

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

**Gabriella Amorim Muniz Falcão**

**FILMES NANOCOMPÓSITOS POLI(BUTILENO ADIPATO CO-  
TEREFTALATO)/ARGILA ORGANOFÍLICA**

Campina Grande – PB

2017

**Gabriella Amorim Muniz Falcão**

**FILMES NANOCOMPÓSITOS POLI(BUTILENO ADIPATO CO-  
TEREFTALATO)/ARGILA ORGANOFÍLICA**

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

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

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

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

F178f Falcão, Gabriella Amorim Muniz.

Filmes nanocompósitos de poli(butileno adipato co-tereftalato)/ argila organofílica / Gabriella Amorim Muniz Falcão.– Campina Grande, 2017.

115 f. il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho, Prof. Dr. Marcelo Augusto Gonçalves Bardi".

Referências.

1. Poli (butileno adipato-co-tereftalo) - BAT. 2. Argila Organifílica. 3. Permeabilidade. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Bardi, Marcelo Augusto Gonçalves. III. Título.

CDU 66.095.26(043)

## **VITAE DO CANDIDATO**

- Engenheira de Segurança do trabalho pela Faculdade integrada de Patos – FIP (2016).
- Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande - UFCG (2015).

GABRIELLA AMORIM MUNIZ FALCÃO

FILMES NANOCOMPÓSITOS POLI(BUTILENO ADIPATO CO – TEREFTALATO)  
ARGILA ORGANOFILICA

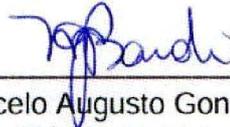
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 21/07/2017



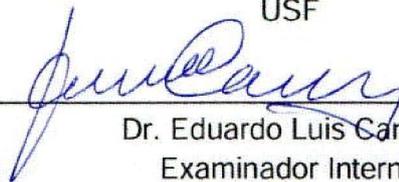
---

Dr.<sup>a</sup> Laura Hecker de Carvalho  
Orientadora  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



---

Dr. Marcelo Augusto Gonçalves Bardi  
Orientador Externo  
USF



---

Dr. Eduardo Luis Canedo  
Examinador Interno  
PPG-CEMat/UFCG



---

Dr.<sup>a</sup> Dayanne Diniz de Souza  
Examinadora Externa  
UFCG

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que é digno de toda honra e toda glória alcançada em minha vida. Sem Ele nada disso seria possível.

À minha mãe Isabel Amorim, por todo apoio e todo sacrifício que sempre fez e faz por mim, por sempre acreditar que eu sou capaz, por todo seu amor, amizade, cumplicidade. Essa conquista também é sua.

Ao meu pai Fabiano Falcão, que, apesar da distância física sempre se mostrou ser meu admirador, depositando sempre amor, apoio e confiança em meu potencial.

Aos meus irmãos, Bella e Júnior, por todo amor, amizade, apoio e incentivo nas horas difíceis e por nunca deixarem de acreditar na minha capacidade

Ao meu namorado e amigo Ênio Maia, por todo amor, carinho, companheirismo, paciência e por estar ao meu lado sempre, sendo um dos meus maiores incentivadores.

A toda a minha família em especial a minha tia Clara, madrinha e segunda mãe. Sei o quanto você torce por mim e deseja meu sucesso e felicidade.

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

A todos os meus amigos, pelo incentivo em toda trajetória.

À Prof<sup>a</sup> Dra. Laura Hecker, por toda amizade, paciência, cumplicidade e por ter me acolhido de forma tão carinhosa em seu grupo de pesquisa me ajudando sempre a seguir em frente.

Ao Prof Dr. Eduardo Canedo, presente que a vida me deu, grande amigo e incentivador, um dos grandes responsáveis por mais esse passo que estou dando, o meu agradecimento eterno.

Ao Prof Dr. Marcelo Bardi por toda disponibilidade.

## RESUMO

O descarte inadequado dos polímeros é o responsável pelo seu acúmulo indiscriminado na natureza, gerando grandes impactos ambientais, uma vez que a degradação dos polímeros provenientes de fontes não renováveis é lenta. Uma alternativa viável para minimizar essa problemática é a substituição total ou parcial dos polímeros sintéticos (derivados do petróleo e que apresentam elevada resistência à degradação) por polímeros biodegradáveis. O Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é considerado um dos polímeros mais promissores para a produção de embalagens de filmes biodegradáveis. O presente estudo trata da produção, caracterização e propriedades de filmes nanocompósitos de matriz biodegradável (PBAT) e uma argila organofílica (C20A). O efeito do envelhecimento acelerado (por exposição à radiação UV e Temperatura), na permeabilidade, biodegradação, propriedades mecânicas e na variação colorimétrica dos sistemas desenvolvidos foi avaliado. Nanocompósitos contendo 1,3 e 5% de argila foram processados em um misturador interno de laboratório e as curvas de reometria do toque foram analisadas. As composições obtidas foram granuladas e extrusadas na forma de filmes planos, que foram caracterizados por DRX, DSC, FTIR e MEV. As propriedades mecânicas em tração e a permeabilidade a gases ( $O_2$  e  $CO_2$ ) desses filmes em função do teor de carga e do tempo de exposição à radiação UV a  $58^\circ C$  foram determinadas. Os resultados mostram que a adição de pequenas quantidades da argila organofílica ao PBAT não aumentou a degradação da matriz polimérica durante o processamento, nem afetou sua cristalização. A incorporação da argila na matriz polimérica diminuiu a permeabilidade aos gases de oxigênio e dióxido de carbono dos filmes produzidos. A biodegradação, cor, permeabilidade e propriedades mecânicas dos filmes foram significativamente afetadas pelo envelhecimento acelerado (UV/T) e dependem do tempo de envelhecimento e teor de argila dos sistemas.

**Palavras-chave:** PBAT, Argila organofílica, Permeabilidade, envelhecimento

## ABSTRACT

The improper disposal of polymers is responsible for their indiscriminate accumulation in nature, generating major environmental impacts, as polymers from non-renewable sources takes a long time to degrade. A viable alternative to minimize this problem is the total or partial substitution of synthetic polymers (petroleum derivatives highly resistant to degradation) by biodegradable polymers. Poly (butylene terephthalate-co-adipate) (PBAT) is considered to be one of the most promising polymers for the production of biodegradable film packaging. The present study deals with the production, characterization and properties of nanocomposite films of a biodegradable matrix (PBAT) and an organoclay (C20A). The effect of accelerated aging (by exposure to UV radiation and Temperature) on permeability, biodegradation, mechanical properties and colorimetry of the systems developed was ascertained. Nanocomposites containing 1.3 and 5% of clay were processed in a laboratory internal mixer and torque rheometry curves were analyzed. The compositions obtained were pelletized and extruded as flat films, which were characterized by XRD, DSC, FTIR and SEM. Tensile properties and gas permeability (O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>) of these films as a function of filler content and exposure times to UV radiation at 58°C were determined. Results show that the addition of small amounts of organoclay to PBAT did not increase the degradation of polymeric matrix during processing, nor affected its crystallization. Clay incorporation to the polymer matrix led to decreases in permeability to oxygen and carbon dioxide gases of the films manufactured. Biodegradation, colour, permeability and mechanical properties of the films were strongly affected by accelerated aging (UV/T) and depended on aging time and clay content of the systems.

**Keywords:** PBAT, organofilica Clay, permeability, aging

## PUBLICAÇÕES

FALCÃO, G. A. M.; VITORINO, M. B. C.; ALMEIDA, T. G.; BARDI, M. G. A.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H.; PBAT/organoclay composite films: preparation and properties. **Polymer Bulletin**, v. 74, p. 1-14, 2017.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Estrutura química do (poli butileno adipato co- tereftalato) .....	23
Figura 2 - Camadas constituintes da esmectita: folha tetraédrica (acima) e folha octaédrica (abaixo).....	27
Figura 3 - Estrutura da montmorilonita (MMT), mostrando uma camada tripla (acima), a folha tetraédrica superior de outra camada (em baixo) e a galeria ou espaço entre camadas ocupado por cátions inorgânicos hidratados (Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , etc). .....	29
Figura 4 - Representação esquemática da polimerização “in situ”.....	32
Figura 5 – Representação esquemática da preparação de nanocompósitos via intercalação em solução.....	32
Figura 6 - Representação esquemática do processo de obtenção de nanocompósitos via intercalação por fusão.....	34
Figura 7 - Tipos de estruturas dos nanocompósitos.....	35
Figura 8 - Linha (A): Micrografias típicas por microscopia eletrônica de transmissão para as misturas imiscíveis, nanocompósito intercalado e esfoliado. Linha (B): Esquema típico representando as mudanças na difração raios X em relação a argila pura para cada um dos tipos. Linha (C): representação esquemática do mecanismo que rege cada um dos tipos. ....	37
Figura 9 - Representação esquemática das principais partes que compõem um extrusora. ....	40
Figura 10 - Esquema ilustrativo da produção de filmes (Wilkinson; Ryan, 1999). ....	41
Figura 11 - Modelo proposto para o caminho de difusão em um polímero nanocompósito de argila, quando utilizado como uma barreira de gás.....	43
Figura 12 - Esquema de permeação em um filme polimérico .....	44
Figura 13 - Extrusora de filmes poliméricos Chill roll AX PLÁSTICOS.....	50
Figura 14 - Difratorômetro da marca Shimadzu modelo XDR-6000. ....	52
Figura 15 - Espectrômetro Spectrum 400 (FT-IR/FTNIR) da Parkin Elmer. ....	58

Figura 16 – Fratura dos filmes em nitrogênio líquido e recobrimento com ouro utilizando-se <i>sputter</i> Bal-Tec modelo SCD 005.....	59
Figura 17 - Microscópio eletrônico de varredura FEI Company, modelo Quanta 650 FEG.....	60
Figura 18 – Estufa para ensaio de biodegradação.....	61
Figura 19 – Caixa de vidro e acrílico utilizada para ensaio de biodegradação.....	62
Figura 20 - Detalhes da câmara de envelhecimento acelerado modelo.....	62
Figura 21 – Permeâmetro GPD-C Brugger .....	63
Figura 22 - Difração de raio X da argila organofílica(C20A),PBAT e PBAT/C20A. ..	65
Figura 23 - Temperatura (a) e torque (b) como funções de tempo na câmara misturadora interna para PBAT e PBAT / C20A.....	67
Figura 24 - Torque ajustado em função do tempo para PBAT e PBAT / C20A durante os últimos dois minutos de processamento.....	68
Figura 25 - Valor médio do torque ajustado no intervalo de tempo de processamento de 8 a 10 min para PBAT puro e PBAT / C20A.....	70
Figura 26 - Espectro infravermelho da argila organofílica (C20A), da matriz (PBAT) e dos nanocompósitos PBAT / C20A. ....	71
Figura 27 - Curvas DSC para a matriz polimérica (PBAT) e para os nanocompósitos PBAT/C20A.....	72
Figura 28 - Cristalinidade relativa (a) e taxa de cristalização (b) em função da temperatura para a cristalização do PBAT e dos nanocompósitos PBAT/C20A. ....	73
Figura 29 – Fração fundida (a) e taxa de fusão (b) em função da temperatura durante a fase de aquecimento para PBAT e nanocompósitos PBAT / C20A. ....	75
Figura 30 - Permeabilidade ao oxigênio (a) e ao dióxido de carbono (b) à temperatura ambiente para os filmes de nanocompósitos PBAT e PBAT / argila organofílica.....	77
Figura 31 e 32 Tensão e módulo elástico dos filmes de PBAT puro e dos nanocompósitos .....	79
Figura 33 - Alongamento dos filmes de PBAT puro e dos nanocompósitos.....	79

Figura 34 - Variação de massa PBAT e PBAT/C20A.....	81
Figura 35 - Representação gráfica da tonalidade (H) dos filmes de PBAT e PBAT/C20A envelhecidas por UV para valores fixos da saturação e claridade.....	88
Figura 36 - Variação de massa PBAT com e sem envelhecimento acelerado UV.....	93
Figura 37 e 38 Variação de massa PBAT/1%C20A e PBAT/5%C20A com e sem envelhecimento por exposição à radiação UV.....	94
Figura 39 - Variação de massa PBAT e PBAT/5%C20A com e sem envelhecimento por exposição à radiação UV.....	94
Figura 40 e Figura 41 - Tensão e módulo elástico dos filmes de PBAT puro e dos nanocompósitos após envelhecimento por exposição à radiação UV.....	98
Figura 42 - Alongamento dos filmes de PBAT puro e dos nanocompósitos após envelhecimento por exposição à radiação UV.....	99
Figura 43 - Permeabilidade ao oxigênio (a) e ao dióxido de carbono (b) à temperatura ambiente para os filmes de nanocompósitos PBAT e PBAT / argila organofílica envelhecidos por exposição à radiação UV.....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do PBAT .....	48
Tabela 2 – Espessura média dos filmes de PBAT e dos nanocompósitos PBAT/C20A .....	51
Tabela 3 - Características Químicas do solo comercial para ensaio de biodegradação .....	61
Tabela 4 - Distância interplanar basal d(001) dos compósitos produzidos .....	66
Tabela 5 - Parâmetros do reômetro de torque durante o estágio final de processamento (8-10min).....	69
Tabela 6 – Parâmetros da cristalização a partir do fundido (C1): PBAT e PBAT/C20A .....	74
Tabela 7 – Parâmetros para segundo evento de fusão (F2): PBAT e PBAT/ C20A..	75
Tabela 8 - Permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono .....	76
Tabela 9 - Propriedades mecânicas dos filmes de PBAT puro e PBAT/C20A .....	78
Tabela 10 – Valores de variação de massa em função do tempo de biodegradação obtidos para os nanocompósitos PBAT/C20A.....	81
Tabela 11 – Fotografias dos filmes de PBAT e PBAT/C20A.....	82
Tabela 12 – Resultados da colorimetria na escala RGB para os filmes de PBAT e PBAT/C20A envelhecidos por UV .....	84
Tabela 13 - Resultados da colorimetria na escala HSL para os filmes de PBAT e PBAT/C20A envelhecidos por UV .....	86
Tabela 14 – Fotografias das amostras envelhecidas por UV .....	87
Tabela 15 - Micrografias da superfície de fratura dos filmes de PBAT e PBAT/C20A com e sem envelhecimento acelerado por irradiação UV, com aumento de 10000x 90	
Tabela 16 - Valores de variação de massa em função do tempo de biodegradação obtidos para os nanocompósitos PBAT/C20A submetidos ao envelhecimento por irradiação UV.....	91

Tabela 17 – Comparativo fotográfico dos filmes de PBAT e PBAT/C20A submetidos ao envelhecimento por irradiação UV. ....	95
Tabela 18 - Propriedades mecânicas dos filmes de PBAT puro e PBAT/C20A submetidos a envelhecimento UV. ....	97
Tabela 19 - Permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono das amostras submetidas ao envelhecimento UV. ....	101

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

CMMT - Montmorilonita Organicamente Modificada

DRX - Difração de raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

EB – Feixe de Elétrons

FTIR - Espectroscopia na Região no Infravermelho

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MMT – Montmorilonita Natural

PBAT - Poli (butileno adipato-co-tereftalato)

SB - Benzoato de Sódio

UV – Luz Ultravioleta

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	Biopolímeros .....	20
2.2	PBAT.....	23
2.3	Nanocompósitos poliméricos .....	25
2.3.1	Argila organofílica .....	26
2.3.2	Técnicas de obtenção de nanocompósitos poliméricos.....	31
2.3.3	Morfologia dos nanocompósitos poliméricos .....	34
2.4	Filmes nanocompósitos PBAT/Argila organofílica.....	37
2.5	Processamento de filmes poliméricos .....	39
2.6	Permeabilidade em filmes de nanocompósitos poliméricos .....	42
2.7	Degradação de polímeros .....	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	48
3.1	Materiais.....	48
3.1.1	Matriz polimérica.....	48
3.1.2	Carga.....	49
3.2	Metodologia.....	49
3.2.1	Preparação dos Nanocompósitos.....	49
3.2.1.1	Preparação dos nanocompósitos em misturador interno .....	49
3.2.1.2	Preparação dos filmes nanocompósitos em extrusora.....	50
3.2.1.3	Espessura dos filmes .....	51
3.2.2	Caracterização das Amostras.....	51
3.2.2.1	Difração de raios X (DRX).....	51
3.2.2.2	Análise da reometria do torque .....	52

3.2.2.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	54
3.2.2.4	Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) .....	57
3.2.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	58
3.2.2.6	Ensaio de Biodegradação .....	60
3.2.2.7	Envelhecimento acelerado por radiação ultravioleta (UV) .....	62
3.2.2.8	Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono .....	62
3.2.2.9	Propriedades mecânicas dos filmes.....	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
4.1	Caracterização das amostras.....	65
4.1.1	Difração de raios X (DRX) .....	65
4.1.2	Análise da reometria do torque.....	66
4.1.3	Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	70
4.1.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	72
4.1.5	Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono .....	76
4.1.6	Ensaio mecânicos.....	78
4.1.7	Ensaio de biodegradação .....	80
4.1.8	Envelhecimento Acelerado ultravioleta(UV) .....	83
4.1.8.1	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).....	89
4.1.8.2	Ensaio de biodegradação após envelhecimento .....	90
4.1.8.3	Ensaio mecânico de tração após envelhecimento .....	97
4.1.8.4	Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono após envelhecimento .....	100
5	CONCLUSÃO .....	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	106

## 1 INTRODUÇÃO

O avanço da industrialização e o desenvolvimento tecnológico, principalmente no setor de embalagens, resultam na utilização e descarte de enormes quantidades de materiais plásticos que não sofreram degradação, ou seja, que mantêm suas propriedades originais. Sendo assim, impacto ambiental causado pelo descarte desses materiais, o desejo de reduzir o uso de recursos não renováveis na produção de materiais poliméricos bem como de produzir materiais capazes de se degradar mais rapidamente quando descartados no meio ambiente, levaram a busca por desenvolver embalagens a partir de materiais alternativos (Nobrega *et al.*, 2013).

Dentre as preocupações, estão as dificuldades de reciclagem e/ou recuperação de plásticos contaminados, que geralmente acabam sendo descartados em aterros sanitários. O descarte inadequado destes produtos no meio ambiente resulta em um agravante ainda maior, haja vista que muitas das embalagens plásticas disponíveis comercialmente são revestidas por tintas de impressão curadas por radiação (Bardi *et al.*, 2014).

Uma maneira de diminuir a problemática do descarte de resíduos plásticos, é a produção de filmes biodegradáveis. Filmes biodegradáveis são materiais que contêm biopolímeros ou polímeros biodegradáveis em percentuais variáveis, que podem ser moldados através de calor e pressão (Fakhouri *et al.*, 2009).

O Poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) vem sendo considerado um dos polímeros mais promissores para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis (Dibyendu Mondal *et al.*, 2015). O PBAT é um copoliéster sintético alifático-aromático, totalmente biodegradável que degrada-se dentro de algumas semanas com o auxílio de enzimas, produzidas naturalmente por micro-organismos presentes no ambiente. Por ser um copolímero, a fração alifática é responsável pela sua biodegradabilidade, enquanto que a aromática fornece boas propriedades mecânicas comparadas com outros polímeros (Bastarrachea *et al.*, 2010). Trata-se de um polímero flexível, projetado para extrusão de filmes e revestimento que possui elevado alongamento à ruptura, cerca de 300% do seu tamanho inicial, assim como uma boa processabilidade, com propriedades mecânicas similares aos filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) (Long Jiang, 2006). Dentre suas principais

aplicações, destacam-se os filmes poliméricos para proteção de culturas agrícolas, filmes laminados para embalagens de alimentos rígidos e a produção de sacos de lixo.

No entanto, devido às pobres propriedades de barreira ao vapor de água e propriedade óptica desses filmes, foram surgindo limitações para o seu uso industrial em aplicações para embalagens (Raquez *et al.*, 2008). Assim, esforços de investigação foram focados na modificação das propriedades de barreira do PBAT na forma de filmes (Thiyagu, 2015). Uma dessas modificações foi a mistura e incorporação de cargas orgânicas em nano escala (Chieng, 2010; Lin *et al.*, 2012),

Azeredo (2009); Jiménez *et al.* (2014) observaram que estudos de filmes nanocompósitos de PBAT/argila foram despertando maiores interesses, devido pesquisas em que observou melhorias significativas das propriedades, aumento de custo ou procedimentos pós-tratamento. Entretanto, o comportamento de biodegradação do material se manteve inalterado (Pollet e Avérous, 2012; Mondal *et al.*, 2015). Consequentemente, filmes bio-nanocompósitos de PBAT/argila, com propriedades mecânicas melhoradas, melhor estabilidade térmica, com baixo teor de carga de argilas em camadas vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos (Livi *et al.*, 2014).

A pesquisa de embalagens contendo componentes que favoreçam a sua degradação natural no meio ambiente é um desafio e um dilema especialmente para setores de embalagens alimentícias e produtos químicos, pois envolve itens que se contrapõem à função primordial da embalagem, isto é, a proteção e manutenção da estabilidade dos produtos nela contidos (Gonçalves Bardi *et al.*, 2014). Apesar de terem sido realizados uma série de estudos sobre o PBAT, apenas poucos envolvem aditivos com aplicação direta em embalagens.

Inserido neste contexto, este trabalho busca desenvolver filmes de nanocompósitos utilizando a matriz biodegradável PBAT e argila organofílica como carga e, dessa forma, avaliar o efeito da carga, no envelhecimento acelerado por exposição a ciclos de radiação ultravioleta/temperatura na permeabilidade e biodegradação e na variação colorimétrica dos sistemas desenvolvidos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biopolímeros

Plásticos compõem uma grande parcela de muitos produtos em nossa vida cotidiana. O mercado de embalagens plásticas é considerado o maior do mundo. Enormes variedades de polímeros são produzidas principalmente a partir de combustíveis fósseis. Esses materiais normalmente acabam como resíduos sólidos urbanos depois de terem sido descartados de maneira inapropriada. Por não se degradarem espontaneamente, necessitam ser tratados por incineração, resultando em grandes quantidades de gases como o dióxido de carbono, contribuindo para o aquecimento global (Ibrahim *et al.*, 2010).

De acordo com Casarin *et al.* (2013a), materiais baseados em polímeros sintéticos convencionais são inertes ao ataque imediato de microrganismos, aumentando seu ciclo de vida útil, ou seja, permanecem intactos em aterros, lixões ou qualquer ambiente inapropriado para descarte, ao longo de décadas, acarretando sérios problemas ambientais, uma vez que, após o descarte, degradam muito lentamente, aumentando a quantidade de resíduos plásticos no meio ambiente.

Em virtude do impacto ambiental trazido pelas embalagens plásticas nos últimos anos, o interesse em buscar alternativas sustentáveis para o planeta evoluiu drasticamente. Uma das preocupações está voltada na substituição total ou parcial de polímeros sintéticos, derivados do petróleo, inertes ao ataque imediato de microrganismos, por polímeros biodegradáveis, como o PBAT, PHB, PLA. Inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas tanto para descobrir novas fontes formadoras de plásticos, assim como alternativas para aprimorar as características das fontes já pesquisadas. No entanto, a produção dos polímeros biodegradáveis ainda apresenta alto custo quando comparada à produção dos polímeros convencionais

Os biopolímeros, são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina, e outras, podem contribuir significativamente para o desenvolvimento sustentável em termos de meio ambiente e sistemas ecológicos, pois apresentam

propriedades semelhantes aos plásticos convencionais e oferecem vantagens na gestão de resíduos, diminuição de desperdícios e redução das emissões de CO<sub>2</sub>. Ao longo das últimas duas décadas, a utilização de materiais poliméricos de base biológica e/ou biodegradável tem ganhado atenção significativa tanto na academia como na indústria (Muthuraj *et al.*, 2015).

De acordo com a European Bioplastics (2016), o mercado atual para produção de biopolímeros é caracterizado por uma taxa de crescimento dinâmico e uma forte diversificação, 270 mil toneladas de bioplásticos já são fabricados por ano e, até 2015. Devido à conscientização da população, a demanda em nossa sociedade por produtos sustentáveis e o interesse acerca do seu impacto sobre o ambiente evoluiu. Materiais biodegradáveis e biopolímeros estão se tornando uma escolha para um número crescente de marcas em todo o mundo. Pesquisas recentes em dados de mercado preveem que, entre 2014 e 2019, a capacidade de produção global de bioplásticos vai multiplicar para até 1 milhão de toneladas por ano. Ainda assim, será muito pouco se compararmos com a produção atual de plástico petroquímico, que é de 180 milhões de toneladas/ano.

Atualmente, os biopolímeros cobrem cerca de 10-15% do mercado de plásticos totais e irá aumentar a sua quota de mercado para 25-30% até 2020. Sua produção atingiu mais de 1 bilhão US\$ em 2007 e serão mais de 10 bilhões em 2020. Nos últimos anos, biopolímeros têm sido utilizados na indústria de alimentos, de embalagens, médica, de brinquedos e na indústria têxtil. Com o avanço da tecnologia, é esperado num futuro próximo, surjam aplicações nas indústrias automobilística e eletrônica. Hoje, mais de 500 empresas de processamento de bioplásticos estão disponíveis e em 2020 é esperado um aumento para 5000 empresas (Helmut Kaiser, 2016).

Polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microorganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas [19], podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação [20]. Eles podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato – PHB e ao polihidroxibutirato-co-valerato – PHB-HV,

respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas [20-22]. Outros polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes fósseis, petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo (Ribeiro *et al.*, 2017)

Os polímeros biodegradáveis provenientes do petróleo mais conhecidos são as policaprolactonas – PCL, as poliésteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos. Dentre os polímeros biodegradáveis, os que têm atraído mais atenção são os obtidos a partir de fontes renováveis, devido ao menor impacto ambiental causado com relação a sua origem, o balanço positivo de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) após compostagem, e a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado.

A biodegradabilidade é definida como a capacidade de um material ser decomposto pela ação de micro-organismos. É um processo no qual todos os fragmentos de materiais são consumidos por micro-organismos como fonte de alimento e de energia. Os materiais ditos biodegradáveis são orgânicos, capazes de sofrer degradação biológica, decompondo-se em curto espaço de tempo e em ambiente biologicamente ativo. A ação de bactérias, fungos e algas, são capazes de romper as ligações químicas da cadeia principal do polímero, por meio das enzimas específicas produzidas por cada espécie de microorganismo, consumindo-o como alimento e reduzindo seu ciclo de vida (Mohanty *et al.*, 2002; Carvalho, 2015)

O espaço de tempo necessário para que a biodegradação ocorra está diretamente relacionado com o ambiente do sistema de descarte, que pode ser aterro sanitário, composto aeróbico, digestão anaeróbica ou ambiente marinho. Existem diversos polímeros biodegradáveis que se degradam em diversos ambientes, tal como aterros, diante de luz solar, ambientes marinhos ou composto.

Segundo De Paoli (2009), os polímeros são degradados por diferentes reações químicas que podem ser inter ou intramoleculares; por despolimerização, oxidação/fotooxidação, reticulação ou por cisão de ligações químicas. De acordo com a degradação, os polímeros podem receber diferentes classificações. Os biopolímeros como amido, proteínas e celulose são considerados biodegradáveis, pois em contato com microrganismos do solo são completamente hidrolisados em

CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, já o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é considerando um polímero compostável, resultando em biomassa, compostos inorgânicos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O após o processo de compostagem.

Baseado na síntese durante o ciclo de crescimento os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em 4 categorias: 1) polímeros de fonte renovável, 2) polímeros obtidos por produção microbiana, 3) polímeros quimicamente sintetizados usando monômeros obtidos de fontes renováveis (Reddy *et al.*, 2013).

## 2.2 PBAT

O PBAT Poli ( butileno adipato co- tereftalato) comercializado pela BASF nomeado comercialmente de ECOFLEX® é um copoliéster sintético alifático-aromático derivado do 1,4 butanediol, ácido adípico e dimetiltereftalato (DMT) e a estrutura química é mostrado na Figura 1. É um polímero resistente à água, completamente biodegradável. Exibe uma excelente compatibilidade com outros poliésteres alifáticos biodegradáveis ou compostos de amido. O material foi projetado para processar como polietileno de baixa densidade, em filmes ou em sacos, tendo uma vida útil em torno de um ano (Savadekar *et al.*, 2015).

A temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do PBAT é de aproximadamente -30°C e a temperatura de fusão (T<sub>m</sub>), de 130°C. A estabilidade térmica do PBAT é razoável, podendo ser processado a temperaturas entre 145 e 230°C.

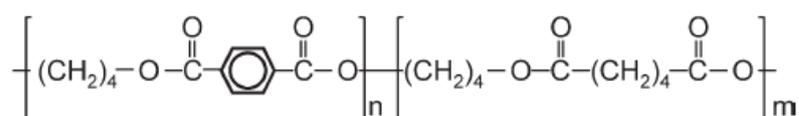


Figura 1– Estrutura química do (poli butileno adipato co- tereftalato)

O PBAT foi desenhado para ser um material forte e flexível com propriedades mecânicas semelhantes às do PE, pois combina a boa biodegradabilidade, conhecida dos poliésteres alifáticos, com as boas propriedades

mecânicas dos poliésteres aromáticos. Seus filmes são resistentes ao rasgamento e flexíveis, bem como resistentes à umidade. Sua principal utilização ocorre em aplicações de filmes para embalagens alimentícias (Siegenthaler *et al.*, 2011).

Durante a sua degradação, os microorganismos que atuam no PBAT presentes no solo e, particularmente em adubos, precisam somente de algumas poucas semanas ou meses para degradar completamente este copoliéster sem deixar resíduos. Dessa forma os filmes de PBAT por serem totalmente biodegradáveis abrem um novo horizonte das pesquisas relacionadas ao descarte de embalagens (Tan *et al.*, 2008; Al-Itry *et al.*, 2012).

Segundo Casado (2009) uma cobertura de PBAT fornece a resistência ideal à embalagem de amido espumado, reduzindo a sua susceptibilidade à quebra, aumentando a sua resistência à gordura, à umidade e à variação de temperatura. Os fatores-chaves deste polímero são a sua resistência à umidade e à cisão de cadeia. Ele possui as qualidades certas para embalagens de alimentos, pois mantém seu frescor, gosto e aroma. Coberturas de PBAT em caixas de hambúrguer, bandejas de salgadinhos, embalagens para carnes ou frutas, caixas para fastfood – aumentam o desempenho das bandejas de amido em todas essas aplicações, ao mesmo tempo em que atendem as legislações que regulam o contato de embalagens com alimento.

As principais limitações do PBAT, em relação a aplicações industriais e médicas, são a sua resistência mecânica e térmica, as quais limitam seu acesso a alguns setores, como de embalagens de alimentos ou implantes ósseos. No entanto, as desvantagens acima podem ser superadas através do reforço das propriedades térmicas e/ou mecânicas através de técnicas de preenchimento. Com efeito, verificou-se que nanocargas são capazes de conferir propriedades multifuncionais a vários polímeros (propriedades magnéticas, catalítica, ópticas, elétricas, térmica, mecânicas e de barreiras melhoradas), quando comparado com formulações convencionais do mesmo material (Qin *et al.*, 1999; Webster *et al.*, 2000; Ferrari, 2005; Vasir *et al.*, 2005).

### 2.3 Compósitos e nanocompósitos poliméricos

Compósitos tratam-se de uma classe de materiais heterogêneos, tanto em escala macroscópica quanto microscópica; multifásicos, resultantes de uma combinação racional, em que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural ou reforço) e o outro, contínuo, o meio de transferência deste esforço (componente matricial ou matriz). De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades (Canevarolo, 2002).

De acordo com esse princípio da ação combinada, esses materiais apresentam propriedades únicas que seriam impossíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. As propriedades dos compósitos são muitas vezes uma combinação sinérgica ou totalmente nova em relação a seus componentes isolados. Muitos materiais compósitos são formados por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa. Quando uma das fases apresenta-se em escala nanométrica e interagem com a matriz em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito (Callister e Rethwisch, 2007).

Os nanocompósitos são materiais desenvolvidos através da introdução nanopartículas em uma matriz de amostra macroscópica, resultando em incrementos substanciais nas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e elétricas, podendo influenciar a biodegradação das matrizes poliméricas (Pluta *et al.*, 2002; Ray *et al.*, 2002; Chang *et al.*, 2003). Silicatos em camadas, popularmente conhecido como argila são exemplos de nanopartículas bastantes utilizadas na síntese de polímeros para preparação de nanocompósitos (Nayak, 2010)

A argila é um dos materiais que geram nanocompósitos, porém se apenas dispersá-la em uma matriz polimérica sua atuação será de uma carga convencional, mesmo se suas partículas tiverem dimensões nanométricas. Por isso é interessante esfoliá-la durante o processamento em extrusora dupla rosca e utilizar pequenas

concentrações em massa de argila para promover propriedades de reforço ou de retardamento de chama. No caso das argilas organofílicas adicionadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas das argilas desempenham deve-se a restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila (Fermino, 2011; Morelli, 2009).

O interesse e desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas, impulsionado pelas propriedades especiais apresentadas pelos nanocompósitos, levou a um grande crescimento e relevância dessa área: não apenas por possibilitarem a obtenção de propriedades mecânicas e térmicas equivalentes ou superiores às dos compósitos tradicionais, em baixos teores de carga, mas também por exibirem propriedades de barreira, ópticas, elétricas e magnéticas, únicas.

### **2.3.1 Argila organofílica**

Segundo Santos (1989), as argilas pertencem à classe de minerais chamados de argilominerais, que se originam das rochas, ou de sedimentos rochosos, como resultado do intemperismo. A ação da água em ambientes quentes provocou a decomposição de produtos de erupções vulcânicas, associado a outros elementos presentes na água em que a decomposição de tais rochas ocorreu. A formação dos diversos tipos existentes de argilominerais dependeu da abundância de água e de íons metálicos presentes na mesma (principalmente Fe, Al, Mg e K).

Argila é um material pulverulento, natural ou processado industrialmente ou ainda sintético, constituído por uma ou mais espécies mineralógicas com características cristalográficas especiais denominadas argilominerais. Estes podem conter teores variáveis de minerais provenientes da gênese da argila denominados minerais associados (Santos, 1989).

Dentre os minerais de argila, destaca-se o grupo da montmorilonita, um argilomineral do grupo das esmectitas, que é o principal componente da argila bentonita. Estas, por sua vez, podem ser acompanhadas de outros minerais argilosos como a caulinita, ou não argilosos como o quartzo e matéria orgânica na forma de ácidos húmicos. As esmectitas apresentam, também, em sua estrutura

vários tipos de água como, por exemplo, água de superfície ou água livre, e água adsorvida. Por permitirem a intercalação de moléculas de água e de outras moléculas orgânicas, variando assim à distância interplanar basal, as argilas do grupo das esmectitas são chamadas de argilas expansíveis (Santos, 1989; Heller-Kallai *et al.*, 2006).

As esmectitas são constituídas por partículas cristalinas e lamelares, descritas como placas ou lâminas de perfil irregular, muito finas dispostas em arranjo T–O–T 2:1, indicando que se repetem duas camadas tetraédricas (T) de silício alternadas com uma octaédrica (O) de metais (que podem ser Fe, Mg, entre outros, porém mais comumente Al) (Utracki, 2004; Murray, 2006).

As esmectitas são aluminossilicatos hidratados e pertencem à categoria de silicatos ou filossilicatos (os silicatos em camadas mais comuns usados nos nanocompósitos), com estrutura cristalina em camadas, tendo importantes propriedades relacionadas a essa configuração lamelar. Cada uma das camadas é formada por uma folha central de alumina hidratada ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) com estrutura octaédrica, entre duas folhas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com estrutura tetraédrica unidas por íons  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  comuns aos planos entre as folhas. O ordenamento das camadas se dá através de interações do tipo Van der Waals. (Utracki, 2004; Murray, 2006). As unidades das estruturas cristalinas estão representadas na Figura 2.

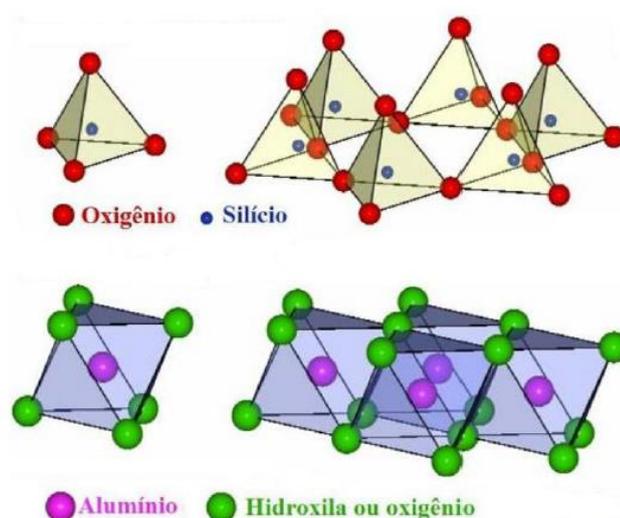


Figura 2 - Camadas constituintes da esmectita: folha tetraédrica (acima) e folha octaédrica (abaixo). (Adaptado de Carastan, 2007).

Um argilomineral natural possui distância interplanar basal  $d(001)$  (SANTOS, 1989) e a espessura determinada para o espaçamento interlamelar é da ordem de 9 a 15 Å. As interações entre as lamelas de argilominerais cristalinos ocorrem por forças de van der Waals. De maneira geral essas interações entre as lamelas são fracas e as forças de van der Waals variam rapidamente com a distância que separa as lamelas que interagem entre si. Isso significa que as forças aumentam muito com a diminuição da distância de separação entre as lamelas e vice-versa.

O empilhamento das camadas por fracas forças de Van der Waals e eletrostáticas dá origem a um espaço vazio chamado de galeria interlamelar. Nas camadas, íons de alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ) podem ser substituídos por íons de ferro ( $\text{Fe}^{+2}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ ), assim como, íons de magnésio podem ser substituídos por íons lítio ( $\text{Li}^{+}$ ) e, para que a carga negativa resultante seja neutralizada, cátions alcalinos e alcalino-terrosos se situam entre as camadas de argila. Além disso, a água e outras moléculas polares, tais como, certas moléculas orgânicas, podem entrar nas camadas unitárias causando uma expansão da rede (Brigatti *et al.*, 2006).

A célula unitária da montmorilonita tem a seguinte fórmula teórica:



em que o  $\text{M}^{+}$  é o cátion monovalente que balanceia a carga negativa da célula unitária e pode ser também trocável de forma reversível por outros cátions (Coelho *et al.*, 2007).

A estrutura geométrica do argilomineral montmorilonita é mostrada na Figura 3:

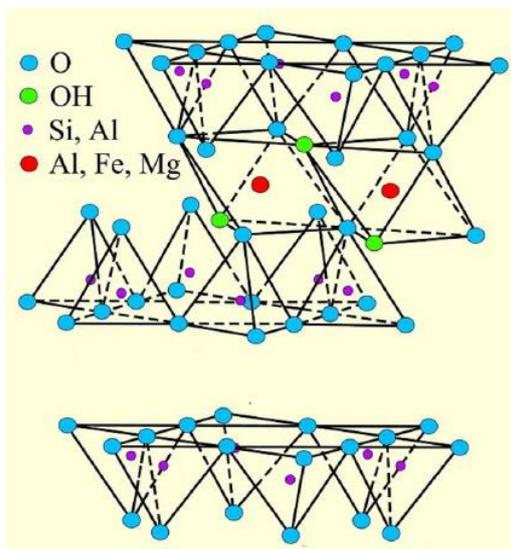


Figura 3 - Estrutura da montmorilonita (MMT), mostrando uma camada tripla (acima), a folha tetraédrica superior de outra camada (em baixo) e a galeria ou espaço entre camadas ocupado por cátions inorgânicos hidratados ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.). (Adaptado de Murray, 2007)

O tipo e o grau das substituições isomórficas definem os diferentes minerais esmectíticos. A montmorilonita, em particular, é uma esmectita onde uma quantidade significativa de íons  $\text{Al}^{3+}$  das subcamadas octaédricas é substituído por íons  $\text{Mg}^{2+}$ . Em menor grau, ainda é possível observar trocas do  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  nas camadas octaédricas e de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  nas camadas tetraédricas. Geralmente, os cátions hidratados localizados nas galerias são usualmente  $\text{Ca}^{3+}$  e/ou  $\text{Na}^+$ . De acordo com o cátion predominante, as montmorilonitas podem ser classificadas como cálcicas ou sódicas, podendo apresentar na estrutura cristalina outros íons em pequenas proporções como  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , e cátions hidratados,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , nas galerias. O nível destas substituições atípicas é característico da jazida onde a argila foi beneficiada (Ray e Okamoto, 2003; Utracki, 2004)

As bentonitas sódicas adsorvem água em ambiente atmosférico apenas na superfície das camadas de átomos. Em meio aquoso elas adsorvem completamente, ocorrendo a delaminação (separação de suas camadas) ou desfolhamento, até sua completa dispersão. As bentonitas cálcicas ou líticas em meio à umidade atmosférica adsorvem apenas superficialmente água e em meio aquoso quase não se dispersam, ocorrendo apenas pequeno inchamento e precipitação de suas partículas (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009). Em geral, as montmorilonitas

naturais são predominantemente cálcicas, sendo a forma sódica a mais utilizada para as aplicações como nanocargas em compósitos poliméricos.

A maioria dos polímeros, em particular os copoliésteres e biopoliésteres, são considerados compostos organofílicos. Sendo assim, para obter uma melhor afinidade entre a fase dispersa e a matriz e, eventualmente, para melhorar as propriedades finais dos nanocompósitos que venham a ser formados, os cátions inorgânicos localizados no interior das galerias ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , etc) geralmente são trocados por sais de amônio ou fosfônio. As argilas resultantes deste processo são chamadas organomodificadas e/ou organofílicas e, no caso dos silicatos em camadas, é possível compatibilizar a matriz e a carga, mediante a modificação das características hidrofílicas das lamelas de argila, bem como aumentar a distância interplanar para facilitar a incorporação do polímero no interior das lamelas para, conseqüentemente, poder gerar nanocompósitos (Zaidi *et al.*, 2010).

Segundo Utracki (2004), a obtenção e utilização das esmectitas organofílicas remonta à década de 30, sendo que inicialmente, estas foram utilizadas como agentes viscosificantes para fluidos pouco viscosos. Tal material é obtido a partir das esmectitas naturais tratadas com sais orgânicos, geralmente sais quaternários de amônio. A síntese das argilas esmectíticas organofílicas, em geral, é feita a partir de suspensões aquosas de esmectitas sódicas juntamente com os sais quaternários de amônio em condições especiais de processamento. O motivo pelo qual as esmectitas sódicas são preferidas para o preparo de argilas organofílicas se baseia principalmente na sua CTC (capacidade de troca de cátions). Em materiais com CTC abaixo de 0,5 meq/g, a troca de cátions é insuficiente, ao passo que CTC maiores que 2,0 meq/g causam ligações entre as lamelas muito fortes, dificultando a separação e a conseqüente intercalação das mesmas.

Sob a perspectiva de obtenção de nanocompósitos poliméricos a partir de argilas esmectíticas organofílicas, a obtenção das argilas organofílicas e sua intercalação com sais quaternários de amônia têm como finalidade expandir o espaçamento basal (facilitando a difusão da matriz polimérica entre as lamelas), reduzir as interações entre as lamelas da argila e incrementar interações de superfície entre polímero e argila.

Atualmente existem inúmeros sais de quaternário de amônio utilizados para preparação de argilas organofílicas. As características das argilas tratadas organofílicamente e também dos prováveis nanocompósitos são adquiridas através das características dos tipos de sais utilizados em sua preparação. O tamanho das cadeias orgânicas e a morfologia do sal quaternário de amônia utilizado influencia diretamente o espaçamento basal obtido da argila intercalada. Além disso, a polaridade do sal utilizado e a quantidade em massa do mesmo presente no tratamento organofílico influenciam diretamente a compatibilidade do polímero com a argila organofílica e a facilidade com que o polímero poderá intercalar na argila.

Como resultado do tratamento com sais quaternários de amônia, as esmectitas organofílicas apresentam propriedades diferenciadas em relação às argilas não tratadas. Enquanto as últimas incham em meios polares, as esmectitas organofílicas incham em meios não polares; daí a utilização desse tipo de argila em nanocompósitos poliméricos. Argilas, principalmente as organofílicas, de dimensões nanométricas, são introduzidas em pequenas quantidades (< 5% em massa) em matrizes poliméricas com o objetivo de melhorar propriedades mecânicas, térmicas, de barreira à gases, entre outras (Chang *et al.*, 2004; Xiao *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2009).

### **2.3.2 Técnicas de obtenção de nanocompósitos poliméricos**

Segundo Nyambo *et al.* (2008), Botan *et al.* (2011), e Sahu e Pugazhenth (2011) os três principais métodos de obtenção de nanocompósitos poliméricos são:

#### 1) A polimerização *in situ*

Nesta técnica, as moléculas de monômeros polimerizam entre as camadas da argila com ou sem a adição de um catalisador. Neste caso, incham-se as camadas da argila com os monômeros para que a polimerização ocorra entre estas camadas. Nanocompósitos tendo como matriz polietileno, o PET, polipropileno ou nylon 6, por exemplo, podem ser preparados por este método;

A Figura 4 mostra a formação de um nanocompósito esfoliado através da polimerização *in situ*, nas galerias de uma argila organofílica:

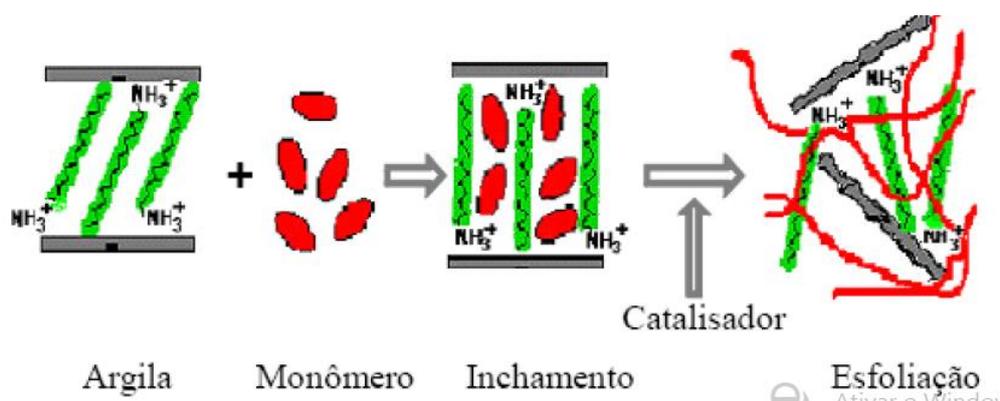


Figura 4 - Representação esquemática da polimerização “in situ”.

## 2) Intercalação em solução

A argila é dispersa em um solvente, tal como água, tolueno ou clorofórmio, com o objetivo de aumentar a distância interplanar basal entre suas camadas, para que possa ser dispersa em uma solução contendo polímero de modo que as moléculas do polímero possam se difundir entre as camadas da argila. Posteriormente o solvente é evaporado para se obter o nanocompósito com estrutura esfoliada ou intercalada;

Na Figura 5 está representada, esquematicamente, a preparação de nanocompósitos poliméricos por intercalação em solução:

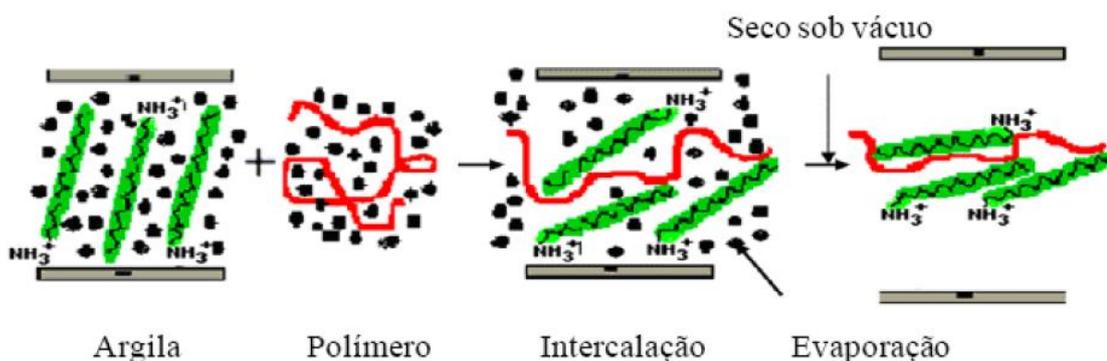


Figura 5 – Representação esquemática da preparação de nanocompósitos via intercalação em solução.

### 3) Intercalação no estado fundido

Neste método a argila organofílica é dispersa no polímero no seu estado fundido. O polímero no estado pastoso (fundido) penetra entre as camadas da argila formando o nanocompósito esfoliado ou intercalado (Botan *et al.*, 2011). O polímero termoplástico é mecanicamente misturado com a argila sob alto cisalhamento e temperatura. Devido à elevada queda de entropia conformacional das cadeias poliméricas intercaladas entre as camadas da argila, a força motriz desse processo é a contribuição entálpica das interações polímero/argila durante o processamento. Nesse caso, as tensões cisalhantes originadas durante o processamento possibilitam a destruição dos aglomerados de argila (tactóides) e com isso o acesso das cadeias do polímero às partículas primárias da argila, auxiliando no processo de intercalação .

Este método apresenta um grande potencial para aplicação industrial, pois nesse caso, são utilizados equipamentos convencionais de processamento (extrusoras, reômetros de torque, injetoras, etc) na produção dos nanocompósitos (Fornes *et al.*, 2001; Kornmann *et al.*, 2001). Modelos termodinâmicos para explicar a intercalação de um polímero fundido em um silicato em camadas, organicamente modificado, foram desenvolvidos por Vaia e Giannelis (Vaia e Giannelis, 1997). Os autores mostraram que esse processo é determinado pela ação concorrente de mudanças entrópicas e entálpicas. A variação de energia livre associada com a separação das lamelas da argila e incorporação do polímero é uma função da variação da energia interna, associada com a ocorrência de novas interações moleculares, e uma variação de entropia associada com as mudanças conformacionais dos vários constituintes.

Os principais fatores que contribuem para as mudanças de energia livre durante a formação dos nanocompósitos são: o confinamento das cadeias poliméricas entre as camadas da argila, as mudanças de conformação das moléculas do surfactante, e a ocorrência de novas interações moleculares entre o polímero e o surfactante e a superfície das lamelas da argila (Ray e Okamoto, 2003; Okamoto, 2007).

Na Figura 6 está à representação da preparação de nanocompósitos através da intercalação no estado fundido:

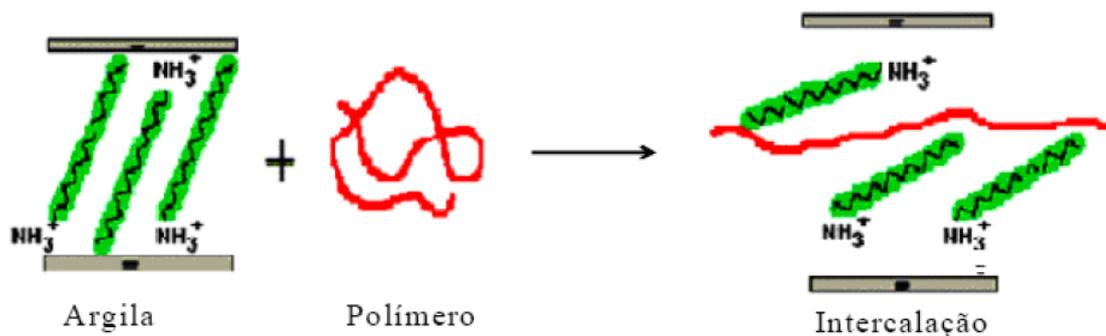


Figura 6 - Representação esquemática do processo de obtenção de nanocompósitos via intercalação por fusão.

### 2.3.3 Morfologia dos nanocompósitos poliméricos

De acordo com Paul e Robeson (2008), três tipos de estruturas (morfologia) de compósitos argila/polímero podem ser geradas dependendo do grau de interação entre a carga e a matriz, e das condições de processamento, são elas:

- 1) Microcompósito: na qual o polímero não chega a penetrar entre as camadas da argila. Neste forma-se aglomerados de carga e o sistema apresenta propriedades semelhantes às dos microcompósitos tradicionais. Aplicando-se forças externas a esse compósito os aglomerados poderão ser divididos formando agregados de partículas;
- 2) Nanocompósito intercalado, no qual as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas da argila, formando uma estrutura de multicamadas bem ordenadas, ou seja, ocorre interação entre polímero e argila, onde o polímero penetra entre as suas camadas, aumentando a distância interlamelar, mas sem destruir seu empilhamento, implicando em uma estrutura ordenada, com alternância entre cadeias poliméricas e lamelas de argila.
- 3) Nanocompósito esfoliado, as cadeias poliméricas penetram entre as lamelas da argila e destroem seu empilhamento de modo que as lamelas perdem sua ordenação e interação, ou seja, as lamelas da argila encontram-se separadas,

ficando completamente dispersas completamente na matriz polimérica, proporcionando o máximo de reforço (Ray e Okamoto, 2003; Camargo *et al.*, 2009).

A Figura 7 representa os três tipos de estruturas que um nanocompósito polimérico pode apresentar:

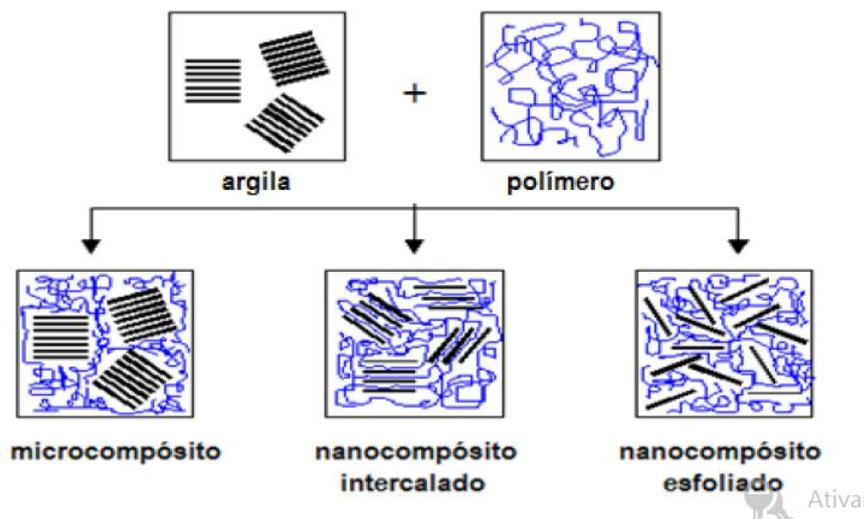


Figura 7 - Tipos de estruturas dos nanocompósitos.

A escolha da matriz no que se refere à distribuição de massa molecular, cristalinidade, e polaridade, bem como, a natureza da argila (pureza e tipo de modificador orgânico) e as condições de processamento são fatores que afetam diretamente a intercalação do polímero na argila e conseqüentemente a morfologia final do produto. Ao ser misturado com as nanocargas de argila, o polímero no estado fundido (seja em fluxo de aquecimento ou estático), reduz o tamanho dos tactóides da argila e, ao mesmo tempo, intercala suas cadeias poliméricas entre as lamelas de argila (Paul e Robeson, 2008). Dependendo desta intercalação pode-se obter nanocompósitos com estruturas intercaladas a totalmente delaminadas.

A montmorilonita (MMT), é atualmente a argila mais utilizada para nanocompósitos em polímeros. Pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1. A sua estrutura é composta de duas folhas tetraédricas de sílica, e uma folha central octaédrica de alumina, que estão unidas por átomos de oxigênio. Naturalmente, a MMT é hidrofílica e para uma boa dispersão no polímero é preciso torná-la organofílica. Para isso é realizado um processo de troca dos cátions de sódio das

lamela da argila, por cátions de sais quaternários de amônio, o que possibilita a incorporação das cadeias poliméricas (Paiva *et al.*, 2006; Fermino *et al.*, 2013; Silvano *et al.*, 2013). Visualmente podemos ver as fases de dispersão da argila na figura 5.

A montmorilonita são chamadas de argilas expansíveis, devido ser possível a intercalação de moléculas de água e outras moléculas orgânicas, variando assim a distância interplanar basal, as argila (Santos, 1989).

Os nanocompósitos podem ser caracterizadas por duas técnicas analíticas complementares: difração de raios-X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os difratogramas permitem determinar se ocorreu ou não intercalação das cadeias poliméricas através da determinação da distância interplanar. De acordo com a lei de Bragg, a intercalação deverá provocar uma mudança do pico de difração para um menor ângulo. Se o espaçamento entre as camadas aumenta muito, esses picos desaparecem nos difratogramas, o que implica completa esfoliação das lamelas na matriz polimérica. Neste caso, a técnica de MET é utilizada para identificar as camadas de argila esfoliada (Ray *et al.*, 2006; Espitia *et al.*, 2013)

Na figura 8, as imagens a, b, e c; representam o aspecto característico do difratograma de raios X, em que o eixo vertical traduz a intensidade do pico, que é função da distância entre os planos lamelares, regido pela lei de Bragg

A linha b representa a argila organofílica pura, na qual percebe-se uma grande intensidade do pico característico em relação a posição no eixo horizontal -  $2\theta$ . Em seguida observa-se o fenômeno da intercalação, nota-se a diminuição da intensidade do pico, reflexo da ocorrência do aumento da distância entre as lamelas pela acomodação de cadeias poliméricas entre as mesmas, bem como um deslocamento do pico, tendendo à origem do eixo, relativa a ângulos menores. Adiante vemos a estrutura esfoliada, observa-se a total eliminação do pico característico da estrutura cristalina da argila, indicando a delaminação ou dispersão das lamelas individualmente na matriz polimérica.

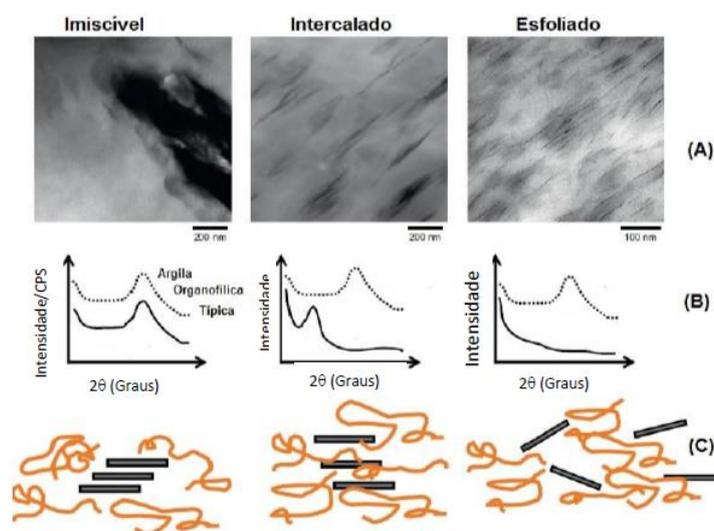


Figura 8 - Linha (A): Micrografias típicas por microscopia eletrônica de transmissão para as misturas imiscíveis, nanocompósito intercalado e esfoliado. Linha (B): Esquema típico representando as mudanças na difração raios X em relação a argila pura para cada um dos tipos. Linha (C): representação esquemática do mecanismo que rege cada um dos tipos.

Conclui-se que na intercalação pode ocorrer o pico, porém com baixa intensidade e na esfoliação precisa haver a sua eliminação completa que assegura o desprendimento das lamelas.

## 2.4 Filmes nanocompósitos PBAT/Argila organofílica

Os nanocompósitos, com o teor de argila na ordem de 2 a 10%, podem apresentar melhorias significativas nas suas propriedades em relação às propriedades dos polímeros virgens. As melhorias incluem:

- Propriedades mecânicas, tais como, tração, módulo, resistência à fratura;
- Propriedades de barreira, tais como a permeabilidade e resistência a solventes;
- Propriedades ópticas;
- Condutividade iônica.

As vantagens da adição de menor teor de argila está em níveis mais altos de reforços e uma produção de componentes mais leves, que é um fator desejável

em muitas aplicações, especialmente em transportes onde a eficiência de uso de combustível é bastante importante. Além disso, são também importantes para aplicações onde são toleradas pequenas perdas nas propriedades das matrizes, como por exemplo, ductilidade e resistência ao impacto (Fornes e Paul, 2003)

Rhim *et al.* (2013) afirma que atualmente indústrias de embalagens têm como interesse a utilização de materiais e métodos ecologicamente adequados para minimizar os prejuízos ao meio ambiente e as perdas. Pesquisas mostram que incorporação de nanoargilas a filmes tem sido uma alternativa, devido aos filmes produzidos apresentarem melhores desempenhos, quando comparados a matriz polimérica sem incorporação de argila, em propriedades de barreira de gás (oxigênio, dióxido de carbono) e vapor d'água, elevada resistência mecânica, estabilidade térmica, estabilidade química, possibilidade de reciclagem, biodegradabilidade, estabilidade dimensional, resistência ao calor, propriedades óticas, desenvolvimento de superfícies antimicrobianas entre outras. São crescentes as pesquisas e o desenvolvimento de tecnologias para produção biofilmes nanocompósitos, buscando melhorar a vida útil e reduzir os custos de embalagens.

Someya *et al.* (2007) obteve filmes nanocompósitos PBAT/MMT, preparados por intercalação do fundido, onde foi investigada a biodegradabilidade aeróbia através de testes em solo. Foi possível observar que, ao serem enterrados no solo, os nanocompósitos apresentaram uma perda de peso maior do que o polímero puro, concluindo que a presença da MMT aumentou a biodegradação dos filmes.

Mondal *et al.* (2014) preparou filmes nanocompósitos de PBAT com montmorilonitas natural (MMT) e organicamente modificada (CMMT), utilizando o processo de intercalação por solução, e avaliaram a atividade antimicrobiana no PBAT e em seus filmes nanocompósitos através de um método de zona de inibição. Entre os dois tipos de filmes analisados, o PBAT/CMMT apresentou maior taxa de transmissão de vapor de água, e propriedade antimicrobiana, devido sua morfologia intercalada e a presença de cátion de amônio na CMMT do nanocompósito. Além disso, o mesmo ofereceu uma maior resistência à biodegradação na presença de diferentes micro-organismos em compostagem. Mondal *et al.* (2015) produziu filmes nanocompósitos PBAT/CMMT, incorporados com benzoato de sódio (SB), como

agente antimicrobiano. Foram comparadas as atividades antimicrobianas nos filmes nanocompósitos de PBAT / CMMT / SB e PBAT / SB utilizando o método de zona de inibição e curvas de crescimento das bactérias, bem como foram investigadas as propriedades de barreira ao vapor de água e ao metanol. Observou-se que o filme nanocompósito PBAT/ CMMT/SB apresentou melhor atividade antimicrobiana contra bactérias patogênicas alimentares quando comparado com o filme de PBAT/SB e que este mesmo filme foi o que apresentou melhor propriedade de barreira contra o vapor de água e vapor de metanol, ambos os resultados se deu devido a presença da CMMT.

## **2.5 Processamento de filmes poliméricos**

A extrusão é um processo pelo qual ocorre transporte mecânico (por rosca ou pistão) de material (a quente ou a frio) através de uma matriz que lhe dá à forma desejada do material e por resfriamento em água e/ou ar, a peça extrusada vai solidificando progressivamente.

O processo de extrusão básico é utilizado para conversão de grãos e pós de resinas poliméricas em produtos contínuos como chapas, tubos, fibras e filmes. Na obtenção de artefatos plásticos o processo consiste em bombear um polímero aquecido através de uma matriz para se obter uma massa fluida e continua cuja forma depende da matriz utilizada (Brody, 1997).

Segundo Morton-Jones (1989) nos processos mais modernos, para polímeros, uma rosca é usada para conduzir o polímero ao estado fundido ou borrachoso ao longo do cilindro da máquina. As extrusoras disponíveis comercialmente podem ser de rosca cônica simples, rosca dupla, ou rosca “supercônica”, sendo que a máquina mais amplamente utilizada nesse processo é a portadora de rosca simples. As de rosca simples são as mais viáveis econômica e tecnicamente. Os equipamentos com rosca dupla são mais apropriados quando o objetivo é o preparo e a extrusão de formulações de resinas termoplásticas, por exemplo, devido às suas excelentes características de mistura.

Uma matriz apropriada é colocada na extremidade livre do parafuso, sendo que é esta matriz que dá a forma desejada ao polímero fundido, ou seja, uma matriz cilíndrica produz um extrudado de forma tubular, e uma matriz plana produz um extrudado em forma de folha. Filmes podem ser produzidos por extrusão tanto pelo processo tubular quanto pelo processo plano e extrusão por sopro. Em ambos os casos considerando vantagens e desvantagens (Progelhof e Throne, 1992; Rosato *et al.*, 2004).

De acordo com Brody (1997), a definição de filme mais apropriada na diferenciação dos demais artefatos extrusados é a de: uma película plástica relativamente fina e flexível, obtida através de um ou mais polímeros onde podem ser misturados em uma mesma camada ou coextrusados.

A Figura 9 abaixo mostra um desenho simplificado das principais partes constituintes de uma extrusora.

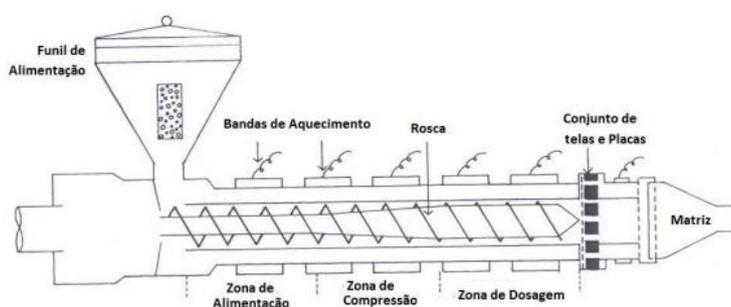


Figura 9 - Representação esquemática das principais partes que compõem um extrusora (Morton-Jones, 1989).

No processo de extrusão são considerados parâmetros importantes: temperatura ao longo do cilindro e da matriz, geometria e velocidade de rotação da rosca, alimentação do funil e torque desenvolvido durante processamento. Portanto, são as condições de processamento que irão interferir diretamente na cristalinidade do material e conseqüentemente nas suas propriedades físicas e mecânicas.

Os filmes planos são produzidos pela extrusão do fundido através de uma matriz em forma de fendas com dimensões (espessura e largura) controladas para dar o formato desejado ao filme produzido. Após passar através da matriz, a massa

fluída de polímero é resfriada pelo contato direto com cilindros frios. Os rolos, além de controlar o resfriamento, serão responsáveis também por controlar o estiramento do material.

A Figura 10 mostra o esquema de produção de filmes e chapas planas em uma extrusora.

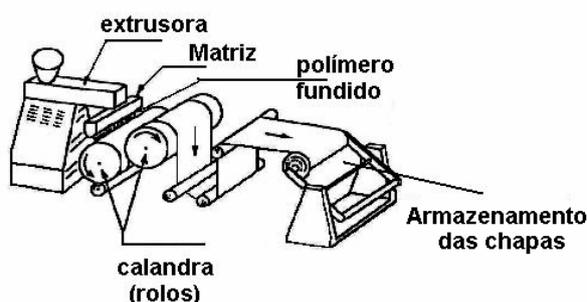


Figura 10 - Esquema ilustrativo da produção de filmes (Wilkinson; Ryan, 1999).

Os filmes planos são produzidos sob tensão constante, pois são puxados a uma mesma velocidade pelos rolos de bobinamento. Estes filmes possuem uma transparência superior á dos filmes tubulares, devido principalmente ao choque térmico (contato do polímero com os rolos resfriados) que limita o crescimento de esferulitos na estrutura do filme, tornando-o mais transparente (Ryan, 1998). Além de ter a possibilidade de uma maior produtividade, tal aumento na produtividade de uma linha de extrusão de filmes planos pode ser atingido considerando-se o fato de que o resfriamento proporcionado pelo contato com os rolos frios ocorre de maneira mais uniforme e rápida do que o método de resfriamento a ar empregado em linha de filmes tubulares. O processo de extrusão de filmes resulta em artefatos com predominância de orientação na direção da maquina, mas existem métodos de orientar o filme nas duas direções ortogonais, assim como obter propriedades óticas, mecânicas e físicas melhores. (Rosato *et al.*, 2004).

Parâmetros da extrusão de filmes como: temperatura da rosca, abertura dos lábios da matriz, velocidade da rosca, velocidade e temperatura dos rolos de puxamento,interferem diretamente na espessura dos filmes extrudados, em

consequência influencia na cristalinidade, propriedades mecânicas e de barreira dos filmes poliméricos.

## **2.6 Permeabilidade em filmes de nanocompósitos poliméricos**

Os filmes poliméricos devem proteger os produtos de danos físicos e da ação de gases, luzes, vapor de água e odores. Além de constituir uma barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior. A obtenção de filmes nanocompósitos tem atraído muito o interesse de pesquisadores, pois materiais baseados na inserção de nanoentidades, na forma de argilo-minerais em matrizes poliméricas, foram capazes de gerar materiais com elevadas propriedades mecânicas, de barreira, elevadas propriedades térmicas, entre outras. A permeabilidade representa a taxa de transmissão de vapor de água ou gases por unidade de área e espessura do material, em função da diferença de pressão parcial entre duas superfícies, sob condições específicas de temperatura e umidade relativa.

A alteração da propriedade de desempenho de um nanocompósito relativo à sua matriz base é um forte indicativo das condições morfológicas da argila. Com relação às propriedades de barreira, a redução da permeabilidade em relação à matriz polimérica pura tem sido atribuída ao elevado fator de forma das camadas de argilo-mineral, que aumentam o caminho livre percorrido por um determinado penetrante no material e a restrição imposta pela baixa mobilidade das cadeias poliméricas entre os espaços lamelares do argilo-mineral. Ou seja, as camadas da nanoargila criam um caminho difuso, mais tortuoso, como mostrado na figura 11 abaixo. Consequentemente, tanto mudanças na cristalinidade do material quanto o tortuoso caminho percorrido pela substância, devido à presença da argila, devem ser tomados em consideração para analisar o efeito de nanopartículas na permeabilidade de nanocompósitos (Morelli e Ruvolo Filho, 2010).

As propriedades de barreira de bionanocompositos dependem também, da orientação e do estado de dispersão de nanopartículas na matriz polimérica. Nanoargilas são nanopartículas mais eficazes do que fibras de nanocelulose para melhorar as propriedades de barreira. Bionanocompositos baseados nanoargila

ganharam mais importância na indústria de embalagens, devido à disponibilidade, facilidade de processamento e baixos custos em comparação com outras nanocargas como nanocelulose e nanotubos de carbono (Shankar e Rhim, 2016).

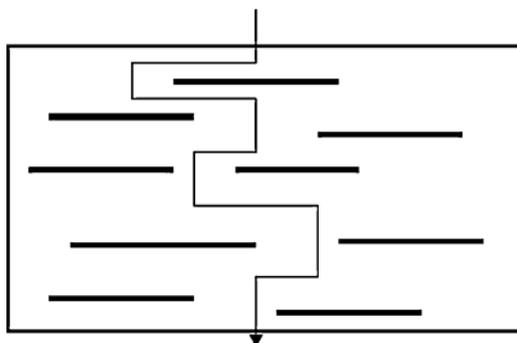


Figura 11 - Modelo proposto para o caminho de difusão em um polímero nanocompósito de argila, quando utilizado como uma barreira de gás (Adaptado: (Morelli e Ruvolo Filho, 2010).

Shankar e Rhim (2016) afirmam que a determinação das propriedades de barreira de um polímero é crucial para estimar o tempo de conservação do produto. A exigência de uma barreira específica nos sistemas de embalagens está relacionada com as características do produto e à sua aplicação final. Geralmente, plásticos são relativamente permeáveis a pequenas moléculas, tais como gases, vapor de água, vapores orgânicos e líquidos, de modo que proporcionam uma vasta gama de características de transferência de massa, variando de excelente a baixo valor de barreira. O vapor de água e o oxigênio são os dois dos permeantes mais estudados em aplicações de embalagens, porque podem transferir a partir do ambiente externo ou interno através da embalagem de polímero, resultando numa contínua mudança na qualidade do produto e prazo de validade.

O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água e a gases é imprescindível para se definir possíveis aplicações dos filmes em embalagens, pois, o grau de permeabilidade de um material condiciona a sua determinada utilidade. Existem aplicações de filmes que podem necessitar tanto de uma elevada permeabilidade, como também de uma baixa permeabilidade. Um material muito permeável ao vapor de água poderá ser indicado para embalagens de vegetais

frescos, enquanto um filme pouco permeável poderá ser indicado para produtos desidratados, por exemplo.

A permeação através de um filme polimérico ocorre em três estágios: a) sorção das moléculas do gás na superfície do filme, b) difusão do gás através do filme de acordo com a lei de Fick e, c) dessorção do gás na superfície oposta do filme. Em princípio, espera-se uma redução na difusividade do gás em nanocompósitos se comparados com a difusividade do gás na matriz de polímero puro. No entanto, o oposto pode ocorrer caso a presença das cargas gere porosidade ou defeitos superficiais que gerem caminhos livres para a difusão do gás através do filme (Morales *et al.*, 2010).

A Figura 12 ilustra o esquema de permeação de moléculas de gases ou vapores através de um filme polimérico, onde é possível observar a solubilização das moléculas na matriz polimérica, difusão através do filme e posteriormente dessorção para o lado de menor potencial químico.

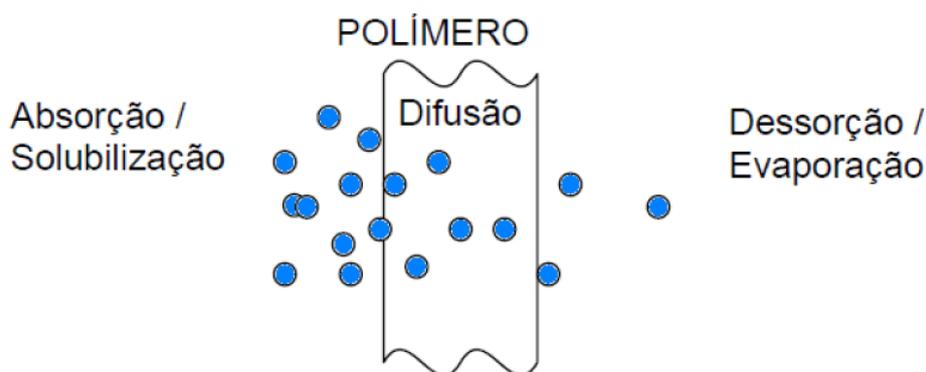


Figura 12 - Esquema de permeação em um filme polimérico (Willige, 2002).

A permeabilidade é medida diretamente por células experimentais, onde a membrana com uma dada espessura e área divide a célula em dois compartimentos. No primeiro compartimento começa a circular o gás permeante a uma dada pressão. Com o tempo o gás começa a permear pela membrana e a concentração do gás aumenta, no outro compartimento, até que se estabelece um fluxo constante, em estado estacionário, quando se faz a determinação da permeabilidade.(Park e Crank, 1968).

Para Van Willige (2002) o transporte do permeante através das regiões não cristalinas do polímero se caracteriza como difusão, processo pelo qual o gás permeante atravessa as zonas amorfas da matriz polimérica onde existe uma maior quantidade de espaços livres. A solubilidade depende das forças de Van der Waals entre o gás permeante e as moléculas do polímero que irá ser permeado. Quanto maior a interação entre as moléculas do permeante e o polímero, maior será a dissolução deste gás permeante através do filme.

A permeabilidade é determinada quando ocorre o estado estacionário de transferência de gases ou vapores, ou seja, quando ocorre fluxo constante do gás através do filme (Amini e Morrow, 1979)

A permeabilidade de um material polimérico está diretamente relacionada à estrutura e à composição molecular do material, além de também estar relacionada ao tamanho, estrutura molecular, polaridade e forma do permeante. Permeantes apolares se difundem mais em polímeros apolares, assim como os permeantes polares se difundem melhor nos fluidos polares. As moléculas de tamanho pequeno se difundem mais rapidamente que as maiores (Ashley, 1985)

Ashley (1985) alega que, quaisquer alterações de um polímero que aumentem a densidade, a orientação e o grau de cristalização provocarão uma diminuição da permeabilidade, porque tendem a diminuir o coeficiente de difusividade. A densidade de um polímero está associada aos espaços vazios na sua estrutura, o que facilita o fluxo do permeante. Um alto grau de cristalização resulta em boa barreira, visto que as regiões cristalinas são impermeáveis.

## **2.7 Degradação de polímeros**

Polímeros são largamente empregados na indústria de transformação, com uma vasta gama de aplicações, que vão desde materiais de baixa vida útil, como embalagens de produtos plásticos e convencionais, até aplicações especiais, como componentes de aeronaves e espaçonaves. A principal vantagem na utilização dos plásticos está na massa específica, quando comparada a outros materiais, como metais ou cerâmicas (Kumar *et al.*, 2009). Além disso, são extremamente resistentes a fatores físicos degradantes, como à radiação eletromagnética.

A degradação pode ser entendida como qualquer reação química destrutiva dos polímeros, que pode ser causada por agentes físicos e/ou químicos. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidenciada pela deterioração progressiva de suas propriedades, incluindo o seu aspecto visual.

A degradação de um polímero pode ser causada pela ação de um ou mais agentes. Nas degradações por agentes combinados, a análise fica muito complexa, caracterizando, em geral, situações muito severas. Quando os agentes de degradação são físicos podem ser: radiação solar e outras radiações, temperatura e atrito mecânico intenso (danos mecânicos). Quanto aos agentes químicos, podem-se ter: água, ácidos, bases, solventes e outros agentes químicos, oxigênio, ozônio e poluentes atmosféricos. Os agentes biológicos basicamente são: microorganismos, tais como fungos e bactérias (Agnelli, 1999). Além desses tipos de mecanismos de degradação, Koerner *et al.* (1990) ainda apresenta como agentes degradadores de polímeros a radiação por raios  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , expansão por absorção de líquidos, extração de um ou mais componentes do material polimérico e oxidação.

Os efeitos da degradação podem ser sentidos tanto no nível físico quanto químico, o que vai depender do período de exposição ao agente degradante. No primeiro caso, observa-se perda de propriedades mecânicas ou elétricas, por exemplo; já no segundo, observam-se mudanças estruturais e de composição molecular (Kumar *et al.*, 2009). Em muitos casos, todavia, alterações físicas se devem ao processo de degradação química. Com o conhecimento dos mecanismos de degradação, é possível obter efeitos antagônicos: melhorar o desempenho do produto, por meio da sua estabilização, ou desenvolver agentes degradantes para a produção de materiais mais facilmente degradáveis, com vistas à proteção ambiental.

Mais especificamente, a degradação polimérica é definida como um conjunto de reações que resultam no rompimento de ligações químicas da cadeia principal, o que produzirá fragmentos de baixa massa molar e/ou outros produtos de degradação (Lam *et al.*, 2008). Em um estudo pode-se avaliar de duas formas a degradação de um polímero: através do envelhecimento natural e através do envelhecimento acelerado.

A biodegradação é um processo conduzido por sistemas bióticos como: bactérias, fungos, enzimas, insetos, roedores, etc, com uma completa assimilação e desaparecimento do material, resultando em resíduos não tóxicos, orgânicos e seguros para o meio-ambiente (Pedroti, 2007)

Materiais poliméricos são normalmente degradados por hidrólise (fase da biodegradação), seguido de oxidação. Na fase inicial ocorre a desintegração, que está associada à deterioração das propriedades físicas: descoloração, fragilidade e fragmentação. A segunda fase, a última, é a conversão dos fragmentos dos polímeros, depois da quebra em tamanho menor, para CO<sub>2</sub>, água, biomassa (condições aeróbias) e CH<sub>4</sub> e biomassa em casos de condições anaeróbias e em energia para os microrganismos, em ambos os casos (Krzan *et al.*, 2006).

Polímeros contendo ligações hidrolisáveis ao longo da cadeia, isto é, ligações amida, éster e uréia, são suscetíveis à biodegradação por microrganismos. A presença de anéis aromáticos na cadeia polimérica influencia na taxa de biodegradação dos polímeros, ou seja, polímeros alifáticos tendem a degradar hidroliticamente mais rapidamente que polímeros aromáticos (Casarin *et al.*, 2013b).

Em característica definida por pesquisadores, os polímeros biodegradáveis quando degradados, devem ser fragmentados ou convertidos a compostos orgânicos mais simples, por via aeróbia ou anaeróbia, mineralizados e re-inseridos aos ciclos elementares tais como o do carbono, do nitrogênio e do enxofre (Rosa e Pântano Filho, 2003).

O envelhecimento acelerado também chamado de envelhecimento artificial, é realizado em laboratórios procurando-se simular condições ambientais adversas através dos componentes elementares: luz ultravioleta, calor, umidade e oxigênio que, atuando sobre os materiais, provocam sua degradação. Com esse tipo de avaliação, é possível um melhor entendimento do comportamento e desempenho dos materiais ao longo do tempo, sendo uma valiosa ferramenta que aferirá, entre outras características, a qualidade do material colocado no mercado.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Matriz polimérica

A matriz polimérica utilizada foi o poliéster biodegradável Poli(butileno adipato co-tereftálico) [PBAT], fornecido pela BASF, conhecido comercialmente como ECOFLEX® F C1200. Algumas das principais características desse material estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características do PBAT

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
<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/10min	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>GTR ao 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

Fonte: [www.basf.com.br](http://www.basf.com.br), 2016

### **3.1.2 Carga**

A carga empregada foi a argila organofílica comercial Cloisite® 20A, adquirida junto à Southern Clay Products - Texas/EUA. Segundo dados do fabricante, trata-se de uma montmorilonita com capacidade de troca catiônica de 0,95 meq/g argila, modificada com cloreto de amônio quaternário contendo dois grupos metila e os outros dois oriundos, predominantemente, de ácidos graxos saturados de cadeia linear de 18 átomos de carbono apresentando distância basal de 2,42 nm.

## **3.2 Metodologia**

### **3.2.1 Preparação dos Nanocompósitos**

#### **3.2.1.1 Preparação dos nanocompósitos em misturador interno**

Para o processamento dos compósitos poliméricos, formulações foram feitas com as seguintes proporções de componentes: 1,3 e 5% de argila organofílica na matriz polimérica (PBAT). Estas composições foram processadas 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-Büchler, operando a 160°C com rotores contrarrotacionais do tipo roller, a 60 rpm durante 10 minutos e fator de preenchimento de 85%.

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.

### 3.2.1.2 Preparação dos filmes nanocompósitos em extrusora

As diferentes amostras processadas no misturador interno foram granuladas em um moinho de facas e, em seguida, processadas em uma extrusora monorosca de bancada Lab-16 Chill roll AX PLÁSTICOS, Diadema/SP equipada com matriz plana, de modo a serem obtidos os filmes poliméricos. O equipamento operou com perfil de temperatura das três zonas de aquecimento de 180°C; velocidade de extrusão de 45 rpm; velocidade dos puxadores (rolos) de 26 rpm utilizando a rosca padrão (sem elementos de mistura). Na figura 13 é possível observar a extrusora de filmes utilizada para o processamento dos filmes. A espessura dos filmes foi determinada através de um micrômetro Mitutoyo, nº 7301, Shock proof.



Figura 13 - Extrusora de filmes poliméricos Chill roll AX PLÁSTICOS. (Ax plásticos,2016).

A extrusão plana foi realizado no Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

### 3.2.1.3 Espessura dos filmes

A espessura dos filmes foi medida em um micrômetro Mitutoyo, n° 7301, Shock proof. Os valores médios das espessuras obtidas para os diferentes filmes estão reportados na Tabela 2 :

Tabela 2 – Espessura média dos filmes de PBAT e dos nanocompósitos PBAT/C20A

Amostra	Espessura (µm)
PBAT	92,5 ± 6,4
PBAT + 1% C20A	103,3 ± 5,8
PBAT + 3% C20A	111,2 ± 2,5
PBAT + 5% C20A	128,75 ± 7,5

## 3.2.2 Caracterização das Amostras

### 3.2.2.1 Difração de raios X (DRX)

A argila e os filmes nanocompósitos PBAT/Argila foram caracterizados por difração de raios X (DRX). As análises foram conduzidas na temperatura ambiente em um difratômetro da marca Shimadzu modelo XDR-6000 (Figura 14), utilizando como fonte incidente a radiação K $\alpha$  do cobre, com comprimento de onda  $\lambda = 0,154$  nm. Os dados foram coletados em uma faixa angular  $2\theta$  de 2° a 12°, a uma velocidade de varredura de 1°/min. A distância interplanar basal foi avaliada através da aplicação da Lei de Bragg, equação 1.

$$d_{(001)} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$



Figura 14 - Difratorômetro da marca Shimadzu modelo XDR-6000.

As análises por DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Engenharia de Materiais do DEMa/CCT/UFCG - PB.

### 3.2.2.2 Análise da reometria do torque

Os testes no misturador interno foram realizados à velocidade e temperatura de parede constantes. Durante o último estágio do processamento (com o material completamente fundido), o torque  $Z$  é diretamente proporcional à viscosidade do fundido  $\eta$ :

$$Z \propto \eta \quad (2)$$

A viscosidade é uma propriedade muito sensível a pequenas variações na temperatura e na massa molar dos materiais, e pode ser utilizada para estimar o efeito do processamento e da incorporação de cargas na degradação dos polímeros durante o processamento. 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” (Dealy & Larson, 2006). Para o processamento (em taxa de cisalhamento e temperatura constantes) de um polímero fundido com índice de pseudoplasticidade  $n$ :

$$\eta \propto M_w^{2,5+n} \quad (3)$$

Para o caso do PBAT pode-se assumir  $n \approx 0,8$  nas condições de processamento adotadas (Costa *et al.*, 2015, Almeida *et al.*, 2016; Alves *et al.*, 2016).

Porém, como mencionado anteriormente, o torque também depende da temperatura. Conseqüentemente, a variação do torque durante o processamento, no seu estágio final, pode ser atribuída ao efeito combinado da variação da temperatura do fundido e da massa molar da matriz.

O efeito da temperatura na viscosidade, e portanto no torque, pode ser eliminado utilizando um torque ajustado à uma temperatura de referência:

$$Z^* = Z \exp\{\beta(T - T^*)\} \quad (4)$$

onde  $Z^*$  é o torque ajustado à temperatura de referência  $T^*$  (constante arbitrária, mas próxima da temperatura do fundido  $T$ )- esse torque é o que seria observado se a temperatura média na câmara de processamento fosse  $T^*$  (*constante*)\*- e  $\beta$  é o coeficiente exponencial de temperatura do material. No caso do PBAT, o valor  $\beta \approx 0,020^\circ\text{C}^{-1}$  foi determinado experimentalmente em nosso laboratório (Costa *et al.*, 2015).

Escolhido um intervalo de tempo terminal (ao final do processamento)  $\Delta t$  (no caso presente o intervalo entre 8 e 10 min de processamento), a variação relativa do torque ajustado à temperatura  $T^*$  é uma medida da taxa de degradação:

$$R_z = \frac{1}{Z^*} \frac{\Delta Z^*}{\Delta t} \quad (5)$$

onde  $Z^*$  é o torque ajustado médio no intervalo  $\Delta t$ . A taxa de variação da massa molar média ponderal pode ser estimada levando em consideração a dependência do torque com a massa molar:

$$R_M = \frac{1}{\Delta t} \left( \frac{\Delta Z^*}{Z^*} \right)^{1/(2,5+n)} \quad (6)$$

utilizando  $n = 0,8$  valor obtido para o PBAT a partir de dados experimentais (Costa *et al.*, 2015).

Se  $\Delta t$  é expresso em minutos,  $100R_z$  é o “% de variação de torque (ajustado) por minuto de processamento” e  $100R_M$  é o “% de variação de massa molar média ponderal por minuto de processamento”.

### 3.2.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Testes de calorimetria exploratória diferencial foram conduzidos em equipamento TA Instruments DSC Q20. As análises foram realizadas com amostras de aproximadamente 5 mg obtidas dos filmes extrusados, com programa térmico em três estágios: aquecimento de 25°C a 200°C, resfriamento até 25°C e reaquecimento até 200°C. Foi utilizado porta amostra de alumínio, com tampa selada. A razão de aquecimento/resfriamento foi mantida em 10°C/min e as determinações foram realizadas em atmosfera inerte, com um fluxo de gás nitrogênio com vazão de aproximadamente 50 mL/min. Os ensaios DSC foram realizados no Laboratório de análises térmicas da unidade acadêmica de engenharia de materiais – UFCG/PB.

O software do instrumento fornece a temperatura da amostra e o fluxo de energia entre a amostra e a vizinhança como funções do tempo, registrados em intervalos de 1 s.

Os eventos de mudança de fase foram identificados como picos endotérmicos (fusão) ou exotérmicos (cristalização) em torno da linha de base em um gráfico do fluxo de energia versus tempo.

A partir de um gráfico ampliado de fluxo de energia ( $J$ ) versus tempo ( $t$ ) foram traçadas as tangentes à curva  $J = J(t)$  antes e depois do evento. Determinou-se visualmente o tempo inicial ( $t_1$ ) e final ( $t_2$ ) do evento nos pontos em que a curva de fluxo de energia se distancia das tangentes.

Para um evento de cristalização, a cristalinidade relativa ou fração do polímero cristalizada – em relação ao total cristalizado durante o evento – ( $x$ ) é avaliada como função do tempo ( $t$ ) através da área entre a curva ( $J$ ) e uma linha de base virtual ( $J_0$ ), definida como a reta entre os pontos inicial e final:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (7)$$

onde:

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (8)$$

O parâmetro  $E_0$  – a área entre o pico  $J$  e a linha de base  $J_0$  – é a energia total liberada durante o evento exotérmico de cristalização. O calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero cristalizável ( $\Delta H_c$ ) é avaliado como:

$$\Delta H_x = \frac{E_0}{w_p m_s} \quad (9)$$

onde  $m_s$  é a massa de amostra e  $w_p$  é a fração mássica de polímero cristalizável (PBAT no caso presente). A mudança de cristalinidade durante o evento ( $\Delta X_c$ ) é estimada como:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_x}{\Delta H_m^0} \quad (10)$$

onde  $\Delta H_m^0 = 114$  J/g é o calor de fusão do PBAT 100% cristalino (Mondal *et al.*, 2014)

Para testes não isotérmicos em taxa de resfriamento  $\phi = |dT/dt|$  constante, a temperatura ( $T$ ) é uma função linear do tempo ( $t$ ):

$$T = T_0 - \phi(t - t_0) \quad (11)$$

onde  $T_0 = T(t_0)$ , um ponto de localização arbitrária. Gráficos em termos do tempo e da temperatura diferem somente em um fator de escala. Define-se o tempo desde o início do evento como:

$$\tau = t - t_1 \quad (12)$$

Um tratamento semelhante foi implementado para os eventos de fusão.

O fluxo de energia normalizado é avaliado dividindo a altura do pico  $|J - J_0|$  pela área total do mesmo. O fluxo normalizado é igual à taxa pontual de mudança de fase  $c$ ; a partir da Eq.(13):

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (13)$$

Os gráficos da fração fundida (ou cristalizada) versus o tempo ou a temperatura (sigmóide) e da taxa de fusão (ou cristalização) versus o tempo ou a temperatura descrevem ponto a ponto as características do evento de mudança de fase. A partir dos mesmos foram avaliados os parâmetros de fusão ou cristalização. Todos os parâmetros – exceto os tempos inicial e final do evento, que são estimados visualmente – foram avaliados numericamente com o programa INTEGRAL<sup>1</sup>. A utilização de um programa computacional customizado não forneceu resultados mais coerentes do que um procedimento puramente manual, mas assegura a *consistência* dos valores obtidos para diferentes testes.

#### 3.2.2.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Os nanocompósitos foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho em espectrômetro Spectrum 400 (FT-IR/FTNIR) Spectrometer da Parkin Elmer (Figura 15), com varredura na região entre 4000 e 650  $\text{cm}^{-1}$ , com 10 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

---

<sup>1</sup> Programa INTEGRAL versão 3, © 2010 by Eduardo Luis Canedo. <sup>1</sup>



Figura 15 - Espectrômetro Spectrum 400 (FT-IR/FTNIR) da Parkin Elmer.

As análises por FTIR foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos - LabSMaC – UFCG/PB.

### **3.2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A homogeneidade e distribuição de partículas na superfície de fratura dos filmes foram analisadas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Filmes foram fraturados em nitrogênio líquidos e as superfícies de fratura das amostras foram recobertas com ouro utilizando-se *sputter* Bal-Tec modelo SCD 005 (Figura 16).

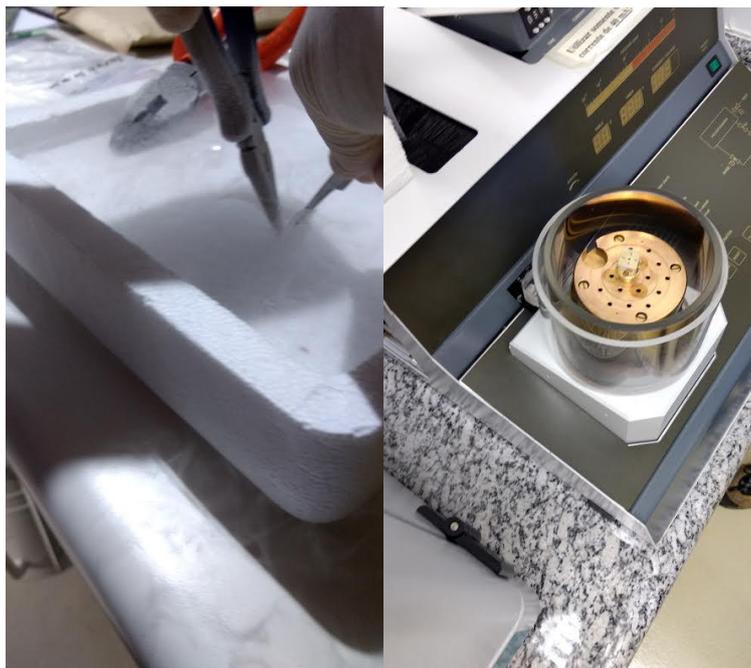


Figura 16 – Fratura dos filmes em nitrogênio líquido e recobrimento com ouro utilizando-se *sputter* Bal-Tec modelo SCD 005.

As micrografias na região de fratura foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura FEI Company, modelo Quanta 650 FEG (Hillsboro, OR, EUA) (Figura 17), sob voltagem de 15 kV, com diferentes magnificações. Foram utilizados os detectores de elétrons secundários para investigar a topografia dos materiais antes e depois do envelhecimento acelerado.

As análises da morfologia foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNANNO) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas / SP.

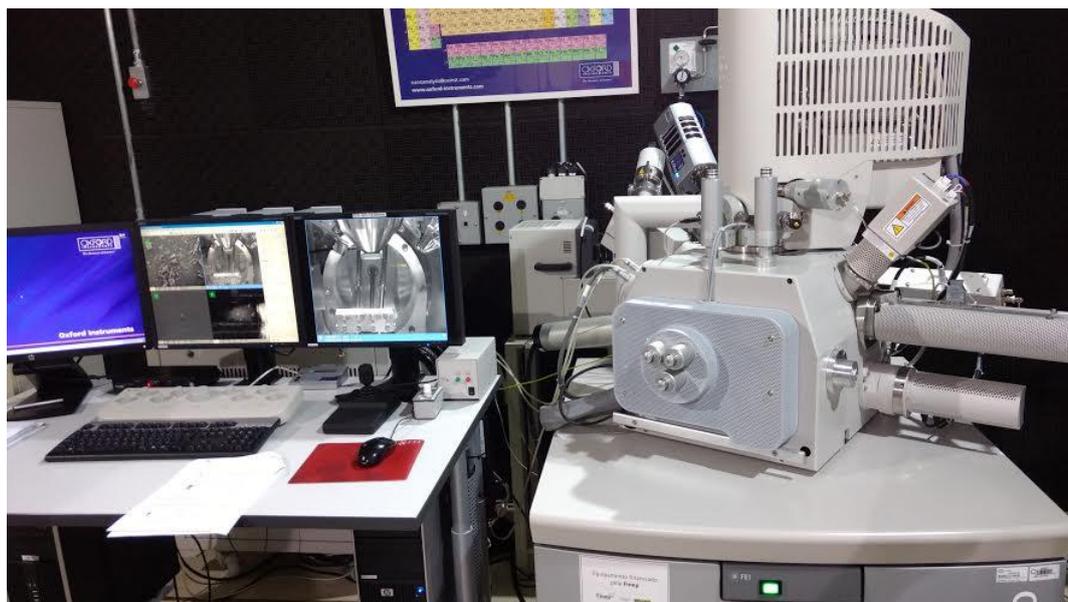


Figura 17 - Microscópio eletrônico de varredura FEI Company, modelo Quanta 650 FEG (Hillsboro, OR, EUA).

### 3.2.2.6 Ensaios de Biodegradação

O ensaio de biodegradação foi realizado em um solo simulado a partir de fertilizante orgânico simples (de esterco de galinha), da marca Vitaplan, terra fértil e húmus de minhoca, misturados manualmente por cerca de 30 minutos. O qual foi previamente, analisado por ensaio de fertilização a fertilidade do solo, no laboratório de irrigação e salinidade do departamento de engenharia agrícola da Universidade Federal de Campina Grande. A Tabela 3 apresenta a características químicas do solo utilizado.

O solo assim preparado foi dividido em partes iguais, distribuídas em caixas de acrílico e vidro, onde as amostras foram enterradas, em seguida foram colocadas em estufa com cerca de 30-35°C, com um unidade de umidificação para controle da umidade relativa do solo, mantendo a umidade relativa do ar em torno de 80% e do solo em torno de 60%, e foram realizadas remoções a cada 8 dias, durante 14 semanas. Os resultados reportados são valores médios de 5 amostras de cada composição. As figuras 18 e 19 abaixo mostram imagens do sistema de biodegradação utilizado.

Tabela 3 - Características Químicas do solo comercial utilizado para ensaio de biodegradação

<b>Características Químicas</b>	<b>Quantidades</b>
Cálcio (meq/100g de solo)	4,35
Magnésio (meq/100g de solo)	6,09
Sódio (meq/100g de solo)	0,18
Potássio (meq/100g de solo)	0,83
Hidrogênio (meq/100g de solo)	0,00
Alumínio (meq/100g de solo)	0,00
Carbonato de Cálcio Qualitativo	Presença
Carbono Orgânico (%)	2,40
Matéria orgânica (%)	4,14
Nitrogênio (%)	0,02
Fósforo assimilável (mg/100g solo)	6,43
pH H <sub>2</sub> O (1:2,5)	7,75
Cond Elétrica – (mmhos/cm) (Suspensão Solo- água)	4,84



Figura 18 – Estufa para ensaio de biodegradação.



Figura 19 – Caixa de vidro e acrílico utilizada para ensaio de biodegradação.

### 3.2.2.7 Envelhecimento acelerado por radiação ultravioleta (UV)

O envelhecimento acelerado das amostras desenvolvidas foi realizado utilizando-se câmara de intemperismo acelerado modelo EQUV (Equilam Ind. e Com.. Ltda., Diadema, SP) (Figura.20). As amostras foram condicionadas na câmara de modo que os feixes de raios UV incidissem a 90° sobre a superfície. A irradiação foi mantida constante à temperatura de  $50 \pm 3^\circ\text{C}$  durante períodos de 5,10,20 e 30 dias com irradiação contínua. O ensaio foi realizado no Laboratório Multidisciplinar de Pesquisa Acadêmica (LabMulPA) da Universidade São Francisco (USF, Itatiba/SP).



Figura 20 - Detalhes da câmara de envelhecimento acelerado modelo (Bardi,2016).

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

O teste de permeabilidade dos filmes planos aos gases dióxido de carbono e oxigênio foi realizado em um equipamento GPD-C Brugger (Figura 21) 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 desejado liberado no interior da câmara a uma taxa e a coleta de dados iniciada pelo equipamento.



Figura 21 – Permeômetro GPD-C Brügger

A área de filme testada corresponde a 78,4cm<sup>2</sup>. Neste teste a permeabilidade dos filmes (P) é calculada multiplicando-se o valor da solubilidade (S) pela difusividade (D) do material ambas obtidas no ensaio (Equação 14). 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.

$$P = D \cdot S$$

(14)

### **3.2.2.9 Propriedades mecânicas dos filmes**

Os ensaios de resistência à tração foram conduzidos à temperatura ambiente, em máquina universal de ensaios Emic (DL500) operando a uma velocidade de 50 mm/min, com uma célula de carga de 20 N, seguindo a norma ASTM D882, específica para ensaios mecânicos em filmes. Os resultados médios de 7 amostras foram reportados em função do teor de carga, antes e depois do envelhecimento. A espessura de cada amostra foi determinada através de um micrômetro. As dimensões dos corpos de prova foram de aproximadamente 10,0cm de comprimento e 1,0cm de largura.

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.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização das amostras

#### 4.1.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 22 apresenta os espectros de difração de raios X da argila organofílica C20A e das respectivas composições em estudo.

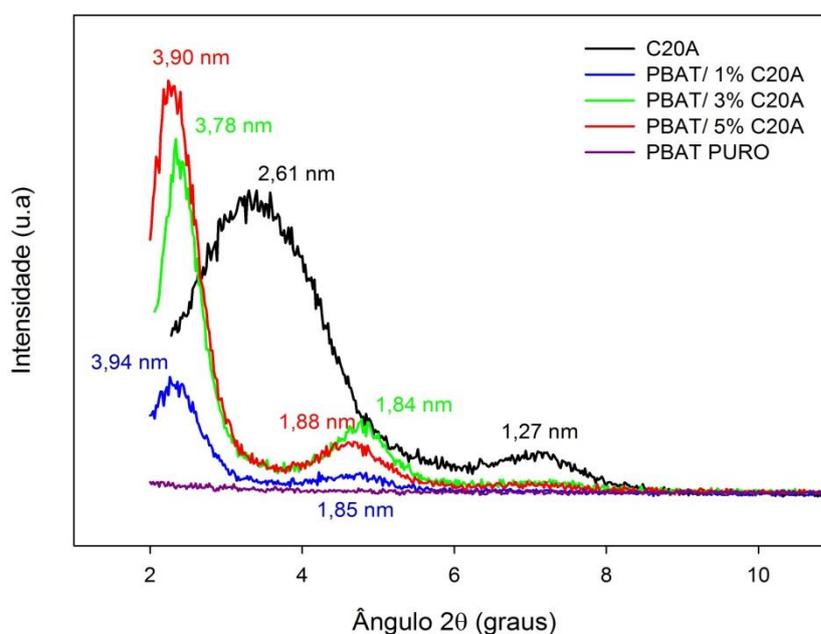


Figura 22 - Difração de raio X da argila organofílica(C20A),PBAT e PBAT/C20A.

No difratograma é possível observar dois picos característicos da argila organofílica, com máximos em  $2\theta = 3,38$  e  $6,93$ . Para as amostras de PBAT com 1,3 e 5% de C20A observa-se a presença de dois picos com máximos em  $2\theta = 2,26$ ,  $2,33$ ,  $2,23$ ,  $4,75$ ,  $4,77$ , e  $4,67$ . A partir dos dados obtidos foi possível calcular as distâncias interplanares basais para esses sistemas, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Distância interplanar basal d(001) dos compósitos produzidos

Amostra	Ângulo ( $2\theta$ )	d(001) (Å)	Ângulo ( $2\theta$ )	d(002) (Å)
C20A	3,38	26,07	6,93	12,72
PBAT/1%C20A	2,26	39,03	4,75	18,55
PBAT/3%C20A	2,33	37,84	4,77	18,48
PBAT/5%C20A	2,23	39,41	4,67	18,86

Os difratogramas mostram uma expansão significativa da argila após a incorporação na matriz polimérica, com a distância interplanar basal (separação entre as camadas de argila) aumentando de 2,6 nm para mais de 3,8 nm, bem como uma pequena expansão de 1,27nm para um máximo de 1,88nm. Estes resultados sugerem não só um bom grau de intercalação da cadeia polimérica na estrutura de argila, como qualifica os compostos como nanocompósitos intercalados.

#### 4.1.2 Análise da reometria do torque

A temperatura no interior da câmara de processamento (T) e o torque (Z) foram medidos em função do tempo (t) durante o processamento no misturador interno. Os resultados são apresentados na Figura 23.

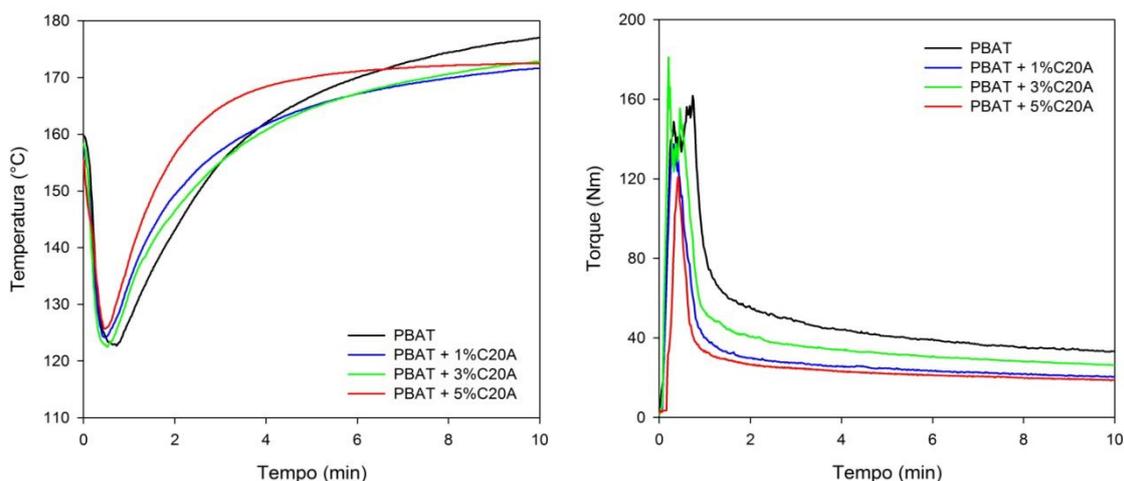


Figura 23 - Temperatura (a) e torque (b) como funções de tempo na câmara misturadora interna para PBAT e PBAT / C20A.

A partir dos dados obtidos (Figura 23) indicam que, a partir de 4 minutos de processamento, a matriz encontra-se substancialmente fundida. Dessa forma, assume-se que as mudanças de torque devido ao aumento do grau de dispersão são insignificantes durante o estágio final do processamento, que foi considerado como sendo os dois últimos minutos dentro da câmara, ou seja, de 8 a 10 minutos de processamento. Visto que a velocidade do rotor é constante, o torque e a viscosidade de fusão são, nesta fase, diretamente proporcionais, de modo que a diminuição do torque pode ser atribuída a aumentos na temperatura de fusão e a reduções na massa molar do polímero devido à degradação durante o processamento (Alves *et al.*, 2016).

O intervalo de tempo de processamento de 8 a 10 min foi escolhido para analisar a relação torque-temperatura-tempo de acordo com o procedimento descrito na metodologia, tomando como temperatura de referência  $T^* = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A Figura 24 mostra o torque ajustado, Eq. (4), durante os últimos 2 minutos de processamento.

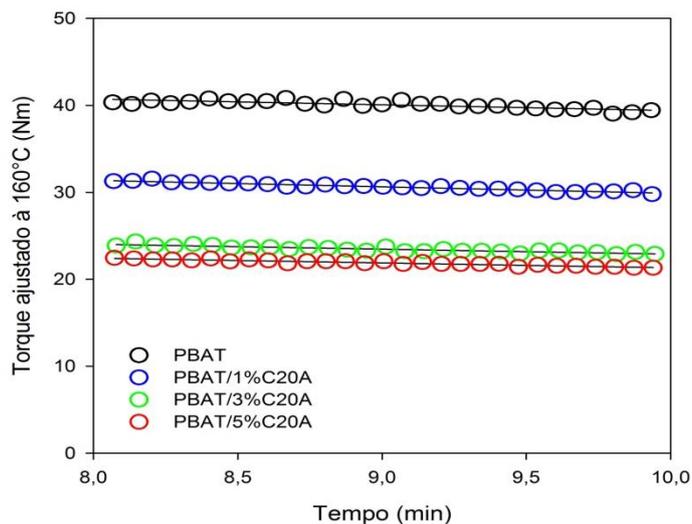


Figura 24 - Torque ajustado em função do tempo para PBAT e PBAT / C20A durante os últimos dois minutos de processamento.

Verifica-se que torque ajustado, que é uma função apenas da massa molar, diminui linearmente com o tempo, em todos os casos, mesmo que de forma mínima, durante o estágio final de processamento. A taxa de variação (a inclinação da reta) é maior para os nanocompósitos do que para a matriz pura, e depende (ainda que não muito fortemente) da concentração da carga (argila C20A). A redução do torque ajustado com o tempo durante esta fase sugere a degradação térmica incipiente da matriz polimérica durante o processamento.

A taxa relativa de alteração do torque ajustado é considerada como uma medida da taxa de degradação Eq. (5), conforme visto na metodologia. Vários parâmetros de interesse para o processamento da matriz PBAT pura e dos nanocompósitos PBAT/C20A, que podem auxiliar a quantificar o efeito da carga (C20A) na degradação da matriz, são apresentados na Tabela 5, incluindo os valores médios do torque ajustado a 160°C e duas versões da taxa de degradação: a taxa relativa de diminuição no torque ajustado,  $-R_z$ , e a taxa relativa de variação da massa molar média ponderal,  $-R_M$ , calculada de acordo com as Eqs. (5) - (6), mostradas na metodologia.

Tabela 5 - Parâmetros do reômetro de torque durante o estágio final de processamento (8-10min)

Amostra	$\bar{T}$ (°C)	$\bar{Z}^*$ (Nm)	$dZ^*/dt$	$R_z$ (min <sup>-1</sup> )	$R_M$ (min <sup>-1</sup> )
PBAT	175.9±0.75	40.20±0.48	-0.699	0.0174	0,00527
PBAT 1%	170.9±0.50	30.7±0.43	-0.735	0.0239	0,00724
PBAT 3%	171.9±0.64	23.4±0.34	-0.540	0.0231	0,0070
PBAT 5%	172.3±0.13	21.9±0.34	-0.558	0.0255	0,00773

No presente caso, observa-se um ligeiro aumento da taxa de degradação (Tabela 5) à medida que o teor de argila aumenta de 0% (matriz pura) para 5% de C20A. Essas pequenas alterações nas taxas, são atribuídas ao aumento da degradação da matriz pela presença da carga (C20A). No entanto, considera-se que as taxas são baixas e a degradação sob processamento pode ser desprezada na primeira aproximação. O mesmo pode ser observado na taxa de variação da massa molar média ponderal.

A Figura 25 mostra o torque médio ajustado no estágio final de processamento, é diretamente proporcional à viscosidade. A figura pode ser analisada em termos da viscosidade de uma suspensão de partículas sólidas (C20A) em uma matriz de polímero fundido (PBAT). Em geral, a viscosidade de materiais nanocompósitos aumenta acentuadamente com a concentração de partículas sólidas (Shenoy, 2013). No entanto, os resultados mostram que a viscosidade do PBAT puro é maior do que a viscosidade dos nanocompósitos, comportamento inesperado. A viscosidade dos compostos com argila diminui a medida em que aumenta o nível de enchimento, comportamento também inesperado.

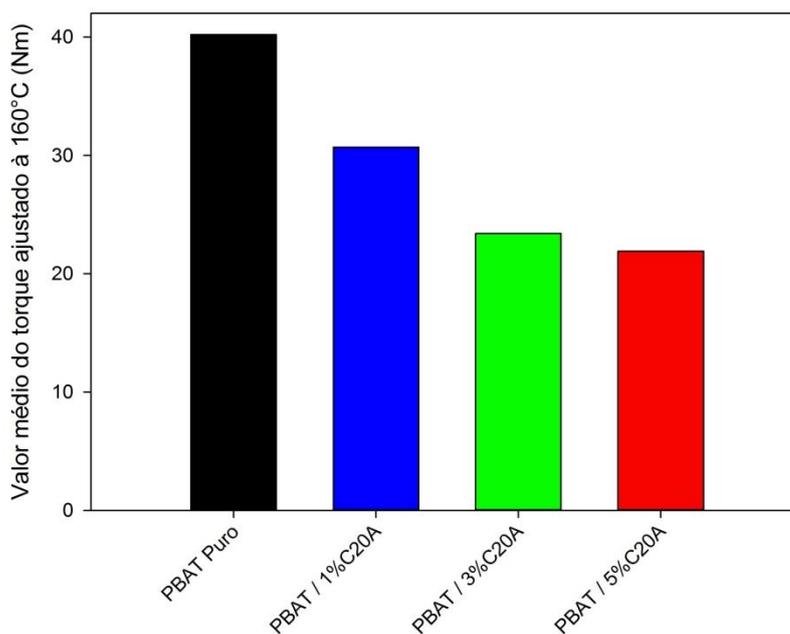


Figura 25 - Valor médio do torque ajustado no intervalo de tempo de processamento de 8 a 10 min para PBAT puro e PBAT / C20A

De acordo com Almeida *et al.* (2016) , uma possível explicação para esse fato improvável é baseada na instabilidade da matriz: o PBAT degrada durante o processamento e a degradação é afetada pelo tipo e concentração do material de enchimento. Todas as tendências observadas são consistentes com a análise anterior da taxa de degradação. A presença da carga tem certo efeito na degradação, reduzindo a viscosidade da matriz suficiente para superar o aumento que seria "normal" devido à presença de partículas sólidas suspensas na fusão.

#### 4.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Na Figura 26 estão apresentados os espectros na região do infravermelho da carga (C20A), da matriz pura (PBAT) e dos nanocompósitos PBAT / C20A - na forma de filmes -.

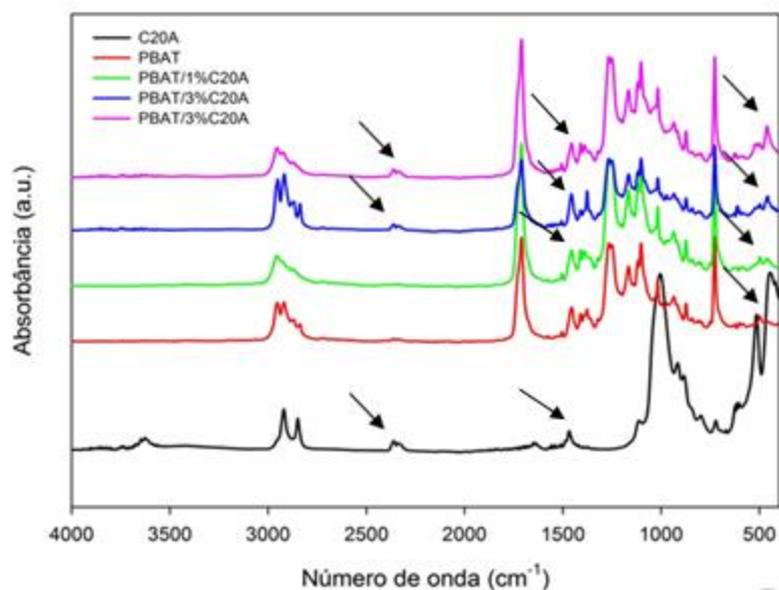


Figura 26 - Espectro infravermelho da argila organofílica (C20A), da matriz (PBAT) e dos nanocompósitos PBAT / C20A.

O espectro da argila organofílica Cloisite 20A revela picos de absorção em  $2915\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  correspondentes às vibrações de deformações axiais simétricas e assimétricas das ligações C-H nos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  do sal orgânico utilizado na organofiliação da argila, no entanto, ambos os picos foram sobrepostos com os picos do PBAT nos espectros de PBAT/Argila. Também foi verificado no espectro da argila o aparecimento de um pequeno pico na região de  $1468\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento das ligações N-H do cátion orgânico presente na argila, contudo o mesmo também foi sobreposto pelos picos do PBAT (Nam *et al*, 2016).

Os únicos picos que foram possíveis de observar a presença da argila no PBAT foi em cerca de  $2343\text{ cm}^{-1}$  e entre  $525$  e  $454\text{ cm}^{-1}$ , como indicado na Figura 19. Com o aumento do teor de argila na matriz polimérica esses pequenos picos foram se tornando mais evidentes. Em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$  observa-se picos intensos, característicos do PBAT, referentes a carbonila (C=O) presente nestes poliésteres. Também foi possível observar um pico único no espectro da argila em torno de  $3600\text{ cm}^{-1}$  referente a banda de hidroxila não estrutural, proveniente da absorção de umidade.

#### 4.1.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 27 apresenta as curvas de DSC, fluxo de calor versus tempo, executado com um programa de temperatura de três estágios (taxa de aquecimento e de resfriamento de 10°C/min), como foi descrito na metodologia, para os filmes de PBAT e PBAT/Argila organofílica.

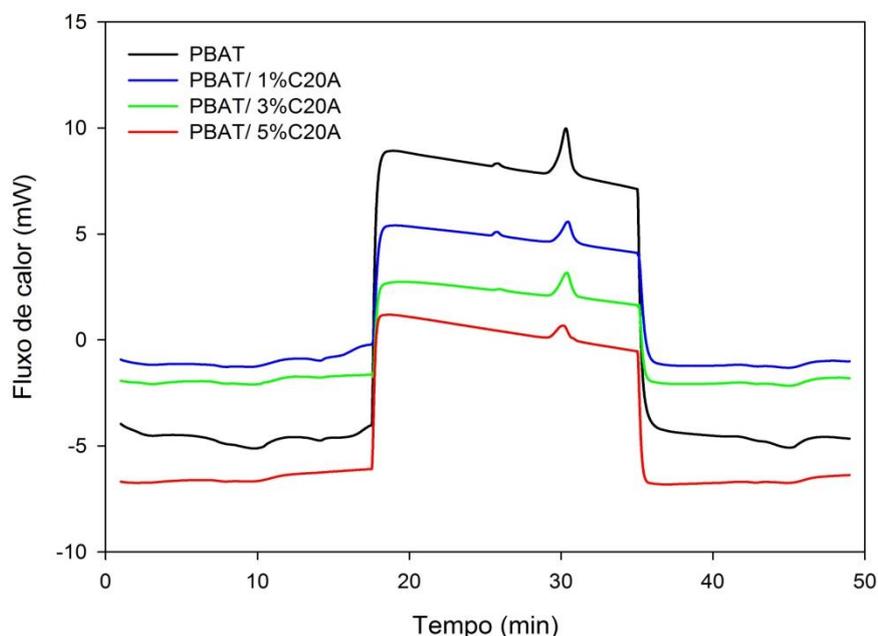


Figura 27 - Curvas DSC para a matriz polimérica (PBAT) e para os nanocompósitos PBAT/C20A.

Três eventos de mudança de fase são claramente identificados: a primeira fusão durante o aquecimento (fusão da fração cristalina), a cristalização a partir do fundido durante o resfriamento e a segunda fusão durante o reaquecimento.

A Figura 28 mostra a cristalinidade relativa e a taxa de cristalização em função de temperatura para todos os sistemas investigados.

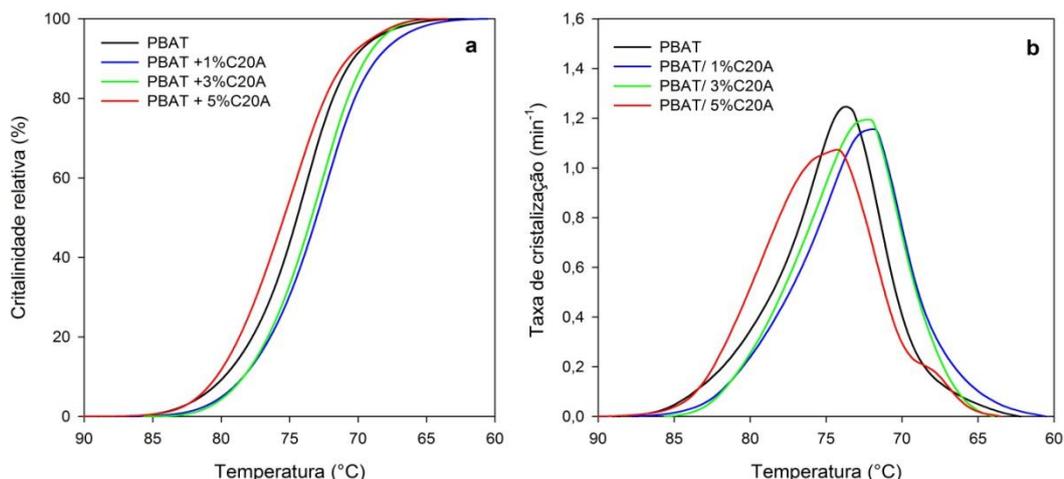


Figura 28 - Cristalinidade relativa (a) e taxa de cristalização (b) em função da temperatura para a cristalização do PBAT e dos nanocompósitos PBAT/C20A.

A Tabela 6 mostra alguns parâmetros típicos do processo de cristalização (resfriamento), incluindo a gama de temperaturas de cristalização (entre 0,1% e 99,9% de cristalinidade relativa), a temperatura de pico de cristalização  $T_{cp}$ , a taxa máxima de cristalização  $c_{max}$ , o calor latente de cristalização  $\Delta H^{\circ}_c$ , a cristalinidade  $\Delta X_c$  e o parâmetro  $\tau_{1/2}$  que corresponde ao tempo, medido desde o início do evento, necessário para fundir ou cristalizar 50% do polímero. O parâmetro é frequentemente citado na literatura, especialmente no caso da cristalização (*half crystallization time*).

Outro parâmetro incluído na Tabela 5 e 6 é a temperatura média de fusão ou de cristalização,  $T_{1/2} \equiv T_{50\%}$ : a temperatura em que a metade (50%) do polímero funde (ou cristaliza). A temperatura  $T_{1/2}$  é uma medida alternativa do ponto central do evento, mais conveniente, em nossa opinião, do que as temperaturas pico de fusão ou de cristalização.

A temperatura de cristalização não foi afetada pela presença e concentração da argila organofílica. A taxa de cristalização e a cristalinidade apresentaram reduções moderadas: cerca de 14% na taxa de cristalização máxima e 12% na cristalinidade, comparando o composto PBAT/5%C20A com a matriz pura. A temperatura média de cristalização  $T_{1/2}$  não foi afetada pela presença de argila.

Os resultados mostram que a presença de partículas de argila alterou ligeiramente a já difícil formação de cristais do PBAT que é um copolímero aleatório e, na ausência de delaminação significativa do silicato em camadas, este efeito mascarou o possível aumento da taxa de nucleação normalmente esperada em nanocompósitos. Este é um resultado muito positivo para a aplicação pretendida dos compostos como películas de embalagem transparentes.

Tabela 6 – Parâmetros da cristalização a partir do fundido (C1): PBAT e PBAT/ C20A.

Amostra	$T_{0,1\%} - T_{99,9\%}$ (°C)	$T_{1/2}$ (°C)	$\Delta T_c$ (°C)	$T_{cp}$ (°C)	$C_{max}$ (min <sup>-1</sup> )	$\tau_{1/2}$ (min)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta X_c$ (%)
PBAT	86.7 – 63.5	74,5	23,2	73.6	1.25	1.24	18.1	16.0
PBAT/1%C20A	85.4 – 62.0	73,0	23,4	72.0	1.16	1.24	17.0	15.0
PBAT/3%C20A	84.0 – 65.0	73,4	19,0	72.2	1.20	1.06	17.7	15.6
PBAT/5%C20A	87.1 – 65.0	75,4	22,1	74.2	1.07	1.17	16.1	14.1

O mesmo procedimento foi aplicado à fusão durante a segunda fase de aquecimento. A fração fundida e a taxa de fusão são representadas graficamente em função da temperatura na Figura 29, e os parâmetros típicos do evento de fusão para todas as composições testadas estão listadas na Tabela 7.

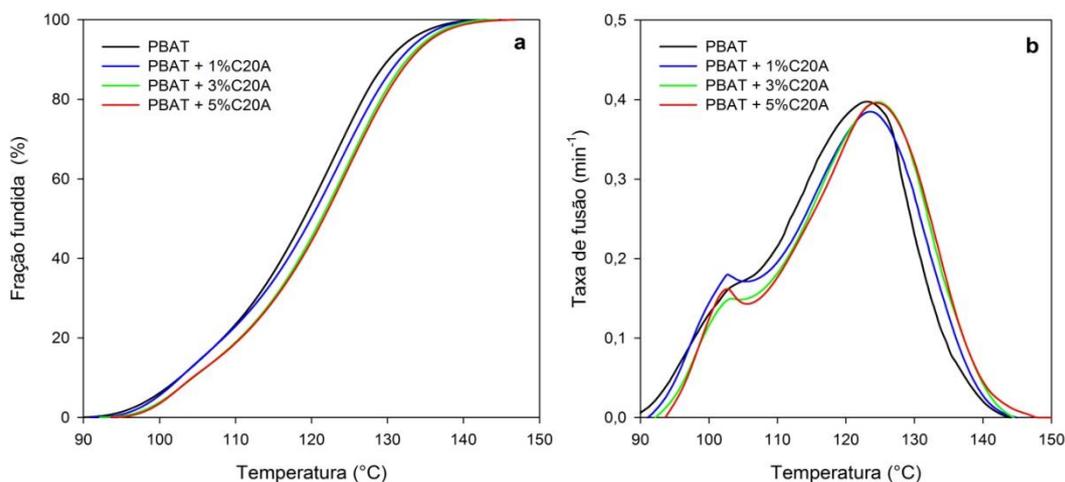


Figura 29 – Fração fundida (a) e taxa de fusão (b) em função da temperatura durante a fase de aquecimento para PBAT e nanocompósitos PBAT / C20A.

Tabela 7 – Parâmetros para segundo evento de fusão (F2): PBAT e PBAT/ C20A

Amostra	$T_{0,1\%} - T_{99,9\%}$ (°C)	$T_{1/2}$ (°C)	$\Delta T_m$ (°C)	$T_{mp}$ (°C)	$C_{max}$ (min <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta X_m$ (%)
PBAT	90.6 – 141.5	119,0	50.9	123.0	0.397	13.2	11.5
PBAT/1%C20A	92.6 – 142.2	120,0	49.6	123.6	0.385	12.0	10.5
PBAT/3%C20A	93.7 – 142.6	121,3	48.9	124.7	0.397	12.9	11.3
PBAT/5%C20A	95.0 – 145.1	121,6	50.1	125.0	0.396	12.6	11.1

A fusão da matriz polimérica é mostrada como um pico complexo, com um componente menor que funde a uma temperatura cerca de 20 °C inferior comparada ao evento principal. Observou-se um aumento de 2 °C na temperatura de pico de fusão e 3 °C no ponto de fusão final para o composto PBAT/C20A a 5%, em comparação com a PBAT de matriz pura, mas a taxa de fusão e a cristalinidade não foram afetadas. A temperatura média de fusão  $T_{1/2}$  (o parâmetro apropriado na avaliação de picos complexos) não foi afetada pela presença de argila. Novamente, a transição de fase foi, notavelmente, independente da presença da argila organofílica.

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

A permeabilidade aos gases de oxigênio e dióxido de carbono, medidos a 25 °C e umidade relativa de 0%, para as películas de PBAT e PBAT/argila organofílica com 1, 3 e 5% de C20A estão reportadas na Tabela 8 e ilustradas na Figura 30. Os valores de permeabilidade foram obtidos através da Eq. (14) mostrada na metodologia. Os dados indicam que a permeabilidade dos sistemas aos gases oxigênio e dióxido de carbono diminuiu com a incorporação e teor de argila.

A norma ASTM D-1434 “Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting” rege o funcionamento dos permeômetros comerciais para avaliar a permeabilidade de gases “permanentes” (oxigênio, nitrogênio, etc) através de filmes, aplicada por extensão a outros gases e vapores (CO<sub>2</sub>, etc.) A norma define a **taxa de transferência do gás** (*gas transmission rate*, **GTR**) como: “a quantidade de gás que passa através da unidade área do filme na unidade de tempo nas condições do teste”, com unidades no SI de mol/m<sup>2</sup>s. Tem como utilidade o controle de qualidade na linha de produção, quando as condições de medição são as mesmas em testes sucessivos.

A norma define também a **permeação** (*permeance*, **Π**) como a razão do GTR para a diferença de pressão parcial do gás entre as duas faces do filme  $\Delta p$  ( $\Pi = \text{GTR}/\Delta p$ ), com unidades no SI de mol/m<sup>2</sup>s·Pa. Dessa forma para melhor avaliar os resultados, a tabela 8 mostra além dos valores da permeabilidade a gases, o valor dos GTR's das amostras.

Tabela 8 - Permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono

Amostra	Permeabilidade (10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> STP/cm-h-bar) / GTR – (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -d-bar)			
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	GTR - O <sub>2</sub>	GTR - CO <sub>2</sub>
PBAT	32.2 ± 1.8	372 ± 13	1350 ± 0,5	2888 ± 0.6
PBAT/1%C20A	30.9 ± 4.7	159 ± 26	1235 ± 1.2	2256 ± 1.2
PBAT/3%C20A	23.9 ± 2.3	145 ± 26	1128 ± 2.5	1825 ± 1.6
PBAT/5%C20A	14.2 ± 0.4	125 ± 8	1080 ± 0,5	1667 ± 1.8

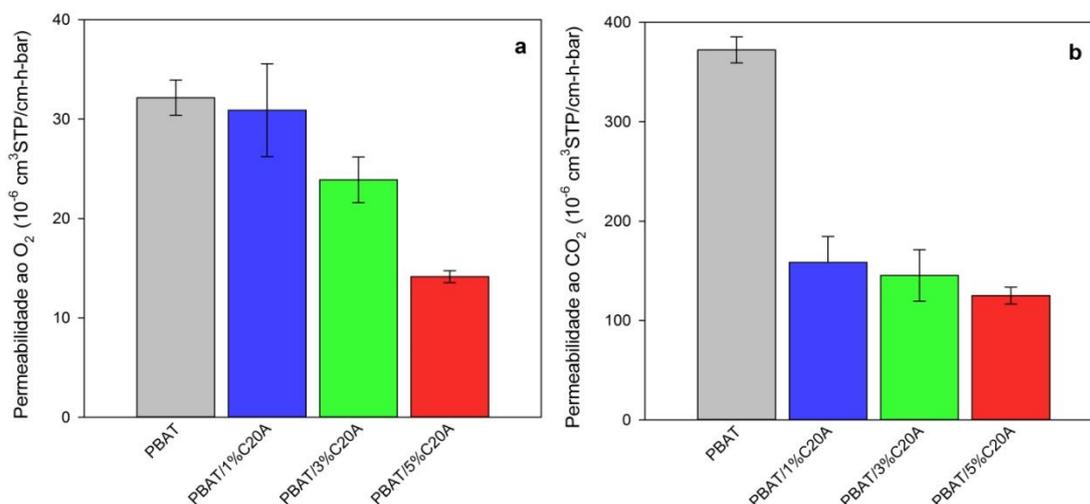


Figura 30 - Permeabilidade ao oxigênio (a) e ao dióxido de carbono (b) à temperatura ambiente para os filmes de nanocompósitos PBAT e PBAT / argila organofílica.

A presença e concentração de cargas inertes geralmente reduz a permeabilidade das películas. No presente caso, o efeito da argila organofílica foi muito significativo: a incorporação de 5% de C20A na matriz de PBAT resultou em uma queda de 44% na permeabilidade ao oxigênio e uma queda de 34% na permeabilidade ao dióxido de carbono em comparação com o valor da matriz pura. A adição da argila organofílica reduz a permeabilidade a valores comparáveis aos filmes de embalagens premium (HDPE, LLDPE), com valores de permeabilidade ao O<sub>2</sub> em torno de 108 e ao CO<sub>2</sub> em torno de 613 que são muito mais baixos do que o filme de LDPE comum (Van Krevelen e Te Nijenhuis, 2009).

Dessa forma, a adição de pequenas quantidades de argila resulta em melhores e excelentes propriedades de barreira. Sua presença nas camadas da matriz polimérica induz os gases a seguirem um tortuoso caminho através do polímero, ou seja a estrutura em camadas da argila bloqueia a transmissão dos gases através dos filmes. Dessa forma os resultados apontam que existiu uma boa interação da nanocarga com a matriz polimérica (PBAT), reduzindo a difusão dos gases através dos filmes. Esta redução está relacionada ao aumento da interação carga/matriz ou da dispersão das nanopartículas de argila que são nanocargas impermeáveis aos gases. Acredita-se que o aumento das propriedades de barreira

foi obtido devido à delaminação parcial das nanopartículas de argila no filme, conforme dados observados nos padrões de raios-x da Figura 22.

O O<sub>2</sub> é o principal componente que pode causar oxidação e que inicia várias alterações indesejáveis nos alimentos, tais como odor, cor, sabor e deterioração de nutrientes. Filmes proporcionando uma barreira adequada ao oxigênio podem ajudar a melhorar a qualidade dos alimentos e aumentar a sua vida útil.

A concentração de CO<sub>2</sub> é importante em aplicações específicas de embalagens de atmosfera modificada. Isto é, para alimentos que respiram (frutas e hortaliças), pode desacelerar o metabolismo, quando aplicado em determinada concentração.

Nossos resultados indicam, portanto, que os compostos em estudo apresentam propriedades de barreira eficientes para aplicação em embalagens de alimentos e revestimentos protetores, entre outras aplicações.

#### 4.1.6 Ensaios mecânicos

A Tabela 9 apresenta as propriedades mecânicas em tração para todos sistemas investigados: módulo elástico E, resistência à tração  $\sigma_{max}$ , alongamento na ruptura  $\epsilon_{max}$ . Valores médios e desvios padrão de 7 determinações são reportados.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas dos filmes de PBAT puro e PBAT/C20A

Amostra	Tensão (MPa)	Alongamento(%)	Módulo Elástico (Mpa)
<b>PBAT</b>	23,43 ± 0,83	884,27 ± 39,04	65,21 ± 5,82
<b>PBAT + 1%C20A</b>	22,00 ± 2,32	883,70 ± 37,75	83,63 ± 2,64
<b>PBAT + 3%C20A</b>	17,20 ± 1,30	839,04 ± 17,70	99,14 ± 4,22
<b>PBAT + 5%C20A</b>	14,82 ± 1,20	825,04 ± 39,49	121,61 ± 9,23

O comportamento do módulo elástico, resistência à tração e alongamento, para a matriz e para os sistemas PBAT/argila obtidos, em função do teor da carga, estão ilustrados nas Figuras 31 à 33 .

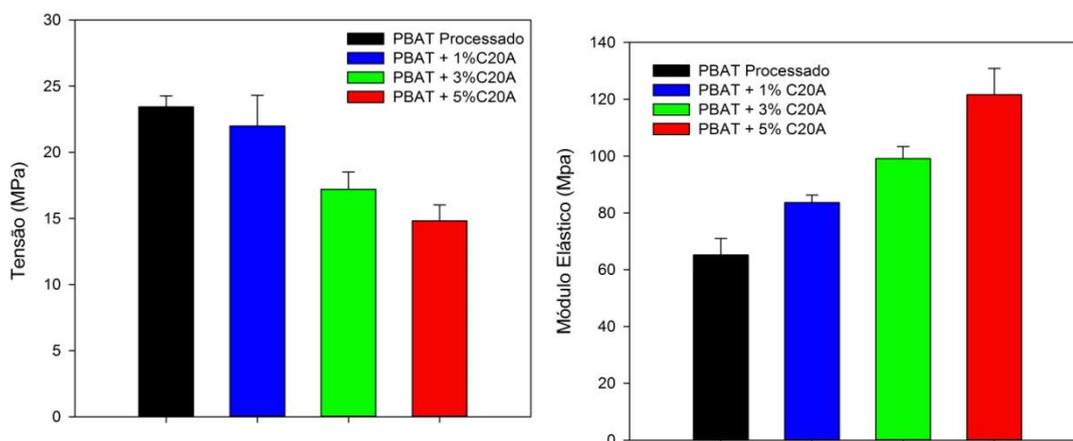


Figura 31 e 32 Tensão e módulo elástico dos filmes de PBAT puro e dos nanocompósitos

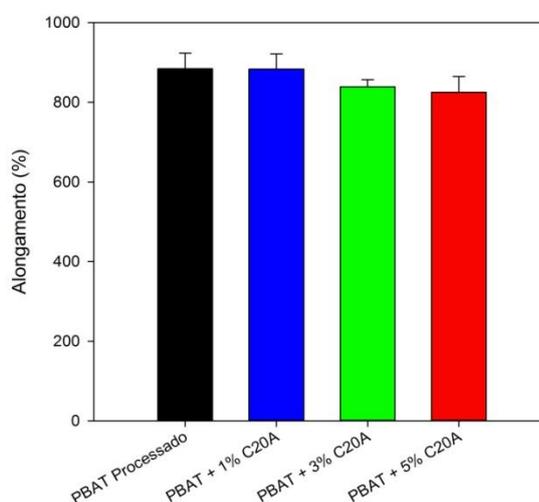


Figura 33 - Alongamento dos filmes de PBAT puro e dos nanocompósitos

Os resultados indicam que as propriedades mecânicas dos filmes foram afetadas com a incorporação da argila. Os resultados da tensão máxima mostram

que, para todos os sistemas houve redução desta propriedade quando comparadas ao filme puro, indicando que a carga não atuou como reforçante.

O módulo elástico dos sistemas aumentou com o teor de carga, que era esperado, pois a carga possui módulo elástico superior ao da matriz de PBAT e reduz a livre movimentação das cadeias do polímero. A incorporação de 5% de argila C20A resultou em aumento do módulo de aproximadamente 50% em relação ao da matriz. Estes resultados sugerem que a introdução da carga enrijeceu e enfraqueceu os filmes de PBAT.

Como esperado, alongamento na ruptura tendeu a diminuir com a incorporação e teor de argila. Essa redução, no entanto, foi relativamente pequena.

#### **4.1.7 Ensaio de biodegradação**

A Tabela 10 apresenta os valores médios e a 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 perda de massa aumenta com o tempo em contato com o solo e com o teor de argila incorporado, ou seja, as amostras com 5% de C20A biodegradam mais rapidamente do que as demais.

As curvas de perda de massa dos filmes de PBAT e dos nanocompósitos PBAT/argila são ilustradas na figura 34. Verifica-se que, quanto maior o tempo de incubação, maior a perda de massa dos filmes. As perdas de massa após 14 semanas de enterramento em solo foram de 1,20% e de 2,58% para os filmes de PBAT e de PBAT/5%C20A, respectivamente. Através do teste de Tukey, ao nível de significância de 5%, ficou evidenciado que as amostras de PBAT e PBAT/ 5%C20A foram as únicas que apresentaram diferenças estatisticamente significativas.

As mudanças na aparência das diferentes amostras ao longo do processo de degradação são mostradas na Tabela 11. Os resultados indicam que, com o aumento do tempo de enterramento no solo, as amostras PBAT, PBAT / C20A apresentaram mudanças de cor graduais. Após 4 semanas, as amostras deixam de ser brancas e começam a mudar de tonalidade. Com oito semanas essa mudança

de cor se torna mais acentuada. E com 14 semanas as amostras se encontram totalmente amareladas e um pouco mais frágeis.

Tabela 10 – Valores de variação de massa em função do tempo de biodegradação obtidos para os nanocompósitos PBAT/C20A

Tempo	Tempo de exposição (semanas)						
	1	3	5	7	9	11	14
Composição							
PBAT	0,16 ± 0,43 <sup>A</sup>	0,48 ± 0,20 <sup>A</sup>	0,85 ± 0,03 <sup>A</sup>	-1,10 ± 0,17 <sup>A</sup>	-0,66 ± 0,06 <sup>A</sup>	-0,78 ± 0,35 <sup>A</sup>	-1,20 ± 0,03 <sup>A</sup>
PBAT/1%C20A	0,22 ± 0,05 <sup>A</sup>	0,72 ± 0,11 <sup>A</sup>	0,89 ± 0,01 <sup>A</sup>	-0,73 ± 0,33 <sup>A</sup>	-0,68 ± 0,31 <sup>A</sup>	-1,29 ± 0,05 <sup>A</sup>	-1,33 ± 0,06 <sup>A</sup>
PBAT/3%C20A	-0,27 ± 0,34 <sup>B</sup>	-0,37 ± 0,13 <sup>B</sup>	-0,67 ± 0,11 <sup>A</sup>	-1,03 ± 0,13 <sup>A</sup>	-1,15 ± 0,14 <sup>B</sup>	-1,19 ± 0,16 <sup>A</sup>	-1,88 ± 0,09 <sup>A</sup>
PBAT/5%C20A	-0,07 ± 0,13 <sup>B</sup>	0,50 ± 0,06 <sup>B</sup>	0,88 ± 0,05 <sup>A</sup>	-0,97 ± 0,12 <sup>B</sup>	-1,04 ± 0,02 <sup>B</sup>	-1,32 ± 0,06 <sup>B</sup>	-2,58 ± 0,03 <sup>B</sup>

**Nota:** Os valores são dados como médias ± DP. Valores na mesma coluna para o mesmo tempo de exposição (isto é, 1,3,5,7,9,11 e 14), com as mesmas letras de sobrescrito inferior não são significativamente diferentes para o erro de tipo I (α) de 0,05, utilizando o teste de Tukey-Kramer

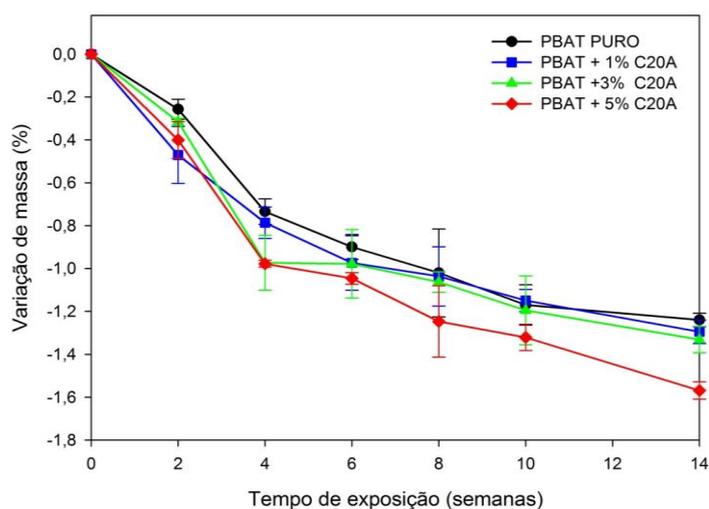
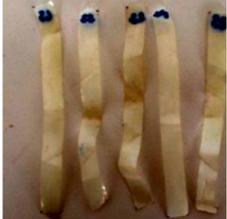
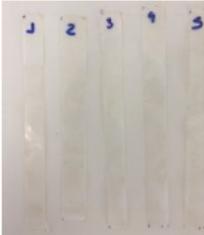
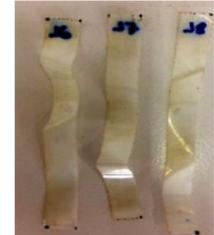


Figura 34 - Variação de massa PBAT e PBAT/C20A

Tabela 11 – Fotografias dos filmes de PBAT e PBAT/C20A

	Tempo de exposição (semanas)				
	0	3	9	11	14
PBAT					
PBAT +1%C20A					
PBAT +3%C20A					
PBAT +5%C20A					

#### 4.1.8 Envelhecimento Acelerado ultravioleta(UV)

Os resultados dos ensaios colorimétricos nas amostras estudadas após 30 dias de exposição UV em câmara de envelhecimento acelerado são apresentados como médias de testes em triplicata para filmes PBAT e PBAT/C20A.

O PBAT é susceptível à foto-degradação devido à presença de anéis aromáticos e grupos carbonila que atuam como fotossensibilizadores (Kijchavengkul *et al.*, 2006; Kijchavengkul *et al.*, 2008; Kijchavengkul, Auras, Rubino, Alvarado, *et al.*, 2010; Kijchavengkul, Auras, Rubino, Selke, *et al.*, 2010; Kijchavengkul *et al.*, 2011) Os anéis benzênicos podem absorver fótons UV, mas também são capazes de dissipar luz UV absorvida por deslocalização eletrônica. Os grupos carbonila podem absorver a luz UV e iniciar a geração de radicais livres por reações de tipo I e tipo II de Norrish.

Devido a estes mecanismos de múltiplos passos, os radicais livres formados se recombinarão e darão origem a um material reticulado. Este processo de recombinação reduzirá então a ductilidade e o filme se tornará mais frágil e rígido (Kijchavengkul *et al.*, 2011).

A Tabela 12 mostra os resultados de colorimetria obtidos em escala RGB (red = vermelho, green = verde e blue = azul) para os filmes de PBAT e PBAT/C20A após serem submetidos ao ensaio de envelhecimento acelerado.

É possível observar que os valores de R (red = vermelho) variaram com o tempo de exposição, observando-se um aumento significativo quando o PBAT puro foi comparado com o PBAT/5%C20A. O mesmo aconteceu com os valores de G (green = verde) observados nos filmes que aumentaram com o passar do tempo de exposição. Por sua vez, os valores de B (blue = azul) diminuíram em sua maioria com 30 dias de exposição, sendo a composição com 5% de argila a que apresentou uma diminuição mais significativa da cor. Houve uma clara tendência dos valores R e G que aumentaram até 20 dias de exposição e diminuírem aos 30 dias. Não foi possível identificar se essa redução continua em tempos mais longos uma vez que o teste foi suspenso em 30 dias.

Tabela 12 – Resultados da colorimetria na escala RGB para os filmes de PBAT e PBAT/C20A envelhecidos por UV.

	<b>Tempo de Exposição</b>	<b>R</b>	<b>G</b>	<b>B</b>
<b>PBAT</b>	0	156,33± 20,64	165,66±4,04	199,66±5,50
	5	180,00±4,0	197,66±3,51	179,33±4,04
	10	203,0±7,80	219,33±7,57	188,33±5,13
	20	220,33±4,16	229,66±4,04	189,00±2,00
	30	178,33±0,57	184,00±1,00	139,66±1,52
<b>PBAT+1%C20A</b>	0	249,66±21,45	282,66±20,55	327,00±20,66
	5	330,66±6,35	352,00±6,55	301,00±7,81
	10	278,66±4,50	297,66±4,50	188,33±5,13
	20	220,33±4,16	229,66±4,04	255,66±6,65
	30	155,66±7,37	155,00±8,18	110,66±6,02
<b>PBAT+3%C20A</b>	0	130,66±2,08	150,66±2,08	190,00±2,64
	5	175,66± 4,50	196,00±5,00	182,33±5,50
	10	178,00±12,00	195,33±10,59	170,00±5,29
	20	263,33±12,05	274,33±11,01	211,00±8,71
	30	298,33±6,02	292,00±2,00	197,00±4,00
<b>PBAT+5%C20A</b>	0	231,66±2,88	260,00±3,60	301,00±4,35
	5	310,33± 4,93	333,00±3,60	282,00±3,60
	10	268,00±8,54	282,00±8,54	221,33±4,93
	20	312,00±3,73	320,66±5,81	237,33±3,59
	30	285,00±10,00	279,00±9,84	186,66±5,85

A Tabela 13, mostra os resultados de colorimetria obtidos em escala HSL (hue = tonalidade, saturation = saturação e lightness = claridade) para os filmes em estudo, submetidos a envelhecimento acelerado.

Observa-se que existiu uma grande variação na tonalidade (H) das amostras, com efeito significativo da argila nessa propriedade. Foram observadas reduções na tonalidade de todas as composições investigadas (polímero puro e compósitos) em função do tempo de envelhecimento UV. Essas reduções foram mais significativas nas amostras dos compósitos pois enquanto a amostra de PBAT

teve uma redução de cerca de 70% , a dos compósitos PBAT/argila foi de aproximadamente 94% após 30 dias de exposição UV. O material que inicialmente era transparente e incolor apresentou um progressivo amarelamento com o aumento do tempo de exposição atribuído à cisão de cadeia e provável remoção de grupos carbonila e/ou formação de ligações conjugadas , ou seja, a fotodegradação altera a estrutura das cadeias do pbat.

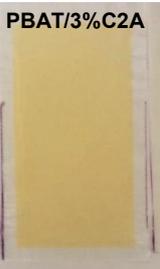
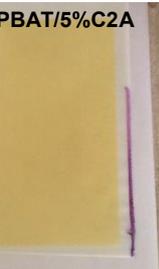
A saturação (S) indica a pureza ou a intensidade de cor nas amostras. Foram observadas variações nessa propriedade com o aumento do tempo de exposição, comprovando as alterações nas cores dos filmes. O resultado apresentado para a amostra não envelhecida é bem diferente daqueles apresentados para as amostras fotodegradadas. Para a luminosidade (L) observa-se algumas variações, sendo a amostra com 5% de C20A com maiores valores de luminosidade.

A Tabela 14 a seguir mostra fotos das amostradas envelhecidas, onde é possível observar as mudanças de tonalidades e textura dos filmes com o decorrer do tempo de envelhecimento. Decorridos 30 dias de exposição, as amostras estão bem mais amareladas e com texturas mais enrugadas, quando comparadas às demais, o que é tido como indicativo de alterações na estrutura química das amostras.

Tabela 13 - Resultados da colorimetria na escala HSL para os filmes de PBAT e PBAT/C20A envelhecidos por UV

<b>Filme</b>	<b>Tempo de Exposição</b>	<b>H</b>	<b>S</b>	<b>L</b>
<b>PBAT</b>	0	609,66±0,57	159,66±5,13	166,33±7,76
	5	358,00±2,0	50,00±00	180,33±5,68
	10	252,00±4,58	76,00±4,35	194,00±8,71
	20	206,66±4,61	97,66±1,52	188,33±3,56
	30	193,33±6,42	129,00±6,08	161,66±7,57
	<b>PBAT+1%C20A</b>	0	601,33±3,78	136,33±1,05
	5	240,33±10,40	77,33±7,50	319,33±4,04
	10	238,33±1,21	88,33±9,86	262,66±4,04
	20	215,33±3,05	112,33±4,16	283,66±1,46
	30	38,33±0,57	166,66±6,50	123,66±1,52
<b>PBAT+3%C20A</b>	0	611,66±1,15	184,33±0,57	155,33±8,50
	5	385,00± 1,78	55,33±2,51	174,66±8,02
	10	276,33±1,57	71,66±3,51	178,00±1,71
	20	194,66±5,85	131,00±6,55	233,00±1,46
	30	38,66±1,15	190,00±10,44	240,33±1,15
<b>PBAT+5%C20A</b>	0	599,66±2,88	139,33±6,65	249,00±1,34
	5	230,66± 1,22	87,00±5,00	301,00±6,55
	10	200,00±2,64	127,66±4,16	270,33±2,88
	20	184,33±9,29	152,00±1,78	274,66±2,36
	30	37,00±1,00	214,33±9,60	222,33±6,80

Tabela 14 – Fotografias das amostras envelhecidas por UV

Tempo de Exposição	Amostras			
<b>5 dias</b>				
<b>10 dias</b>				
<b>20 dias</b>				
<b>30 dias</b>				

Para ilustrar melhor a mudança na tonalidade (H) das amostras foi feita uma extrapolação dos resultados, onde os valores obtidos na escala H do colorímetro (0-1000) foram transformados em valores dentro da escala de cor real (0-256). Valores fixos de saturação e luminosidade, 200 e 120 respectivamente, foram utilizados que a variação de tonalidade ocorrida durante o envelhecimento UV fosse

visualizada mais facilmente. A distorção da cor nas imagens, ainda que proporcional aos valores medidos, permite apreciar diferenças de tonalidade invisíveis a olho nu. A figura 35 abaixo mostra como se deu essa variação.

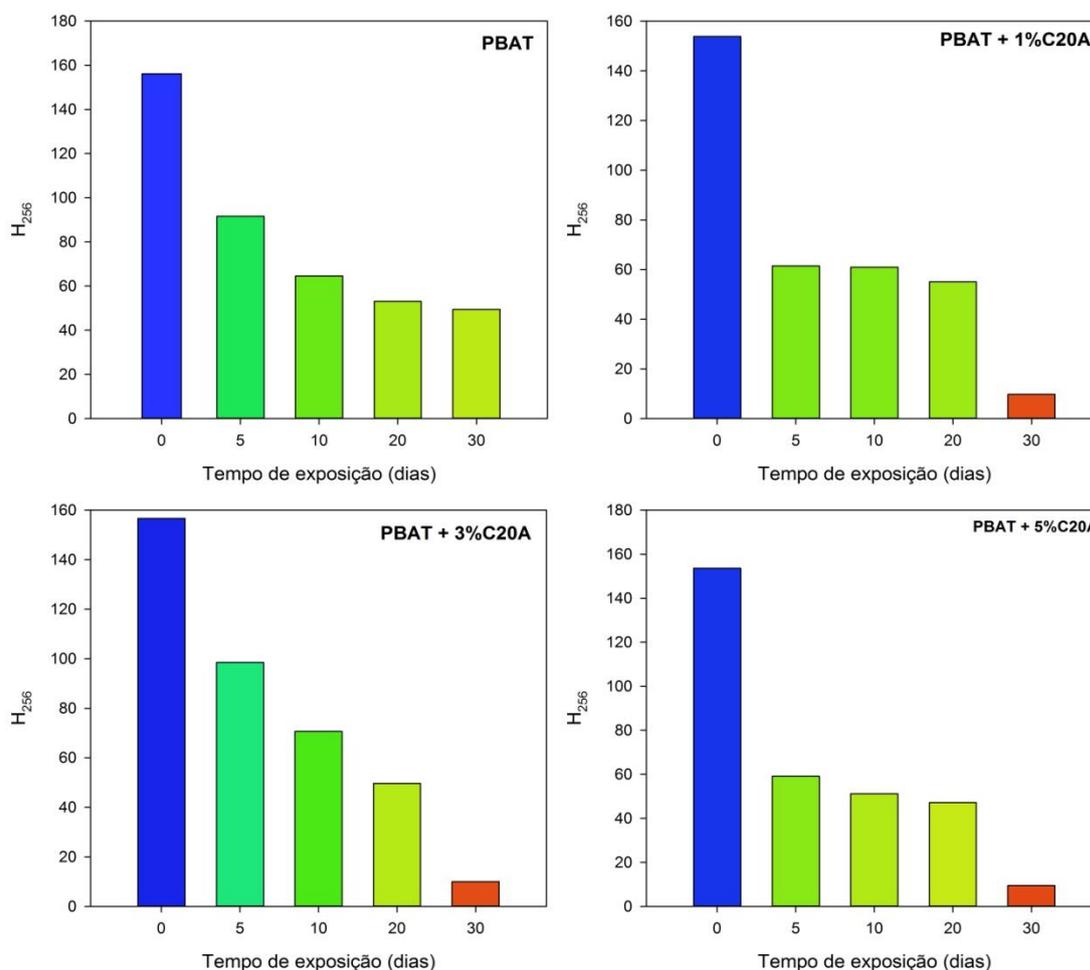


Figura 35 - Representação gráfica da tonalidade (H) dos filmes de PBAT e PBAT/C20A envelhecidas por UV para valores fixos da saturação e claridade.

Observa-se uma grande variação na tonalidade das amostras com o tempo de envelhecimento e com o teor de carga. As amostras com argila saíram de tons azuis bem definidos para tons avermelhados. Enquanto que a matriz pura saiu do tom azul para um esverdeado.

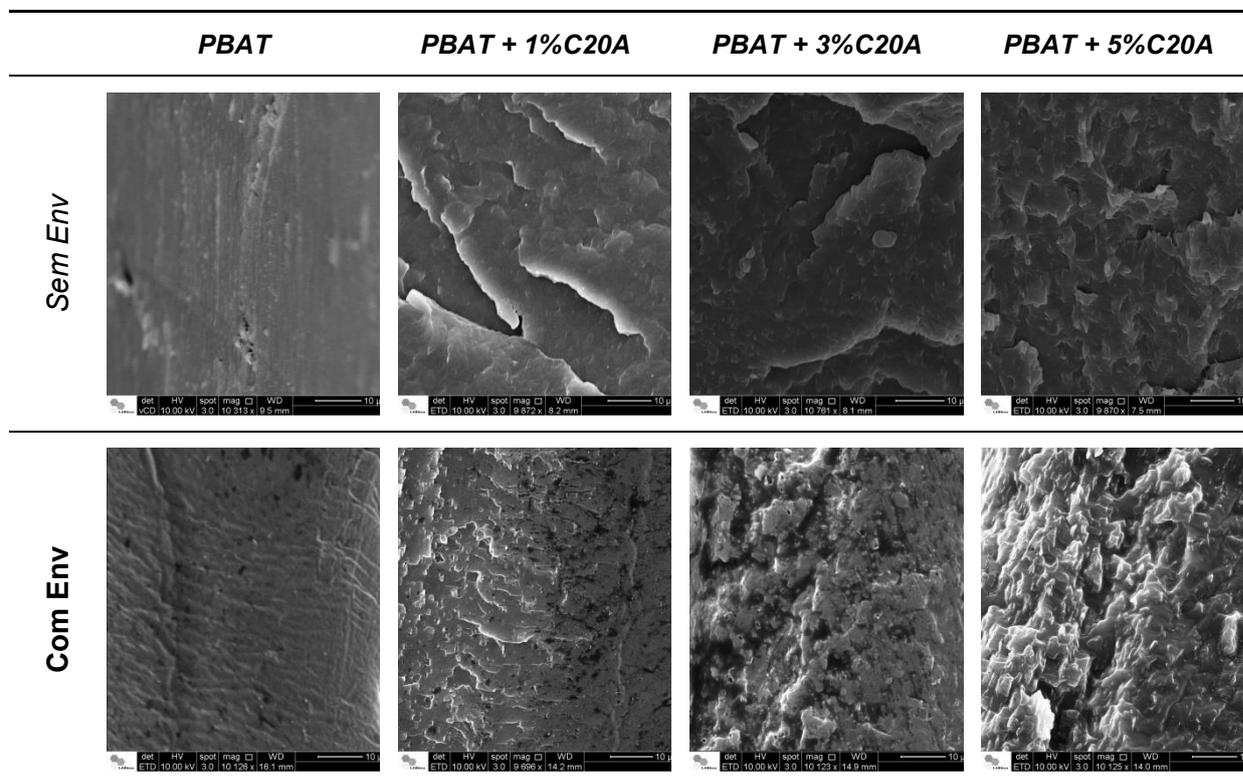
#### 4.1.8.1 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

A tabela 15 apresenta as micrografias das superfícies fraturadas dos filmes de PBAT e PBAT/C20A com e sem envelhecimento acelerado por radiação UV durante 30 dias.

Não foi possível observar a distribuição da argila na matriz polimérica, ou seja, nas imagens dos filmes nanocompósitos não se observa claramente separação de fases entre argila e polímero. Através das micrografias é possível observar as diferenças topográficas dos sistemas com e sem argila. Para o filme da matriz pura, é nítida a ausência de rugosidade, observando-se uma superfície mais homogênea. Nos filmes com a presença da carga, observa-se superfícies de fratura mais rugosas à medida que se adiciona mais argila.

É possível perceber o efeito do envelhecimento acelerado por radiação UV pela diferença no aspecto das amostras dos nanocompósitos quando comparamos com os filmes de PBAT puro. Verifica-se nos sistemas contendo argila uma superfície de fratura frágil, danificada e a presença de alguns aglomerados e porosidades. Com o envelhecimento essa superfície torna-se aveludada e porosa. Nos sistemas sem envelhecimento observa-se uma superfície de fratura com aparência mais dúctil e quando envelhecida aparenta tornar-se mais frágil, mais deteriorada.

Tabela 15 - Micrografias da superfície de fratura dos filmes de PBAT e PBAT/C20A com e sem envelhecimento acelerado por irradiação UV, com aumento de 10000x



#### 4.1.8.2 Ensaio de biodegradação após envelhecimento

A Tabela 16 apresenta os valores médios e a estimativa do desvio padrão para a perda de massa de cada composição submetida ao ensaio de biodegradação após serem submetidas ao envelhecimento acelerado UV. Os resultados evidenciam que, conforme aumenta o tempo em contato com o solo, aumenta-se a quantidade de perda de massa do material e, tal como observado anteriormente para sistemas não envelhecidos, a perda de massa aumenta com o teor de argila dos sistemas. As amostras com 5% de C20A demonstraram ser mais biodegradáveis do que as demais.

No entanto, o PBAT sem ter sofrido o envelhecimento acelerado UV, se degrada muito lentamente (1,2% de perda de massa, após 14 semanas). Porém, quando exposto à radiação UV, se fragmenta e perde 62,5% de massa em apenas uma semana de exposição. As amostras contendo argila, por sua vez, perdem massa mais lentamente do que o PBAT puro irradiado, ainda assim, completamente ao longo do tempo de exposição. A perda de massa total aumenta com o tempo de exposição e o teor de argila para as amostras. Dessa forma, a cinética da degradação é mais lenta nas amostras irradiadas contendo argila.

Tabela 16 - Valores de variação de massa em função do tempo de biodegradação obtidos para os nanocompósitos PBAT/C20A submetidos ao envelhecimento por irradiação UV.

Tempo de exposição	Tempo de exposição (semanas)						
	1	3	5	7	9	11	14
Composição							
PBAT	0,16± 0,43	0,48 ± 0,20	0,85 ± 0,03	-1,10 ± 0,17	-0,66 ± 0,06	-0,78 ± 0,35	-1,20 ± 0,03
PBAT – 5d	-49,30 ± 3,83	-	-	-	-	-	-
PBAT – 30d	-62,51 ± 3,44	-	-	-	-	-	-
PBAT/1%C20A	0,2227 ± 0,05	0,72 ± 0,11	0,89 ± 0,01	-0,73 ± 0,33	-0,68 ± 0,31	-1,29 ± 0,05	-1,33 ± 0,06
PBAT/1%C20A – 5d	-6,72 ± 1,53	-10,94 ± 0,68	-36,74 ± 3,28	-54,02 ± 2,39	-	-	-
PBAT/1%C20A – 30d	-28,50 ± 3,86	-54,99 ± 2,76	-	-	-	-	-
PBAT/5%C20A	-0,07 ± 0,13	0,50 ± 0,06	0,88 ± 0,05	-0,97 ± 0,12	-1,04 ± 0,02	-1,32 ± 0,06	-2,58 ± 0,03
PBAT/5%C20A – 5d	0,84 ± 0,60	-2,69 ± 0,72	-13,14 ± 0,37	-26,50 ± 0,55	-39,31 ± 2,88	-48,31 ± 1,95	-
PBAT/5%C20A – 30d	-7,23 ± 0,55	-40,26 ± 1,35	-87,91 ± 6,53	-	-	-	-

As curvas de perda de massa do PBAT e seus filmes nanocompósitos são mostrada a seguir para o intervalo de radiação de 5, e 30 dias (Figuras 36 a 39). É perceptível que quanto maior o tempo de envelhecimento, maiores foram as perdas de massa do filme PBAT. Quando se compara os filmes de PBAT puros com e sem envelhecimento notamos uma diferença substancial na perda de massa do material (Figura 36). O PBAT sem envelhecimento acelerado durante quatorze semanas obteve uma perda de massa em torno apenas de 1,20%, enquanto que o PBAT após ter sido submetido ao envelhecimento acelerado por 30 dias, quando biodegradado durante uma semana apresentou uma drástica perda de massa em torno de 62,51%. Em tempos mais longos de enterramento em solo essas amostras fragmentaram-se completamente, impedindo sua pesagem.

Conclui-se, portanto que, para sofrer biodegradação significativa (grande perda de massa) o PBAT necessita ser previamente envelhecido . Acredita-se que a exposição à radiação UV e temperatura seja necessária para que haja quebra das suas ligações e alteração em sua estrutura química, resultando na fragmentação do polímero. De modo geral, os materiais antes de serem compostados passam longos períodos expostos a céu aberto absorvendo diversos tipos de radiações e submetidos a diversas condições climáticas.

Para o presente estudo, esses resultados foram muito significativos. O mercado exige que os materiais sejam estáveis durante o uso , ou seja, que não se degradem tão rapidamente. Esse estudo demonstra que a biodegradabilidade do PBAT é fortemente afetada quando o material é submetido a algum tipo de envelhecimento acelerado prévio.

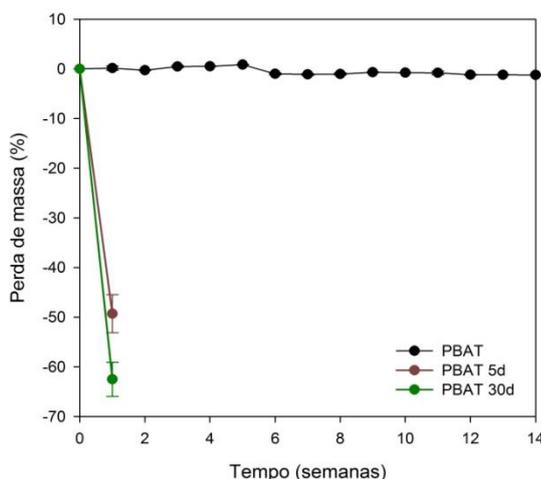


Figura 36 - Variação de massa PBAT com e sem envelhecimento acelerado UV.

O compostamento dos nanocompósitos foi distinto daqueles das amostras de PBAT puro. A cinética de degradação das amostras irradiadas contendo argila foi mais lenta do que aquela exibida pela matriz pura, porém, de modo geral, a perda de massa ao final do processo tendeu a aumentar com o teor de argila e tempo de irradiação.

Comparando as composições com 1 e 5% de C20A nota-se que ao serem expostas por cinco dias ao envelhecimento acelerado os nanocompositos com 1% de argila perderam 54,01% de massa em 7 semanas, enquanto que com 5% levaram 11 semanas para perderem 48,31% de massa. Esse comportamento pode ser observado nas Figuras 37 e 38.

Os resultados mostram que enquanto a presença da argila acelerou levemente o processo de biodegradação nos sistemas não irradiados, seu efeito foi contrário naqueles sujeitos à irradiação UV a 50°C. Em outras palavras, a taxa de perda de massa dos nanocompósitos irradiados foi mais lenta do que o PBAT puro, onde a argila atuou permitindo que os filmes não se fragmentassem tão rapidamente, sendo possível realizar sua pesagem por mais tempo, o que não ocorreu com o PBAT puro envelhecido em tempos mais longos, pois estas se degradaram completamente. Para melhor avaliar estes resultados, a figura 39 ilustra um comparativo entre as amostras que sofreram 5 e 30 dias de envelhecimento acelerado com as amostras que foram apenas biodegradadas por 14 semanas.

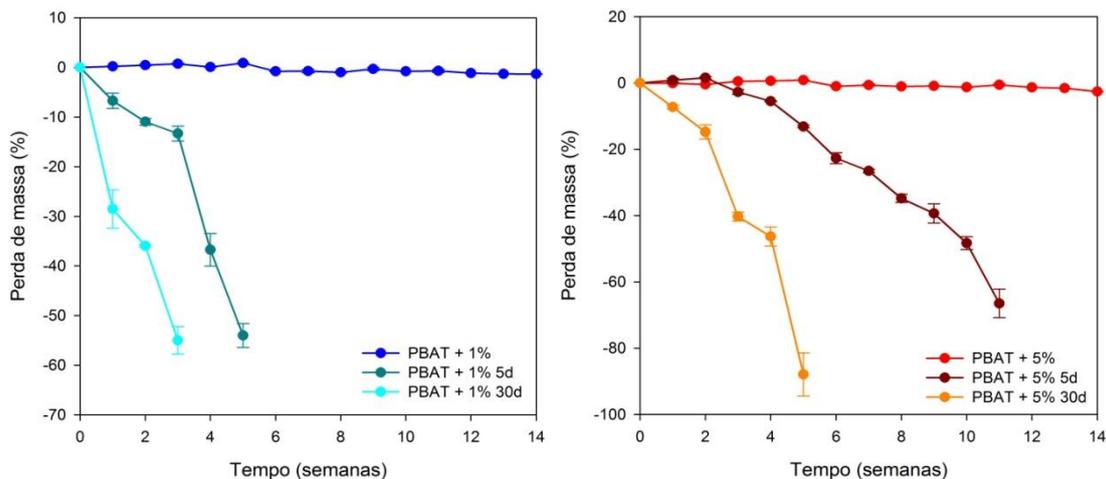


Figura 37 e 38 Variação de massa PBAT/1%C20A e PBAT/5%C20A com e sem envelhecimento por exposição à radiação UV.

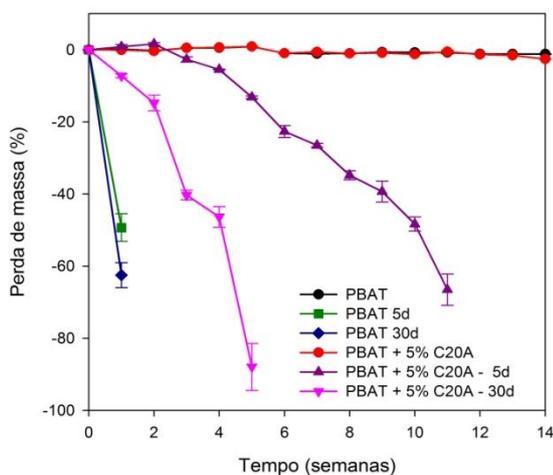


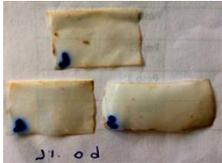
Figura 39 - Variação de massa PBAT e PBAT/5%C20A com e sem envelhecimento por exposição à radiação UV.

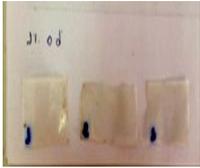
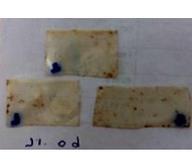
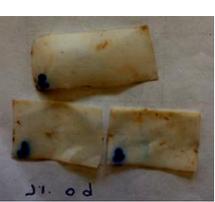
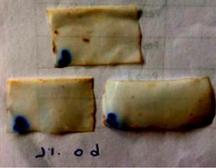
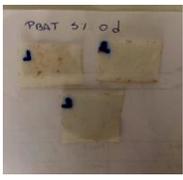
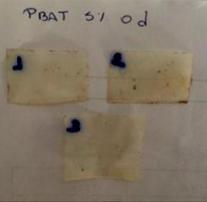
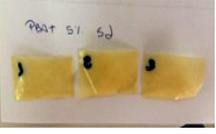
A incorporação e o teor da carga reduz a taxa de biodegradação dos filmes envelhecidos. Os nanocompósitos envelhecidos degradam significativamente mais rápido do que os sistemas não expostos a radiação UV. Os nanocompósitos também permanecem íntegros por mais tempo e acabam por exibir perdas de massa maiores, motivo pelo qual foi possível reportar perdas de massa superiores a 80% em até 3-4 semanas de envelhecimento. Os filmes de PBAT estavam

completamente desintegrados em 2 semanas de enterramento. Desta forma, é possível que a carga reduza a mobilidade ou efetivamente o ataque microbiano aos materiais envelhecidos.

As mudanças de aparência das diferentes amostras a partir do tempo de enterramento ao longo do processo de degradação são mostradas na Tabela 17. Verifica-se que, com o aumento do tempo de enterramento no solo, as amostras PBAT, PBAT/C20A foram gradualmente degradadas, apresentando mudanças de cor e aspecto. Após 1 semana, as amostras que foram envelhecidas já mostram mudanças drásticas em sua estrutura.

Tabela 17 – Comparativo fotográfico dos filmes de PBAT e PBAT/C20A submetidos ao envelhecimento por irradiação UV.

	1 Semana	3 Semanas	5 Semanas	7 Semanas	14 Semanas
PBAT					
PBAT 5d		-	-	-	-
PBAT 30d		-	-	-	-

<p>PBAT +1%C20A</p>	 <p>J1. 0d</p>	 <p>J1. 0d</p>	 <p>J1. 0d</p>	 <p>J1. 0d</p>	 <p>J1. 0d</p>
<p>PBAT +1%C20A 5d</p>	 <p>J1. 5d</p>	 <p>J1. 5d</p>	 <p>J1. 5d</p>	 <p>J1. 5d</p>	<p>-</p>
<p>PBAT +1%C20A 30d</p>	 <p>J1. 30d</p>	 <p>J1. 30d</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>-</p>
<p>PBAT +5%C20A</p>	 <p>PBAT 5/ 0d</p>	 <p>PBAT 5/ 0d</p>	 <p>PBAT 5/ 0d</p>	 <p>PBAT 5/ 0d</p>	 <p>PBAT 5/ 0d</p>
<p>PBAT +5%C20A 5d</p>	 <p>PBAT 5/ 5d</p>	 <p>PBAT 5/ 5d</p>	 <p>PBAT 5/ 5d</p>	 <p>PBAT 5/ 5d</p>	<p>-</p>



#### 4.1.8.3 Ensaio mecânico de tração após envelhecimento

A Tabela 18 apresenta as propriedades mecânicas em tração: módulo elástico  $E$ , resistência à tração  $\sigma_{max}$ , alongamento na ruptura  $\epsilon_{max}$ . A tabela inclui os resultados para o PBAT puro e para compósitos com 1%,3% e 5% de argila submetidos ao envelhecimento por irradiação UV a 50°C durante 5,10 e 20 dias.

Tabela 18 - Propriedades mecânicas dos filmes de PBAT puro e PBAT/C20A submetidos a envelhecimento UV.

Amostra	Tensão (MPa)	Alongamento(%)	Módulo Elástico (Mpa)
PBAT	23,43 ± 0,83	884,27 ± 39,04	65,21 ± 5,82
PBAT 05d	4,15 ± 0,75	8,19 ± 0,82	83,85 ± 4,33
PBAT 10d	3,88 ± 1,02	6,18 ± 0,13	97,77 ± 3,70
PBAT 20d	2,35 ± 0,18	5,39 ± 0,76	138,11 ± 7,68
PBAT + 1%C20A	22,00 ± 2,32	883,70 ± 37,75	83,63 ± 2,64
PBAT + 1%C20A 05d	5,75 ± 0,58	8,34 ± 1,50	103,28 ± 4,05
PBAT + 1%C20A 10d	3,4 ± 0,46	2,91 ± 0,47	123,08 ± 8,03
PBAT + 1%C20A 20d	2,22 ± 0,35	1,71 ± 0,35	173,85 ± 10,02
PBAT + 3%C20A	17,20 ± 1,30	839,04 ± 17,70	99,14 ± 4,22

PBAT + 3%C20A 05d	4,83 ± 1,51	5,88 ± 0,19	113,48 ± 10,59
PBAT + 3%C20A 10d	4,63 ± 0,96	3,85 ± 1,43	174,63 ± 8,72
PBAT + 3%C20A 20d	3,65 ± 0,22	2,71 ± 0,76	265,05 ± 20,95
PBAT + 5%C20A	14,82 ± 1,20	825,04 ± 39,49	121,61 ± 9,23
PBAT + 5%C20A 05d	8,40 ± 1,33	11,40 ± 1,44	160,30 ± 14,49
PBAT + 5%C20A 10d	7,90 ± 0,85	9,96 ± 1,25	231,92 ± 4,66
PBAT + 5%C20A 20d	6,81 ± 0,48	6,67 ± 0,67	283,72 ± 13,29

O comportamento do módulo elástico, resistência à tração e alongamento, para a matriz e para os sistemas PBAT/argila obtidos, em função do teor da carga, após o envelhecimento, estão ilustrados nas Figuras 40 à 42.

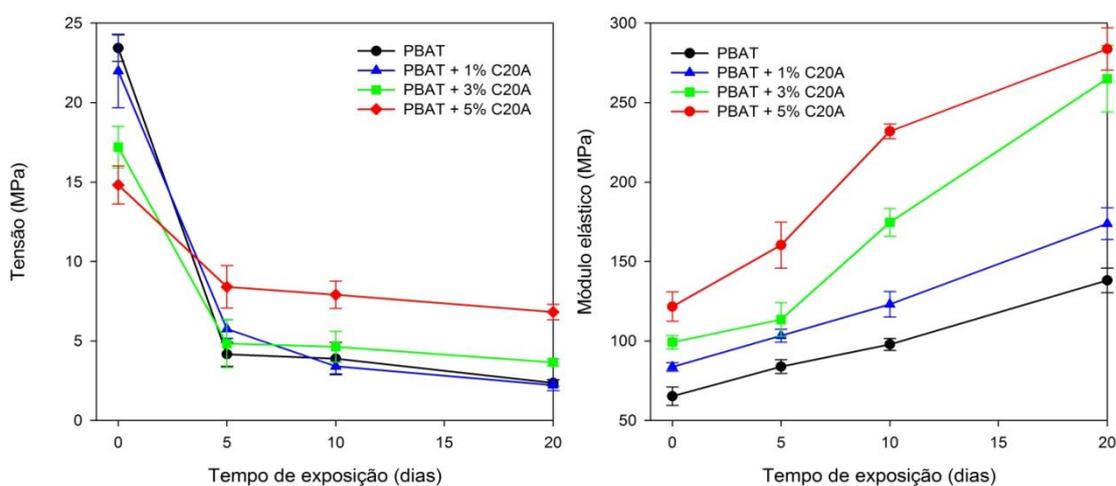


Figura 40 e Figura 41 - Tensão e módulo elástico dos filmes de PBAT puro e dos nanocompósitos após envelhecimento por exposição à radiação UV.

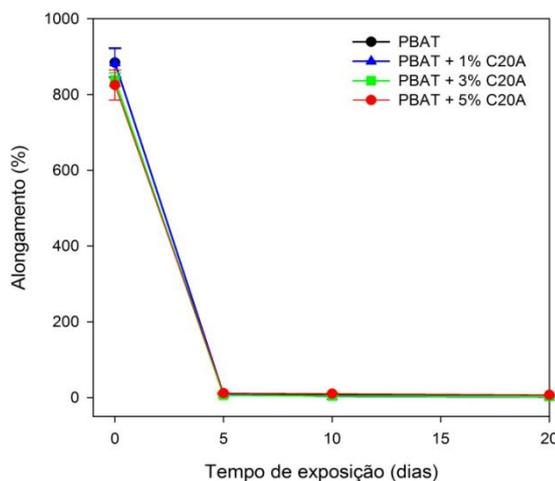


Figura 42 - Alongamento dos filmes de PBAT puro e dos nanocompósitos após envelhecimento por exposição à radiação UV.

Os resultados indicam que as propriedades mecânicas dos filmes foram significativamente afetadas com o envelhecimento acelerado. Os resultados demonstram que houve redução expressiva da tensão máxima e alongamento na ruptura dos sistemas e aumento no seu módulo elástico com o tempo de envelhecimento por irradiação UV e com o teor de argila presente nos sistemas. quando pode-se afirmar que o efeito do envelhecimento foi catastrófico para todos os níveis de carga.

Estes resultados sugerem que a introdução da carga enrijeceu e enfraqueceu o PBAT, e que estes efeitos foram significativamente incrementados com o envelhecimento acelerado. Essa fragilidade vista nas propriedades mecânicas dos filmes após o envelhecimento pode ser comprovada nos resultados obtidos no MEV. Para amostras envelhecidas, o efeito da incorporação da argila organofílica assume proporções catastróficas. Por exemplo, não foi possível avaliar as propriedades mecânicas dos sistemas submetidos a 30 dias de envelhecimento, visto que estes se tornaram muito frágeis, rompendo-se durante, antes da sua fixação nas garras do equipamento.

#### **4.1.8.4 Permeabilidade aos gases oxigênio e dióxido de carbono após envelhecimento**

A permeabilidade aos gases de oxigênio e dióxido de carbono, medidos a 25 °C e umidade relativa de 0%, para as películas envelhecidas puras de PBAT e PBAT / argila organofílica com 1, 3 e 5% de C20A estão ilustradas na Tabela 19 e mostradas graficamente na Figura 43. O valor da permeabilidade foi obtido através da Eq. (14) mostrada na metodologia.

A presença e concentração de cargas inertes reduziu a permeabilidade das películas envelhecidas, da mesma forma que ocorreu com os filmes antes do envelhecimento. O efeito do envelhecimento por irradiação Uv em todos os sistemas (matriz e nanocompósitos) foi o mesmo, ou seja, a permeabilidade ao oxigênio e ao dióxido de carbono aumentou com o tempo de envelhecimento e teor de carga presentes no sistema, ou seja, quanto maior o tempo de exposição à radiação, maiores foram os valores da permeabilidade. Apesar desse aumento nos valores da permeabilidade, a permeabilidade dos filmes PBAT/C20A, irradiados ou não, manteve-se inferior à dos filmes de PBAT puro sujeitos às mesmas condições de envelhecimento.

Tabela 19 - Permeabilidade ao oxigênio e dióxido de carbono das amostras submetidas ao envelhecimento UV

Amostra	Permeabilidade ( $10^{-6}\text{cm}^3\text{STP/cm-h-bar}$ )		GTR ( $\text{Cm}^3/(\text{m}^2.\text{d.bar})$ )	
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
PBAT	32,2 ± 1,8	372,0 ± 13,0	1350 ± 0,5	2888 ± 0,6
PBAT - 05d	30,9 ± 4,7	476,5 ± 32,7	1380 ± 0,8	2922 ± 0,9
PBAT - 10d	108,7 ± 3,7	748,2 ± 43,2	1560 ± 0,9	3068 ± 1,6
PBAT/1%C20A	30,9 ± 4,7	159,0 ± 26,0	1235 ± 1,2	2256 ± 1,2
PBAT/1%C20A - 05d	84,7 ± 4,6	197,7 ± 18,3	1455 ± 0,2	2326 ± 1,8
PBAT/1%C20A - 10d	148,7 ± 12,4	271,5 ± 24,2	1622 ± 0,9	2558 ± 1,7
PBAT/1%C20A - 20d	337,2 ± 12,3	786,4 ± 9,3	1976 ± 2,1	3286 ± 1,3
PBAT/5%C20A	14,2 ± 0,4	125,0 ± 8,0	1080 ± 0,5	1667 ± 1,8
PBAT/5%C20A - 05d	22,3 ± 0,8	130,3 ± 10,2	1150 ± 0,3	1727 ± 1,2
PBAT/5%C20A - 10d	43,2 ± 1,2	183,5 ± 14,5	1325 ± 1,5	1789 ± 0,8
PBAT/5%C20A - 20d	68,3 ± 0,14	221,4 ± 12,1	1590 ± 0,4	1923 ± 0,8

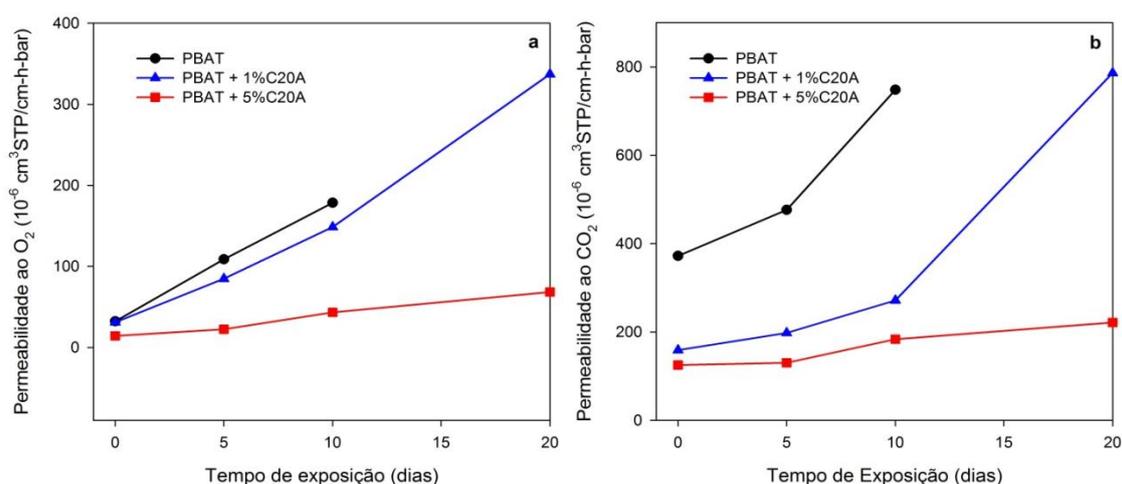


Figura 43 - Permeabilidade ao oxigênio (a) e ao dióxido de carbono (b) à temperatura ambiente para os filmes de nanocompósitos PBAT e PBAT / argila organofílica envelhecidos por exposição à radiação UV.

Os valores das permeabilidades dos filmes puros e com 1% de C20A são mais próximos do que os valores dos filmes com 5% de C20A, ou seja, o aumento no teor de argila afetou essa propriedade de forma mais significativa. Comparando os resultados obtidos para os filmes puros e com 5% de carga, verifica-se que, com o aumento do teor de carga, houve uma diminuição considerável na permeabilidade dos sistemas pois, o PBAT com 10 dias de envelhecimento apresentou valores de permeabilidade de 108,7 e 748,2  $10^{-6}\text{cm}^3\text{STP/cm-h-bar}$  ( $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$ ), respectivamente), enquanto os valores apresentados pelo filme PBAT/5% de C20A (com 10 dias de envelhecimento) foram 43,2 e 183,5  $10^{-6}\text{cm}^3\text{STP/cm-h-bar}$  ( $\text{O}_2$  e  $\text{CO}_2$ ), respectivamente.

Portanto, o envelhecimento por irradiação UV a 50°C levou a aumentos na permeabilidade dos sistemas, essas foram sempre inferiores às da matriz sujeita às mesmas condições experimentais. Acredita-se que esse aumento nas propriedades de barreira seja devido à argila estar bem dispersa na matriz e que a adesão carga/matriz tenha sido satisfatória.

O envelhecimento fragilizou o material, aumentando sua permeabilidade. É possível que, durante a degradação por irradiação, substâncias de baixa massa molar tenham sido formadas, escapando da matriz gerando poros, aumentando assim a permeabilidade dos sistemas. Isso porque, em processos degradativos, o ataque às cadeias poliméricas gera cisão seguida de rearranjo (quando o mecanismo é de cisão de cadeia) ou recombinação (quando o resultado é um sistema reticulado).

Tal como observado no ensaio de biodegradação das amostras envelhecidas, comprovados na microscopia eletrônica de varredura e nas propriedades mecânicas, os filmes de PBAT puro sofreram mais rapidamente os efeitos do envelhecimento do que os filmes nanocompósitos. Por esse motivo, não foi determinar permeabilidade a gases dos filmes de PBAT puro após 20 dias de envelhecimento, visto que esses se tornaram muito frágeis, rompendo-se durante o ensaio. Os resultados obtidos sugerem que a incorporação de argila organofílica retardou a taxa de degradação.

## 5 CONCLUSÃO

Os dados obtidos indicam que a adição de pequenas quantidades da argila organofílica (C20A) ao PBAT não aumenta significativamente a degradação da matriz polimérica durante o processamento, nem afeta de forma notável o processo de cristalização, enquanto reduz significativamente sua permeação aos gases carbônico e oxigênio, de tal modo que o desempenho dos filmes obtidos é semelhante ao de embalagens premium de polietileno. Essas características tornam os nanocompósitos de PBAT com até 5% argila organofílica adequados para a preparação de filmes para a indústria de embalagens, uma alternativa interessante para materiais convencionais, uma vez que a matriz é totalmente biodegradável em aterros comuns.

A baixa permeabilidade das películas PBAT / C20A aos gases de oxigênio e dióxido de carbono recomendam estes materiais para embalagem de alimentos, onde esta propriedade é uma grande preocupação. Verificamos que as películas PBAT / C20A estão próximas dos materiais ideais para esta aplicação: totalmente biodegradáveis com baixa permeabilidade e processáveis por métodos convencionais.

O Aumento no teor de argila gerou um aumento na perda de massa durante biodegradação, antes do envelhecimento.

A incorporação da argila organofílica aos filmes de PBAT provocou um aumento no módulo de elasticidade, diminuindo a deformação elástica e aumentando a rigidez do material. Contudo, os valores da tensão máxima diminuíram com a adição das nanocargas.

O envelhecimento acelerado UV trouxe mudanças significativas nas propriedades dos filmes em estudo, tanto no aspecto das amostras, como foi mostrado no MEV, como nas propriedades mecânicas, na biodegradação e na permeabilidade.

Após o envelhecimento acelerado UV, O módulo elástico dos sistemas tendeu a aumentar significativamente com o tempo de envelhecimento enquanto a resistência à tração e alongamento na ruptura tendeu a diminuir. Estas alterações

foram mais significativas para os sistemas contendo 5% de argila organofílica. Os resultados obtidos parecem indicar que a incorporação da argila organofílica aumenta a degradação da matriz, reduzindo as propriedades dos nanocompósitos obtidos, quando submetidos a um envelhecimento antes da biodegradação.

Para os filmes envelhecidos e biodegradados observou-se um crescimento significativo na perda de massa do PBAT e seus filmes nanocompósitos, mesmo as amostras com teores de argila mais elevados tendo demorado um pouco mais tempo para serem biodegradadas. Concluiu-se que, o PBAT para ser tornar totalmente biodegradável, o PBAT necessita ser envelhecido previamente ao ensaio de biodegradação para que dessa forma seja ativada a sua decomposição.

As propriedades mecânicas dos filmes foram fortemente afetadas com o envelhecimento acelerado. Os resultados dos ensaios mecânicos evidenciam mostram que, para todos os sistemas, houve queda muito significativa na tensão e aumento expressivo no módulo elástico dos sistemas com o tempo de envelhecimento, evidenciando o quanto os materiais se tornaram mais rígidos e frágeis.

Também ficou evidenciado que as propriedades mecânicas dos sistemas envelhecidos é dependente do teor de carga dos sistemas, ou seja, o módulo elástico tende a aumentar e a resistência a diminuir com o teor de carga.

Tal como ocorrido para os sistemas não envelhecidos, a permeabilidade das películas envelhecidas diminuiu com o teor de carga, porém aumentou com o tempo de envelhecimento, o que foi atribuído a alterações na estrutura química dos sistemas. da mesma forma que ocorreu com os filmes antes do envelhecimento.

O envelhecimento prévio os sistemas por irradiação UV a 50°C foi fundamental para que o PBAT e seus nanocompósitos possam ser classificados como sendo biodegradáveis, pois mostrou ser uma etapa imprescindível para que perdas de massa significativas em função do tempo de enterramento em solo fossem observadas.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar compatibilizante entre a matriz e as argilas;
- Testar diferentes condições de processamento na preparação dos concentrados e na extrusão dos nanocompósitos;
- Caracterizar a estabilidade térmica por TGA;
- Realizar ensaio de permeabilidade ao vapor d'água;
- Determinação da massa molar e teor de gel do material irradiado em função do tempo e da biodegradação
- Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de carbono

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNELLI, J. Curso sobre Degradação, Estabilização e Envelhecimento de Polímeros. **Associação Brasileira de Polímeros**, p. 209, 1999.

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

AL-SALEM, S.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste management**, v. 29, n. 10, p. 2625-2643, 2009.

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

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.

AMINI, M. A.; MORROW, D. R. Leakage and permeation: theory and practical applications. **Package Development & Systems**, v. 9, n. 3, p. 20-27, 1979.

ASHLEY, R. Permeability and plastics packaging. In: (Ed.). **Polymer permeability**: Springer, 1985. p.269-308.

ASIF, A.; SHI, W. UV curable waterborne polyurethane acrylate dispersions based on hyperbranched aliphatic polyester: effect of molecular structure on physical and thermal properties. **Polymers for advanced technologies**, v. 15, n. 11, p. 669-675, 2004.

AZEREDO, H. M. C. D. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, v. 42, n. 9, p. 1240-1253, 11// 2009.

BANDYOPADHYAY, J.; RAY, S. S. The quantitative analysis of nano-clay dispersion in polymer nanocomposites by small angle X-ray scattering combined with electron microscopy. **Polymer**, v. 51, n. 6, p. 1437-1449, 2010.

BARDI, M. A. G. **Avaliação do impacto ambiental gerado por tintas gráficas curadas por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons em materiais para embalagens plásticas convencionais ou biodegradáveis pós-consumo**. 2014. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO São Paulo

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

BASTARRACHEA, L.; DHAWAN, S.; SABLANI, S. S.; MAH, J. H.; KANG, D. H.; ZHANG, J.; TANG, J. Biodegradable Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Films Incorporated with Nisin: Characterization and Effectiveness against *Listeria innocua*. **Journal of food science**, v. 75, n. 4, p. E215-E224, 2010.

BOTAN, R.; NOGUEIRA, T. R.; LONA, L. M.; WYPYCH, F. Synthesis and characterization of Exfoliated Polystyrene: Layered Double Hydroxide Nanocomposites via in situ polymerization. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 34-38, 2011.

BRIGATTI, M.; GALAN, E.; THENG, B. Structures and mineralogy of clay minerals. **Developments in clay science**, v. 1, p. 19-86, 2006.

BRODY, A. L.; MARSH, E. **The wiley encyclopedia of packaging technology**. John Wiley & Sons, 1997. ISBN 0471063975.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. Wiley New York, 2007.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. **Materials Research**, v. 12, n. 1, p. 1-39, 2009.

CANEVAROLO, J. S. Comportamento Térmico dos Polímeros. **Ciência dos Polímeros, Artliber Editora Ltda., São Paulo**, p. 115-127, 2002.

CARVALHO, L. H. USO DE RECURSOS NATURAIS NO DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS. POSSIBILIDADES E LIMITAÇÕES. 2015.

CASADO, E. B. Desenvolvimento e caracterização de blendas de poliéster sintético biodegradável com proteína de soja e estudo de biodegradação em solo. 2009.

CASARIN, S. A.; AGNELLI, J. A.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/copolíésteres biodegradáveis–biodegradação em solo. **Polímeros. Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 1, p. 115-122, 2013a.

CASARIN, S. A.; AGNELLI, J. A.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/copolíésteres biodegradáveis: biodegradação em solo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 1, p. 115-122, 2013b.

CHANG, J.-H.; KIM, S. J.; JOO, Y. L.; IM, S. Poly (ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers. **Polymer**, v. 45, n. 3, p. 919-926, 2004.

CHIENG, B. W. Effect of organo-modified montmorillonite on poly(butylene succinate)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 4, n. 7, p. 404-414, 2010.

COELHO, P. H.; MORALES, A. R. Efeito da Montmorilonita Organifílica na Compatibilização e nas Propriedades Morfológicas, Mecânicas e Térmicas de Blendas de PA6/PEBD. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 3, p. 410-416, 2013.

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

DANA, J. D.; HURLBUT JR, C. Manual de mineralogia, vol. 2. **Livros Técnicos e Científicos Editora SA, Rio de Janeiro**, 1974.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. Artliber São Paulo, 2009. ISBN 858809844X.

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

DIBYENDU MONDAL, B. B., DIPANWITA MAITY, MD. MASUD R. MOLLICK, DIPAK RANA, VIVEK RANGARAJAN, RAMKRISHNA SEN,; CHATTOPADHYAY, A. D. Investigation on Sodium Benzoate Release from Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate)/ Organoclay/Sodium Benzoate Based Nanocomposite Film and Their Antimicrobial Activity. **Journal of Food Science**, v. 80, p. E602-E609, 2015.

DIETLIKER, K.; HÜSLER, R.; BIRBAUM, J.-L.; ILG, S.; VILLENEUVE, S.; STUDER, K.; JUNG, T.; BENKHOFF, J.; KURA, H.; MATSUMOTO, A. Advancements in photoinitiators—Opening up new applications for radiation curing. **Progress in organic coatings**, v. 58, n. 2, p. 146-157, 2007.

DROBNY, J. G. **Radiation technology for polymers**. CRC press, 2010. ISBN 142009405X.

EUROPEAN BIOPLASTICS. bioplastics, feedstock 2016 <Disponível em: <http://www.european-bioplastics.org/bioplastics/feedstock/>>

ESPITIA, P. J. P.; SOARES, N. D. F. F.; TEÓFILO, R. F.; DOS REIS COIMBRA, J. S.; VITOR, D. M.; BATISTA, R. A.; FERREIRA, S. O.; DE ANDRADE, N. J.; MEDEIROS, E. A. A. Physical–mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. **Carbohydrate polymers**, v. 94, n. 1, p. 199-208, 2013.

FAKHOURI, F. M.; FONTES, L. C. B.; INNOCENTINI-MEI, L. H.; COLLARES-QUEIROZ, F. P. Effect of Fatty Acid Addition on the Properties of Biopolymer Films Based on Lipophilic Maize Starch and Gelatin. **Starch - Stärke**, v. 61, n. 9, p. 528-536, 2009.

FERMINO, D.; PARRA, D.; OLIANI, W.; LUGAO, A.; DIAZ, F. HMSPP nanocomposite and Brazilian bentonite properties after gamma radiation exposure. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 84, p. 176-184, 2013.

FERRARI, M. Cancer nanotechnology: opportunities and challenges. **Nature Reviews Cancer**, v. 5, n. 3, p. 161-171, 2005.

FORNES, T.; PAUL, D. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. **polymer**, v. 44, n. 17, p. 4993-5013, 2003.

FORNES, T.; YOON, P.; KESKKULA, H.; PAUL, D. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, v. 42, n. 25, p. 09929-09940, 2001.

FOUASSIER, J.-P.; RABEK, J. F. **Radiation curing in polymer science and technology: Practical aspects and applications**. Springer Science & Business Media, 1993. ISBN 1851669388.

GONÇALVES BARDI, M. A.; LEITE MUNHOZ, M. D. M.; OLIVEIRA, H. A. D.; AURAS, R.; MACHADO, L. D. B. Behavior of UV-cured print inks on LDPE and PBAT/TPS blend substrates during curing, postcuring, and accelerated degradation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 22, p. n/a-n/a, 2014.

HELLER-KALLAI, L.; BERGAYA, F.; THENG, B.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science**: Elsevier, Amsterdam 2006.

HELMUT KAISER , **Consultancy** Unternehmensberatung, 2016 <Disponível em: <http://www.hkc22.com/bioplastics.html>>

HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E. Plastics recycling: challenges and opportunities. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2115-2126, 2009.

IBRAHIM, N. A.; CHIENG, B.; YUNUS, W. W. Morphology, thermal and mechanical properties of biodegradable poly (butylene succinate)/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/clay nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 49, n. 15, p. 1571-1580, 2010.

JIMÉNEZ, A.; ARAB-TEHRANY, E.; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L. Progress in biodegradable packaging materials. 2014.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. **Polymer Testing**, v. 27, n. 1, p. 55-60, 2008.

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

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S.; NGOUAJIO, M.; FERNANDEZ, R. T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p. 2641-2647, 2010.

KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Formulation selection of aliphatic aromatic biodegradable polyester film exposed to UV/solar radiation. **Polymer degradation and stability**, v. 96, n. 10, p. 1919-1926, 2011.

KOERNER, R. M.; HALSE, Y. H.; LORD, A. E. Long-term durability and aging of geomembranes. Waste containment systems: Construction, regulation, and performance, 1990, ASCE. p.106-134.

KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L. A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. **Polymer**, v. 42, n. 4, p. 1303-1310, 2001.

KRZAN, A.; HEMJINDA, S.; MIERTUS, S.; CORTI, A.; CHIPELLINI, E. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 12, p. 2819-2833, 2006.

KUMAR, A. P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S.; SINGH, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—trends and future perspectives. **Progress in polymer science**, v. 34, n. 6, p. 479-515, 2009.

LAM, C. X.; SAVALANI, M. M.; TEOH, S.-H.; HUTMACHER, D. W. Dynamics of in vitro polymer degradation of polycaprolactone-based scaffolds: accelerated versus simulated physiological conditions. **Biomedical materials**, v. 3, n. 3, p. 034108, 2008.

LIN, S.; GUO, W.; CHEN, C.; MA, J.; WANG, B. Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification. **Materials & Design**, v. 36, p. 604-608, 4// 2012.

LIVI, S.; SAR, G.; BUGATTI, V.; ESPUCHE, E.; DUCHET-RUMEAU, J. Synthesis and physical properties of new layered silicates based on ionic liquids: improvement of thermal stability, mechanical behaviour and water permeability of PBAT nanocomposites. **RSC Advances**, v. 4, n. 50, p. 26452-26461, 2014.

LONG JIANG, M. P. W., AND JINWEN ZHANG. Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 199–207, 2006.

MOHANTY, A.; MISRA, M.; DRZAL, L. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1-2, p. 19-26, 2002.

MONDAL, D.; BHOWMICK, B.; MAITY, D.; MOLLICK, M.; MASUD, R.; RANA, D.; RANGARAJAN, V.; SEN, R.; CHATTOPADHYAY, D. Investigation on Sodium Benzoate Release from Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate)/Organoclay/Sodium Benzoate Based Nanocomposite Film and Their Antimicrobial Activity. **Journal of food science**, v. 80, n. 3, p. E602-E609, 2015.

MONDAL, D.; BHOWMICK, B.; MOLLICK, M.; MASUD, R.; MAITY, D.; RANJAN SAHA, N.; RANGARAJAN, V.; RANA, D.; SEN, R.; CHATTOPADHYAY, D. Antimicrobial activity and biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/clay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 7, 2014.

MORALES, A. R.; CRUZ, C.; PERES, L.; ITO, E. N. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL-Avaliação da Esfoliação da Argila Organofílica Pela Aplicação do

Modelo de Nielsen e das Propriedades Mecânicas, Ópticas e Permeabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 39-45, 2010.

MORELLI, F. C.; RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.

MORTON-JONES, G. **Polymer processing**. Springer, 1989. ISBN 0412267004.

MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays**. Elsevier, 2006. ISBN 0080467873.

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Studies on mechanical, thermal, and morphological characteristics of biocomposites from biodegradable polymer blends and natural fibers. p. 93-140, 2015.

NAM, K.-H.; KIM, S.; SONG, J.; BAEK, S.; PAEK, S.-H.; KU, B.-C.; HAN, H. Dimensionally stable and light-colored polyimide hybrid reinforced with layered silicate. **Macromolecular Research**, v. 24, n. 2, p. 104-113, 2016.

NOBREGA, M. M.; BONA, E.; YAMASHITA, F. An artificial neural network model for the prediction of mechanical and barrier properties of biodegradable films. **Mater Sci Eng C Mater Biol Appl**, v. 33, n. 7, p. 4331-6, Oct 2013.

NYAMBO, C.; SONGTIPYA, P.; MANIAS, E.; JIMENEZ-GASCO, M. M.; WILKIE, C. A. Effect of MgAl-layered double hydroxide exchanged with linear alkyl carboxylates on fire-retardancy of PMMA and PS. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 40, p. 4827-4838, 2008.

OKAMOTO, M. Polymer/layered filler nanocomposites: An overview from science to technology. **Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications**, p. 2071-2134, 2007.

PAIVA, L. B. D.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros**, v. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.

PARK, G. S.; CRANK, J. **Diffusion in polymers**. 1968.

PAUL, D.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187-3204, 2008.

PEDROTI, G. **Ensaio de biodegradabilidade aeróbia de hidrocarbonetos derivados do petróleo em solos**. 2007. Universidade Federal do Espírito Santo

POLLET, E.; AVÉROUS, L. Clay Nano-Biocomposites Based on PBAT Aromatic Copolyesters. In: (Ed.). **Environmental Silicate Nano-Biocomposites**: Springer, 2012. p.219-235. ISBN 1447141016.

PROGELHOF, R. C.; THRONE, J. L. Polymer Engineering Principles. Properties, Processes, and Tests for Design. **Hanser Publishers, Postfach 86 04 20, 8000 Munich 86, Germany, 1992. 500**, 1992.

QIN, X.; KIM, J.; LEE, J. Synthesis and magnetic properties of nanostructured  $\gamma$ -Ni-Fe alloys. **Nanostructured materials**, v. 11, n. 2, p. 259-270, 1999.

RAQUEZ, J. M.; NABAR, Y.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Novel High-Performance Talc/Poly [(butylene adipate)-co-terephthalate] Hybrid Materials. **Macromolecular materials and engineering**, v. 293, n. 4, p. 310-320, 2008.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in polymer science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

REDDY, M. M.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, M.; BHATIA, S. K.; MOHANTY, A. K. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10, p. 1653-1689, 2013.

RHIM, J.-W.; PARK, H.-M.; HA, C.-S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10, p. 1629-1652, 2013.

RIBEIRO, B.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; BANDEIRA, C. F. Evaluation of dynamic mechanical and rheological properties of MWCNT/PPS nanostructured composites. **Polímeros**, n. AHEAD, p. 0-0, 2017.

ROSA, D. D. S. Correlação entre envelhecimentos acelerado e natural do prolipileno isotático (PPI). 1996.

ROSA, D. S.; PÂNTANO FILHO, R. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Moara, 2003. ISBN 8586965677.

ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V.; V ROSATO, M. **Plastic product material and process selection handbook**. Elsevier, 2004. ISBN 0080514057.

RYAN, A. **Polymer processing and structure development**. Springer Science & Business Media, 1998. ISBN 0751403636.

SAHU, B.; PUGAZHENTHI, G. Properties of polystyrene/organically modified layered double hydroxide nanocomposites synthesized by solvent blending method. **Journal of applied polymer science**, v. 120, n. 4, p. 2485-2495, 2011.

SANTOS, P. Ciência e Tecnologia das Argilas, 2 o edição, Edgard Blucher Editora Ltda. **S. Paulo**, p. 408, 1989.

SAVADEKAR, N. R.; KADAM, P. G.; MHASKE, S. T. Studies on the effect of nano-alumina on the performance properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) composite films. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 28, n. 11, p. 1522-1536, 2015.

SHANKAR, S.; RHIM, J. W. Polymer Nanocomposites for Food Packaging Applications. **Functional and Physical Properties of Polymer Nanocomposites**, p. 29, 2016.

SHENOY, A. V. **Rheology of filled polymer systems**. Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 9401592136.

SIEGENTHALER, K.; KÜNKEL, A.; SKUPIN, G.; YAMAMOTO, M. Ecoflex® and Ecovio®: Biodegradable, performance-enabling plastics. In: (Ed.). **Synthetic biodegradable polymers**: Springer, 2011. p.91-136. ISBN 3642271537.

SILVANO, J. D. R.; RODRIGUES, S. A.; MARINI, J.; BRETAS, R. E.; CANEVAROLO, S. V.; CARVALHO, B. D. M.; PINHEIRO, L. A. Effect of reprocessing and clay concentration on the degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites during twin screw extrusion. **Polymer degradation and stability**, v. 98, n. 3, p. 801-808, 2013.

SOMEYA, Y.; KONDO, N.; SHIBATA, M. Biodegradation of poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate)/layered-silicate nanocomposites. **Journal of applied polymer science**, v. 106, n. 2, p. 730-736, 2007.

TAN, F. T.; COOPER, D. G.; MARIĆ, M.; NICELL, J. A. Biodegradation of a synthetic co-polyester by aerobic mesophilic microorganisms. **Polymer Degradation and stability**, v. 93, n. 8, p. 1479-1485, 2008.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

THIYAGU, T. Alcohol/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Films for Packaging Applications. **Journal of Polymer Materials**, v. 32, n. 1, p. 93-101, 2015.

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

UTRACKI, L. A. **Clay-containing polymeric nanocomposites**. iSmithers Rapra Publishing, 2004. ISBN 1859574378.

VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. **Macromolecules**, v. 30, n. 25, p. 7990-7999, 1997.

VAN KREVELEN, D.; TE NIJENHUIS, K. Product Properties (II): Environmental Behaviour and Failure. **Properties of Polymers (Fourth Edition)**, Elsevier, Amsterdam, p. 847-873, 2009.

VAN WILLIGE, R. W. G. **Effects of flavour absorption on foods and their packaging materials**. Wageningen Univ., 2002. ISBN 9058086402.

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

VIEIRA, M. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais**. 2010. 107 f. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)-Departamento de Engenharia de Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos

WEBSTER, T. J.; ERGUN, C.; DOREMUS, R. H.; SIEGEL, R. W.; BIZIOS, R. Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics. **Biomaterials**, v. 21, n. 17, p. 1803-1810, 2000.

XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and characterization of poly (butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 5, p. 1030-1035, 2005.

XU, X.; DING, Y.; QIAN, Z.; WANG, F.; WEN, B.; ZHOU, H.; ZHANG, S.; YANG, M. Degradation of poly (ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: effect of clay catalysis and chain extension. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 1, p. 113-123, 2009.

ZAIDI, L.; KACI, M.; BRUZAUD, S.; BOURMAUD, A.; GROHENS, Y. Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1751-1758, 2010.

