

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

**Felipe Barbosa Cavalcanti**

**CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO DE FILMES PBAT/PCL/BABAÇU**

Campina Grande – PB

2019

## **CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO DE FILMES PBAT/PCL/BABAÇU**

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**.

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Laura Hecker de Carvalho

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2019

## FICHA CATALOGRÁFICA

C376c

Cavalcanti, Felipe Barbosa.

Caracterização e desempenho de filmes PBAT/PCL/BABAÇU /  
Felipe Barbosa Cavalcanti. – Campina Grande, 2019.  
80 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –  
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e  
Tecnologia, 2019.

"Orientação: Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho".

Referências.

1. Polímeros Biodegradáveis. 2. PBAT. 3. PCL. 4. Compósito –  
Morfologia. 5. Fibras Naturais – Babaçu. I. Carvalho, Laura Hecker de.  
II. Título.


CDU 678.83:620.1(043)

FELIPE BARBOSA CAVALCANTI

CARACTERIZAÇÃO E DESEMPENHO DE SISTEMAS PBAT/PCL E  
PBAT/PCL/BABAÇU

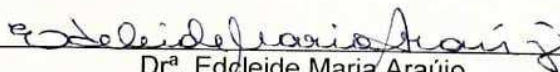
Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de **Mestre  
em Ciência e Engenharia de  
Materiais.**

Aprovada em: 15/02/2019



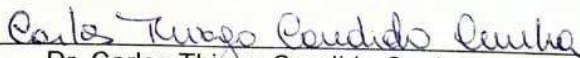
---

Dr<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho  
Orientadora  
PPG-CEMat/UAEMA/UFCEG



---

Dr<sup>a</sup>. Edleide Maria Araújo  
Examinadora Interna  
PPG-CEMat/UAEMA/UFCEG



---

Dr. Carlos Thiago Candido Cunha  
Examinador Externo  
UAEMA/UFCEG

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente queria agradecer a DEUS, pela força, vida e pela honra de conseguir um espaço dentre as pessoas que passaram para tal curso.

A Laura Hecker de Carvalho, meu muito, mas muito obrigado mesmo. Fico realmente muito grato por ela não me conhecer e ter me aceitado, acreditado e me ensinado demais, algo que eu nunca tinha visto na vida e me ensinou com tanta decência. Agradeço muito a DEUS pela paciência que ela teve e me sinto gratificado por isso, me desculpe por algo que tenha feito.

A Dayanne Morais, muito obrigado "Day" por todos os dias que me acompanhou, pela paciência e pelos ensinamentos também. Você é alguém, assim como a professora Laura, que eu espero levar pra vida toda. Torço por você e sua família sempre, e me desculpe por algo que eu tenha feito e não gostado.

Ao professor Eduardo Luiz Canedo, que hoje não está entre nós, porém dedico a ele aqui o curto tempo que tive com o mesmo e que aprendi muito com ele, que DEUS o tenha.

E por último a minha família e amigos próximos que me apoiaram, dentre eles estão, Jânio Gomes, Thais P. Fernandes, e aos familiares a senhora minha mãe, meu pai, meu irmão e minha avó que sempre torceram por mim.

## RESUMO

O desenvolvimento de blendas poliéricas utilizando polímeros biodegradáveis é uma proposta que vem crescendo na busca por produtos menos nocivos ao meio ambiente após o seu descarte. O presente trabalho trata da manufatura e caracterização de blendas e compósitos utilizando dois polímeros sintéticos biodegradáveis (Poli(butileno adipato co-tereftalato) – PBAT e Poli- $\epsilon$ -caprolactona - PCL) e mesocarpo de babaçu como carga. Os sistemas foram processados em misturador interno, granulados e extrusados na forma de filmes planos. As propriedades reológicas, mecânicas, térmicas, biodegradação e permeabilidade a gases desses sistemas foram determinadas e suas superfícies de fratura caracterizadas por Microscopias Ótica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV). A partir da análise dos dados obtidos, a blenda PBAT75/25PCL foi escolhida para a produção de compósitos PBAT/PCL/Babaçu, com teores de babaçu de até 5% em peso. Os resultados indicaram que, tanto a degradação das blendas durante o processamento quanto a sua biodegradação, aumentaram com o teor de PCL e com a adição das fibras de babaçu. Verificou-se ainda que a incorporação das fibras torna os sistemas mais rígidos, com efeitos variáveis na resistência máxima. Análises por MEV e MO mostraram aglomerados de fibra e má adesão fibra/matriz bem como a presença de alguns microporos ou bolhas nos compósitos. Análises térmicas evidenciaram que as temperaturas de cristalização e fusão foram alteradas nas blendas e nos compósitos e que o grau de cristalinidade nas blendas aumenta com teores de PCL até 25%, enquanto o dos compósitos diminui em relação ao da blenda de referência. A permeabilidade a gases diminuiu com a incorporação das fibras de babaçu. A incorporação de mesocarpo de babaçu reduz a permeabilidade e acelera a biodegradação, sem afetar significativamente as propriedades mecânicas da blenda PBAT/PCL(75/25).

**Palavras-chaves:** PCL, PBAT, morfologia, compósito, fibras naturais, babaçu.

## Abstract

The development of polymer blends from biodegradable polymers is a proposal that has been growing in the search for products less harmful to the environment after their disposal. The present work deals with the manufacture and characterization of blends and composites using two synthetic biodegradable polymers (Poly (butylene adipate co-terephthalate) - PBAT and Poly- $\epsilon$ -caprolactone - PCL) and babassu mesocarp as a filler. The systems were processed in internal mixer, granulated and extruded as flat films. Rheological, mechanical, thermal, biodegradation and gas permeability properties of these systems were determined and their fracture surfaces characterized by Optical (MO) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Based on the experimental data, PBAT75/25PCL blends were chosen for the production of PBAT/PCL composites with babassu contents of up to 5% by weight. Results indicate that degradation of the blends during processing as well as their biodegradation increases with PCL content and with the addition of the babassu fibers. They also show that both, the incorporation of PCL and of babassu fibers, make the systems more rigid, with variable effects in maximum stress. Analyzes by MEV and MO show fiber aggregates and poor fiber / matrix adhesion as well as the presence of which appears to be some micropores or bubbles in the composites. Thermal analysis shows changes in crystallization and melting temperatures of the blends and the composites and that the degree of crystallinity in the blends increases with PCL content up to 25%, while that of the composites shows a reduction compared with that of the reference blend. Gas permeability decreases with the incorporation of babassu fiber. Babassu mesocarp incorporation led to decreased permeability and increased biodegradation without significantly affecting the mechanical properties of the PBAT/PCL (75/25) blend.

Key words: PCL, PBAT, morphology, Blends, natural fibers, babassu.

## **PUBLICAÇÕES**

Fernanda M. Sousa, Anna Raffaella M. Costa, Lízzia T. A. Reul, Felipe B. Cavalcanti, Laura H. Carvalho, Tatiara G. Almeida, et al. Rheological and thermal characterization of PCL/PBAT blends. **Polymer Bulletin**, 2018.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de polímeros biodegradáveis.....	6
Figura 2 – Estrutura química do PBAT (poli butileno adipato co- tereftalato) .....	6
Figura 3 – Cadeia principal da policaprolactona.....	7
Figura 4 – Esquema de uma extrusora com as diversas partes funcionais.....	12
Figura 5 – Extrusão de filmes planos utilizando o resfriamento por rolos resfriados.....	12
Figura 6 – Interações entre componentes do produto, polímero e meio externo .....	14
Figura 7– Extrusora de filmes poliméricos Chill roll AX Plásticos.....	26
Figura 8 – Torque x Tempo a 150°C para o processamento do compósito, polímero puro e blenda.....	31
Figura 9 - Temperatura x Tempo a 150°C para o processamento do compósito, polímero puro e blenda.....	31
Figura 10 - Torque (a) e Torque ajustado (b) x Tempo a 150°C para o processamento do compósito, no intervalo de 13-15 min.....	34
Figura 11 – Micrografia ótica com 1-3-5% de babaçu,, com o aumento de 4x(200 µm) e 10x(80 µm), respectivamente: (a) e (b) – com 1% de babaçu; (c) e (d) – com 3% de babaçu; (e) e (f) – com 5% de babaçu.....	37
Figura 12 – Micrografia da superfície dos filmes PBAT/PCL, com o aumento de 500x e 1000x, respectivamente: (a) e (b) PBAT90/10PCL; (c) e (d) PBAT75/25PCL; (e) e (f) PBAT50/50PCL.....	38
Figura 13 – Micrografia da superfície de fratura dos filmes de PBAT/PCL, com aumentos de 500x e 1000x, respectivamente: (a) e (b) – PBAT90/10PCL; (c) e (d2) PBAT75/25PCL; (e) e (f) – PBAT50/50PCL.....	39

Figura 14 – Micrografia da superfície dos compósitos com 1-3-5% de babaçu, com o aumento de 100x e 1000x, respectivamente: (a) e (b) – com 1% de babaçu; (c) e (d) – com 3% de babaçu; (e) e (f) – com 5% de babaçu.....	40
Figura 15 – Micrografia da superfície de fratura dos filmes dos compósitos PBAT/PCL (75/25) com 1-3-5% de babaçu, e com aumentos de 500x e 1000x, respectivamente: (a1) e (b2) – com 1% de babaçu; (c1) e (d2) – com 3% de babaçu; (e1) e (f2) – com 5% de babaçu.....	41
Figura 16 – Aglomerado de babaçu na superfície do filme contendo 5% de fibra.....	43
Figura 17 - Curvas DSC para a blenda polimérica e para os componentes puros.....	44
Figura 18 - Curvas DSC para a matriz de blenda polimérica (PBAT75/25PCL) e para os compósitos com 1-3-5% de fibra de babaçu.....	47
Figura 19 – Efeito do teor de PCL no módulo elástico (experimental e previsto pela regra das misturas) de blendas PBAT/PCL.....	50
Figura 20 – Torque Ajustado Terminal em função do teor de PBAT na blenda.....	51
Figura 21 – Influência do teor de PCL no alongamento na ruptura de blendas PBAT/PCL.....	51
Figura 22 – Influência do teor de PCL na tensão de escoamento de blendas PBAT/PCL.....	52
Figura 23 – Influência do teor de PCL na tensão máxima de blendas PBAT/PCL.....	52
Figura 24 - Influência do teor de Babaçu no módulo elástico de blendas PBAT/PCL.....	54
Figura 25 - Influência do teor de Babaçu no alongamento na ruptura de blendas PBAT/PCL.....	55
Figura 26 - Influência do teor de Babaçu na tensão de escoamento de blendas PBAT/PCL.....	55

Figura 27 - Influência do teor de Babaçu na tensão máxima de blendas PBAT/PCL.....	55
Figura 28 – Perda de massa do PBAT, PCL e das Blendas em função do tempo de enterramento.....	59
Figura 29 - Perda de massa do PBAT, PCL e das Blendas em função do tempo de enterramento.....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do PBAT.....	24
Tabela 2 - Características do PCL.....	24
Tabela 3 – Composição das blendas e dos compósitos desenvolvidos.....	25
Tabela 4 - Parâmetros de processamento terminais 13-15 minutos com temperatura de referência a 150°C.....	34
Tabela 5 – Parâmetros de processamentos terminais.....	35
Tabela 6 - Propriedades térmicas das blendas PBAT/PCL.....	45
Tabela 7 - Parâmetros da cristalização e fusão a partir do fundido para blenda PBAT75/25PCL e seus compósitos contendo 1-3-5% de fibra de babaçu.....	48
Tabela 8 - Propriedades mecânicas das blendas.....	56
Tabela 9 - Propriedades mecânicas dos filmes compósitos.....	53
Tabela 10 - Permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono para os polímeros puros e para as blendas.....	56
Tabela 12 - Perda de massa em função do tempo de biodegradação para as blendas, PCL e PBAT.....	58
Tabela 13 - Perda de massa em função do tempo de biodegradação para os compósitos contendo 1-3-5% de babaçu.....	60

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
1.1 Polímeros Biodegradáveis .....	4
1.2 Poli (butileno adipato co-tereftalato) – PBAT .....	6
1.3 Poli-ε-caprolactona - PCL.....	7
1.4 Blendas Poliméricas.....	8
1.5 Extrusão de Filmes.....	11
1.6 Permeabilidade .....	13
1.7 Compósitos .....	14
1.8 Fibras Naturais.....	16
1.9 Estado da Arte .....	18
2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
2.1 Materiais.....	23
2.2 Métodos .....	24
2.2.1 Preparação da Blenda Polimérica .....	24
2.2.2 Preparação dos filmes .....	25
2.2.3 Ensaio de Biodegradação .....	26
2.2.4 Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono .....	27
2.2.5 Propriedades mecânicas dos filmes .....	28
2.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	28
2.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
2.2.8 Microscopia Ótica (MO) .....	29
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
3.1. Degradação Durante o Processamento.....	30
3.2 Microscopia Ótica .....	35
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	37
3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	42
3.5 Propriedades Mecânicas .....	48
3.5.1 Propriedades Mecânicas dos compósitos com fibra de babaçu.....	51
3.6 Permeabilidade aos gases Oxigênio e Dióxido de Carbono. ....	54
3.7 Biodegradação.....	56
4 CONCLUSÕES .....	62

5	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	64
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	65
	CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO .....	76

## 1. INTRODUÇÃO

O elevado consumo de produtos plásticos tem gerado um grande número de resíduos poliméricos que, quando descartados, se acumulam no meio ambiente, gerando problemas consideráveis (Kumar *et al.* 2010). Esses problemas são agravados pelo fato da maioria dos artigos plásticos produzidos ser oriundo de matéria prima fóssil e não ser biodegradável, demorando vários anos para se decompor quando descartados (Brito *et al.*, 2011). Por esses motivos, estudos têm sido direcionados à busca de materiais duráveis durante o uso e degradáveis após o descarte. Os polímeros biodegradáveis podem atender a essas exigências, pois, quando descartados, são degradados pela ação de microorganismos (fungos e bactérias) gerando compostos de baixa massa molar, não tóxicos ou nocivos ao meio ambiente.

Há um grande interesse mundial no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de novos produtos que provoquem menor impacto ambiental. No entanto, a utilização de tais polímeros em grande escala ainda é inviável devido ao seu alto custo quando comparados com os polímeros convencionais, (Raghavan *et al.*, 1995, Kalil *et al.* 2015). Como uma solução para a questão ambiental e, em alguns casos, ao alto custo desses materiais, surgem as blendas de polímeros convencionais com polímeros biodegradáveis, misturas poliméricas totalmente biodegradáveis, copolímeros e/ou compósitos contendo insumos (matriz e/ou cargas) biodegradáveis (Bruno *et al.*, 2015).

A grande atenção dada às blendas poliméricas em relação ao setor industrial/comercial é devido à relativa facilidade na obtenção de materiais com propriedades desejadas, sem os altos investimentos aplicados no desenvolvimento da síntese de novos polímeros (Rosa *et al.*, 2001). As blendas podem, em alguns casos, exibir propriedades superiores às dos componentes individuais, o que permite utilizar com vantagem suas características funcionais como propriedades mecânicas (resistência e flexibilidade), propriedades ópticas (cor e opacidade), propriedades sensoriais, propriedades de barreira

(permeabilidade ao vapor de água, ao O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) e solubilidade em água (Pellicano *et al.*, 2009).

Além das blendas, compósitos podem ser uma solução tecnológica versátil para obtenção de materiais com as mais diversas especificações, a um custo relativamente baixo, por meio de combinações de polímeros com as propriedades de interesse e de reforços (fibras sintéticas ou naturais e/ou cargas minerais). Esses sistemas vêm sendo amplamente pesquisados e o uso de fibras vegetais como reforço em matrizes poliméricas é crescente (Francisco Junior, 2008). A necessidade de utilização de fibras lignocelulósicas como sisal, coco, juta, bambu, malva, babaçu, dentre inúmeras outras, está relacionada ao conceito de sustentabilidade, pois, comparadas às fibras sintéticas, as fibras vegetais além de apresentarem bom comportamento mecânico, são provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis (Kooi. *et al.*, 2011.; Francisco Junior *et al.*, 2008).

Os filmes biodegradáveis compõem parte importante do cenário da pesquisa nacional e internacional, com trabalhos voltados à caracterização, formulação e aplicação destes materiais poliméricos. Existem grandes possibilidades de utilização desses materiais, em especial na área de embalagens. No entanto, muitas vezes as propriedades de um único material não são adequadas para uma dada aplicação; um exemplo é que a produção de embalagens exclusivamente de amido não é viável devido à sua higroscopia e baixa flexibilidade, o que torna estes materiais sensíveis ao contato direto com a água e quebradiços. Nestes casos, o desenvolvimento de blendas de amido com um material flexível (biodegradável ou não) é uma das formas de adequar as propriedades do produto ao fim desejado (Franchetti *et al.*, 2010).

Inserido neste contexto, este trabalho busca desenvolver filmes obtidos a partir da blenda PBAT e PCL e de compósitos PBAT/PCL com babaçu. O motivo para a incorporação do PCL ao PBAT é que, não só o PCL é mais rígido do que o PBAT, mas a taxa de biodegradação do PCL é maior do que a do PBAT. Além disso, a não ser que o PBAT seja foto-oxidado previamente, este degrada muito lentamente quando enterrado em solo compostado. A produção de Filmes compósitos PBAT/PCL com babaçu como carga se deve à redução de custos do produto e melhorarias de algumas de suas propriedades, como reportado em



trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa (Sousa, F, 2017).As propriedades mecânicas, térmicas, permeabilidade a gases e biodegradação dos sistemas desenvolvidos serão avaliadas em função da composição das blendas e dos compósitos.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Polímeros Biodegradáveis

Desde o início do século passado, o uso de plásticos tem se tornado cada vez mais frequente na sociedade. Basta olhar ao redor para se perceber a incrível quantidade de produtos produzidos pelo homem que utiliza polímeros como matéria-prima. Isso se deve a características como: durabilidade, atoxidade, baixo custo, facilidade de moldagem facilidade de reciclagem e versatilidade de aplicação (Rosa *et al.*, 2002;Faria *et al.*, 2010)

Em princípio, todos os polímeros podem ser oxidados ou hidrolisados e posteriormente biodegradados. Contudo, pode levar centenas de anos para que essa bioassimilação ocorra e, por isto, muitas vezes os plásticos convencionais não são considerados biodegradáveis. Isso acontece porque polímeros de origem petroquímica, usualmente, são resistentes a fungos e bactérias e, portanto, não podem ser usados como fontes de carbono para o crescimento dos microrganismos (Shi *et al.*, 2005). Visto isso, o emprego de polímeros biodegradáveis pode ser considerado como uma maneira de ajudar a diminuir a quantidade de resíduos plásticos persistentes no meio ambiente.

Polímeros biodegradáveis, são materiais cuja degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, componentes celulares e outros produtos. Outra definição é que são materiais que se degradam em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas (Franchetti e Marconato,2006).

O uso de polímeros biodegradáveis constitui uma das soluções para os problemas de disposição comumente encontrados com polímeros convencionais. No caso de polímeros biodegradáveis, não é necessário reciclar pois, após ao final de sua vida útil como produto, estes podem ser descartados no meio ambiente para biodegradar. Outros benefícios que os polímeros biodegradáveis podem oferecer são o aumento da fertilidade do solo, baixa acumulação de materiais plásticos no meio ambiente e redução do custo no manejo dos resíduos gerados (Bardi *et al.*, 2016). No entanto, alguns obstáculos desafiam o uso dos polímeros biodegradáveis. Alguns desses desafios são: A

taxa de biodegradação é muitas vezes ditada pelo tipo e proporção dos componentes do polímero; a biodegradação só ocorre sob condições favoráveis (composição do solo, compostagem, calor, umidade,...); e o elevado custo desses polímeros em relação aos convencionais (Ashter, 2013).

Polímeros biodegradáveis podem ser utilizados nas mais variadas aplicações como: embalagens, na medicina e na indústria farmacêutica, na agricultura, cosméticos, adesivos, lubrificantes, têxteis, eletrônicos e de materiais estruturais, entre outro (Chandra *et al.*, 1998). Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em duas grandes categorias principais: em naturais e sintéticos (Ebnesajjad, 2013)

Segundo Rizzarelli e Carroccio (2014), a maioria dos polímeros biodegradáveis pertence ao grupo dos poliésteres, pois estas ligações podem ser facilmente quebradas por hidrólise. Os poliésteres biodegradáveis podem ser divididos em alifáticos e aromáticos, com membros de cada grupo derivados de fontes renováveis ou não renováveis. Poli(ácido lático (PLA) e poli(hidroxicanoatos) (PHA's) são ambos poliésteres alifáticos de fontes agrícolas renováveis, enquanto a policaprolactona (PCL), o poli(butilenosuccinato) (PBS), o poli(butileno adipato-co-butileno tereftalato) (PBAT) e o Poli(butilenosuccinato-co-butileno adipato) (PBSA-co-BA) são poliésteres alifáticos ou alifático-aromáticos (PBAT) produzidos a partir de matéria-prima não-renovável.

Uma representação esquemática dos principais poliésteres biodegradáveis, com indicação de procedência (natural e sintético renovável e não renovável) É apresentada na Figura 1.

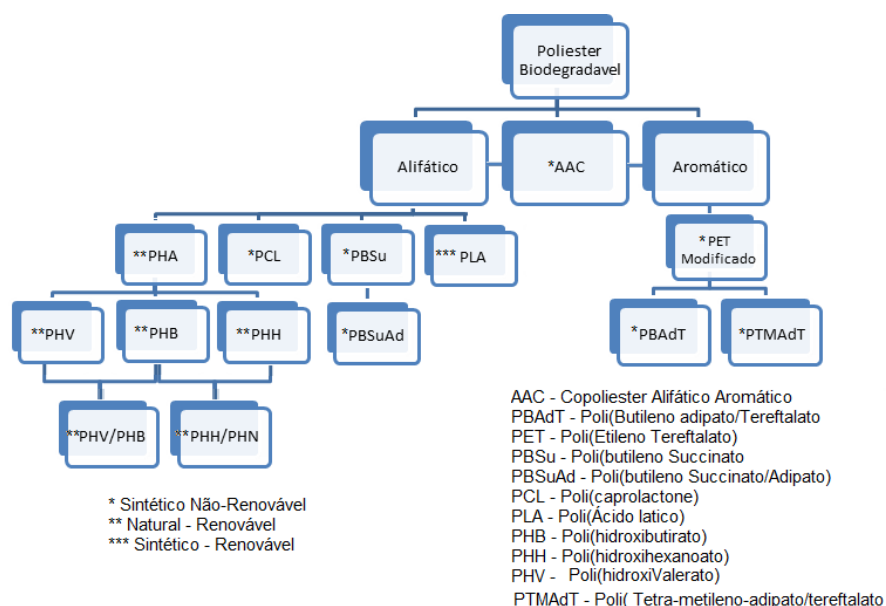


Figura 1 – Representação esquemática de polímeros biodegradáveis

## 1.2 Poli (butileno adipato co-tereftalato) – PBAT

O PBAT produzido pela BASF é um exemplo de copoliéster biodegradável sintético alifático-aromático, obtido a partir dos monômeros fósseis 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico e de estrutura química como mostrado na Figura 2. O Ecoflex como é comercialmente chamado, combina a boa biodegradabilidade dos poliésteres alifáticos com as boas propriedades mecânicas de poliésteres aromáticos (Siegenthaler *et al*, 2012).

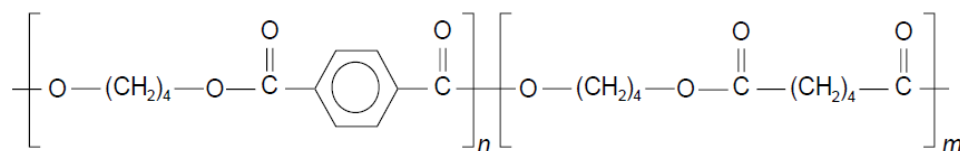


Figura 2– Estrutura química dos meros que formam as macromoléculas do copoliéster PBAT

O PBAT por apresentar características de biodegradabilidade, termoplaticidade, baixa permeabilidade ao vapor d'água, alta flexibilidade e boa processabilidade, é candidato para aplicação de muitos produtos como

embalagens, sacolas plásticas e filmes biodegradáveis. Atualmente, filmes de PBAT vêm substituindo uso de filmes de polietileno de baixa densidade em aplicações agrícolas, pois não só esse poliéster alifático-aromático sintético exibe propriedades semelhantes às do PEDB como pode ser processado usando os mesmos equipamentos, além de poder ser biodegradado em solo (Witt *et al.*, 1996, Witt *et al.*, 2013; Muthuraj *et al.*, 2014).

Os filmes de Ecoflex® apresentam elevado alongamento na ruptura (~700%) e boa resistência à tração (~30MPa), alta tenacidade e boas propriedades de adesão. Possuem claridade ótica e podem ser soldados e impressos facilmente. Além disso, o Ecoflex® é menos sensível à umidade e à variação de temperatura do que filmes contendo amido termoplástico (BASF, 2003; Casado, 2009).

### 1.3 Poli-ε-caprolactona - PCL

O PCL é um poliéster alifático, semicristalino hidrofóbico e biodegradável (hidrolítica ou enzimaticamente), gerando produtos não tóxicos ao meio ambiente (Santos *et al.*, 2013; Cordi *et al.*, 2008; Balzer, 2009). A Figura 3 abaixo ilustra a estrutura do PCL.

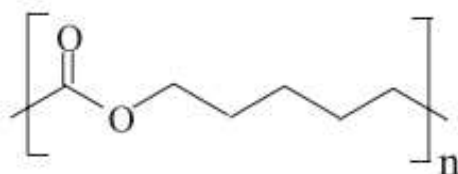


Figura 3 – Cadeia principal do policaprolactona

É um polímero, que apresenta elevada permeabilidade e boas propriedades mecânicas, e tem sido bastante estudado como matriz para liberação controlada de fármacos. Além disso, este polímero apresenta baixa viscosidade, propriedade esta que concede ao polímero boa processabilidade,

elevada tenacidade e flexibilidade, possuindo uma grande e rara miscibilidade/compatibilidade com vários polímeros, como: poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(estireno-acrilonitrila) (SAN), poli(acrilonitrila butadieno estireno) (ABS), poli(Bisfenol-A) (BPA), policarbonatos, nitrocelulose e butirato de celulose e também é mecanicamente compatível com outros (polietileno, polipropileno, borracha natural, poli(acetato de vinila) e borracha de poli(etileno-propileno). Com relação à solubilidade, para a formação de filmes por solução e para modificações químicas, o PCL é solúvel em clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, ciclo-hexanona e 2-nitropropano; ligeiramente solúvel em acetona, 2-butanona, acetato de etila, dimetilformamida e acetonitrila e insolúvel em álcoois, éter de petróleo, éter dietílico e água (Balzer, 2009; Freitas Jr *et al.*, 2004; Labet, *et al.*, 2009).

#### **1.4 Blendas Poliméricas**

O termo blenda polimérica é utilizado para descrever a mistura física de dois ou mais homopolímeros ou copolímeros, sem reação química intencional entre os mesmos (Canevarolo Jr, 2002; Luna *et al.*, 2015). A interação molecular entre as cadeias poliméricas é predominantemente do tipo secundária e, quando se trata de mistura de polímeros, o produto da mistura pode se apresentar homogêneo e unifásico, ou como uma mistura heterogênea, multifásica, cujas propriedades dependem da composição, da compatibilidade entre seus componentes, do processamento e da morfologia apresentada pelas fases (Cabral *et al.*, 2000; Barlow e Paul, 1981).

Blendas obtidas a partir de polímeros biodegradáveis têm como objetivo o desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis com propriedades físicas, químicas e mecânicas desejáveis a um custo reduzido quando comparados com a obtenção de um novo polímero. As blendas poliméricas podem ser criadas por três tipos de procedimentos: Mistura por solução, por IPN (redes poliméricas Inter penetrantes) e mistura mecânica. (Luna *et al.*, 2015; Witt *et al.*, 2013)

As blendas poliméricas, do ponto de vista do desenvolvimento e aplicações comerciais, representam um crescente segmento da tecnologia de polímeros. Dessa forma, a escolha de um par polimérico para a constituição de

uma blenda deve obedecer aos critérios de custo, processabilidade e propriedades almejadas (Jacobs e Manson, 1993)

#### **2.4.1. Miscibilidade**

Segundo de Paoli (2009), as blendas podem ser classificadas em: completamente miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis. e a miscibilidade está fortemente ligada à interação entre os polímeros constituintes da blenda. A miscibilidade relaciona-se à capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando numa mistura homogênea. Uma forma simples de verificação da miscibilidade pode ser feita por meio da Tg do material (Mothé e Azevedo, 2002).

O termo miscibilidade ainda pode ser comparado ao termo solubilidade e está relacionado ao estado termodinâmico da mistura, ou seja, uma blenda miscível não apresenta separação de fases sendo um componente solúvel no outro, formando uma única fase bem definida. No entanto, há autores que consideram possíveis estados de mistura intermediários, ou seja, sistemas com miscibilidade parcial, a qual é restrita a uma dada faixa de composições. Já o termo compatibilidade tem um caráter mais tecnológico, sendo relacionado às propriedades geradas pela mistura, ou seja, quando a blenda apresenta as propriedades finais desejadas é considerada compatível, caso contrário incompatível (Laurindo, 2012)

A mistura de diferentes tipos de polímeros geralmente envolve a perda de propriedades mecânicas do material, principalmente pela incompatibilidade entre os polímeros da blenda (Ribeiro, 2012).

As blendas imiscíveis apresentam um número de fases relacionado aos seus componentes e apresentam valores de Tg praticamente iguais aos dos polímeros individuais. As blendas parcialmente miscíveis apresentam valores de Tg de seus componentes intermediários aos valores dos polímeros individuais (Serling *et al.*, 2001).

A maioria das blendas são imiscíveis, mas podem, por meio de modificações ou de aditivos, formar sistemas com propriedades úteis, originando blendas compatíveis, como é o caso da blenda PA6/composto de borracha reciclada, minimizando o efeito negativo desses rejeitos industriais sobre o meio ambiente e agregando valor a um material descartado (Silva *et al.*, 2011).

Misturar dois polímeros imiscíveis é difícil, pois os materiais resultantes podem não apresentar boas propriedades. Estas dificuldades surgem porque, devido à alta tensão superficial entre eles, não há adesão entre os polímeros. Uma maneira de melhorar a interação entre dois polímeros imiscíveis é a adição de um terceiro componente à mistura, chamado de agente compatibilizante, capaz de aumentar a adesão entre os polímeros e melhorar as propriedades mecânicas da blenda (Wiebeck e Harada, 2005)

A homogeneidade da mistura depende de fatores como: uso de aditivos, estrutura química, condições de processamento e viscosidade. A condição para dois polímeros serem miscíveis é de natureza termodinâmica. A energia livre ( $\Delta G_m$ ) de mistura é dada pela equação (1):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

em que, T é a temperatura absoluta,  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$  são, respectivamente, a entalpia e a entropia de mistura.

Uma solução polimérica é termodinamicamente estável ou miscível quando a energia livre de mistura ( $\Delta G_m$ ) é negativa. Os polímeros serão miscíveis se a entalpia de mistura for favorável ( $\Delta H < 0$ ). Esta é uma condição necessária, porém não é suficiente. Por isso, a derivada segunda em relação à fração volumétrica do segundo componente ( $\phi_1$ ) deverá ser maior que zero (Equação 2), em todas as composições (Akcelrud, 2007). Termodinamicamente se tem imiscibilidade quando o ( $\Delta G_m$ ) é positivo.

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

Vale ressaltar que a temperatura T, é sempre positiva porque a temperatura absoluta é sempre positiva e “ $\Delta S$ ” também é positivo, pois quanto mais se mistura mais desordem se causa. O valor da variação de entropia ( $\Delta S_m$ )



, no entanto, é pequeno pois é inversamente proporcional à massa molar dos polímeros e além disso, a temperatura não pode ser muito alta pra não haver degradação. Portanto, o sinal da variação da entalpia " $\Delta H$ ", que é função das interações entre os polímeros sendo misturados, praticamente define o valor de " $\Delta G_m$ ". Para que este seja negativo,  $\Delta H_m$  deve ser negativo ou então, menor do que  $T\Delta S_m$  (Fiegenbaum *et al.*, 2007; Newman, S, 1978).  $\Delta H_m$  pode ser negativo ou positivo:

- Quando  $\Delta H_m < 0$ , tem-se uma condição onde moléculas de um tipo "A" preferem moléculas de um tipo "B" (vizinhança), ou seja, ocorrem interações intermoleculares específicas entre os polímeros e soluções miscíveis são obtidas, pois  $\Delta G_m < 0$ . (Fiegenbaum *et al.*, 2007).
- Quando  $\Delta H > 0$ , os polímeros não têm interações específicas, e as moléculas de um polímero "A" preferem molécula do mesmo tipo "A". Nesse caso,  $\Delta G_m$  pode ser positivo ou negativo, a depender do valor de  $T\Delta S_m$  e as blendas podem ser tanto miscíveis quanto imiscíveis. Em baixas temperaturas, prevalece o termo da entalpia, gerando misturas imiscíveis. (Fiegenbaum *et al.*, 2007).

## 1.5 Extrusão de Filmes

Um dos processos de obtenção de filmes plásticos é a extrusão. De maneira resumida, as extrusoras são usadas para fundir e homogeneizar um termoplástico, transportando-o a uma velocidade constante até a matriz, podendo ser obtidos diversos artigos plásticos como tubos, chapas finas, fibras e filmes (Manrich, 2005).

Um esquema de extrusora com suas partes funcionais é apresentado na Figura 4.

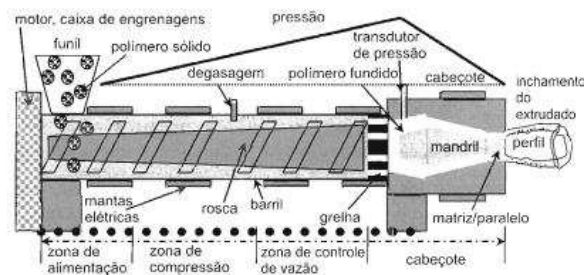


Figura 4 – Esquema de uma extrusora com as diversas partes funcionais. Fonte: Manrich, 2005.

O processo de extrusão tem como objetivos: homogeneizar as frações de alta e baixa massa molar que compõem o material, incorporar os aditivos, processar e conformar o polímero a fim de atingir o formato e as especificações e propriedades desejadas (Yang *et al.*, 1998).

No processo de extrusão de filmes planos, o material é extrudado através de uma matriz larga, de espessura regulável. Ao sair da matriz, o filme é resfriado rapidamente, pelo contato com rolos metálicos (chill-roll) com resfriamento interno. Rolos de tração estiram o filme e diminuem sua espessura em proporções de até 10:1. O filme é continuamente puxado pelos roletes de tração, até ser bobinado em cilindros específicos para esta função. (CEFET, 2002).

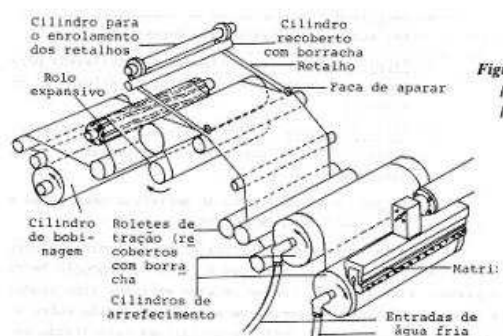


Figura 5 – Extrusão de filmes planos utilizando o resfriamento por rolos resfriados. Fonte: CEFET, 2002.

Estes filmes possuem orientação em um único sentido, que é o da direção da máquina, e alta velocidade de resfriamento, resultando em filmes com menor grau de cristalinidade, boas propriedades óticas (alta claridade) e menor rigidez. A maior desvantagem dos filmes planos é sua facilidade de ruptura e fragilidade no sentido transversal. Essa deficiência pode ser minimizada em equipamentos com acessório para bi-estiramento, isto é, um estiramento transversal à direção de extrusão. Filmes poliméricos são utilizados na confecção de sacolas, embalagens, e coberturas para hortas entre outras quando a matriz é plana ou de sacos quando a matriz é tubular.(Peacock, 2000; Vasile e Pascu, 2005). As condições de processamento afetam a orientação e cristalinidade do filme produzido e determinam as suas propriedades finais.

## 1.6 Permeabilidade

Um material com propriedades de barreira tem a habilidade de limitar a passagem de gases como o CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, vapores e líquidos orgânicos através de suas fronteiras. A permeabilidade ou taxa de transmissão de vapores e gases através de uma barreira polimérica depende de dois fatores: da solubilidade do gás e da taxa de difusão através da barreira. A solubilidade depende da interação entre a molécula permeada e o polímero e a taxa de difusão, por sua vez, depende do tamanho da molécula permeada e da configuração estrutural da barreira. (Mckeen, 2012)

O mecanismo da solução-difusão pode ser escrito como o produto de dois termos: a difusividade (D), solubilidade (S) e é conhecido como coeficiente de permeabilidade (P) como mostrado na equação 3.

$$P = D \cdot S \quad (3)$$

Sarantopòulos *et al.* (2002) confirmaram que passagem de gases e vapores através de filmes de embalagens plásticas pode ser dar por dois processos:

- a) pelo fluxo através de uma descontinuidade do material, como micro poros, micro furos e fissuras, pelos quais gases e vapores fluem livremente e
- b) pela permeação ou efeito solubilização-difusão. A permeabilidade é inversamente proporcional à espessura, mas não pode ser eliminada completamente em filmes plásticos, mesmo com o aumento da sua espessura.

A figura 6 abaixo é a representação do mecanismo de difusão.

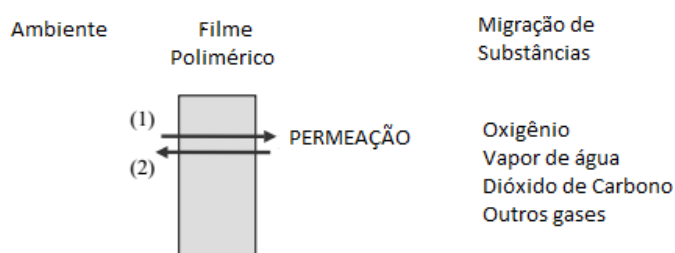


Figura 6 – Interações entre componentes do produto, polímero e meio externo.

Para que possa apresentar boas propriedades de barreira, um polímero deve apresentar as seguintes características: alguma polaridade, elevada rigidez de cadeia e inércia em relação ao permeante. A temperatura afeta significativamente a permeabilidade, aumentando em 30 a 50% a cada 5°C de aumento na temperatura (Ashley, 1986; Sarantopoulos *et al.*, 2002 ; Mckeen, 2012).

## 1.7 Compósitos

Nos últimos anos um grande interesse mundial tem surgido pelo desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a utilização de produtos com menor impacto ambiental. Neste contexto os materiais plásticos sintéticos têm recebido especial atenção por originarem várias questões que devem ser respondidas, principalmente a não-biodegradabilidade e a dificuldade de reciclagem, o que acaba por gerar um grande acúmulo deste tipo de material em depósitos, lixões e na própria natureza. Em busca de uma solução para esse problema, várias pesquisas e trabalhos na área de compósitos poliméricos foram

e estão sendo realizadas para garantir a preservação ambiental e proporcionar um melhor padrão de vida à sociedade como um todo. Dentre as pesquisas nesta área, que vêm crescendo e que aparecem em destaque, são as que buscam a aplicação para reforços naturais, principalmente a utilização de fibras vegetais (Marinelli *et al.*, 2008)

Os compósitos são materiais resultantes da junção de dois ou mais componentes de natureza distintas separados por uma interface, ou seja, que não solubilizam um no outro, como por exemplo uma matriz polimérica e uma fibra vegetal. No entanto, a compatibilidade entre um material lignocelulósico e uma matriz polimérica possui um papel determinante nas propriedades do compósito final, pois é através da interface que ocorre a transferência de tensões da matriz para a fibra. Quando há incompatibilidade, a interface é a região mais fraca do material, local onde ocorre a falha, que acaba comprometendo as propriedades do compósito, devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra/ matriz Essa é uma definição bastante abrangente e cada autor trata a sua maneira um pouco diferente, mas que em linha gerais, relatam uma combinação de mais de um material para uma aplicação com propriedades específicas. (Callister, 2013; Oliveira *et al.*, 2015).

Os compósitos surgiram com destaque na segunda metade do Século XX com o uso de estruturas leves e, nas décadas de 80 e 90, a aplicação dos compósitos tornou-se muito comum para melhorar o desempenho de veículos espaciais e aviões militares (Ventura, 2009). Uma importante característica dos compósitos é a facilidade com que estes podem ser desenvolvidos para aplicações específicas, alterando-se o tipo dos constituintes, concentração, tamanho e forma para melhorar algumas propriedades mecânicas como rigidez, tenacidade e resistência nas condições ambientais e em altas temperaturas. As possíveis combinações dependem das condições de processamento e da compatibilidade entre os componentes. (Oréfice, Hensch, & Brennan, 2001, WEI, D, 2015).

Uma grande variedade de materiais de reforço e matrizes está disponível para utilização em materiais compósitos e a seleção destes deve ser realizada visando propriedades elevadas e otimizadas do produto final. Um dos tipos de

matrizes mais utilizadas em compósitos são os polímeros sintéticos, particularmente os termofixos (Mano, 1991; Chawla, 2012; WEI, D, 2015).

Considerando-se possíveis aplicações, os materiais compósitos poliméricos encontram-se disseminados por diversas áreas, abrangendo transportes (onde a indústria automotiva tem um destaque particular), artigos desportivos, componentes elétricos e eletrônicos, bem como as indústrias de grande visibilidade tecnológica, como a aeronáutica, espacial e de defesa (XIE, Y, 2010).

O emprego de cargas naturais como reforço em materiais compósitos tem sido o foco de diversas pesquisas, motivadas na tentativa de substituir os compostos comumente fabricados com reforços sintéticos, uma vez que podem apresentar boas propriedades térmicas, mecânicas, e baixo peso, aliadas à questão da sustentabilidade. Em materiais compósitos, quando se faz referência a produtos leves, considera-se o uso de matrizes poliméricas e reforços de baixa densidade como as fibras de carbono ou as fibras vegetais. As propriedades mecânicas das fibras de carbono são muito superiores às das fibras vegetais de modo que, naturalmente, compósitos reforçados por fibras de carbono exibem propriedades superiores aos confeccionados com fibras vegetais. No entanto, há uma série de aplicações de uso geral com média e baixa demanda mecânica em que compósitos reforçados por fibras vegetais podem ser utilizados já que podem exibir propriedades semelhantes e apresentar peso reduzido se comparados a compósitos reforçados com fibra de vidro, por exemplo. (Defoirdt et al., 2010).

## **1.8 Fibras Naturais**

O uso de fibras naturais como reforço em materiais poliméricos teve um acelerado crescimento, devido a algumas características das fibras, tais como: serem provenientes de fonte renovável, apresentarem baixo custo, serem leves, biodegradáveis, recicláveis e não tóxicas e apresentarem um bom conjunto de propriedades mecânicas (Araújo *et al.*, 1998; Mothé *et al.*, 2004). Portanto essas fibras têm sido utilizadas como reforço em polímeros visando à substituição de

algumas fibras sintéticas (Kapulskis *et al.*, 2005). Particularmente, em países em desenvolvimento, a utilização desse tipo de fibra torna-se ainda mais vantajosa, por necessitar de um baixo grau de industrialização e por demandar menor quantidade de energia para sua obtenção e processamento quando comparada às fibras de reforço sintéticas (Silva *et al.*, 2009).

Em materiais compósitos, quando se faz referência a produtos leves, optar pela adição de fibras vegetais como material de reforço pode ser interessante, uma vez que apresentam baixa densidade em relação às cargas minerais, bem como um conjunto adequado de propriedades mecânicas. Desse modo, produtos com propriedades específicas equivalentes e até mesmo superiores às de compósitos reforçados por cargas minerais, são obtidos (Defoirdt *et al.*, 2010).

A qualidade de um compósito depende fundamentalmente da interação carga-matriz bem como do fator de forma e dispersão da carga. Apenas uma interface forte (com boa interação) permite a transferência de tensões da matriz para a carga (fibra ou partícula). Apesar de atrativo, o uso de fibras vegetais como reforço possui uma inconveniência: estas fibras são hidrofílicas, o que as torna quimicamente incompatíveis com a maioria das matrizes poliméricas, que possuem caráter hidrofóbico. Essa diferença de polaridade compromete a adesão interfacial e, por conseguinte, limita as propriedades mecânicas apresentadas por compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais. Existem algumas alternativas para solucionar este tipo de problema, sendo eles a modificação química da matriz ou da fibra, descarga corona ou de plasma ou mesmo a secagem prévia das fibras para tornar o sistema mais compatível e a interface fibra/matriz mais forte. Dentre essas alternativas, a modificação química das fibras naturais tem sido das mais exploradas. (Decriaud *et al.*, 1998; Tita *et al.*, 2002; WITT, U, 1996, VAN DE WEYENBERG ,2003)

As fibras vegetais têm sido amplamente estudadas como reforço em compósitos poliméricos por serem consideradas uma alternativa verde e mais sustentável frente às fibras sintéticas devido à sua maior biodegradabilidade. Devido a tal propriedade, filmes contendo essa classe de materiais tem sido

aplicado como revestimento de frutas, por exemplo, tangerina e morango (Azwa e Yousif, 2013; Chawla e Bastos, 1979).

Estes filmes podem ser produzidos a partir de diversas fontes de origem animal ou vegetal. Em geral, para filmes de origem animal utiliza-se o colágeno e a quitina (convertida em quitosana), enquanto que, de fontes vegetais, utiliza-se a celulose e o amido, sendo que a celulose é aplicada como reforço na forma de fibras (Azwa e Yousif, 2013, 2013).

### **1.9 Estado da Arte**

Praticamente na literatura especializada de polímeros, não são relatados estudos relacionados à biodegradação de blendas PBAT/PCL. Todavia, pesquisas relacionadas a polímeros similares e biodegradáveis vêm sendo incentivadas favorecendo o desenvolvimento de materiais que contribuem para um ciclo ambiental sustentável.

Vogelsanger *et al.* (2003) estudaram o efeito da incorporação de poli (3-hidroxi-butirato) PHB na miscibilidade, propriedades térmicas e morfologia de sistemas PCL/PHB moldados por casting e verificaram que esses sistemas são imiscíveis. Algumas características do PHB, como alta cristalinidade, tendência a se degradar durante o processamento e elevada fragilidade, conduziram vários grupos de pesquisa a estudar misturas poliméricas para modificar propriedades de PHB. A poli (ε-caprolactona) (PCL) é um poliéster sintético que é completamente degradado após cerca de um ano quando enterrado no solo. Em geral, atua como plastificante polimérico, reduzindo o módulo de elasticidade e aumentando a capacidade de processamento da mistura. Os dois polímeros biodegradáveis, PHB e PCL foram preparados por fusão em diferentes composições. Miscibilidade, comportamento térmico e morfologia dessas misturas foram estudados usando calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC), microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica de luz polarizada (MOLP). As duas temperaturas de transição vítrea, detectadas por MDSC, sugerem a imiscibilidade do sistema. A separação de fases foi confirmada por MOLP.



Jiang *et al.* (2006) estudaram blendas de PLA/PBAT utilizando métodos convencionais de processamento. O PLA é frágil, enquanto o PBAT é flexível e resistente. Em vista de suas propriedades complementares, misturar PLA com PBAT torna-se uma escolha natural para melhorar as propriedades de PLA sem comprometer a sua biodegradabilidade. Neste estudo, PLA e o PBAT foram processados por fusão usando uma extrusora dupla rosca. Foram investigadas a cristalização, morfologia das fases da blenda, propriedades mecânicas e a dureza. A mistura constituiu um sistema imiscível em duas fases com o PBAT uniformemente disperso na forma de domínios de aproximadamente 300 nm dentro da matriz PLA. O componente PBAT acelerou a taxa de cristalização do PLA, mas teve pouco efeito sobre o seu grau de cristalinidade final. Com o aumento em teor de PBAT (5-20% em peso), a mistura apresentou diminuição da resistência à tração e do módulo elástico. Com a adição do PBAT, a fratura mudou de frágil para dúctil.

Fleming *et al.* (2012) desenvolveram blendas de poliacrilonitrila (PAN) com até 7% em massa dos polímeros biodegradáveis PCL e PHB-HV (Poli hidróxi butirato-co-hidróxi valerato). Os resultados evidenciaram que a blenda com PCL apresentou sofrer menor degradação durante a extrusão do que a blenda com PHB-HV. O polímero biodegradável PCL além de reduzir o início da temperatura de fusão para aproximadamente 130°C, deixou a blenda com uma fluidez apropriada para processos de extrusão. As blendas com PCL e PHB-HV apresentaram energia de ativação de 79 kJ/mol e 92 kJ/mol, respectivamente.

Pachekowski *et al.* (2014) avaliaram as propriedades e características do PHB, PLA e de suas blendas, visando a obtenção de filmes extrusados para embalagens. Verificaram que é possível produzir filmes a partir de misturas PHB/PLA, por meio das técnicas de extrusão plana e por sopro. As propriedades mecânicas das misturas de PHB e PLA sugerem que as misturas PHB/PLA (75/25%) e PHB/PLA (50/50%) seguem a regra das misturas, sendo suas propriedades proporcionais à quantidade dos seus componentes. A mistura PHB/PLA (25/75%) apresenta valores médios superiores aos dos polímeros individuais, sugerindo sinergismo nesta mistura. Estudos de biodegradação *in natura*, demonstraram que somente o PHB apresenta sinais visuais de biodegradação num período de 6 meses. As misturas PHB/PLA e o PLA puro

não apresentaram sinais significativos de biodegradação. Para o mesmo período de tempo não foi detectada nenhuma variação na massa dos corpos de prova, tanto do PLA como das misturas PHB/PLA.

Ostafinska *et al.* (2017) estudaram a reologia de blendas de PLA/PCL (80/20), formadas a partir de três PLA's com massas molares diferentes de modo a obter blendas com distintas razões de viscosidade, i.e., 1,16; 0,87 e 0,33. As blendas foram preparadas por fusão e moldadas por compressão. Observou-se que houve forte melhora nas propriedades mecânicas dos sistemas com a introdução do PCL. As blendas com o PLA de maior massa molar (maior viscosidade) foram as que apresentaram melhores propriedades de impacto (tenacidade 16x maior do que a do PLA e inclusive maior do que a da PCL) e menor tamanho de partículas de PCL dispersas na matriz PLA. Quanto menor a viscosidade da matriz (PLA), maiores os tamanhos das partículas de PCL e menores as propriedades de impacto. A rigidez de todas as blendas foi um pouco superior ao previsto teoricamente. Os resultados confirmam que blendas PLA/PCL são compatíveis, mas que a tenacidade à fratura dos sistemas depende significativamente do tamanho de partículas de PCL dispersa na matriz de PLA que, por sua vez, depende das condições de processamento e viscosidade (massa molar) do PLA.

Thongsong *et al.* (2017) estudaram as propriedades mecânicas, térmicas e morfologia de filmes obtidos a partir de blendas PET/PBAT contendo até 40% de PBAT. O efeito da incorporação de  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{ZnO}$  nas propriedades mecânicas e térmicas dos filmes PET/PBAT também foi investigado. PBAT e PET foram processados numa extrusora dupla-rosca e o filme foi obtido por extrusão plana. Os resultados indicaram que estabilidade térmica das blendas diminuiu, o alongamento na ruptura aumentou e o módulo elástico e resistência diminuíram com o aumento do teor de PBAT na blenda. A incorporação de 1-2% de  $\text{ZnO}$  provocou leve aumento nas propriedades mecânicas enquanto a de  $\text{TiO}_2$  não alterou essas propriedades. Análises de MEV indicaram que essas blendas parecem ser miscíveis, o que foi atribuído a uma possível transesterificação do sistema e corroborado por dados de DSC.

Reul *et al.* (2017) estudou a incorporação de diferentes teores (10%, 20% e 30%) de epicarpo e mesocarpo de babaçu em PCL e observaram que houve um aumento na viscosidade dos compósitos fundidos, e que este depende do tipo e teor de carga, sendo o efeito maior para compósitos com epicarpo de babaçu. Os resultados mostram que tanto a PCL quanto seus compósitos são estáveis e degradam minimamente durante o processamento. As análises por DSC mostram que o babaçu não afetou significativamente a temperatura ou a taxa de fusão da PCL; porém, a cristalinidade aumentou com o teor de enchimento. A presença de carga diminuiu moderadamente a estabilidade térmica do material.

Lemos (2017) estudou blendas de PCL/PLA e seus biocompósitos com fibras vegetais de babaçu, cana-de-açúcar e farinha de madeira. A incorporação de maior quantidade de PLA nas blendas aumentou o módulo de elasticidade e resistência à tração dos sistemas. Os biocompósitos reforçados com fibras vegetais, apresentaram maior resistência à tração e módulo elástico e, após envelhecimento natural por 30 dias, apresentaram menor decaimento nessas propriedades. Resultados do monitoramento da degradação biótica, avaliados em câmara respirométrica, indicaram que o PCL apresentou menor velocidade de biodegradação que o PLA. As bioblendas e biocompósitos com maior teor de PCL mostraram menor produção de CO<sub>2</sub> ao longo do período avaliado. O biocompósito com menor teor de PCL e reforçado com fibra de cana-de-açúcar destacou-se com uma maior velocidade de biodegradação e maior produção de CO<sub>2</sub>.

De Lima (2017) estudaram a reologia e propriedades térmicas de compósitos de PCL com fibra de coco contendo 0 a 30% em massa de fibra, e verificou que o aumento no teor de fibra acarreta aumento da viscosidade do material e diminuição do seu índice de pseudoplasticidade. As análises de DSC demonstraram que a presença de fibra antecipa o processo de cristalização, porém não afeta significativamente a cristalinidade absoluta desenvolvida pela matriz do compósito. Ensaio mecânicos indicaram que o aumento do teor de fibra de coco gera aumento no módulo de Young do material, tornando-o mais rígido, e gera diminuição na deformação na ruptura. Além disso, compósitos com teor de fibra a partir de 20% suportam tensões maiores que o polímero puro sem

se deformar permanentemente, efeito que é potencializado pela modificação superficial das fibras.

Oliveira *et al.* (2017) estudaram as características mecânicas, térmicas e morfológicas de compósitos de PLA reforçados com fibras de curauá. Foram avaliados compósitos com 10 e 20% m/m de fibras de curauá, puras ou tratadas superficialmente. Os resultados mostraram que a lavagem da fibra com água não retira componentes estruturais da fibra, enquanto que com a lavagem da fibra com NaClO ocorre a retirada de componentes estruturais. As fibras lavadas com NaClO possuem maior cristalinidade. A adição da fibra na matriz de PLA causou uma pequena diminuição na estabilidade térmica do material. O compósito de PLA/curauá lavado com água e mercerizado (20% m/m) apresentou o melhor resultado no comportamento mecânico, tanto nos ensaios em tração quanto em flexão. Este compósito teve aumento de 57% no módulo de elasticidade e 29% da resistência à tração em relação ao polímero puro.

Sousa *et al.* (2018) avaliaram as características reológicas e térmicas de PCL e PBAT puros e de blendas PCL/PBAT, processados em um misturador interno. Os resultados sugeriram que as misturas se comportam como fluidos pseudoplásticos no estado fundido, com um índice consistentemente abaixo dos previstos pela regra das misturas, a viscosidade do fundido de blendas ricas em em PBAT mostram um desvio negativo da regra das misturas, enquanto que as misturas ricas em PCL mostram um desvio positivo, sugerindo que a mistura PCL/PBAT é imiscível, com inversão de fases em torno de 70% de PCL na blenda. No entanto, a cristalinidade das misturas, observadas durante o resfriamento, é maior que 1,5 vezes a quantidade prevista pela regra das misturas, indicando forte impacto interação entre PBAT e PCL. A cinética de cristalização por fusão não isotérmica foi representada pelo modelo Pseudo-Modelo Avrami com uma discrepância aceitável e adequada na aplicação de processos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Os polímeros utilizados para a obtenção das blendas foram o PBAT (poli-butileno adipato co-tereftalato), fornecido pela BASF, conhecido comercialmente como ECOFLEX® F C1200; o PCL (poli-ε-caprolactona), fabricado pela PERSTORP de nome comercial CAPA 6500®. Algumas das principais características desses materiais estão ilustradas na Tabela 1 e Tabela 2.

Tabela 1 - Características do PBAT

<b>Propriedades</b>	<b>Método ASTM</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
<b>Densidade</b>	ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	1,25-1,27
<b>Índice de fluidez (190°C/ 2,16 Kg)</b>	ISO 1133	g/10 min	2,7-4,9
<b>Ponto de Fusão</b>	DSC	°C	110-120
<b>Resistência a Tração</b>	ISO 527	N/mm <sup>2</sup>	35-44
<b>Deformação na Ruptura</b>	ISO 527	%	560-710
<b>Resistência ao Impacto</b>	DIN 53373	J/mm <sup>2</sup>	24
<b>Transparência</b>	ASTM D 1003	%	82
<b>Dureza Shore D</b>	ISO 868	-	32
<b>Permeabilidade a O<sub>2</sub></b>	DIN 53380	cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> .d.bar)	1200
<b>Permeabilidade a vapor de H<sub>2</sub>O</b>	DIN 53122	(g/m <sup>2</sup> .d)	135

Tabela 2 - Características do PCL

<b>Propriedades</b>	<b>Método</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valores</b>
<b>Densidade 1.1 g/cm<sup>3</sup></b>	-	g/cm <sup>3</sup>	1.1 – 1.2
<b>Índice de fluidez (160°C/ 2,16 Kg)</b>	WC600/SV	G/10min	5.90-7.90
<b>Ponto de Fusão</b>	-	°C	60
<b>Temperatura de Transição Vítre</b>	-	°C	-60
<b>Temperatura de decomposição</b>	-	°C	200
<b>Deformação na Ruptura</b>	-	%	800
<b>Ponto de inflamação</b>		°C	275

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Preparação da Blenda Polimérica

As blendas poliméricas e seus compósitos foram processados em um misturador interno Rheomix 3000, com câmara apresentando volume de 310 cm<sup>3</sup>, acoplado a um reômetro de torque System 90 da Haake-Buchler, operando a 150°C e 60 rpm com rotores contra rotacionais do tipo roller, durante 15 minutos e fator de preenchimento de 70%. As blendas e compósitos produzidos estão discriminados na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição das blendas e dos compósitos desenvolvidos

<b>Amostras</b>	<b>PBAT (% em massa)</b>	<b>PCL (% em massa)</b>	<b>Teor de Babaçu (%)</b>	<b>Espessura dos Filmes (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>PBAT 100</b>	100	0	0	120
<b>PBAT90/10PCL</b>	90	10	0	112
<b>PBAT75/25PCL</b>	75	25	0	118
<b>PBA50/50PCL</b>	50	50	0	116
<b>PCL 100</b>	0	100	0	211
<b>PBAT75/25PCL</b>	75	25	1	120
<b>PBAT75/25PCL</b>	75	25	3	110
<b>PBAT75/25PCL</b>	75	25	5	118

Compósitos contendo 1, 3 e 5% de mesocarpo de babaçu foram obtidos a partir da blenda PBAT75/25, processados sob as mesmas condições experimentais. A escolha foi baseada nos resultados das propriedades mecânicas e de biodegradabilidade das blendas investigadas.

O processo de mistura foi realizado no Laboratório de Processamento de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

### **2.2.2 Preparação dos filmes**

As blendas obtidas no misturador interno foram granuladas em um moinho de facas e posteriormente secas por cerca de 12h em uma estufa a vácuo operando a 60°C. Em seguida, foram processadas em uma extrusora monorosca de bancada, com matriz plana, Lab-16 Chill roll AX PLÁSTICOS, para a obtenção dos filmes poliméricos. O equipamento foi operado com faixas de temperatura das zonas de aquecimento 120° - 180°C; velocidade de extrusão de 35 a 45 rpm; velocidade dos puxadores (rolos) de 26 rpm utilizando a rosca

padrão (sem elementos de mistura). A Figura 7 ilustra a extrusora de filmes utilizada para o processamento neste trabalho. A espessura dos filmes foi determinada através de um micrômetro e constam na Tabela 3.



Figura 7– Extrusora de filmes poliméricos Chill roll AX Plásticos

A extrusão plana foi realizada no Laboratório de processamento de polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

### 2.2.3 Ensaios de Biodegradação

#### 3.2.3.1 Biodegradação por perda de massa em solo simulado

O ensaio de biodegradação foi realizado em um solo preparado segundo adaptações das normas: ASTM G-160-03, ASTM D-6400-99 e ASTM D-6868-03. O solo foi formulado com 2kg de esterco de aves, 2kg de areia preta e 2kg de estrume de minhoca (húmus), misturado manualmente por cerca de 30 minutos. O solo assim preparado foi dividido em 15 partes iguais e distribuído em caixas de acrílico e vidro, onde as amostras foram enterradas. O sistema foi mantido em temperatura de 30°-35°C e 40-60% de umidade em estufa de biodegradação. O teste de eficiência da biodegradabilidade do solo foi realizado segundo a norma G-160-03, no qual uma gaze é enterrada no solo e sua degradação monitorada, durante 1 semana.

A perda de massa em função do tempo de enterramento em solo foi monitorada por 17 semanas. Semanalmente, as amostras foram lavadas com água destilada, secas superficialmente com uma toalha de papel absorvente e pesadas. A perda de massa (PM), foi calculada utilizando a Equação 4



Equação (4) 
$$PM(\%) = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100$$

Onde:

$M_0$  é a massa inicial,  $M_1$  é a massa final no tempo (t). Todos os resultados apresentados correspondem à média de três pesagens.

#### 2.2.4 Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono

O teste de permeabilidade aos gases dióxido de carbono e oxigênio foi realizado em equipamento GPD-C Brugger, pertencente ao Laboratório de polímeros/DEMA/UFMG. O teste foi conduzido de acordo com as normas ASTM D 1434 e ISO 15105/1 a uma temperatura controlada em 25°C. O teste foi iniciado com a evacuação contínua do sistema durante 20 minutos. A evacuação foi suspensa, o gás de interesse injetado na parte inferior da célula do equipamento e os dados foram registrados pelo equipamento.

A área de filme testada corresponde a 78,4 cm<sup>2</sup>. Neste teste a permeabilidade dos filmes (P) é calculada multiplicando do valor da solubilidade (S) pela difusividade (D) do material, ambas obtidas no ensaio, segundo Equação 2. O equipamento informa a solubilidade sob condições padrão de temperatura e pressão - STP - (0°C, 1 atm) em unidades de cm<sup>3</sup>STP/cm<sup>3</sup>·bar e a difusividade em cm<sup>2</sup>/s. O resultado da permeabilidade é expresso em cm<sup>3</sup>STP/cm·s·bar. O valor foi multiplicado por 3600 s/h para obter a permeabilidade expressa em cm<sup>3</sup>STP/cm·h·bar (mesma unidade que a permeabilidade ao vapor de água)

$$P = D \cdot S \quad (3)$$

Onde, P = Permeabilidade, D = Difusividade, S = Solubilidade

### 2.2.5 Propriedades mecânicas dos filmes

Os ensaios tênséis foram conduzidos à temperatura ambiente, em uma máquina universal de ensaios Emic – DL1000, operando a uma velocidade de 50 mm/min, com uma célula de carga de 200 kgf ou 2 kN, seguindo as normas ASTM D 886.

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

### 2.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Testes por DSC foram realizados no equipamento DSC Q20- TA Instruments, em cadinho de alumínio fechado, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Um programa de temperatura em três estágios foi utilizado: aquecimento de -30°C até 200°C; resfriamento até -20°C; reaquecimento até 200°C. Taxa de aquecimento 10°C/min foi utilizada para avaliar seu efeito na fusão e na cristalização dos componentes da blenda e dos compósitos.

Para os cálculos de cristalinidade das blends, componentes puros e compósitos foram utilizados os valores de  $\Delta H_m^\circ = 114 \text{ J/g}$  para o PBAT e de  $\Delta H_m^\circ = 145 \text{ J/g}$  para o PCL e o grau de cristalinidade foi calculado segundo a equação 5 abaixo (Cresncenzi et al., 2014),

$$\%X_{c_{\text{polímero}}} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ \times W}$$

Onde,  $\%X_c$  = grau de cristalinidade do polímero,  $W$  = fração mássica do componente polimérico na blenda ou compósito,  $\Delta H_m$  = entalpia de fusão,  $\Delta H_m^\circ$  = entalpia de fusão padrão do polímero.

### **2.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise morfológica foi realizada em um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) modelo SSX 500 da SHIMADZU utilizando ampliação de 500 – 2.000X. A análise foi realizada tanto na superfície das amostras como na superfície de fratura (parte transversal) das blendas e dos compósitos, no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. As superfícies de fratura das amostras foram revestidas com ouro (sputtering – Metalizador Shimadzu –IC-50, utilizando uma corrente de 4mA) com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa.

### **2.2.8 Microscopia Ótica (MO)**

Amostras dos filmes de compósitos foram cortadas nas dimensões de 1cmx1cm e sua superfície foi analisada em Microscópio Ótico (MO) modelo Lx 400 da LABOMED, pertencente ao no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, utilizando uma ampliação de 4x – 10x e sem tratamento superficial prévio. O software ImageJ foi utilizado para estimar o tamanho médio das partículas.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Degradação Durante o Processamento

As curvas de torque versus tempo e de temperatura do fundido versus tempo dos polímeros puros, ampliações podem ser visto no Apêndice C, da blenda PBAT75/25PCL e de seus compósitos estão ilustradas nas Figuras 8 e 9.

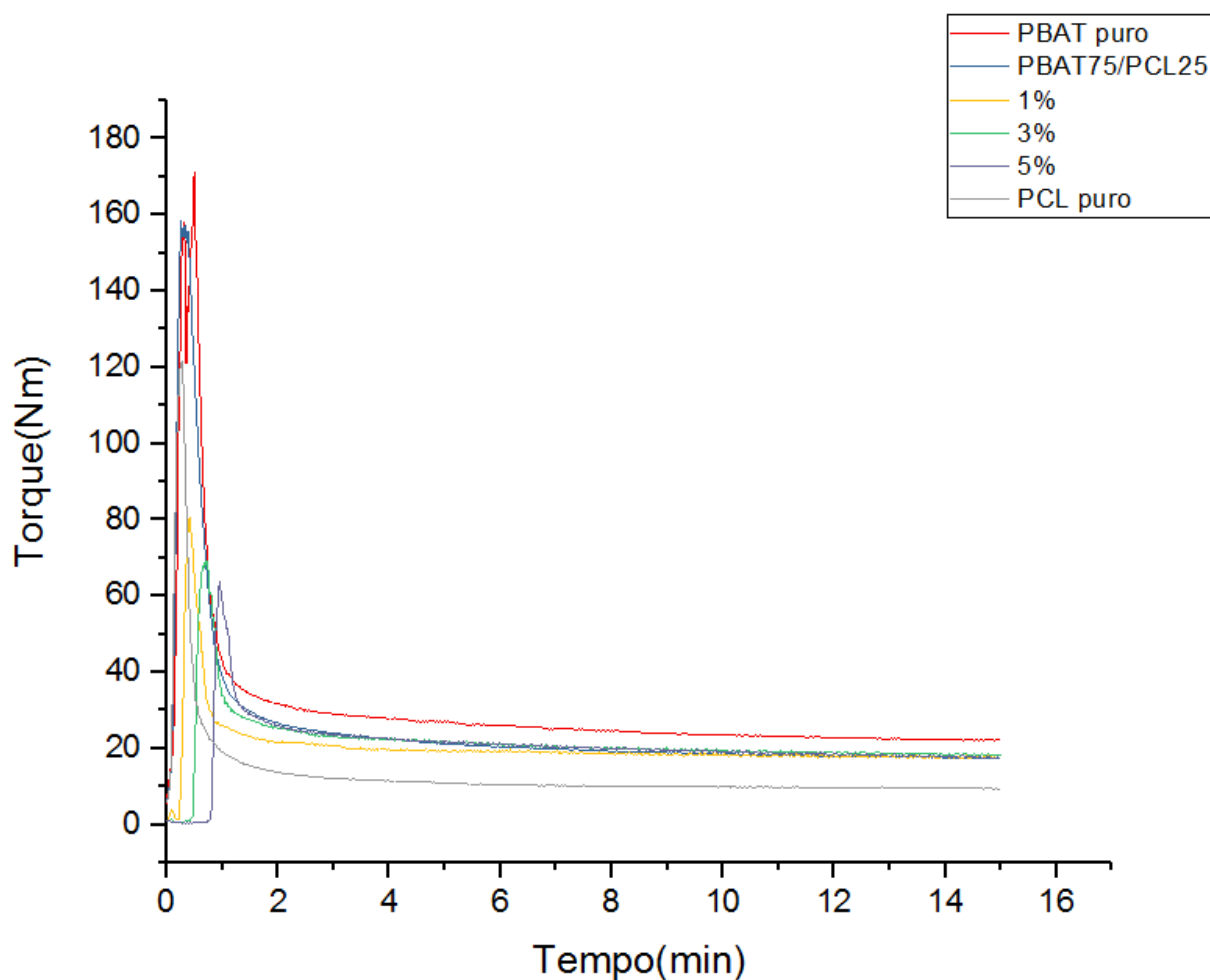


Figura 8 – Torque x Tempo a 150°C para o processamento do compósito, polímero puro e blenda. 44

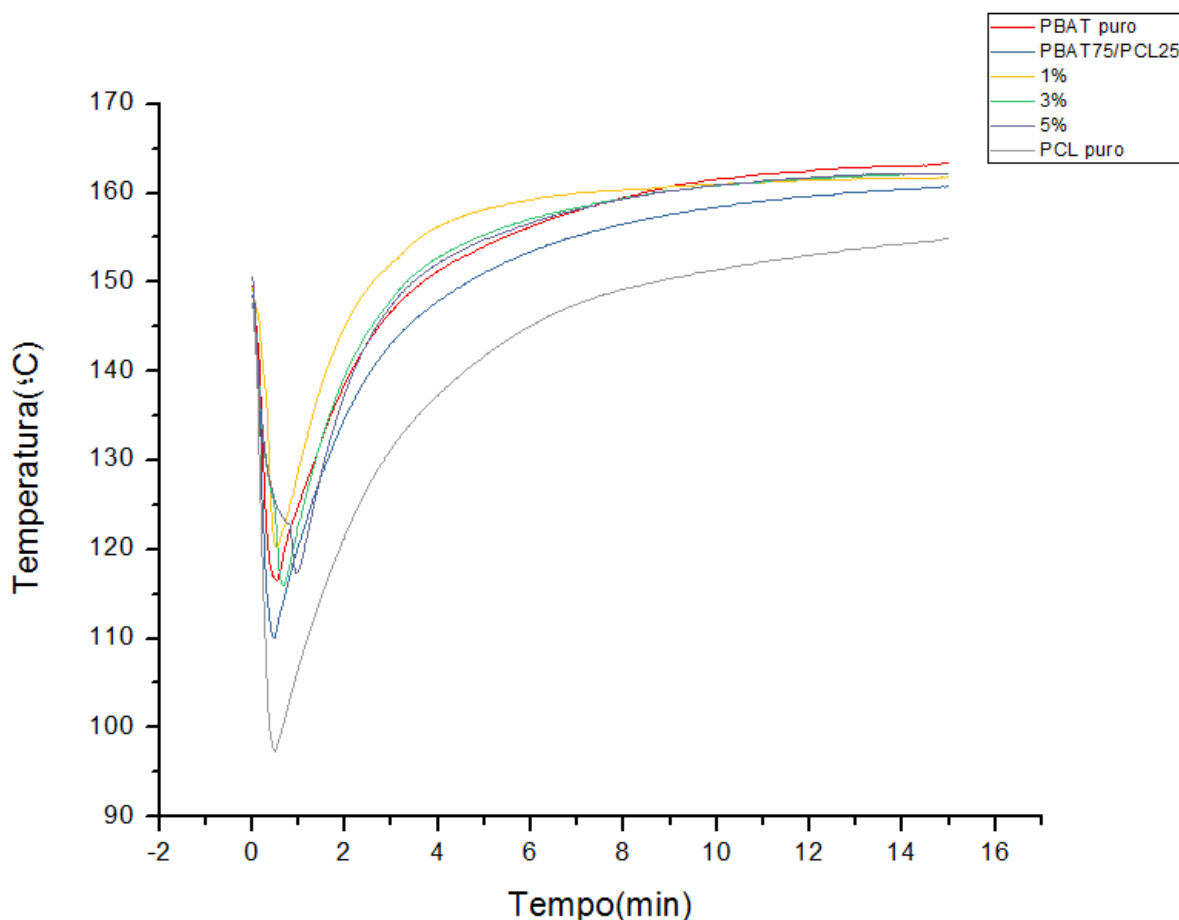


Figura 9 - Temperatura x Tempo a 150°C para o processamento do compósito, polímero puro e blenda.

Não é possível comparar diretamente os valores de torque dos diferentes sistemas para determinar se houve ou não degradação durante o processamento nas condições adotadas. Isso porque há uma dependência oposta entre torque e temperatura. O torque é proporcional à viscosidade do sistema: quanto maior viscosidade, maior o torque e quanto maior a temperatura, menor o torque. Quanto maior a viscosidade de um sistema, maior o atrito viscoso durante o processamento, o que eleva a temperatura e, portanto, reduz a viscosidade (e portanto o torque) do sistema. Essa redução no torque ocorre sem que haja qualquer alteração na massa molar do sistema. Portanto, para que os torques de diferentes sistemas possam ser diretamente comparados entre si, há que se eliminar o efeito da temperatura no torque e, para isso, introduz-se o conceito de torque ajustado.

Os sistemas investigados foram processados num mesmo misturador interno operando com velocidade dos rotores constante em 60 rpm a uma mesma temperatura de parede da câmara (150°C). Durante o último estágio do processamento (o processamento do fundido), o torque  $Z$  é diretamente proporcional à viscosidade do fundido  $\eta$ :

$$Z \propto \eta \quad (6)$$

A viscosidade do fundido é uma propriedade muito sensível a pequenas variações na massa molar e pode ser utilizada para estimar o efeito do processamento e da incorporação de cargas na degradação dos polímeros. Para todos os termoplásticos conhecidos (com pouquíssimas exceções) a viscosidade depende da massa molar média ponderal ( $M_w$ ) de acordo com a clássica “lei da potência 3,4” (Deal e Larson, 2006).

Para o processamento à temperatura constante de um polímero fundido com índice de pseudoplasticidade  $n$  (Alves *et al.*, 2016; Canedo, E. L., 2017):

$$\eta \propto M_w^{2,5+n} \quad (7)$$

Porém, como mencionado acima, o torque também depende da temperatura. Consequentemente, a variação do torque nos estágios finais de processamento (processamento terminal) pode ser atribuída ao efeito combinado da variação da temperatura do fundido e da variação da massa molar da matriz.

Para que o efeito da temperatura na viscosidade – e, portanto, no torque – possa ser eliminado e os valores nominais de torque possam ser comparados, utiliza-se o conceito do torque ajustado a uma temperatura de referência:

$$Z^* = Z \exp\{\beta(T - T^*)\} \quad (8)$$

onde  $Z^*$  é o torque ajustado à temperatura de referência  $T^*$  (constante arbitrária, mas próxima da temperatura do fundido  $T$ ). Esse torque (ajustado) é o que seria observado se a temperatura média na câmara de processamento fosse  $T^*$ ;  $\beta$  é o coeficiente exponencial de temperatura do material e  $T$  é a temperatura da

parede da câmara. No caso da PBAT, o valor de  $\beta \approx 0,025^{\circ}\text{C}^{-1}$  foi determinado em nossos laboratórios (Kamal *et al.*, 2014)

Escolhido um intervalo de tempo terminal  $\Delta t$  (no caso presente o intervalo entre 13 e 15 minutos de processamento), a variação relativa do torque ajustado à temperatura de referência  $T^*$  é uma medida da taxa de degradação:

$$R_z = \frac{1}{\bar{Z}^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (9)$$

onde  $\bar{Z}^*$  é o torque ajustado médio no intervalo  $\Delta t$ . Se o tempo é expresso em minutos,  $100R_z$  é a “% de variação do torque ajustado por minuto de processamento”.

Para os cálculos realizados nesse estudo, baseado na literatura consultada, os valores do coeficiente exponencial de temperatura do material ( $\beta$ ) utilizados foram:  $\beta = 0,025^{\circ}\text{C}^{-1}$  para o PBAT,  $\beta = 0,017^{\circ}\text{C}^{-1}$  para o PCL e, para a blenda PBAT75/25PCL  $\beta = 0,014^{\circ}\text{C}^{-1}$ . (Canedo, 2017).

A Figura 10 (a) mostra uma expansão da curva torque vs tempo apresentada na Figura 8, para os últimos dois minutos de processamento (13-15min) adotado e a Figura 10 (b) mostra o torque ajustado para esse mesmo intervalo. Esses dados foram utilizados para estimar a temperatura média ( $T$ ), o torque ajustado médio ( $Z^*$ ) e a taxa de degradação ( $R_z$ ) nesse intervalo de tempo para todos os sistemas investigados, isto é, para os polímeros puros, blenda 75PBAT/25PCL e seus compósitos com 1, 3 e 5% de fibra de babaçu.

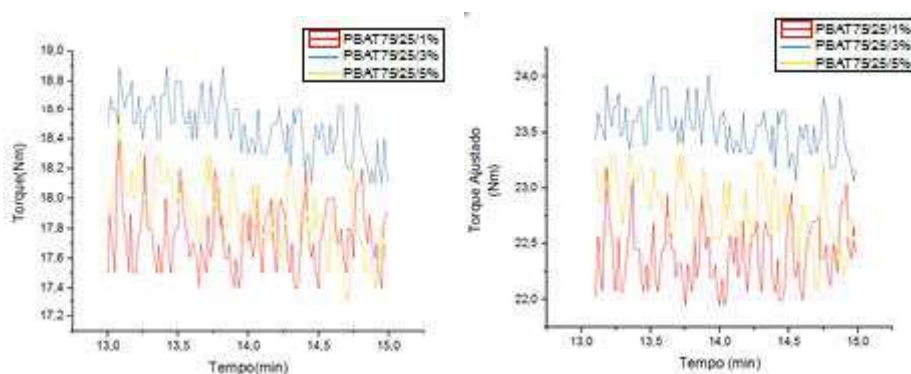


Figura 10 - Torque (a) e Torque ajustado (b) x Tempo a 150°C para o processamento do compósito, no intervalo de 13-15 min.

Na Tabela 4 estão apresentados os valores da Temperatura média ( $T$ ), Torque ajustado médio ( $Z^*$ ) e a Taxa de degradação ( $R_z$ ) estimados nos dois últimos minutos de processamento.

Tabela 4 - Parâmetros de processamento terminais 13-15 minutos com temperatura de referência a 150°C.

<b>Amostra</b>	$\bar{T}$ (°C)	$\bar{Z}^*$ (Nm)	$\square R_z$ (min <sup>-1</sup> )
<b>PBAT 100%</b>	163,0 ± 0,0	30,20 ± 0,02	0,0043
<b>PBAT75/25PCL</b>	160,4 ± 0,1	22,17 ± 0,06	0,0047
<b>PBAT75/25PCL/1%</b>	161,6 ± 0,06	23,16 ± 0,02	0,0021
<b>PBAT75/25PCL/3%</b>	162,1 ± 0,1	24,38 ± 0,02	0,0079
<b>PBAT75/25PCL/5%</b>	162,1 ± 0,1	23,64 ± 0,02	0,0123
<b>PCL 100%</b>	154,3 ± 0,1	10,34 ± 0,02	0,0045

Os resultados evidenciam que, sob as condições experimentais adotadas, tanto as matrizes puras quanto a blenda apresentaram taxas de degradação nos últimos dois minutos de processamento muito baixas e equivalentes (~0,45%/min). Os compósitos investigados também permaneceram estáveis durante o processamento pois a taxa de degradação máxima observada foi de 1,23%/min nos dois últimos minutos de processamento para a blenda contendo 5% de mesocarpo de babaçu. Em tese, observa-se uma clara tendência de aumento na taxa de degradação dos sistemas com o aumento no teor de babaçu. Esses resultados eram esperados pois as condições experimentais adotadas ( $T$  e  $t$ ) foram bastante amenas, haja vista que a temperatura de fusão do PBAT é



de aproximadamente 130°C, ou seja, somente 20°C inferior à temperatura de processamento adotada. A estabilidade térmica da PCL é surpreendente uma vez que sua temperatura de fusão é de 60°C, ou seja, a temperatura de processamento utilizada é 90°C maior do que a sua temperatura de fusão.

Segundo Sousa *et al.* (2018), cujos dados estão apresentados na tabela 5, tanto os polímeros puros quanto blendas de PBAT/PCL com diferentes composições, são bastantes estáveis e degradam minimamente durante o processamento. Os valores obtidos para a taxa de variação do torque ajustado reportados por Sousa et al. (2018), são semelhantes aos reportados no presente estudo, evidenciando mínima degradação das blendas durante o processamento.

Tabela 5 – Parâmetros de processamentos terminais.

<b>Amostra</b>	$\bar{T}$ (°C)	$\bar{Z}^*$ (Nm)	$\square R_z$ (min <sup>-1</sup> )	$\square R_m$ (min <sup>-1</sup> )
<b>PBAT 100%</b>	163,0 ± 0,0	24,16 ± 0,02	0,0038	0,0012
<b>PBAT90/10PCL</b>	161,5 ± 0,1	19,71 ± 0,01	0,0026	0,0008
<b>PBAT75/25PCL</b>	160,2 ± 0,1	17,80 ± 0,01	0,0040	0,0013
<b>PBAT50/50PCL</b>	158,0 ± 0,1	14,34 ± 0,01	0,0061	0,0019
<b>PBAT25/75PCL</b>	157,2 ± 0,1	13,03 ± 0,01	0,0006	0,0002
<b>PBAT10/90PCL</b>	156,0 ± 0,1	11,61 ± 0,01	0,0027	0,0008
<b>PCL 100%</b>	154,0 ± 0,1	8,70 ± 0,01	0,0031	0,0009

### 3.2 Microscopia Ótica

A Figura 11 abaixo apresenta as microscopias óticas das superfícies dos filmes compósitos com 1, 3 e 5% de fibra de babaçu.

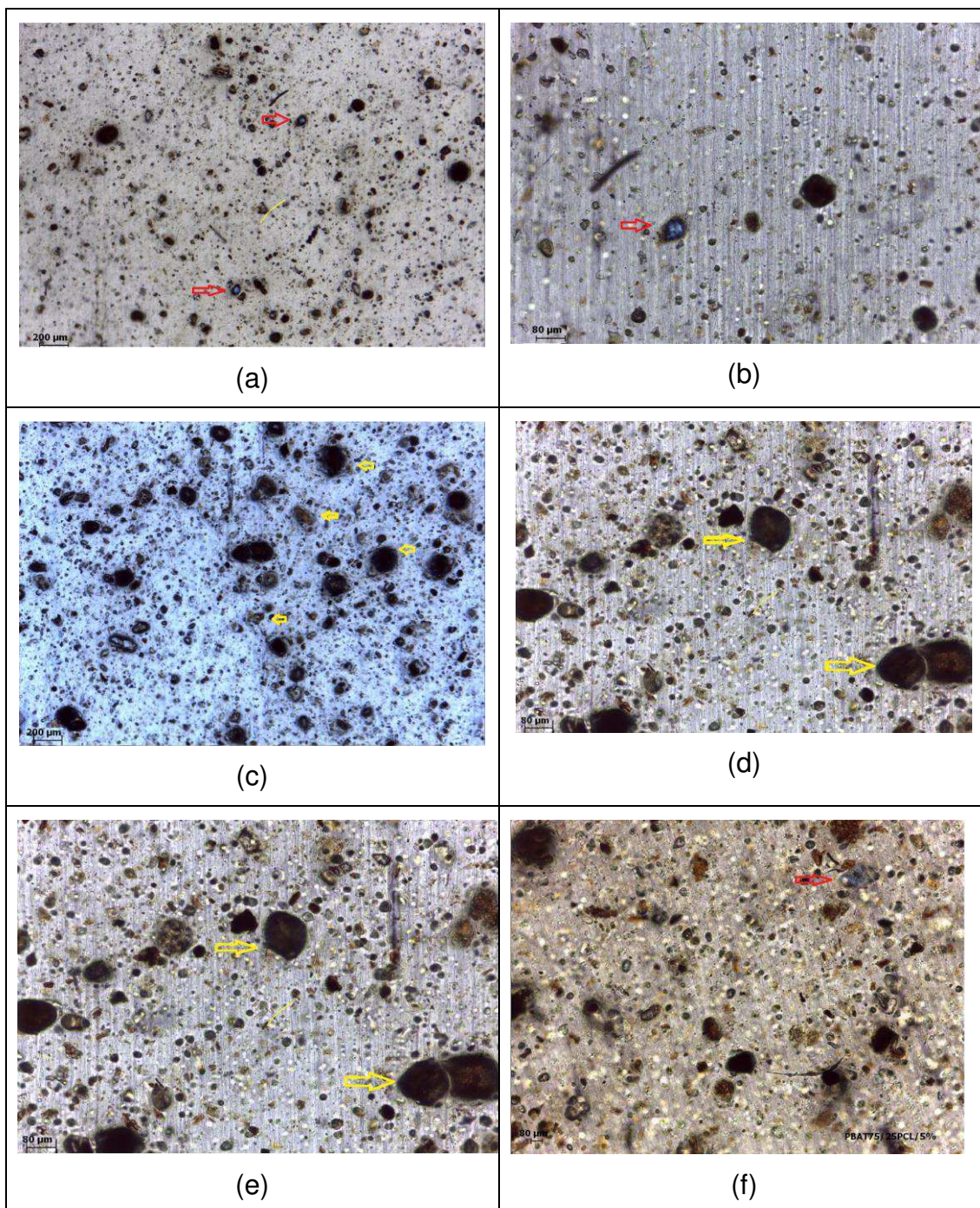


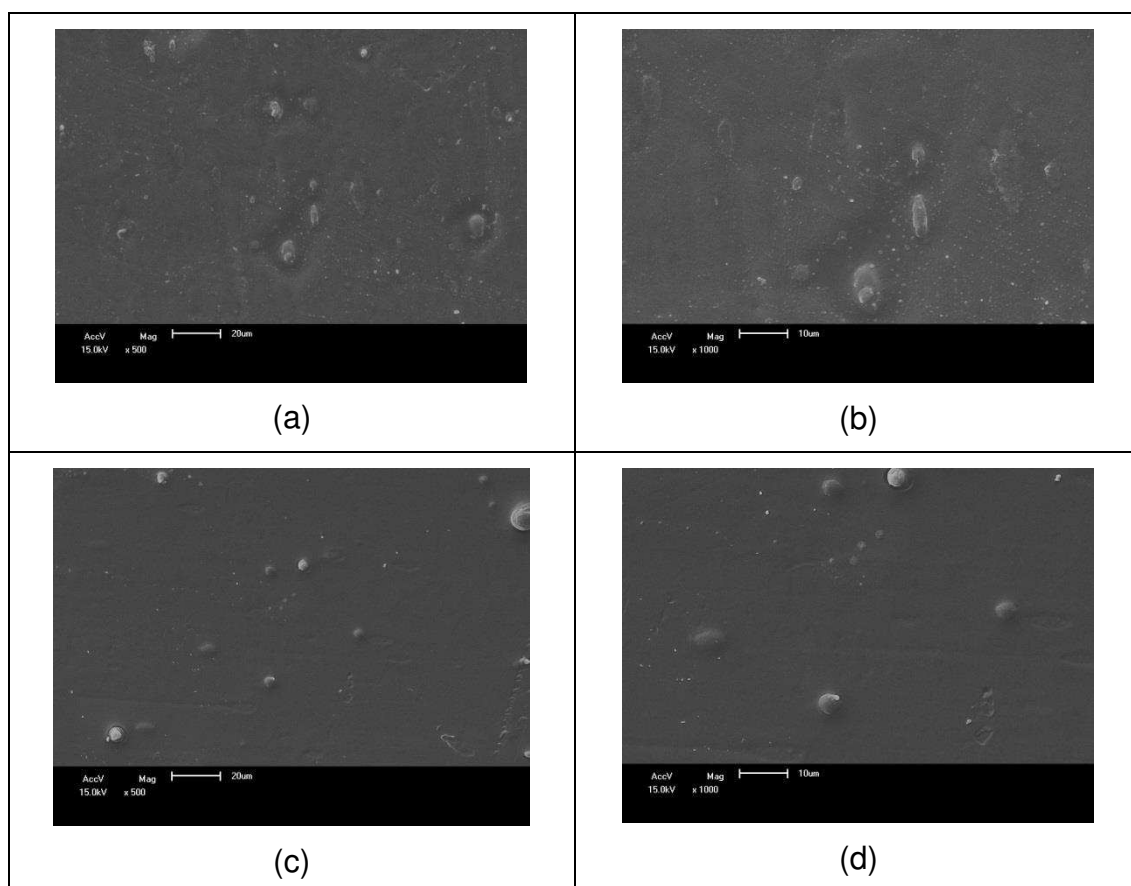
Figura 11 – Micrografia ótica com 1-3-5% de babaçu, com o aumento de 4x(200 μm) e 10x(80 μm), respectivamente: (a) e (b) – com 1% de babaçu; (c) e (d) – com 3% de babaçu; (e) e (f) – com 5% de babaçu.

As micrografias indicam uma distribuição homogênea e aleatória das fibras na matriz, bem como a presença de alguns aglomerados de partículas de babaçu com tamanhos variados na matriz PBAT/PCL. O tamanho médio das partículas de babaçu foi estimado entre 140 a 200 μm. Com o aumento do teor de babaçu, o tamanho de partículas aumenta devido à aglomeração.

É possível verificar também alguns pontos nos filmes que parecem ser microporos e/ou bolhas (evidenciado nas setas vermelhas) formadas na superfície dos filmes, e aglomerados de babaçu (evidenciados nas setas amarelas). Esses defeitos podem causar alterações nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes e podem justificar tanto as reduções observadas nas propriedades mecânicas com a incorporação do babaçu quanto às irregularidades nas suas propriedades de barreira.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 12 apresenta as micrografias das superfícies dos filmes das blendas PBAT/PCL 10%, 25% e 50% de PCL.



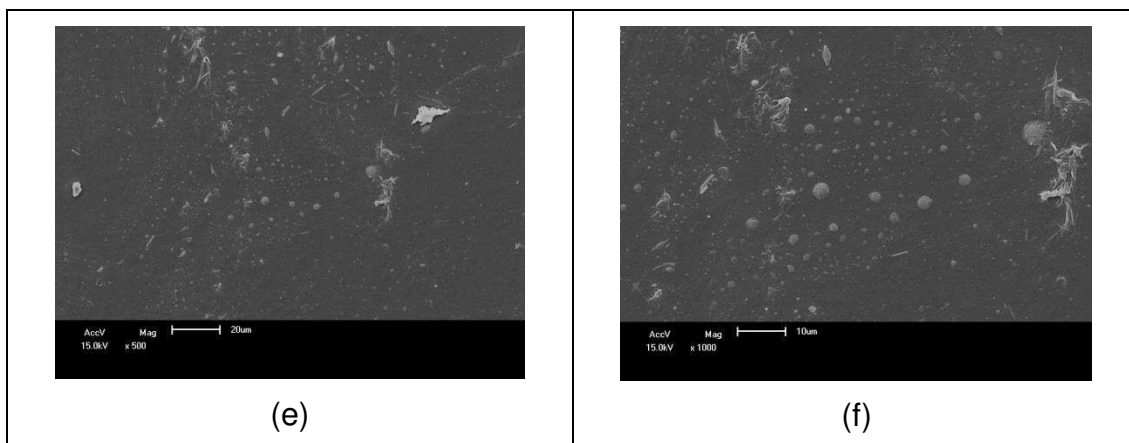


Figura 12 – Micrografia da superfície dos filmes PBAT/PCL, com o aumento de 500x e 1000x, respectivamente: (a) e (b) PBAT90/10PCL; (c) e (d) PBAT75/25PCL; (e) e (f) PBAT50/50PCL.

Nas blendas contendo 10 e 25% de PCL observa-se uma estrutura uniforme e sem poros, com algumas partículas arredondadas dispersas na superfície da matriz. Acredita-se que essas partículas sejam devido à condensação durante o resfriamento do filme no chill-roll ou à fusão incompleta dos componentes. Considerando as temperaturas de fusão do PBAT e da PCL e das temperaturas de processamento empregadas, é possível que se trate de partículas de PBAT. É possível que o diminuto comprimento do barril da extrusora de filmes planos de bancada utilizada seja responsável pelo aparecimento dessas partículas que talvez possam ser associadas à fusão incompleta do PBAT. A superfície do sistema contendo 50% de cada componente é mais irregular e parece apontar para uma separação de fases mais acentuada em teores mais elevados de PCL.

As micrografias da superfície de fratura transversal dos filmes obtidos a partir das blendas PBAT/PCL são apresentadas na Figura 13.

As micrografias superfícies de fratura das blendas investigadas apresentam característica de materiais dúcteis, com ausência de poros, caracterizando assim um filme com morfologia densa. Nestas composições não é possível distinguir as fases individuais das blendas.

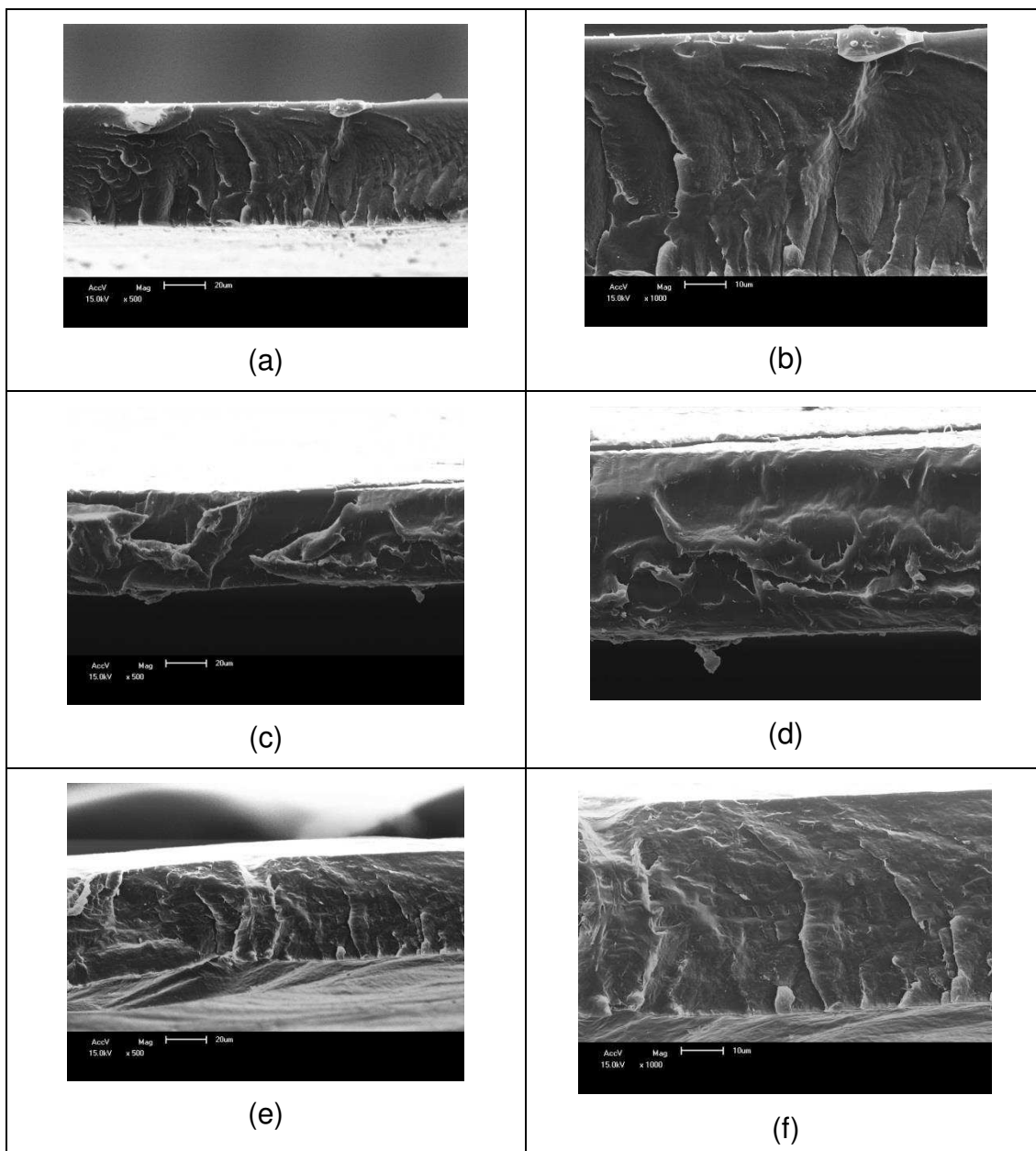


Figura 13 – Micrografia da superfície de fratura dos filmes de PBAT/PCL, com aumentos de 500x e 1000x, respectivamente: (a) e (b) – PBAT90/10PCL; (c) e (d) PBAT75/25PCL; (e) e (f) – PBAT50/50PCL.

A Figura 14 abaixo apresenta as micrografias das superfícies dos filmes dos compósitos com 1%, 3% e 5% de babaçu.

Para os compósitos com 1, 3 e 5% de babaçu observa-se algumas heterogeneidades nas superfícies dos filmes. É visível um aumento de irregularidades superficiais e o que parecem ser aglomerados, com o aumento da quantidade de carga nos compósitos.

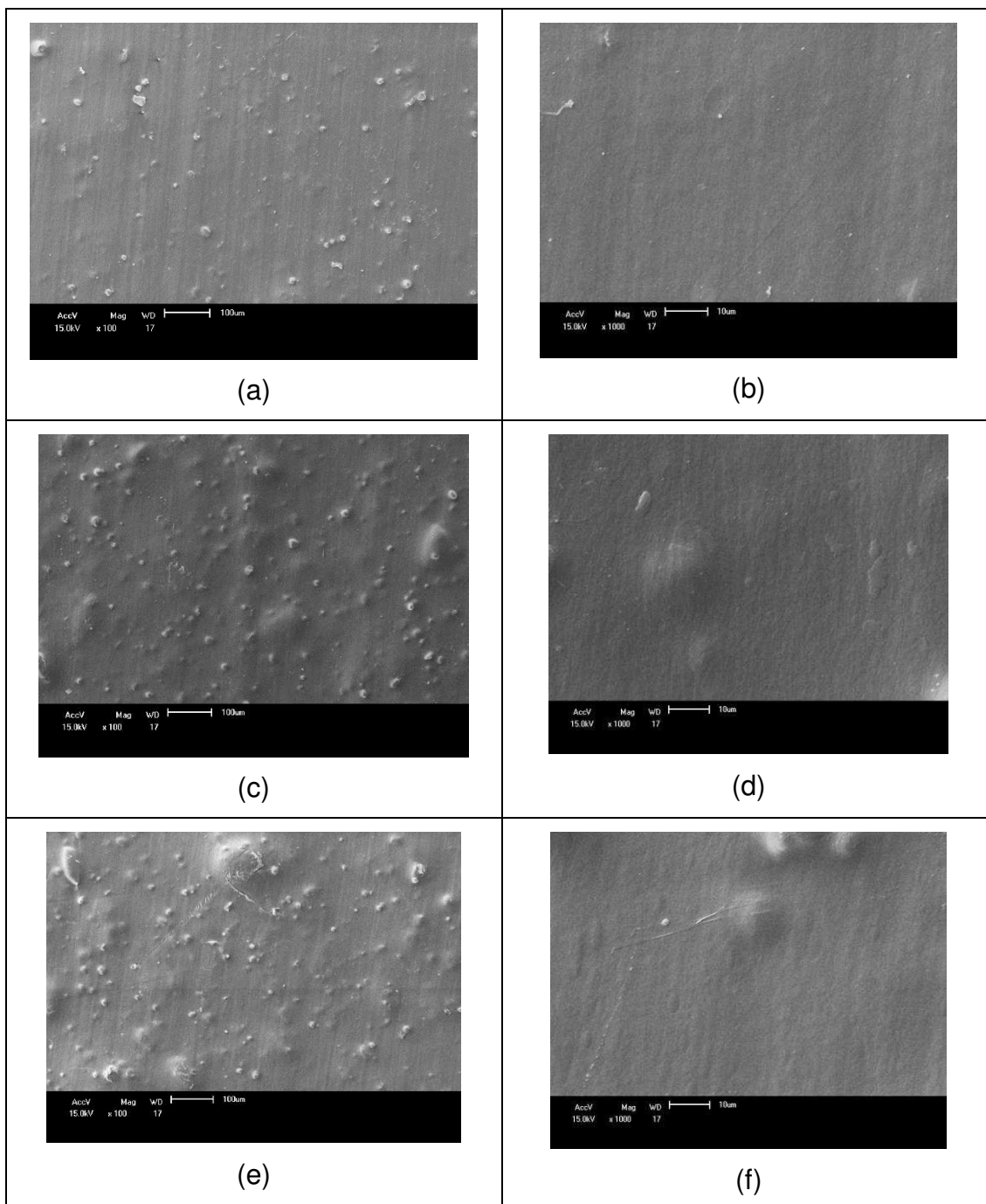


Figura 14 – Micrografia da superfície dos compósitos com 1-3-5% de babaçu, com o aumento de 100x e 1000x, respectivamente: (a) e (b) – com 1% de babaçu; (c) e (d) – com 3% de babaçu; (e) e (f) – com 5% de babaçu

As micrografias das superfícies de fratura dos compósitos são apresentadas na Figura 15.

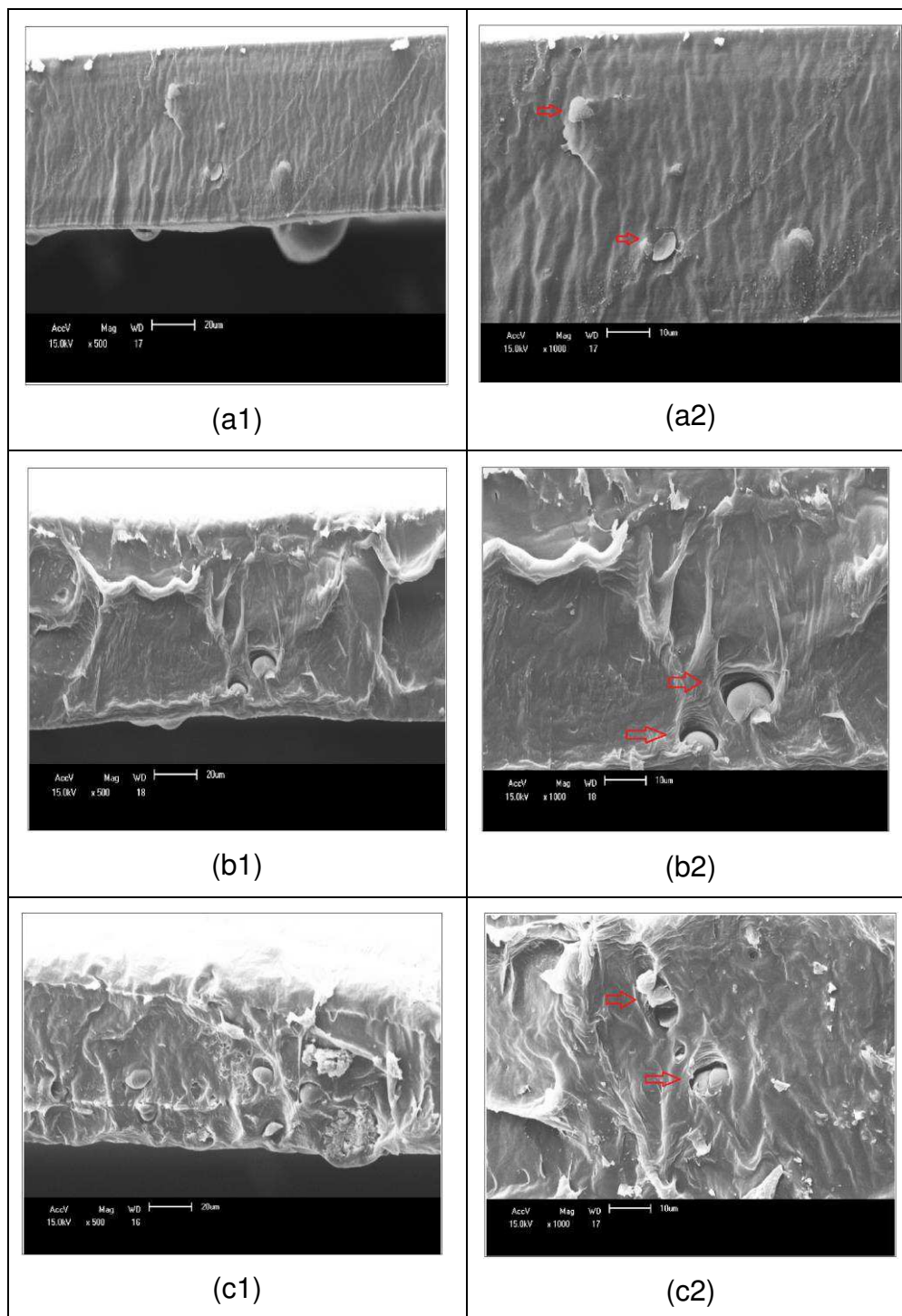


Figura 15 – Micrografia da superfície de fratura dos filmes dos compostos PBAT/PCL (75/25) com 1-3-5% de babaçu, e com aumentos de 500x e 1000x, respectivamente: (a1) e (b2) – com 1% de babaçu; (c1) e (d2) – com 3% de babaçu; (e1) e (f2) – com 5% de babaçu

Percebe-se, nas micrografias, superfícies de fratura típicas de materiais dúcteis. Observa-se, principalmente para as composições com 3 e 5% de babaçu, a presença de partículas esféricas com baixa adesão com a matriz

polimérica (indicado setas), atribuídas às fibras de fibra de babaçu. No entanto, a presença desses aglomerados com fraca interação na interface não afetou negativamente a permeabilidade dos sistemas pois, em comparação a blenda PBAT75/25PCL, não foram observados aumentos nessa propriedade com a adição de babaçu.

A Figura 16 ilustra uma região de fratura que evidencia a aglomeração de partículas de babaçu em filmes com 5% de carga. Esse comportamento dos filmes pode ser atribuído à baixa miscibilidade e à alta tensão interfacial entre os componentes, o que pode justificar as discrepâncias nos resultados mecânicos obtidos para os filmes com babaçu.

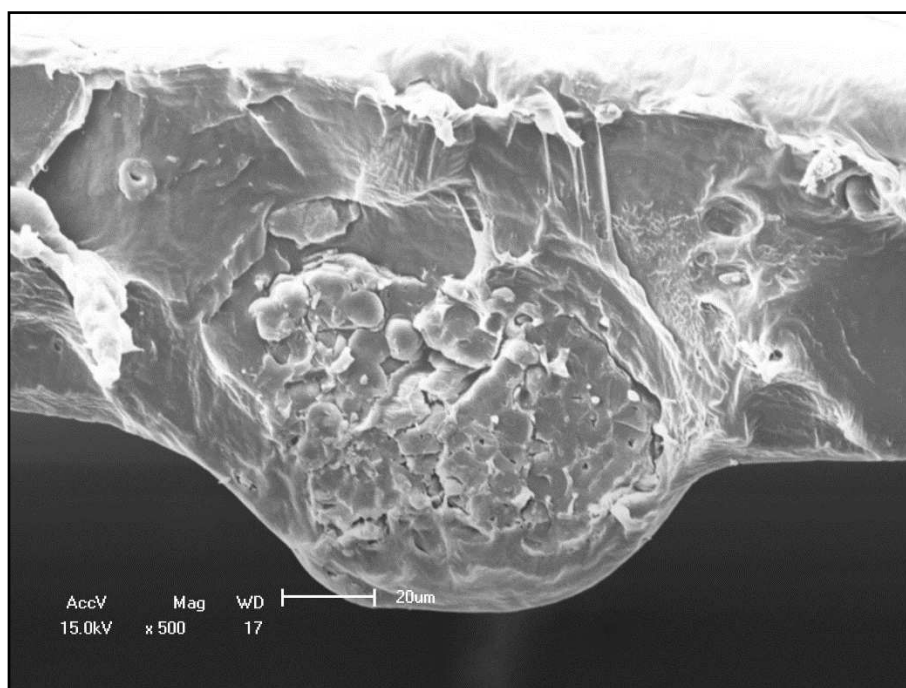


Figura 16 – Aglomerado de babaçu na superfície do filme contendo 5% de fibra.

### 3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 17 apresenta as curvas de DSC das blendas e dos polímeros puros, obtidas por DSC.



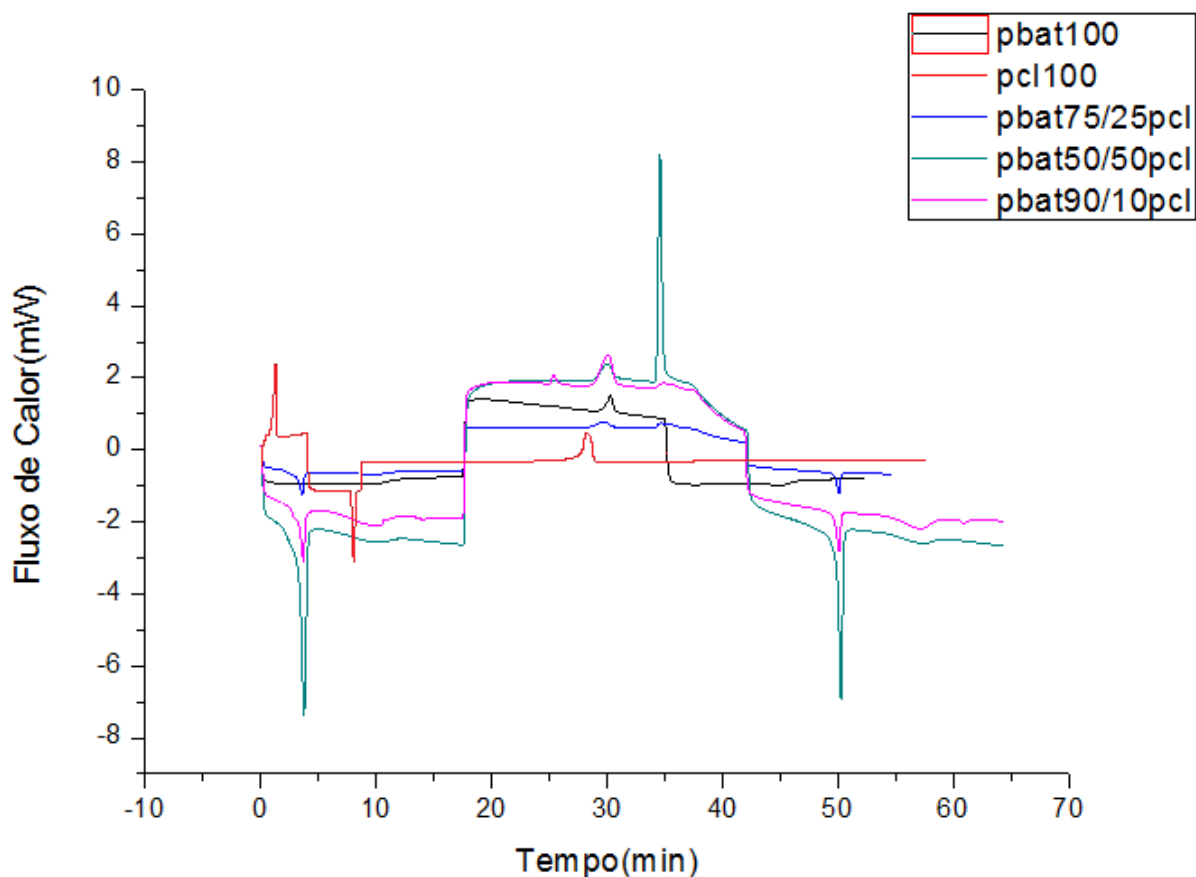


Figura 17 - Curvas DSC para a blenda polimérica e para os componentes puros.

Três eventos, que podem ser vistos com mais detalhes no Apêndice B, podem ser identificados no comportamento térmico das amostras: o primeiro evento de fusão durante o aquecimento, cristalização a partir do fundido durante o resfriamento e por último a fusão durante o 2º aquecimento. As discussões a seguir se referem ao 2º aquecimento, no qual o histórico térmico referente ao processamento das amostras é apagado. Todas as curvas individuais obtidas do equipamento de análise constam no Apêndice A.

Seguindo a curva de fluxo durante o aquecimento dos polímeros puros, observa-se que a  $T_m$  da PCL fica em torno de  $56,3^\circ\text{C}$  e a do PBAT em torno de  $124^\circ\text{C}$ , conforme mostrado na Tabela 6. É possível constatar a presença de duas  $T_m$ 's distintas nas blendas sem variações das temperatura de fusão significativas

(da PCL em torno de 54 – 56°C e do PBAT entre 124 – 128°C) o que indica blendas imiscíveis, e que a variação nesta faixa de composição e sob as condições de estudo empregadas não altera a imiscibilidade destas, Figura 17.

As temperaturas de fusão cristalina ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e o grau de cristalinidade, dos componentes individuais e das blendas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades térmicas das blendas PBAT/PCL.

Amostras	Tc		Tm		Xc		
	PBAT (°C)	PCL (°C)	PBAT (°C)	PCL (°C)	PBAT (%)	PCL (%)	(PBAT/PCL)
<b>PBAT</b>	72,9	-	123,6	-	11,1	-	11,8
<b>PBAT90/10PCL</b>	74,7	17,8	124,8	54,1	8,3	35,8	44,2
<b>PBAT75/25PCL</b>	77,7	28,9	125,7	54,6	3,4	37,5	40,9
<b>PBAT50/50PCL</b>	75,1	30,4	128,7	56,3	3,7	33,0	37,3
<b>PCL</b>	-	32,7	-	56,3	-	31,2	31,2

É possível observar que para as blendas, o grau de cristalinidade da mistura diminui com o aumento da quantidade de PCL.

Segundo Sousa *et al.* (2018), a temperatura de cristalização da PCL independe do teor de PCL para as blendas com mais de 25% de PCL, e a cristalinidade da fase PCL aumenta com o teor de PCL na blenda. Em relação à temperatura de cristalização do PBAT, os autores mostram o aumento do conteúdo de PBAT resulta em aumento da  $T_c$  e que cristalinidade aumenta conforme aumenta o teor de PBAT na blenda, para blendas entre 10% e 75% de PBAT. Esses comportamentos também foram observados em nossos estudos para o grau de cristalinidade (%Xc) e a  $T_c$  das fases PCL e PBAT dos filmes nas

mesmas composições, no entanto, os resultados do grau de cristalinidade do PCL divergem um pouco uma vez que, em nosso estudo, não se tem uma tendência clara do efeito da adição de PCL na cristalinidade desta na blenda. É provável que essa pequena diferença possa ser atribuída a alterações nas massas molares dos polímeros utilizados em nosso estudo. Apesar dos polímeros nominalmente nos dois estudos (Menezes e o presente) serem os mesmos, nossos testes foram realizados pelo menos 6 meses após aqueles conduzidos por Menezes. É sabido que o PBAT e o PCL não são aditivados de base e degradam durante a estocagem. O PBAT utilizado por nós possui índice de fluidez bem superior (14g/10 min) do reportado pelo fabricante (2,9-4,7g/10min).

Segundo Castro et al. (2000), em blendas com componentes semicristalinos e amorfos, a presença de um componente amorfo pode aumentar ou diminuir a tendência da matriz cristalizar-se, podendo alterar o comportamento de nucleação, a taxa de crescimento do esferulito e a cinética de cristalização (Castro et al., 2000). Ainda segundo esse autor, o tempo necessário para que ocorra a cristalização em um polímero é dependente dos fatores que influenciam a mobilidade das cadeias poliméricas, fatores esses que, para uma blenda semicristalina, são: a temperatura de cristalização ( $T_c$ ), a quantidade de componente amorfo presente na blenda, a massa molar dos polímeros na blenda e a  $T_g$  dos polímeros. A miscibilidade entre os polímeros também é de fundamental importância no processo de cristalização. Dependendo desses fatores, a presença do polímero amorfo pode alterar a mobilidade do polímero cristalizável e, por sua vez, dificultar o processo de cristalização.

A Figura 18 apresenta as curvas DSC da blenda PBAT75/25PCL e seus compósitos com 1,3 e 5% de babaçu.

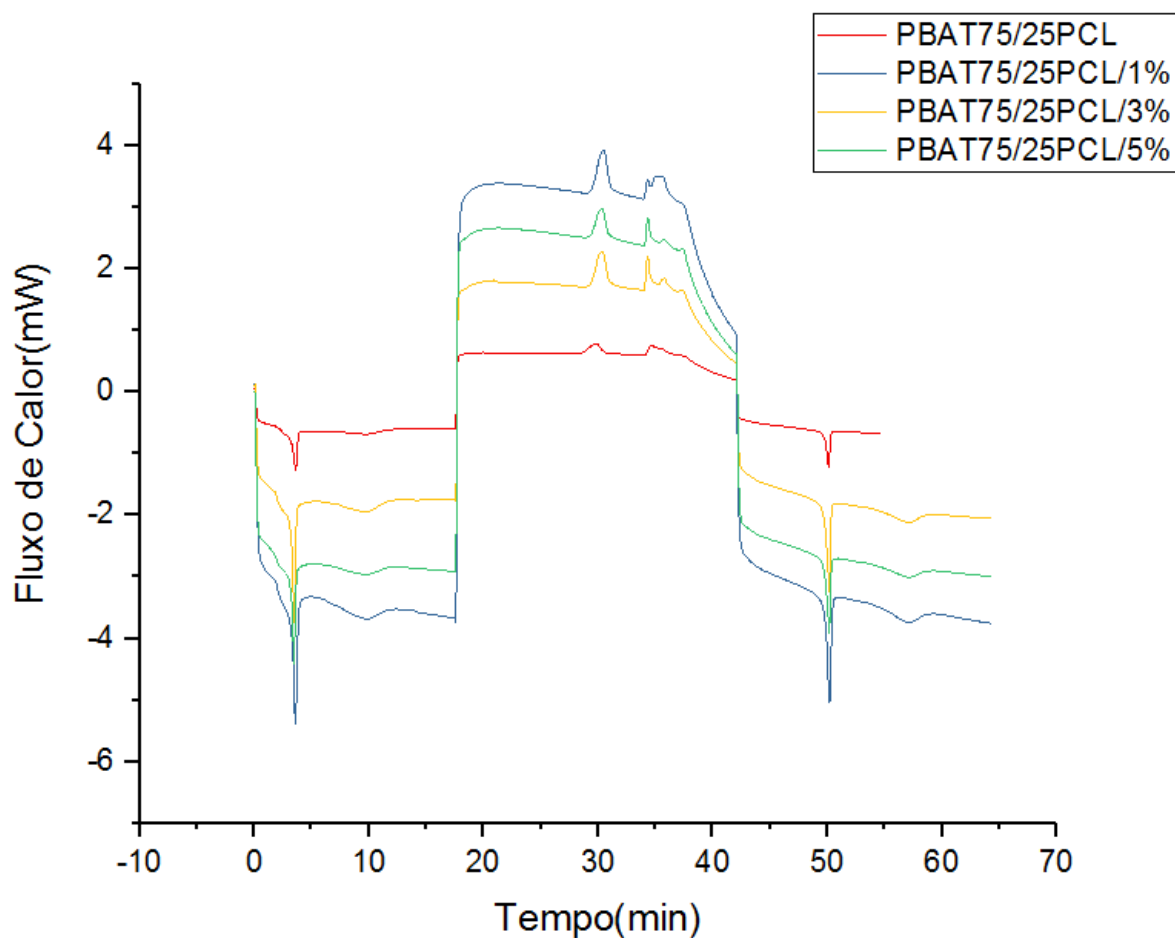


Figura 18 - Curvas DSC para a matriz de blenda polimérica (PBAT75/25PCL) e para os compósitos com 1-3-5% de fibra de babaçu.

Novamente, três eventos, vistos mais detalhadamente no Apêndice C, podem ser identificados: o primeiro evento de fusão durante o aquecimento, em segundo a cristalização a partir do fundido durante o resfriamento e por último a fusão durante o 2º aquecimento. É possível constatar ainda a presença de duas  $T_m$ 's distintas em todas os sistemas.

Tabela 7 - Parâmetros da cristalização e fusão a partir do fundido para blenda PBAT75/25PCL e seus compósitos contendo 1-3-5% de fibra de babaçu

Amostras	T <sub>c</sub>		T <sub>m</sub>		X <sub>c</sub>		(PBAT/PCL)
	PBAT (°C)	PCL (°C)	PBAT (°C)	PCL (°C)	PBAT (%)	PCL (%)	
<b>PBAT75/25PCL</b>	77,2	28,6	125,5	54,6	3,4	37,5	40,9
<b>PBAT75/25PCL/1</b>	71,2	19,5	124,5	55,3	4,9	32,7	37,2
<b>PBAT75/25PCL/3</b>	72,2	32,9	123,9	55,3	6,2	29,0	35,2
<b>PBAT75/25PCL/5</b>	72,6	32,6	124,8	55,3	3,5	23,3	26,8

A temperatura de cristalização e de fusão dos polímeros foram afetadas ligeiramente pela presença e concentração de fibra de babaçu. Os resultados mostram que a presença da fibra de babaçu, em geral, alterou a formação de cristais dos compósitos tanto do PBAT que é um copolímero aleatório de baixa cristalinidade quanto do PCL que é um polímero semicristalino. Percebe-se uma diminuição considerável do grau de cristalinidade dos compósitos em relação à blenda, particularmente daquele com maior teor de carga. O compósito com 5% de babaçu apresentou uma redução da cristalinidade global de aproximadamente 40% se comparado com a blenda de PBAT75/25PCL, indicando assim que a presença da carga afeta o comportamento de cristalização das fases PBAT/PCL na mistura, agindo aparentemente como um agente antinucleante. O grau de cristalinidade tem influência significativa sobre as propriedades mecânicas dos polímeros. O módulo de elasticidade de polímeros semicristalinos aumenta significativamente com o grau de cristalinidade, o que é evidenciado nos dados das propriedades mecânicas, onde o compósito com 5% de babaçu possui um módulo elástico menor do que o da blenda (75/25) que lhe deu origem.

### 3.5 Propriedades Mecânicas

A Tabela 8 apresenta as propriedades mecânicas em tração para todas as blendas investigadas: módulo elástico (E), resistência máxima à tração ( $\sigma_{max}$ ) e alongamento na ruptura ( $\epsilon_{max}$ ). Valores médios e desvios padrão de 8 determinações foram reportados.

Tabela 8 – Propriedades Mecânicas das Blendas PBAT/PCL

<b>Amostras</b>	<b>Módulo Elástico (Mpa)</b>	<b>Tensão no escoamento (Mpa)</b>	<b>Tensão Máxima (Mpa)</b>	<b><math>\epsilon</math> (%)</b>	<b>Regra das Misturas (E)</b>
<b>PBAT 100</b>	70,6±3,8	7,1±0,8	13,5±2,3	779,6±32,0	70,6
<b>PBAT 90/10</b>	96,2±8,8	6,5±0,6	11,2±1,7	680,4±39,0	80,0
<b>PBAT 75/25</b>	136,2±10,4	5,05±1,1	10,5±2,6	625,8±20,7	111,6
<b>PBAT 50/50</b>	100,9±21,0	9,14±1,0	13,2±4,8	49,3±12,3	152,5
<b>PCL 100</b>	234,4±2,0	18,3±1,0	15,1±3,7	18,5±4,20	234,4

O comportamento do módulo elástico, tensão máxima e tensão no escoamento e alongamento na ruptura, para os polímeros puros e para as blendas PBAT/PCL, estão ilustrados nas Figuras 21 a 23. Como esperado as propriedades mecânicas dos filmes foram afetadas com a incorporação e teor da PCL na matriz de PBAT.

A Figura 19 mostra os valores de módulo de elasticidade experimentais e os obtidos pela regra das misturas, que assume propriedades aditivas.

Os resultados indicam que o módulo elástico dos sistemas aumentou com o teor da PCL até o teor de 25%, sendo um pouco maior que o previsto pela regra das misturas, indicando um efeito sinérgico. Este comportamento era esperado, pois o módulo da PCL é maior do que o do PBAT. No entanto, acima o módulo da blenda PBAT/PCL 50/50 é menor do que o previsto pela regra das misturas. Acredita-se que, em elevadas concentrações de PCL a morfologia do sistema sofra alteração.

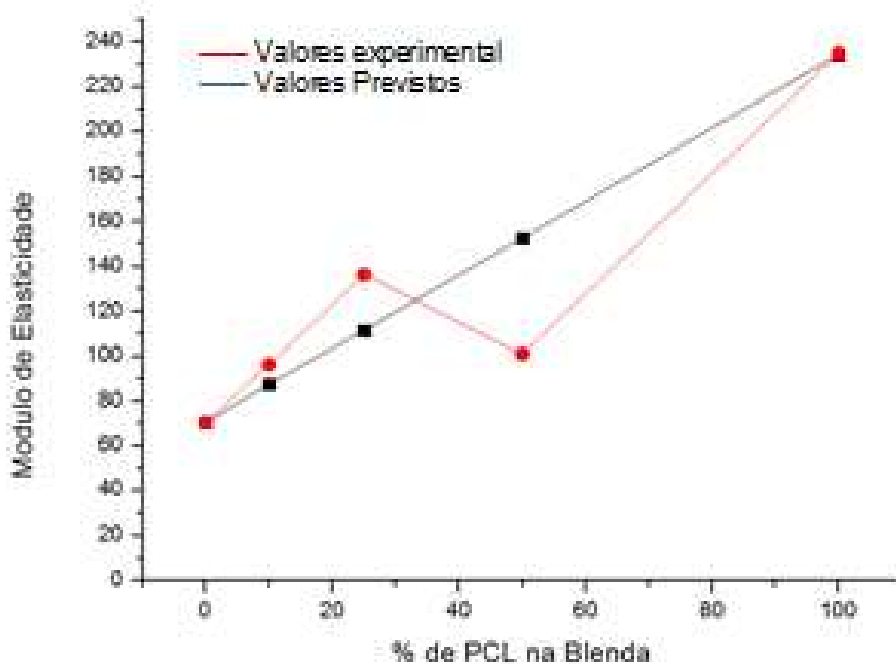


Figura 19 – Efeito do teor de PCL no módulo elástico (experimental e previsto pela regra das misturas) de blendas PBAT/PCL.

Esse comportamento parece corroborar os dados de reometria de torque obtidos por Sousa et al., (2017), como ilustrado na Figura 20, realizado em sistemas análogos e que sugere uma possível inversão de fases com a obtenção de um sistema co-contínuo em blendas PBAT/PCL contendo mais do que 30% de PCL em sua composição.

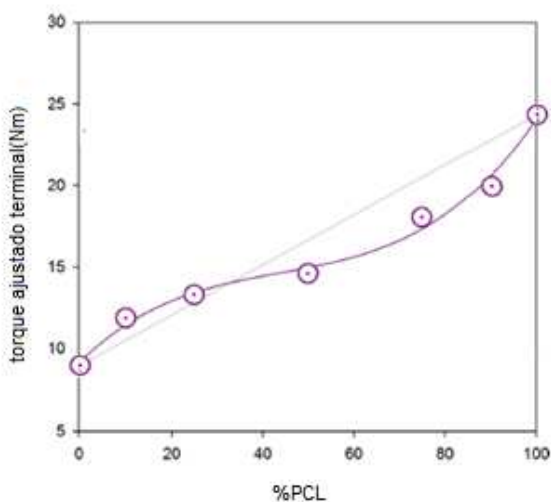


Figura 20 – Torque Ajustado Terminal em função do teor de PBAT na blenda.

O alongamento na ruptura (Figura 21) diminuiu com o aumento da PCL na mistura, seguindo o que era esperado e previsto pela regra das misturas uma vez que o alongamento na ruptura apresentado pela PCL (~19%) é muito inferior ao do PBAT (~780%)

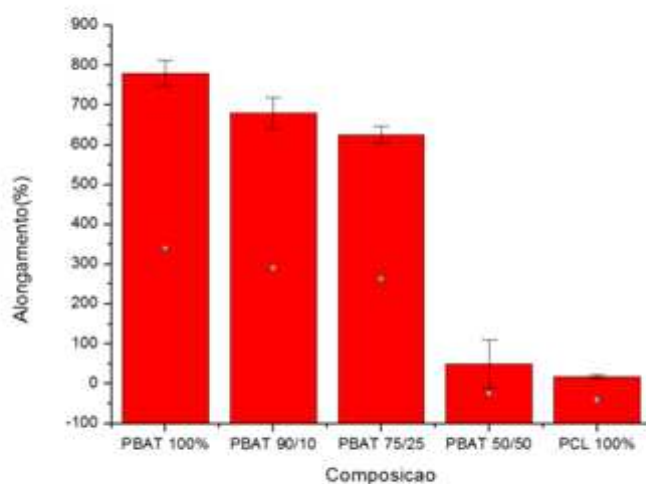


Figura 21 – Influência do teor de PCL no alongamento na ruptura de blendas PBAT/PCL

Uma comparação entre os alongamentos na ruptura experimentais e estimados pela regra das misturas (Tabela 8) mostra que para blendas com até 25% de PCL, as propriedades previstas e experimentais são semelhantes. Porém, para a blenda contendo 50% de PCL o alongamento na ruptura observado foi muito inferior ao previsto pela regra das misturas o que parece confirmar a provável mudança na morfologia do sistema.

Ao contrário do esperado, já que a resistência à tração no escoamento da PCL é maior do que a do PBAT, a tensão no escoamento dos sistemas (Figura 22) diminuiu com a incorporação e aumento do teor de PCL na blenda (Tabela 8), o que foi tido como indicativo da baixa miscibilidade e heterogeneidade das misturas.



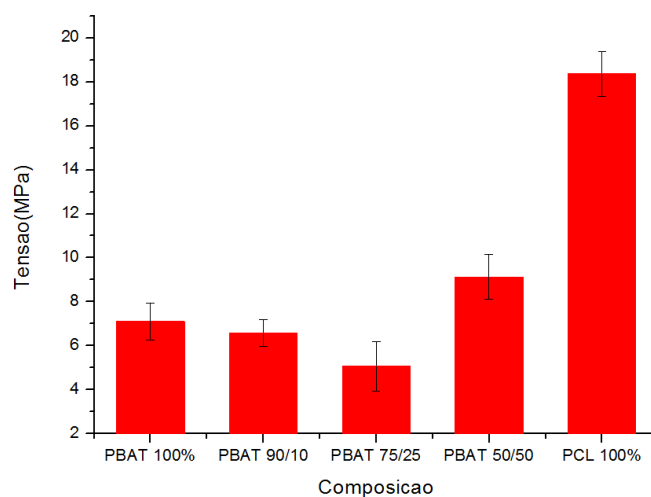


Figura 22 – Influência do teor de PCL na tensão de escoamento de blendas PBAT/PCL

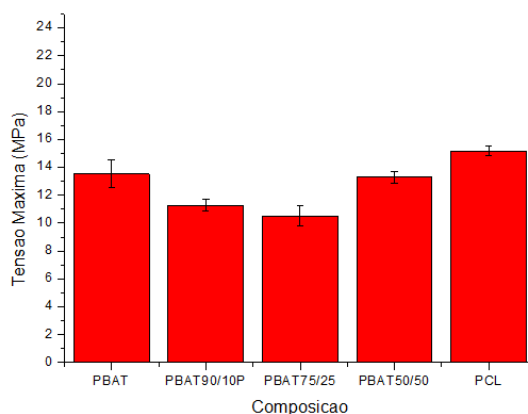


Figura 23 – Influência do teor de PCL na tensão máxima de blendas PBAT/PCL

Blendas com até 25% de PCL, tanto na figura 22 e 23, apresentaram tensão no escoamento e máxima, inferiores às do PBAT e diminuíram com o aumento do teor de PCL, até 25%. Este comportamento é tido como indicativo de uma possível inversão de fases no sistema mais rico em PCL.

### 3.5.1 Propriedades Mecânicas dos compósitos com fibra de babaçu.

A Tabela 9 apresenta as propriedades mecânicas em tração para a matriz e para os compósitos investigados: módulo elástico (E), resistência à

tração máxima ( $\sigma_{max}$ ) e no escoamento, alongamento na ruptura ( $\epsilon_{max}$ ). Valores médios e desvios padrão de 8 determinações são reportados.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas dos filmes compósitos.

<b>Amostras</b>	<b>Módulo Elástico (Mpa)</b>	<b>Tensão no escoamento (Mpa)</b>	<b>Tensão Máxima (Mpa)</b>	<b><math>\epsilon</math> (%)</b>
<b>PBAT/75/25</b>	136,3±10,4	5,1±1,1	10,5±2,6	625,9±20,7
<b>PBAT75/25/1</b>	82,4±9,8	4,1±0,8	13,0±0,9	772,1±30,0
<b>PBAT75/25/3</b>	54,2±8,3	7,6±1,8	5,3±0,6	510,2±27,0
<b>PBAT75/25/5</b>	112,5±5,8	5,5±1,1	12,2±1,2	606,4±18,7

O comportamento do módulo elástico, tensão no escoamento e tensão máxima e alongamento, para o compósito de PBAT/PCL/BABAÇU, estão ilustrados nas Figuras 24 à 27 e evidenciam, como esperado, que as propriedades mecânicas dos filmes foram afetadas com a adição e teor de babaçu na blenda de PBAT/PCL.

Verifica-se que o módulo elástico, ilustrado na Figura 24 dos sistemas com babaçu tendeu a diminuir com a incorporação de até 3% em massa de fibras e aumentou subitamente com a adição de 5% de carga. Este comportamento não era esperando, pois, a adição do babaçu (que tem módulo elástico maior do que o da matriz polimérica) deveria promover um aumento no módulo elástico e consequentemente da rigidez, dos sistemas. É provável que, a incorporação do babaçu tenha alterado a morfologia do sistema, mas também é preciso lembrar que a espessura das amostras variou com a incorporação e teor de carga; que a dispersão dos dados foi relativamente elevada e que, em geral, o módulo de filmes poliméricos não é reportado haja vista que sua espessura é muito pequena, o que ocasiona erros significativos na determinação de suas dimensões (largura e espessura) e que, no cálculo do módulo, a área da amostra encontra-se no denominador.

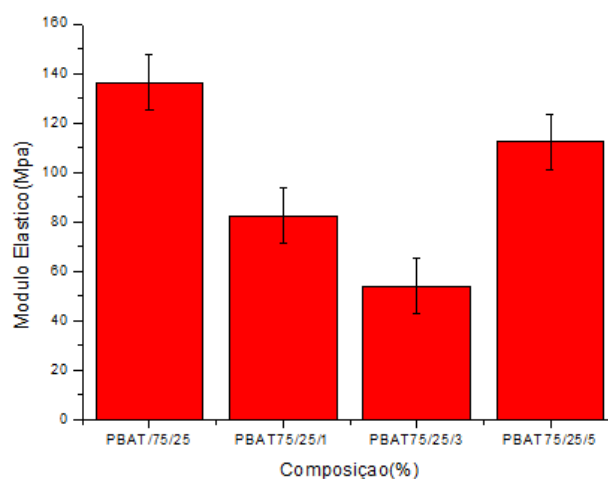


Figura 24 - Influência do teor de Babaçu no módulo elástico de blendas PBAT/PCL

O alongamento na ruptura (Figura 25) tendeu a diminuir com o aumento do teor de babaçu na mistura, o que era esperado. Dentro do erro experimental, não foi observada uma tendência clara do efeito do teor de babaçu na tensão máxima (Figura 27). É provável que a dispersão dos dados esteja associada a dificuldades na determinação precisa da largura e espessura das amostras bem como à formação de aglomerados ou uma má distribuição das fibras na matriz.

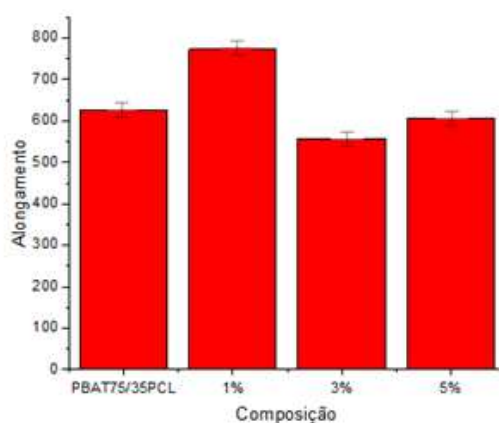


Figura 25 - Influência do teor de Babaçu no alongamento na ruptura de blendas PBAT/PCL

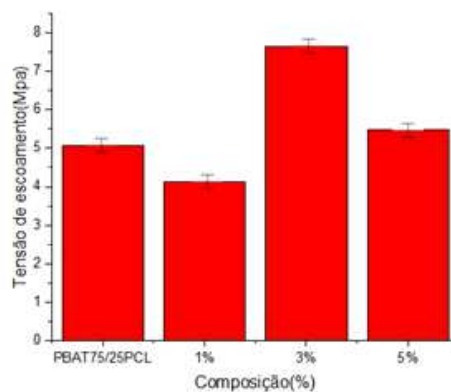


Figura 26 - Influência do teor de Babaçu na tensão de escoamento de blendas PBAT/PCL

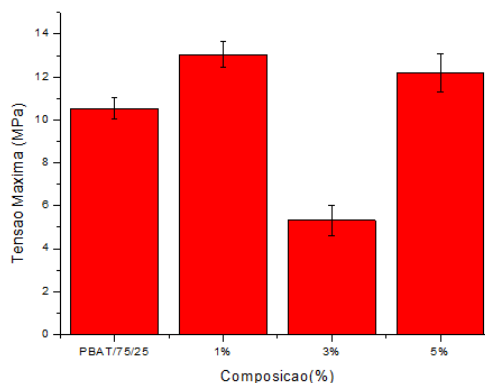


Figura 27 - Influência do teor de Babaçu na tensão máxima de blendas PBAT/PC

### 3.6 Permeabilidade aos gases Oxigênio e Dióxido de Carbono.

A permeabilidade e a taxa de transmissão (GTR) aos gases de oxigênio e dióxido de carbono, medidos a 25 °C e umidade relativa de 0%, para os filmes de PBAT, PBAT com 90%, 75 %, 50% de PCL, e PBAT/PCL (75/25) com 1, 3 e 5% de babaçu estão reportadas nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

Baseado nos valores individuais das propriedades dos filmes de PBAT e de PCL, a permeabilidade ao gás oxigênio e dióxido de carbono tendem a aumentar com o aumento do teor de PCL (que é o componente mais permeável) nas blendas. O aumento na permeabilidade mais significativo ocorreu para o gás CO<sub>2</sub> que atingiu valores 142% maiores do que os do PBAT para a blenda com 50% de PCL.

Tabela 10 - Permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono para os polímeros puros e para as blendas.

AMOSTRAS	Permeabilidade/GTR ( $10^{-6}\text{cm}^3\text{STP/cm-h-bar}$ ) / ( $\text{cm}^3/\text{m}^2\text{-d-bar}$ )			
	O <sub>2</sub>	GTR – O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	GTR – CO <sub>2</sub>
<b>PBAT 100</b>	7,0± 0,3	1410± 0,8	15,1± 0,4	3010± 12
<b>PBAT 90/10</b>	3,7± 1,5	998± 0,5	19,8± 1,1	4290± 27
<b>PBAT 75/25</b>	5,6± 0,8	1150± 1,0	28,2± 1,5	4570± 15
<b>PBAT 50/50</b>	7,1± 1,2	1470± 5,0	36,6± 0,8	5210± 29
<b>PCL 100</b>	25,8± 0,5	2430± 27	42,3± 1,3	5010± 19

Tabela 11 - Permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono para a blenda PBAT 75/25 e seus compósitos com 1%, 3% e 5% de babaçu.

AMOSTRA (%)	Permeabilidade/GTR ( $10^{-6}\text{cm}^3\text{STP/cm-h-bar}$ ) / ( $\text{cm}^3/\text{m}^2\text{-d-bar}$ )			
	O <sub>2</sub>	GTR – O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	GTR – CO <sub>2</sub>
<b>PBAT 75/25</b>	5,6± 0,8	1150± 1,0	28,2± 1,5	4570± 15
<b>PBAT 75/25/1</b>	2,7± 1,7	552± 0,3	20,4± 1,1	4050± 13
<b>PBAT 75/25/3</b>	2,5± 0,5	530± 0,9	19,2± 2,3	4210± 12
<b>PBAT 75/25/5</b>	2,4± 0,9	503± 0,7	14,7± 3,1	2900± 18

A permeabilidade de filmes geralmente aumenta com a redução do diâmetro da molécula de gás, e portanto, era de se esperar que os filmes fossem mais permeáveis às moléculas de oxigênio do que às de dióxido de carbono, o que não ocorreu. É provável que esse efeito tenha sido compensado pela maior solubilidade do CO<sub>2</sub> nos polímeros PBAT e PCL.

Em relação aos compósitos de babaçu, verificou-se que a incorporação das cargas reduziu a permeabilidade a gases dos filmes produzidos. Por exemplo, a permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono foram reduzidas em torno de 53% e 30% respectivamente, com a adição do babaçu à PBAT75/25 PCL. A presença e concentração de cargas inertes geralmente reduz a permeabilidade das películas, de modo que os compósitos têm uma tendência a apresentar melhores propriedades de barreira (permeabilidade reduzida) que os polímeros puros. A incorporação da fibra de babaçu aparentemente reduziu o coeficiente de difusão simplesmente por aumentar o caminho (tortuosidade) que a molécula percorre através do filme.

A influência do aumento do teor de carga na permeabilidade a gases dos filmes produzidos foi muito discreta e, muito provavelmente, dentro do erro experimental. .

### **3.7 Biodegradação**

A Tabela 12 apresenta os valores médios e os desvios padrão para a perda de massa de cada composição em função do tempo de biodegradação por enterramento em solo. Os dados evidenciam que: a) a perda de massa aumenta com o tempo de contato com o solo para todos os sistemas investigados, b) que o PCL degrada mais rapidamente que o PBAT e que c) a taxa de perda de massa dos sistemas investigados aumenta com o teor da PCL incorporado, ou seja, a blenda com 50% da PCL biodegrada mais rapidamente do que as demais.

Tabela 12 - Perda de massa em função do tempo de biodegradação para as blendas, PCL e PBAT.

Composição	Tempo de Exposição (Dias)								
	7	21	35	49	63	77	91	105	119
<b>PBAT 100%</b>	-0,02±0,01	-1,04±0,3	-0,39±0,3	-0,64±0,4	-0,87±0,5	-1,15±0,5	-1,57±0,5	-2,0±0,8	-2,3±0,7
<b>PBAT 90/10</b>	-1,35±1,1	-0,84±1,2	-0,86±2,8	-2,23±1,2	-2,92±1,3	-3,97±0,8	-3,99±0,07	-4,0±0,1	-4,1±0,7
<b>PBAT 75/25</b>	-2,72±7,7	-7,25±3,5	-12,2±4,1	14,44±0,7	-16,1±0,3	-17,4±0,9	-17,87±0,7	-18,2±0,4	-18,8±0,2
<b>PBAT 50/50</b>	-1,63±0,7	-0,63±0,1	-0,31±1,5	-3,62±3,3	-8,81±2,3	-19,1±1,1	-27,4±8,1	-32,1±9	-34,7 ±8
<b>PCL 100 %</b>	-10,12±1,5	-28,64±5,4	-51,1±3,8	-51,89±5,2	-57,65±4,7				

As curvas de perda de massa dos filmes de PBAT/PCL são ilustradas na Figura 28. Verifica-se que, quanto maior o tempo de incubação, maior a perda de massa dos filmes, principalmente com a adição e o aumento do teor de PCL ao PBAT. As perdas médias de massa após 119 dias de enterramento (17 semanas) em solo foram de 2,29% e de 34,7% para os filmes de PBAT e de PBAT 50/50. A PCL pura em 37 dias de enterramento perdeu 57% de massa e desintegrou-se completamente após 41 dias de teste não sendo mais possível medir a massa do material remanescente.

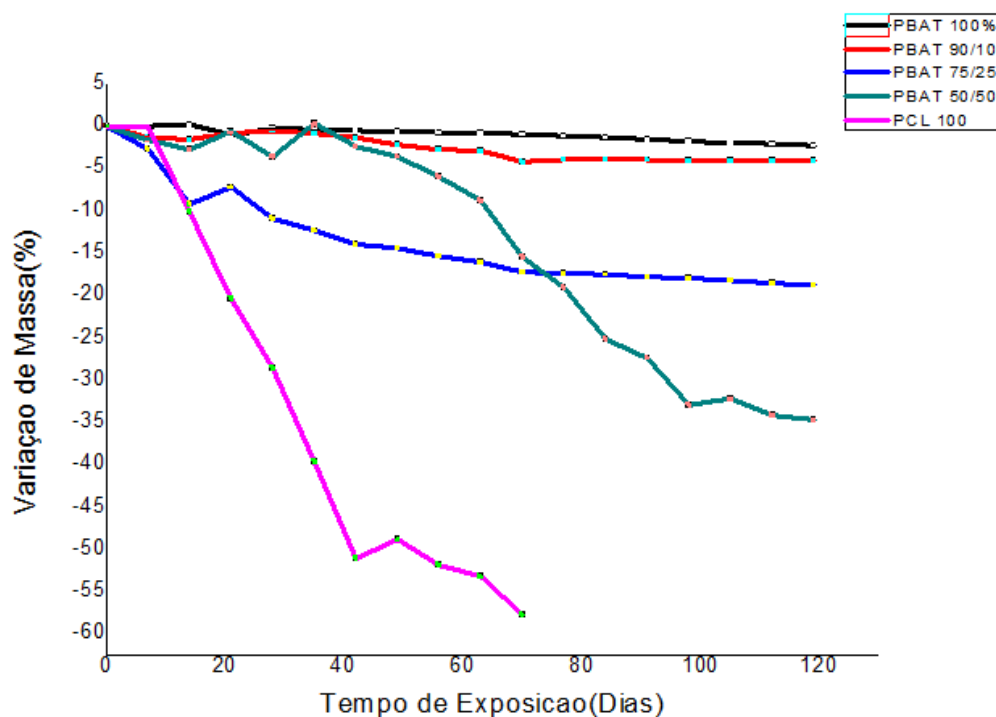


Figura 28 – Perda de massa do PBAT, PCL e das Blendas em função do tempo de enterramento.

Portanto, os resultados indicam que a incorporação da PCL ao PBAT aumenta a taxa de biodegradação desse polímero, o que é interessante já que as blendas se degradam mais rapidamente do que o PBAT puro.

Segundo De Paoli (2008), na biodegradação de blendas pode ocorrer a migração de moléculas ou radicais livres de baixa massa molar, resultantes do ataque microbiológico aos componentes poliméricos, de um componente da blenda para outro, de modo que as cinéticas das reações de degradação podem ser aceleradas ou retardadas.

### 3.7.1 Biodegradação do Compósito com fibra de babaçu.

A Tabela 13 abaixo apresenta os valores médios e os desvios padrão para a perda de massa dos compósitos em função do tempo de biodegradação por enterramento em solo. Os dados evidenciam que a perda de massa aumenta



com o teor de babaçu incorporado, ou seja, as amostras com 5% de babaçu biodegradam mais acentuadamente do que aquelas com 1% e 3% de carga.

Tabela 13 - Perda de massa em função do tempo de biodegradação para os compósitos contendo 1-3-5% de babaçu

Composição	Tempo de Exposição (Dias)								
	7	21	35	49	63	77	91	105	119
<b>PBAT 75/25</b>	-2,72±7,4	-7,25±3,1	-12,2±4,1	14,5±0,6	-16,1±0,3	-17,4±0,1	-17,9±0,7	-18,2±0,4	-18,8±0,2
<b>PBAT 75/25/1</b>	-1,3±0,0	-3,60±0,3	-5,9±0,2	-9,3±0,0	-12,29±0,5	-16,17±0,4	-18,9±0,1	-21,15±0,2	22,1±0,1
<b>PBAT 75/25/3</b>	-0,48±0,0	-3,26±0,1	-10,6±0,3	-16,3±0,0	-20,4±0,3	-25,1±0,0	-27,4±0,7	-28,7±0,1	-28,8±0,6
<b>PBAT 75/25/5</b>	-0,86±0,0	-6,16±0,1	-11,18±0,4	-18,61±0,2	-24,68±0,3	-29,39±0,2	-34,5±0,7	-38,38±0,4	-39,4±0,2

As curvas de perda de massa dos filmes de PBAT/PCL/BABAÇU são ilustradas na figura 29. As perdas médias de massa após 119 dias de enterramento (17 semanas) em solo foram entre 22,1% a 39,48% para os filmes compósitos ou então, 19, 22, 29 e 39% para os sistemas com 0, 1, 3 e 5% de carga, respectivamente.

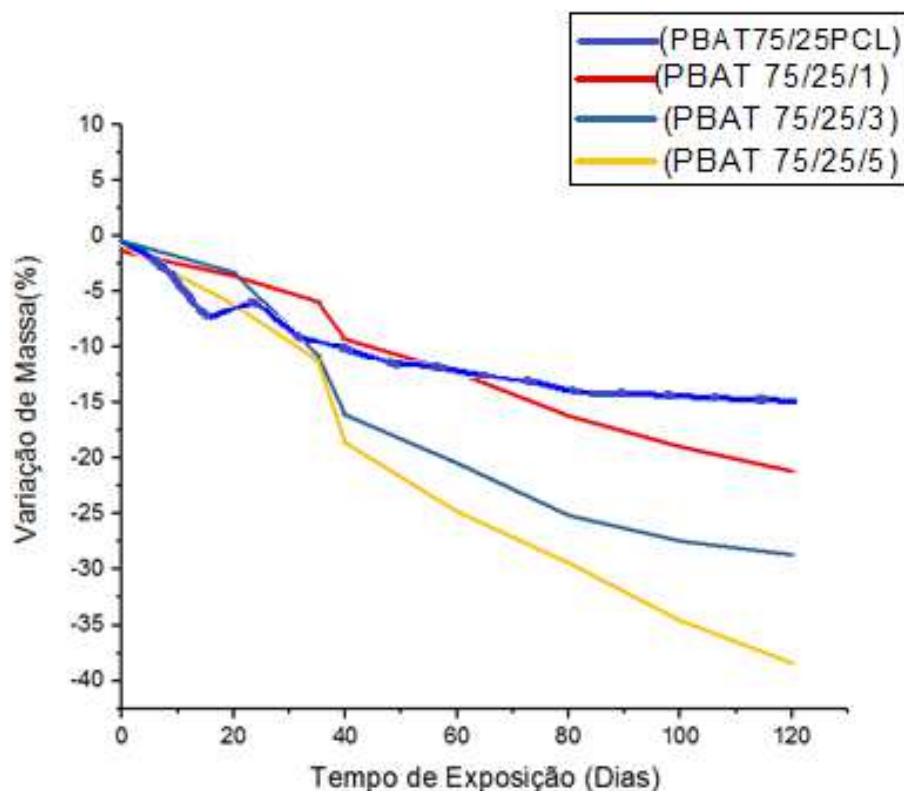


Figura 29 - Perda de massa do PBAT, PCL e das Blendas em função do tempo de enterramento.

Os resultados indicam que a incorporação e o aumento do teor de babaçu à blenda PBAT/PCL aumentou a taxa de biodegradação dos sistemas, principalmente para aquele com 5% de carga, que apresentou uma perda final aproximadamente 2 vezes maior (39,4%) do que a da blenda PBAT75/25PCL (18,8%). Esse resultado é interessante pois comprova que a adição de fibras vegetais intensifica a biodesintegração do sistema. Segundo Azwa *et al.*, (2013), compósitos reforçados com fibras vegetais são mais susceptíveis à degradação, principalmente quando sujeitos a forças externas como é o caso da degradação termo hidrolítica que, no caso de compósitos contendo fibras hidrofílicas como as fibras vegetais, é mais intensa do que a observada em compósitos análogos contendo fibras sintéticas. É possível que essa intensificação da biodegradação dos compósitos também resulte do desprendimento de partículas de fibra da matriz à medida em que está se biodegradando já que, em compósitos, a

degradação se inicia tanto nas zonas amorfas dos seus constituintes individuais como com a deterioração da interface fibra/matriz.

#### 4 CONCLUSAO

Os resultados indicam que as blendas e os compósitos investigados são estáveis durante o processamento. Apesar de pequena, observa-se uma clara tendência de aumento na taxa de degradação dos sistemas com o aumento no teor de babaçu. Os dados de microscopia ótica revelam uma distribuição homogênea das fibras na matriz e a formação de alguns aglomerados com tamanhos variados. A microscopia eletrônica de varredura das blendas contendo 10 e 25% de PCL indicam uma estrutura uniforme e sem poros, enquanto a superfície do sistema contendo 50% de cada componente é mais irregular e parece apontar para uma separação de fases mais acentuada em teores mais elevados de PCL. No MEV dos compósitos, com 1, 3 e 5% de babaçu observa-se algumas heterogeneidades e o que parecem ser aglomerados de carga nas superfícies dos filmes, que aumentam com o teor de carga. Tanto nas blendas quanto nos compósitos, a superfície de fratura é indicativa de fratura dúctil.

Os dados de DSC das blendas apontam para uma redução na cristalinidade dos sistemas com o aumento no teor de PCL. As análises térmicas dos compósitos indicam que a temperatura de cristalização e de fusão dos polímeros foram ligeiramente afetadas pela presença e concentração de fibra de babaçu e que a carga atua como um agente antinucleante.

Com relação às propriedades mecânicas, a incorporação e aumento no teor de PCL tenderam a aumentar o módulo elástico, tensão máxima e o escoamento e a reduzir o alongamento na ruptura, das blendas PBAT/PCL. Até uma concentração de 25% de PCL obteve-se propriedades aditivas e, acima dessa concentração, um desvio negativo dessas propriedades foram observados. A adição do babaçu à blenda PBAT/PCL 75/25, causou redução no módulo e tensão na ruptura para concentrações de até 3% em massa de fibras e aumentou subitamente com a adição de 5% de carga, o que não era esperado e foi atribuído à alterações morfológicas no sistema.

A permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono tenderam a aumentar com a incorporação e teor de PCL. A incorporação de carga causou pequena redução na permeabilidade a gases dos compósitos em relação à da blenda que lhes deu origem.

A taxa de biodegradação das blendas aumenta com a incorporação e teor da PCL, ou seja, as blendas se degradam bem mais rápida e completamente do que o PBAT puro. A taxa de biodegradação dos compósitos aumentou com a incorporação e o aumento do teor de babaçu à blenda PBAT/PCL 75/25, principalmente para aquele com 5% de carga, que apresentou uma perda final aproximadamente duas vezes maior (39,4%) do que a da blenda (18,8%) após 119 dias de enterramento.

## 5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a morfologia das blendas PBAT/PCL e as interações carga/matriz nos compósitos
- Usar compatibilizantes e avaliar seus efeitos na morfologia e propriedades dos sistemas (blendas e compósitos).
- Processar as blendas com fibras do epicarpo de babaçu com diferentes tamanhos e observar o efeito do comprimento de fibras nas propriedades mecânicas, térmicas, permeabilidade, morfologia e biodegradação dos filmes obtidos.
- Extrusar e injetar corpos de prova com a mesma composição dos filmes aqui obtidos, avaliar e comparar as propriedades mecânicas, térmicas, morfologia e biodegradação desses sistemas com os obtidos nesse estudo.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKCELRUD, L. **Fundamentos das Ciências dos Polímeros**. In: Estrutura e Propriedades. 1ed. ed. São Paulo: Manole, 2007. applications, B.A. Charpentier, Editor, American Chemical Society: Washington, DC. 1993, p. 1-17.

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.

ASHLEY R.J. Permeability and plastics packaging. In: Comyn J. **Elsevier Applied Science Publishers**, 1986. v. 1

ASHTER, S. A. **7-Processing Biodegradable Polymers. Introduction to Bioplastics Engineering**, p. 179-209, 2015

ASHTER, S. A. **Introduction to Bioplastics Engineering**, p. 200-212, 2013

AZWA, Z. N.; YOUSIF, B.F.; MANALO, A.C.; KARUNASENA, W. **A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibers**. *Materials and Design*, v. 47, p. 424–442, 2013

Azwa, Z.N., Yousif, B.F. Characteristics of kenaf fiber/epoxy composites subjected to thermal Degradation. *Polymer. Degradability. Stab.* 98, 2752–2759, 2013.

BALZER, P. B. **Estudo comparativo do efeito plastificante de policaprolactona e dioctilftalato em poli (cloreto de vinila)**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

BALZER, Palova S. et al. **Estudo das propriedades mecânicas de um composto de PVC modificado com fibras de bananeira**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 1, 2007.

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*, 60, 326-334, 2016.

BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. Polymer Blends and Alloys a Review of Selected Considerations. **Polymer Engineering & Science**, v. 21, p. 985–996, 1981.

BRITO, G. F. .Biopolímeros Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BRUNO, C. **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros : Uma revisão Development of Polymer Blends in order to Toughening of Polymers : A review**. Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 36, p. 67–80, 2015.

CABRAL, J. T. E. AL. Phase separation of polymer blend TMPC/PS: dependence on blending method. **Physica B**, v. 276–278, p. 408–409, 2000.

CALLISTER JR, William. Ciência E Engenharia de Materiais: **Uma Introdução . Grupo Gen-LTC**, 2000.

CANEDO, E. L. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. 2ª Edição. PPGCEMat-UFCG: Campina Grande, PB, 2017.[<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.23644.64647>]

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 1a ed ed. São Paulo: Artliber, p. 137-139, 2012

CASADO, E. B. **Desenvolvimento e caracterização de blendas de poliéster sintético biodegradavel com proteína de soja e estudo de biodegradação em solo**. 1 jan. 2017.

CASADO, Eliana Botaro. **Desenvolvimento e caracterização de blendas de poliéster sintético biodegradável com proteína de soja e estudo de biodegradação em solo**. 2009.

CASTRO R. E. N. ; SALAS, J. C. I.; TOLEDO, E.A. ; RUBIRA A. F. E MUNIZ E. C. - **Estudo da Cristalinização e Miscibilidade de blendas constituídas de PEO E PVC**. Universidade Estadual de Maringá - Departamento de Química, Congresso Brasileiro de Engenharia dos Materiais. São Pedro – SP, 2000.

CEFET ALMEIDA, Alcides Vieira de. **Dos aprendizes artífices ao CEFET-SC**. Florianópolis: CEFET-SC, 2002.



CHANDRA, R.; RUSTGI, R. **Biodegradable polymers**. Program Polymer. Science., New York, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHAWLA, Krishan K. **Composite materials: science and engineering**. Springer Science & Business Media, 2012.

Chawla, K.K., Bastos, A.C., - The mechanical properties of jute fiber and polyester/jute composites Mechanical Behavior. Mater. 3, 191-196, 1979.

CORDI, L., WEBER, A., DURAN, N., ESPOSITO, E., MEI, L.H.I.- **BIODEGRADAÇÃO DA BLENDAS PCL/AMIDO PELOS FUNGOS FUSARIUM OXYSPORIUM E FUSARIUM MONILIFORME**. 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia-SP, 2005

DA SILVA, Luiziana Ferreira et al. **Produção biotecnológica de poli-hidroxicanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil**. Química Nova, v. 30, n. 7, p. 1732, 2007.

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

DE PAOLI, Marco Aurelio. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2009.

DE LIMA, B. S. Influência da fibra de curauá em compósitos cimentícios: verificação da resistência à flexão e da resistência à compressão. **Revista de Iniciação Científica da ULBRA**, v. 1, n. 9, 2011.

DEFROIDT, T.; BOON, N.; SORGELOOS, P.; VERSTRAETE, W.; BOSSIER, P. - **Short-chain fatty acids and poly- $\beta$ -hydroxyalkanoates: (New) biocontrol agents for a sustainable animal production**. Biotechnol Adv 27:680–685, 2009.

DOS SANTOS, A. F. et al. **Determinação de parâmetros de validação de métodos cromatográficos para análise de 5-hidroximetilfurfural e açúcares em amostras de processo de produção de polímero biodegradável**. Eclética Química, p. 13-19, 2006.

EBNESAJJAD, S. **8-Polymerization and Finishing Melt-Processible Fluoropolymers**. Fluoroplastics (Second Edition), p. 102-215, 2015.

Faria, A. U. & Franchetti, S. M. M. - **Polímeros**, 20, p.141 (2010).

FARIA, A. U.; FRANCHETTI, S. M. M. **Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3- hidroxibutirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do rio Atibaia.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, p. 141–147, 2010.

Fiegenbaum, F. - "**Estudo da compatibilização das blendas PP/PA6 e PA6/EPR**", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2007).

FLEMING, R.R.; PARDINI, L. C.; ALVES, N. P.; BRITO JÚNIOR, C. A. R.; SALES, HARADA, Júlio; WIEBECK, Hélio. **Plásticos de Engenharia-Tecnologia e Aplicações.** São Paulo, SP: Ed. Artliber Ltda, 2005.

FLEMING, R.R., PARDINI, L.C., ALVES, N.P., BRITO JUNIOR, C.A.R., SALES, C. M., MARQUES, V.G. - Avaliação de Blendas de PAN/Polímeros Biodegradáveis por Calorimetria. **Revista Matéria**, v. 17, n. 1, p. 909-918, 2012.

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

FRANCISCO JUNIOR., W.E. Carboidratos: estrutura, propriedades e funções. **Química Nova na Escola**, n. 29, p. 8-13, 2008.

FREITAS JR, N. F. **Estudo das propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de poli (epsilon-caprolactona)(PCL) com amido de milho natural e modificado.** Dissertação Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2004.

JACOB, R. F. **Estudo das Propriedades das Blendas de Amido Termoplástico e Látex Natural.** 2006.

JACOBS, I.C.; MASON, N.S. **Polymer delivery systems concepts**, in ACS Symposium series-American Chemical Society (USA). 1993

JIANG, L.; WOLCOTT, M. P.; ZHANG, J. Study of Biodegradable Polylactide / Poly ( butylene adipate-co-terephthalate ) Blends. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 199–207, 2006.

KAMAL, M. R.; UTRACKI, L. A.; MIRZADEH, A. **Rheology of Polymer Blends and Alloys**. In: **L.A. Utracki & C. A Wilkie (editores), Polymer Blends Handbook**. New York-Heidelberg-Dordrecht-London: Springer: 2014.

KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K.; PARVAIZ, R. M. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8604–8415, 2010.

LABET, M., THIELEMANS, W. **Synthesis of polycaprolactone: a review**.

Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2009/cs/b820162p#cit2>>. Acesso em: 1 jan. 2017.

LABET, Marianne; THIELEMANS, Wim. **Synthesis of polycaprolactone: a review**. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 12, p. 3484-3504, 2009.

LAURINDO, V. **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas Policarbonato/Poli (Tereftalato de Butileno) (PC/PBT) Compatibilizadas e Nanoestruturadas. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)**. 2012. 98 p. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

LEMOS, Alessandra Luiza de. **Avaliação da degradação abiótica e biótica de biocompósitos produzidos a partir de bioblendas de PCL/PLA com fibras vegetais: madeira de pinus, cana-de-açúcar e babaçu**. Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, 2017.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M. - Análise do comportamento termomecânico, térmico e mecânico de blendas de PA6/resíduos de borracha. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 6, n. 1, p. Páginas 160-169, 2014. Biodegradáveis de PHB e PLA Para Fabricação de Filmes.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F. ; BASÍLIO, S. K. T. ; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L. ; BEZERRA, A. F. C. - **Desenvolvimento de blendas poliméricas visando à tenacificação dos polímeros**: uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 36, n. 1, p. 67-80, 2015.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**, São Paulo. Ed. Edgard Blucher, 1991.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes**. São Paulo: Artiliber, 2005.

MANTIA, F. P. LA et al. Degradation of polymer blends: A brief review. **Polymer Degradation and Stability**, 2017.

MARINELLI, Alessandra L. et al. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MCKEEN, L. W. **Permeability Properties of Plastics and Elastomers**. Elsevier, 2012.

MEI, I. et al. **Estudo da Biodegradação dos filmes de Poli (ε-caprolactona), da Blenda Poli(ε- caprolactona) /Amido e do Compósito Poli (ε-caprolactona) /Amido/Pó de Fibra de Coco por Fungos e Bactérias**. UNICAMP, 2008.

MOTHÉ, Cheila G.; ARAUJO, Carla R. de. **Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 4, 2004.

MOTHÉ, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, Aline Damico de. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Editora, p. 113-115, 2002.

MOUSTAFA, H. et al. PLA/PBAT bionanocomposites with antimicrobial natural rosin for green packaging. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 23, p. 20132–20141, 2017.

MUTHURAJ, Rajendran; MISRA, Manjusri; MOHANTY, Amar Kumar. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 24, p. 45726, 2018.

OLIVEIRA, T. A., TEIXEIRA, A.; MULINARI, D. R.; GOULART, S. A. S. - **Avaliação do uso de agente compatibilizante no comportamento mecânico**

**dos compósitos PEBD reforçados com fibras de coco verde.** Cadernos UniFOA, v. 5, n. 14, p. 11-17, 2017.

ORÉFICE, R. L.; HENCH, L. L.; BRENNAN, A. B. - Effect of particle morphology on the mechanical and thermo-mechanical behavior of polymer composites. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences**, v. 23, n. 1, p. 1-8, 2001.

OSTAFINSKA, A.; FORTELNY, Y.; NEVORALOVA, M.; HODAN, J.; KREDATUSOVA, J.; SLOUF, M. - Synergistic effects in mechanical properties of PLA/PCL blends with optimized composition, processing, and morphology. **RSC Advances**, v. 5, n. 120, p. 98971-98982, 2015.

OSTAFINSKA, A., FORTELNY, I., HODAN, J., KREJČÍKOVÁ, S., NEVORALOVÁ, M., KREDATUSOVÁ, J., ŠLOUF, M. (2017). **Strong synergistic effects in PLA/PCL blends: Impact of PLA matrix viscosity.** Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 69, 229–241. doi:10.1016/j.jmbbm.2017.01.015

PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. **Blendas Poliméricas de PHB e PLA para fabricação de filmes,** Polímeros, São Carlos , v. 24, n. 4, p. 501-507, 2014.

PAOLI, M. DE. **Degradação e Estabilização de Polímeros.** 2 ed versã ed. chemkeys, 2008.

PAUL, D. R.; NEWMAN, Seymour. **Polymer blends**, vol. 2. Academic Press, New York, p. 35, 1978.

PAZ, Renê A. da et al. Propriedades mecânicas e reológicas de nanocompósitos de poliamida 6 com argila Organofílica Nacional. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 5, p. 682-689, 2013.

PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene - Structures, Properties and Applications.** New York: Marcel Dekker, 2000.

PELLICANO, MARILIA; PACHEKOSKI, WAGNER; AGNELLI, J. A. M. **Influência da Adição de Amido de Mandioca na Biodegradação da Blenda Polimérica PHBV/Ecoflex®.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 19, p. 212–217, 2009.

RAGHAVAN, D. Characterization of Biodegradable Plastics. **Polymer Plastics Technology Engennier.**, 34 (1): 41-63, 1995.

RAGHAVAN, D. Characterization of biodegradable plastics. **Polymer – plastics technology and engineering**, v. 34, p. 41–63, 1995.

REUL, L.T.A; CARVALHO, L.H.; CANEDO, E.L. - Características Reológicas e Térmicas de Compósitos Policaprolactona/Babaçu. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 3, 2017.

RIBEIRO, R. **Produção de fibras de policaprolactona (PCL) por fiação centrifugação**. Universidade do Estado do Rio de Janeiro Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química. 2012.

RIZZARELLI, P.; CARROCCIO, S. Analytica Chimica Acta Modern mass spectrometry in the characterization and degradation of biodegradable polymers. **Analytica Chimica Acta**, v. 808, p. 18–43, 2014.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. **Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas** **Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. June, p. 82–88, 2001.

ROSA, D. S.; FRANCO, L. M.; CALIL\*, M. R. **Biodegradabilidade e propriedade mecânicas de novas misturas poliméricas**. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, São Paulo, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da biodegradação de Poli(hidroxibutirato), Poli(hidroxibutirato-co-valerato) e Poli(caprolactona) em solo compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 311, 2002.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, v. 1, p. 267, 2002.

SELIGRA, P. et al. Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. **Polymer International**, v. 65, n. 8, p. 938-945, 2016. ISSN 09598103.

SHI, X. Q.; ITO, H.; KIKUTANI, T. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11442–11450, 2005.

Siegenthaler, K., Künkel, A., Skupin, G., Yamamoto, M. **Ecoflex® and Ecovio®: biodegradable, performance-enabling plastics**. In: Synthetic Biodegradable Polymers. Springer, Berlin, pp 91-136, 2011.

SILVA, R., HARABUCHI, S. K., MUNIZ, E. C. Muniz e Rubira, A. F. - **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**  
**Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites**. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, T. H.; DE OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S. - **Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de Fiação por Sopro em Solução**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 25, n. 2, p. 229-235, 2015.

SOUSA, F. M., COSTA, A. R. M., REUL, L. T., CAVACANTI, F. B., CARVALHO, L. H., ALMEIDA T. G., & CANEDO, E. L. (2018). Rheological and thermal characterization of PCL/PBAT blends. **Polymer Bulletin**, 1-21.

THONGSONG, W.; KULSETTHANCHALEE, C.; THREEPOP NATKUL, P. Effect of polybutylene adipate-co-terephthalate on properties of polyethylene terephthalate thin films. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 5, p. 6597-6604, 2017.

TITA, Sandra PS; PAIVA, JMF de; FROLLINI, Elisabete. **Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 12, n. 4, p. 228-239, 2002.

V.A. M, PEREIRA C.A, VITORINO M.B., SILVA A.S., CARVALHO L.H. CANEDO E.L.: Degradation and recovery in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**. 58, 166 (2017).

VAN DE WEYENBERG, I. Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites. **Composites science and technology**, v. 63, n. 9, p. 1241-1246, 2003.

VASILE, C., E PASCU, M. Practical Guide to Polyethylene. **Rapra Technology Limited**, 2005.

VENTURA, A. M. F.M. **Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas**. Ciência e Tecnologia dos Materiais, v.21, pp. 10-19, 2009.

VOGELSANGER, N.; FORMOLO, M.C.; PEZZIN, A.P.T.; SCHEIDER, A.L.S.; FURLAN, S.A.; BERNANRDO, H. P.; PEZZIN, S.H.; PIRES, A.T.N.; DUEK, E.A.R. - **Blendas biodegradáveis de poli(3-hidroxitirato)/poli(ε-caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade**. Mat. Res., São Carlos , v. 6, n. 3, p. 359-365, June 2003

WANG, H. et al. Soil burial biodegradation of antimicrobial biodegradable PBAT films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 116, p. 14–22, 2015.

WEI, D. Morphology and mechanical properties of poly ( butylene adipate-co-terephthalate )/ potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly ( butylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 275–282, 2015.

WITT, E. DE P. **Produção de Blendas Poliméricas obtidas a partir de Fécula de Mandioca e Álcool Polivinílico-PVA para estudo cinético de liberação controlada de Fármaco**. UTRPR, 2013.

WITT, U., MULLER, R.J., DECKWER, W.D., “**Evaluation of the Biodegradability of Copolyesters Containing Aromatic Compounds by Investigations of Model Oligomers**”, J. Environ. Polymer Degradability, v. 4, pp. 9-20, 1996.

XIE, Y. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: **A review. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 7, p. 806-819, 2010.

Yang, Y.; Jia, Z.; Hou, L.; Li, Q.; Wang, L. & Guan, Z. – IEEE T. Dielect. El. In., 15, p.269 (2008). <http://dx.doi.org/10.1109/T-DEI.2008.4446760>

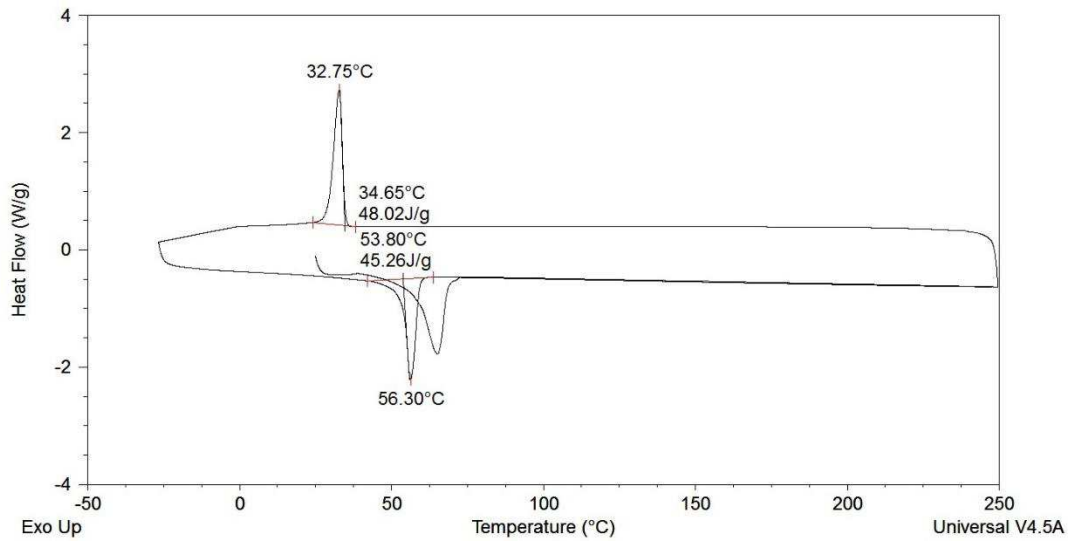




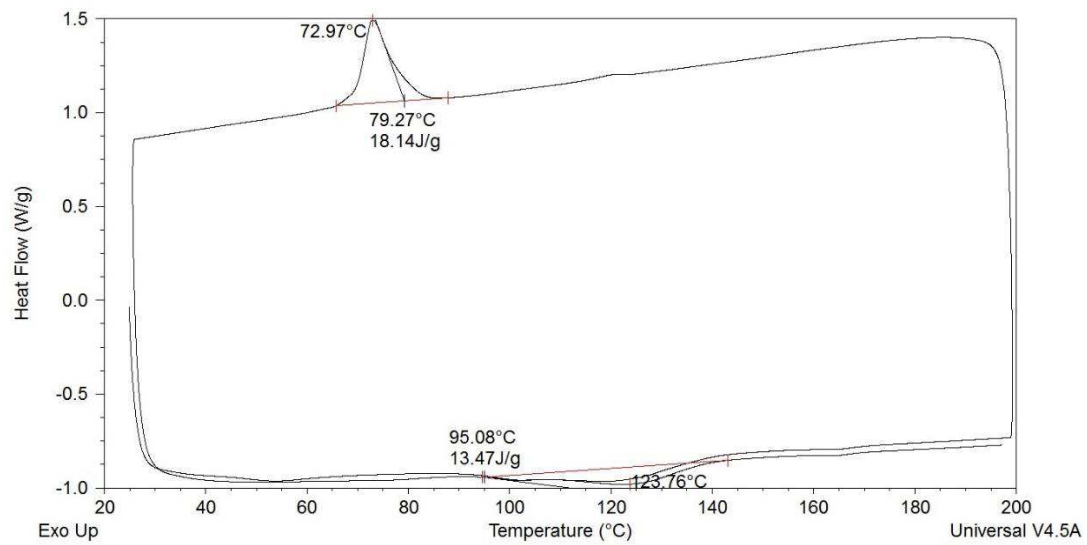


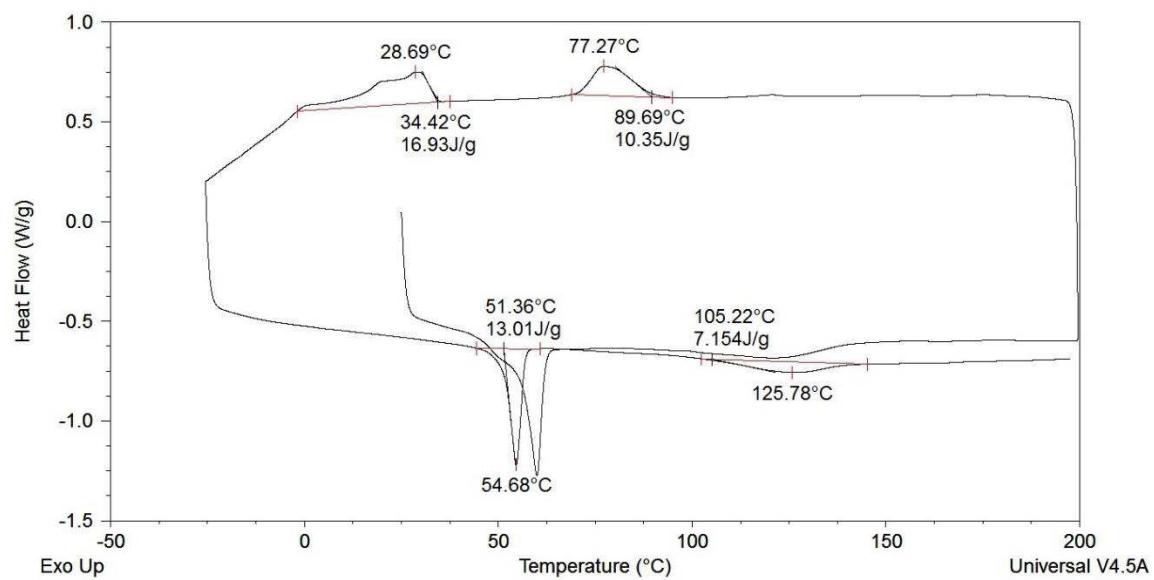
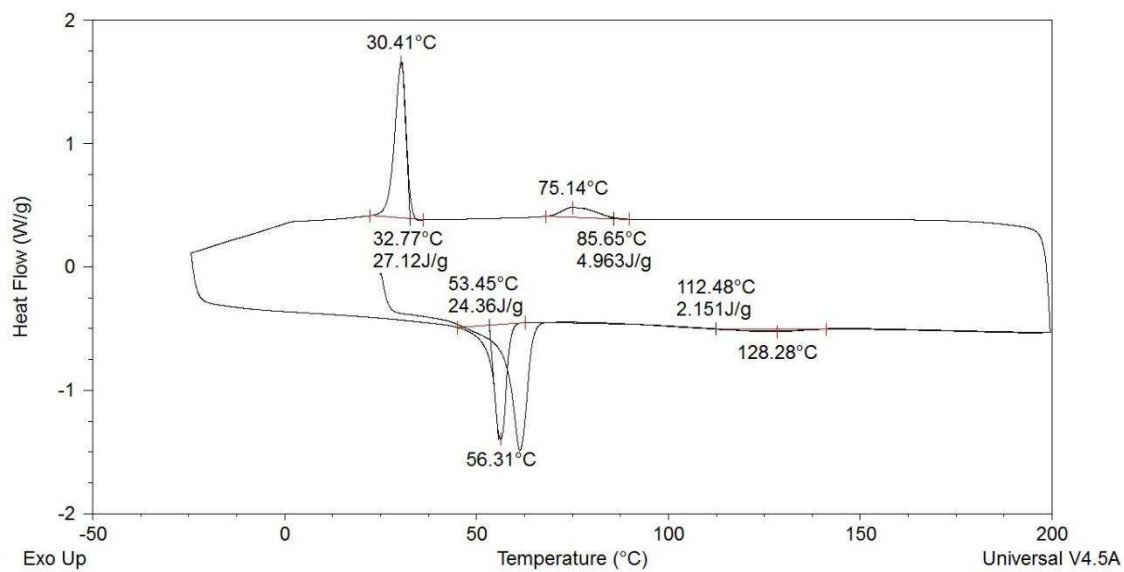
## APÊNDICE A

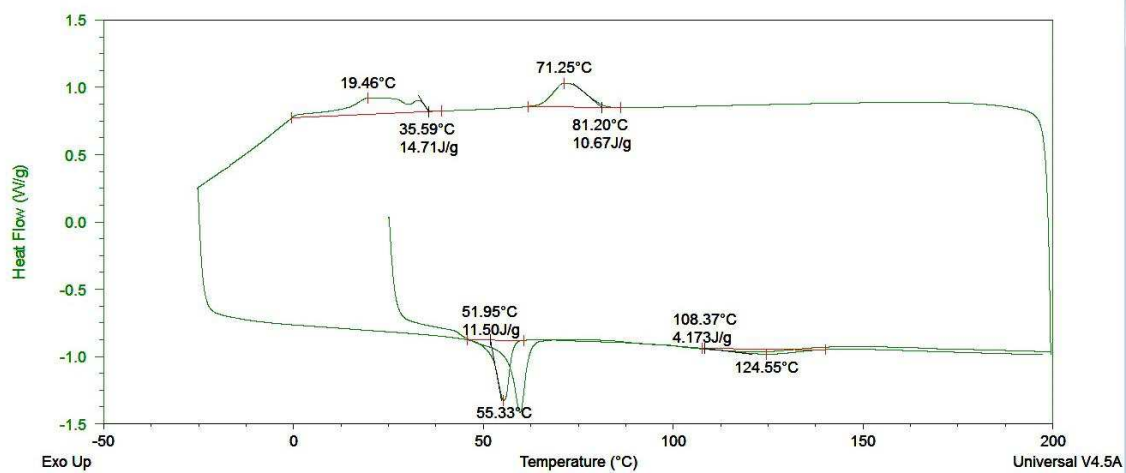
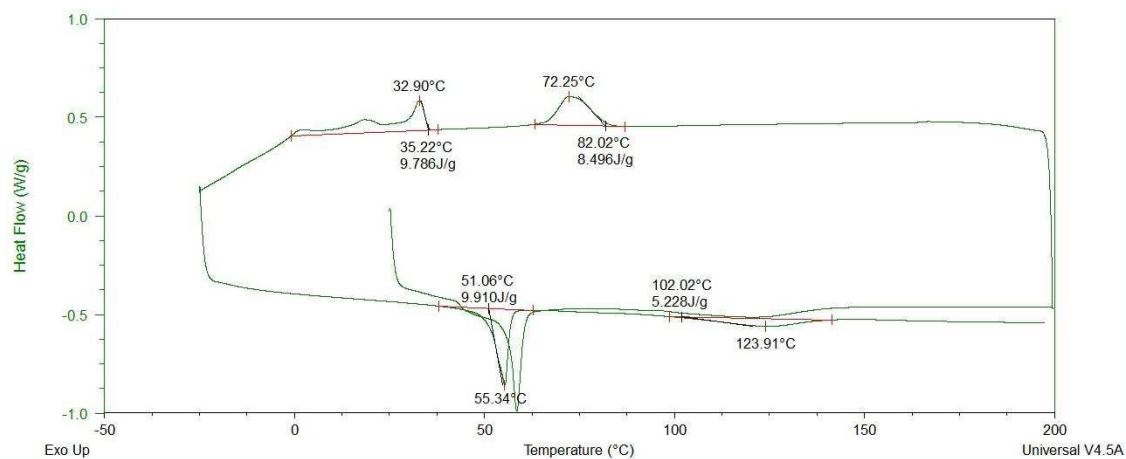
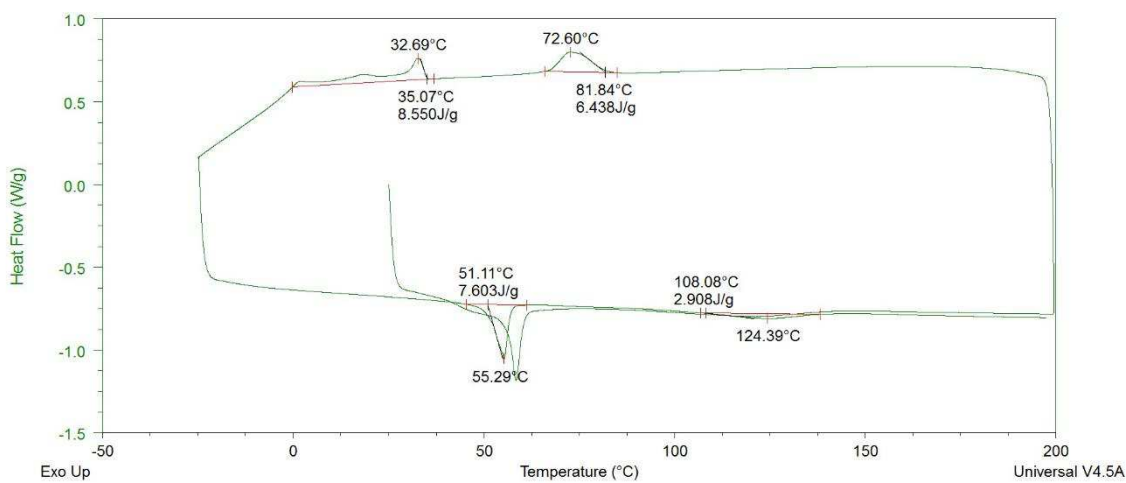
## PCL 100



## PBAT 100

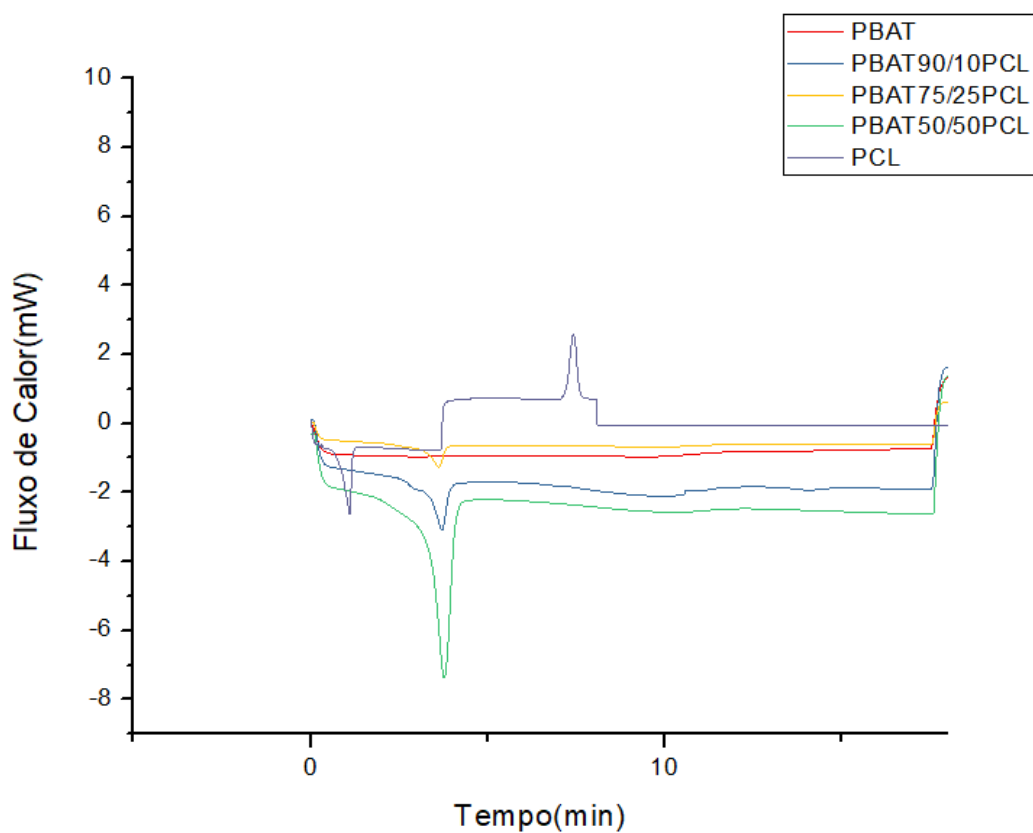


**PBAT75/25PCL****PBAT50/50PCL**

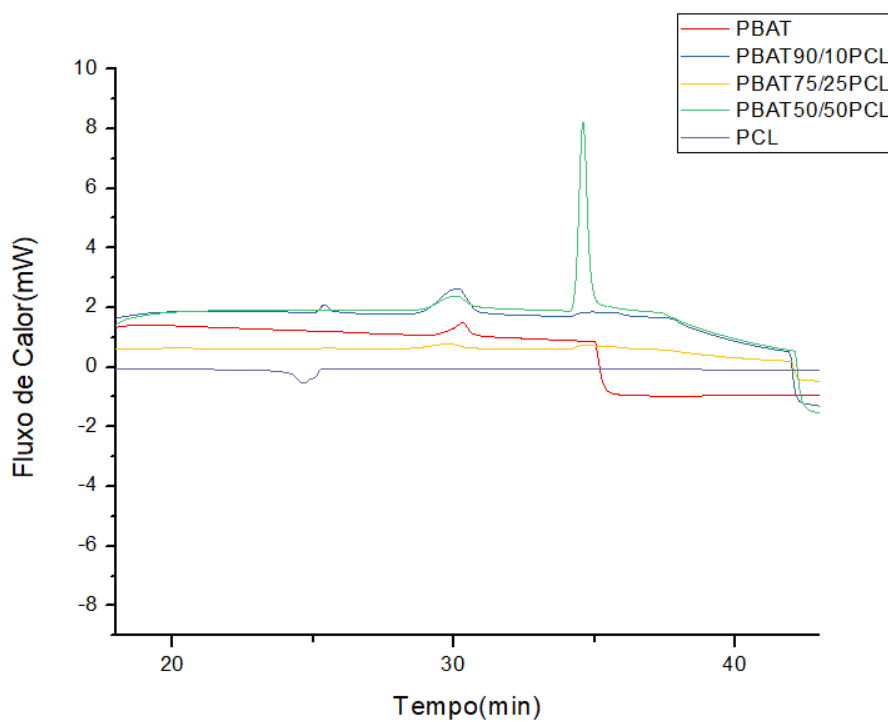
**PBAT75/25PCL/1%****PABT75/25/3%****PABT75/25/5%**

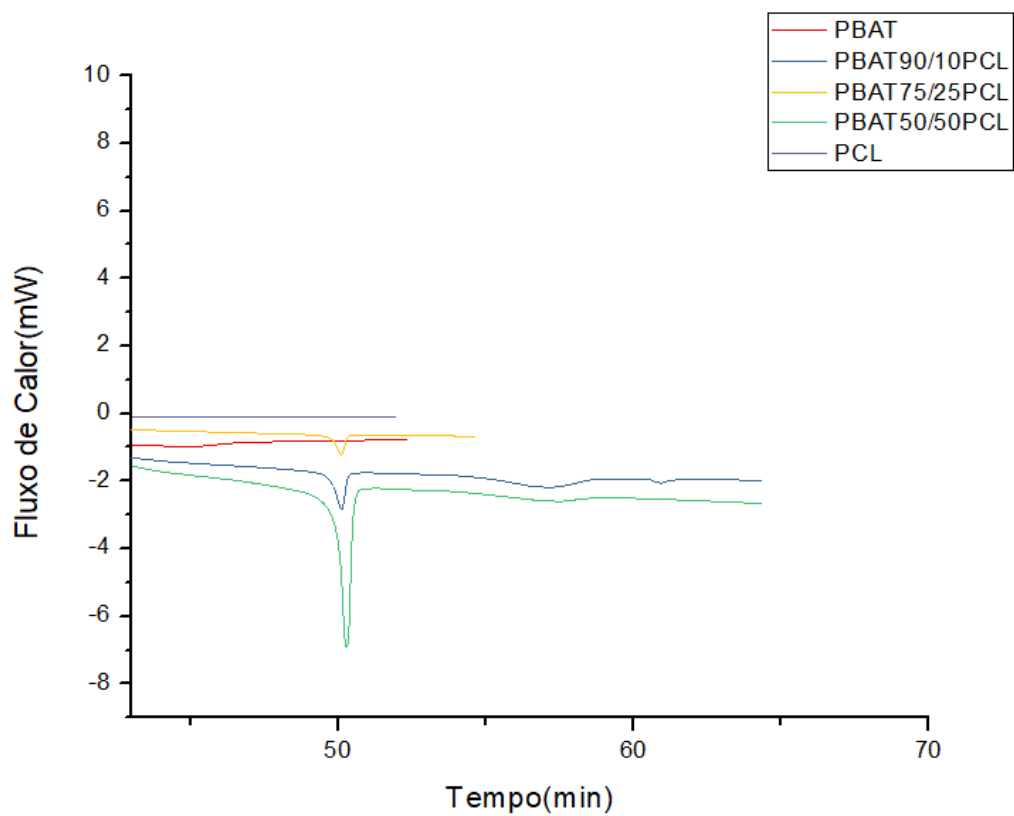
## APÊNDICE B

## Primeiro evento



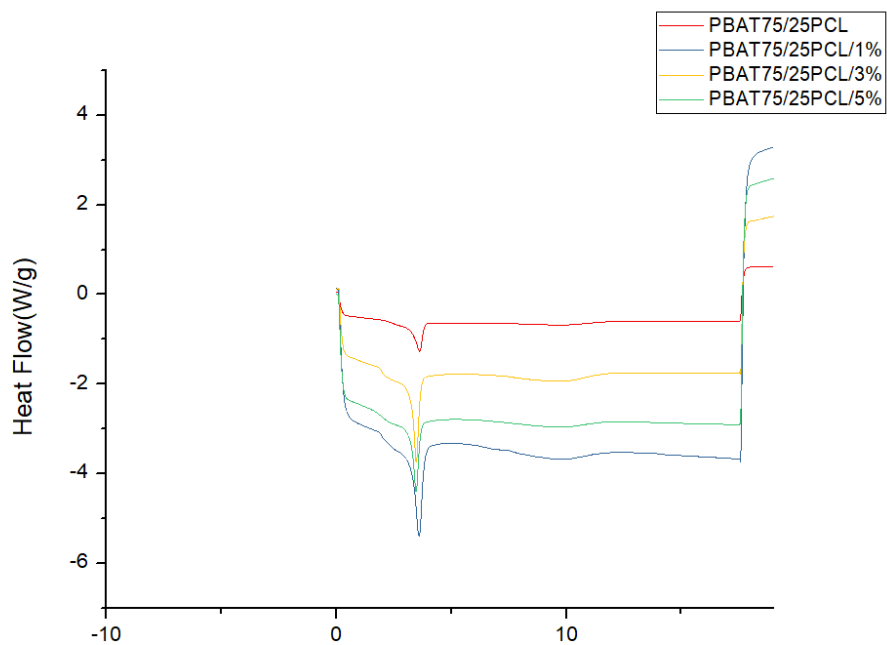
## Segundo evento



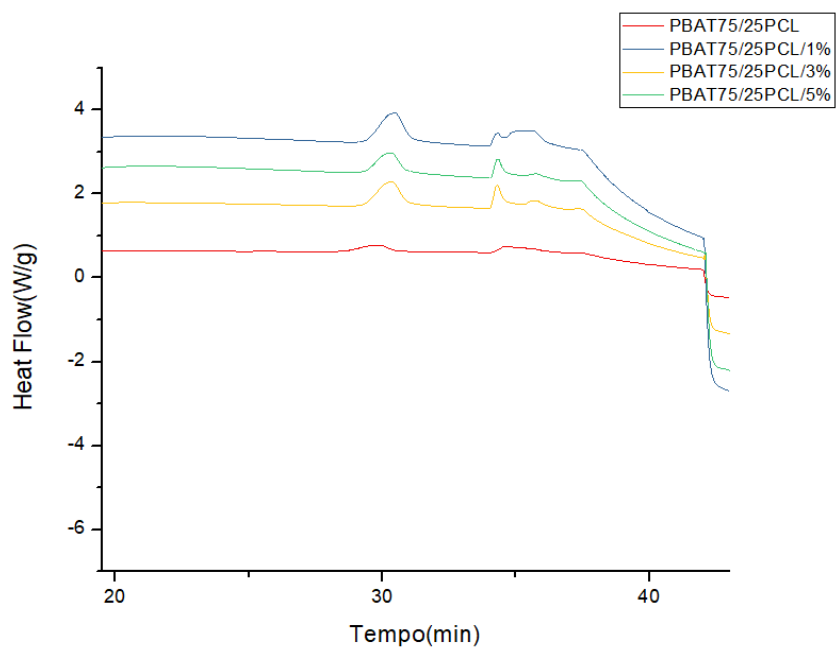
**Terceiro evento**

## APÊNDICE C

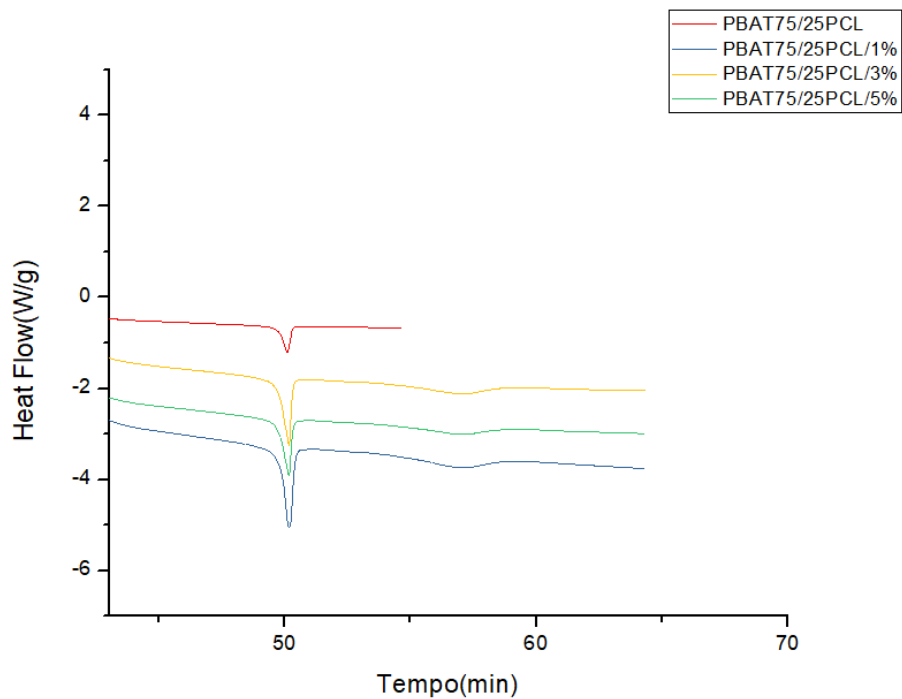
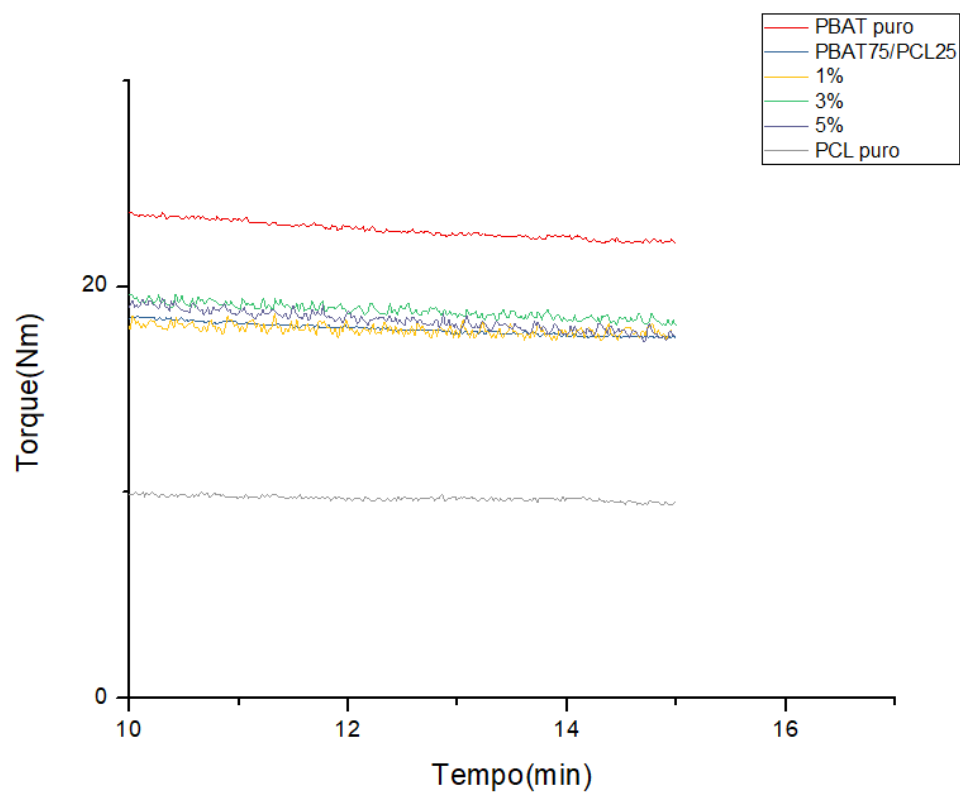
## Primeiro evento



## Segundo evento





**Terceiro evento****Ampliação dos últimos dois minutos do processamento para curva Torque x Tempo.**

### Ampliação dos últimos dois minutos do processamento para curva Temperatura x Tempo

