987). Isto tem aumentado a preocupação sobre a degradação de polímeros e promovido pesquisas ao redor do mundo, que visam modificar produtos atuais para promover a sua degradação (Kawai, 1995).

Diversos materiais têm sido pesquisados na tentativa de buscar soluções ambientalmente favoráveis. Como alternativa para redução do impacto ambiental surge uma nova classe de materiais, os biopolímeros. Estes materiais podem ser derivados de fontes renováveis, tais como à base de amido ou de celulose, ou derivados do petróleo como a policaprolactona (PCL) ou poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (Kijchavengkul *et al.*, 2008; Thompson *et al.*, 2009). Dentre os polímeros biodegradáveis, o poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT) e o amido termoplástico (TPS) vêm recebendo destaque nos últimos anos (Cerclé *et al.*, 2013; Fukushima *et al.*, 2013; Hietala *et al.*, 2013; Prachayawarakorn *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2015).

O amido termoplástico é uma alternativa sustentável aos polímeros derivados do petróleo, por ser um polímero natural derivado da fotossíntese das plantas e totalmente biodegradável tanto no solo quanto na água (Ray e Bousmina, 2005). Apesar do seu grande potencial para aplicações em materiais agrícolas e de embalagens, ele é altamente hidrofílico, o que o torna muito suscetível à umidade, provocando alterações em sua estabilidade dimensional e nas propriedades mecânicas (Yoon *et al.*, 2006; Peñaranda Contreras *et al.*, 2008), além de ser difícil de processar devido à sua viscosidade intrinsecamente elevada (Park *et al.*, 2002; Olivato *et al.*, 2013). Para superar essas desvantagens, diferentes estratégias têm sido empregadas, tais como: modificação química do amido (Olivato *et al.*, 2013; Ortega-Toro *et al.*, 2016), associação do TPS com outros compostos para obtenção de blendas biodegradáveis (Cerruti *et al.*, 2011; Babaei *et al.*, 2015; Wei *et al.*, 2015), e adição de cargas (Olivato *et al.*, 2015; González Seligra *et al.*, 2016).

O TPS muitas vezes é misturado com outros polímeros, tais como o PBAT, um copoliéster alifático-aromático sintético totalmente biodegradável, o qual combina o atributo da biodegradabilidade com propriedades mecânicas semelhantes às aquelas observadas no polietileno de baixa densidade (PEBD) (Yamamoto *et al.*, 2005; Mohanty e Nayak, 2010). Além disso, o PBAT é totalmente compatível com a especificação para polímeros compostáveis da ASTM D6400 (Siegenthaler *et al.*, 2011). No entanto, como todos os outros plásticos biodegradáveis, seu alto custo tem dificultado sua utilização em diversas aplicações.

De forma a minimizar as desvantagens apresentadas pelo PBAT e TPS, blendas e biocompósitos desses polímeros têm sido desenvolvidos (Someya *et al.*, 2007; Wang e Hung, 2007; Mohanty e Nayak, 2009; Ren *et al.*, 2009; Nayak, 2010; López *et al.*, 2013; Olivato *et al.*, 2015; Wei *et al.*, 2015). Estes materiais apresentam maior hidrofobicidade do que o TPS e melhores propriedades mecânicas e térmicas do que o PBAT, além de preservarem as características biodegradáveis dos polímeros isolados (Siegenthaler *et al.*, 2011).

Dentre as cargas que têm sido utilizadas, as fibras lignocelulósicas têm se mostrado adequadas na preparação de biocompósitos contendo TPS, pois apresentam forte compatibilidade com a matriz polimérica, evitando a recristalização do amido (Ma *et al.*, 2005; Bootklad e Kaewtatip, 2013) e melhorando outras propriedades como a resistência à tração, a estabilidade térmica e a resistência à água em comparação com o TPS puro (Curvelo *et al.*, 2001; Alvarez e Vázquez, 2004; Ma *et al.*, 2005; Teixeira *et al.*, 2009; Guimarães *et al.*, 2010; Kaushik *et al.*, 2010; Prachayawarakorn *et al.*, 2010). Em relação aos biocompósitos de PBAT, as fibras lignocelulósicas oferecem vantagens em termos de redução de custo e aumento na biodegradabilidade, além de apresentarem boa interação com o PBAT devido ao caráter parcialmente hidrofílico deste polímero (Puglia *et al.*, 2003; Kozłowski e Władyska-Przybylak, 2008).

Apesar de existirem alguns estudos envolvendo compósitos argilosos de PBAT/TPS, são poucos os trabalhos que estudam as blendas e biocompósitos de PBAT/TPS com fibras lignocelulósicas. Além disso, não foi encontrado nenhum estudo que avalie a influência de diferentes temperaturas de processamento nas propriedades mecânicas e reológicas dos referidos materiais. Nesse sentido, este estudo tem por objetivo avaliar a compostabilidade de blendas PBAT/TPS e seu biocompósito com mesocarpo de babaçu. Inicialmente foram explorados os efeitos

das diferentes composições e temperaturas de processamento, nas propriedades reológicas e mecânicas dos sistemas. Em seguida, foram avaliadas as alterações morfológicas resultantes da biodegradação assim como a influência da composição nas variações de massa e nas propriedades térmicas dos sistemas em estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poli(butileno-adipato-co-tereftafato) (PBAT)

O PBAT é um copoliéster aromático alifático produzido a partir de recursos à base de petróleo e certificado como compostável pelo Instituto de Produtos Biodegradáveis (BPI) de acordo com a especificação ASTM D6400. É constituído por dois tipos de dímeros. Uma seção rígida formada pelo 1,4-butanodiol e ácido tereftálico (BT) e uma seção flexível que consiste em monômeros de 1,4 butanodiol e ácido adípico (BA) (Figura 1).

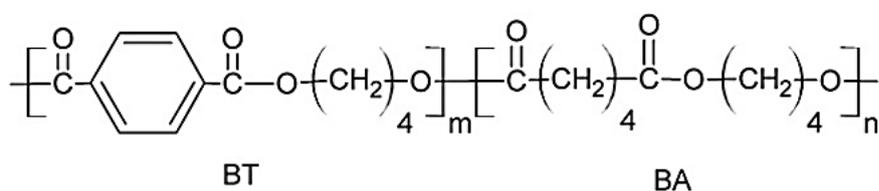


Figura 1 - Estrutura química do PBAT (Kijchavengkul *et al.*, 2010).

Este polímero foi desenvolvido para ser um material forte e flexível com propriedades mecânicas semelhantes às do polietileno (PE), pois combina a boa biodegradabilidade, conhecida dos poliésteres alifáticos, com as boas propriedades mecânicas dos poliésteres aromáticos. Seus filmes são resistentes ao rasgamento e flexíveis, bem como resistentes à água e a flutuações de umidade. Por ser um termoplástico, pode ser processado em equipamentos padrão para poliolefinas. Sua principal utilização ocorre em aplicações de filmes. A altíssima resistência e energia de ruptura são características dos produtos de PBAT que excedem significativamente as respectivas propriedades dos filmes de PE (Siegenthaler *et al.*, 2011).

As propriedades acima podem ser melhoradas incorporando-se cargas convencionais/ou de nanocargas. Verificou-se que a adição de nanocargas é capaz de conferir propriedades multifuncionais a vários polímeros (propriedades magnéticas, catalítica, ópticas, eléctricas, térmica e mecânicas melhoradas), quando comparados com formulações convencionais do mesmo material (Qin *et al.*, 1999; Webster *et al.*, 2000; Ferrari, 2005; Vasir *et al.*, 2005).

2.2 Amido termoplástico (TPS)

Termoplásticos à base de amido são uma alternativa sustentável para polímeros derivados do petróleo (Ray e Bousmina, 2005). O amido é um carboidrato natural derivado da fotossíntese das plantas, estando amplamente disponível a partir de diversas fontes, as quais incluem: trigo, arroz, milho e batata. O amido consiste em dois isômeros estruturais, o polissacarídeo de amilose linear (1,4-anidroglicopirranose), e o polissacarídeo de amilopectina, altamente ramificada (incluindo as ligações nos ramos 1,4- e 1,6-) (Figura 2) (Sponsler, 1923; Manners, 1989). O amido termoplástico (TPS), obtido pelo processamento a quente do amido com água e/ou polióis como o glicerol, assim como o amido, é totalmente biodegradável tanto no solo quanto na água (Ray e Bousmina, 2005).

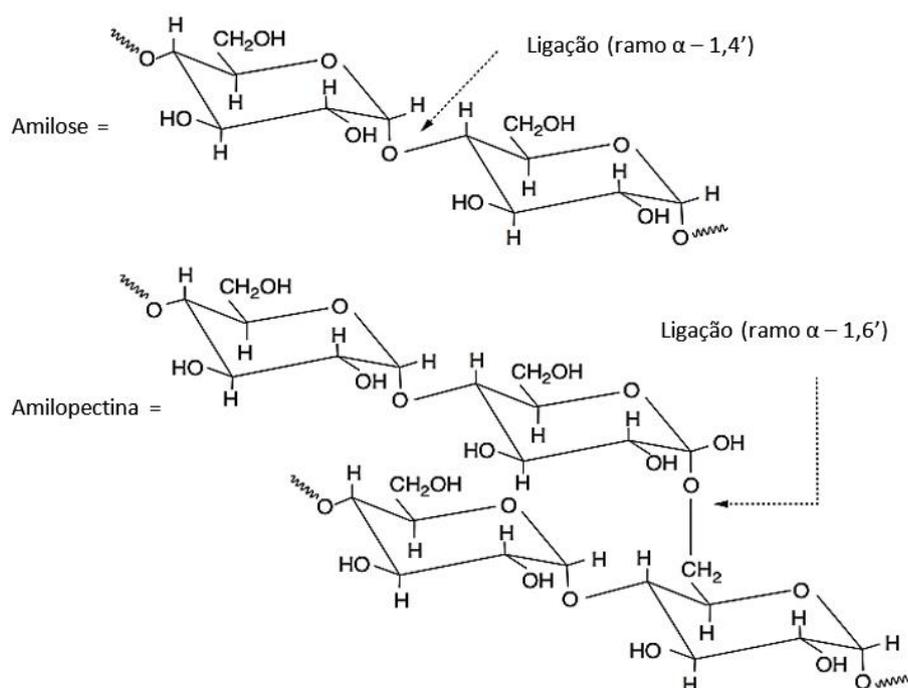


Figura 2 – Estrutura molecular do amido (Sangwan *et al.*, 2014).

O amido ocorre naturalmente na forma de grânulos discretos, tendo as cadeias curtas de amilopectina ramificada, a capacidade de formar estruturas helicoidais e de se cristalizar. Os grânulos de amido apresentam propriedades hidrófilas, fortes associações intermoleculares através de ligações de hidrogênio formadas pelos grupos hidroxila na superfície do grânulo (Smithipong *et al.*, 2013) e uma elevada temperatura de transição vítrea. Essas características fazem com que o

amido puro não possa ser fundido nem processado, sem tratamento prévio (Swanson *et al.*, 1993; Jang e Pyun, 1996).

Dessa forma, para a obtenção do amido termoplástico, são usados plastificantes em altas temperaturas e de forças de cisalhamento (Figura 3). O agente plastificante é necessário na preparação do TPS com o intuito de reduzir sua fragilidade e evitar o rachamento durante seu transporte e armazenamento. Além disso, a adição de um plastificante, conjuntamente com as elevadas temperaturas e forças de cisalhamento, ajudam na redução da intensidade da ligação de hidrogênio entre as moléculas de amido, ao mesmo tempo em que aumenta seu volume molecular (Wang e Hung, 2007; Dai *et al.*, 2010), levando à formação de um material flexível.

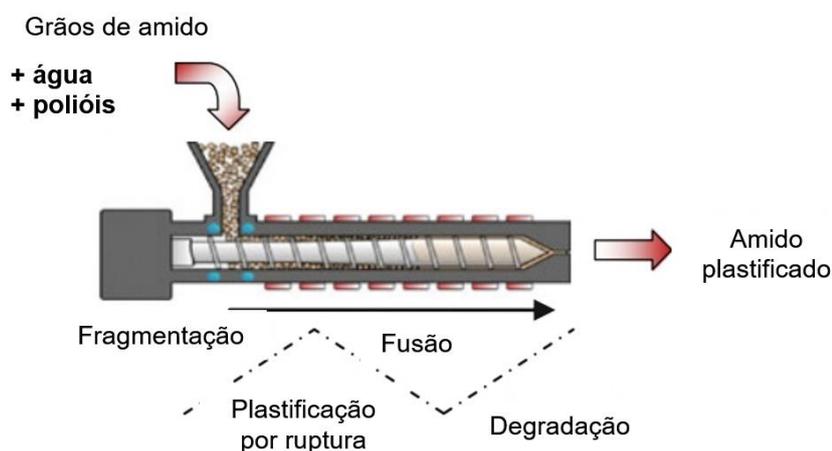


Figura 3 – Representação esquemática do processo de extrusão do amido (Avérous e Pollet, 2012).

Além da morfologia, a plastificação do amido também envolve mudanças nas características das suas transições térmicas, tais como a temperatura de transição vítrea, que é deslocada de valores acima de 200 °C (amido nativo) para valores inferiores aos 100 °C (TPS). Como resultado, o amido torna-se um material, facilmente processável em equipamentos industriais para polímeros e com propriedades mecânicas semelhantes às dos polímeros à base de petróleo (Bemiller e Whistler, 2009). Plastificantes comuns para polímeros hidrófilos, tais como o amido, são compostos de glicerol e outros compostos de baixo peso molecular como poli-hidroxi, uréia, poliésteres e água. Contudo, o TPS tem desvantagens quando comparado com materiais plásticos sintéticos, tais como sua alta capacidade para absorver água e reduzidas propriedades mecânicas e térmicas (Savadekar e Mhaske, 2012).

2.3 Coco Babaçu

Orbignya phalerata Mart, é uma palmeira oleaginosa cujo fruto é conhecido como coco babaçu, coco de macaco, aguaçu ou uauaçu (Corrêa, 1984; Anderson *et al.*, 1987). Seu fruto, o babaçu (*Orbignya pharelata*), desempenha um relevante papel social, principalmente devido a grande capacidade de absorção de mão-de-obra, especialmente na entre safra das culturas tradicionais (Albiero *et al.*, 2007). Sua área de ocorrência natural no Brasil é avaliada em cerca de 18 milhões de hectares, onde apenas os estados do Maranhão e Piauí representam mais de 70% deste total, com o restante distribuído pelos estados do Mato Grosso, Tocantins, Goiás, Minas Gerais, Amazonas e Bahia (Franco, 2010).

Os babaçuais apresentam uma cobertura de mais de 10 milhões de hectares, apenas no Estado do Maranhão, com uma produção de amêndoas que chega a cerca de 200 mil toneladas por ano, as quais produzem 70 mil toneladas de óleo (Souza *et al.*, 1996). A avaliação proporcional das diferentes partes que compõem o fruto do babaçu mostra que 13% do peso total do fruto correspondem ao epicarpo; 20% ao mesocarpo, 60% ao endocarpo e 7% às amêndoas (Rosenthal e Espindola, 1975), como mostrado na Figura 4. O emprego do babaçu, a partir das amêndoas, se restringe principalmente a produção de óleo, para fins culinários e industriais. As demais partes do fruto oferecem perspectivas animadoras para a produção de carvão, alcatrão, gás combustível e álcool, para fins energéticos, ou de amido, de elevado valor alimentício e industrial, como representado na Figura 5 (Frazão, 2001).

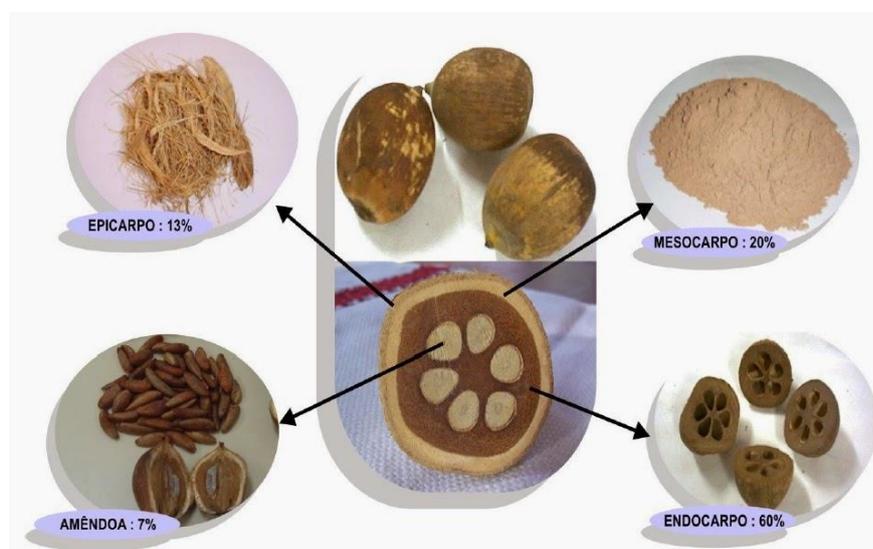


Figura 4 – Interior do coco babaçu (Projeto Babcoäll visa potencializar os recursos integrais do coco babaçu, 2015).

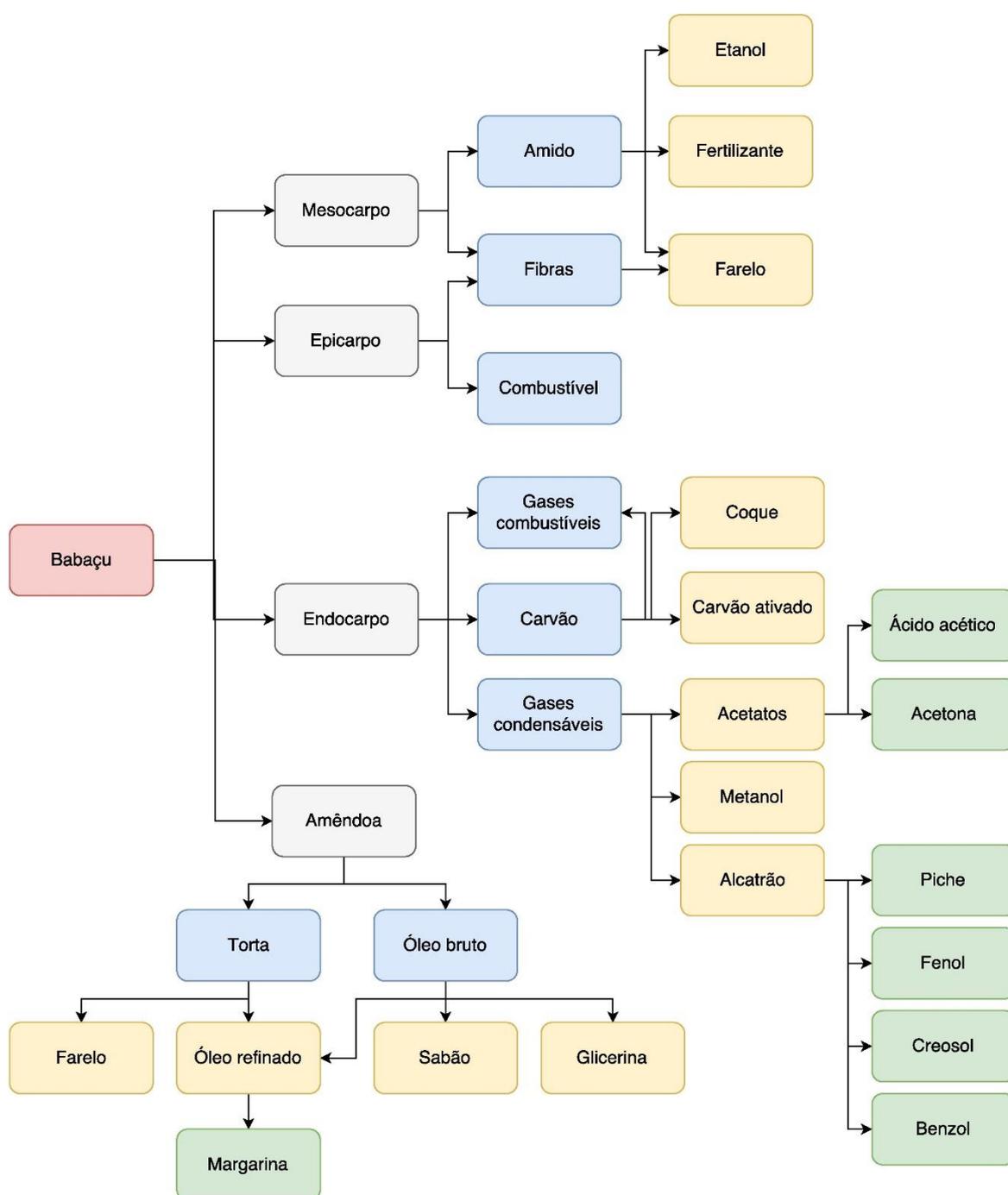


Figura 5 – Produtos da industrialização do coco babaçu (Adaptado de May, 1990).

2.4 Mesocarpo de babaçu

O mesocarpo do babaçu é a substância colhida entre o epicarpo e o endocarpo do coco de babaçu. Sua farinha é formada através da secagem, trituração e peneiramento do pó, o qual é posteriormente umedecido e finalmente torrado em fogo alto (Prance, 1985). Segundo Rosenthal (1975), o mesocarpo é formado por 68,3%

de amido; 1,54% de proteínas; 0,27% de lipídios; 1,25% de glicídios solúveis, 2,51% de fibras e aminoácidos. Além disso, apresenta hemicelulose e pentosanas (Garros-Rosa, 1986) entre outras substâncias orgânicas.

É principalmente utilizado como alimento e medicamento. Dados etnobotânicos indicam que essa farinha pode ser utilizada no tratamento de feridas crônicas, úlceras gástricas e duodenais e inflamações diversas, tumores, obesidade entre outras doenças (Guerra et al., 2001; Carvalho Filho, 2003).

2.5 Blendas PBAT/TPS

Embora materiais de base biológica ofereçam uma maior sustentabilidade, muitas vezes eles apresentam baixas propriedades físicas, incluindo resistência à tração, hidrofobicidade e capacidade de serem processados por métodos convencionais (Smith, 2005). Geralmente estas deficiências são solucionadas, ou pela modificação do biopolímero ou pela adição de um segundo material ou carga.

Uma maneira comum de reduzir as complicações associadas com os polímeros biodegradáveis se dá através da mistura com outros polímeros. As blendas poliméricas constituem uma alternativa rápida e barata na criação de novos materiais com propriedades potencialmente sinérgicas. Além disso, as propriedades da blenda podem ser ajustadas alterando sua composição (Flores, 2008).

Para superar as desvantagens apresentadas pelo PBAT e TPS, blendas de PBAT/TPS tem se mostrado uma excelente alternativa, uma vez que permitem a obtenção de produtos com melhores propriedades mecânicas e térmicas, de elevada hidrofobicidade, com o atributo da biodegradabilidade (Mohanty e Nayak, 2009; Siegenthaler *et al.*, 2011; Bardi *et al.*, 2014; Oliveira *et al.*, 2015; González Seligra *et al.*, 2016).

2.6 Biodegradação

O termo "biodegradação" indica um processo de degradação, provocada por organismos vivos tais como bactérias, leveduras, fungos e algas. Nesse processo, o plástico se desintegra sob condições ambientes num razoável período de tempo, através da redução do grau de polimerização, que leva a formação de porções orgânicas simples (Andrady, 1994).

Degradação é qualquer alteração física ou química no polímero como resultado de fatores ambientais, tais como luz, calor, umidade, condições químicas ou atividade biológica. Resulta de processos que induzem mudanças nas propriedades dos polímeros (deterioração de funcionalidade) devido a reações químicas, físicas ou biológicas, levando à cisão de cadeia e transformações químicas subsequentes, classificadas como degradação (Shah *et al.*, 2008).

Ela tem sido observada nas alterações das propriedades dos materiais tais como suas características mecânicas, óticas ou elétricas, em fissuras, rachaduras, erosão, descoloração, separação de fases ou delaminação. As mudanças incluem cisão de cadeia, transformação química e formação de novos grupos funcionais (Pospisil e Nespurek, 1997). A degradação por sua vez pode ser foto, térmica, mecânica ou biológica (Shah *et al.*, 2008).

2.6.1 Mecanismos de biodegradação

Para que as moléculas orgânicas possam ser utilizadas como fonte de alimento, os microorganismos precisam ser capazes de capturar a substância e metabolizá-la dentro de suas células. Um pré-requisito é que as moléculas sejam solúveis em água e suficientemente pequenas para passar através das paredes e membranas celulares do microorganismo. Os polímeros geralmente não são solúveis em água e, por definição, não são constituídos por moléculas pequenas (Kleeberg *et al.*, 2005).

Inicialmente, as estruturas secundárias do polímero, por exemplo, cristais em um polímero parcialmente cristalino, precisam ser dissolvidas durante o processo de degradação, formando cadeias temporariamente flexíveis, atributo este necessário para que a cadeia possa entrar no sítio catalítico da enzima (Kleeberg *et al.*, 2005)

Pelo menos duas categorias de enzimas estão ativamente envolvidas na degradação biológica dos polímeros: depolimerases extracelulares e intracelulares (Mukai e Doi, 1995; Gu *et al.*, 2011). Durante a degradação, exoenzimas de microrganismos quebram polímeros complexos produzindo moléculas de cadeias curtas, por exemplo, oligômeros, dímeros e monômeros, que são pequenas o suficiente para passar através das membranas bacterianas exteriores semi-permeáveis, e, em seguida, serem utilizados como fonte de carbono e energia. O processo é chamado de despolimerização.

Quando há disponibilidade de O_2 , os microorganismos aeróbios são os principais responsáveis pela destruição de materiais complexos, tendo como produtos finais a biomassa microbiana, CO_2 e H_2O . Por outro lado, sob condições anóxicas, os microorganismos anaeróbios são responsáveis pela deterioração do polímero, tendo como produtos primários biomassa microbiana, CO_2 , CH_4 e H_2O (Figura 3) (Barlaz *et al.*, 1898) (por exemplo, aterros/composto), como descrito na Figura 6.

É importante notar que a biodeterioração e a degradação do substrato polimérico raramente chegam à 100%, pois uma pequena porção do polímero vai ser incorporada na biomassa microbiana, húmus e outros produtos naturais (Nayanan 1993; Atlas e Bartha, 1997).

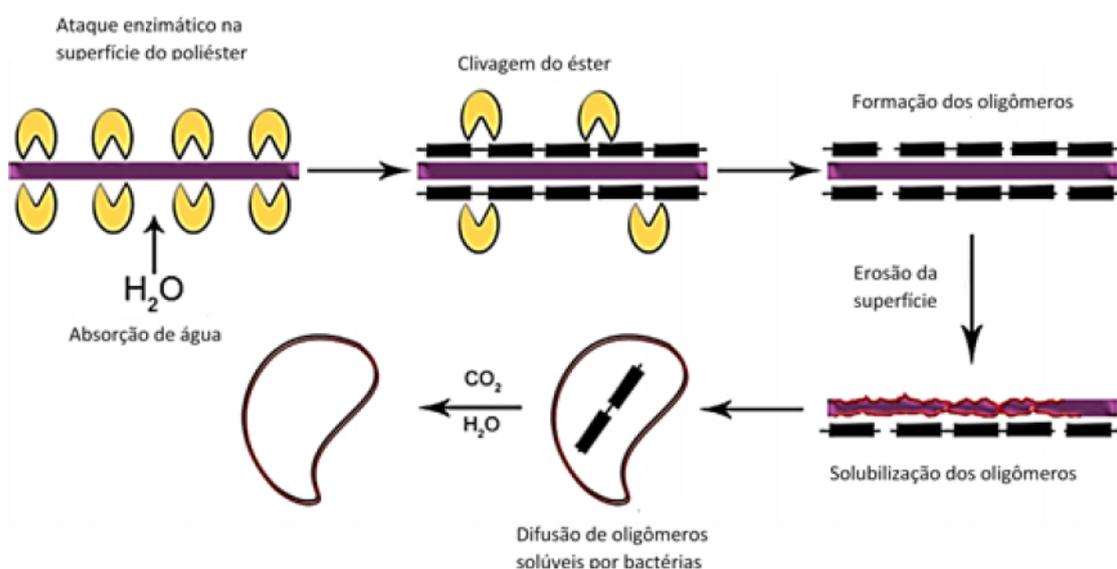


Figura 6 – Processo de hidrólise enzimática dos poliésteres alifáticos (Bikiaris, 2013).

2.6.2 Fatores que afetam a biodegradabilidade dos polímeros

2.6.2.1 Fatores de influência indireta

Muito frequentemente, paralela à degradação enzimática pura, há também a degradação desencadeada por outras influências como a hidrólise química, luz ultravioleta ou calor. Estas influências levam à fragmentação da cadeia do polímero, que segue um mecanismo diferente do processo de biodegradação (Siegenthaler *et al.*, 2012). Diversos estudos sobre a biodegradação de alguns polímeros mostram que

a degradação abiótica precede a assimilação microbiana (Kister *et al.*, 2000; Proiakakis *et al.*, 2006). Por conseguinte, a degradação abiótica não deve ser negligenciada.

Materiais poliméricos que estão expostos a condições externas (isto é, intempéries, envelhecimento térmico e enterramento) podem sofrer transformação (mecânica, na presença de luz, térmica e química) mais ou menos intensas. Esta exposição altera a capacidade dos materiais poliméricos de serem biodegradados. Na maioria dos casos, os parâmetros abióticos contribuem para o enfraquecimento da estrutura polimérica, favorecendo alterações indesejáveis (Helbing *et al.*, 2006; Ipekoglu *et al.*, 2007). Por vezes, estes parâmetros abióticos são úteis quer como um fator sinérgico, quer como iniciadores do processo biodegradativo (Jakubowicz *et al.*, 2006). Assim faz-se necessário estudar o envolvimento das condições abióticas para uma melhor estimativa da durabilidade dos materiais poliméricos.

A degradação mecânica pode acontecer devido às forças compressivas, tensionais ou de cisalhamento, principalmente, durante o processamento do material. Frequentemente, a nível macroscópico, os danos não são imediatamente visíveis (Duval, 2004), mas, a nível molecular a degradação pode ter iniciado. Fatores mecânicos não são predominantes durante o processo de biodegradação, mas danos mecânicos podem ativá-lo ou acelerá-lo (Briassoulis, 2004).

2.6.2.1.1 Degradação térmica

A degradação térmica de polímeros termoplásticos ocorre quando o polímero se transforma de sólido para líquido, ou seja, na temperatura de fusão. Polímeros biodegradáveis tais como L-PLA, PCL, PBA (poli [butileno adipato]) ou celulose, são polímeros semi-cristalinos, possuindo regiões amorfas e cristalinas (Wyart, 2007). As mudanças estruturais acontecem na temperatura de transição vítrea (T_g), onde a mobilidade e o volume das cadeias poliméricas são modificados. Acima da T_g (estado plástico), a desorganização das cadeias facilita às degradações químicas e biológicas (Iovino *et al.*, 2008). Abaixo da T_g (estado vítreo), a formação de esferulitos pode acontecer, gerando fissuras interesferulíticas, as quais fragilizam os polímeros termoplásticos (El-Hadi *et al.*, 2002).

c Transferência -C-H do PBAT

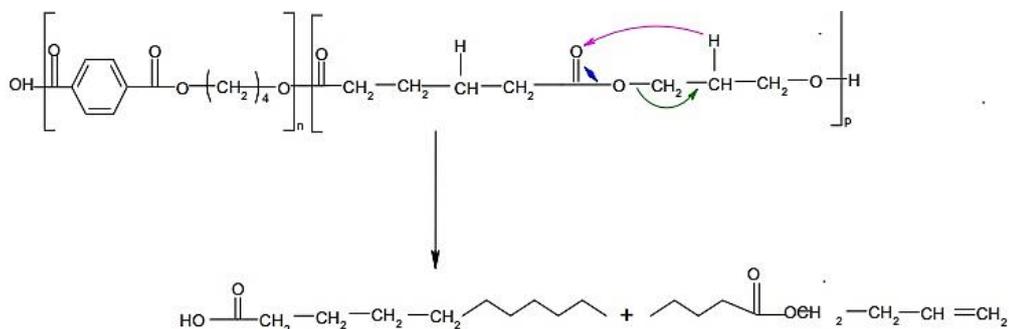


Figura 7 – Mecanismos de degradação propostos do PBAT (Al-Itry *et al.*, 2012).

2.6.2.1.1.2 TPS

A degradação térmica do amido ocorre pela perda de água. Em primeiro lugar a água livre é perdida, seguido da água fracamente ligada e por último da água estrutural, isso faz com que o efeito de plastificação no amido proporcionado pela água seja perdido. Com a desidratação do amido, há degradação do mesmo, e formação de um resíduo carbonáceo (Shanks e Kong, 2012).

Em atmosferas oxidativas, ocorre a degradação termooxidativa, onde ocorre mais uma etapa de decomposição no amido termoplástico além daquelas observadas em atmosferas inertes. Nesta outra etapa, há produção dos gases CO, CO₂ e H₂O devido às reações dos resíduos carbonáceos com o oxigênio (Aggarwal e Dollimore, 1997; Rudnik *et al.*, 2005).

2.6.2.1.2 Degradação química

A transformação química é outro parâmetro importante na degradação abiótica. Poluentes atmosféricos e agroquímicos podem interagir com os polímeros alterando as propriedades da macromolécula (Briassoulis, 2005). Entre os produtos químicos que provocam a degradação dos materiais, o oxigênio é o mais poderoso. A forma atmosférica do oxigênio (O₂ ou O₃) ataca as ligações covalentes, as quais produzem radicais livres. A degradação oxidativa depende da estrutura do polímero (por exemplo, ligações insaturadas e cadeias ramificadas) (Duval, 2004).

A hidrólise é uma outra forma de degradação química (Muller *et al.*, 1998; Tsuji e Ikada, 2000; Yi *et al.*, 2004). Para ter sua massa molar reduzida, o polímero deve

conter ligações covalentes hidrolisáveis como grupos éster, éter, anidrido, amida, carbamida (ureia), diéster, amida, uretano e outros. A hidrólise é dependente de parâmetros tais como: atividade da água, temperatura, pH e tempo. O desenvolvimento de materiais com tempo de vida controlado faz uso de monômeros específicos para a obtenção de um copolímero com as características hidrofílicas desejadas (Digabel e Avérous, 2006; Yew *et al.*, 2006). Estruturas moleculares bem organizadas (domínios cristalinos) previnem a difusão de O₂ e H₂O, limitando a degradação química. As degradações oxidativa e hidrolítica em um determinado material ocorrem facilmente dentro das regiões moleculares desorganizadas (domínios amorfos).

2.6.2.2 Fatores de influência direta

A biodegradação é regida por diferentes fatores que incluem as características do polímero (como suas propriedades químicas e físicas), o tipo de organismo e a natureza do pré-tratamento. As condições superficiais (área superficial, propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas), assim como outras características (estrutura química, massa molar, distribuição de massa molar, temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, módulo de elasticidade, cristalinidade e estrutura cristalina) dos polímeros, desempenham papéis importantes nos processos de biodegradação (Tokiwa *et al.*, 2009).

2.6.2.2.1 Massa molar

Em geral, os poliésteres que possuem cadeias laterais são menos assimilados do que aqueles que não apresentam cadeias laterais (Tokiwa *et al.*, 1976). A massa molar também é importante para a biodegradabilidade porque determina muitas das propriedades físicas do polímero. Aumentando-se a massa molar do polímero ocorre uma diminuição na solubilidade do polímero, o que torna desfavorável o ataque microbiano pois o polímero tem de ser assimilado pela membrana celular bacteriana e rompido por enzimas celulares. As unidades de repetição dos polímeros como monômeros, dímeros e oligômeros são facilmente degradadas e mineralizadas (Shah *et al.*, 2008).

2.6.2.2.2 Morfologia

A morfologia dos polímeros afeta significativamente as suas taxas de biodegradação (Tokiwa *et al.*, 2009). Isso acontece devido ao aumento da área superficial do polímero, através dos processos abióticos, como a hidrólise abiótica, a foto-oxidação e a desintegração física. Dessa forma, há uma redução da sua massa molar, o que facilita sua posterior degradação microbiana (Singh e Sharma, 2007).

2.6.2.2.3 Grau de cristalinidade

O grau de cristalinidade é um fator que afeta a biodegradabilidade intensamente, uma vez que as enzimas atacam principalmente as regiões amorfas do polímero, pois estas regiões apresentam menor empacotamento, o que facilita o acesso aos grupos hidrolisáveis e aumenta a biodegradabilidade do material (Tokiwa *et al.*, 2009).

2.6.2.2.4 Característica de Hidrofilicidade /Hidrofobicidade

Macromoléculas naturais, como proteínas, celulose e amido são geralmente degradadas em sistemas biológicos por hidrólise seguida por oxidação (Ghanbarzadeh e Almasi, 2013). Não é surpreendente, portanto, que a maior parte dos polímeros sintéticos biodegradáveis que contêm ligações hidrolizáveis ao longo da cadeia como por exemplo, enamina amida, éster, fosfato, fosfazeno, carbonato, anidrido, ureia e ligações de uretano, sejam susceptíveis a biodegradação por microrganismos e enzimas hidrolíticas. Uma vez que a maioria das reações catalisadas por enzimas ocorrem em meio aquoso, o carácter hidrófilo-hidrófobo dos polímeros sintéticos afeta significativamente sua biodegradabilidade. Estudos indicam que um polímero que contém tanto segmentos hidrofílicos quanto hidrofóbicos aparenta ter uma biodegradabilidade maior do que os polímeros que contêm estruturas completamente hidrofóbicas ou hidrofílicas (Mark, 2007).

2.6.2.2.5 Flexibilidade da cadeia

Para que um polímero sintético possa ser degradável por catálise enzimática, a cadeia do polímero deve ser suficientemente flexível para encaixar-se no sítio ativo

da enzima. Isso explica o fato dos poliésteres alifáticos flexíveis serem degradados facilmente por sistemas biológicos, e de que quanto mais rígido for o grupo aromático, maior a tendência do material ser considerado bio-inerte (Chandra e Rustgi, 1998).

2.6.2.2.6 Tratamentos químicos e radiação

A fotólise com luz UV e a irradiação de raios gama nos polímeros pode gerar radicais e/ou íons que muitas vezes levam à clivagem e reticulação. A oxidação também ocorre, o que complica a situação, uma vez que a exposição à luz, raramente ocorre na ausência de oxigênio. Geralmente isso muda a susceptibilidade do material a ser biodegradado. Inicialmente, espera-se que a taxa observada de degradação aumente até que a maior parte do polímero fragmentado seja consumido, havendo em seguida, redução da taxa de degradação, com aumento da quantidade de reticulações no polímero (Chandra e Rustgi, 1998).

2.7 Cuidados durante o processamento da blenda PBAT/TPS

O PBAT foi desenvolvido para ser processado em equipamentos usualmente utilizados em polímeros como o PE. No entanto, dependendo das propriedades do polímero, existem limitações que devem ser observadas durante o processamento a quente em extrusoras e misturadores, como por exemplo:

- A sensibilidade à umidade. A clivagem da cadeia provocada por hidrólise depende do grau de umidade, bem como da temperatura de processamento e do tempo. Apesar do PBAT exibir estabilidade hidrolítica, o amido precisa ser processado na forma pré-seca ou em equipamentos capazes de extrair componentes voláteis (Gan *et al.*, 2004; Ishioka *et al.*, 2005; Yamamoto *et al.*, 2005).
- Reduzida termoestabilidade em temperaturas de processamento mais elevadas. O PBAT é estável, sem alteração significativa de viscosidade até 200 °C. No entanto, uma mudança significativa na viscosidade é observada em temperaturas de processamento superiores a 230 °C. Polímeros naturais como o amido ou a celulose se tornam instáveis em temperaturas de processamento acima de 170 – 180 °C, dependendo do tempo de processamento. A decomposição e carbonização pode ocorrer sob estas condições (Yamamoto *et al.*, 2005).

- Condições que resultem em baixas velocidades de cristalização devem ser utilizadas, pois a biodegradação é favorecida em polímeros com baixo grau de cristalinidade (Gan *et al.*, 2004; Ishioka *et al.*, 2005; Yamamoto *et al.*, 2005).

- Elevadas forças de cisalhamento e zonas de estagnação devem ser evitadas quando se processa poliésteres biodegradáveis tais como compostos de amido, porque eles são sensíveis a degradação térmica (Siegenthaler *et al.*, 2011).

2.8 Métodos de avaliação da biodegradação

Para estudar o impacto ambiental dos plásticos biodegradáveis, amostras são expostas a ambientes naturais como solo, adubo, água marinha e esgoto durante os ensaios de campo (Breslin, 1998; Singh *et al.*, 2003; Cho *et al.*, 2011; Dubey *et al.*, 2012), ou a ambientes naturais simulados em laboratório utilizando condições de ensaio acelerados (El-Rehim *et al.*, 2004; Moriana *et al.*, 2010; Cerruti *et al.*, 2011). Uma série de métodos de ensaio de biodegradação é apresentada nas seções seguintes. Esses testes geralmente são realizados para monitorar e avaliar a biodegradabilidade de blendas de amido.

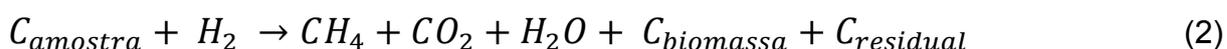
2.8.1 Método Respirométrico

O método envolve a biodegradação do corpo de prova por microorganismos em condições aeróbias ou anaeróbias (Equações 1 e 2), com a medição da liberação de dióxido de carbono (Gattin *et al.*, 2001; Copinet *et al.*, 2003; Kijchavengkul *et al.*, 2006), do consumo de oxigênio, ou da produção de biogás (Krupp e Jewell, 1992; Massardier-Nageotte *et al.*, 2006; Nayak, 2010).

Aeróbico:



Anaeróbico:



Estes valores são relacionados à composição química e estequiométrica original para a determinação da biodegradação (Equações 3 e 4):

$$\text{Degradação da amostra (\%)} = \frac{\text{Vol}(CO_{2,amostra+meio}) - \text{Vol}(CO_{2,meio})}{\text{Vol teórico}(CO_{2,meio})} \quad (3)$$

$$\text{Degradação da amostra (\%)} = \frac{(O_{2, amostra prod.+meio} - O_{2,meio prod.})}{O_{2,amostra teórico}} \quad (4)$$

2.8.2 Avaliação morfológica

A aparência física dos polímeros, que diz respeito à: cor, forma, tamanho, quaisquer rachaduras visíveis/vazios na superfície do polímero e/ou crescimento microbiano, deve ser registrada antes e após a biodegradação (Muthukumar *et al.*, 2010). A mudança de cor também pode ser utilizada como uma indicação da biodegradação dos amidos. Um colorímetro é comumente utilizado para medições de cor (tom amarelado, branco, de transmissão de luz e neblina) (Sangwan *et al.*, 2014).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) geralmente é utilizado para investigar a morfologia da superfície de polímeros e detectar o crescimento de microrganismos sobre os polímeros durante a biodegradação (Singh *et al.*, 2003; Muthukumar *et al.*, 2010; Pramila e Ramesh, 2011; Dubey *et al.*, 2012).

2.8.3 Método Gravimétrico

As amostras de polímero são pesadas antes e depois de biodegradação e a perda de peso percentual é determinada (Copinet *et al.*, 2003; Singh *et al.*, 2003) como se segue:

$$\% \text{ Perda de massa} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (5)$$

Onde: M_i e M_f referem-se às massas das amostras no tempo 0 (antes da exposição) e no tempo de amostragem específica, respectivamente.

Este não é o melhor método para medir a biodegradação de polímeros hidrofílicos como o amido, pois eles contêm uma elevada percentagem de água. Este conteúdo de água pode aumentar significativamente antes que o processo de biodegradação tenha início, revelando um ganho de peso e não uma perda (Sangwan *et al.*, 2014).

2.8.4 Avaliação física e morfológica

Os ensaios de tração (força, módulo e alongamento na ruptura) são usados para determinar alterações nas propriedades mecânicas durante a biodegradação (Cerruti *et al.*, 2011; Dubey *et al.*, 2012). A difração de raios-X é muitas vezes utilizada para medir o grau de cristalinidade nos polímeros. A calorimetria exploratória diferencial e a análise termogravimétrica também são utilizadas para investigar as transições térmicas dos polímeros através da medição dos seus pontos de fusão e temperaturas de transição vítrea, além da cristalinidade; todas estas propriedades são afetadas durante o processo de biodegradação. Para avaliar a biodegradação de misturas de amido-polímero no solo, a análise térmica é preferida em relação à perda de peso pelo método convencional uma vez que supera os erros nos resultados dos testes, devido à aderência do solo ou do crescimento microbiano (Dubey *et al.*, 2012).

2.8.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Essa análise geralmente é utilizada para a obtenção de informações qualitativas sobre as mudanças na estrutura química ou formação de grupos funcionais em polímeros durante a biodegradação (Jayasekara *et al.*, 2003; Muthukumar *et al.*, 2010; Dubey *et al.*, 2012).

2.8.6 Cromatografia

A cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) determina as alterações nas massas molares médias (M_n e M_w) e no índice de polidispersidade (M_w/M_n) de amostras poliméricas (principalmente de polímeros puros) durante a biodegradação.

A cromatografia líquida de alto desempenho é usada para detectar monômeros e oligômeros formados em fases aquosas ou gás durante a biodegradação (Copinet *et al.*, 2003; Dubey *et al.*, 2012).

2.8.7 Técnicas Microbiológicas

A degradação microbiana dos materiais é avaliada submetendo os corpos de prova a uma ampla gama de microrganismos ambientais encontrados no adubo, solo,

água marinha e água doce, além de amostras de lodos ativados (Gattin *et al.*, 2001; Shah *et al.*, 2008) ou em culturas puras selecionadas de bactérias e fungos que são conhecidas por possuírem um grande potencial de biodegradação (Singh *et al.*, 2003).

2.9 Biodegradação de biocompósitos com fibras lignocelulósicas

Biocompósitos completos são obtidos pela combinação de um biopolímero biodegradável como material da matriz com cargas biodegradáveis (por exemplo, enchimentos lignocelulósicos). Estes constituintes são classificados de uma forma bastante ampla, de acordo com diversas características, como pode ser visto na Figura 8. Uma vez que ambos os componentes são biodegradáveis, devido à sua estrutura química, e podem ser despolimerizadas por determinadas enzimas, supõe-se que o compósito também seja biodegradável (Mohanty *et al.*, 2000).

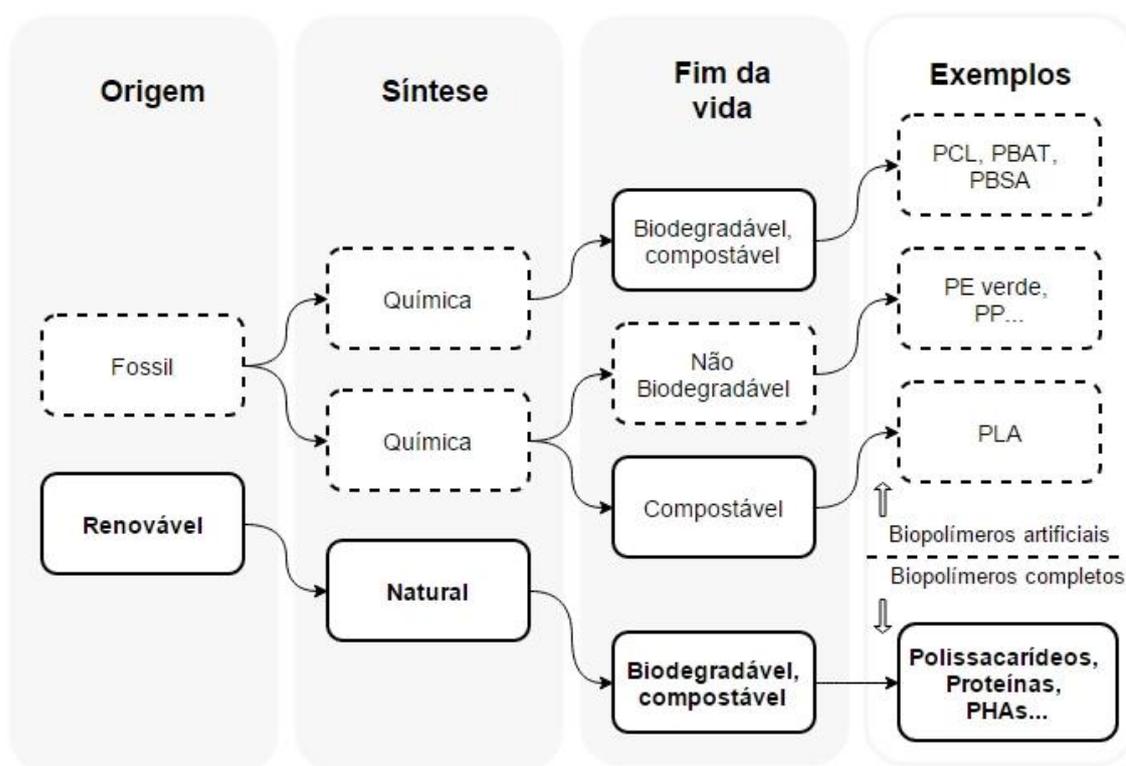


Figura 8 – Principais grupos de biopolímeros. Adaptado de (Berthet *et al.*, 2016).

O desenvolvimento de biocompósitos através da incorporação de fibras lignocelulósicas de diferentes origens vegetais (cânhamo, juta, linho, bagaço, algodão, sisal, etc.) é a estratégia mais comumente utilizada, tendo ganhado aprovação com o

passar do tempo. Para aplicações de curto prazo, os biocompósitos apresentam boas vantagens, tendo sido publicado um grande número de trabalhos sobre este tema. Exceto algumas publicações baseadas em matriz de polissacarídeo (por exemplo, amido plastificado) (Averous *et al.*, 2001; Averous e Boquillon, 2004), a maioria dos estudos publicados são baseados em matrizes de biopoliésteres (poliésteres biodegradáveis) (Mohanty *et al.*, 2000; Netravali e Chabba, 2003; Averous e Boquillon, 2004).

2.9.1 Biodegradação do PBAT e seus biocompósitos

O mecanismo de biodegradação de um poliéster alifático-aromático (como o PBAT) normalmente é representado pelos mecanismos enzimáticos e hidrolíticos, sendo o primeiro mecanismo predominante quando o poliéster é enterrado no solo (Nakajima-Kambe *et al.*, 2009; Saadi *et al.*, 2013). A clivagem primária na cadeia principal do poliéster é realizada na presença de enzimas específicas que são excretadas por microorganismos tais como bactérias ou fungos, sendo os fragmentos residuais utilizados pelos microrganismos como fonte de energia (Witt *et al.*, 1997; Müller *et al.*, 1998; Müller *et al.*, 2001).

A biodegradação do PBAT tem sido extensivamente estudada em um ambiente aeróbico, especialmente em adubo e solo (Witt *et al.*, 1996; Witt *et al.*, 1997; Müller *et al.*, 2001; Witt *et al.*, 2001; Marten *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2008; Kijchavengkul *et al.*, 2010; Stloukal *et al.*, 2010), mas pouco se sabe sobre o comportamento na biodegradação aeróbica e anaeróbica aquosa.

Apesar de apresentar boa biocompatibilidade com outros polímeros, o PBAT é relativamente caro. Uma maneira de reduzir o custo dos compósitos de PBAT é através da sua mistura com biomateriais naturais. A fibra de sisal seca (SF) tem sido amplamente aplicada em compósitos termoplásticos, e mesmo variando seu comprimento a mistura com matrizes de poliéster aromático não é boa, requerendo um agente compatibilizante para molhar as fibras de SF (Fonseca *et al.*, 2004; Chand e Dwivedi, 2008). Em contraste, a maior hidrofiliabilidade do PBAT em relação a poliésteres aromáticos ou termoplásticos apolares, leva um molhamento natural da SF. Compósitos de PBAT e SF, portanto, oferecem vantagens tanto em termos de biocompatibilidade, quanto de custo (Puglia *et al.*, 2003; Kozłowski e Władysław-Przybylak, 2008).

2.9.2 Biodegradação do TPS e seus biocompósitos

Em geral, a biodegradação de polímeros à base de amido é resultado do ataque enzimático nas ligações glucosídicas, o que leva à quebra das unidades de açúcar de cadeia longa em oligossacárideos, dissacarídeos, e monossacarídeos que são facilmente acessíveis ao ataque microbiano ou enzimático (Swanson *et al.*, 1993; Chandra e Rustgi, 1998; Sarikaya *et al.*, 2000; Nikazar *et al.*, 2005).

Nos polímeros contendo misturas de polietileno com amido, os micróbios inicialmente atacam o amido, levando a um aumento da porosidade e da área superficial em relação ao volume da blenda polimérica, com um consequente aumento da sua biodegradação. A fim de atacar o amido, os micróbios, devem primeiro aderir à superfície do polímero, assim, polímeros que apresentam uma superfície mais áspera são mais susceptíveis ao ataque microbiano. A análise por microscopia eletrônica de varredura têm mostrado que os polímeros à base de amido tem uma superfície texturizada ao passo que o PE tem uma superfície lisa (Davis, 2003). Além disso, também tem sido demonstrado que o aumento no teor de amido e a diminuição do tamanho dos seus grânulos, pode aumentar a biodegradabilidade destas blendas poliméricas (Peanasky *et al.*, 1991; Lim *et al.*, 1992; Steller e Meissner, 1998).

Apesar do TPS apresentar vantagens, como boa processabilidade, flexibilidade e biodegradabilidade, este polímero apresenta desvantagens, como propriedades mecânicas pobres, sensibilidade à água e instabilidade dimensional. Assim, faz-se necessário ultrapassar estes inconvenientes, através da sua mistura com outros polímeros (Landreau *et al.*, 2009; Cerclé *et al.*, 2013); da adição de cargas ou reforços (De Carvalho *et al.*, 2001; Ma *et al.*, 2005; Kuciel *et al.*, 2012; Castillo *et al.*, 2013) ou por meio da preparação de nanocompósitos (Huang *et al.*, 2004; Bagdi *et al.*, 2006; Castillo *et al.*, 2013).

A fim de manter uma das vantagens mais importantes do amido, ou seja, sua biodegradabilidade, ele é modificado principalmente com poliésteres alifáticos e fibras naturais (Avérous *et al.*, 2001; Huang *et al.*, 2004; Chakraborty *et al.*, 2007; Torres *et al.*, 2007; Sreekumar, Gopalakrishnan, *et al.*, 2010; Sreekumar, Leblanc, *et al.*, 2010; Bénézet *et al.*, 2012).

2.9.3 Biodegradação da blenda de PBAT/TPS e seus biocompósitos

Estudos de degradação de blendas com polímeros sintéticos e amido (Kiatkamjornwong et al., 1999; El-Rehim et al., 2004; Nakamura et al., 2005; Morancho et al., 2006) indicam que o amido pode acelerar a degradação dos polímeros. A incorporação de amido a polímeros sintéticos convencionais aumenta a porosidade e a relação superfície/conteúdo das misturas, fornecendo resíduos deste aditivo para os microorganismos. Como os microorganismos consomem o amido circundante, o polímero perde a sua integridade estrutural. Este processo pode levar à deterioração das propriedades mecânicas, o que facilita a degradação por outros mecanismos e permite que o ataque à matriz polimérica por microorganismos aconteça (Steller e Meissner, 1998; Kiatkamjornwong *et al.*, 1999).

O resultado da perda da integridade da matriz polimérica é um aumento da sua biodegradabilidade. As misturas de polímeros biodegradáveis e petroquímicos dão origem a materiais parcialmente biodegradáveis que podem reduzir efetivamente o teor de lixo de plástico através da degradação parcial (Schlemmer *et al.*, 2009).

López et al. (2013) investigaram compósitos completamente biodegradáveis, que foram obtidos através da mistura por fusão do TPS com PBAT e fibras celulósicas obtidas a partir de jornal recuperado com rendimento de 30%. A fibra de jornal recuperado atuou como um agente de reforço, aumentando a resistência à tração e o módulo de Young do TPS em até 260%. Contudo, apesar da incorporação de PBAT (que é altamente hidrofóbico e biodegradável) ter ajudado na redução da absorção de água dos materiais compósitos e aumentado a rigidez dos materiais, as blendas de TPS contendo 5-20% de PBAT apresentaram valores de resistência tênsil semelhantes aqueles observados para os compósitos baseados em TPS.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foi usado o Ecoflex F Blend C1200, com índice de fluidez de 2,7 – 4,9 dg.min⁻¹ (ISO 1133, 190°C/2.16 kg) e pico de fusão entre 110 – 120 °C (Anexo A) que foi adquirido junto à BASF (Ludwigshafen/SE, Alemanha), na forma de *pellets*. O amido termoplástico (TPS) Beneform 4180, com pico de fusão entre 120 – 145 °C (Anexo B), foi adquirido junto à Ingredion (São Paulo/SP, Brasil), na forma de *pellets*. O mesocarpo de babaçu micronizado foi fornecido pela Florestas Brasileiras (Itapecuru-Mirim/MA, Brasil), na forma de pó, com tamanho de partícula variando entre 44 e 149 µm. Sua composição é de 45% de celulose, 34% de hemicelulose e 18% de lignina com 3% de cinzas minerais (Cipriano, 2012).

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação das formulações

Antes da etapa de processamento, o TPS e o mesocarpo de babaçu foram secos em estufa a vácuo a 60 °C por 4 horas de forma a retirar a umidade absorvida por esses materiais durante a armazenagem e evitar futuras bolhas que pudessem surgir durante a etapa de prensagem dos corpos de prova. Após a etapa de secagem, foi realizada a mistura a frio do PBAT, TPS e mesocarpo de babaçu, nas proporções descritas na Tabela 1.

Foram preparadas quatro blendas de PBAT/TPS contendo frações percentuais de 10:90, 20:80, 30:70 e 50:50 (w:w) e uma formulação de compósito contendo 20% em peso de mesocarpo de babaçu e 80% de uma matriz composta por 70% de PBAT e 30% de TPS, o que equivale a uma mistura com uma proporção 17:58:25 de mesocarpo de babaçu, PBAT e TPS respectivamente. As composições foram designadas como PBAT/10%TPS, PBAT/20%TPS, PBAT/30%TPS, PBAT/50%TPS e Biocompósito, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Composições das blendas e temperaturas de processamento.

Abreviações	Composições (%)			Temperaturas (°C)		
	PBAT	TPS	Babaçu	150	170	190
PBAT/10%TPS	90	10	-	X	X	X
PBAT/20%TPS	80	20	-	X	X	X
PBAT/30%TPS	70	30	-	X	X	X
PBAT/50%TPS	50	50	-	X	X	X
Biocompósito	58	25	17	X	X	X
PBAT	100	-	-	X	X	X
TPS	-	100	-	X	X	X

3.2.2 Processamento no misturador interno

As blendas de PBAT com TPS, compósitos de PBAT, TPS e mesocarpo de babaçu foram preparadas em misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores do tipo roller operando à velocidade nominal de 60 rpm por 10 minutos. Para cada uma das composições citadas, foram utilizadas diferentes temperaturas de processamento (Tabela 1).

Para a quantificação das massas utilizadas nas misturas, utilizou-se um fator de enchimento (f) de 0,75 para as blendas e polímero puro e de 0,6 para os biocompósitos, os quais são dependentes das porcentagens de cada mistura e do volume ocupado pelo material dentro da câmara do misturador interno, ou seja, da densidade de cada um dos componentes. A Tabela 2 ilustra os valores de massa e densidade obtidos de acordo com cada composição, com cálculos descritos em detalhes no Apêndice 1.

Tabela 2 – Valores de densidade, composições e massa calculada para os componentes individuais, blendas, compósitos e polímeros puros.

Densidade (g/cm ³)	Composições (%)			Massa Calculada (g)		
	PBAT	TPS	Mesocarpo do Babaçu	PBAT	TPS	Mesocarpo do Babaçu
1,1876	90	10	-	247,97	27,55	-
1,1953	80	20	-	221,84	55,46	-
1,203	70	30	-	198,31	84,99	-
1,219	50	50	-	141,7		-
1,18	100	-	-	274,35	-	-
1,26	-	100	-	-	273,42	-
0,992	58	25	17	129,15	55,35	46,12

Durante a mistura dos compósitos, foram coletados dados referentes ao torque e a temperatura no interior da câmara de processamento. Após isso, o material foi triturado em moinho de facas, sendo utilizado posteriormente na etapa de prensagem dos corpos de prova.

3.2.3 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova (CPs) foram preparados por compressão em uma prensa hidráulica do tipo uniaxial, com capacidade de 15 T, em temperatura de 140 °C, em moldes de 22 x 22 x 0,3 cm, com cavidades na forma de corpos de prova para ensaios de tração e biodegradação, de acordo com a seguinte rampa de pressurização: 0,5 T por 1 min e 30 s, seguindo-se a aplicação de 2 T por 2 min, tendo dois alívios de pressão, com o intuito de retirar o ar residual. Em seguida, o molde foi retirado da prensa, colocado sobre uma superfície plana e fria e deixado ao ar para resfriar sob um peso de 6 Kg (chapa metálica colocada sobre o molde) durante 10 min., de forma a evitar possíveis empenamentos. Passado este tempo, os CPs foram retirados do molde. Os corpos de prova para o ensaio de tração são do tipo I (ASTM D638-14), cujas dimensões estão descritas na Figura 9 e os de biodegradação tinham

dimensões de 2,0 cm x 2,0 cm x 0,3 cm. Os moldes para o ensaio de tração possuem 5 cavidades e os para biodegradação possuem 16 cavidades, como ilustrado na Figura 10 (A e B).

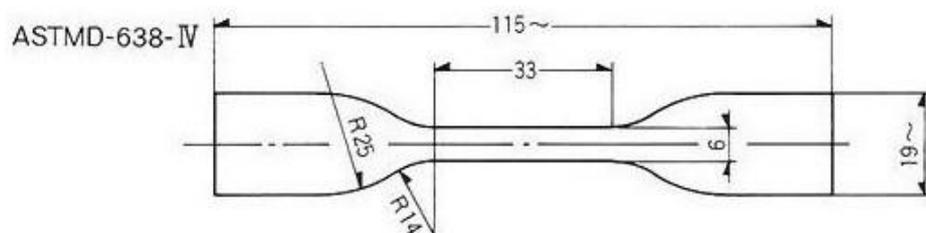


Figura 9– Geometria e dimensões da amostra de tração, tipo IV (ASTM D638) (Standard, 2010).

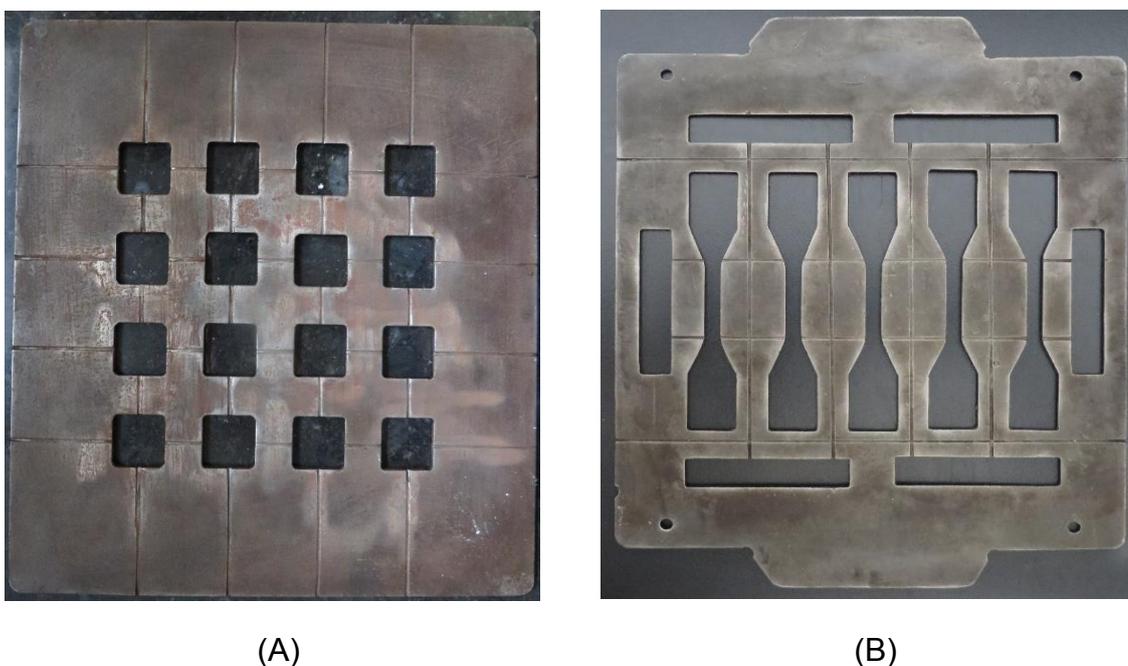


Figura 10 – Corpos de prova obtidos a partir dos moldes de biodegradação e tração, respectivamente.

3.2.4 Caracterizações das blendas, compósitos e componentes puros

3.2.4.1 Avaliação do grau de degradação através do torque ajustado

Variações de torque no estágio terminal podem ser atribuídas tanto à variação da temperatura quanto à variação da massa molar do polímero. Para isso foi feita uma

estimativa quantitativa da variação da massa molar durante o processamento, de forma avaliar o quanto o polímero degradou durante o processamento e em que taxa isso aconteceu. Ao mesmo tempo, foi avaliada a dependência do torque com a composição e com as condições de processamento. No processamento do fundido a velocidade dos rotores foi mantida constante (60 rpm) e assumiu-se que a taxa de deformação média na câmara de mistura também permaneceu constante. Nessas condições a viscosidade depende unicamente de duas variáveis, temperatura T e massa molar M (Canedo, 2016). Assim, para a avaliação do torque, fez-se a eliminação do efeito da temperatura na viscosidade, através do cálculo do torque ajustado (Z^*), como mostra a equação abaixo:

$$Z^* = Z \exp\{\beta(T - T^*)\} \quad (6)$$

Onde: Z^* é o torque ajustado na temperatura de referência $T^* = 170^\circ$ e β é o coeficiente (exponencial) da temperatura da viscosidade; um valor de $\beta = 0.020^\circ\text{C}^{-1}$ foi usado em todos os casos (Costa *et al.*, 2015).

Com uma velocidade de rotação e fator de enchimento constantes, o torque ajustado é proporcional à viscosidade do fundido que, por sua vez, depende apenas da massa molar média (Alves *et al.*, 2016). Portanto, a taxa de mudança do torque ajustado reflete variações na massa molar que podem ser atribuídas à degradação do polímero. A taxa relativa terminal de queda do torque ajustado R_z foi estimada como:

$$R_z = -\frac{1}{\overline{Z^*}} \frac{dZ^*}{dt} \quad (7)$$

Onde: $\overline{Z^*}$ é o torque médio ajustado no intervalo de tempo de processamento de 8-10min, e dZ^*/dt foi calculado através da regressão linear dos resultados experimentais ao longo do mesmo intervalo. R_z é uma medida sensível da taxa incipiente de degradação (Almeida *et al.*, 2016).

A taxa relativa de redução da massa molar média pode ser estimada como (Alves *et al.*, 2016):

$$R_M \approx -\frac{1}{\Delta t} \left(\frac{\Delta Z^*}{Z^*} \right)^{1/2,5+n} \quad (8)$$

Onde: ΔZ^* é a queda no torque ajustado no estágio final de processamento;

Δt e n é índice local da lei da potência, o qual é tido como 0,8 para o PBAT (Costa *et al.*, 2015) e por extensão, aproximadamente para as blendas de PBAT/TPS.

3.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC dos sistemas investigados (PBAT, PBAT/10%TPS, PBAT/30%TPS e de biocompósito, processadas à 150 °C) foram conduzidas em um equipamento Shimadzu DSC 60, operando a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min e sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. A quantidade de amostra utilizada foi de 6 mg, utilizando cadinho de alumínio, hermeticamente fechado. As amostras foram aquecidas de 30 a 200 °C e, então, resfriadas até a temperatura ambiente e novamente aquecidas até 200 °C. O grau de cristalinidade do polímero puro, blendas e compósitos foi calculado de acordo com as Equações (9) – (12). As análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB (LSR).

$$X_{PBAT}(\%) = \frac{\Delta H_f^{PBAT}}{\Delta H_0^{PBAT}} * (1) * 100 \quad (9)$$

$$X_{PBAT/10\%}(\%) = \left[\frac{\Delta H_f^{PBAT/10\%TPS}}{(\Delta H_0^{pbat})} \right] * (0,9) * 100 \quad (10)$$

$$X_{PBAT/30\%}(\%) = \left[\frac{\Delta H_f^{PBAT/30\%TPS}}{(\Delta H_0^{pbat})} \right] * (0,7) * 100 \quad (11)$$

$$X_{Biocompósito}(\%) = \left[\frac{\Delta H_f^{Biocompósito}}{(\Delta H_0^{pbat})} \right] * (0,58) * 100 \quad (12)$$

Onde: X_{PBAT} , $X_{PBAT/10\%TPS}$, $X_{PBAT/30\%TPS}$ e $X_{Biocompósito}$ = índice de cristalinidade dos polímeros contendo 100, 90 e 58% de PBAT, respectivamente;

$\Delta H_f^{\text{PBAT}/10\% \text{TPS}}$, $\Delta H_f^{\text{PBAT}/30\% \text{TPS}}$ e $\Delta H_f^{\text{Biocompósito}}$ correspondem as entalpias de fusão totais obtidas na análise das amostras e ΔH_0^{PBAT} = entalpia de fusão padrão para o PBAT.

Os valores de ΔH_0 padrão do PBAT e do TPS, 100% cristalinos são de 114 J.g⁻¹ (Al-Itry, 2013) e 60 J g⁻¹ (Müller *et al.*, 2012), respectivamente. Apenas o valor de ΔH_0^{PBAT} foi considerado nos cálculos do índice de cristalinidade das amostras, pois o TPS utilizado é amorfo.

3.2.4.3 Microscopia óptica (MO)

As análises de MO foram realizadas utilizando um microscópio óptico da marca Hirox, com aumentos de 700 e 1400 vezes. Observou-se a dimensão e o grau de dispersão das partículas do mesocarpo de babaçu e avaliou-se a superfície das amostras biodegradadas em diferentes períodos.

3.2.4.4 Ensaio de tração

O comportamento mecânico de resistência à tração (RT) dos corpos-de-prova (exceto às composições TPS e PBAT/50%TPS) foram avaliados em uma máquina universal de ensaios mecânicos LLOYD LR-10K, com célula de carga de 10kN, a uma temperatura de 24°C e velocidade de ensaio de 5 mm/min, segundo a norma ASTM D638-14. Foram avaliadas as propriedades de tensão máxima (MPa), deformação na ruptura (%) e módulo de elasticidade (N/mm²), obtidos a partir das curvas tensão (N/mm²) vs deformação (%). Os dados de tração reportados foram resultados médios de 5 medidas por composição.

3.2.4.5 Ensaio de biodegradação

O solo utilizado para o ensaio de biodegradação baseou-se na norma ASTM G 160-03. Para a preparação do solo foram utilizados 2 Kg de esterco de cavalo seco, 2 Kg de areia grossa e 2 Kg de solo fértil com baixo teor de argila. Após a mistura, o solo foi armazenado em um recipiente semi-coberto, onde o pH e a umidade foram mantidos entre 6,5 – 7 e 40%, respectivamente. Após um período de três meses, as amostras foram colocadas numa caixa aberta contendo partições de vidro com

dimensões 4 cm x 4 cm e 8 cm. Cada amostra foi enterrada entre duas camadas de solo, com uma camada inferior e superior de 2,5 cm e condicionada à 30 °C e 40% de umidade relativa. Utilizaram-se 60 divisores para representar as quatro composições, cada uma contendo 15 amostras, sendo equivalentes aos 5 tempos de exposição. A Figura 11 mostra o sistema de biodegradação em solo simulado. Os ensaios foram feitos em triplicata para cada período, conforme diagrama da Figura 12.

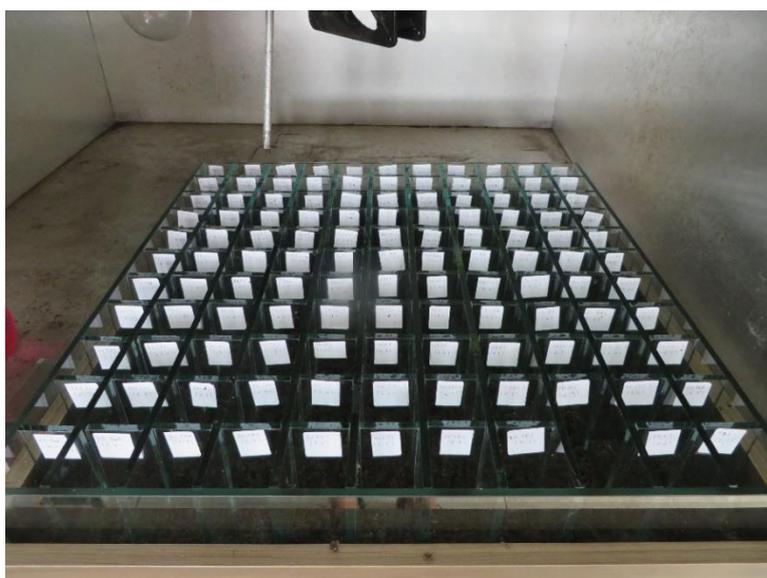


Figura 11 – Sistema de biodegradação em solo simulado.

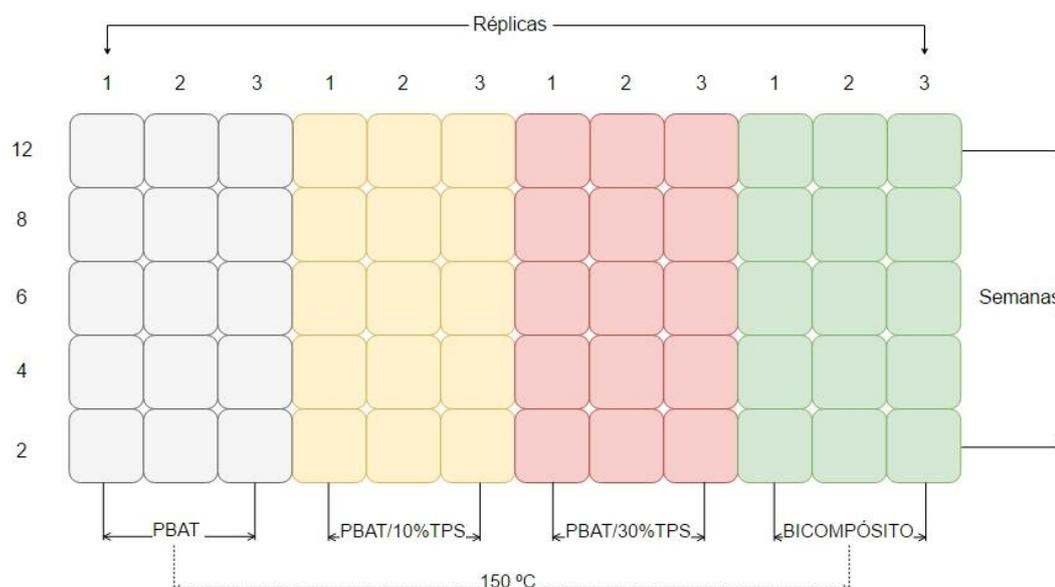


Figura 12 – Esquema de organização dos corpos de prova para biodegradação.

A perda de massa das amostras foi avaliada através da medição da massa inicial (M_{t_0}), para 0 dias de exposição e da massa final (M_{t_s}) após 2, 4, 6, 8 e 12 semanas de ensaio de biodegradação, conforme Equação 13.

$$\%Perda\ de\ massa = \frac{(M_{t_0} - M_{t_s})}{M_{t_0}} * 100 \quad (13)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Reológica

A Figura 13 mostra um exemplo típico das curvas de temperatura e torque em função do tempo que foram obtidas para os polímeros puros, blendas e biocompósito. As curvas referentes às demais composições estão mostradas no Apêndice 2.

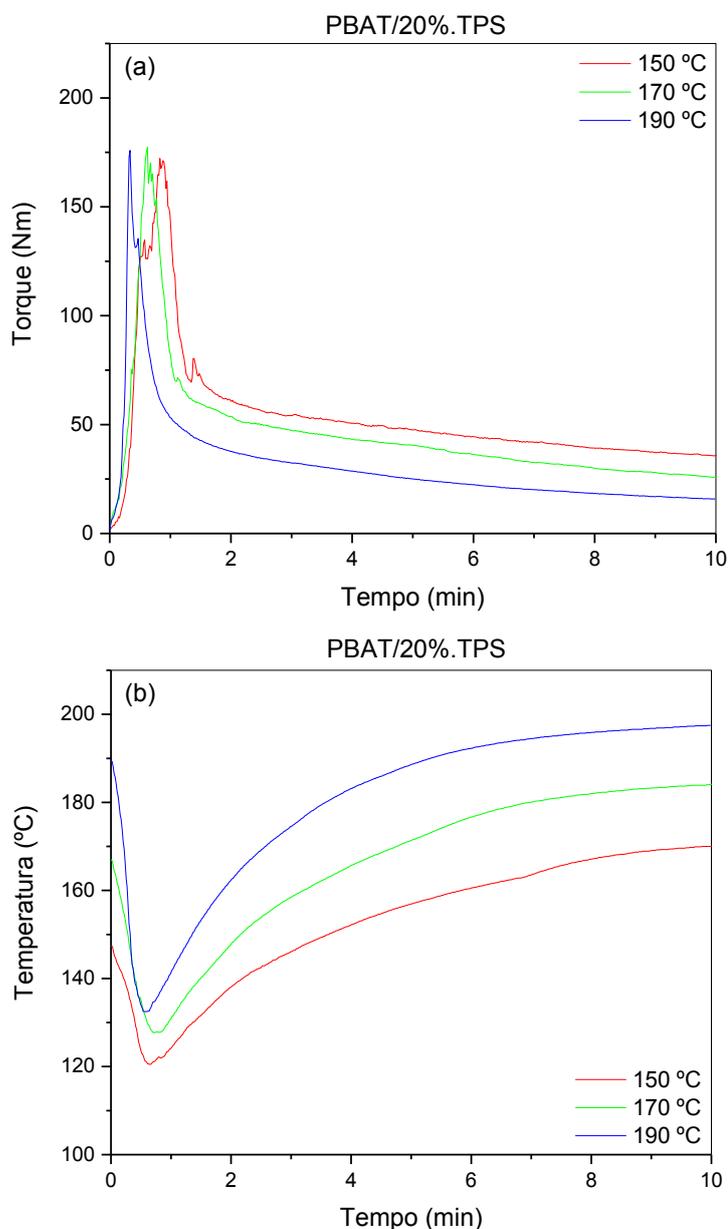


Figura 13 – Curva de torque (a) e temperatura (b) versus tempo para a blenda PBAT/20% TPS processada à diferentes temperaturas da parede da câmara (indicado).

O torque médio ajustado (\bar{Z}^*), taxa relativa terminal de queda do torque ajustado (R_z) e da taxa relativa de redução da massa molar ponderal média (R_M) foram calculados de acordo com as Equações (6) – (8), sendo testados para todas as composições e temperatura da parede da câmara (T_0). Os resultados numéricos estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros terminais de processamento (8 – 10 min).

Composição	T_0	\bar{Z}^*	R_z	R_M
	(°C)	(Nm)	(min ⁻¹)	(min ⁻¹)
PBAT	150	30,45	0,006	0,136
	170	38,98	0,015	0,174
	190	33,93	0,016	0,178
TPS	150	13,63	0,022	0,195
	170	11,04	0,051	0,251
	190	13,68	0,039	0,232
PBAT/10%TPS	150	18,53	0,015	0,175
	170	34,09	0,029	0,213
	190	26,62	0,032	0,219
PBAT/20%TPS	150	31,24	0,024	0,200
	170	34,75	0,046	0,243
	190	27,48	0,059	0,264
PBAT/30%TPS	150	38,26	0,030	0,214
	170	35,84	0,042	0,236
	190	31,30	0,056	0,260
PBAT/50%TPS	150	31,19	0,019	0,187
	170	33,81	0,043	0,240
	190	31,64	0,069	0,275
BIOCOMPÓSITO	150	29,81	0,030	0,216
	170	31,90	0,039	0,233
	190	32,69	0,086	0,295

Os parâmetros da Tabela 3 são a média de dois à quatro testes idênticos para cada composição e temperatura. A incerteza das taxas é de cerca de 5% (média de todos os testes), enquanto que a reprodutibilidade é de cerca de 8%. Estes valores são considerados aceitáveis para a reometria de torque. A Figura 12 mostra graficamente o torque médio terminal ajustado para todas as condições.

O torque é proporcional à viscosidade, diminuindo exponencialmente com a temperatura de processamento. Entretanto, o torque ajustado é - para uma resina estável - independente da temperatura. Esta é a única razão pela qual é ajustado (podemos dizer que o torque ajustado é o torque que seria medido se o processo fosse conduzido a temperatura de referência constante). Variações do torque ajustado refletem mudanças na massa molar média. E as mudanças na massa molar, causadas pela degradação térmica - uma reação química - são dependentes da temperatura. Esta é a razão pela qual vemos mudanças menores no torque ajustado com a temperatura de processamento. O procedimento de ajuste elimina a dependência do torque em relação à temperatura devido ao aumento da mobilidade molecular (agitação térmica), mas não afeta a dependência da temperatura devido ao aumento da taxa de degradação.

A Tabela 3 e a Figura 14 mostram que as viscosidades nos estágios finais de processamento do PBAT puro, das blendas (de 10% à 50% de TPS) e do biocompósito são independentes da composição. O torque médio ajustado é 32 ± 3 Nm, aproximadamente 2,5 vezes maior que o valor observado para o para TPS.

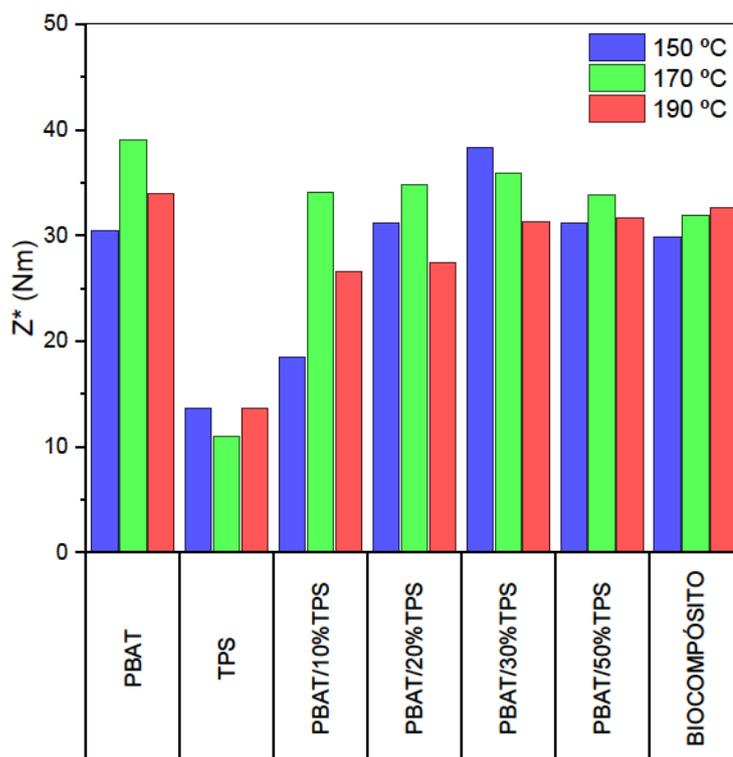


Figura 14 – Torque médio terminal ajustado para os polímeros puros, blends e biocompósito, processados a diferentes temperaturas da parede da câmara.

Na Figura 15 estão apresentadas as taxas relativas de redução do torque ajustado para todas as condições. Pode-se observar que a taxa relativa de diminuição do torque ajustado (uma medida da taxa de degradação) é 3 vezes maior para o TPS do que para o PBAT ($0,037 \text{ min}^{-1}$ e $0,012 \text{ min}^{-1}$, correspondendo a 3,1% e 1,2% de redução de torque por minuto de processamento, respectivamente). Observa-se também que as taxas aumentam com a temperatura. Para a blenda PBT/10% TPS a taxa é duas vezes maior do que aquela observada para o PBAT puro, sugerindo que o TPS, mesmo em concentração moderada, promove a degradação da blenda. A taxa de degradação das blends aumenta com a temperatura e com a quantidade (fração) de TPS, desde $0,025 \text{ min}^{-1}$ (2,5% de redução do torque por minuto de processamento) para a blenda de 10%TPS até $0,044 \text{ min}^{-1}$ (4,4% de redução de torque por minuto de processamento) para a blenda 50% de TPS. Para o biocompósito, R_z é ainda maior: $0,052 \text{ min}^{-1}$ (5,2% de redução de torque por minuto de processamento).

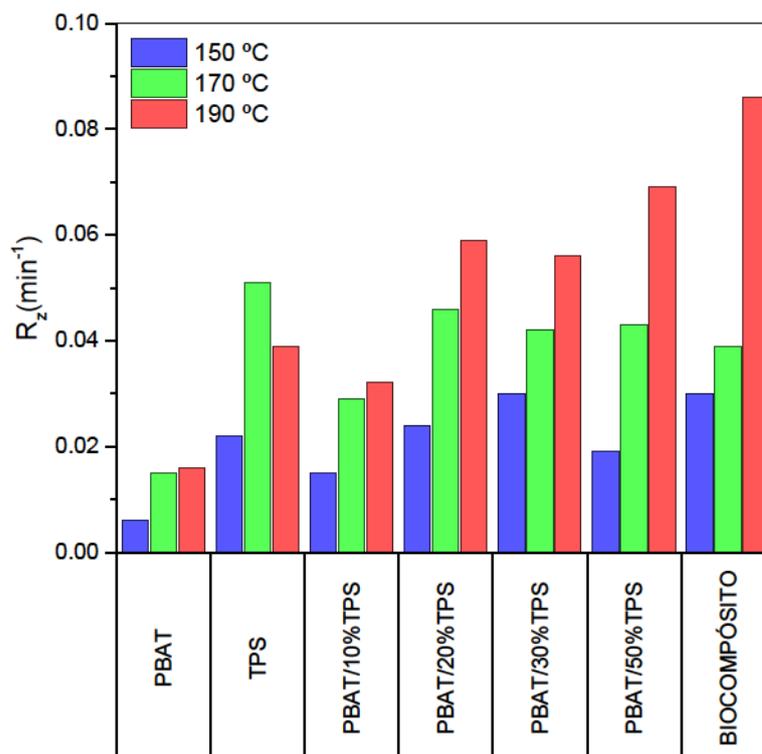


Figura 15 – Taxa relativa de diminuição do torque ajustado para os polímeros puros, blendas e biocompósito, processados a diferentes temperaturas da parede da câmara.

Na Figura 16 podem ser visualizadas as taxas relativas de diminuição da massa molar ponderal média para todas as condições. Nota-se que a taxa relativa de redução da massa molar (R_z) segue as tendências da taxa relativa de redução do torque ajustado, embora com menores diferenças entre as composições e condições, devido à dependência exponencial da massa molar com a viscosidade (cerca de 3,3), conforme indicado pela Equação 8.

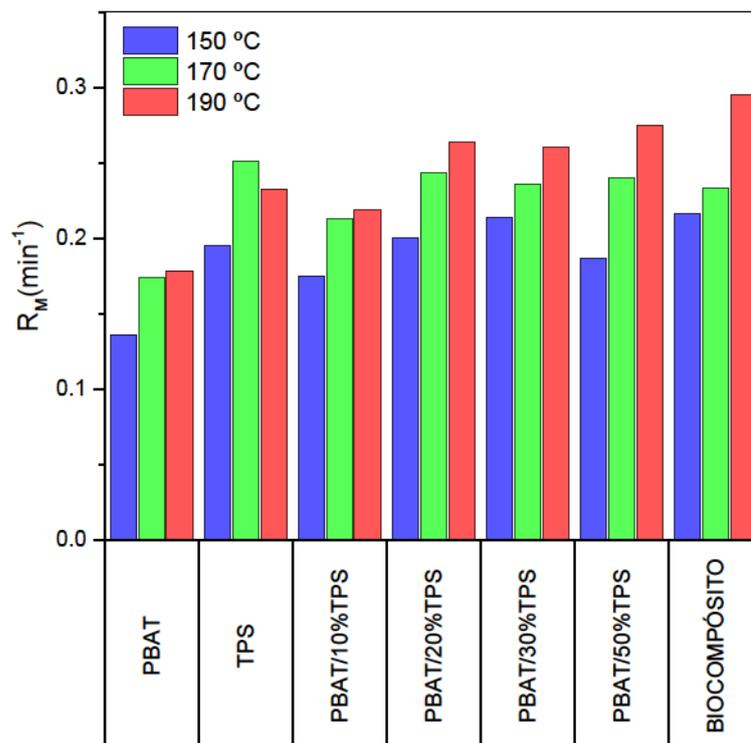


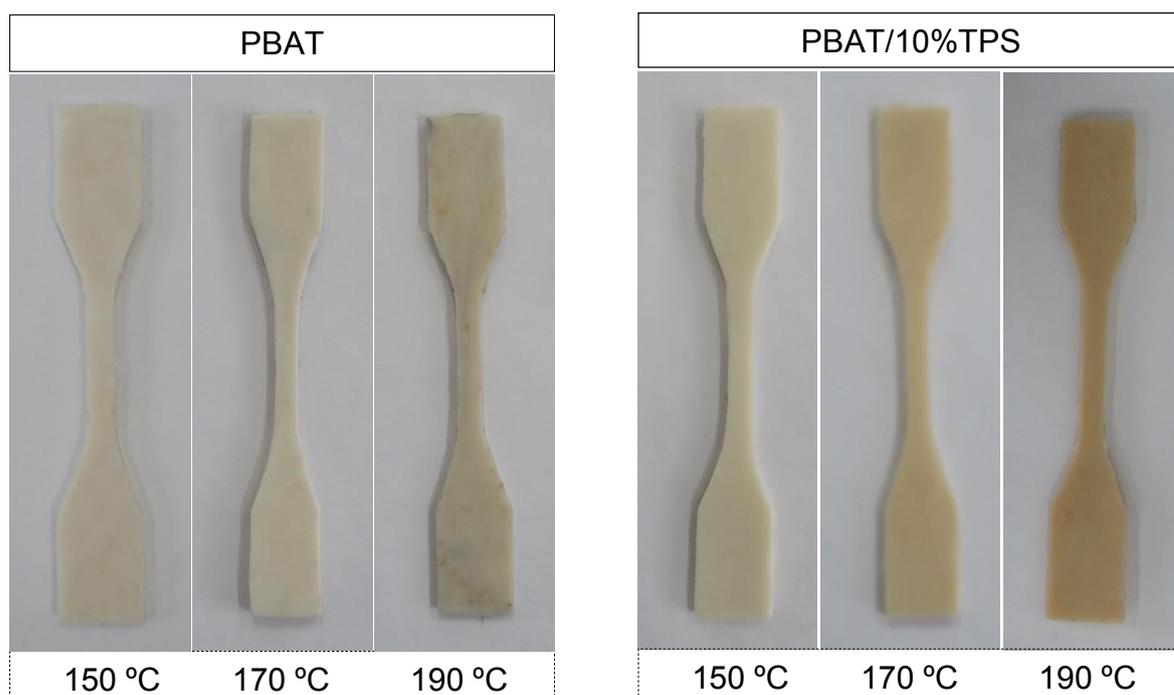
Figura 16 – Taxa relativa de diminuição da massa molar ponderal média para os polímeros puros, blendas e biocompósito, processados a diferentes temperaturas da parede da câmara.

A reometria de torque mede a viscosidade, em quantidade macroscópica e mecânica. Embora seja extremamente útil para apontar quantitativamente a degradação incipiente, a mesma não pode esclarecer sobre os mecanismos de redução da massa molar que se encontram a nível molecular. Além disso, o modelo assume um único polímero. Blendas, compósitos, sistemas complexos, e mecanismos de redução de massa molar ou outra degradação simples podem ser responsáveis, pelo menos em parte, pelas alterações de viscosidade observadas.

4.2 Avaliação visual dos corpos de prova

A Figura 17 mostra grupos de corpos de prova (CPs) de tração de diferentes composições, processados na faixa de temperatura de 150 à 190 °C. Em relação à coloração dos CPs de PBAT, apenas à 190 °C é que se pode notar um leve amarelamento, quando comparado com aqueles processados à 150 °C, que estavam brancos. Isso sugere que a elevação da temperatura de processamento, não afetou significativamente a degradação térmica do PBAT. As blendas apresentaram uma tendência de escurecimento dos corpos de prova, passando da cor creme para uma

cor marrom, à medida que a temperatura de processamento foi aumentada. Vale destacar que na temperatura de 150 °C, a coloração das amostras é predominantemente clara, independente da fração de TPS presente nas blendas. Isso sugere que, nessa temperatura, a degradação oxidativa não aconteceu tão intensamente. Contudo, a partir de 170 °C, para a composição PBAT/30%TPS, os corpos de prova tiveram um escurecimento bem mais acentuado do que aquele observado para as amostras com menores frações de TPS, sugerindo que a adição de TPS em quantidade superiores à 20%, somado ao acréscimo de temperatura, promovem ainda mais a degradação da blenda. No biocompósito, a variação de tonalidade não pode ser utilizada como um indicativo da intensidade de degradação do material pois, nesse caso a presença do mesorcapo de babaçu uniformizou a cor dos CPs para todo o espectro de temperaturas avaliado.



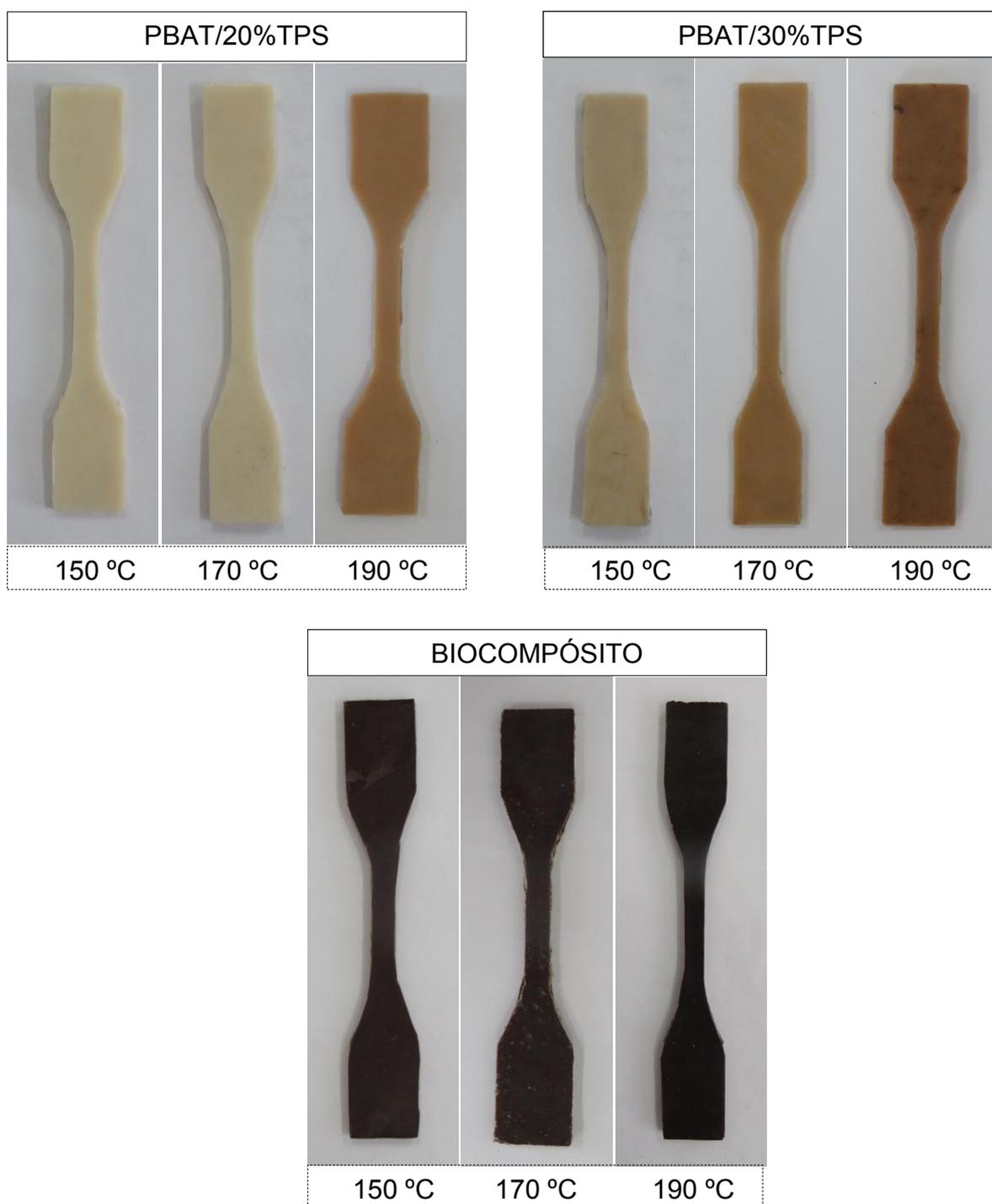


Figura 17 – Corpos de prova de tração para as composições de polímero puro, blendas e biocompósitos, avaliados em diferentes temperaturas de processamento.

4.3 Propriedades mecânicas

A Figura 18 mostra o comportamento de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade do PBAT, das blendas de PBAT/TPS e do biocompósito, processados à 150, 170 e 190 °C, cujos valores estão reportados na Tabela 4. Em relação às amostras de PBAT, a mudança na temperatura de processamento pouco reduziu os valores de resistência à tração (Figura 18A e Tabela 4). Uma das razões para isso é a elevada termoestabilidade do PBAT até 200 °C (Signori *et al.*, 2009; Siegenthaler *et al.*, 2011). Contudo, para as blendas, pode-se observar um leve aumento na resistência à tração com a temperatura de processamento até 170 °C, seguido de um decréscimo a 190°C à medida em que a quantidade de amido termoplástico na blenda aumentou de 10 para 20 %. Acredita-se que isso possa ser atribuído a uma melhor interação entre o grupo carbonila da matriz PBAT com os grupos OH do amido (Mohanty e Nayak, 2009).

Em temperaturas de processamento mais elevadas, a degradação mais acentuada do TPS provocaria a redução da resistência da blenda. Como esperado, os valores de resistência à tração dos sistemas diminuíram com o aumento do teor de TPS na blenda (PBAT/30%TPS < PBAT/10%TPS). Isso pode ter ocorrido devido a diversos fatores sendo eles: a saturação de TPS na matriz de PBAT, a degradação do TPS, a não utilização de um agente compatibilizante e a possível formação de aglomerados de TPS na matriz de PBAT (Nayak, 2010). Estudos mostram que a utilização de um agente compatibilizante pode melhorar a adesão e conseqüentemente às propriedades mecânicas nas blendas de PBAT/TPS (Mohanty e Nayak, 2009; Olivato *et al.*, 2011; Stagner e Narayan, 2011; Olivato *et al.*, 2012; Hablot *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2013). Em relação à composição PBAT/30%TPS e o biocompósito, não foram observadas diferenças significativas de resistência tênsil com o aumento da temperatura de processamento, o que é bastante surpreendente, uma vez que as medições de torque indicaram uma redução no peso molecular mais severa para a blenda PBAT/30%TPS. É possível que o efeito reforçante da carga de enchimento tenha compensado a redução esperada nas propriedades mecânicas associada com massas molares menores.

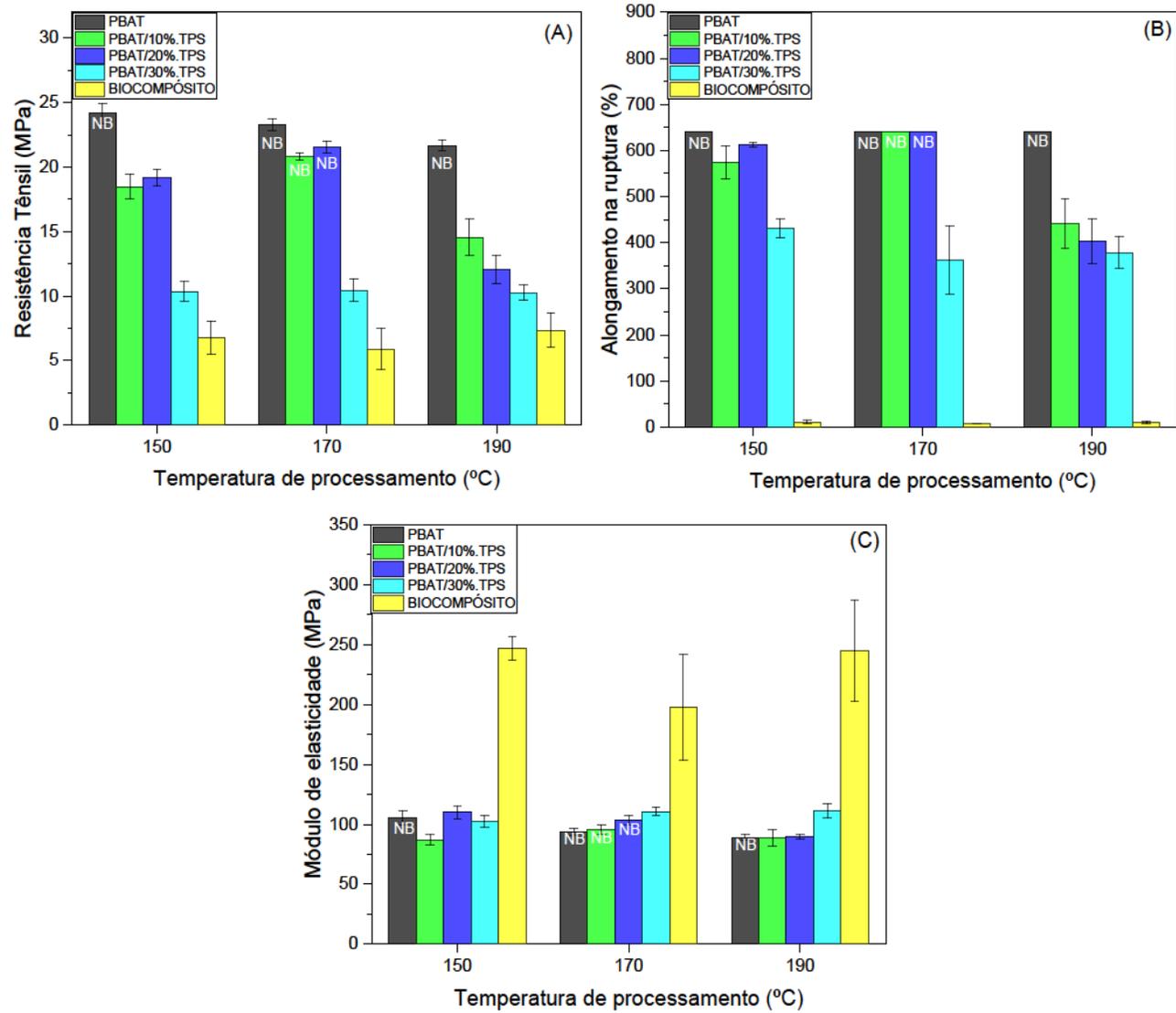


Figura 18 – Resistência à tração (A), alongamento na ruptura (B) e módulo de elasticidade (C) para as amostras poliméricas (NB - refere-se às amostras que não romperam).

Tabela 4 – Valores de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade do PBAT, das composições da blenda PBAT/TPS e do biocompósito

Composições	T (°C)	Resistência à Tração	Alongamento na ruptura	Módulo de elasticidade
		MPa	(%)	MPa
PBAT	150	24,16 ± 0,79	640*	105,51 ± 5,82
	170	23,24 ± 0,46	640*	93,57 ± 2,78
	190	21,66 ± 0,41	640*	88,91 ± 2,47
PBAT/10%TPS	150	18,46 ± 0,96	574,51 ± 5,28	86,82 ± 4,41
	170	20,81 ± 0,25	640*	95,21 ± 3,96
	190	14,56 ± 1,46	402,51 ± 49,02	88,41 ± 6,82
PBAT/20%TPS	150	19,16 ± 0,66	613,11 ± 5,28	110,05 ± 5,33
	170	21,85 ± 0,48	640*	103,02 ± 3,82
	190	12,05 ± 1,05	402,51 ± 49,02	89,58 ± 1,95
PBAT/30%TPS	150	10,36 ± 0,75	431,41 ± 21,47	102,29 ± 5,24
	170	10,45 ± 0,9	361,54 ± 74,36	110,70 ± 3,02
	190	10,26 ± 0,58	378,06 ± 34,3	111,48 ± 5,68
Biocompósito	150	6,76 ± 1,3	10,97 ± 3,16	246,67 ± 9,54
	170	5,89 ± 1,56	6,9 ± 0,79	197,60 ± 43,82
	190	7,33 ± 1,33	9,45 ± 3,35	244,88 ± 42,26

Legenda: Valores com símbolo (*) correspondem a CPs que não romperam.

Em relação ao alongamento na ruptura, observou-se que nenhuma das amostras de PBAT processadas romperam nas temperaturas escolhidas, assim como as blendas com 10 e 20% de TPS processadas à 170 °C, sendo seus valores de alongamento na ruptura superiores à 64%. É sabido que uma das características do PBAT é seu elevado alongamento (560-710%), como descrito no Anexo A. Contudo, quando processadas à 190 °C, todas as blendas investigadas romperam, possivelmente devido à degradação térmica do TPS, que tem início na faixa de 170 – 180 °C (Yamamoto *et al.*, 2005). Os dados obtidos indicam que a incorporação de amido pouco afetou o alongamento na ruptura das blendas, porém a temperatura teve

um impacto significativo sobre esta propriedade, sendo observada uma diminuição significativa no alongamento em temperaturas elevadas. O TPS é um polímero natural que sofre degradação mais extensa quando submetido a períodos prolongados de processamento sob alta taxa de cisalhamento (Siegenthaler *et al.*, 2011).

Os dados também indicaram que a incorporação da fibra de babaçu reduziu significativamente o alongamento na ruptura do biocompósito. Isto era esperado, uma vez que as fibras lignocelulósicas apresentam maior módulo e menor alongamento na ruptura do que o PBAT. Portanto, quando o sistema é deformado, as fibras tendem a dificultar a mobilidade da cadeia, reduzindo o alongamento na ruptura. Embora a mistura de fibras naturais com polissacarídeos (como amido termoplástico) melhore algumas das propriedades mecânicas da matriz (Dufresne *et al.*, 1997; Dufresne e Vignon, 1998; Curvelo *et al.*, 2001), às vezes reduz o alongamento na ruptura. Tanto a rigidez da fibra quanto a pouca afinidade de poliésteres biodegradáveis como o PBAT com fibras lignocelulósicas (Alves, 2007), levam a um alongamento significativamente inferior, apesar de manter ou elevar a resistência à tração e aumentar o módulo de elasticidade do compósito em relação à matriz.

Em geral, observou-se que houve uma tendência a um leve aumento no módulo de elasticidade com a quantidade de TPS na blenda. Surpreendentemente, não foi observado um efeito significativo da temperatura sobre o módulo das blendas investigadas. É possível que o rearranjo das cadeias e a cristalinidade dos sistemas possam explicar esse comportamento. Uma vez que os dados reológicos indicaram que o peso molecular diminuiu com a temperatura, esperava-se que as propriedades mecânicas seguissem a mesma tendência. Uma possível explicação para que isto não ocorra é que a degradação não tenha sido extensa.

Como esperado, o biocompósito tem o módulo de elasticidade mais elevado, com valores cerca de duas vezes maiores do que aqueles observados para o PBAT puro ou para a blenda PBAT/30%TPS. De acordo com a regra das misturas, a adição de fibras de módulo elevado deve aumentar o módulo da matriz onde está incorporada. Além disso, a possível interação dos grupos hidroxila presentes no TPS e na celulose, leva à formação de ligações de hidrogênio (Kozłowski e Władysław-Przybylak, 2008), justificando a melhora desta propriedade.

4.4 Biodegradação em solo simulado

Acredita-se que a biodegradação de polímeros sintéticos e suas blendas com amido ocorra em três etapas. A primeira etapa corresponde ao processo de erosão superficial resultante do ataque microbiano à cadeia amorfa do amido, provocando a perda de massa. Na segunda etapa, há uma invasão microbiana mais profunda que, juntamente com a umidade, levam à degradação extensa do material. Na última fase, a redução do teor de amido leva a uma redução dos microrganismos, mas dependendo da concentração de amido, a nova superfície gerada (provocada pela erosão do amido) pode acelerar a degradação em até seis vezes (Arvanitoyannis *et al.*, 1998).

A Figura 19 mostra as curvas de variação de massa em função do tempo de biodegradação ao solo para o PBAT, PBAT/10%TPS, PBAT/30%TPS e o biocompósito. Os valores médios para as perdas de massa estão sumarizados na Tabela 5. Observa-se que as amostras apresentaram altas taxas de degradação, com exceção do PBAT, que só apresentou 1% de perda de massa, após 8 semanas de exposição. Segundo alguns autores (Mohanty e Nayak, 2012; Muniyasamy *et al.*, 2013), os filmes de PBAT sob condições de compostagem atingiram 80% de biodegradação em 180 dias. Contudo, para materiais mais espessos, como os empregados neste estudo, as reações de hidrólise podem ser restritas às camadas superficiais da amostra, possivelmente devido à fração aromática presente no PBAT, o que leva a uma redução considerável na velocidade de biodegradação da amostra.

Com duas semanas de exposição observou-se um aumento na massa do biocompósito, o que foi atribuído à fraca interface entre fibra-fibra e fibra-matriz que, acoplada à natureza hidrofílica das partículas lignocelulósicas, levou à absorção de água através dos poros do biocompósito (Di Franco *et al.*, 2004). Observa-se que o biocompósito apresentou perda de massa só após 6 semanas de exposição ao solo (Tabela 5). O atraso no início da biodegradação desta composição em relação às composições da blenda pode ser atribuída tanto à higroscopia das fibras celulósicas quanto possivelmente à natureza fenólica da lignina presente no mesocarpo de babaçu que pode ter retardado o ataque por microrganismos (Hablott *et al.*, 2013). É sabido que a estrutura polar e cristalina da celulose leva à formação de uma camada densa de água, o que impede a propagação das enzimas que degradam a celulose e outras substâncias em torno dela (Babaei *et al.*, 2015).

Com 4, 8 e 12 semanas de exposição, as blendas apresentaram perdas de massa proporcionais à fração de amido adicionada, sendo essa diferença ampliada à medida que o tempo de biodegradação aumentou. Isso acontece devido à natureza higroscópica (Preechawong *et al.*, 2004) e baixa cristalinidade (Kweon *et al.*, 2004) do amido termoplástico, aumentando a susceptibilidade das amostras à absorção de água. Para o período de 6 e 12 semanas, as perdas de massa apresentadas pela blenda PBAT/30%TPS e pelo biocompósito foram bastante semelhantes, indicando que o mesocarpo de babaçu pouco alterou a biodegradabilidade do sistema. Acredita-se que o maior desvio padrão apresentado pelo biocompósito possa estar associado ao fato de que após o TPS ser consumido no biocompósito (por ser altamente biodegradável), as interfaces partícula – TPS e conseqüentemente partícula – PBAT são fragilizadas, facilitando o desprendimento de partículas de carga (fibra vegetal).

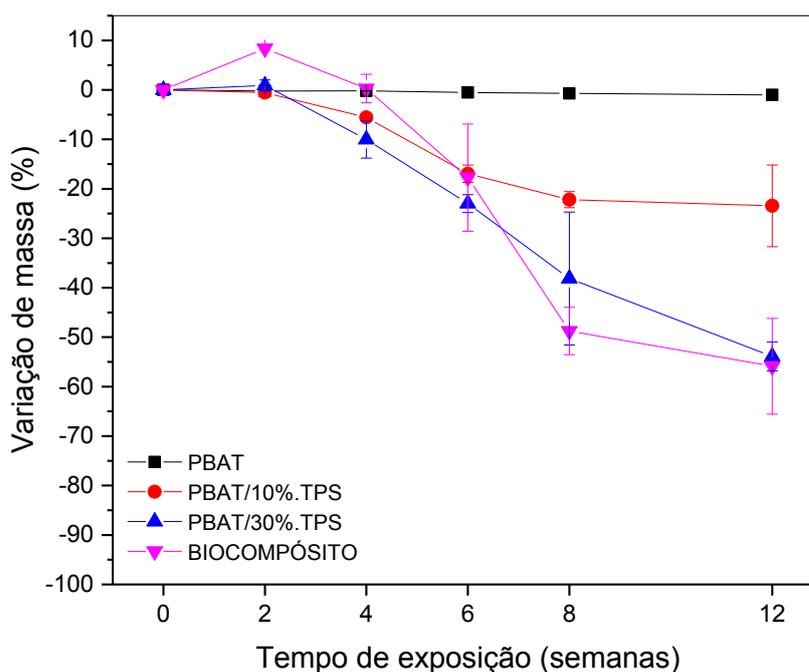


Figura 19 – Curvas de variação de massa do PBAT, PBAT/10%TPS, PBAT/30%TPS e do biocompósito em função do tempo de biodegradação ao solo.

Tabela 5 – Valores de variação de massa obtidos para as blendas PBAT/TPS e seu biocompósito.

Composições	Variação de massa (%)				
	Tempo de biodegradação (semanas)				
	2	4	6	8	12
PBAT	-0.21 ± 0.03 ^B	-0.18 ± 0.01 ^A	-0.53 ± 0.04 ^A	-0.72 ± 0.11 ^A	-1.01 ± 0.16 ^A
PBAT/10%TPS	-0.55 ± 0.18 ^B	-5.57 ± 0.71 ^{AB}	-16.96 ± 1.76 ^B	-22.19 ± 1.64 ^B	-23.43 ± 8.25 ^B
PBAT/30%TPS	0.89 ± 1.11 ^B	-10.03 ± 3.76 ^B	-22.97 ± 1.80 ^B	-38.13 ± 13.44 ^{BC}	-53.90 ± 2.93 ^C
BIOCOMPÓSITO	8.35 ± 0.31 ^A	0.26 ± 2.88 ^A	-17.74 ± 10.83 ^B	-48.74 ± 4.77 ^C	-55.88 ± 9.68 ^C

Nota: Os valores são dados como médias ± DP. Valores na mesma coluna para o mesmo tempo de biodegradação (isto é, 2, 4, 6, 8 e 12), com as mesmas letras de sobrescrito inferior não são significativamente diferentes para o erro de tipo I (α) de 0,05, utilizando o teste de Tukey-Kramer.

4.5 Análise morfológica

Estudos microscópicos são bastante úteis para estimar algumas das mudanças que ocorrem na estrutura e composição dos materiais expostos a vários processos naturais, incluindo a degradação física, química e biológica. A taxa da degradação depende de vários fatores que incluem o tipo de organismo e as suas enzimas, a natureza e a composição do polímero e etc (Mumtaz *et al.*, 2010).

As Figuras 20 e 21 mostram as alterações na aparência das várias blendas PBAT/TPS e seu biocompósito sob diferentes tempos de exposição ao solo, feitos sob fotografia normal e microscopia óptica, respectivamente. Para as amostras de PBAT, alterações visuais significativas são observadas apenas a partir da 8ª semana de biodegradação, onde teve início a formação de fissuras superficiais, as quais aumentaram consideravelmente na 12ª semana, como observado na Figura 18. Contudo, essas fissuras não foram suficientes para iniciar um processo de perda de massa significativo, como mostrado na Figura 19, sendo preservada a estabilidade dimensional dessa composição.

No que diz respeito às blendas (PBAT/10%TPS e PBAT/30%TPS), a partir da segunda semana já pode ser observada a presença de microrganismos, identificados por pontos rosados, presentes em maiores quantidades na composição PBAT/10%TPS. A partir da 6ª semana, todas as composições de blenda e biocompósito apresentaram evidências de erosão superficial e presença de poros, comprovando visualmente tanto o consumo da fração de TPS, quanto o desprendimento das partículas de babaçu, que justificam a aceleração na biodegradação. Com 8 e 12 semanas de biodegradação, a superfície estava fisicamente fraca e desintegrando-se facilmente sob pressão moderada, principalmente aquelas de PBAT/30%TPS e de biocompósito, que foram fortemente perfuradas. Acredita-se que esse comportamento possa ser atribuído ao consumo do amido pelos micróbios, o que leva à criação de poros no material, os quais induzem um aumento na área superficial da matriz PBAT e fornecem grupos susceptíveis para a sua biodegradação (Thiebaud *et al.*, 1997; Thakore *et al.*, 1999). Consequentemente, tem-se uma grande perda de massa, a qual resulta em perda de integridade.

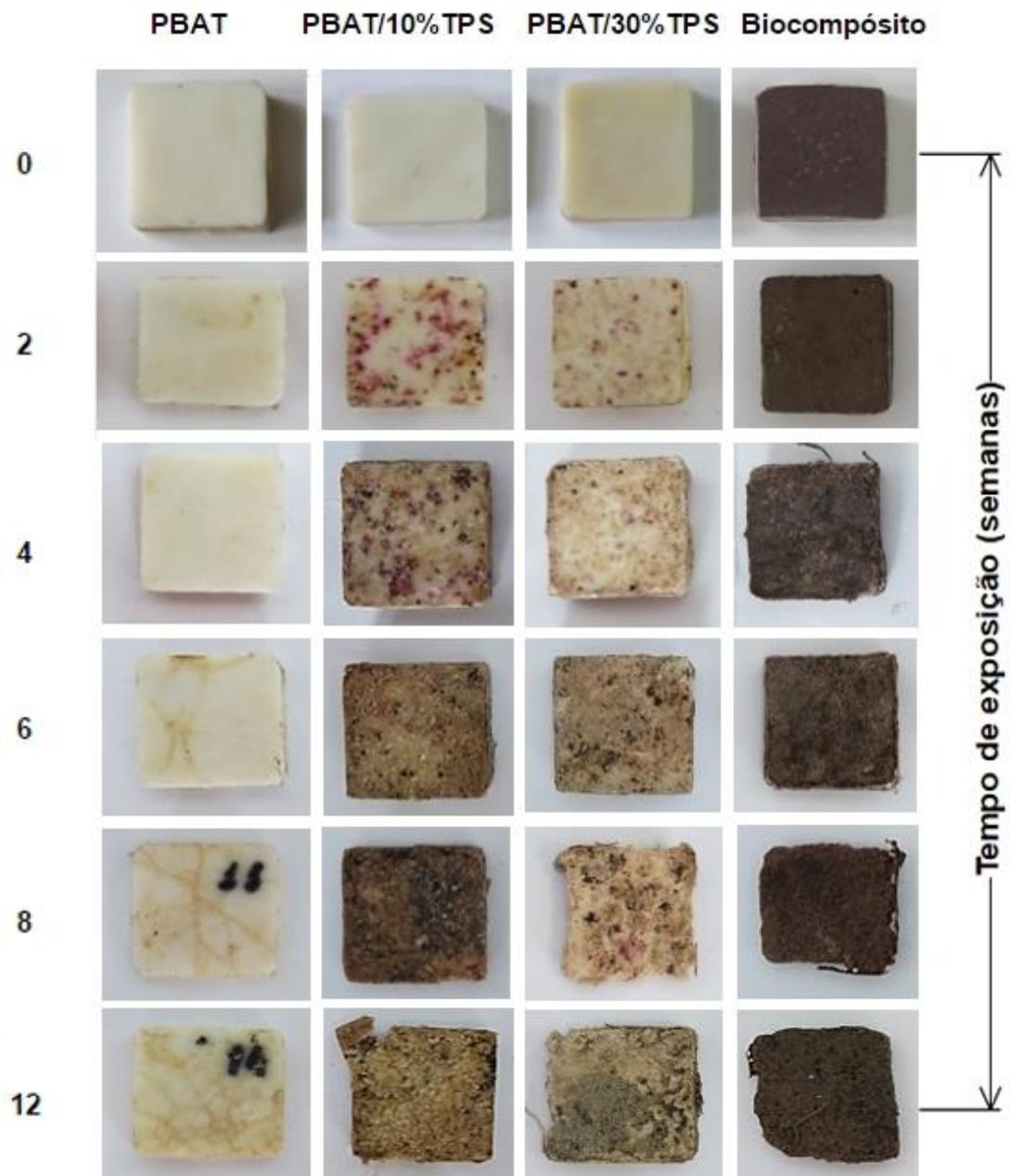


Figura 20 – Fotografias das composições poliméricas biodegradadas.

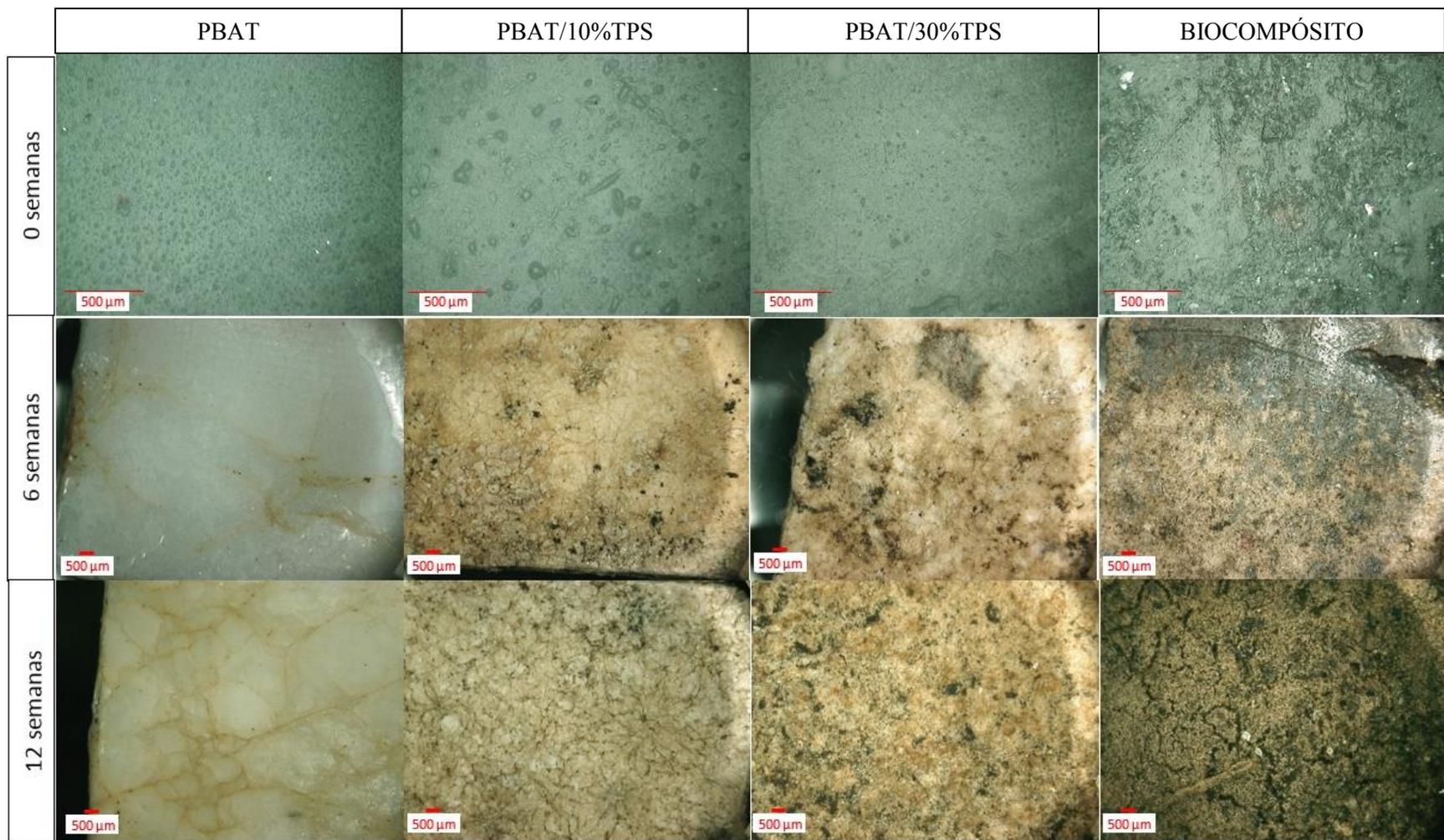


Figura 21 - Microscopia óptica da superfície das amostras biodegradadas.

4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

4.6.1 Fusão – Efeito do tempo de biodegradação

Na Figura 22 estão apresentadas as curvas de DSC do PBAT, das blendas de PBAT/TPS e do biocompósito no segundo aquecimento, pois este elimina a história térmica do processamento do material. Pode-se observar que as curvas apresentaram um evento de fusão simples, exceto para o biocompósito após 6 semanas de biodegradação, onde foi verificada a formação de uma endoterma dupla, cuja origem ainda não é clara, podendo estar associada a formação de cristais com diferentes cristalinidades e estabilidade térmica.

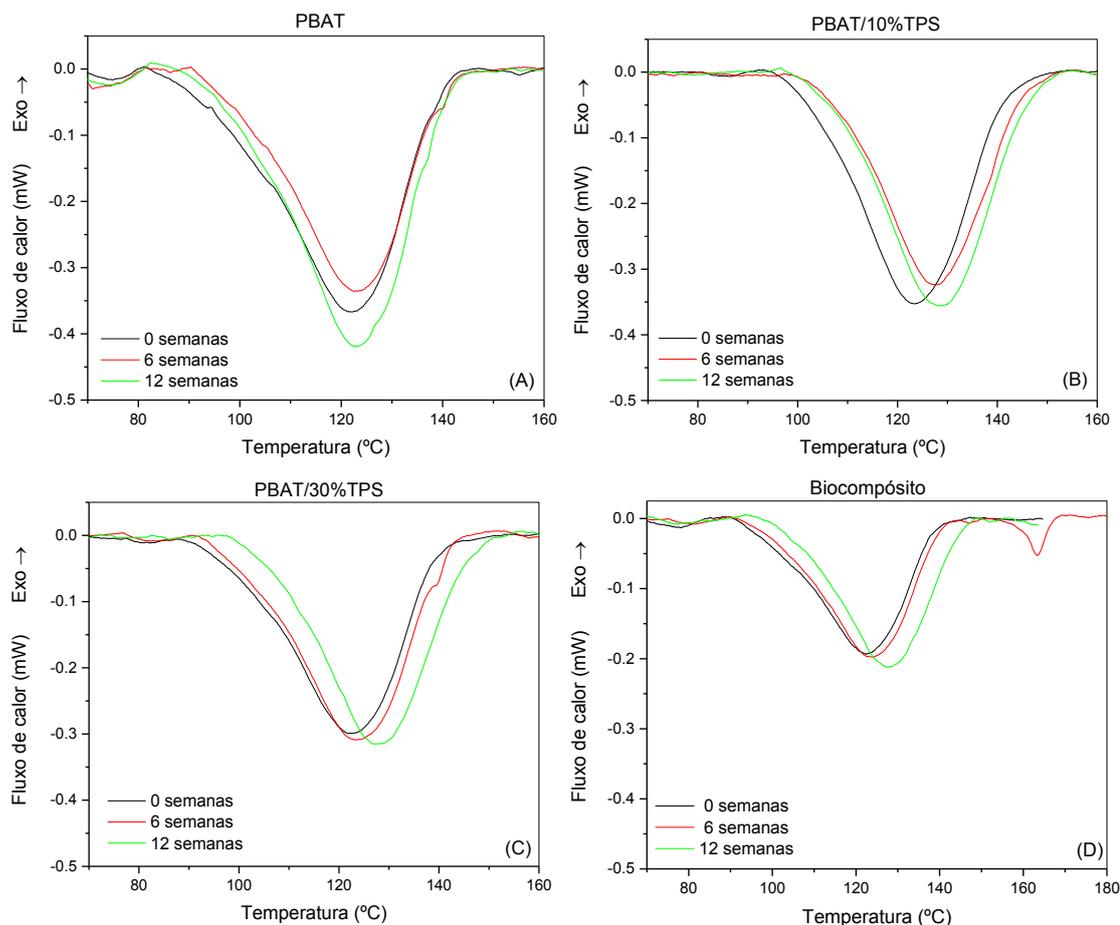


Figura 22 - Curvas de DSC do PBAT (A), PBAT/10%TPS (B), PBAT/30%/TPS (C) e biocompósito (D) no segundo aquecimento.

Os picos de fusão foram integrados utilizando o programa INTEGRAL, para obter a fração fundida e a taxa de fusão em função da temperatura, e a fração fundida

em função da taxa de fusão, como mostrados nos Apêndices 4, 5 e 6. O programa fornece uma série de parâmetros numéricos (temperaturas, tempos, taxas, cristalinidade, etc.), alguns deles estão reportados na Tabela 6. Observa-se que o PBAT não apresentou alteração significativa na temperatura do pico de fusão (T_{mp}) assim como nas temperaturas inicial ($T_{1\%}$), média ($T_{1/2}$) e final do evento ($T_{99\%}$), com o aumento do tempo de biodegradação. Em relação às blendas observou-se aumentos na T_{mp} de cerca de 6 °C e nas temperaturas do evento de fusão ($T_{1\%}$, $T_{1/2}$ e $T_{99\%}$), de 5 à 8 °C.

O intervalo de fusão ($\Delta T_m = T_{99\%} - T_{1\%}$) é virtualmente independente do tempo de biodegradação, mantendo-se entre 45 – 48 °C para o PBAT e ~ 42 – 44 °C para as blendas e biocompósito. A cristalinidade (ΔX_c) assim como a entalpia de fusão (ΔH_m), desenvolvidas durante o evento de fusão não apresentaram dependência com o tempo de biodegradação, com ΔX_c variando entre 9,5 e 12% e ΔH_m variando entre 9,21 e 12,86 J/g. As taxas médias global ($c_{1-99\%}$), central ($c_{20-80\%}$) e máxima (c_{max}) apresentaram valores relativamente constantes de ~ 0,300, 0,350 e 0,360 min⁻¹, respectivamente. O tempo necessário para transformar 50% do polímero cristalizável ($\tau_{1/2}$) varia entre 3,2 e 3,83 min.

Os Apêndices 4, 5 e 6 mostram os gráficos de fração fundida e taxa de fusão versus temperatura, e taxa de fusão versus fração fundida em função do tempo de biodegradação, respectivamente. Pode-se observar que as composições PBAT/30%TPS e o biocompósito com 12 semanas de exposição tiveram a fusão iniciada em temperaturas um pouco maiores do que as amostras expostas à 0 e 6 semanas (vide apêndices 4 e 5). Em relação ao Apêndice 6, observa-se que não houve variação da taxa de fusão com o tempo de biodegradação.

Tabela 6 – Parâmetros de fusão para todos os testes.

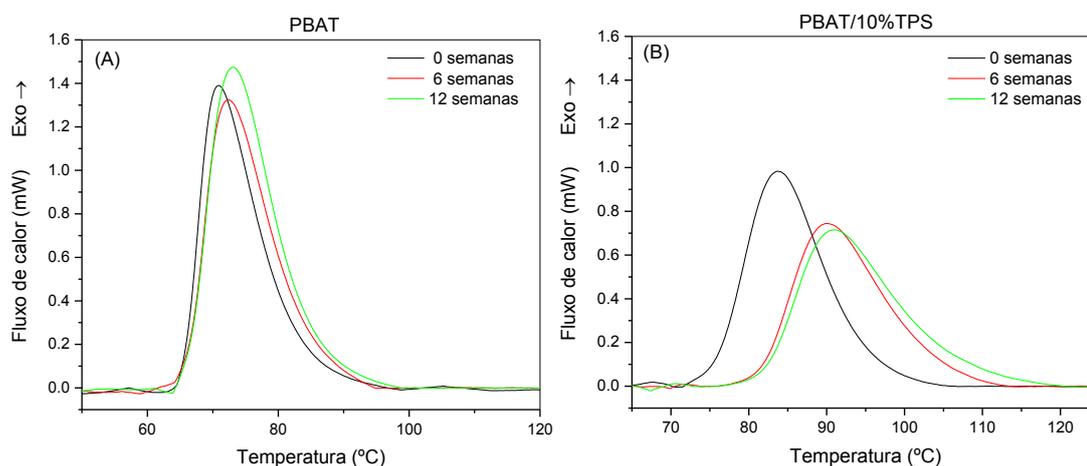
AMOSTRAS	Tempo de biodegradação (semanas)	T _{1%}	T _{1/2}	T _{99%}	ΔT_m	T _{mp}	ΔH_m	ΔX_c	$\bar{C}_{1-99\%}$	$\bar{C}_{20-80\%}$	C _{max}	$\tau_{1/2}$
		(°C)						(J/g)	(%)	min ⁻¹		
PBAT	0	90,03	119,09	138,73	48,7	121,22	11,34	9,94	0,178	0,272	0,322	3,83
	6	95,16	120,76	139,98	44,82	122,45	9,84	8,63	0,192	0,294	0,340	3,29
	12	94,05	120,89	139,73	45,68	122,91	12,30	10,79	0,190	0,290	0,339	3,53
PBAT/10%TPS	0	99,59	122,61	142,86	43,27	122,90	10,99	9,64	0,201	0,318	0,359	3,06
	6	104,67	126,69	145,52	40,85	127,28	9,39	8,24	0,211	0,334	0,379	2,99
	12	103,79	127,32	147,31	43,52	128,17	11,07	9,71	0,200	0,320	0,359	3,18
PBAT/30%TPS	0	95,13	120,49	138,63	43,5	122,87	11,85	10,40	0,200	0,306	0,352	3,34
	6	96,88	121,93	140,38	43,5	123,15	12,86	11,28	0,198	0,300	0,342	3,27
	12	103,07	126,51	145,23	42,16	127,67	12,21	10,71	0,205	0,320	0,364	3,08
Biocompósito	0	94,95	120,05	137,53	42,58	122,77	9,21	8,08	0,204	0,305	0,359	3,23
	6	95,60	121,43	138,77	43,17	124,16	9,54	8,36	0,201	0,307	0,359	3,37
	12	99,90	125,79	144,27	44,37	127,84	10,58	9,28	0,196	0,305	0,355	3,41

4.6.2 Fusão – Efeito da composição

Para um mesmo tempo de biodegradação, o comportamento de fusão foi pouco influenciado pela composição, não apresentando variação significativa com a adição de TPS ou mesocarpo de babaçu, como descrito na Tabela 6. Foi observado apenas um ligeiro aumento nas taxas médias global ($c_{1-99\%}$), central ($c_{20-80\%}$) e máxima (c_{max}) das amostras de blendas e biocompósito, em relação ao PBAT.

4.6.3 Cristalização – Efeito do tempo de biodegradação

Os dados de DSC para a cristalização foram plotados em função da temperatura e analisados visualmente para determinar o ponto inicial e final do evento (Figura 23). A partir da integração dos picos de cristalização com o programa INTEGRAL obteve-se a fração cristalizada e a taxa de cristalização como funções da temperatura, e a fração cristalizada versus a taxa de cristalização, para todas as composições como mostrado nos apêndice 10, 11 e 12. Uma seleção dos parâmetros numéricos avaliados pelo programa (temperaturas, tempos, taxas, cristalinidade, etc) são reportados na Tabela 7.



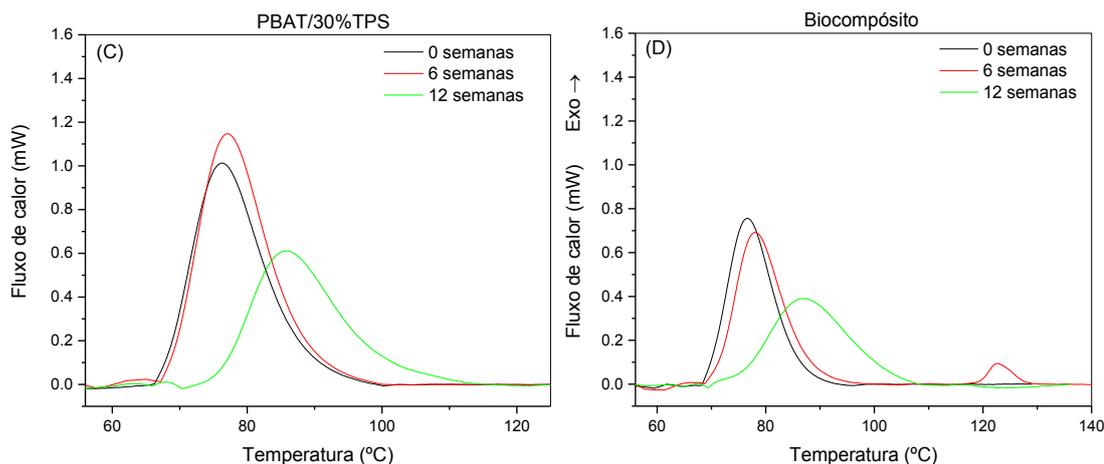


Figura 23 – Curvas de DSC do PBAT (A), PBAT/10%TPS (B), PBAT/30%/TPS (C) e biocompósito (D) no primeiro resfriamento.

A temperatura inicial e final de cristalização, assim como a temperatura pico, apresentaram aumentos em torno de 15, 9,7 e 8,9 °C, respectivamente, quando o tempo de biodegradação aumentou de 0 para 12 semanas (a mesma tendência foi observada para o pico de fusão). O intervalo de cristalização, $\Delta T_c = T_{99\%} - T_{1\%}$ variou em torno de 10 °C. O PBAT não apresentou alteração nas propriedades térmicas citadas anteriormente para o intervalo de biodegradação avaliado.

A cristalinidade percentual não foi influenciada significativamente pelo tempo de biodegradação, ficando em torno de 12% para as composições PBAT/10%TPS e biocompósito, e em torno de 18% para as composições PBAT/30%TPS e PBAT. A entalpia de cristalização (ΔH_c), manteve-se relativamente constante para cada composição, com ΔH_c variando entre 14 e 15% para as composições PBAT/10%TPS e Biocompósito, mantendo-se em 21% para o PBAT (com exceção da composição PBAT/30%TPS que não apresentou nenhuma tendência).

As taxas média global ($c_{1-99\%}$), central ($c_{20-80\%}$) e máxima (c_{max}) das blendas e biocompósito apresentaram redução com o aumento do tempo de biodegradação, não havendo tendência para o PBAT. O tempo necessário para transformar 50% do polímero cristalizável ($\tau^{1/2}$) foi diretamente proporcional ao aumento no tempo de biodegradação, variando de 1,73 até 3,37 min (excetuando o PBAT, em que $\tau^{1/2} \cong 2,5$ min). A redução nessas taxas de cristalização e aumento do valor de ($\tau^{1/2}$) mostram que o material está levando mais tempo para cristalizar com o aumento do tempo de biodegradação, ou seja, o TPS e o mesocarpo de babaçu estão dificultando o processo de cristalização. Esse fato fica bastante evidente na Figura 23B, onde o

aumento do tempo de biodegradação levou a composição PBAT/10%TPS a ter sua cristalização iniciada em temperaturas mais baixas.

Nos Apêndices 10, 11 e 12, são mostrados os gráficos de fração cristalizada e taxa de cristalização versus temperatura e taxa de cristalização versus fração cristalizada em função do tempo de biodegradação, respectivamente. Pode-se observar que apenas após 12 semanas de biodegradação as amostras de Biocompósito e PBAT/30%TPS apresentaram uma significativa redução na taxa de cristalização. Para a amostra PBAT/10%TPS essa diferença já é evidente a partir da 6ª semana de exposição. É importante ressaltar que a menor taxa de cristalização foi observada para o biocompósito biodegradado por 12 semanas. O PBAT não teve essas propriedades alteradas no intervalo de tempo avaliado.

4.6.4 Cristalização – Efeito da composição

Quanto às temperaturas inicial, média, final e de cristalização observou-se a seguinte tendência de valores, comparando-se os mesmos tempos de biodegradação: PBAT < Biocompósito < PBAT/30%TPS < PBAT/10%TPS. As taxa de cristalização (global, central e máxima) e o tempo necessário para cristalizar 50% do total ($\tau_{1/2}$), seguem a mesma tendência de valores para um mesmo tempo de biodegradação, sendo ela: PBAT/30%TPS > PBAT > PBAT/10%TPS > Biocompósito. A dependência das outras propriedades referentes ao pico de cristalização com a composição é complexa, sem uma clara tendência crescente ou decrescente.

Nos Apêndices 13, 14 e 15, são mostrados os gráficos de fração e taxa cristalizada versus temperatura e taxa cristalizada versus fração cristalizada em função da composição, respectivamente. Pode-se observar que as blendas e biocompósito tendem a cristalizar em temperaturas maiores (iniciam a cristalização antes) que o PBAT, para um mesmo tempo de biodegradação, sendo a velocidade de cristalização consideravelmente maior para a composição PBAT/10%TPS (vide Apêndice 13). Em relação ao Apêndice 15, para 0 e 6 semanas, a amostra de Biocompósito apresentou uma taxa de cristalização maior do que para as outras composições. Contudo com 12 semanas, essa taxa foi praticamente a mesma para todas as composições.

Tabela 7 – Parâmetros de cristalização para todos os testes.

AMOSTRAS	Tempo de biodegradação (semanas)	T _{1%}	T _½	T _{99%}	ΔT_c	T _c	ΔH_c	ΔX_c	$\bar{c}_{1-99\%}$	$\bar{c}_{20-80\%}$	C _{max}	$\tau_{\frac{1}{2}}$
		(°C)					(J/g)	(%)	min ⁻¹			min
PBAT	0	91,69	73,11	64,82	26,87	70,86	20,11	17,64	0,312	0,575	0,730	2,60
	6	90,50	74,11	63,10	27,4	72,32	21,12	18,53	0,295	0,546	0,655	2,24
	12	92,21	74,86	65,79	26,42	73,08	21,69	19,02	0,319	0,574	0,690	2,46
PBAT/10%TPS	0	99,73	84,98	74,84	24,89	83,73	15,46	13,56	0,346	0,607	0,709	2,10
	6	108,26	91,93	80,81	27,45	90,01	13,61	11,93	0,311	0,517	0,610	2,27
	12	113,95	93,35	81,50	32,45	90,95	14,29	12,53	0,265	0,456	0,557	2,86
PBAT/30%TPS	0	93,82	77,58	68,08	25,74	76,30	21,37	18,75	0,332	0,577	0,678	2,30
	6	94,07	78,32	68,91	25,16	77,08	23,76	20,84	0,337	0,589	0,690	2,26
	12	110,97	87,84	75,16	35,81	85,73	16,97	14,88	0,239	0,437	0,529	3,37
Biocompósito	0	89,38	77,47	69,72	19,66	76,59	15,35	13,47	0,436	0,744	0,858	1,73
	6	92,13	79,08	70,59	21,54	78,05	14,58	12,79	0,400	0,709	0,825	1,91
	12	105,39	88,14	72,27	33,12	86,71	14,24	12,49	0,260	0,433	0,492	2,30

5 CONCLUSÕES

Os dados reológicos indicaram que a massa molar diminuiu com a temperatura e com o aumento da fração de TPS na blenda. A incorporação de TPS em frações mais elevadas conduziu a um leve aumento no módulo de elasticidade das blendas, mas reduziu as propriedades de deformação à ruptura e resistência à tração. Não foi observado efeito significativo da temperatura no módulo das blendas, embora seu aumento tenha levado a uma redução das demais propriedades mecânicas, principalmente à 190 °C. Para o biocompósito observou-se o mesmo padrão, mas o aumento do módulo elástico foi 2,70 vezes maior do que para o PBAT puro e cerca de 2,18 vezes maior que a composição PBAT/30%TPS. Contudo, o biocompósito apresentou baixos valores de alongamento, possivelmente devido a elevada fração de mesocarpo de babaçu incorporada. A partir dos estudos de biodegradabilidade das blendas verificou-se que, embora o PBAT puro tenha apresentado perda de massa de apenas 1% no período avaliado, as blendas de PBAT/TPS e seu biocompósito com mesocarpo de babaçu foram biodegradados rapidamente, mesmo para a blenda contendo pequenas frações de TPS. Apesar da blenda PBAT/30%TPS e o biocompósito terem apresentado perda de massa equivalente, no biocompósito houve um desvio padrão maior, possivelmente devido à erosão que causa perdas de partículas de carga e leva a uma maior dispersão de dados. As micrografias de MO mostraram que a biodegradação das blendas e do biocompósito levou à formação de cavidades, devido ao consumo preferencial do amido termoplástico, facilitando a entrada de microorganismos e o ataque enzimático ao polímero sintético remanescente. As análises de DSC mostraram aumento progressivo das temperaturas correspondentes aos eventos de fusão e cristalização com o aumento do tempo de biodegradação, mostrando que a biodegradação levou a uma elevação da estabilidade térmica das composições, possivelmente pela remoção seletiva do TPS presente na blenda. Para o evento de cristalização, as taxas médias de cristalização e o tempo necessário para alcançar 50% da transformação do polímero cristalizável, tiveram aumento proporcional ao tempo de biodegradação, mostrando que a velocidade de cristalização foi reduzida para tempos mais longos de biodegradação. Os comportamentos de fusão e cristalização foram pouco influenciados pela composição, não apresentando variação significativa com a adição de TPS ou do mesocarpo de babaçu. Em relação ao PBAT, não foram observadas

variações nas propriedades térmicas no intervalo de tempo de biodegradação avaliado, confirmando a baixa biodegradação do PBAT nas condições de teste adotadas, confirmando os dados obtidos através da análise de perda de massa.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da biodegradação de blendas PBAT/TPS e de um biocompósito baseado nessas blendas com o auxílio das técnicas de cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e respirometria.

- Avaliar a influência da temperatura e da composição na morfologia da blenda de PBAT/TPS e do seu biocompósito com mesocarpo de babaçu.

- Avaliar o efeito da biodegradação nas propriedades mecânicas e reológicas das blendas PBAT/TPS e seus biocompósitos;

- Avaliar a influência da quantidade de mesocarpo de babaçu nas propriedades dos biocompósitos de PBAT/TPS;

- Avaliar a ecotoxicidade das blendas e biocompósitos de PBAT/TPS, por meio do crescimento de plantas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. The combustion of starch, cellulose and cationically modified products of these compounds investigated using thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 291, n. 1, p. 65-72, 1997.

AL-ITRY, R. **Blends based on poly (lactic acid): structure/rheology/processing relationship**. 2013. 185 Thesis (Doctorat en Matériaux Polymères) Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, INSA de Lyon, Lyon - France.

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

ALBERTSSON, A. C.; ANDERSSON, S. O.; KARLSSON, S. The mechanism of biodegradation of polyethylene. **Polymer Degradation Stabilization**, v. 18, p. 73 - 87, 1987.

ALBIERO, D.; MACIEL, A. J. D. S.; LOPES, A. C.; MELLO, C. A.; GAMERO, C. A. Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar. **Acta amazônica**, v. 37, n. 03, p. 337-346, 2007.

ALMEIDA, T. G.; NETO, J. E. S.; COSTA, A. R. M.; DA SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation during processing in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry. **Polymer Testing**, v. 55, p. 204-211, 2016.

ALVAREZ, V.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 1, p. 13-21, 2004.

ALVES, T. S.; NETO, J. E. S.; SILVA, S. M.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Process simulation of laboratory internal mixers. **Polymer Testing**, v. 50, p. 94-100, 2016.

ALVES, V. **Produção e caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais ou amidos com Poli (butileno adipato co-tereftalato)(PBAT)**. 2007. 185f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina-Paraná.

ANDERSON, A. B.; ANDERSON, E. S.; EWEL, J. J. People and the palm forest: biology and utilization of babassu forests in Maranhão, Brazil. 1987.

ANDRADY, A. L. Assessment of environmental biodegradation of synthetic polymers. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 34, n. 1, p. 25-76, 1994.

ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G.; OGAWA, H.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and

potato starch for food packaging applications: Part 1. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, n. 2, p. 89-104, 1998.

ATLAS, R. M.; BARTHA, R. **Microbial Ecology: Fundamentals and Applications**. Benjamin/Cummings Publishing Company, 1997. ISBN 0805306552.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111-122, 2004.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch–cellulose interactions in polysaccharide composites. **Polymer**, v. 42, n. 15, p. 6565-6572, 2001.

AVÉROUS, L.; POLLET, E. Biodegradable polymers. In: (Ed.). **Environmental Silicate Nano-Biocomposites**: Springer, 2012. p.13-39. ISBN 1447141016.

BABAEI, M.; JONOBI, M.; HAMZEH, Y.; ASHORI, A. Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 1-8, 2015.

BAGDI, K.; MÜLLER, P.; PUKÁNSZKY, B. Thermoplastic starch/layered silicate composites: structure, interaction, properties. **Composite Interfaces**, v. 13, n. 1, p. 1-17, 2006.

BARDI, M. A.; MUNHOZ, M. M.; AURAS, R. A.; MACHADO, L. D. Assessment of UV exposure and aerobic biodegradation of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/starch blend films coated with radiation-curable print inks containing degradation-promoting additives. **Industrial Crops and Products**, v. 60, p. 326-334, 2014.

BARLAZ, M. A.; HAM, R. K.; SCHAEFER, D. M. Mass-balance analysis of anaerobically decomposed refuse. **Journal of Environmental Engineering**, v. 115, n. 6, p. 1088-1102, 1988.

BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. **Starch: chemistry and technology**. Amsterdam Academic Press, 2009.

BÉNÉZET, J.-C.; STANOJLOVIC-DAVIDOVIC, A.; BERGERET, A.; FERRY, L.; CRESPIY, A. Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 435-440, 2012.

BERTHET, M. A.; ANGELLIER-COUSSY, H.; GUILLARD, V.; GONTARD, N. Vegetal fiber-based biocomposites: Which stakes for food packaging applications? **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 2, 2016.

BIKIARIS, D. N. Nanocomposites of aliphatic polyesters: An overview of the effect of different nanofillers on enzymatic hydrolysis and biodegradation of polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 9, p. 1908-1928, 2013.

BOOTKLAD, M.; KAEWTATIP, K. Biodegradation of thermoplastic starch/eggshell powder composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, n. 2, p. 315-320, 2013.

BRESLIN, V. T. Degradation of Starch–Calcium Carbonate Disposable Packaging in a Solid Waste Composting Facility. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v. 6, n. 1, p. 9-21, 1998.

BRIASSOULIS, D. Mechanical design requirements for low tunnel biodegradable and conventional films. **Biosystems Engineering**, v. 87, n. 2, p. 209-223, 2004.

BRIASSOULIS, D. The effects of tensile stress and the agrochemicals Vapam on the ageing of low density polyethylene (LDPE) agricultural films. Part I. Mechanical behaviour. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, p. 489-503, 2005.

CANEDO, E. L. **Torque e Massa Molar - Apostila**: 22 p. p. 2016.

CARVALHO FILHO, C. **Influência das dietas rica em carboidrato sobre a produção de anticorpos auto-reativos em camundongos**. 2003. 65 f. Dissertação de Mestrado. (Mestrado em Saúde Pública). Universidade Federal do Maranhão, São Luiz - Maranhão.

CASTILLO, L.; LÓPEZ, O.; LÓPEZ, C.; ZARITZKY, N.; GARCÍA, M. A.; BARBOSA, S.; VILLAR, M. Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 2, p. 664-674, 2013.

CERCLÉ, C.; SARAZIN, P.; FAVIS, B. D. High performance polyethylene/thermoplastic starch blends through controlled emulsification phenomena. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 138-148, 2013.

CERRUTI, P.; SANTAGATA, G.; D'AYALA, G. G.; AMBROGI, V.; CARFAGNA, C.; MALINCONICO, M.; PERSICO, P. Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 5, p. 839-846, 2011.

CHAKRABORTY, A.; SAIN, M.; KORTSCHOT, M.; CUTLER, S. Dispersion of wood microfibrils in a matrix of thermoplastic starch and starch–polylactic acid blend. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 1, n. 1, p. 71-77, 2007.

CHAND, N.; DWIVEDI, U. Sliding wear and friction characteristics of sisal fibre reinforced polyester composites: effect of silane coupling agent and applied load. **Polymer Composites**, v. 29, n. 3, p. 280-284, 2008.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, 1998.

CHEN, Y.; TAN, L.; CHEN, L.; YANG, Y.; WANG, X. Study on biodegradable aromatic/aliphatic copolyesters. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 321-335, 2008.

CHO, H.; MOON, H.; KIM, M.; NAM, K.; KIM, J. Biodegradability and biodegradation rate of poly (caprolactone)-starch blend and poly (butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment. **Waste management**, v. 31, n. 3, p. 475-480, 2011.

CIPRIANO, P. B. **Preparação e caracterização de compósitos de PHB e mesocarpo de babaçu**. 2012. Dissertação de mestrado. (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - Paraíba.

COPINET, A.; BERTRAND, C.; LONGIERAS, A.; COMA, V.; COUTURIER, Y. Photodegradation and biodegradation study of a starch and poly (lactic acid) coextruded material. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 11, n. 4, p. 169-179, 2003.

CORRÊA, M. P. Dicionário de plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas. In: (Ed.). **Dicionário de plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas**: Imprensa Nacional Brasília, 1984.

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

CURVELO, A.; DE CARVALHO, A.; AGNELLI, J. Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 2, p. 183-188, 2001.

DAI, H.; CHANG, P. R.; YU, J.; GENG, F.; MA, X. N-(2-hydroxypropyl)formamide and N-(2-hydroxyethyl)-N-methylformamide as two new plasticizers for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 139-144, 2010.

DAVIS, G. Characterization and characteristics of degradable polymer sacks. **Materials Characterization**, v. 51, n. 2, p. 147-157, 2003.

DE CARVALHO, A.; CURVELO, A.; AGNELLI, J. A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 2, p. 189-194, 2001.

DI FRANCO, C.; CYRAS, V.; BUSALMEN, J.; RUSECKAITE, R.; VÁZQUEZ, A. Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 1, p. 95-103, 2004.

DIGABEL, L.; AVÉROUS, L. Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 537-545, 2006.

DUBEY, K.; CHAUDHARI, C.; RAJE, N.; PANICKAR, L.; BHARDWAJ, Y.; SABHARWAL, S. Radiation-assisted morphology modification of LDPE/TPS blends: A study on starch degradation-processing-morphology correlation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 4, p. 3501-3510, 2012.

DUFRESNE, A.; CAVAILLE, J.-Y.; VIGNON, M. R. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. **Journal of applied polymer science**, v. 64, n. 6, p. 1185-1194, 1997.

DUFRESNE, A.; VIGNON, M. R. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. **Macromolecules**, v. 31, n. 8, p. 2693-2696, 1998.

DUVAL, C. **Matériaux dégradables In Matières plastiques et environnement - Recyclage, valorisation, biodégradabilité, écoconception**. Paris: Dunod, 2004.

EL-HADI, A.; SCHNABEL, R.; MULLER, G.; HENNING, S. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly(3-hydroxyalanoate) PHAs and their blends. **Polymer Testing**, v. 21, p. 665-674, 2002.

EL-REHIM, H. A.; HEGAZY, E.-S. A.; ALI, A.; RABIE, A. Synergistic effect of combining UV-sunlight–soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, n. 3, p. 547-556, 2004.

FAN, Y.; NISHIDA, H.; SHIRAI, Y.; TOKIWA, Y.; ENDO, T. Thermal degradation behaviour of poly (lactic acid) stereocomplex. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 2, p. 197-208, 2004.

FERRARI, M. Cancer nanotechnology: opportunities and challenges. **Nature Reviews Cancer**, v. 5, p. 161-171, 2005.

FLORES, A. M. **Biobased and biodegradable polymer blends and nanocomposites with superior dispersion and physical properties created using solid-state shear pulverization**. 2008. 179 Dissertation (Doctor of Philosophy). Chemical and Biological Engineering Northwestern University, Evanston-Illinois.

FONSECA, V.; FERNANDES, V.; DE CARVALHO, L.; D'ALMEIDA, J. Evaluation of the mechanical properties of sisal–polyester composites as a function of the polyester matrix formulation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 3, p. 1209-1217, 2004.

FRANCO, F. J. P. Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco babaçu em compósito com matriz epóxi: estudo do efeito do tratamento da fibra. 2010.

FRAZÃO, J. M. F. **Projeto quebra coco: alternativas econômicas para agricultura familiar assentadas em áreas de ecossistemas de babaçuais: estudo de viabilidade econômica**. 2001.

FUKUSHIMA, K.; RASYIDA, A.; YANG, M.-C. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 80, p. 291-298, 2013.

GAN, Z.; KUWABARA, K.; YAMAMOTO, M.; ABE, H.; DOI, Y. Solid-state structures and thermal properties of aliphatic–aromatic poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, n. 2, p. 289-300, 2004.

GARROS-ROSA, I. Estudo químico qualitativo e quantitativo do resíduo amiláceo do coco babaçu. **Rev Quim Ind**, v. 647, p. 15-18, 1986.

GATTIN, R.; COPINET, A.; BERTRAND, C.; COUTURIER, Y. Comparative biodegradation study of starch-and polylactic acid-based materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 1, p. 11-17, 2001.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H. Biodegradable polymers. **Biodegradation—Life of Science**. R. Chamy and F. Rosenkranz, ed. InTech, Rijeka, Croatia, p. 141-186, 2013.

GONZÁLEZ SELIGRA, P.; ELOY MOURA, L.; FAMÁ, L.; DRUZIAN, J. I.; GOYANES, S. Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. **Polymer International**, 2016.

GU, J.; FORD, T.; MITTON, D.; MITCHELL, R. Microbiological degradation of polymeric materials. In: (Ed.). **The Uhlig Corrosion Handbook**. Third Edition. New York: John Wiley & Sons, 2011. p.421-438.

GUERRA, R.; BARROQUEIRO, E.; CHAGAS, A. Increase of self-antibodies and glucose levels in mice treated with babassu (*Orbignya phalerata*). **Scand J Immunol**, v. 54, n. Suppl, p. 66, 2001.

GUIMARÃES, J.; WYPYCH, F.; SAUL, C.; RAMOS, L.; SATYANARAYANA, K. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 1, p. 130-138, 2010.

GUO, G.; ZHANG, C.; DU, Z.; ZOU, W.; TIAN, H.; XIANG, A.; LI, H. Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 731-736, 2015.

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

HELBING, C.; ABANILLA, M.; LEE, L.; KARBHARI, V. M. Issues of variability and durability under synergistic exposure conditions related to advanced polymer composites in civil infrastructure. **Composites Part A**, v. 37, n. 8, p. 1102-1110, 2006.

HIETALA, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 950-956, 2013.

HUANG, M.-F.; YU, J.-G.; MA, X.-F. Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. **Polymer**, v. 45, n. 20, p. 7017-7023, 2004.

IOVINO, R.; ZULLO, R.; RAO, M. A.; CASSAR, L.; GIANFREDA, L. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 147-157, 2008.

IPEKOGLU, B.; BÖKE, H.; CIZER, O. Assessment of material use in relation to climate in historical buildings. **Building and Environment**, v. 42, p. 970-978, 2007.

ISHIOKA, R.; KITAKUNI, E.; ICHIKAWA, Y. Aliphatic polyesters: "Bionolle". **Biopolymers Online**, 2005.

JAKUBOWICZ, I.; YARAHMADI, N.; PETERSEN, H. evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 6, p. 1556-1562, 2006.

JANG, J. K.; PYUN, Y. R. Effect of moisture content on the melting of wheat starch. **Starch** v. 48, n. 2, p. 48-51, 1996.

JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; CHRISTIE, G. B.; LONERGAN, G. T. Biodegradation by composting of surface modified starch and PVA blended films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 11, n. 2, p. 49-56, 2003.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 337-345, 2010.

KAWAI, F. Breakdown of plastics and polymers by microorganisms. **Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology**, v. 52, p. 151-94, 1995.

KIATKAMJORNWONG, S.; SONSUK, M.; WITTAYAPICHET, S.; PRASASSARAKICH, P.; VEJJANUKROH, P. C. Degradation of styrene-g-cassava starch filled polystyrene plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 66, n. 3, p. 323-335, 1999.

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.; AURAS, R.; RUBINO, M.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, R. T. Development of an automatic laboratory-scale respirometric system to measure polymer biodegradability. **Polymer testing**, v. 25, n. 8, p. 1006-1016, 2006.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, 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.

KISTER, G.; CASSANAS, G.; BERGOUNHON, M.; HOARAU, D.; VERT, M. Structural characterization and hydrolytic degradation of solid copolymers of D, L-lactide-co-ε-caprolactone by Raman spectroscopy. **Polymer**, v. 41, p. 925-932, 2000.

KLEEBERG, I.; WELZEL, K.; VANDENNHEUVEL, J.; MÜLLER, R. J.; DECKWER, W. D. Characterization of a New Extracellular Hydrolase from *Thermobifida fusca* Degrading Aliphatic-Aromatic Copolyesters. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 1, p. 262-270, 2005.

KOPINKE, F.-D.; MACKENZIE, K. Mechanistic aspects of the thermal degradation of poly (lactic acid) and poly (β -hydroxybutyric acid). **Journal of Analytical and applied Pyrolysis**, v. 40, p. 43-53, 1997.

KOZŁOWSKI, R.; WŁADYKA-PRZYBYŁAK, M. Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, n. 6, p. 446-453, 2008.

KRUPP, L. R.; JEWELL, W. J. Biodegradability of modified plastic films in controlled biological environments. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 1, p. 193-198, 1992.

KUCIEL, S.; KÚZNIAR, P.; MIKUŁA, J.; LIBER-KNÉC, A. Mineral microparticles and wood flour as fillers of different biocomposites. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 6, n. 4, p. 475-480, 2012.

KWEON, D. K.; KAWASAKI, N.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S. Preparation and characterization of starch/polycaprolactone blend. **Journal of applied polymer science**, v. 92, n. 3, p. 1716-1723, 2004.

LANDREAU, E.; TIGHZERT, L.; BLIARD, C.; BERZIN, F.; LACOSTE, C. Morphologies and properties of plasticized starch/polyamide compatibilized blends. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 9, p. 2609-2618, 2009.

LIM, S.; JANE, J. L.; RAJAGOPALAN, S.; SEIB, P. A. Effect of starch granule size on physical properties of starch-filled polyethylene film. **Biotechnology Progress**, v. 8, n. 1, p. 51-57, 1992.

LÓPEZ, J.; MUTJÉ, P.; CARVALHO, A.; CURVELO, A.; GIRONES, J. Newspaper fiber-reinforced thermoplastic starch biocomposites obtained by melt processing: evaluation of the mechanical, thermal and water sorption properties. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 300-305, 2013.

MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J. F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 1, p. 19-24, 2005.

MANNERS, D. J. Recent developments in our understanding of amylopectin structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 11, p. 87-112, 1989.

MARK, H. F. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Concise**. Wiley-Interscience, 2007.

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, n. 3, p. 371-381, 2005.

MASSARDIER-NAGEOTTE, V.; PESTRE, C.; CRUARD-PRADET, T.; BAYARD, R. Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 3, p. 620-627, 2006.

MAY, P. H. Palmeiras em chamas: transformação agrária e justiça social na zona do babaçu. In: (Ed.). **Palmeiras em chamas: transformação agrária e justiça social na Zona do babaçu**: EMAPA/FINEP, 1990.

MOHANTY, A. K.; KHAN, M. A.; HINRICHSEN, G. Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites. **Composites Science and Technology**, v. 60, n. 7, p. 1115-1124, 2000.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Alternative low-cost biomass for the biocomposite industry. In: STOKKES, D. D. (Ed.). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**: CRC Press, 2005. cap. 5, ISBN 0203508203.

MOHANTY, S.; NAYAK, S. Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) and organically modified layered silicates. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 1, p. 195-207, 2012.

MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Starch based biodegradable PBAT nanocomposites: Effect of starch modification on mechanical, thermal, morphological and biodegradability behaviour. **International Journal of Plastics Technology**, v. 13, n. 2, p. 163-185, 2009.

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.

MORANCHO, J.; RAMIS, X.; FERNANDEZ, X.; CADENATO, A.; SALLA, J.; VALLÉS, A.; CONTAT, L.; RIBES, A. Calorimetric and thermogravimetric studies of UV-irradiated polypropylene/starch-based materials aged in soil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 1, p. 44-51, 2006.

MORIANA, R.; KARLSSON, S.; RIBES-GREUS, A. Assessing the influence of cotton fibers on the degradation in soil of a thermoplastic starch-based biopolymer. **Polymer Composites**, v. 31, n. 12, p. 2102-2111, 2010.

MUKAI, K.; DOI, Y. Microbial degradation of polyesters. **Progress in Industrial Microbiology**, v. 32, p. 189-204, 1995.

MÜLLER, R.-J.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W.-D. Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. **Journal of Biotechnology**, v. 86, n. 2, p. 87-95, 2001.

MÜLLER, R.-J.; WITT, U.; RANTZE, E.; DECKWER, W.-D. Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1, p. 203-208, 1998.

MULLER, R. J.; WITT, U.; DECKWER, W. D. Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 203-208, 1998.

MUMTAZ, T.; KHAN, M. R.; HASSAN, M. A. Study of environmental biodegradation of LDPE films in soil using optical and scanning electron microscopy. **Micron**, v. 41, n. 5, p. 430-438, 2010.

MUNIYASAMY, S.; REDDY, M. M.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Biodegradable green composites from bioethanol co-product and poly (butylene adipate-co-terephthalate). **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 812-819, 2013.

MUTHUKUMAR, T.; ARAVINTHAN, A.; MUKESH, D. Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 10, p. 1988-1993, 2010.

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**, v. 94, n. 11, p. 1901-1905, 2009.

NAKAMURA, E.; CORDI, L.; ALMEIDA, G.; DURAN, N.; MEI, L. I. Study and development of LDPE/starch partially biodegradable compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 162, p. 236-241, 2005.

NAYAK, S. K. Biodegradable PBAT/starch nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 49, p. 1406-1418, 2010.

NAYARAN, R. Biodegradation of polymeric materials (anthropogenic macromolecules) during composting. In: HOITINK, H. A. J. e KEENER, H. M. (Ed.). **Science and Engineering of Composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects**. Washington: Renaissance Publishers, 1993. p.339-362.

NETRAVALI, A. N.; CHABBA, S. Composites get greener. **Materials today**, v. 6, n. 4, p. 22-29, 2003.

NIKAZAR, M.; SAFARI, B.; BONAKDARPOUR, B.; MILANI, Z. Improving the biodegradability and mechanical strength of corn starch-LDPE blends through formulation modification. **Iranian Polymer Journal**, v. 14, n. 12, p. 1050, 2005.

OLIVATO, J.; GROSSMANN, M.; YAMASHITA, F.; EIRAS, D.; PESSAN, L. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2614-2618, 2012.

OLIVATO, J.; NOBREGA, M.; MÜLLER, C.; SHIRAI, M.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. Mixture design applied for the study of the tartaric acid effect on starch/polyester films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1705-1710, 2013.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F.; NOBREGA, M. M.; SCAPIN, M. R.; EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Compatibilisation of starch/poly (butylene adipate

co-terephthalate) blends in blown films. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 9, p. 1934-1939, 2011.

OLIVATO, J. B.; MARINI, J.; POLLET, E.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E.; AVÉROUS, L. Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nanobiocomposites based on sepiolite clay. **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 250-256, 2015.

OLIVEIRA, M. F.; CHINA, A. L.; OLIVEIRA, M. G.; LEITE, M. C. Biocomposites based on Ecobras matrix and vermiculite. **Materials Letters**, v. 158, p. 25-28, 2015.

ORTEGA-TORO, R.; SANTAGATA, G.; D'AYALA, G. G.; CERRUTI, P.; OLIAG, P. T.; BOIX, M. A. C.; MALINCONICO, M. Enhancement of interfacial adhesion between starch and grafted poly (ϵ -caprolactone). **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 16-27, 2016.

PARK, H. M.; LI, X.; JIN, C. Z.; PARK, C. Y.; CHO, W. J.; HA, C. S. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 287, n. 8, p. 553-558, 2002.

PEANASKY, J. S.; LONG, J.; WOOL, R. Percolation effects in degradable polyethylene-starch blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 29, n. 5, p. 565-579, 1991.

PEÑARANDA CONTRERAS, O. I.; PERILLA PERILLA, J. E.; ALGECIRA ENCISO, N. A. A review of using organic acids to chemically modify starch. **Ingeniería e Investigación**, v. 28, n. 3, p. 47-52, 2008.

POSPISIL, J.; NESPUREK, S. Highlights in chemistry and physics of polymers stabilization. **Macromolecular Symposia**, v. 115, p. 143-163, 1997.

PRACHAYAWARAKORN, J.; CHAIWATYOTHIN, S.; MUEANGTA, S.; HANCHANA, A. Effect of jute and kapok fibers on properties of thermoplastic cassava starch composites. **Materials & Design**, v. 47, p. 309-315, 2013.

PRACHAYAWARAKORN, J.; SANGNITIDEJ, P.; BOONPASITH, P. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 425-433, 2010.

PRAMILA, R.; RAMESH, K. Biodegradation of low density polyethylene (LDPE) by fungi isolated from marine water—a SEM analysis. **African Journal of Microbiology Research**, v. 5, n. 28, p. 5013-5018, 2011.

PRANCE, G. T. **Manual de botânica econômica do Maranhão**. Universidade Federal de Maranhão, 1985.

PREECHAWONG, D.; PEESAN, M.; SUPAPHOL, P.; RUJIRAVANIT, R. Characterization of starch/poly (ϵ -caprolactone) hybrid foams. **Polymer testing**, v. 23, n. 6, p. 651-657, 2004.

PROIKAKIS, C. S.; MAMOUZELOUS, N. J.; TARANTILI, P. A.; ANDREAPOULOS, A. G. Swelling and hydrolytic degradation of poly(D, L-lactic acid) in aqueous solution. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 3, p. 614-619, 2006.

Projeto Babcoäll visa potencializar os recursos integrais do coco babaçu. <https://goo.gl/r4QGKe>, 2015. Acesso em: 29.08.2016.

PUGLIA, D.; TOMASSUCCI, A.; KENNY, J. Processing, properties and stability of biodegradable composites based on Mater-Bi® and cellulose fibres. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 14, n. 11-12, p. 749-756, 2003.

QIN, J. G.; KIM, J. S.; LEE, J. S. Synthesis and magnetic properties of nanostructured γ -Ni-Fe alloys. **Nanostructured Materials**, v. 11, p. 259-270, 1999.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, p. 962-1079, 2005.

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 3, p. 576-585, 2009.

ROSENTHAL, F.; ESPINDOLA, A. O amido do coco de babaçu, algumas propriedades dos grânulos e das pastas. **Rev Bras Tecnol**, v. 6, p. 6-29, 1975.

RUDNIK, E.; MATUSCHEK, G.; MILANOV, N.; KETTRUP, A. Thermal properties of starch succinates. **Thermochimica Acta**, v. 427, n. 1, p. 163-166, 2005.

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.

SANGWAN, P.; PETINAKIS, E.; DEAN, K. Chapter 13 - Effects of Formulation, Structure, and Processing on Biodegradation of Starches A2 - Avérous, Peter J. HalleyLuc. In: (Ed.). **Starch Polymers**. Amsterdam: Elsevier, 2014. p.357-378. ISBN 978-0-444-53730-0.

SARIKAYA, E.; HIGASA, T.; ADACHI, M.; MIKAMI, B. Comparison of degradation abilities of α - and β -amylases on raw starch granules. **Process Biochemistry**, v. 35, n. 7, p. 711-715, 2000.

SAVADEKAR, N. R.; MHASKE, S. T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 146-151, 2012.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J.; RESCK, I. S. Degradation of different polystyrene/thermoplastic starch blends buried in soil. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 1, p. 58-62, 2009.

SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246-265, 2008.

SHANKS, R.; KONG, I. **Thermoplastic elastomers**. Rijeka: InTech, 2012. ISBN 9535103466.

SIEGENTHALER, K.; KÜNKEL, A.; SKUPIN, G.; YAMAMOTO, M. Ecoflex® and Ecovio®: biodegradable, performance-enabling plastics. In: (Ed.). **Synthetic Biodegradable Polymers**. Berlin: Springer, 2011. p.91-136.

SIEGENTHALER, K. O.; KUNKEL, A.; SKUPIN, G.; YAMAMOTO, M. Ecoflex and Ecovio: Biodegradable, Performance-Enabling Plastics. **Advanced Polymer Science**, v. 245, p. 104, 2012.

SIGNORI, F.; COLTELLI, M.-B.; BRONCO, S. Thermal degradation of poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) and their blends upon melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 1, p. 74-82, 2009.

SILVA, I. F.; YAMASHITA, F.; MÜLLER, C. M.; MALI, S.; OLIVATO, J. B.; BILCK, A. P.; GROSSMANN, M. V. How reactive extrusion with adipic acid improves the mechanical and barrier properties of starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate) films. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 48, n. 8, p. 1762-1769, 2013.

SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 561-584, 2007.

SINGH, R. P.; PANDEY, J. K.; RUTOT, D.; DEGÉE, P.; DUBOIS, P. Biodegradation of poly (ϵ -caprolactone)/starch blends and composites in composting and culture environments: the effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer. **Carbohydrate Research**, v. 338, n. 17, p. 1759-1769, 2003.

SMITH, R. **Biodegradable polymers for industrial applications**. Cambridge: CRC Press, 2005.

SMITTHIPONG, W.; TANTATHERDTAM, R.; CHOLLAKUP, R. Effect of Pineapple Leaf Fiber-Reinforced Thermoplastic Starch/Poly(lactic Acid) Green Composite: Mechanical, Viscosity, and Water Resistance Properties. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 28, n. 5, p. 717-729, 2013.

SÖDERGÅRD, A.; NÄSMAN, J. Stabilization of poly (L-lactide) in the melt. **Polymer Degradation and Stability**, v. 46, n. 1, p. 25-30, 1994.

SOMEYA, Y.; KONDO, N.; SHIBATA, M. Biodegradation of Poly(butylene Adipate-Co-Butylene Terephthalate)/layered-Silicate Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, n. 2, p. 730-736, 2007.

SOUZA, A. D. G. D.; SOUSA, N.; SILVA, S. D.; NUNES, C.; CANTO, A. D. C.; CRUZ, L. D. A. Fruteiras da Amazônia. **Manaus: EMBRAPA-CPAA**, 1996.

SPONSLER, O. L. Structural units of starch determined by X-ray crystal structure method. **The Journal of General Physiology**, v. 5, n. 6, p. 757-776, 1923.

SREEKUMAR, P.; GOPALAKRISHNAN, P.; LEBLANC, N.; SAITER, J. Effect of glycerol and short sisal fibers on the viscoelastic behavior of wheat flour based thermoplastic. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 8, p. 991-996, 2010.

SREEKUMAR, P.; LEBLANC, N.; SAITER, J. M. Characterization of bulk agro-green composites: Sisal fiber reinforced wheat flour thermoplastics. **Polymer Composites**, v. 31, n. 6, p. 939-945, 2010.

STAGNER, J.; NARAYAN, R. Preparation and properties of biodegradable foams. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 3, p. 598-606, 2011.

STANDARD, A. D638. **Standard test method for tensile properties of plastics**. West Conshohocken: **ASTM International**, 2010.

STELLER, R.; MEISSNER, W. Structure and properties of degradable polyolefin-starch blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 60, n. 2, p. 471-480, 1998.

STLOUKAL, P.; JANDÁK, J.; HUSÁROVÁ, L.; KOUTNY, M.; COMMEREUC, S.; VERNEY, V. Identification of several factors affecting biodegradation of aromatic-aliphatic copolyester. International Conference on Development, Energy, Environment, Economics-Proceedings, 2010, World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS).

SWANSON, C. L.; SHOGREN, R. L.; FANTA, G. F.; IMAM, S. H. Starch-plastic materials-preparation, physical properties, and biodegradability (a review of recent USDA research). **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v. 1, n. 2, p. 155-166, 1993.

TEIXEIRA, E. D. M.; PASQUINI, D.; CURVELO, A. A.; CORRADINI, E.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422-431, 2009.

THAKORE, I.; IYER, S.; DESAI, A.; LELE, A.; DEVI, S. Morphology, thermomechanical properties, and biodegradability of low density polyethylene/starch blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 12, p. 2791-2802, 1999.

THIEBAUD, S.; ABURTO, J.; ALRIC, I.; BORREDON, E.; BIKIARIS, D.; PRINOS, J.; PANAYIOTOU, C. Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, n. 4, p. 705-721, 1997.

THOMPSON, R. C.; MOORE, C. J.; VOM SAAL, F. S.; SWAN, S. H. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2153-2166, 2009.

TOKIWA, Y.; ANDO, T.; SUZUKI, T. Degradation of polycaprolactone by a fungus. **Journal of Fermentation Technology**, v. 54, p. 603-608, 1976.

TOKIWA, Y.; CALABIA, B. P.; UGWU, C. U.; AIBA, S. Biodegradability of Plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, p. 3722-3742, 2009.

TORRES, F. G.; ARROYO, O.; GOMEZ, C. Processing and mechanical properties of natural fiber reinforced thermoplastic starch biocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 20, n. 2, p. 207-223, 2007.

TSUJI, H.; IKADA, Y. Properties and morphology of poly(L-lactide). Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(L-lactide) in phosphatebuffered solution. **Polymer Degradation and Stability**, v. 61, n. 1, p. 179-189, 2000.

VASIR, J. K.; REDDY, M. K.; LABHASETWAR, V. D. Nanosystem in drug targeting: Opportunities and challenges. **Current Nanoscience**, v. 1, p. 47-64, 2005.

WANG, H. Y.; HUNG, M. F. Preparation, characterization and performances of biodegradable thermoplastic starch. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 18, p. 910-915, 2007.

WEBSTER, T. J.; ERGUN, C.; DOREMUS, R. H. Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics. **Biomaterials**, v. 21, p. 1803-1810, 2000.

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.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W.-D.; MÜLLER, R.-J. Biodegradation of aliphatic–aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, n. 2, p. 289-299, 2001.

WITT, U.; MÜLLER, R.-J.; DECKWER, W.-D. Evaluation of the biodegradability of copolyesters containing aromatic compounds by investigations of model oligomers. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v. 4, n. 1, p. 9-20, 1996.

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.

WITZKE, D. R. **Introduction to properties, engineering, and prospects of polylactide polymers**. Michigan Michigan State University, 1997.

WYART, D. Les polymers biodégradables. **Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites** v. AM4, n. AM3579, 2007.

YAMAMOTO, M.; WITT, U.; SKUPIN, G.; BEIMBORN, D.; MÜLLER, R. J. Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters:“Ecoflex®”. **Biopolymers Online**, 2005.

YEW, G. H.; MOHD YUSOF, A. M.; MOHD ISHAK, Z. A.; ISHIAKU, U. S. Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 3, p. 488-500, 2006.

YI, H.; ZHIYONG, Q.; HAILIAN, Z.; XIAOBO, L. Alkaline degradation behavior of polyesteramide fibers: surface erosion. . **Colloid Polymer Science**, v. 282, n. 9, p. 972-978, 2004.

YOON, S. D.; CHOUGH, S. H.; PARK, H. R. Effects of additives with different functional groups on the physical properties of starch/PVA blend film. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 5, p. 3733-3740, 2006.

ZHANG, N.; ZENG, C.; WANG, L.; REN, J. Preparation and properties of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend with epoxy-functional styrene acrylic copolymer as reactive agent. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 286-292, 2013.

APÊNDICE 1

Cálculo das massas dos componentes individuais (PBAT, TPS e mesocarpo de babaçu), para processamento no reômetro de torque.

Blendas

$V_{blenda} (cm^3)$			TPS.PBAT
$\frac{\omega_{TPS} + \omega_{PBAT}}{\rho_{TPS} + \rho_{PBAT}}$	$\frac{(0,1 + 0,9)}{(1,26 + 1,18)g/cm^3}$	0,842	10.90
	$\frac{(0,2 + 0,8)}{(1,26 + 1,18)g/cm^3}$	0,8366	20.80
	$\frac{(0,3 + 0,7)}{(1,26 + 1,18)g/cm^3}$	0,831	30.70
	$\frac{(0,5 + 0,5)}{(1,26 + 1,18)g/cm^3}$	0,82	50.50

$\rho_{blenda} (g/cm^3)$			TPS.PBAT
$\frac{m}{v_{blenda}}$	$\frac{1 g}{0,842 cm^3}$	1,1876	10.90
	$\frac{1 g}{0,8366 cm^3}$	1,1953	20.80
	$\frac{1 g}{0,831 cm^3}$	1,203	30.70
	$\frac{1 g}{0,82 cm^3}$	1,219	50.50

$m_{total} (g) = (\rho_{blenda})(f)(V_{Câmara\ interna})$		TPS.PBAT
$(1,1876 \frac{g}{cm^3})(0,75)(310\ cm^3)$	276,11	10.90
$(1,1953 \frac{g}{cm^3})(0,75)(310\ cm^3)$	277,90	20.80
$(1,203 \frac{g}{cm^3})(0,75)(310\ cm^3)$	283,30	30.70
$(1,219 \frac{g}{cm^3})(0,75)(310\ cm^3)$	283,417	50.50

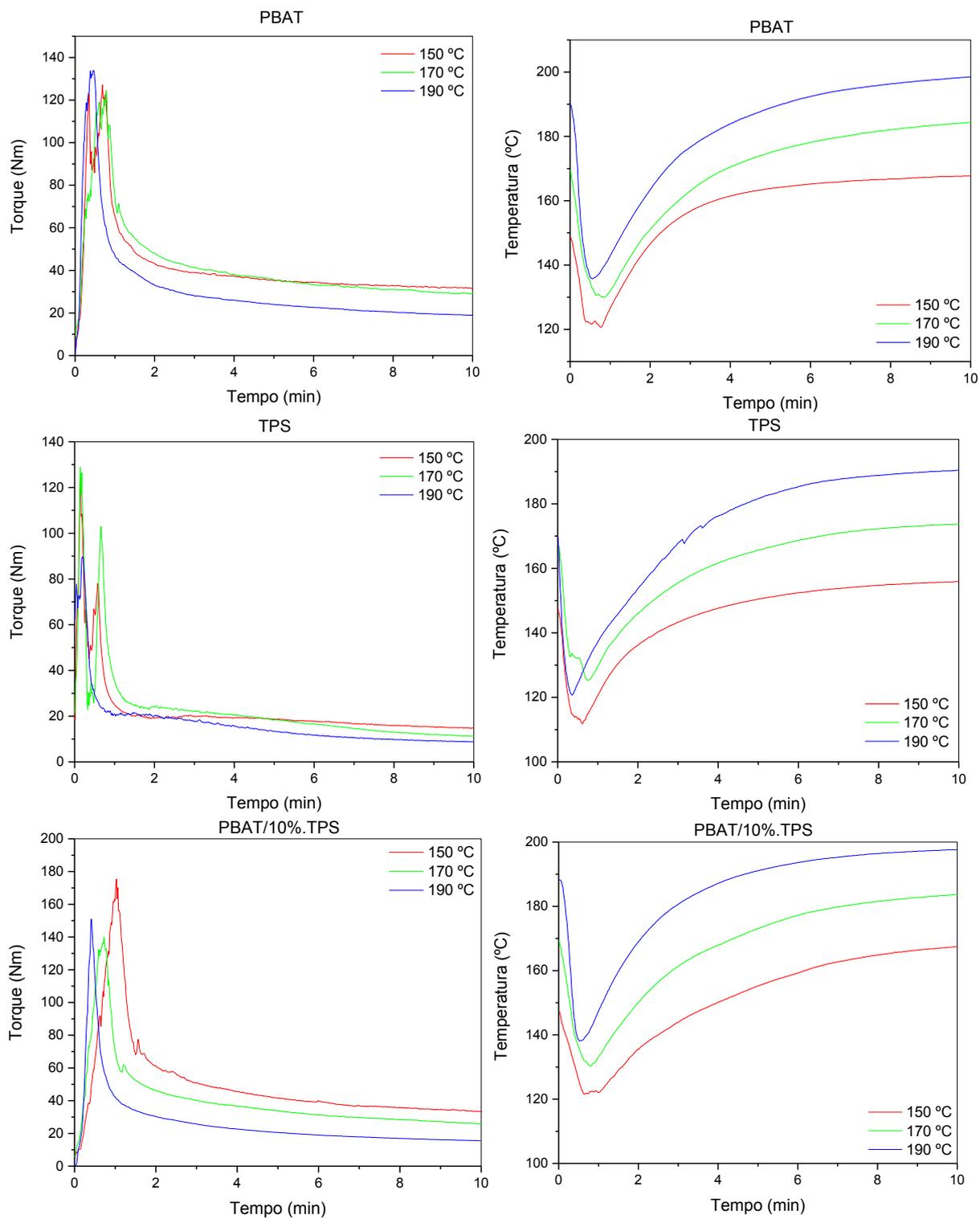
$m_{PBAT} = (m_{total})(\omega_{PBAT})$				TPS.PBAT
$m_{TPS} = (m_{total})(\omega_{TPS})$				
$m (g)$	PBAT	$(276,11\ g)(0,9)$	248,49	10.90
	TPS	$(276,11\ g)(0,1)$	27,61	
	PBAT	$(277,90\ g)(0,8)$	222,32	20.80
	TPS	$(277,90\ g)(0,2)$	55,58	
	PBAT	$(283,30\ g)(0,7)$	198,31	30.70
	TPS	$(283,30\ g)(0,3)$	84,89	
	PBAT	$(283,417\ g)(0,5)$	141,70	50.50
	TPS		141,70	

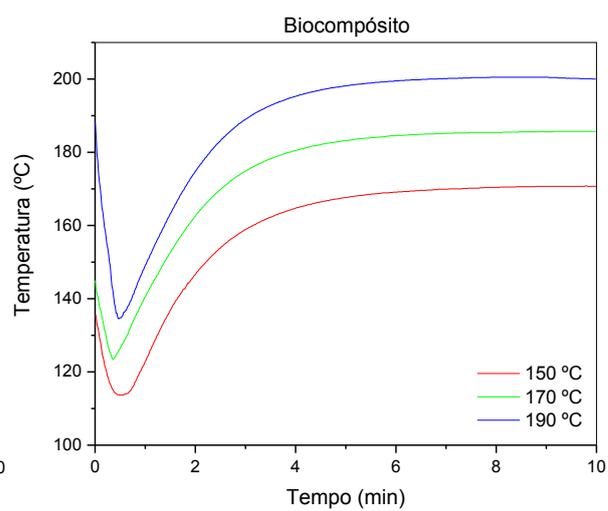
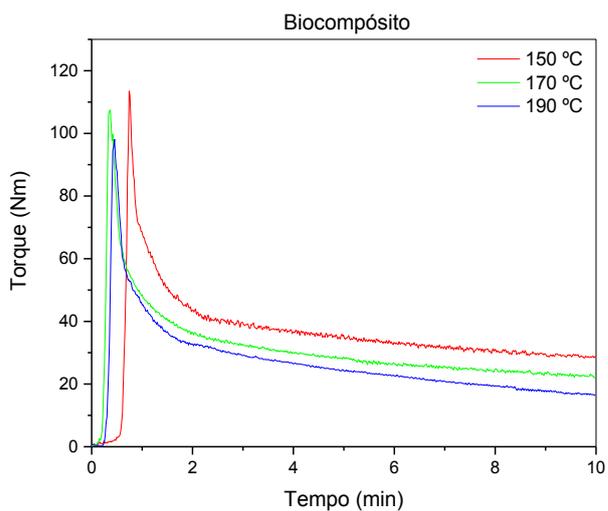
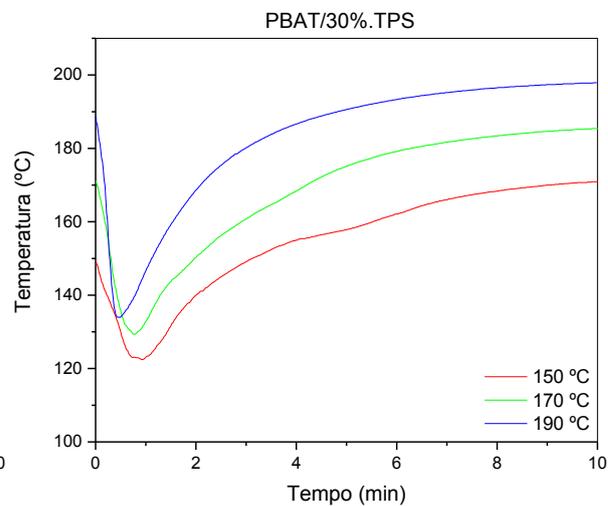
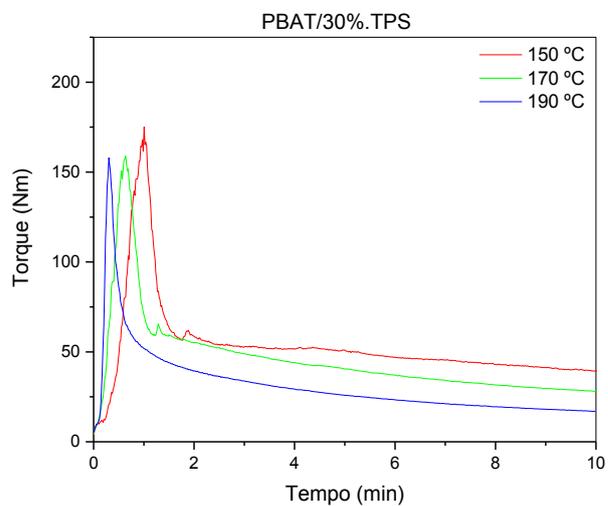
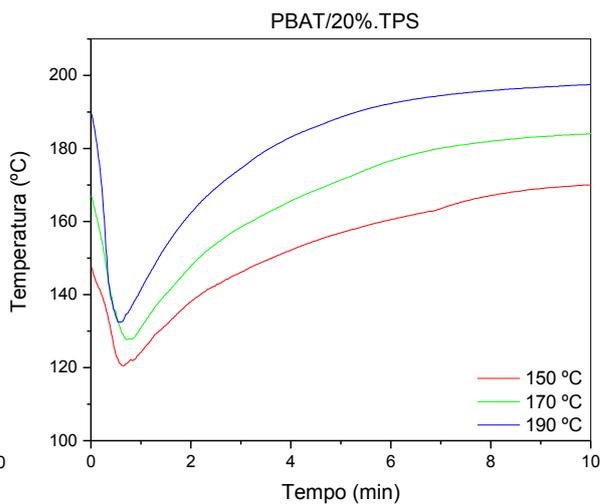
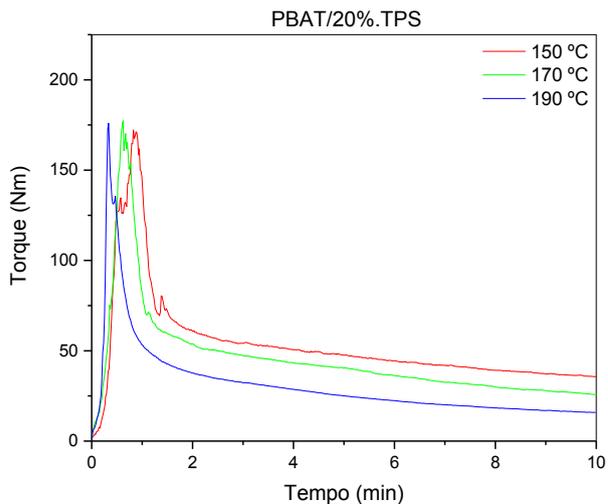
Biocompósito

$V_{compósito}$	$\frac{\omega_{fibra}}{\rho_{fibra}} + \frac{1 - \omega_{fibra}}{\rho_{blenda}} = \frac{0,2}{0,582 \frac{g}{cm^3}} + \frac{1 - 0,2}{1,203 \frac{g}{cm^3}}$	1,008 cm ³
ρ_{blenda}	$\frac{m}{v_{blenda}} = \frac{1}{1,008 cm^3}$	0,992 g/cm ³
m_{total}	$(\rho_{blenda})(f)(V_{câmara\ interna})$ $(0,992 \frac{g}{cm^3})(0,6)(310 cm^3)$	184,512 g
ω^N_{PBAT}	$(1 - \omega_{fibra})(\omega_{PBAT}) = (1 - 0,2)(0,7)$	0,56
ω^N_{TPS}	$(1 - \omega_{fibra})(\omega_{TPS}) = (1 - 0,2)(0,3)$	0,24
ω_{fibra}	$[(\omega_{PBAT} + \omega_{TPS}) - 1] = [(0,7+0,3) - 1]$	0,2
m_{PBAT}	$(m_{total})(\omega^N_{PBAT}) = (184,512 g)(0,56)$	103,326 g
m_{TPS}	$(m_{total})(\omega^N_{TPS}) = (184,512 g)(0,24)$	44,28 g
m_{TPS}	$(m_{total})(\omega_{fibra}) = (184,512 g)(0,2)$	36,902 g

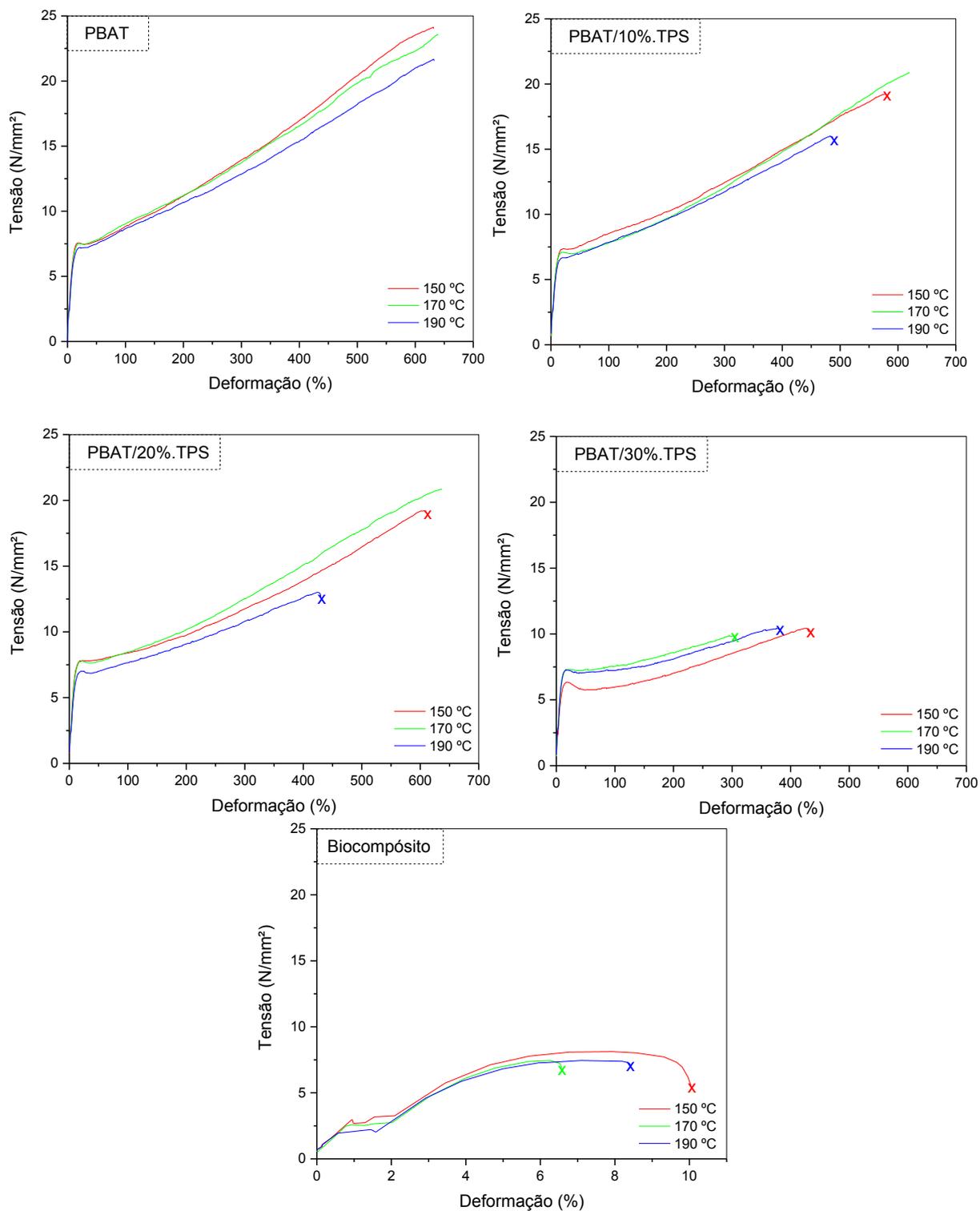
APÊNDICE 2

Curvas de torque e temperatura versus tempo, para as composições de blendas, compósitos e biocompósitos estudados.



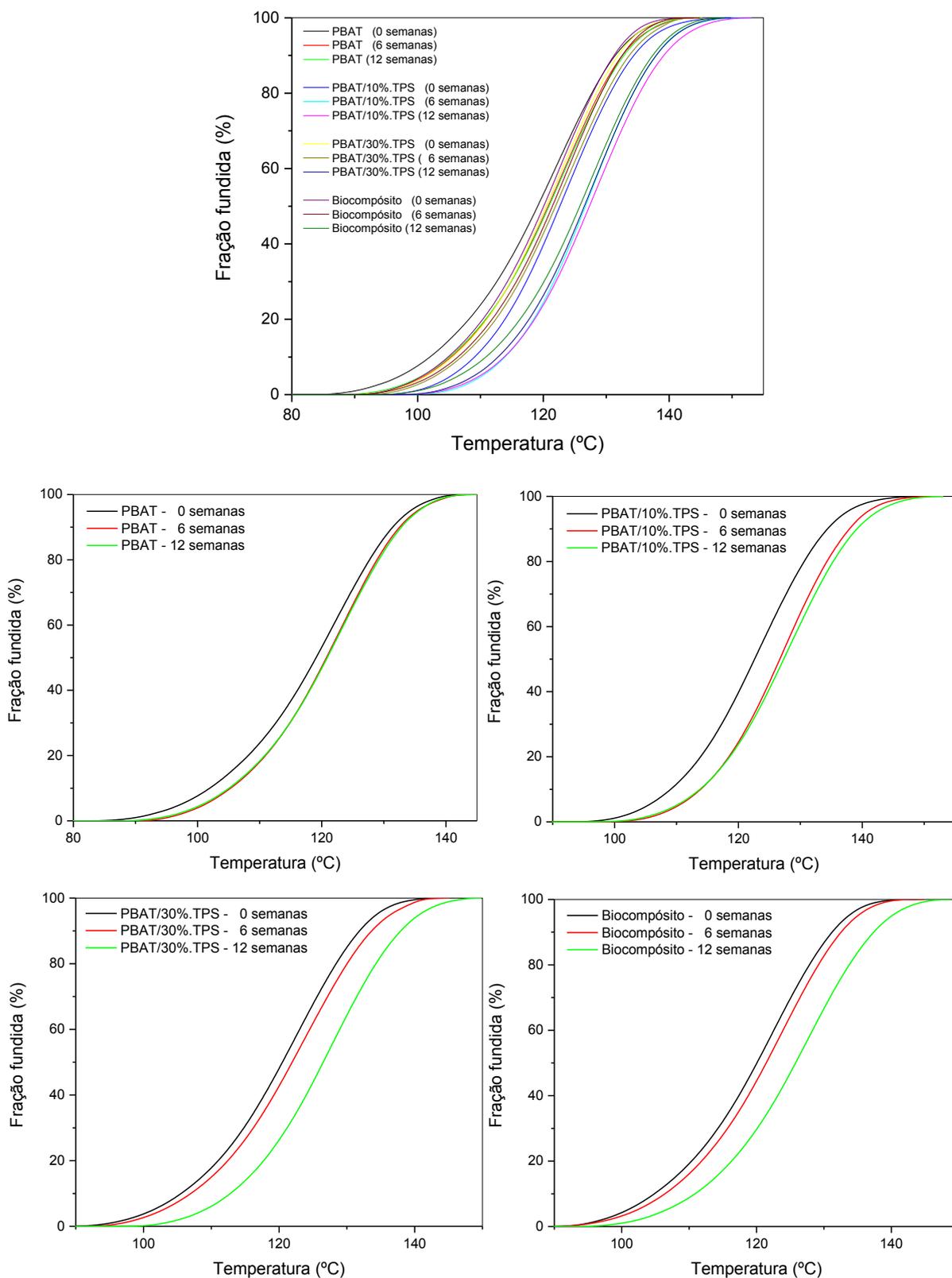


APÊNDICE 3

Curvas de tensão (N/mm^2) versus deformação (%).

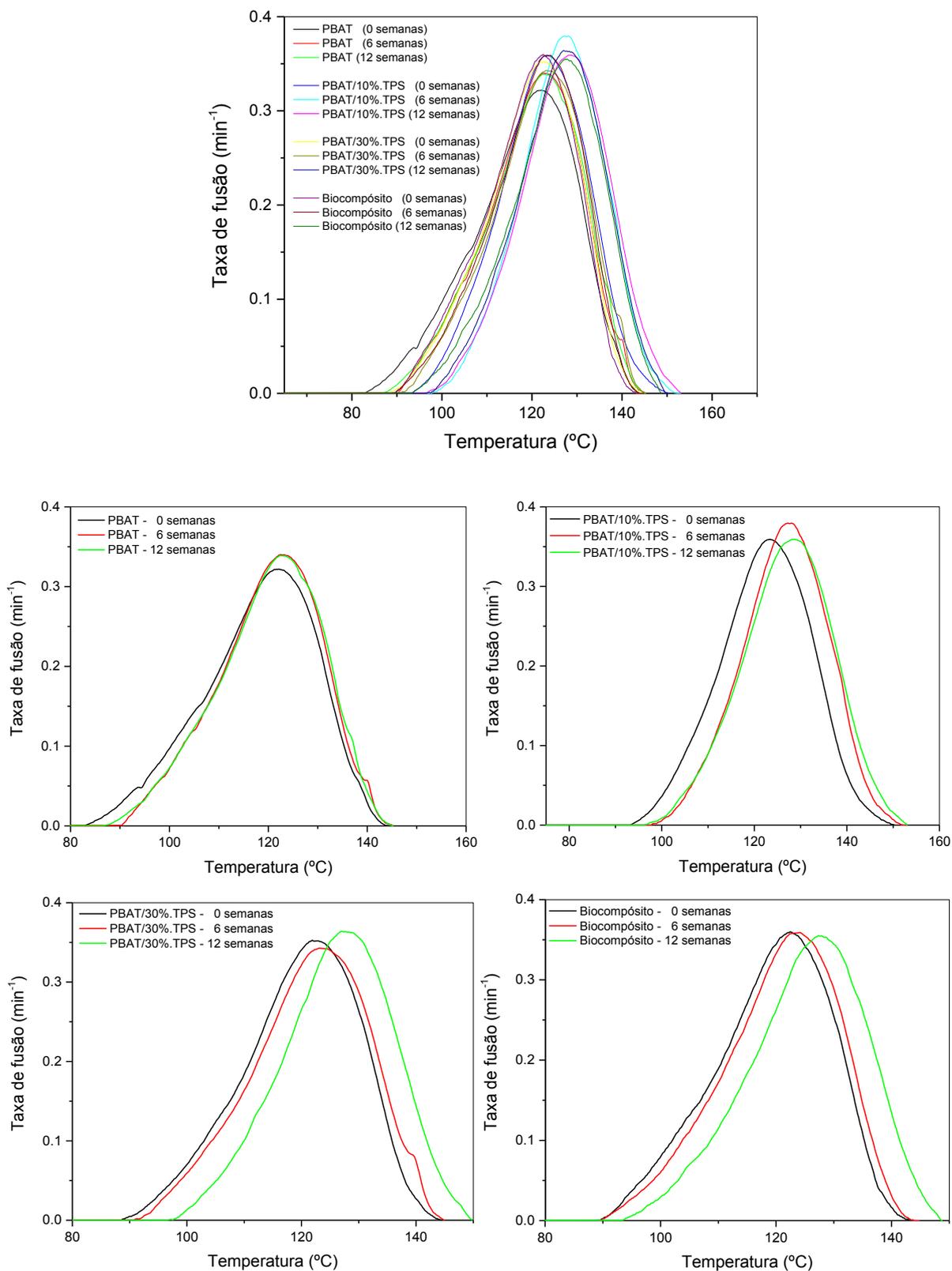
APÊNDICE 4

Fração fundida versus temperatura do PBAT, PBAT/10%TPS, PBAT/30%/TPS e do biocompósito, em função do tempo de biodegradação.



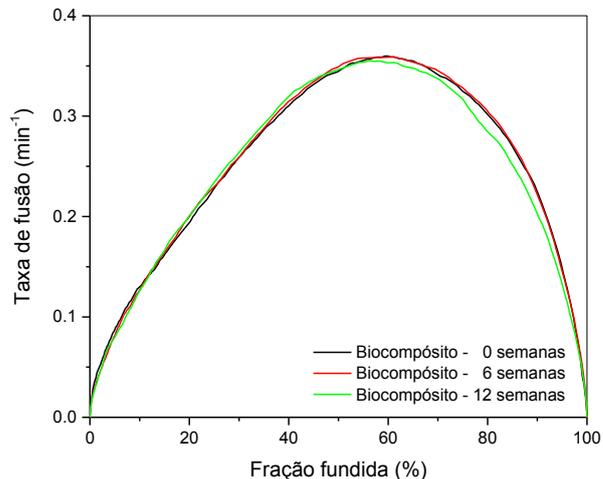
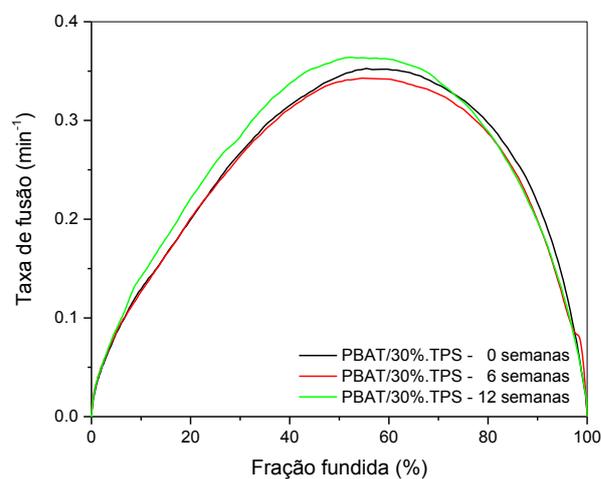
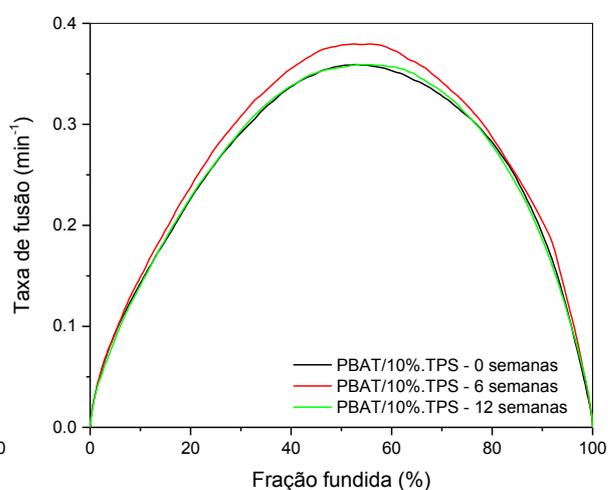
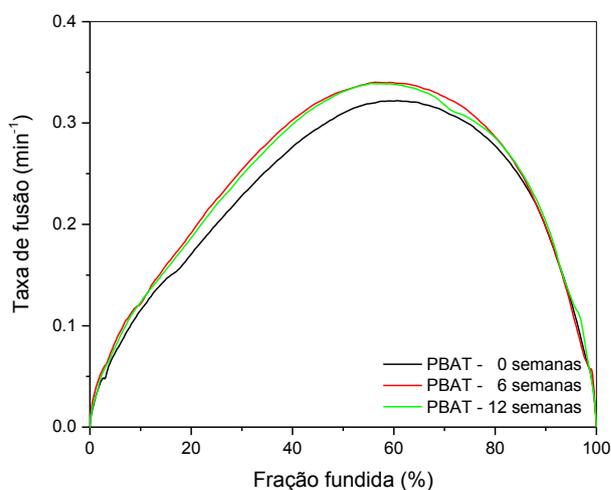
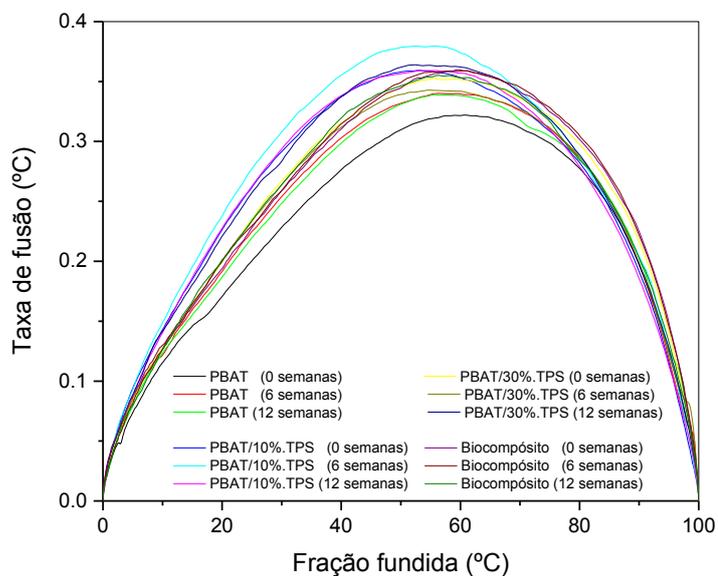
APÊNDICE 5

Taxa de fusão versus temperatura do PBAT, PBAT/10%TPS, PBAT/30%/TPS e do biocompósito, em função do tempo de biodegradação.



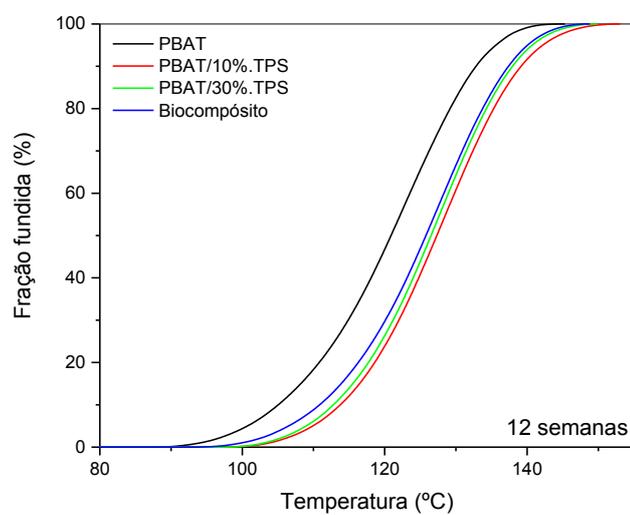
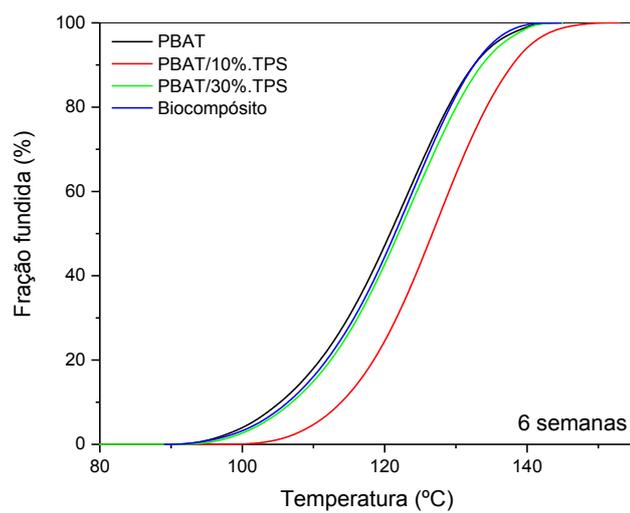
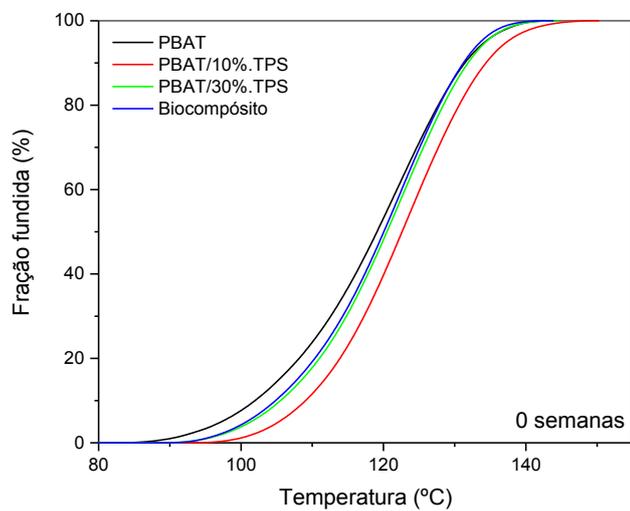
APÊNDICE 6

Taxa de fusão versus fração fundida do PBAT, PBAT/10%TPS, PBAT/30%/TPS e do biocompósito, em função do tempo de biodegradação.



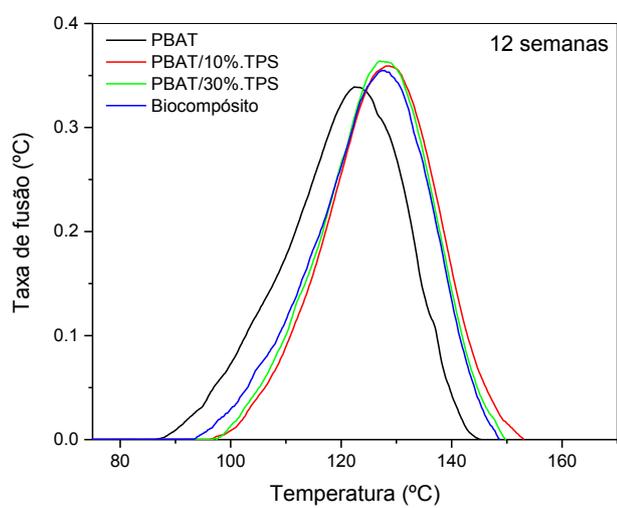
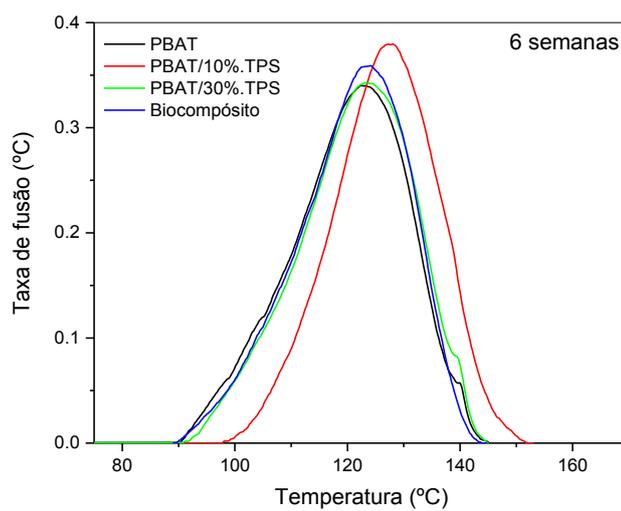
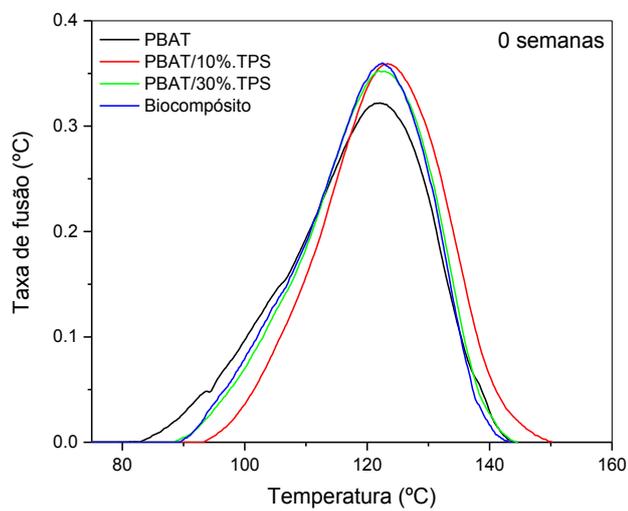
APÊNDICE 7

Fração fundida versus temperatura em função da composição.



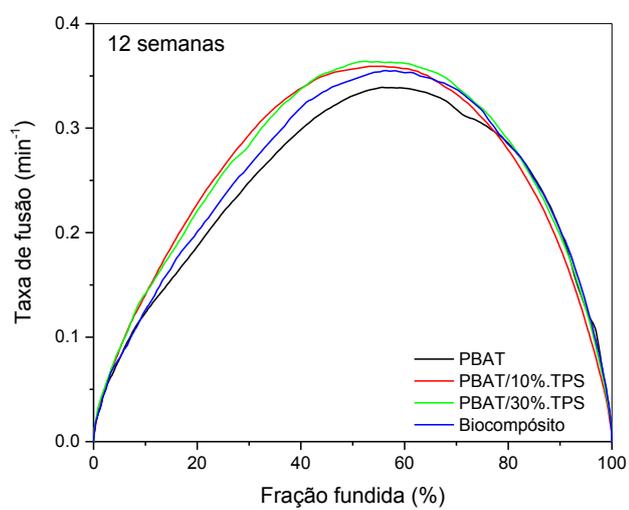
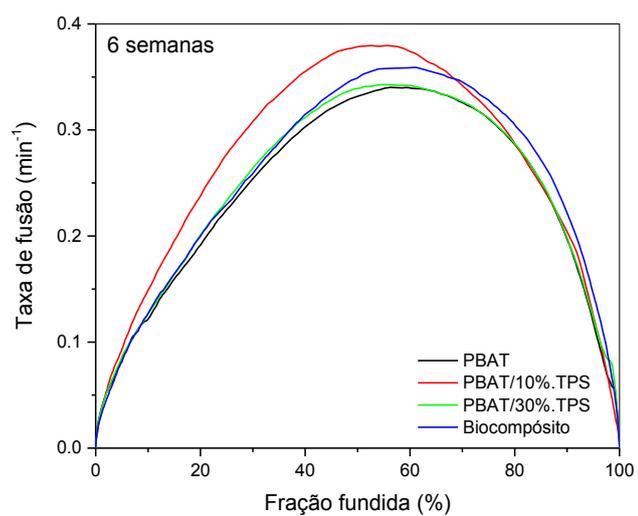
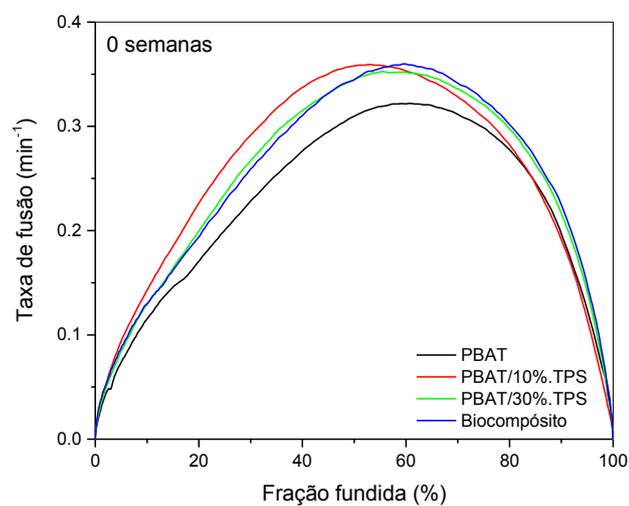
APÊNDICE 8

Taxa de fusão versus temperatura em função da composição.



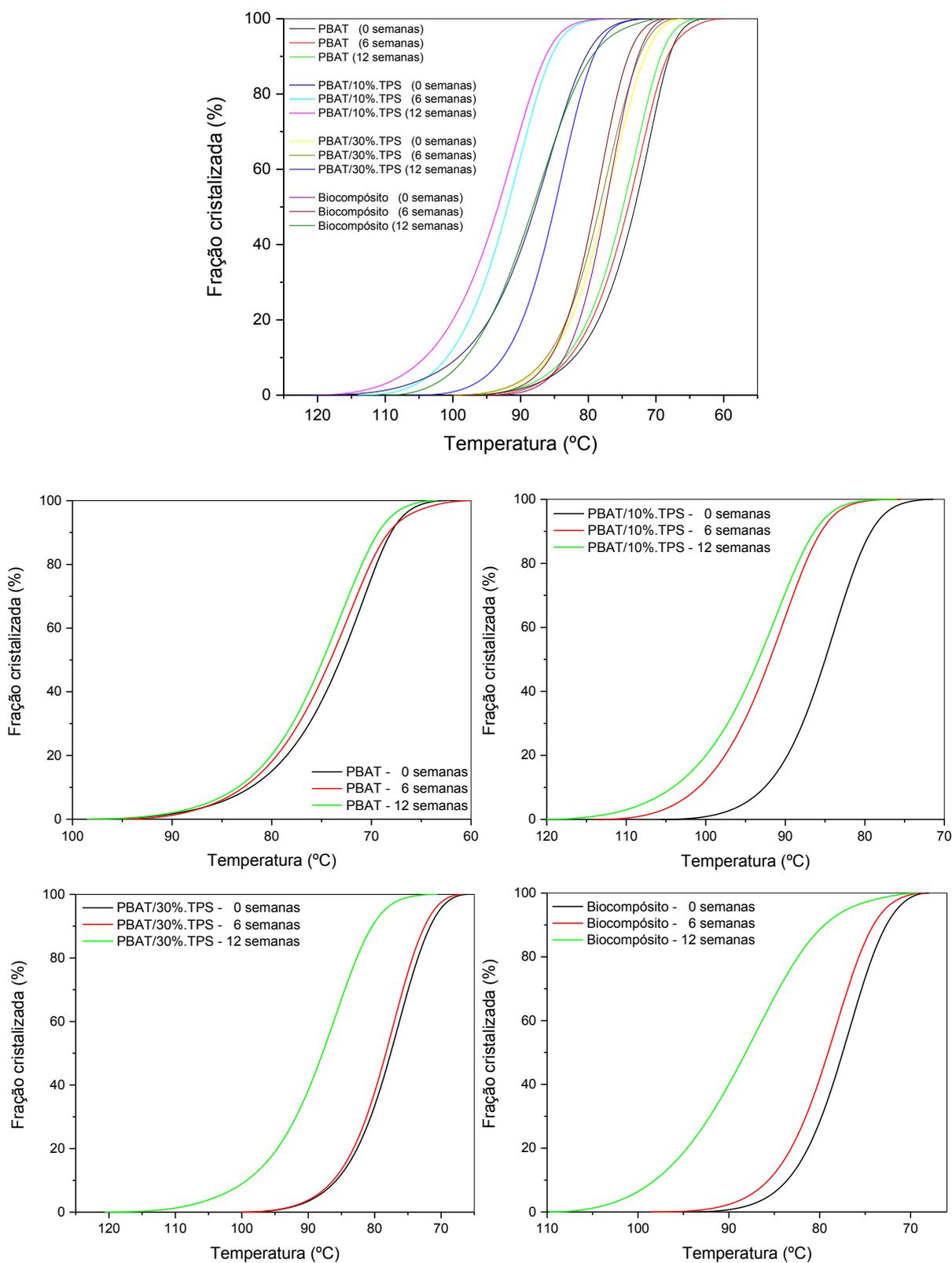
APÊNDICE 9

Taxa de fusão versus fração fundida em função da composição.



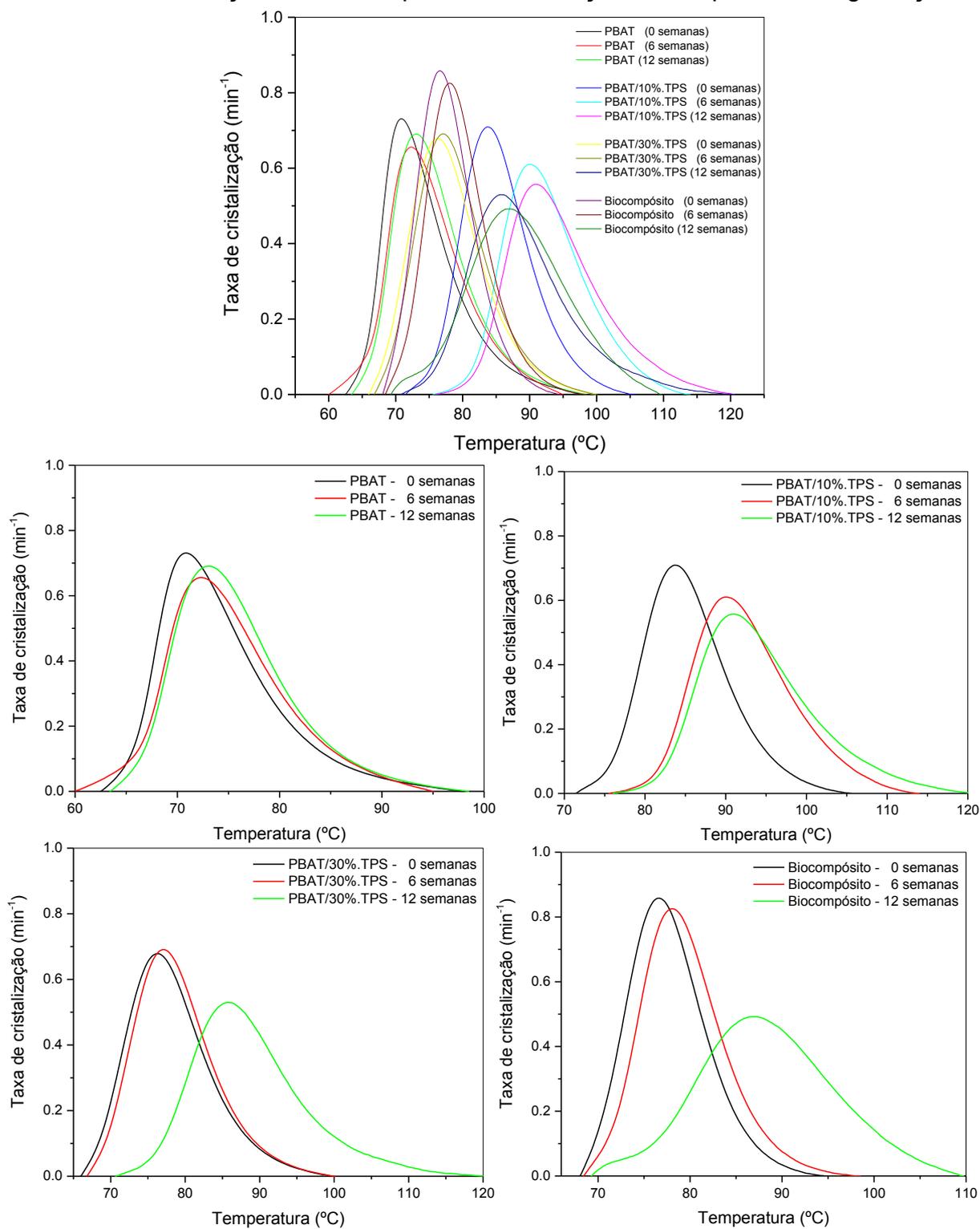
APÊNDICE 10

Fração cristalizada versus temperatura em função do tempo de biodegradação.



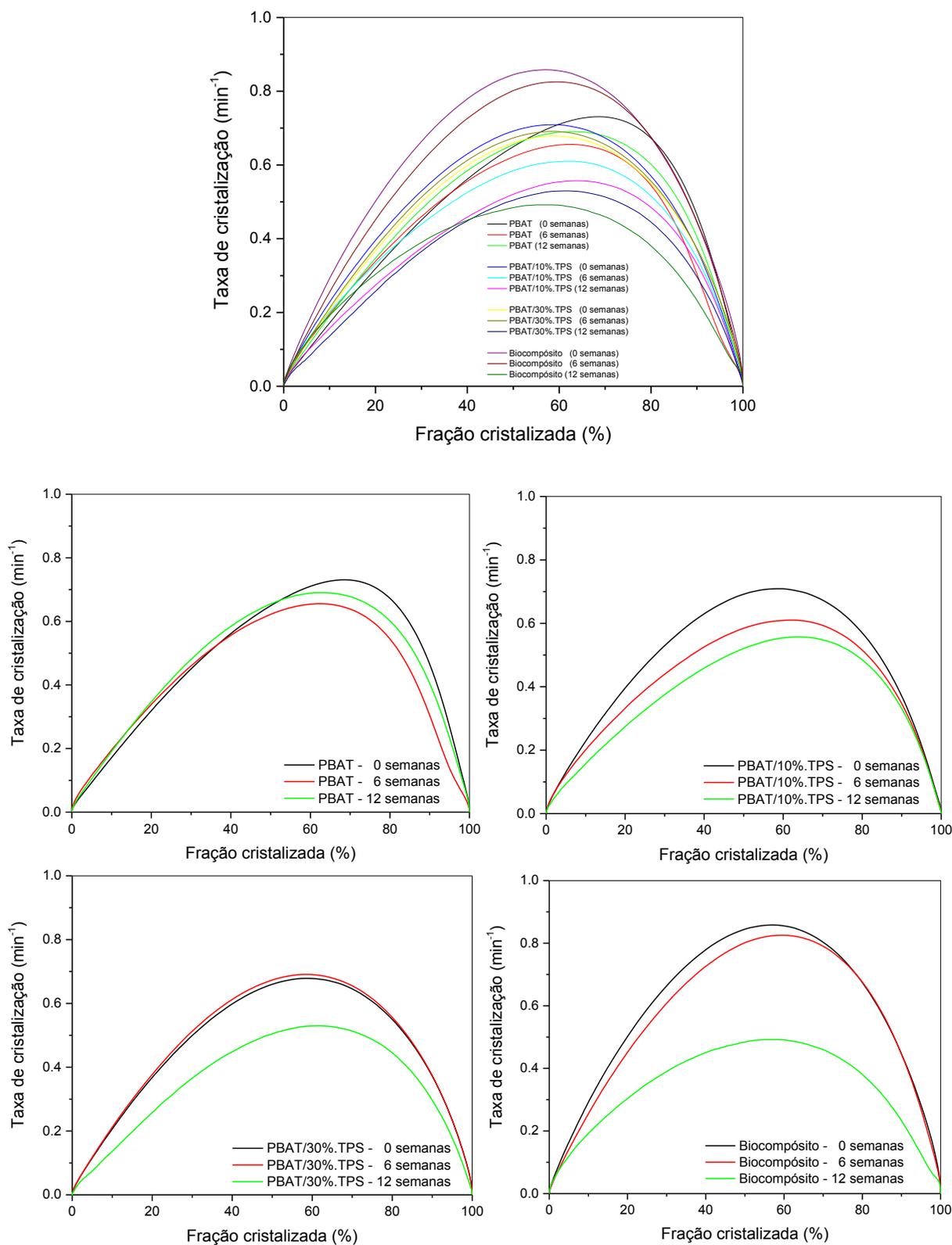
APÊNDICE 11

Taxa de cristalização versus temperatura em função do tempo de biodegradação.



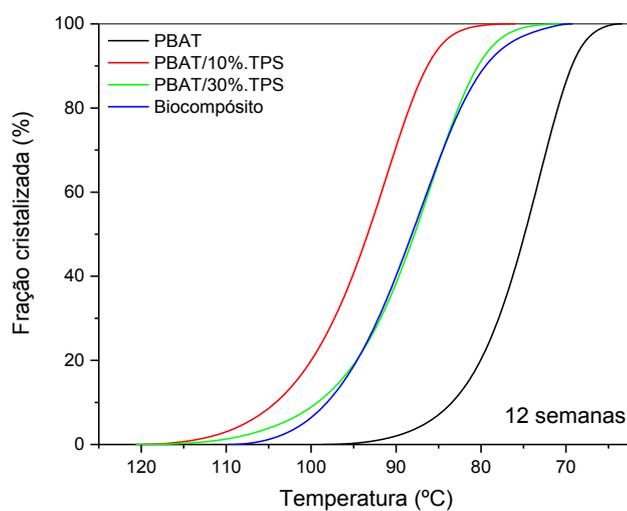
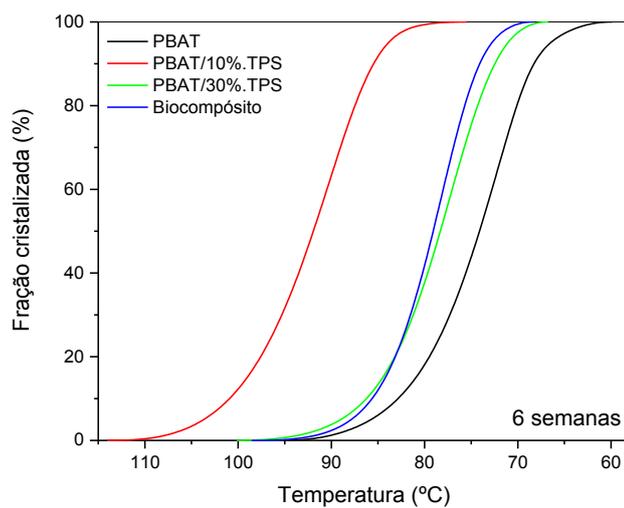
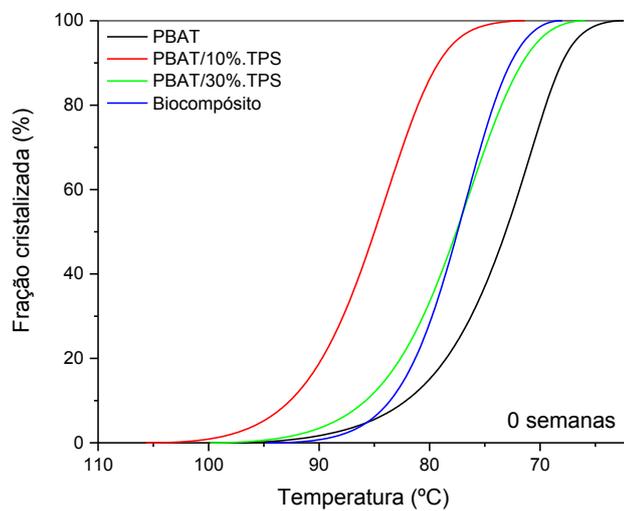
APÊNDICE 12

Taxa de cristalização versus fração cristalizada em função do tempo de biodegradação.



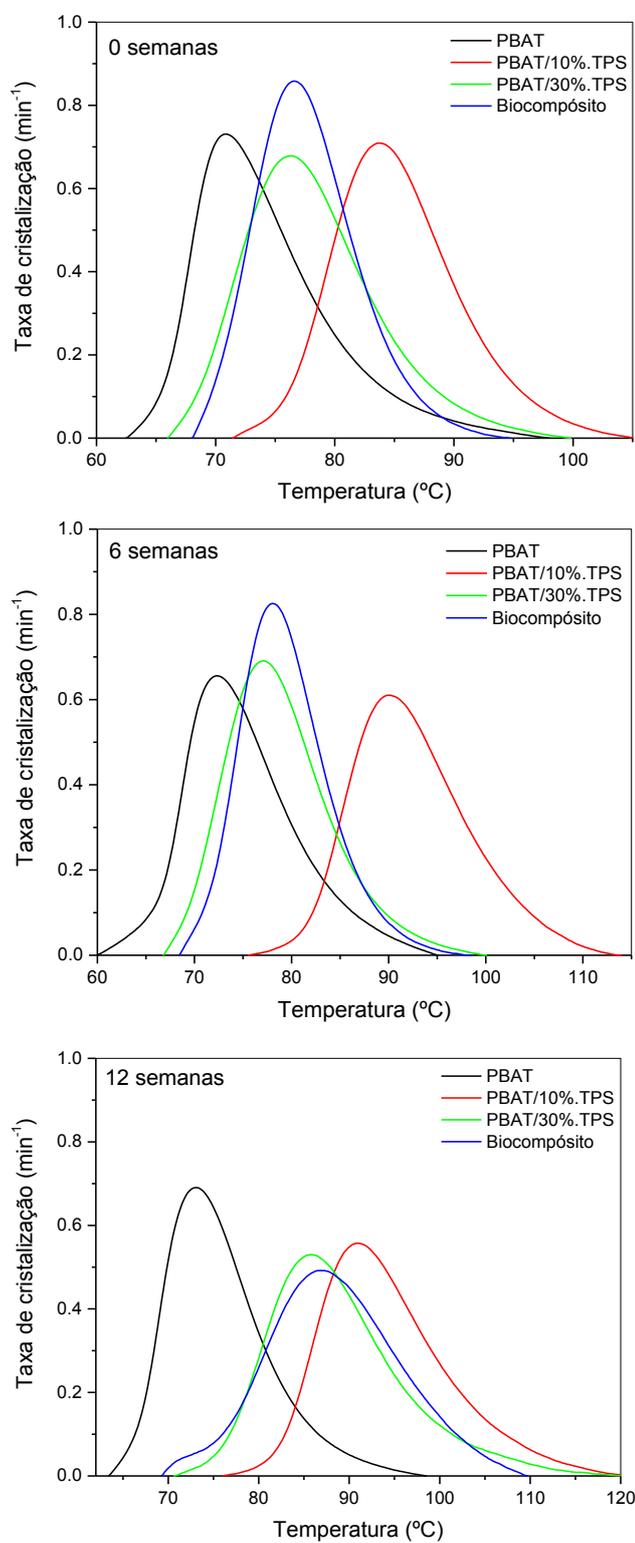
APÊNDICE 13

Fração cristalizada versus temperatura em função da composição.



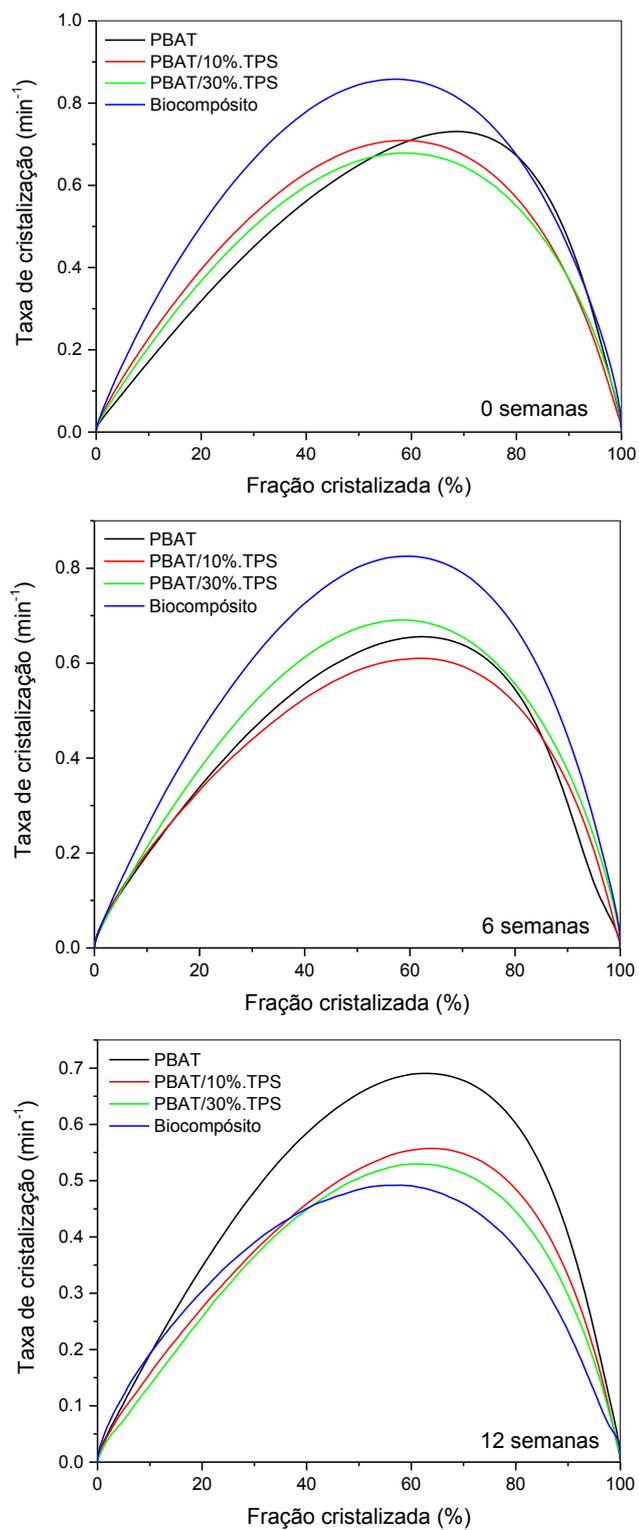
APÊNDICE 14

Taxa de cristalização versus temperatura em função da composição.



APÊNDICE 15

Taxa de cristalização versus fração cristalizada em função da composição.



ANEXO A

Ficha Técnica do PBAT.



Biodegradable Polymers

Product Information

Version 1.0

03.01.2013

G-PMS/B

ecoflex[®] F Blend C1200

Biodegradable polyester for compostable film

® = Registered trademark of BASF SE

Product description

ecoflex[®] F Blend C1200 is our biodegradable, statistical, aliphatic-aromatic copolyester based on the monomers 1,4-butanediol, adipic acid and terephthalic acid in the polymer chain. ecoflex[®] F Blend C1200 will biodegrade to the basic monomers 1,4-butanediol, adipic acid and terephthalic acid and eventually to carbon dioxide, water and biomass when metabolized in the soil or compost under standard conditions.

ecoflex[®] F Blend C1200 has properties similar to PE-LD because of its high molecular weight and its long chain branched molecular structure.

 **BASF**
The Chemical Company

Product Information ecoflex® F Blend C 1200

- Transparent to translucent, semi-crystalline structure with DSC melting point in the range of PE-LD: 110 – 120 °C
- High ultimate elongation at break and high failure energy (dart drop)
- High, but controllable water vapour transmission rate (WVTR)
- MVR (190 °C, 2,16 kg): 2,5 – 4,5 ml/10 min.
- Good thermostability up to 230 °C
- regular predrying of pellets
- Good processability on blown film lines
- Down gaging to 10 µm possible
- Weldable and printable

ecoflex® F Blend C1200 fulfils the requirements of the European standard DIN EN 13432, the US standard ASTM D 6400 and the Japanese GreenPla standard for compostable and biodegradable polymers, because it can be degraded by micro-organisms. The biodegradation process in soil depends on the specific environment (climate, soil quality, population of micro-organisms).

ecoflex® F Blend C1200 is one of the few biodegradable plastics, which complies in its composition with the European and American food stuff legislation for food contact: EU Directive 2002/72/EC (as amended) and US food contact notification FCN 907. Specific limitations and more details are given on request. The converter or packer has to check the suitability of the article for the application.

Form supplied and storage

ecoflex® F Blend C1200 is supplied as lens shaped pellets in 1 t big bags or bulk containers. Temperatures during transportation and storage may not exceed 70 °C at any time. Storage time of unopened bags may not surpass 12 month at room temperature (23 °C).

Quality control

ecoflex® F Blend C1200 is produced as a standard material in a continuous production process according to DIN EN ISO 9001: 2000. The melt volume rate, MVR, at 190 °C, 2.16 kg, according to ISO 1133 has been defined as specified parameter for quality control. A certificate can be provided with each lot number (10 t) upon request. In order to obtain a high accuracy for the MVR measurement the granules should be dried for 30 minutes at 70 °C using e.g. an electronic moisture analyser (e.g. Brabender Aquatrac plus). Other data given in our literature are typical values, which are not part of our product specification for ecoflex® F Blend C1200.

Applications

ecoflex® F Blend C1200 has been developed for the conversion to flexible films using a blown film or cast film process. Typical applications are packaging films, agricultural films and compost bags. In view of numerous factors influencing functionality and shelf life of ecoflex® films and finished articles made thereof these parameters have to be tested by the converters before utilisation.

We supply technical service information concerning the blown or cast film process with ecoflex® F Blend C1200 on demand.

Intellectual Property

It is the responsibility of those to whom we supply our products to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed. Some uses of ecoflex® and product obtained by use of ecoflex® are subject of intellectual property rights. Purchase of ecoflex® does not entitle the buyer or any third to produce, offer or use any blends of ecoflex® protected under property rights and all their equivalents as listed here:

EP-B 1656423

EP-B 1838784

Product Information ecoflex® F Blend C 1200

Typical basic material properties of ecoflex® F Blend C1200

Property	Unit	Test Method	<i>ecoflex® F Blend C1200</i>	Lupolen® 2420 F
Mass density	g/cm ³	ISO 1183	1.25 – 1.27	0.924
Melt flow rate MFR 190 °C, 2,16 kg	g/10 min.	ISO 1133	2.7 – 4.9	0.6 – 0.9
Melt volume rate MVR 190 °C, 2,16 kg	ml/10 min.	ISO 1133	2.5 – 4.5	0.8 – 1.2
Melting point	°C	DSC	110 – 120	111
Shore D hardness	–	ISO 868	32	48
Vicat VST A/50	°C	ISO 306	91	96

Typical properties of ecoflex® F Blend C1200 blown film, 50 µm

Property	Unit	Test Method	<i>ecoflex® F Blend C1200</i>	Lupolen® 2420 F
Transparency	%	ASTM D 1003	82	89
Tensile strength	N/mm ²	ISO 527	35/44	26/20
Ultimate strength	N/mm ²	ISO 527	36/45	–
Ultimate Elongation	%	ISO 527	560/710	300/600
Failure Energy (Dyna Test)	J/mm	DIN 53373	24	5.5
Permeation rates: Oxygen (23°C, dry)	cm ³ /(m ² *d*bar)	ASTM D 3985	1200	2900
Water vapour (23°C, 85 % r.h.)	g/(m ² *d)	ASTM F-1249	135	1.7

ANEXO B

Ficha Técnica do TPS.



Biopolímero BENEFORM 4180

Resina termoplástica de fonte renovável para aplicação em blendas poliméricas.

Especificações:**Físico-Químicas:**

Cor (Visual)
Umidade, %

Min. Máx.

A
- 1,00

Principais aplicações:

Polímero de fonte renovável para produção de blendas poliméricas

Funcionalidade:

- Produzidos a partir de matérias-primas de fonte renovável.

Embalagem - Vida útil:

Saco plástico 25 kg: 180 dias

Armazenagem:

Armazenar em local coberto, seco e ventilado.

Informações Regulatórias:

Totalmente biodegradável e compostável segundo as normas ASTM D-6400, EN 13432 e ABNT 15448-1/2.

FICHA TÉCNICA

22/05/2015

Novembro, 2012

As informações aqui contidas são de título meramente indicativo das possibilidades técnicas de utilização do produto, não aplicando garantia de resultado e não dispensando o usuário da verificação de eventuais limitações técnicas de uso em condições ou finalidades específicas. A Ingredion Incorporated e as empresas do seu grupo reservam-se o direito de modificar as especificações do produto.

As marca e o logotipo aqui referidos são marcas registradas do grupo INGREDION e utilizadas pela Ingredion Brasil Ing. Ind. Ltda.
Todos os direitos reservados. Copyright 2012

Ingredion Brasil Ing. Ind. Ltda.
Av. do Café, 277 - 2º andar
04311-000 - São Paulo - SP

t: 0300 7895800 / 55 11 5070-7835
e: sac.br@ingredion.com

www.ingredion.com



**FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE
PRODUTOS QUÍMICOS (FISPQ)
- BENEFORM® 4180**

Emissão: 12/2014
Revisão: 0

SEÇÃO I - IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

Nome comercial:	BENEFORM® 4180
Principais usos recomendados:	Aplicação em blendas poliméricas.
Nome da empresa:	Ingredion Brasil Ingredientes Industriais Ltda
Endereço:	Av. do Café, 277 Torres A e B - 2º e 3º andar
	Jabaquara – São Paulo CEP: 04311-000
	Endereço 0300 789 5800 (11) 5070 – 7835
	Email: sac.br@ingredion.com

SEÇÃO II – IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Perigos mais importantes:	Não classificado como produto perigoso.
---------------------------	---

Efeitos do produto

Efeitos adversos à saúde humana:	Pode causar leve irritação aos olhos e pele.
Efeitos ambientais:	Não classificado como perigoso para o meio ambiente. Altas concentrações do produto podem impactar os corpos d'água por diminuição da concentração de oxigênio dissolvido devido ao favorecimento do processo de eutrofização.
Perigos físicos e químicos	Produto combustível.
Principais sintomas	Vermelhidão nos olhos e pele.
Classificação de perigo do produto	Não classificado como perigoso.
Sistema de classificação adotado	Norma ABNT-NBR 14725-Parte 2:2009 Adoção do Sistema Globalmente Harmonizado para a Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos, ONU.
Visão geral de emergências	Não Aplicável.

Elementos apropriados da rotulagem

Pictogramas	Não Aplicável.
Palavras de advertência	Não Aplicável.
Frases de perigo	Não Aplicável.
Frases de precaução	Não Aplicável.

SEÇÃO III - COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES

Nome Químico ou comum	Polímero biodegradável.
Natureza química	Polímero.



FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE
PRODUTOS QUÍMICOS (FISPQ)
- BENEFORM® 4180

Emissão: 12/2014
Revisão: 0

CAS	Ingredientes Amido de milho	CAS 9005-25-8	Concentração (%) 75 a 80
-----	--------------------------------	------------------	-----------------------------

Os componentes abaixo listados estão associados a algum risco à saúde, cujos efeitos dependerão do tempo e nível de exposição. ANTES DO MANUSEIO, LEIA E ESTUDE ESTA FISPQ.

Componentes	Nome Químico	Nº CAS	%	Limite de Tolerância	Fonte
	-	-	-	-	-

SEÇÃO IV - MEDIDAS DE PRIMEIROS SOCORROS

Medidas de primeiros-socorros

Inalação	Remova a vítima para local arejado e mantenha-a em repouso. Monitore a função respiratória. Procure atenção médica. Leve esta FISPQ.
Contato com a pele	Remova as roupas e sapatos contaminados. Lave a pele exposta com grande quantidade de água, por pelo menos 15 minutos. Lave roupas e calçados contaminados antes de reutilizá-los. Procure atenção médica. Leve esta FISPQ.
Contato com os olhos	Lave com água corrente por pelo menos 15 minutos, mantendo as pálpebras abertas. Retire lentes de contato quando for o caso. Procure atenção médica imediatamente. Leve esta FISPQ.
Ingestão	Não aplicável. Caso ocorra grande ingestão do produto, procure atenção médica. NÃO INDUZA O VÔMITO. Leve esta FISPQ.
Sintomas e efeitos mais importantes, agudos ou tardios	Vermelhidão nos olhos e pele.
Notas para o médico	O tratamento sintomático deve compreender, sobretudo, medidas de suporte como correção de distúrbios hidroeletrólíticos e metabólicos, além de assistência respiratória. Não ofereça nada por via oral a uma pessoa inconsciente.

SEÇÃO V - MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meio de extinção apropriados	Produto combustível, compatível com qualquer meio de extinção de fogo, como pó químico, névoa d'água, dióxido de carbono, etc.
Perigos específicos da combustão do produto químico	A combustão do produto químico ou de sua embalagem pode formar gases irritantes e tóxicos como monóxido de carbono e dióxido de carbono.
Medidas de proteção da equipe de combate a incêndio	Equipamento de proteção respiratória do tipo autônomo (SCBA) com pressão positiva e vestuário protetor completo.

SEÇÃO VI - MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

Precauções pessoais, equipamento de proteção e procedimentos de emergência / Para o pessoal que não faz parte dos serviços de emergência:

Remoção de fontes de	Produto não inflamável. Remova preventivamente todas as fontes de ignição. Não fume.
----------------------	--



FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE
PRODUTOS QUÍMICOS (FISPQ)
- BENEFORM® 4180

Emissão: 12/2014
Revisão: 0

ignição	
Controle de poeira	Aplice sistema de ventilação, exaustão ou outro procedimento apropriado.
Prevenção da inalação e do contato com pele, mucosas e olhos	Não toque nos recipientes danificados ou no material derramado sem o uso de vestimentas adequadas. Evite inalação, contato com os olhos e com a pele. Utilize equipamento de proteção individual conforme descrito na seção 8.

Precauções pessoais, equipamento de proteção e procedimentos de emergência / Para o pessoal do serviço de emergência:

Material adequado da roupa de proteção individual	Equipamento de proteção respiratória do tipo autônomo (SCBA) com pressão positiva e vestuário protetor completo.
---	--

Precauções ao meio ambiente

Precauções	Evite que o produto derramado atinja cursos d'água e rede de esgotos.
------------	---

Métodos e materiais para a contenção e limpeza

Procedimentos a serem adotados	Utilize aspirador a vácuo para coletar o resíduo ou outro método que não levante poeira. Recolha o material em recipientes apropriados e remova-os para local seguro.
Prevenção de perigos secundários	Não descarte diretamente no meio ambiente ou na rede de esgoto. Os produtos resultantes do controle do fogo podem causar poluição.

SEÇÃO VII - MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

Precauções para manuseio seguro:

Prevenção da exposição do trabalhador	Manuseie em uma área ventilada ou com sistema geral de ventilação/exaustão local. Evite formação de poeiras. Evite inalar o produto em caso de formação de poeiras. Evite contato com materiais incompatíveis.
Prevenção de incêndio e explosão	Evitar chamas abertas ou operações de solda em área de produto seco.
Precauções e orientações para manuseio seguro	Obtenha instruções específicas antes da utilização. Não manuseie o produto antes de ter lido e compreendido todas as precauções de segurança. Evite contato com o produto. Use luvas de proteção, roupa de proteção, proteção ocular, proteção facial como indicado na Seção 8.

Medidas de Higiene:

Apropriadas	Lave as mãos e o rosto cuidadosamente após o manuseio e antes de comer, beber, fumar ou ir ao banheiro. Roupas contaminadas devem ser trocadas e lavadas antes de sua reutilização. Não coma, beba ou fume durante o manuseio do produto.
-------------	---

Condições de armazenamento seguro, incluindo qualquer incompatibilidade:

Condições adequadas	Local fresco, seco, bem-ventilado e ao abrigo da luz solar direta. Manter os recipientes bem fechados. Em separado de materiais incompatíveis. Fora do alcance das crianças.
Condições que devem ser evitadas	Temperaturas elevadas (> 70°C). Fontes de ignição.

Materiais para embalagens

Recomendadas	Similar a embalagem original.
--------------	-------------------------------

SEÇÃO VIII – CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

Parâmetros de controle específicos:



FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE
PRODUTOS QUÍMICOS (FISPQ)
- BENEFORM® 4180

Emissão: 12/2014
Revisão: 0

Limites de exposição ocupacional	Ingredientes	TLV – TWA (ACGIH, 2004)
		(mg/m³)
	Amido de milho	10
Medidas de controle de engenharia	Promova ventilação combinada com exaustão local. É recomendada a disponibilização de chuveiros de emergência e lava olhos na área de trabalho. As medidas de controle de engenharia são as mais efetivas para reduzir a exposição ao produto.	

Medidas de proteção pessoal:

Proteção dos olhos/face	Oculos de proteção contra poeiras.
Proteção da pele e corpo	Luvas protetoras de látex. Vestuário protetor completo que cubra todo o corpo. Use protetor facial.
Proteção respiratória	Não aplicável.
Perigos térmicos	Não determinado.
Precauções especiais	Evite usar lentes de contato quando manusear o produto.

SEÇÃO IX – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Aspecto	Sólido em forma de pellets, amarelo.
Odor e limite de odor	Característico.
pH	5,0 - 7,0
Ponto de fusão/ponto de congelamento	120 – 145 °C
Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição	Não determinado.
Ponto de fulgor	Não aplicável. Produto não inflamável.
Taxa de evaporação	Não determinada.
Inflamabilidade (sólido, gás)	Não aplicável. Produto não inflamável.
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade	Não aplicável. Produto não explosivo.
Pressão de vapor	Não determinada.
Densidade de vapor	Não determinada.
Densidade relativa	0,7 – 0,8 g/cm ³ (densidade aparente)
Solubilidade	Insolúvel em água.
Coefficiente de partição - n-octanol/água	Não determinado.
Temperatura de auto-ignição	Não determinada.
Temperatura de decomposição	Não determinada.
Temperatura de ignição	Não determinada.
Viscosidade	Não determinada.
Outras informações	Não determinada.



FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE
PRODUTOS QUÍMICOS (FISPQ)
- BENEFORM® 4180

Emissão: 12/2014
Revisão: 0

SEÇÃO X – ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Reatividade	Não disponível.
Estabilidade Química	Estável sob condições usuais de manuseio e armazenamento. Não sofre polimerização.
Possibilidade de reações perigosas	Não são conhecidos agentes que promovam reações perigosas com o produto.
Condições a serem evitadas	Temperaturas elevadas. Contato com materiais incompatíveis.
Materiais incompatíveis	Oxidantes, ácidos, iodo e álcalis.
Produtos perigosos da decomposição	Quando aquecido emite gases típicos de combustão como monóxido e dióxido de carbono e nitrogênio.

SEÇÃO XI – INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

Toxicidade aguda	Pode causar leve irritação aos olhos e pele com vermelhidão. Pode causar queimaduras se o material fundido entrar em contato com a pele.
Corrosão/irritação da pele	Não disponível.
Lesões oculares/irritação ocular	Não disponível.
Sensibilização respiratória ou a pele	Não disponível.
Mutagenicidade em células germinativas	Não disponível.
Carcinogenicidade	Não disponível.
Toxicidade a reprodução	Não disponível.
Toxicidade para órgãos-alvo específicos – exposição única	Não disponível.
Toxicidade para órgãos-alvo específicos – exposição repetida	Não disponível.
Perigo por aspiração	Não disponível.

SEÇÃO XII – INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

Efeitos ambientais, comportamento e impactos do produto:

Ecotoxicidade	Não classificado como perigoso para o meio ambiente.
Persistência e degradabilidade	É esperado que o produto apresente rápida degradação e baixa persistência.
Potencial bioacumulativo	É esperado baixo potencial de bioacumulação em organismos aquáticos.
Mobilidade no solo	Não determinada.
Outros efeitos adversos	Não disponível.