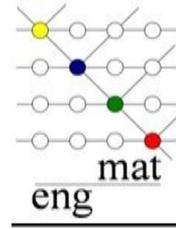




UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE
MATERIAIS



COMPORTAMENTO TÉRMICO E MECÂNICO DE BLENDA
PLA/PBAT COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Ingridy Dayane dos Santos Silva

João Pessoa – PB

2018

Ingridy Dayane dos Santos Silva

**COMPORTAMENTO TÉRMICO E MECÂNICO DE BLENDA
PLA/PBAT COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Coordenação de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, para apreciação da banca examinadora como parte dos requisitos para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador (a):

Amélia Severino Ferreira e Santos

Coorientador (a):

Renate Maria Ramos Wellen

João Pessoa – PB

2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586c Silva, Ingridy Dayane Dos Santos.

Comportamento Térmico e Mecânico de Blendas PLA/PBAT
com Nanocristais de Celulose / Ingridy Dayane Dos
Santos Silva. - João Pessoa, 2018.
55f. : il.

Orientação: Amélia Severino Ferreira e Santos Santos.
Coorientação: Renate Maria Ramos Wellen Wellen.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. PLA; PBAT; NCC; nanocompósitos; DSC; propriedades.
I. Santos, Amélia Severino Ferreira e Santos. II.
Título.

UFPB/BC

Ingridy Dayane dos Santos Silva

Comportamento Térmico e Mecânico de Blendas PLA/PBAT com Nanocristais de Celulose

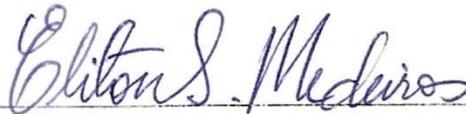
Avaliado e aprovado em: 12/06/2018

Nota final: 10,0

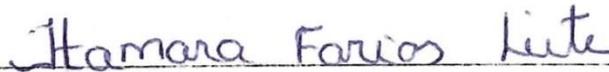
Banca examinadora:



Prof. Dra. Amélia Severino Ferreira e Santos
DEMAT/CT/UFPB – Orientador(a)



Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros
DEMAT/CT/UFPB – Examinador Interno



Prof. Dra. Itamara Farias Leite
DEMAT/CT/UFPB – Examinador Interno

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais, meu irmão e a Lucemberg por todo carinho, amor, ajuda e compreensão.

Em especial, a minha querida e amada mãe, por me proporcionar educação, que em meio a tantas dificuldades nunca deixou de investir em minha formação. Agradeço não só pela minha formação profissional, como também pessoal, por formar o ser humano que sou hoje.

A todos os meus queridos professores do DEMAT que contribuíram de forma direta para minha formação profissional. Em especial, o Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros e Prof. Dr. Itamara Farias Leite, por aceitarem participar da banca do meu TCC e estarem presentes nesta etapa final da minha graduação.

A minha orientadora Prof. Dr. Amélia Severino Ferreira e Santos, pela orientação, conhecimentos passados, paciência, confiança e apoio.

A minha querida Prof. Dr. Renate Maria Ramos Wellen, pela ajuda, apoio e paciência neste trabalho e por todos os anos de orientação no PIBIC, os quais foram de extrema importância tanto para o meu amadurecimento profissional, quanto pessoal. Sou extremamente grata por todos os ensinamentos passados ao decorrer da minha graduação.

Ao LAMAB por me acolher durante toda a parte experimental do meu trabalho, onde tive todo suporte e assistência para a realização deste.

A Renata Ataíde pelos 5 anos de amizade verdadeira durante a graduação, que sem dúvida levarei para vida. Obrigada por compartilhar o seu conhecimento e paciência, por aguentar minhas ansiedades de véspera de prova e dividir a felicidade ou tristeza do resultado das notas.

A todos os meus queridos amigos do LAMAB, em especial Eduardo Tavares, Ana Amélia e Lucas, por toda ajuda e apoio fornecidos durante o trabalho.

A Artur de Moraes por conseguir enumerar as páginas do trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	10
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	10
3.1 Embalagens plásticas	10
3.2 Polímeros biodegradáveis.....	11
3.3 Poli(ácido láctico) (PLA).....	11
3.4 Poli[(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).....	14
3.5 Blendas poliméricas.....	15
3.6 Blendas de PLA/PBAT.....	16
3.7 Nanocompósitos com cristais de celulose	17
3.7.1 Celulose.....	17
3.7.2 Nanocristais de celulose (NCC).....	19
3.7.3 Extração dos nanocristais de celulose (NCC).....	19
3.7.4 Nanocompósitos poliméricos com NCC.....	21
4. METODOLOGIA	22
4.1 Materiais	22
4.2 Obtenção dos nanocristais de celulose (NCC)	22
4.3 Preparação dos filmes	23
4.4 Caracterizações	25
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
4.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	25
4.4.3 Ensaio de Tração	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
5.1 Avaliação visual	28
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	32
5.4 Propriedades Mecânicas em Tração	39
6. CONCLUSÕES	41
7. REFERÊNCIAS.....	42
ANEXOS.....	54

RESUMO

A utilização dos polímeros biodegradáveis é vista como uma das muitas estratégias para minimizar o impacto ambiental gerado pelo descarte indevido de embalagens plásticas. O poli(ácido lático) (PLA) é um polímero biodegradável com elevada resistência mecânica e alto módulo de elasticidade. O seu uso é limitado devido a sua baixa deformação. O poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), por ser um polímero flexível, biodegradável e de alta tenacidade, mostra-se adequado para aumentar a tenacidade da matriz de PLA. Os nanocristais de celulose (NCC) apresentam propriedades mecânicas, óticas e térmicas de grande interesse para ser utilizadas como agente de reforço em matrizes poliméricas. Desse modo, este trabalho propõe avaliar o efeito do NCC no comportamento mecânico e térmico da blenda PLA/PBAT. Os filmes de PLA, PBAT, PLA/PBAT (80:20) e PLA/PBAT/NCC com teor de NCC variando entre 1% e 6% em massa, foram preparados por evaporação de solvente (*casting*). Essas amostras foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por ensaio de tração. A morfologia e a propriedade térmica da blenda PLA/PBAT confirmaram uma imiscibilidade entre os seus constituintes. A morfologia da blenda foi alterada em função da adição dos nanocristais, onde teores de até 2% em massa de NCC, apresentou uma sutil redução do tamanho das partículas do PBAT na matriz de PLA. A fusão da blenda PLA/PBAT não foi afetada pelo conteúdo de NCC. A incorporação de 1 e 2% de nanocristais elevou a resistência à tração e o módulo de elasticidade da blenda. No entanto, houve uma queda drástica das propriedades mecânicas para teores superiores a 2%, sugerindo uma fraca adesão interfacial entre os NCC e a matriz polimérica.

Palavras-chave: PLA; PBAT; NCC; nanocompósitos; DSC; propriedades mecânicas.

1. INTRODUÇÃO

As embalagens plásticas são um dos principais agentes geradores de resíduos. O interesse em polímeros biodegradáveis¹ tem crescido muito nos últimos anos e várias pesquisas envolvendo esse tema estão sendo desenvolvidas. Segundo KUMAR *et al.* (2010), a biodegradação é uma solução promissora, uma vez que é menos agressiva ao meio ambiente. PACIA *et al.* (2002) descrevem que as ligações éster são facilmente biodegradadas. Por isso, os polímeros biodegradáveis mais utilizados são os poliésteres que, por sua vez, podem ser divididos em dois grandes grupos, os alifáticos e os aromáticos.

O poli(ácido láctico) (PLA) é obtido de fontes renováveis, ou seja, do ácido láctico. Tem custo de produção relativamente baixo e pode ser processado com técnicas convencionais; a exemplo da extrusão e injeção. O PLA é considerado um termoplástico de elevada resistência mecânica e alto módulo de elasticidade. No entanto, a sua baixa flexibilidade são características que limitam o seu uso. Dessa maneira, a modificação do PLA, por meio de blendas e de incorporação de cargas, visando melhoria de propriedades mecânicas, tem sido amplamente estudada. (KUMAR *et al.*, 2010; GUIMARÃES, 2016).

O desenvolvimento de blendas poliméricas associado ao estudo da nanotecnologia surge como uma das possíveis soluções a serem adotadas nas diferentes áreas tecnológicas para melhoria das propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, bem como de barreira e inflamabilidade. Já o aumento nas propriedades dos nanocompósitos de resistência à tração, compressão, fratura e o aumento do módulo elástico podem ser atribuídos à dispersão, ao fator de forma e às interações interfaciais entre o polímero e a carga. Dessa forma, o PLA tem sido utilizado em conjunto com diversos polímeros biodegradáveis, na produção de blendas, e/ou com cargas incorporadas, que são alternativas econômicas à obtenção de novos materiais. Um dos polímeros que apresenta alta flexibilidade e pode contribuir sinergeticamente para o melhor desempenho do PLA é poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (PAUL *et al.*, 2008; KORNMANN *et al.*, 1999; AL-ITRY *et al.*, 2012; QUERO *et al.*, 2012).

O PBAT é um copolímero randômico biodegradável, produzido através de fontes fósseis. Muitos estudos têm mostrado que o PBAT é um bom material para aumentar a resistência e flexibilidade do PLA. Segundo Hongdilokkul *et al.* (2015), a incorporação do

¹Nesse trabalho, polímero biodegradável é considerado como aquele em que degradação é resultante da ação de microrganismos, como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (ASTM D6400-04, 2009; MOHANTY *et al.*, 2005).

PBAT melhorou as propriedades como alongamento na ruptura e resistência ao impacto quando comparado com o PLA puro. Evstatiev *et al.* (2013) estudaram as propriedades mecânicas e de barreira das blendas de PLA/PBAT e observaram maiores teores de PLA apresentam maior módulo de flexão, resistência à tração e módulo de elasticidade, além das propriedades de barreiras ao oxigênio que foram melhoradas. Além disso, a fragilidade do PLA foi reduzida com a adição de PBAT na proporção 70/30 m/m, havendo uma diminuição da resistência a tração e um aumento significativo da flexibilidade. Anith *et al.* (2013) observaram também que tanto a resistência à tração quanto o módulo elástico do PLA diminuíram com o aumento do teor de PBAT. No entanto, a adição de PBAT tornou a blenda mais flexível.

Adicionalmente às blendas poliméricas, cargas orgânicas e/ou inorgânicas podem ser adicionadas, obtendo-se compósitos/nanocompósitos. A celulose tem sido bastante utilizada como carga de reforço em matrizes de polímeros biodegradáveis como o PLA, pois é o biopolímero mais abundante na natureza e está disponível em diversas fontes de origem vegetal, além de apresentar excelentes propriedades mecânicas. Nanocristais de celulose (NCC) são os domínios cristalinos de fontes celulósicas. Essas nanopartículas, quando isoladas, têm sido avaliadas como material de reforço em matrizes poliméricas pelo seu potencial em melhorar as propriedades mecânicas, ópticas, dielétricas, dentre outras, dessas matrizes. Klemm *et al.* (2011) estudaram a incorporação dos NCCs em filmes de PLA e observaram que a resistência à tração desses filmes aumentou aproximadamente 12% em relação a dos filmes de PLA sem carga. Morelli *et al.* (2014) verificaram a influência do NCC quando incorporados em matrizes poliméricas de PLA e PBAT e notaram que a adição da carga elevou o módulo elástico das matrizes, conservando a sua maior rigidez mesmo em temperaturas relativamente elevadas, sendo que maiores teores de NCC levaram a maiores aumentos na rigidez. A permeabilidade ao vapor de água do PBAT foi reduzida com a introdução dos NCC e não foi alterada no caso do PLA. Sendo assim, a incorporação de NCC à blenda PLA/PBAT pode ser estudada a fim de ser uma alternativa viável, de modo a melhorar as suas propriedades mecânicas, como a resistência a tração e o módulo de elasticidade, além das propriedades térmicas.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como o objetivo geral incorporar nanocristais de celulose (NCC) com teores de 1 a 6% em massa como reforço para a blenda PLA/PBAT (80:20), a fim de verificar o efeito desse nanoreforço no comportamento mecânico e térmico da blenda.

Baseando-se no acima disposto, os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Obter dos NCC a partir de algodão comercial por hidrólise ácida;
- Preparar dos filmes por *casting* de PLA e PBAT puros, blendas PLA/PBAT e dos nanocompósitos reforçados com nanocristais de celulose (NCC);
- Analisar o comportamento térmico do PLA, da blenda PLA/PBAT e dos nanocompósitos PLA/PBAT/NCC por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Investigar a morfologia do PLA, da blenda PLA/PBAT e dos nanocompósitos PLA/PBAT/NCC por microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Analisar e comparar o comportamento mecânico dos filmes de PLA puro, da blenda PLA/PBAT e dos nanocompósitos PLA/PBAT/NCC.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Embalagens plásticas

O mercado de embalagens está relacionado ao crescimento da economia, ou seja, quanto maior a produção de bens de consumo e mercadorias, maior é a necessidade de embalagens (BORDES *et al.*, 2009). As embalagens plásticas são as predominantes no mercado, pois elas apresentam um baixo custo de produção, peso reduzido, elevada resistência, boas propriedades de barreira e a possibilidade de fabricar peças nas mais variadas formas, cores e tamanhos (BONA, 2007).

Os resíduos provenientes de embalagens plásticas é uma das principais preocupações da sociedade atual. Os polímeros sintéticos, por não serem facilmente decompostos por microorganismos, levam centenas de anos para se degradarem, portanto, são agentes poluidores bastante agressivos ao meio ambiente (ROSA *et al.*, 2004). A utilização de polímeros biodegradáveis na fabricação de embalagens, ou seja, polímeros que sofram total ou parcial

degradação tem se mostrado algo promissor a fim de amenizar tais impactos (GHANBARZADEH *et al.*, 2011; GHASEMLOU *et al.*, 2011).

3.2 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são produzidos a partir de matérias-primas de fontes sintéticas oriundas do petróleo ou renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina (ABNT NBR 15448-1). Segundo a ASTM-D-883, a degradação desses polímeros consiste da ação de microorganismos, como bactérias, fungos e algas, decompondo-se em água, dióxido de carbono, energia e biomassa (húmus). Além disso, eles podem ser susceptíveis a degradação não enzimática como hidrólise e fotólise (BRITO *et al.*, 2011).

Os polímeros biodegradáveis se decompõem rapidamente, entre meses ou em média de dois anos, enquanto os polímeros sintéticos levam centenas de anos para se decompor na natureza. Sendo assim, eles vêm substituindo os polímeros sintéticos na produção de embalagens e produtos descartáveis, buscando diminuir os impactos ambientais (Sousa, 2012; BERTAN, 2003).

Os principais polímeros biodegradáveis são os poliésteres biodegradáveis, poli(hidroxibutirato) – PHB, a poli(ϵ -caprolactona) – PCL, o poli(ácido láctico) – PLA e os copoliésteres biodegradáveis (Ecoflex da BASF, e EastarBio da Eastman Chemical Company) (WANG *et al.*, 1998; MULLER *et al.*, 2001; PELLICANO *et al.*, 2009; FARIA *et al.*, 2010). A biodegradabilidade é devida à presença, em sua estrutura, da ligação éster. Segundo Muller *et al.* (1998), os poliésteres biodegradáveis possuem algumas limitações, como o polihidroxibutirato (PHB) que possui alto custo de produção; o PLA possui propriedades mecânicas e de barreira muito boas, porém necessita de hidrólise para sua biodegradação; e as poli(ϵ -caprolactonas) (PCL) possuem um ponto de fusão baixo.

Apesar dos polímeros biodegradáveis apresentarem boas propriedades mecânicas, elas são inferiores, em algumas aplicações, aos polímeros provenientes do petróleo. Sendo assim, Bordes *et al.* (2009) relata que os copoliésteres alifáticos aromáticos surgiram com o objetivo de aliar a biodegradabilidade dos poliésteres alifáticos às boas propriedades de uso dos poliésteres aromáticos, como o Ecoflex®: o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).

3.3 Poli(ácido láctico) (PLA)

O poli (ácido láctico) – PLA é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, biocompatível e biodegradável, sintetizado a partir do ácido láctico obtido de fontes

renováveis como batata, cana-de-açúcar e milho. O PLA pode ser usado como substituto a polímeros convencionais como polietileno (PE) e polipropileno (PP) (KOPINKE *et al.*, 1996; CASARIN *et al.*, 2012). O tempo de degradação do PLA no meio ambiente é de seis semanas a dois anos, sendo comumente utilizado na confecção de embalagens, itens de descarte rápido, fibras têxteis e diversas aplicações na área médica (WANG *et al.*, 2010; PILLA *et al.*, 2010; GROOT *et al.*, 2010). Segundo Carrasco *et al.* (2010), cerca de 70% da aplicação do PLA está destinada a produção de embalagens, recipientes utilizados para o armazenamento e conservação de frutas, verduras e saladas. A estrutura molecular do PLA está esquematicamente ilustrada na Figura 1.

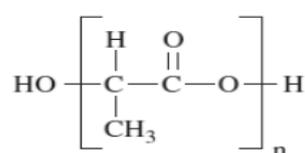


Figura 1. Estrutura do Poli(ácido lático) - PLA. Fonte: Rudnik *et al.*, 2008.

A unidade básica do PLA é o ácido lático (ácido 2-hidróxi propiônico). O lactídeo é um dímero cíclico derivado do ácido lático e é disposto em três formas diferentes: L- lactídeo, D-lactídeo e D-L- lactídeo. O ácido lático pode ser produzido através de duas formas distintas: da fermentação de carboidratos ou através da síntese química (GARLOTTA, 2001, AURAS *et al.*, 2004). Na Figura 2 são mostrados os diferentes estereoisômeros do lactídeo.

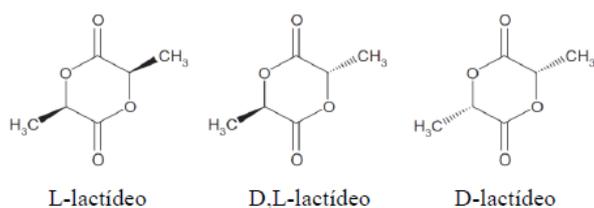


Figura 2. Estereoisômeros do lactídeo Fonte: AURAS *et al.*, 2004.

De acordo com Auras *et al.*, (2004), o PLA de alta massa molar pode ser obtido a partir de três métodos: polimerização por condensação direta, condensação por desidratação azeotrópica, polimerização através de abertura de anel do lactídeo. Segundo Groot *et al.* (2010) a polimerização através da reação de abertura de anel do lactídeo permitiu que o PLA fosse produzido em grande escala industrial. Uma polimerização por abertura de anel do lactídeo leva a formação dos dois enantiômeros L- e D- ácido lático, o qual além de produzir polímeros com

alta massa molar, permite o controle das propriedades finais do PLA através do ajuste das proporções e sequências das unidades de L- e D- ácido láctico (GARLOTTA, 2001; BORDES *et al.*, 2009).

A abertura do lactídeo se dá por ataque nucleofílico na ligação éster, para iniciar a polimerização. A ligação éster de um anel de lactídeo é quebrada através da reação do grupo OH do iniciador R-OH, criando um novo grupo éster R-O-C(O)- na extremidade da cadeia e um grupo terminal OH. Podem ser grupos como água, alcoóis e o grupo hidroxila do ácido láctico, conforme Figura 3 (GROOT *et al.*, 2010).

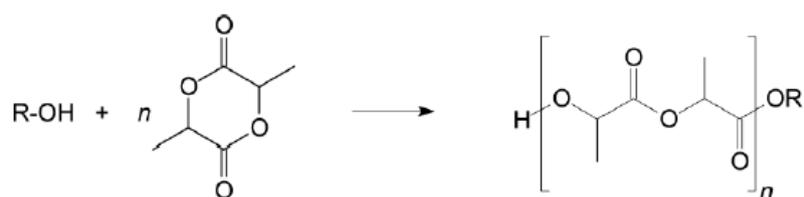


Figura 3. Polimerização do PLA por abertura de anel do lactídeo iniciada por um álcool. Fonte: GROOT *et al.*, 2010.

O PLA apresenta propriedades mecânicas similares com as dos polímeros oriundos do petróleo, como o polietileno tereftalato (PET), apresentando elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boa capacidade de moldagem (LIU *et al.*, 2011; LIM *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2016;). As principais propriedades do PLA estão exibidas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas, químicas e mecânicas do PLA semicristalino de elevada massa molecular.

Densidade (g/cm ³)	Índice de fluidez (g/10min)	Massa molar ponderada média \overline{M}_w	Temperatura de transição vítreas T _g (°C)	Temperatura de fusão T _m (°C)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência ao impacto Izod sem entalhe (J/m)
1,23-1,25	2,0-37	300.000	50-60	160-180	598-950	1,5 - 4	24-33

Fonte: ROSA, 2002.

O PLA exibe resistência a tração e módulo elástico mais elevado quando comparados com outros poliésteres. No entanto, seu fator limitante está na baixa tenacidade e alongamento na ruptura, geralmente inferior à 10%. (RAQUEZ *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2010).

Devido o PLA apresentar uma baixa estabilidade térmica, para que não ocorra degradação sua temperatura máxima de processamento na faixa de 185°C a 190°C. Sob condições de processamento, o PLA pode degradar por cisão aleatória da cadeia principal, a qual envolve predominantemente a hidrólise e degradação oxidativa. A degradação é indesejada, pois acarreta mudanças nas propriedades, como redução da viscosidade e elasticidade do fundido, além de perda nas propriedades térmicas e mecânicas (LIM *et al.*, 2008; PILA *et al.*, 2009; AL-ITRY *et al.*, 2012).

3.4 Poli[(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)

O poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um copoliéster alifático-aromático produzido a partir de fontes não renováveis derivados do petróleo, obtido pela policondensação de 1,4-butanodil, ácido adípico e ácido tereftálico (JANG *et al.*, 2012). A Figura 4 mostra a representação da estrutura química do PBAT.

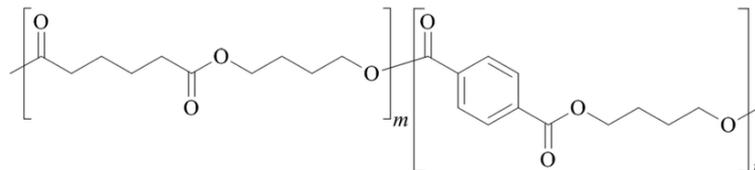


Figura 4. Estrutura química do PBAT. Fonte: Al-Itry *et al.*, 2012.

O PBAT é um polímero biodegradável, compostável fabricado pela BASF com o nome comercial de Ecoflex® (SIEGENTHALER *et al.*, 2011; FUKUSHIMA *et al.*, 2012). Este polímero tem atraído grande atenção, devido ser de fácil processabilidade e por apresentar propriedades mecânicas semelhantes às do polietileno de baixa densidade (PEBD), podendo ser processado através de métodos convencionais (MECKING *et al.*, 2004). Por apresentar termoestabilidade reduzida, sua temperatura de processamento deve ser rigorosamente controlada. Siegenthaler *et al.* (2011), observaram mudanças na viscosidade em temperaturas superiores a 230°C.

Segundo Rudnik *et al.* (2008), o PBAT é um polímero de alta tenacidade e possui maior flexibilidade e alongamento na ruptura que muitos poliésteres biodegradáveis, como o PLA e o poli(succinato de butileno) (PSB). Devido à sua biodegradabilidade, o seu uso torna-se

favorável na agricultura, na indústria de alimentos e no mercado de embalagens plásticas descartáveis, em aplicações como filmes usados na agricultura, sacolas plásticas, revestimento hidrofóbico para embalagens de alimentos, e sacos de adubo. No entanto, o custo relativamente alto de produção e sua baixa resistência à tração limitam sua aplicação em grande escala comercial (MECKING *et al.*, 2004; RUDNIK *et al.*, 2008; FUKUSHIMA *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2013).

A alta permeabilidade ao vapor de água é umas das propriedades que potencializa seu uso em embalagens de frutas e vegetais, a fim de evitar a proliferação de fungos e bactérias (REIMER *et al.*, 2010). Além disso, o PBAT apresenta uma boa compatibilidade com amido, celulose, lignina, PLA e PHB, podendo ser incorporado em nanocompósitos ou em blendas poliméricas com o intuito de melhoria de suas propriedades mecânicas ou como alternativa de melhora da tenacidade de polímeros frágeis como PLA e PHB (REIMER *et al.*, 2010; MUTHURAJ *et al.*, 2014).

3.5 Blendas poliméricas

Segundo Utracki *et al.* (2003), blendas poliméricas são obtidas através da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, onde a menor fase deve ser superior a 2%. Uma das grandes vantagens de se obter uma blenda é poder promover uma combinação ou melhoria nas propriedades dos polímeros com um menor custo, quando comparado ao custo gerado nas sínteses de novos materiais (BARLOW *et al.*, 1984).

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o processo de mistura pode ser realizado através de diversos métodos. O método difundido em escala industrial é na forma fluida a quente, por meio da extrusão. Em menor escala, a mistura pode ser feita através da dissolução dos componentes de uma blenda em um solvente, técnica bastante utilizada em experimentos.

As blendas poliméricas podem ser caracterizadas pelo comportamento de fases como sendo miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis. Os polímeros miscíveis termodinamicamente tendem a formar uma fase homogênea devido à forte interação entre os componentes da blenda. Essas interações, que podem ser ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e interações iônicas, diminuem a entalpia e a energia livre do sistema. Como consequência, suas propriedades finais são, geralmente, a média das propriedades dos constituintes puros da blenda (BARLOW *et al.*, 1984; UTRACKI, 2003; REN *et al.*, 2009).

A maior parte dos polímeros são termodinamicamente imiscíveis, ou seja, há uma separação das fases, onde a morfologia da blenda apresenta dispersão de gotas de um polímero em uma matriz de outro polímero. A compatibilidade entre seus componentes é essencial, pois quando os componentes não são compatíveis, tem-se uma alta tensão interfacial, fragilizando a estrutura da blenda (SOARES, 2016).

De modo geral, uma blenda é considerada compatível desde que se atinja uma propriedade útil, caso contrário tem-se a incompatibilidade. (BARLOW *et al.*, 1984; UTRACKI, 2003). Geralmente se faz necessário o uso de um agente redutor da tensão superficial e/ou modificador da morfologia, com o objetivo de obter blends compatíveis (PASSADOR *et al.*, 2006).

É possível identificar a miscibilidade das blends através da Tg (temperatura de transição vítrea) dos compostos, como ilustrado na Figura 5. Em blends miscíveis, há uma homogeneidade molecular e o polímero apresenta uma Tg intermediária às Tgs dos constituintes da blenda. As que são parcialmente miscíveis, apenas uma parte é dissolvida no outro componente e a blenda apresenta duas Tgs intermediárias e dependentes da concentração de cada fase. Nas blends imiscíveis, há uma separação das fases dos polímeros, e como consequência, a blenda apresenta duas Tgs distintas, referentes a cada polímero puro (SOARES, 2016).

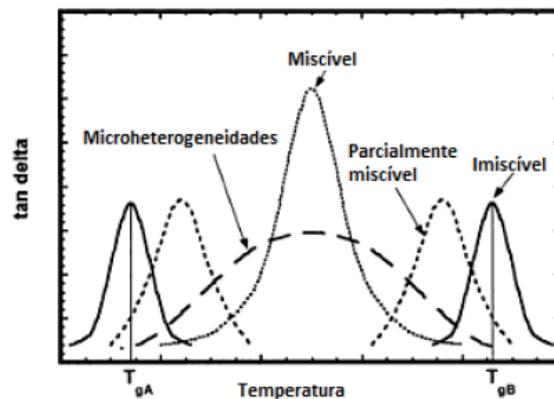


Figura 5. Comportamento das Tgs (temperatura de transição vítrea) para vários tipos de blends poliméricas. Fonte: SADI, *et al.* (2010).

3.6 Blendas de PLA/PBAT

Coltelli *et al.* (2008), investigaram as propriedades mecânicas e o comportamento de degradação das blends de PLA/PBAT. A incorporação do PBAT no PLA diminuiu a

resistência à tração e o módulo, mas aumentou o alongamento na ruptura das blendas. Quando as blendas foram submetidas a condições de 35°C e 90% de umidade relativa, foi observado degradação em dois estágios. Além disso, foi verificado uma perda das propriedades mecânicas após 40 semanas nessas mesmas condições.

Hongdilokkul *et al.* (2015), verificaram que a incorporação de 20% em massa de PBAT elevou as propriedades de tração e tenacidade do PLA. Além disso, a adesão à interface e as propriedades mecânicas da blenda de PLA/PBAT (80:20) também foram melhoradas quando se adicionou uma pequena quantidade de peróxido. Dong, *et al.* (2013), estudaram blendas de PLA/PBAT e observaram melhorias nas propriedades de deformação na ruptura e resistência ao impacto com o aumento do teor de PBAT na blenda.

Jiang *et al.* (2006), verificaram que a incorporação do PBAT acarretou em um aumento na tenacidade do PLA sem muito prejuízo na resistência à tração e no módulo de elasticidade, e também obtiveram um aumento na resistência ao impacto com a adição do PBAT. França *et al.* (2018), investigaram filmes de PLA/PBAT/Babaçu preparados por *casting* e observaram através do FTIR e DSC uma imiscibilidade entre os dois polímeros. Foi observado um aumento do alongamento na ruptura da blenda PLA/PBAT (1:1) de 450% em comparação ao PLA puro, sem uma queda significativa do módulo.

Mukesh *et al.* (2010) investigaram as propriedades mecânicas das blendas de PLA/PBAT em proporções variáveis (85:15, 80:20 e 75:25 em massa). A incorporação de PBAT reduziu as características de fragilidade do PLA, porém a resistência à tração caiu gradualmente com o conteúdo de PBAT. Os autores verificaram que a blenda PLA/PBAT na proporção 80:20 apresentou maiores resistências ao impacto e alongamento comparado ao PLA puro, com menores perdas de resistência à tração e módulo nas proporções estudadas. Por esse motivo, este trabalho utiliza a proporção sugerida para o desenvolvimento da metodologia escolhida.

3.7 Nanocompósitos com cristais de celulose

3.7.1 Celulose

A celulose é o composto orgânico de maior abundância na crosta terrestre, sendo o principal componente da biomassa. Ela está presente na estrutura das plantas, em algas, nos fungos e bactérias e até mesmo em alguns animais marinhos (HABIBI *et al.*, 2008; MOON *et*

al., 2011). Frequentemente, utiliza-se o algodão como fonte de obtenção da celulose, devido sua elevada pureza, cerca de 99,8% deste polissacarídeo (EICHHORN, *et al.*, 2001).

A unidade repetitiva do polímero de celulose é composta por duas moléculas de glicose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas, conforme apresentada na Figura 6. O monômero possui três grupos hidroxila livres, os quais tendem a formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. As ligações intramoleculares ocorrem entre os grupos hidroxila de uma mesma cadeia. Já as ligações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes. As ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila e os oxigênios das moléculas adjacentes promovem o empilhamento paralelo de múltiplas cadeias de celulose, formando fibrilas elementares que se agregam e originam microfibrilas maiores (HABIBI *et al.*, 2008; MOON *et al.*, 2011).

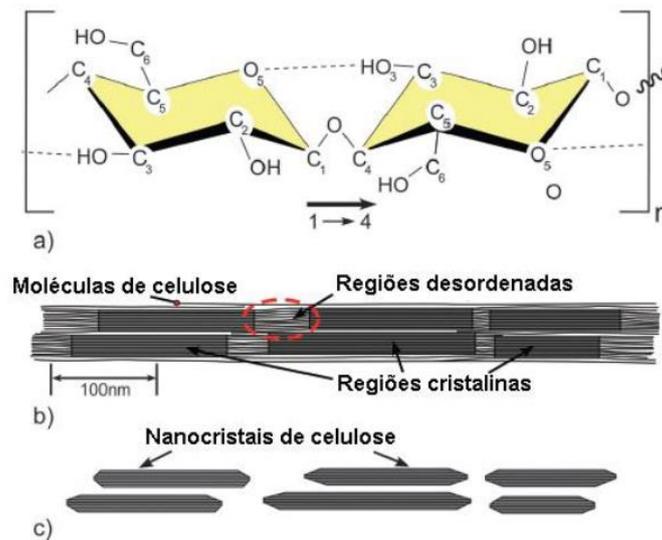


Figura 6. Estrutura da celulose (a); regiões das moléculas de celulose (b); celulose nanocristalina (c) Fonte: MOON *et al.*, 2011.

A celulose é um polímero semicristalino, ou seja, apresenta regiões cristalinas altamente ordenadas e também regiões amorfas. As regiões cristalinas são devido à regularidade e à grande quantidade de ligações de hidrogênio nas cadeias, e se alternam com as regiões desordenadas (regiões não cristalinas) (BRAS *et al.*, 2010). O grau de cristalinidade da celulose é dependente da sua origem. A celulose de algodão possui cadeias mais ordenadas, apresentando cristalinidade de aproximadamente 70%, enquanto que a das árvores apresentam 40% de cristalinidade (BELTRÃO *et al.*, 2011).

3.7.2 Nanocristais de celulose (NCC)

A celulose nanocristalina (CNC), também chamada na literatura de nanocristais de celulose (NCC), são constituídos de domínios cristalinos de celulose e apresentam propriedades mecânicas, óticas e térmicas de grande interesse para ser utilizadas como agente de reforço em matrizes poliméricas (MOON *et al.*, 2011; PEREIRA *et al.*, 2014). Essas propriedades são dependentes do material de origem. NCC oriundos da madeira, algodão e da celulose microcristalina comercial (Avicel ®) possuem alta cristalinidade (90%) e tamanho relativamente uniforme, com diâmetro entre 5-10 nm e comprimento até 300 nm. (KLEMM *et al.*, 2011).

O mecanismo de obtenção dos NCC por meio de hidrólise ácida, ilustrado na Figura 7, remove as regiões amorfas das fibrilas elementares por hidrólise, preservando os domínios cristalinos (PÄÄKKÖ *et al.*, 2007). Durante a reação, as regiões amorfas são facilmente atacadas, por serem menos densas e mais acessíveis. Se o processo for conduzido de forma controlada, as regiões cristalinas permanecem intactas (HABIBI *et al.*, 2008).

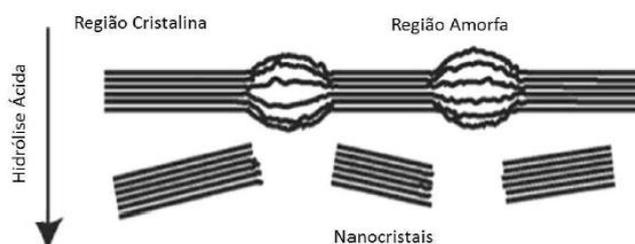


Figura 7. Mecanismo ilustrando a obtenção de nanocristais de celulose. Fonte: PÄÄKKÖ *et al.*, (2007).

Em função de suas propriedades, os NCCs têm atraído a atenção de diversos setores industriais, como as indústrias de embalagens, agricultura, alimentícia, automobilística, aeronáutica, entre outras. Além disso, há um crescimento de pesquisas envolvendo o seu uso na preparação de nanocompósitos com polímeros biodegradáveis por serem de fontes renováveis, além de agregar suas propriedades com sua biodegradabilidade (SILVA *et al.*, 2009; PEREIRA *et al.*, 2014).

3.7.3 Extração dos nanocristais de celulose (NCC)

O método comercialmente mais utilizado de obtenção de NCC em dispersão aquosa consiste em submeter às fibras celulósicas à hidrólise com um ácido forte, ácido clorídrico

(HCl) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄), sob condições controladas (tempo, temperatura) (ARAKI *et al.*, 1998). Posteriormente, a suspensão é diluída e lavada com sucessivas centrifugações para a retirada do ácido sobrenadante. Por fim é realizada uma diálise da suspensão até neutralidade (PEREIRA *et al.*, 2014).

Quando se utiliza HCl, obtém-se um material com limitada dispersão em solução aquosa, uma vez que as partículas tendem a se agregar por meio da grande possibilidade de ligações de hidrogênio. Por outro lado, quando é utilizado H₂SO₄, ocorre, além da hidrólise, a reação direta entre o ácido e os grupos hidroxilas. Essa reação forma grupos éster-sulfato negativamente carregados na superfície dos nanocristais, gerando repulsão eletrostática entre as nanopartículas, o que facilita a dispersão em água (ARAKI *et al.*, 1998; PEREIRA *et al.*, 2014).

A secagem dos NCCs é essencial quando se deseja trabalhar com nanocompósitos de polímeros hidrofóbicos, pois é necessário que haja a dispersão das fibras na matriz. Quando não é feita a secagem de forma correta, pode gerar aglomerados de partículas de reforço na matriz polimérica, o que prejudica o desempenho mecânico dos compósitos. (ARAKI *et al.*, 1998; BRITO *et al.*, 2012). A Figura 8 ilustra micrografias dos NCCs após a extração por hidrólise ácida.

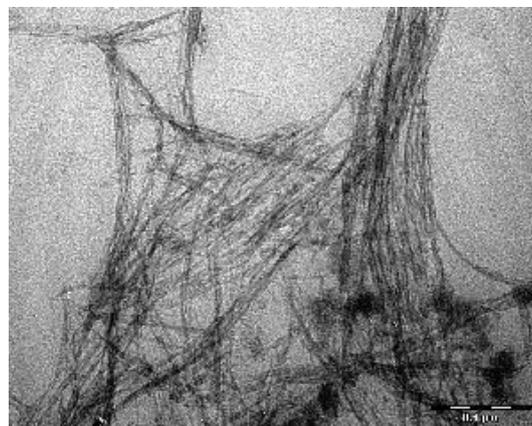


Figura 8. Micrografia de NCC resultantes do processo de extração por hidrólise ácida a partir do línter de algodão, obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Estruturas cristalinas em forma acircular. Fonte: Morais *et al.*, (2012).

Um dos principais métodos de secagem é através da liofilização. Nesse processo, a solução é congelada até a formação de núcleos de cristais de gelo, separando a maior parte da água. Durante o primeiro processo de secagem, a água é removida por sublimação. Na segunda etapa, o restante da água é removido à alta temperatura e baixa pressão (ARAKI *et al.*, 1998).

Segundo Viet *et al.* (2006), embora o processo mantenha algumas partículas na escala nanométrica, parte do NCC sofre aglomeração durante a formação dos cristais de gelo e posteriormente durante a sublimação devido à interação entre as fibrilas e as ligações de hidrogênio das mesmas.

3.7.4 Nanocompósitos poliméricos com NCC

O efeito da adição de celulose nanofibrilada (NFC) nas propriedades de tração da resina epóxi foi investigado por Al-turaif e seus colaboradores (2013). Os NFCs foram adicionados no epóxi nas concentrações de 0,05 a 1% em massa. Foi possível observar uma melhora significativa das propriedades de tração do epóxi. A adição de 0,1% (m/m) aumentou o módulo de Young da resina de 200 MPa para 400 MPa. No entanto, houve uma aglomeração da fibra na matriz polimérica em concentrações superiores a 0,1% causando uma diminuição das propriedades de tração.

Fortunati *et al.* (2012) estudaram as propriedades de barreira do PLA quando adicionados NCCs modificados com surfactantes. Os filmes foram preparados por *casting* com teor de nanocristais variando de 1 a 5% em massa. Foi possível observar boa dispersão dos NCCs através da análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Houve um decréscimo de 34% de permeabilidade ao vapor d'água com o teor de NCC. Além disso, estudos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) revelaram o efeito de nucleação exercido pelos nanocristais nas matrizes de PLA.

Shi *et al.* (2012) estudaram uma fibra a base de PLA e NCCs produzida por *electrospinning*. A adição dos nanocristais promoveu aumento considerável nas propriedades mecânicas, como o aumento do módulo de elasticidade de 5,7 para 125,6 MPa e da tensão máxima de tração de 1,26 para 6,3 MPa. Além disso, houve aumento da estabilidade térmica e da velocidade de degradação *in vitro* dos nanocompósitos.

Patrício *et al.* (2013) prepararam nanocompósitos de PHB/NCCs com teor de nanocristais variando de 0 a 0,45% dispersos em poli(etileno glicol) (PEG 200). Eles observaram considerável aumento da elongação na ruptura do PHB (50 vezes maior em relação ao polímero puro). Este comportamento foi relacionado à orientação das cadeias poliméricas promovida pela presença das nanopartículas em forma de bastão na mesma direção da força mecânica aplicada.

As propriedades mecânicas dos filmes de PLA/NCC obtidos por *casting*, com teor variando de 0 a 5% em massa de NCC, foram investigadas por Liu *et al.* (2010). Os autores

observaram aumento da resistência a tração de 59% e do módulo elástico de 47%, em nanocompósitos com 5% de NCC, quando comparados ao PLA puro. Além disso, houve diminuição considerável da deformação, de 194% no PLA puro para 40% nos compósitos com 5% NCC. Desse modo, a incorporação de NCC na blenda PLA/PBAT pode ser uma alternativa viável para compensar as perdas de resistência a tração e módulo, causadas pela adição do PBAT ao PLA.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

Na preparação dos filmes foram utilizados poliácido láctico (PLA), Ingeo 3251D da Cargil S.A.; PBAT, Ecoflex® F Blend C1200 da BASF; e clorofórmio P.A. da VETEC. Na extração dos nanocristais de celulose foram utilizadas fibras de algodão comercial, ácido sulfúrico 95-97% P.A. da Química Moderna e membrana para diálise com massa molar de corte (MWCO) de 12000 Da com e 50 mm de diâmetro da Sigma-Aldrich.

4.2 Obtenção dos nanocristais de celulose (NCC)

A extração foi realizada com ácido sulfúrico, conforme procedimento de Moraes *et al.* (2012). A Figura 9 ilustra o processo de extração dos nanocristais. Para a hidrólise ácida, foi empregada uma solução 1:1 de ácido e água destilada.

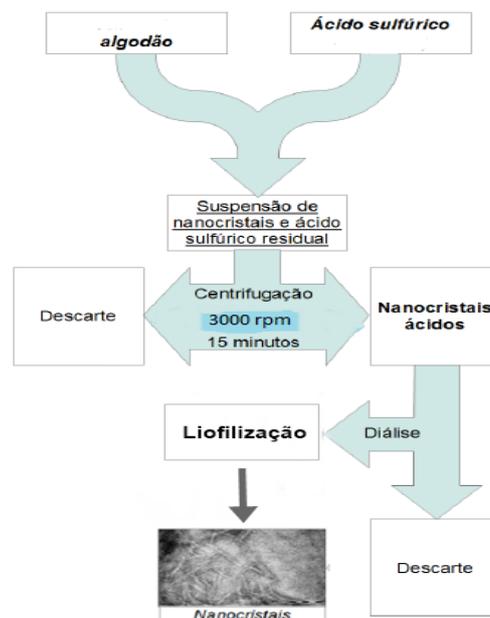


Figura 9. Fluxograma para a obtenção de nanocristais de celulose (NCC) a partir do algodão.

A solução ácida foi levemente aquecida a 45 °C e mantida sob agitação constante por 60 minutos. A reação foi paralisada com a adição de água destilada gelada (temperatura próxima a 0 °C) no mesmo volume de solução ácida aplicada. Em seguida, a solução foi centrifugada por 15 minutos a 3.000 rpm em uma centrífuga de marca Centerium Scientific k3, para retirada do sobrenadante ácido, esse processo foi repetido duas vezes.

A fim de se obter NCCs com um nível de acidez adequada, a solução foi colocada em uma membrana (Figura 10a) para diálise por 48 horas em água corrente até atingir a faixa de pH desejado, entre 6,5 e 7, sendo controlado por meio de papel indicador de pH. Por fim, o material foi armazenado em recipientes hermeticamente lacrados e mantidos em ambiente refrigerado.

Em seguida, a suspensão foi submetida a um congelamento rápido através de nitrogênio líquido e colocada para liofilizar em um liofilizador Enterprise II. Terminado o processo de liofilização, as amostras secas de NCC (Figura 10b) foram colocadas em recipientes hermeticamente e armazenados em dessecadores.



Figura 10. NCC extraído durante a fase de diálise (a); NCC puro após processo de liofilização (b).

4.3 Preparação dos filmes

Antes de preparar os filmes, o PLA e o PBAT foram secos em uma estufa por 24 horas a 60°C. Os nanocompósitos foram preparados empregando-se a técnica de solubilização seguida de evaporação do solvente (*casting*). As formulações utilizadas nas soluções estão

apresentadas na Tabela 2. Na blenda PLA/PBAT a proporção utilizada foi 80:20, conforme descrita na Seção 3.6 (Mukesh *et al.*, 2010).

Primeiramente, foram preparadas soluções com concentrações de 70 mg/ml de PLA puro, PBAT puro e PLA/PBAT em clorofórmio, sob agitação constante durante 2 horas em aquecimento à temperatura de 45°C até a completa dissolução dos *pellets*, conforme apresentado na Figura 11a. Posteriormente, os NCCs liofilizados foram adicionados ao clorofórmio e deixados em agitação por 4 horas em temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi posta no ultrassom da marca Cristófoli, a fim de se obter uma boa dispersão dos nanocristais. Os NCC foram adicionados, em relação a massa de PLA/PBAT, à solução polimérica em proporções equivalentes a 1%, 2%, 4% e 6% em massa de NCC e deixados sob agitação magnética constante por mais 2 horas em aquecimento de 45°C.

As soluções de PLA e PBAT puros, PLA/PBAT e PLA/PBAT/NCC foram dispostas em moldes antiaderente de 9 cm de diâmetro, cobertos com uma placa de petri até a total volatilização do clorofórmio à temperatura ambiente, conforme ilustrado a Figura 11b. Em seguida, os filmes com aproximadamente 0,05 mm de espessura foram cobertos com papel alumínio e armazenados dentro de dessecadores.

Tabela 2 - Formulações dos filmes de PLA/PBAT e PLA/PBAT/NCC.

Formulações	PLA	PBAT	NCC
	(%)		
PLA	100	0	0
PLA/PBAT	80	20	0
PLA/PBAT/NCC	80	20	1
PLA/PBAT/NCC	80	20	2
PLA/PBAT/NCC	80	20	4
PLA/PBAT/NCC	80	20	6
PBAT	0	100	0

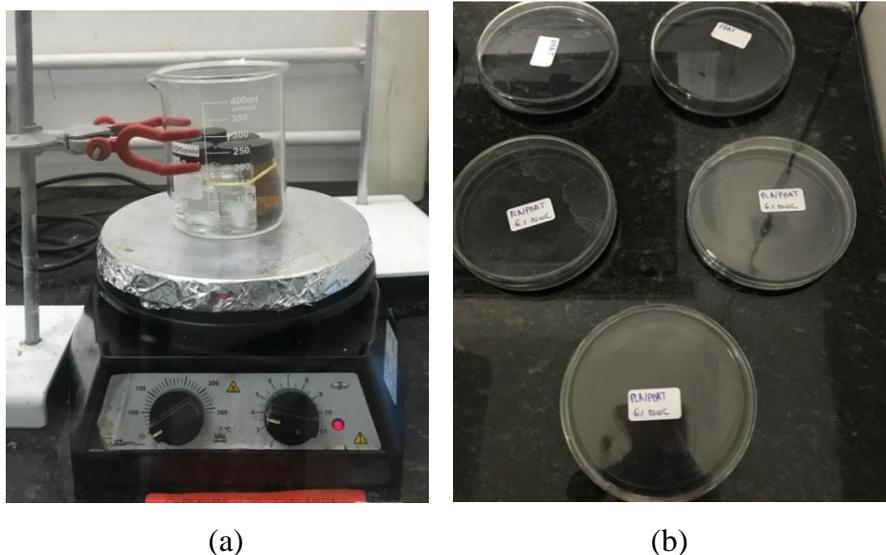


Figura 11. Soluções de PLA/PBAT/NCC, na preparação (a); na secagem do solvente (b).

4.4 Caracterizações

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras de PLA, PLA/PBAT e PLA/PBAT/NCC foi analisada no microscópio da marca Zeiss modelo LEO 1430 com tensão de 20 kV. Essas amostras foram preparadas utilizando o procedimento descrito no subitem 4.3, porém na forma de discos com aproximadamente 15 mm de diâmetro e 3 mm de espessura para posterior fratura em nitrogênio líquido e análise fractográfica. Em seguida, foram revestidas com uma camada de ouro de 1-10 nm, usando um *Sputter Coater* de plasma de argônio da EMITECH.

4.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foram feitas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) no equipamento modelo DSC 60 da marca SHIMADZU. Amostras com cerca de 5 mg foram aquecidas da temperatura ambiente até 200 °C numa taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo por 3 minutos nesta condição. Em seguida, foram resfriadas até -50 °C e reaquecidas até 200 °C, utilizando a mesma taxa de variação da temperatura. Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

A Figura 12 apresenta uma curva típica de DSC do PLA nos ciclos de aquecimento/resfriamento/aquecimento na taxa de 10°C/min, na qual pode-se observar os eventos de mudanças de fases. No primeiro ciclo de aquecimento, é obtida a primeira fusão (F_1) do PLA. Em seguida, durante o resfriamento, ocorre a cristalização a partir do fundido (C_1). No

segundo ciclo de aquecimento, são visualizados um pico exotérmico e um endotérmico, denominados como cristalização a frio (C_2) e segunda fusão (F_2), respectivamente.

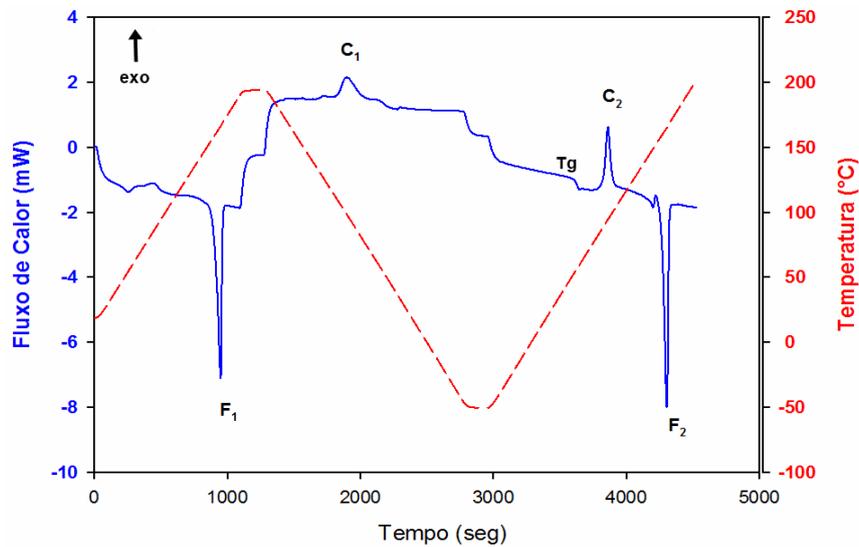


Figura 12. Curva de DSC típica de PLA no aquecimento/resfriamento/reaquecimento a 10 °C/min (picos exotérmicos para cima), mostrando os eventos de mudança de fase: a primeira fusão (F_1), cristalização a partir do fundido (C_1), cristalização a frio (C_2) e segunda fusão (F_2).

O cálculo foi feito através de um Software desenvolvido para calcular os parâmetros de DSC. Para cada evento térmico, os pontos iniciais e finais de partida da linha de base foram visualmente estabelecidos na curva de fluxo de energia (J) em função do tempo (t). A fração de cristalização X (ou de fusão) para o evento foi calculado como uma função do tempo por integração, de acordo com a Eq. 1:

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

Onde: J_0 é a linha base (uma linha reta no presente caso) e E_0 é o calor latente total da mudança de fase:

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (2)$$

Onde: t_1 e t_2 são os momentos iniciais e finais do evento térmico. A velocidade de alteração de fase (fusão e de cristalização) “c” é descrita pela Eq. 3:

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (3)$$

Com estes dados, o pico (máximo) e as taxas de cristalização média puderam ser calculados. A fração de cristalização/fusão (X) e a taxa de cristalização/fusão (c) podem ser expressas como funções da temperatura (T), conhecendo a relação linear entre o tempo e a temperatura durante o evento:

$$T = T_1 + \phi(t - t_1) \quad (4)$$

Onde: T_1 é a temperatura da amostra no ponto de partida, e ϕ é a taxa (constante) de aquecimento ou de resfriamento durante o evento. O calor específico latente de cristalização ou fusão (ou entalpia, pois a mudança de fase ocorre em pressão constante) é calculado a partir do E_0 , da fração de polímero w_P e da massa da amostra m_S :

$$\Delta H = \frac{E_0}{w_P m_S} \quad (5)$$

A de cristalinidade (grau de cristalinidade) ΔX_c durante o evento foi estimado, considerando o calor de fusão do PLA e do PBAT 100% cristalino (ΔH_m^0) como 91 J/g e 114 J/g, respectivamente (FRANÇA *et al.*, 2018), de acordo com a Eq. 6:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \quad (6)$$

Nas curvas de DSC, onde picos de cristalização do PBAT e PLA são observados como eventos distintos, o grau de cristalinidade foi calculado para os polímeros puros, usando a Eq. 6.

Nos casos em que foi observado apenas um pico, assumiu-se a combinação PLA/PBAT e o grau de cristalinidade foi calculado considerando a temperatura de fusão de equilíbrio de acordo com a Eq. 7:

$$(\Delta H_m^0)_{\text{blenda}} = w_{s\text{PLA}} (\Delta H_m^0)_{\text{PLA}} + w_{s\text{PBAT}} (\Delta H_m^0)_{\text{PBAT}} \quad (7)$$

Onde: w_s corresponde à fração dos constituintes poliméricos na blenda. O cálculo do $(\Delta H_m^0)_{\text{blenda}}$ para fração foi realizado por intermédio da Eq. 7, resultando no valor de 95,6 J/g.

4.4.3 Ensaio de Tração

O comportamento mecânico dos filmes de PLA puro, PBAT puro, PLA/PBAT e PLA/PBAT/NCC foi estudado através do ensaio de tração, utilizando uma máquina universal de ensaios da EMIC, capacidade de 5 kN. Os corpos de prova com dimensões aproximadas de (70x10) mm e espessura aproximada de 0,05 mm, produzidos segundo a norma ASTM D 882

– 02, foram confeccionados por corte em estilete dos filmes preparados por solução. Antes da realização do ensaio, os corpos de prova foram deixados em dessecadores sob vácuo por no mínimo 48 horas, a fim de eliminar todo o solvente remanescente. Os ensaios mecânicos foram realizados com velocidade de estiramento de 1 mm/min. Os dados relatados são a média de dez corpos de prova para cada formulação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação visual

As Figuras 13a-c mostram os filmes de PLA, PBAT, PLA/PBAT e as Figuras 14 a-d ilustram os nanocompósitos de PLA/PBAT/NCC, teor de NCC variando entre 1 a 6%, produzidos por *casting*.

Como observado, os filmes de PLA são transparentes e incolores, enquanto que os de PBAT são translúcidos e esbranquiçados. A blenda PLA/PBAT e os nanocompósitos PLA/PBAT/NCC apresentaram o mesmo aspecto visual que o PBAT puro, porém com a fragilidade ao toque do PLA. Pode-se observar que eles apresentaram uma morfologia homogênea a olho nu e contínua, sem poros e grânulos e livres de bolhas e fissuras.

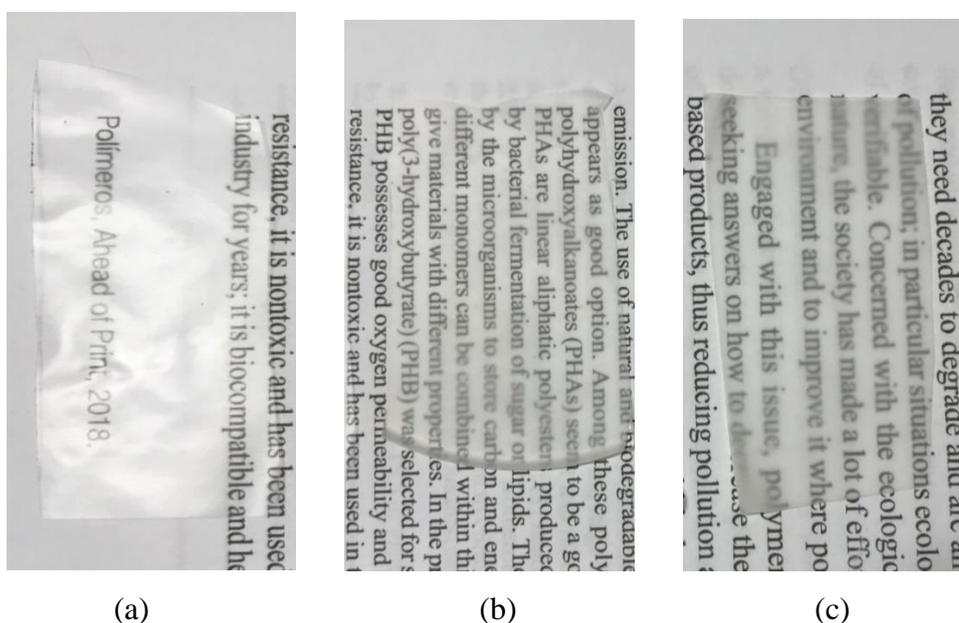


Figura 13. Filmes obtidos por *casting*. PLA (a); PBAT (b); PLA/PBAT (c).

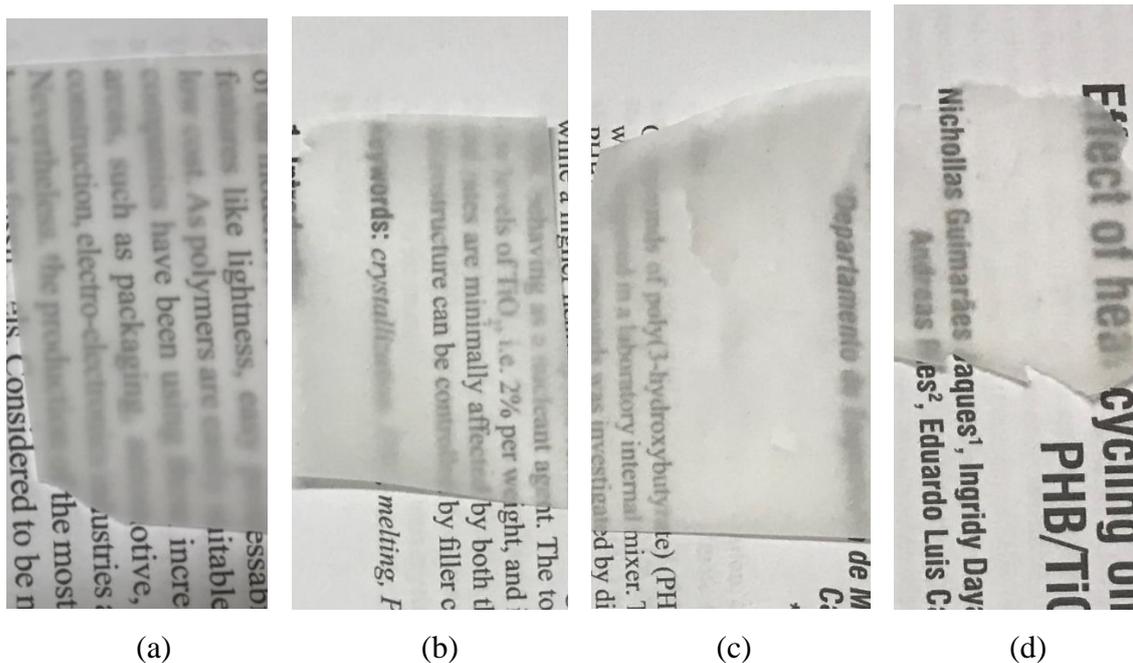


Figura 14. Filmes obtidos por *casting*. PLA/PBAT/ 1%NCC (a); PLA/PBAT/ 2%NCC (b); PLA/PBAT/ 4%NCC (c); PLA/PBAT/ 6%NCC (d).

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise da morfologia das blendas PLA/PBAT (80:20) e dos nanocompósitos PLA/PBAT/NCC foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e avaliada a superfície criofraturada dos corpos de prova, como ilustrados nas Figuras 15 e 16.

As Figuras 15a-b apresentam imagens de MEV para o PLA e PBAT, respectivamente. Observa-se uma superfície de fratura heterogênea do PLA com característica rugosa, quebradiça e com presença de grande quantidade de poros. A análise da superfície de fratura do PBAT revela uma superfície plana, homogênea e com pequenas imperfeições. Dong, *et al.* (2013) observaram comportamentos similares para esses polímeros, quando estudaram a morfologia de blendas de PLA/PBAT.

Na blenda PLA/PBAT (80:20) verifica-se uma morfologia característica de uma blenda imiscível, na qual observam-se partículas esféricas de PBAT na matriz de PLA (Figura 15c-d). A dispersão ocorre de maneira não homogênea e há presença de várias partículas de PBAT. Nota-se que a adesão interfacial entre os dois polímeros não é boa, pois pode-se visualizar nitidamente vazios entre as duas interfaces (Figura 15d). Além disso, há a presença de cavidades

ovais na matriz de PLA. Segundo Joseph *et al.* (2005), a fraca adesão na interface ocorre devido à alta tensão interfacial e a falta de afinidade existente entre os componentes.

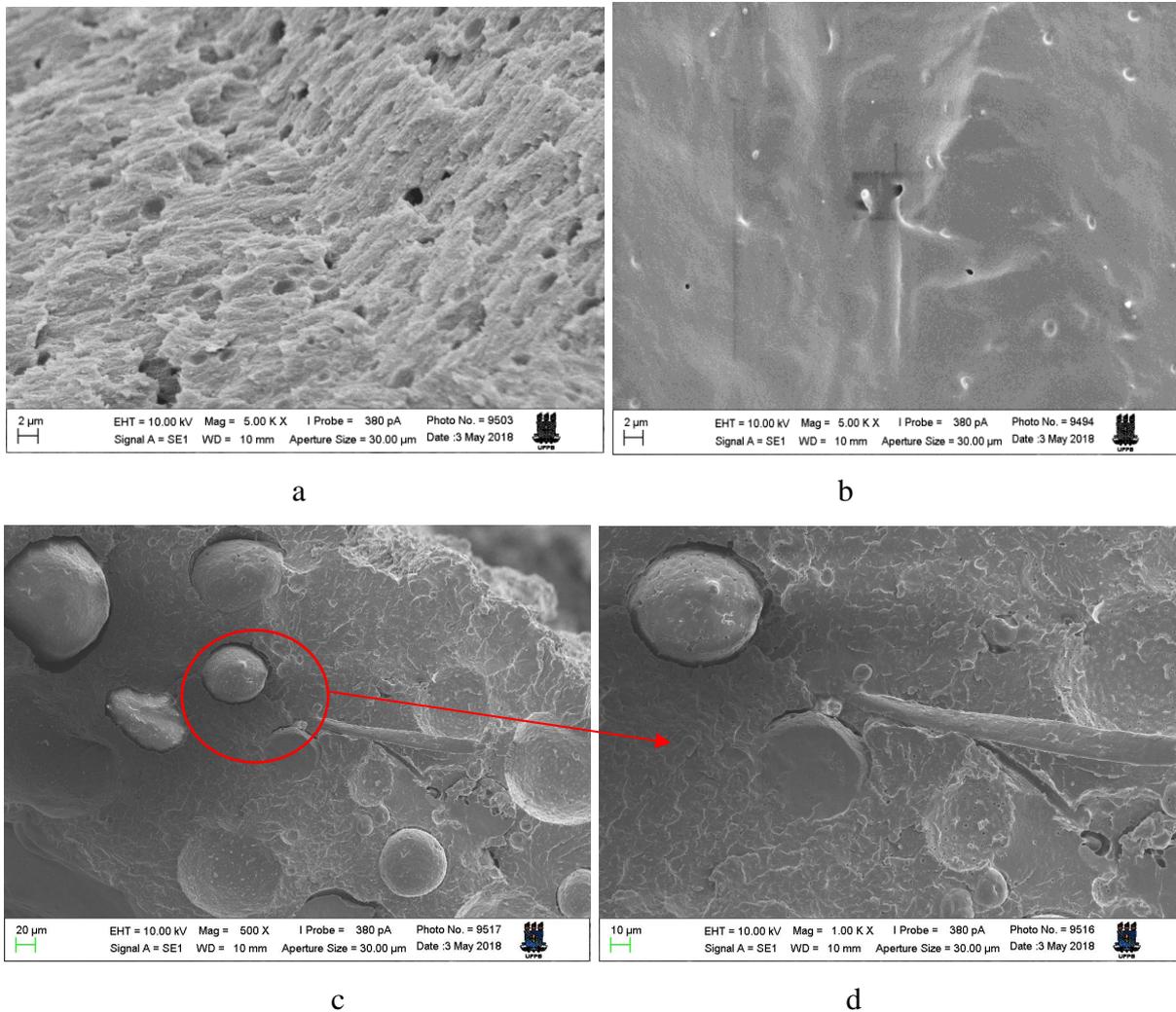


Figura 15. Micrografias de MEV para, PLA aumento 500 kX a); PBAT aumento 500 kX b); PLA/PBAT aumento 500 X c); PLA/PBAT aumento 100 kX d).

A fim de avaliar o grau de dispersão dos NCCs, as Figuras 16a-d apresentam as micrografias dos nanocompósitos PLA/PBAT/NCC. Para nanocompósitos contendo 1 % de NCC, nota-se a formação de uma superfície mais uniforme e homogênea, além de uma redução das partículas sugerindo uma sutil melhora da dispersão do PBAT na matriz de PLA. Cavanaugh *et al.* (1998) descrevem que a redução do tamanho da fase dispersa dentro de certo limite é importante no resultado final, pois aumenta a área interfacial e melhora a transferência

de tensões impostas ao sistema. Não é possível observar aglomerados de nanocristais na matriz polimérica mesmo contendo 6% em massa de NCC nos aumentos utilizados, supondo considerável dispersão para esses sistemas. No entanto, nos nanocompósitos contendo 6% de nanocristais, verificou-se a presença de vazios, os quais podem estar relacionados à evaporação do solvente.

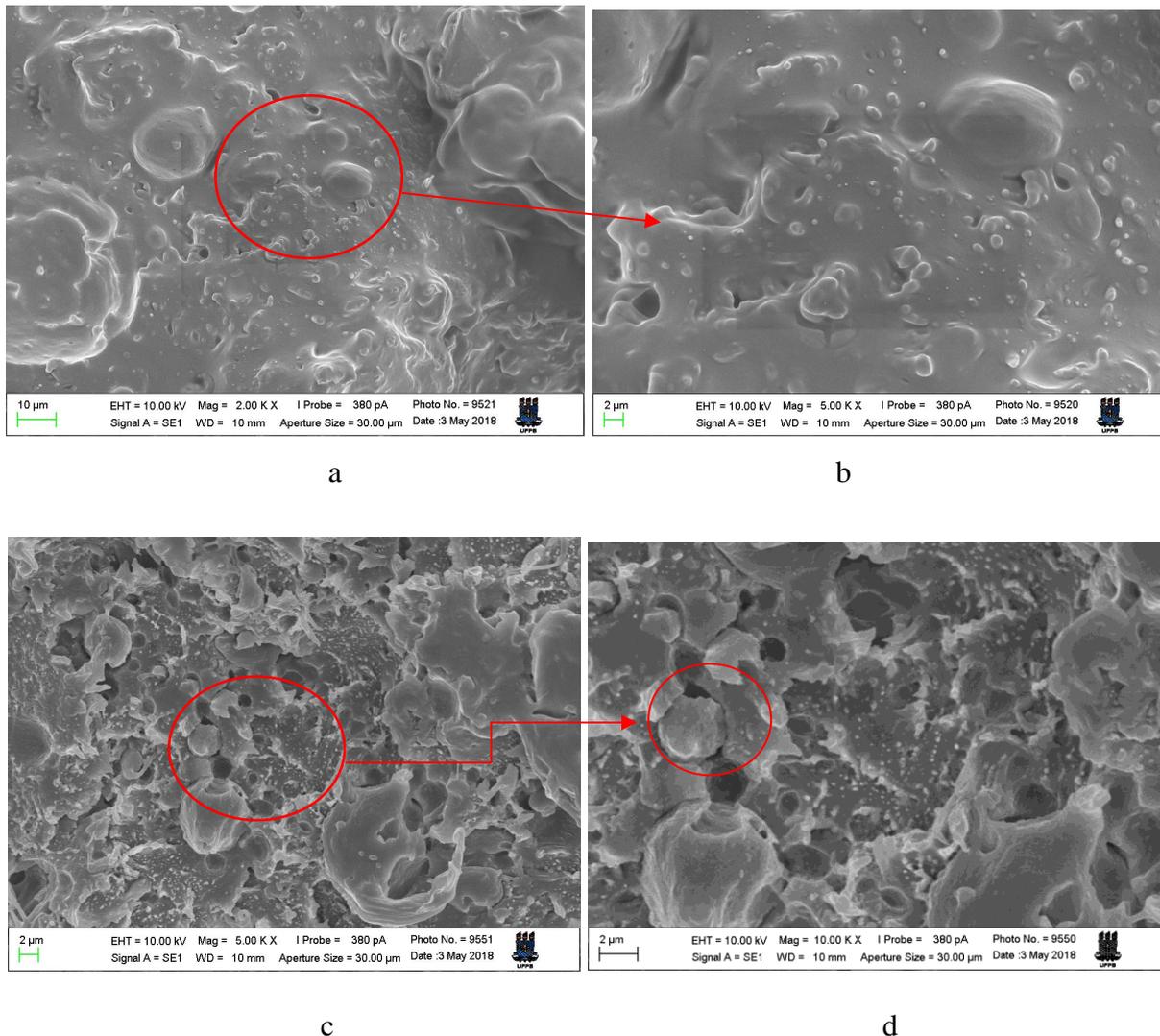


Figura 16. Micrografias de MEV para PLA/PBAT com 1% NCC aumento 200 kX e); 1% NCC aumento 500 kX f); 6% NCC aumento 500 kX g); 6% NCC aumento 1000 kX h).

Xiao *et al.* (2009) estudaram o sistema PLA/PBAT e evidenciaram que em concentrações menores ou iguais a 2,5% em massa de PBAT não ocorre separação evidente das fases. No entanto, quando se aumenta para 5%, a blenda mostra-se imiscível e é apresentada a

separação de fase com o PLA. Paula *et al.* (2013) observaram que a adição de 1 e 5% de NCC modificou a morfologia da superfície de fratura do PLA, a qual se apresentou de forma menos regular e sem a presença de aglomerados de NCCs. Os resultados do estudo de Morelli *et al.* (2014) indicaram que através do processo de *casting* foi possível obter compósitos com boa dispersão e distribuição de NCC no PBAT e também, com boa interação interfacial entre eles.

Viana *et al.* (2012) investigaram a morfologia de blendas de PLA/PBAT com argila (OMMT) e concluíram que a adição da argila modificou o crescimento dos cristais esferulíticos do PLA, dificultando a organização das cadeias do PLA, com isso, a morfologia final da blenda foi alterada. Em estudos sobre cinética de cristalização do PLA, Xiao *et al.* (2009) mostram, como esperado, que a cadeia de PLA é sensível a presença de outra fase e também, às condições de processamento.

5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os picos endotérmicos do primeiro aquecimento, relacionados com a fusão do PLA, do PBAT, do PLA/PBAT e dos seus nanocompósitos PLA/PBAT/NCC, estão ilustrados na Figura 17 e descritos na Tabela 4. Pode-se observar apenas um único pico de fusão para blenda PLA/PBAT aproximadamente na mesma faixa de temperatura do PLA puro, entre 153 e 171 °C. Além disso, a adição de NCC não alterou a temperatura de fusão da blenda.

A adição de 1 a 4% de NCC aumentou ligeiramente a taxa máxima de fusão (C_{max}) do pico de fusão do PLA/PBAT, como observado na Tabela 4. No entanto, o C_{max} diminuiu com o conteúdo de 6% de NCC, corroborando com o aumento do meio tempo de fusão ($\tau_{1/2}$) para esta composição. Quanto a variação da entalpia de fusão (ΔH_m), ilustrado na Figura 18a, observa-se uma diminuição desse valor com o conteúdo de NCC, em relação à blenda PLA/PBAT, sendo mais expressivo para o teor de 2% de nanocristais. O mesmo ocorreu para o grau de cristalinidade (ΔX_c), como ilustrado na Figura 18b.

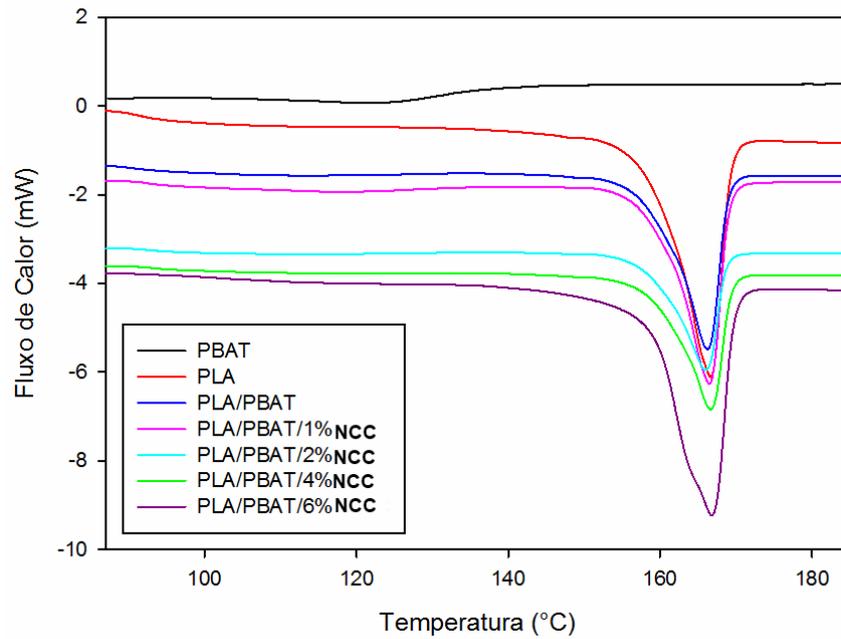


Figura 17. Curvas de DSC do primeiro aquecimento para o PBAT, PLA, PLA/PBAT e sistemas PLA/PBAT/NCC.

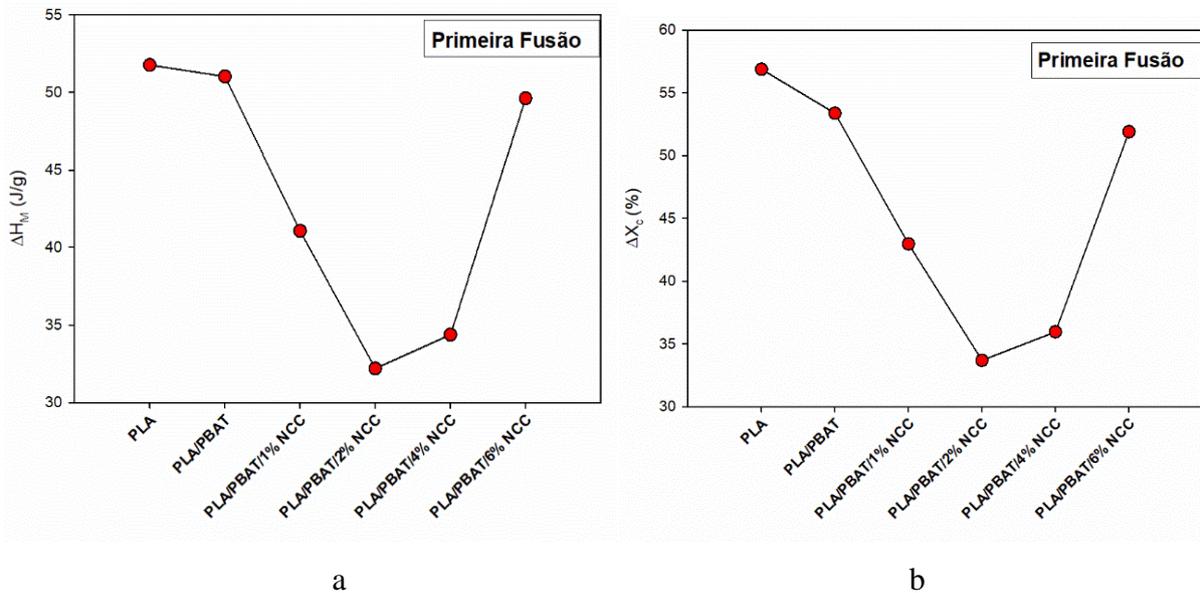


Figura 18. Parâmetros da primeira fusão para o PLA, PLA/PBAT e nanocompósitos PLA/PBAT/NCC. Calor específico latente de fusão ΔH_m (a); mudança da cristalinidade durante o evento ΔX_c (b).

Os eventos de cristalização a partir do fundido do PLA, PBAT, sua blenda e seus nanocompósitos com NCC estão ilustrados na Figura 19. A adição dos nanocristais de celulose não alterou de forma significativa as exotermas de cristalização.

A variação da entalpia de cristalização (ΔH) e o grau de cristalinidade (ΔX_c), para cristalização a partir do fundido, foram calculados a partir das Equações 5 e 6 e os valores obtidos são mostrados na Tabela 5, bem como ilustrados nas Figuras 20a e 20b, respectivamente. A blenda PLA/PBAT (80:20) apresentou um $\Delta X_c = 5,32\%$, o qual foi menor do que o ΔX_c do PLA puro (19,23%). O mesmo ocorreu para o ΔH . Jiang *et al.* (2006) observaram um comportamento similar, quando estudaram blendas de PLA/PBAT. Morelli *et al.* (2014) relatam que esse comportamento pode estar relacionado à redução da mobilidade das cadeias devido ao aumento da viscosidade do PLA na blenda, dificultando a reorganização molecular e assim, reduzindo o grau de cristalinidade. A incorporação de 1 e 2% de NCC na blenda PLA/PBAT diminuiu ligeiramente esses parâmetros. No entanto, o conteúdo de 6% de nanocristais elevou 73,28% o ΔH e 73,49% o ΔX_c em relação ao PLA/PBAT.

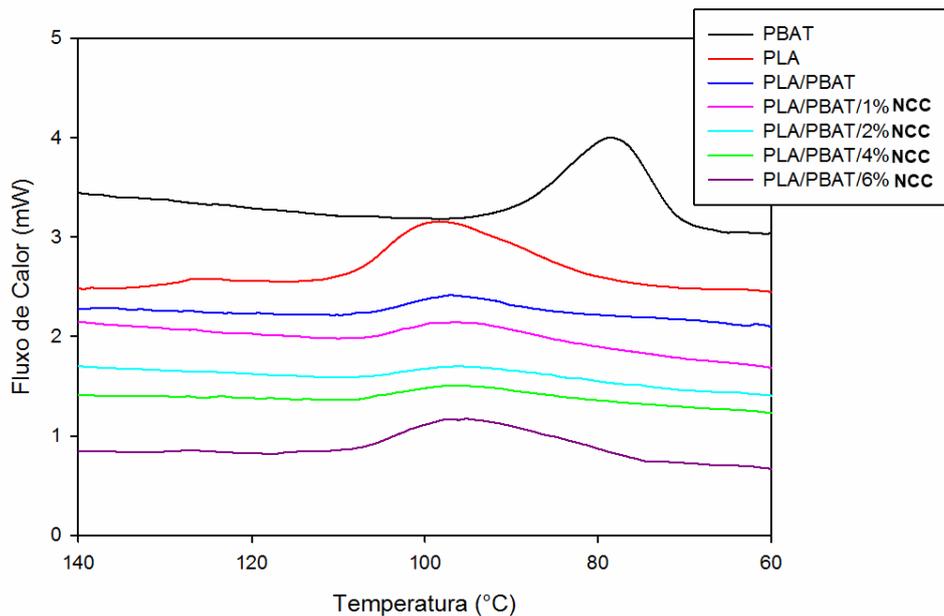


Figura 19. Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento para o PBAT, PLA, PLA/PBAT e sistemas PLA/PBAT/NCC.

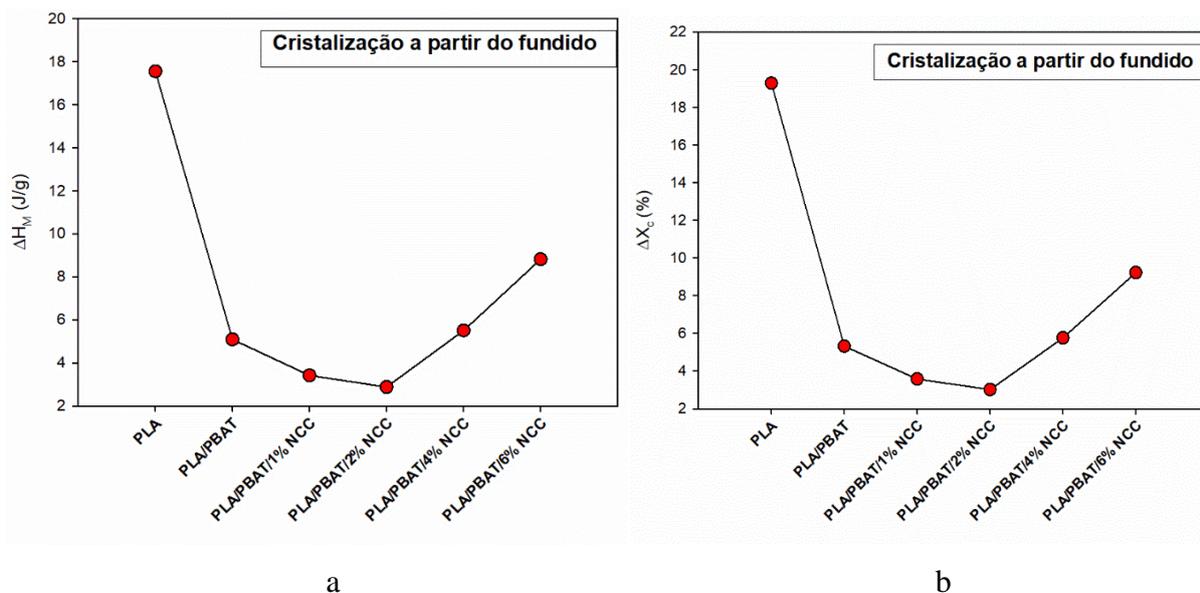


Figura 20. Parâmetros da cristalização a partir do fundido para o PLA, PLA/PBAT e nanocompósitos PLA/PBAT/NCC. Calor específico latente de cristalização ΔH (a); mudança da cristalinidade durante o evento ΔX_c (b).

A Figura 21, ilustra o segundo aquecimento do PLA, PBAT e dos nanocompositos estudados. Pode-se observar uma sutil diminuição da temperatura de cristalização a frio do PLA com a adição do PBAT e do NCC. Essa redução (3,15%) foi mais pronunciada para teores de 6% de nanocristais, conforme a Tabela 6. Correia *et al.* (2015) descrevem que o PLA apresenta uma cinética de cristalização lenta, no entanto, a adição de NCC tende a antecipar a cristalização a frio do PLA, diminuindo a temperatura do pico. A partir da Figura 22, verifica-se que a blenda apresentou ΔH e ΔX_c mais elevados do que o PLA puro. No entanto, a incorporação de NCC diminuiu esses valores, com um decréscimo mais pronunciado para o teor de 2% de nanocristais.

A adição do PBAT e NCC não modificou a temperatura de fusão do PLA, conforme apresentado na Tabela 7 e Figura 21. Durante o segundo aquecimento, o principal pico de fusão é precedido por um pico exotérmico menor a uma temperatura inferior. Segundo a literatura esse fato pode estar relacionado a uma cristalização a frio residual, ou seja, o material não estaria completamente cristalizado. Além disso, pôde-se constatar que a linha base após a fusão foi mantida, dessa forma, isto é, pode ser indicativo da ausência de degradação durante os experimentos realizados (WELLEN *et al.*, 2016; CANEDO *et al.*, 2016). A incorporação de NCC diminuiu os parâmetros ΔH_m e ΔX_c da blenda PLA/PBAT (80:20), conforme ilustrada a Figura 23.

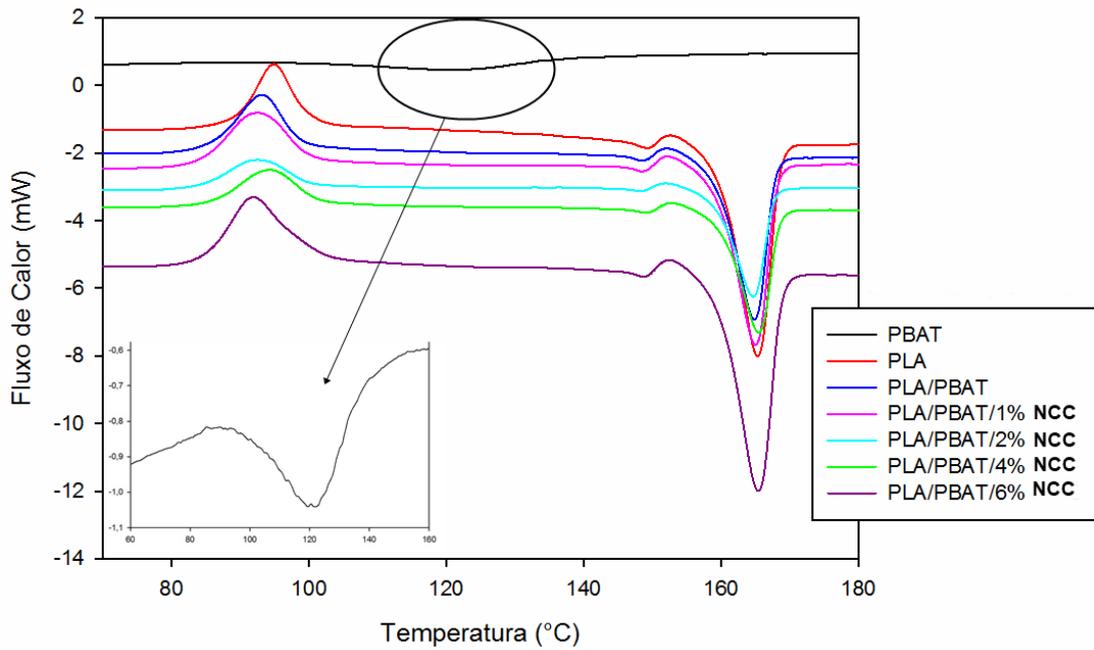


Figura 21. Curvas de DSC durante o segundo aquecimento para o PBAT, PLA, PLA/PBAT e sistemas PLA/PBAT/NCC.

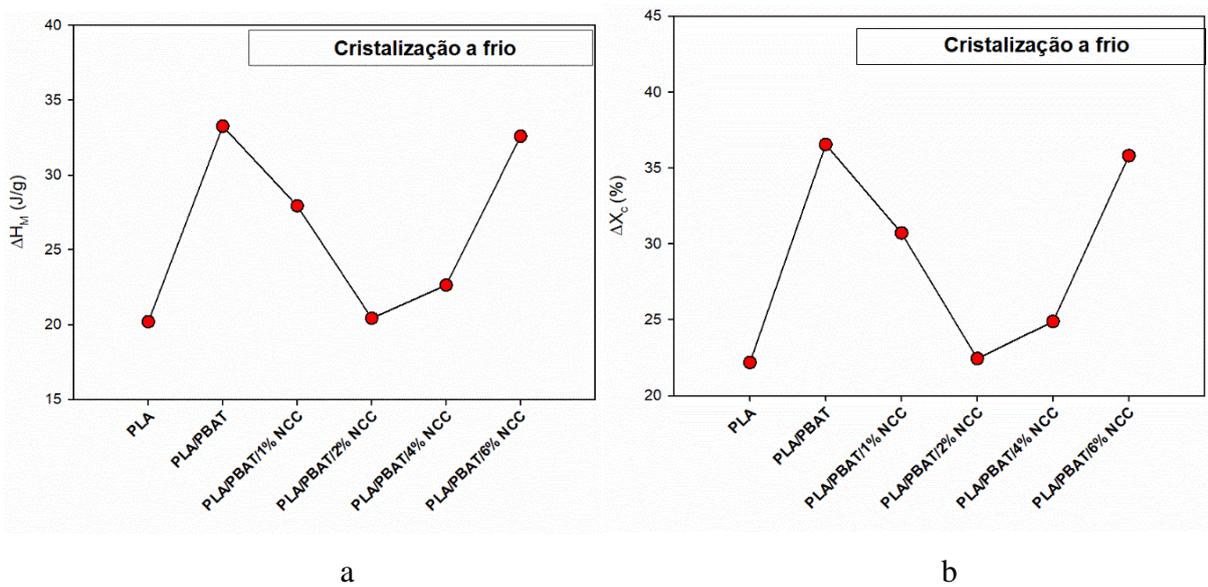


Figura 22. Parâmetros da cristalização a frio para o PLA, PLA/PBAT e nanocompósitos PLA/PBAT/NCC. Calor específico latente de cristalização ΔH (a); mudança da cristalinidade durante o evento ΔX_c (b).

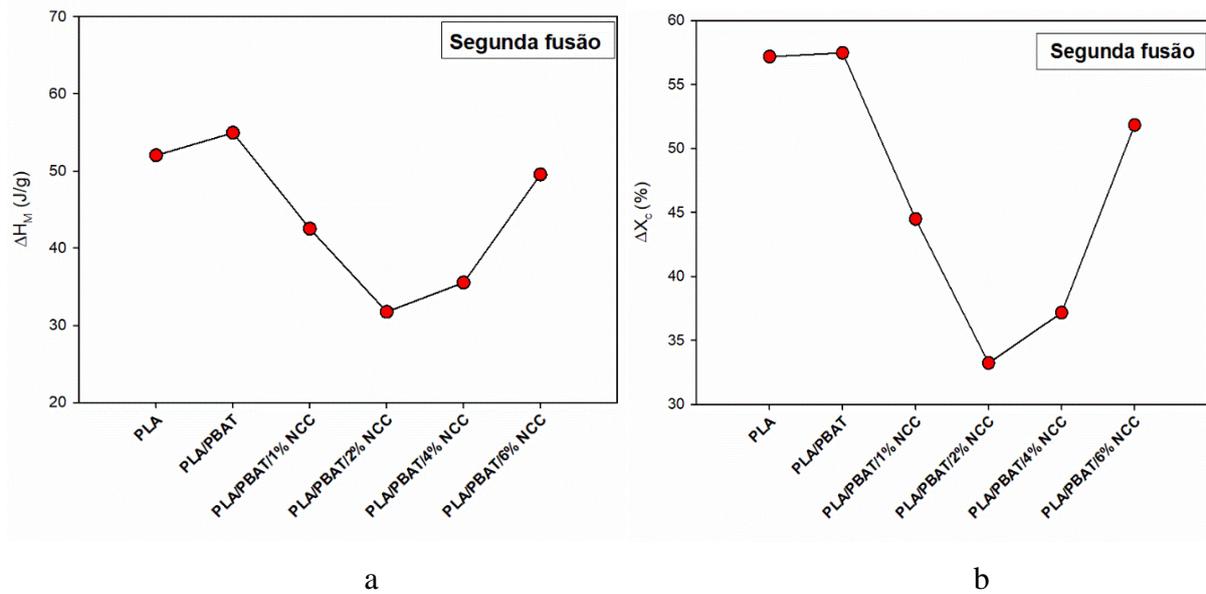


Figura 23. Parâmetros da segunda fusão para o PLA, PLA/PBAT e nanocompósitos PLA/PBAT/NCC. Calor específico latente de fusão ΔH_m (a); mudança da cristalinidade durante o evento ΔX_c (b).

Os parâmetros C_{max} e $\tau_{1/2}$ obtidos através das análises de DSC, para cristalização a partir do fundido e cristalização a frio, estão apresentados nas Figuras 24 e 25 e Tabelas 5 e 6, respectivamente. A blenda PLA/PBAT apresenta valores de $C_{máx} = 0,7522 \text{ min}^{-1}$ e $\tau_{1/2} = 1,27 \text{ min}$, enquanto o PLA apresenta $C_{máx} = 0,5224 \text{ min}^{-1}$ e $\tau_{1/2} = 1,78 \text{ min}$ para cristalização a partir do fundido. Esses valores indicam uma cristalização a partir do fundido mais rápida para blenda PLA/PBAT. Na cristalização a frio ocorre de forma inversa. A incorporação dos NCCs diminui os valores de $C_{máx}$ e aumentam o $\tau_{1/2}$, em relação a blenda pura, resultando em uma cristalização a frio mais lenta. Na cristalização a frio nota-se uma diminuição do $C_{máx}$ com a adição do NCC e maiores valores de $\tau_{1/2}$ para os teores de 2 e 4% de nanocristais.

A temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA, observada em todos os compostos estudados durante o segundo ciclo de aquecimento, está apresentada na Figura 26. Pode-se observar que tanto a adição de PBAT como dos NCC nos nanocompósitos não promoveram modificações significativas na T_g do PLA, sugerindo uma imiscibilidade entre os dois polímeros. Não foi possível observar a T_g do PBAT (de acordo com a literatura se encontra em aproximadamente -31°C) durante o resfriamento, devido as limitações do equipamento (FRANÇA *et al.*, 2018).

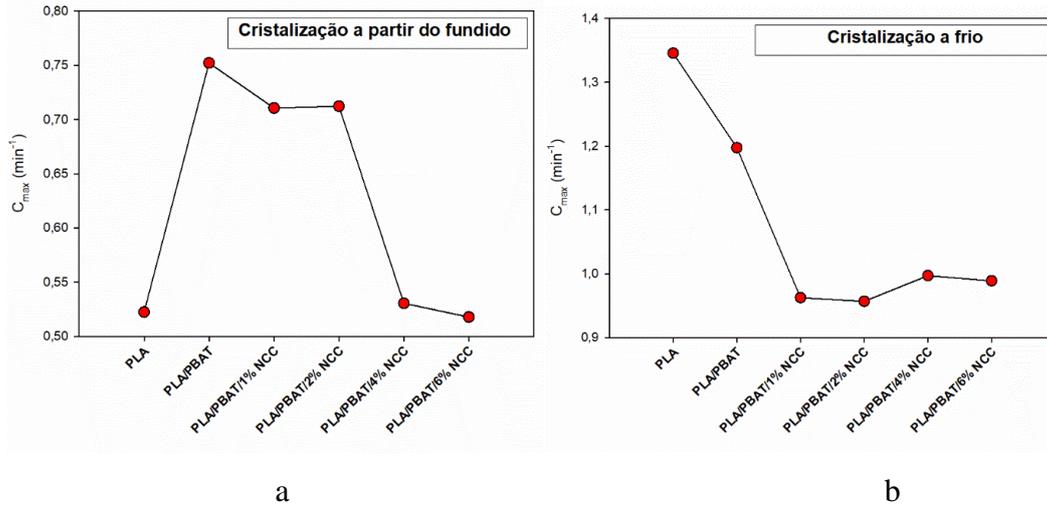


Figura 24. Taxa de cristalização máxima, C_{max} do PLA, PLA/PBAT e nanocompósitos PLA/PBAT/NCC para cristalização a partir do fundido (a); cristalização a frio (b).

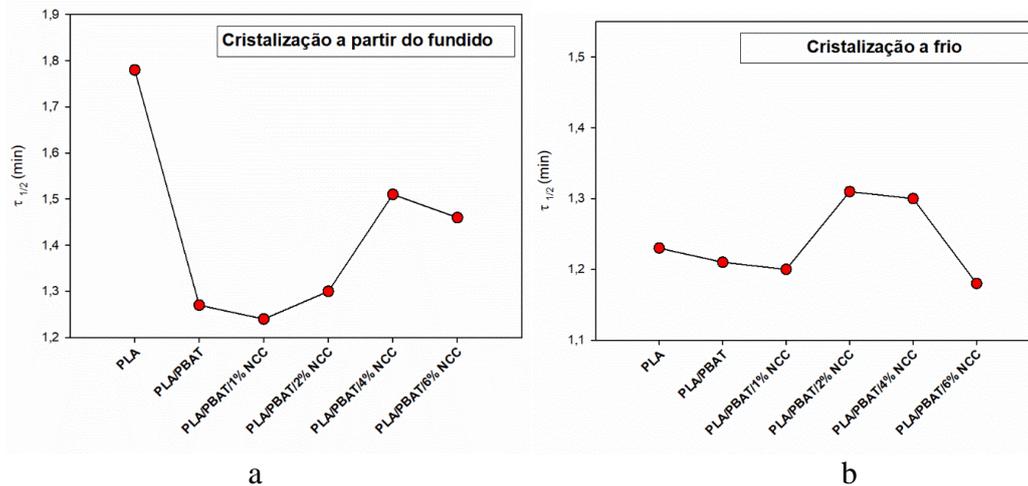


Figura 25. Meio tempo de cristalização ($\tau_{1/2}$), do PLA, PLA/PBAT e nanocompósitos PLA/PBAT/NCC para cristalização a partir do fundido (a); cristalização a frio (b).

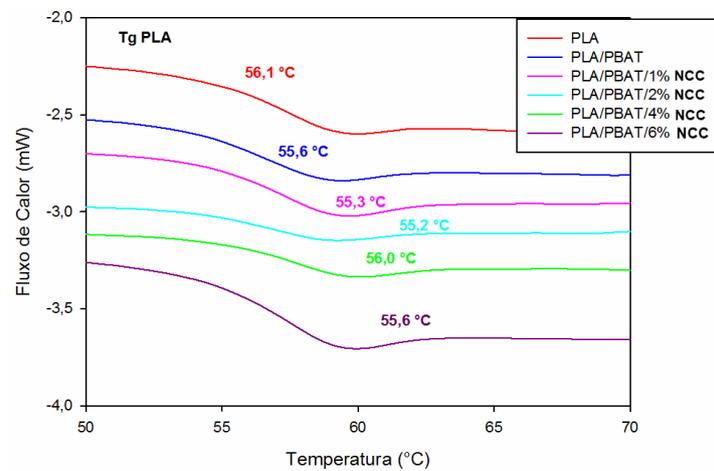


Figura 26. Temperaturas de transição vítrea (T_g) do PLA obtidas a partir do DSC.

5.4 Propriedades Mecânicas em Tração

Os valores de módulo, resistência a tração e alongamento na ruptura, obtidos a partir dos ensaios mecânicos realizados para o PLA e PBAT puros, blenda PLA/PBAT e nanocompositos PLA/PBAT/NCC, são apresentados na Figura 27.

Observa-se que a blenda PLA/PBAT (80:20) apresentou propriedades mecânicas inferiores ao PLA puro. A adição do PBAT na matriz de PLA diminuiu a resistência a tração e o módulo de elasticidade em 18,44% e 28,51%, respectivamente, conforme ilustrado nas Figuras 27 a-b. Pode-se observar que o alongamento diminuiu 2,26% em relação do PLA puro (27c). Essa redução nas propriedades mecânicas pode estar atribuída à baixa interação entre o PBAT e PLA e também, ao tamanho das partículas de PBAT na blenda, corroborando com os resultados do MEV.

Verifica-se que houve um pequeno aumento do módulo elástico e da resistência à tração da blenda de PLA/PBAT com a adição de 1 e 2% de NCC, sendo maior para 2%. Para teores de 4 e 6% nota-se uma queda drástica das propriedades mecânicas, podendo estar relacionado à porosidade do nanocompósito e à fraca adesão interfacial dos NCC com matrizes poliméricas hidrofóbicas (HUBBE *et al.*, 2008). Paula *et al.* (2013) descrevem que as interações estabelecidas entre as nanocargas e os polímeros são dificultadas pelo fato de que as cargas apresentam superfícies polares, ao passo que os polímeros geralmente são apolares. As propriedades de interface entre as duas fases serão afetadas pelas características físicas e químicas de cada uma das fases envolvidas. Em relação às propriedades físico-químicas de superfície, a estrutura cristalina da matriz polimérica afeta essas interações devido à organização. A dispersão é afetada por diversos fatores e um deles é a cristalinidade da matriz polimérica utilizada. Assim, quanto maior o grau de cristalinidade, maior a dificuldade de interação entre as cadeias poliméricas e os reforços.

Correia *et al.* (2015) investigaram as propriedades mecânicas para nanocompósitos PLA/NCC e observaram o aumento da resistência à tração e do módulo para conteúdo de 1 % de NCC. No entanto, nanocompósitos com teores superiores a 3% de NCC apresentaram baixos valores nessas propriedades. Os autores atribuíram esse comportamento à formação de aglomerados de NCC, que se formam com maiores concentrações das nanopartículas. No entanto, nesse trabalho o método de preparação adotado evitou a formação de aglomerados mesmo em nanocompósitos contendo 6% em massa de NCC.

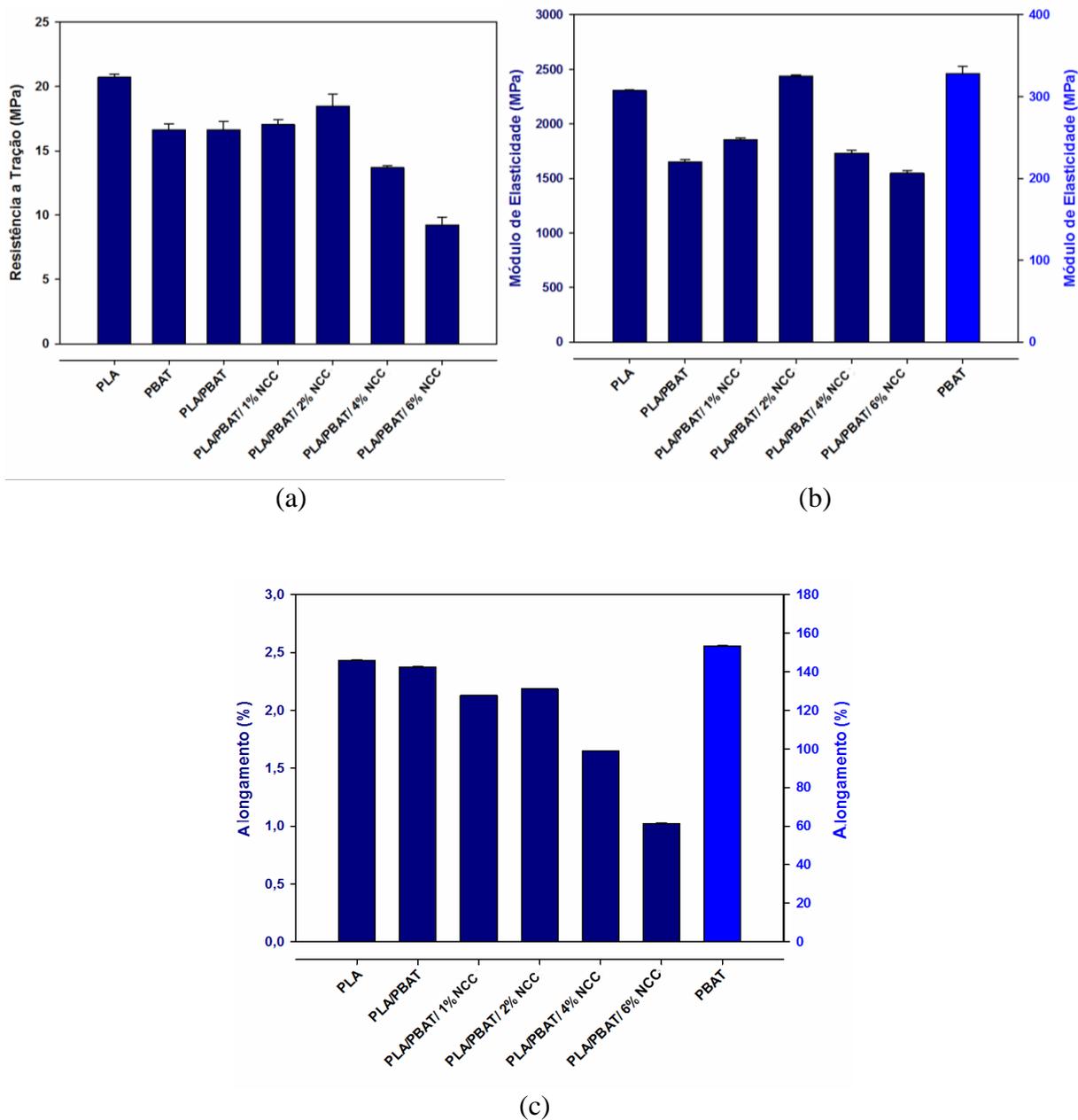


Figura 27. Resistência à tração a) módulo de elasticidade b) alongamento c) do PLA, PBAT e PLA/PBAT puros e dos nanocompósitos blendas PLA/PBAT/NCC.

Correia *et al.* (2015) relataram que a incorporação de nanocristais de celulose no PLA provocam uma diminuição da deformação nos filmes, pelo fato de que nanopartículas tendem a dificultar o movimento e deformação da matriz. Paula *et al.* (2013) verificaram que após a incorporação dos NCCs na matriz de PLA, a resistência à tração dos compósitos aumentou cerca de 30% para o compósito contendo a maior quantidade de nanoreforços e um decréscimo

na porcentagem de deformação proporcional à quantidade de nanocristais incorporados à matriz.

Ferreira *et al.* (1997) descreve que o alongamento é uma propriedade extremamente dependente da adesão interfacial entre as fases presentes. Se a adesão não for perfeita, a falha que leva a amostra à ruptura apresenta grande probabilidade de se originar na região interfacial. A ausência de adesão entre as fases torna esta região a mais fraca. Além do fenômeno de adesão, as condições de processamento podem alterar o comportamento dos componentes da blenda.

6. CONCLUSÕES

A partir dos dados discutidos neste trabalho, conclui-se que o preparo de blendas de PLA/PBAT por *casting* mostrou uma imiscibilidade entre os dois polímeros. A morfologia da blenda PLA/PBAT foi alterada em função da adição dos nanocristais. Neste caso, houve uma sutil redução do tamanho das partículas do PBAT na matriz de PLA para teores de até 2% em massa de NCC. A temperatura de fusão da blenda PLA/PBAT não foi afetada pelo conteúdo de NCC. A cristalização a partir do fundido e a cristalização a frio foram minimamente influenciadas pelas nanopartículas. Observou-se que o módulo de elasticidade, resistência à tração e o alongamento na ruptura da blenda PLA/PBAT foi menor quando comparadas com o PLA. A incorporação de 1 e 2% de NCC elevou a resistência a tração e o módulo de elasticidade. Para teores superiores a 2% houve uma queda drástica das propriedades mecânicas, corroborando com os resultados de morfologia da blenda e também, sugerindo uma fraca adesão interfacial dos NCC com a matriz polimérica.

7. REFERÊNCIAS

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

AL-TURAIIF, HAMAD A. Relationship between tensile properties and film formation kinetics of epoxy resin reinforced with nanofibrillated cellulose. **Progress in Organic Coatings**, 76 (2013) 477–481.

ANITH L. M. SIS, N. A. I., WAN M. W. Y. Effect of (aminopropyl) trimethoxysilane on mechanical properties of PLA/PBAT blend reinforced kenaffiber. **Polymer Journal** (2013) 22: 101–108.

ARAKI, J., WADA, M., KUGA, S., OKANO, T. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 142:75-82, 1998.

ASTM.AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard terminology relating to plastics – D 883, Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 1999.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. **Macromolecular Bioscience**. v. 4, p. 835–864, 2004.

BARLOW, J. W.; PAUL, D. R.; Mechanical Compatibilization of Immiscible Blends. **Polymer Engineering Science**. v. 24, p. 525- 534, 1984.

BERGLUND, L.A.; KENNY, J.M. Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. **Carbohydrate polymers**, v.90, n. 2, p. 948–56, 2012.

BERTAN, L.C. Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco. 2003. **Dissertação** (Mestrado em Alimentos e Nutrição) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

BRAS, J.; HASSAN, M. L.; BRUZESSE, C.; HASSAN, E. A.; EL-WAKIL, N. A.; DUFRESNE, A. Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n.3, p. 627-633, 2010.

BRITO, B. S. L. Preparation, morphology and structure of cellulose nanocrystals from bamboo fibers. **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1527-1536, 2012.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MELO, T.J.A.; Biopolímeros, polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande. 2011.

BONA, J. C. Filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno. 2007. 115f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVEROUS. L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science** 34, 125–155, 2009.

CANEDO, E.L; WELLEN, R. M. R; ALMEIDA, Y. M. B. Cristalização de Polímeros – Tratamento de Dados e Modelagem Macrocínética. ANP PRH-28/DEQ/UFPE, Recife, 2016.

CORREIA C. A. Obtenção e Caracterização de PLA reforçado com nanocelulose. 2015, 117f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH, M.L. Processing of poly (lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation and Stability**. v. 95, p. 116-125, 2010.

CASARIN, A. S. AGNELLI J. A. M. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros**, vol. 23, n. 1, p. 115-122, 2012.

CAVANAUGH TJ, BUTTLE K, TURNER JN, NAUMAN EB. The study of various styrene butadiene copolymers as compatibilisers in bulk blends of polystyrene/polybutadiene. **Polymer**. 4191-4197, 1998.

COLTELLI, M.B.; MAGGIORE, I. D.; BERTOLDO, M.; SIGNORI, F.; BRONCO, S.; CIARDELLI, F. Poly(lactic acid) Properties as a Consequence of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blending and Acetyl Tributyl Citrate Plasticization. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 110, p. 1250–1262, 2008.

CHEN, X. P.; Pang X.; Zhuang X.; Tang. Z. Polylact Acid (PLA): Research, Depelooment and Industrialization. **Biotechnology**. J.5, 1125–1136, 2010.

CHINSIRIKUL W.; ROJSATEAN J.; HARARAK B.; KERDDONFAG N.; AONTEE A.; JAIEAU K.; KUMSANG P.; SRIPETHDEE C. Flexible and Tough Poly(lactic acid) Films for Packaging Applications: Property and Processability Improvement by Effective Reactive Blending. **Packaging Technology and Science**, p. 28: 741–759, 2015.

DONG, W.; ZOU, B.; YAN, Y.; MA, P.; CHEN, M. Effect of Chain-Extenders on the Properties and Hydrolytic Degradation Behavior of the Poly(lactide)/ Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, p. 20189-20203, 2013.

EICHHORN, S.J., BAILLIE, C. A., ZAFEIROPOULOS, N., MWAIKAMBO, L. YReview - Current international research into cellulosic fibres and composites. **Journal of Materials Science**. 36: 2107-2131.

FARIA, A. U. FRANCHETTI, S. M. M. Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do Rio Atibaia - **Polímeros**, 20, p.141 (2010).

FERREIRA A. L. A. S.; PESSAN L. A.; JÚNIOR E. H. Comportamento Mecânico e Termomecânico de Blendas Poliméricas PBT/ABS. Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Engenharia de Materiais, 676, 13565-905, São Carlos, SP.

FORTUNATI E.; ARMENTANO I.; ZHOU Q.; IANNONI A.; SAINO E.; VISAI L. Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**. 1596-1605, 2012.

FRANÇA D.C, ALMEIDA T. G., ABELS G., CANEDO E. L., CARVALHO L. H., WELLEN R. M. R, HAAG K. & KOSCHEK K. Tailoring PBAT/PLA/Babassu films for suitability of agriculture mulch application. **Journal of Natural Fibers**, 2018.

EVSTATIEV M.; SIMEONOVA S.; FRIEDRICH S.; PEI X. Q.; FORMANEK P. MFC-structured biodegradable poly(L-lactide)/poly(butyleneadipate-co-terephthalate) blends with improved mechanical and barrier properties. **Springer**, 48:6312–6330, 2013.

FUKUSHIMA, K.; WU, M. H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M.C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. **Materials Science and Engineering**. v. 32, p. 1331–1351, 2012.

GARLOTTA, D. A literature review of poly (lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v.9, 63-84, 2001.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. **International Journal of Biological Macromolecules** v.48, 44-9, 2011.

GHASEMLOU, M.; KHODAIYAN, F.; OROMIEHIE, A.; YARMAND, M. S. Development and characterisation of a new biodegradable edible film made from kefir, an exopolysaccharide obtained from kefir grains. **Food Chemistry.**, v.127, 1496-1502, 2011.

GROOT, W.; KRIEKEN, J.; SLIEKERSL, O.; VOS, S. Production and Purification of Lactic Acid and Lactide. **In:** Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, 2010.

GUIMARÃES K O., MORALES R. A. Caracterização de PLA modificado com elastômero e extensor de cadeia Joncryl ADR-6348. XXIV **Congresso de iniciação científica** da UNICAMP-Campinas, 2016,10.19146.

HABIBI, Y., DUFRESNE, A. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nano-crystals. **Biomacromolecules.** 9: 1974-1980, 2008.

HONGDILOKKUL P.; KEERATIPINIT K.; CHAWTHAI S.; HARARAK B.; SEADAN M.; SUTTIRUENGWONG S. A study on properties of PLA/PBAT from blown film process. **Global Conference on Polymer and Composite Materials**, p. 87, 2015.

HUBBE, M.A., ROJAS, O. J., LUCIA, L. A., SAIN, M. Cellulosic Nanocomposites: A review. **Bioresources.** 929-980, 2008.

JANG, M.O.; KIM, S.B; NAM, B.U. “Transesterification effects on miscibility polycarbonate/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends.” **Polymer bulletin**, v. 68, pp. 287-298, 2012.

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

JIANG, L.; ZHANG, J. Applied Plastics Engineering Handbook Em: Biodegradable and Biobased Polymers. Washington: **Elsevier Inc.**, 2011, p. 153.

JIANG, X.; LUO, Y.; TIAN, X.; HUANG, D.; REDDY, N.; YANG, Y. Chemical Structure of Poly(lactic acid). In: Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.

JOSEPH S, LAUPRÊTRE F, NEGRELL C, THOMAS S. Compatibles action of random and triblock copolymers of poly(styrene–butadiene) in polystyrene/polybutadiene blends: a study by electron microscopy, solid state nor spectroscopy and mechanical measurements. **Polymer**. 46 (22):9385-9395, 2005.

KHARE, A. DESHMUKH, S. Studies toward producing eco-friendly plastics. **Journal of Plastic Film**, v. 22, p. 193- 210, 2006.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTROM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A.; ANGEW. Nanocelluloses: a new family of nature-based. **Chemistry of Materials** 50, 5438 – 5466, 2011.

KORNMANN, X. Synthesis and Characterization of Thermoset – clay Nanocomposites., Introduction. Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite,1999.

KOPINKE, F.D.; REMMLER, M; MACKENZIE K.; MILDER, M.; WACHSEN, O. Thermal decomposition of biodegradable polyesters -11. Poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**. v. 53, p. 329-342, 1996.

KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K.; PARVAIZ, R. M. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable. **Bioresource Technology**, v.101, p. 8406-8415, 2010.

LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Polymer Science**, v.33, n.8, 2008.

LIU, D. Y.; YUAN, X. W.; BHATTACHARYYA, D.; EASTEAL, A. J. The effects of cellulose nanowhiskers on electrospun poly (lactic acid) nanofibers. **Express Polymer** 4, 26p, 2010.

LIU, H.; SONG, W.; CHEN, F.; GUO, L.; ZHANG, J. Interaction of microstructure and interfacial adhesion on impact performance of polylactide (PLA) ternary blends. **Macromolecules**, v.44, n.6, 2011.

WANG L.; RHIM J.; HONG S. Preparation of poly(lactide)/poly(butylensadipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. **LWT - Food Science and Technology**, 68, 454e461, 2016.

MECKING, S. Nature or Petrochemistry - Biologically Degradable Materials. **Chemistry International Edition**. v. 43, p. 1078 –1085, 2004.

Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T.; Selke, S. E.;Harte, B. R.; Hinrichsen, G. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. **In:** Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

MORAIS J. P. S.; ROSA M. F.; SOUZA M. S. M.; F.; ALEXANDRINO L. C.; RIBEIRO N. C. Processo de Obtenção de Nanocristais de Celulose a partir do Linter de Algodão. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento – EMBRAPA**. 19p. (0103-0841); 94, 2012.

MORELLI, C.L. Catalogação e descrição bibliográfica: Processamento e estudo das propriedades de filmes e peças injetadas de nanobiocompósitos de nanocristais de celulose e matrizes biodegradáveis. 2014. 226f. **Dissertação** (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Royal Society of Chemistry**. 40, 3941, 2011.

MUKESH KUMAR, S. MOHANTY, S.K. NAYAK B, M. RAHAILPARVAIZ. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of

biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, 101, 8406–8415, 2010.

MULLER, R.; KLEEBERG, I. DECKWER, W. Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. **Journal of Biotechnology**, 86, p.87, 2001.

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

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A.K. "Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation". **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, pp. 336–349, 2014.

Ningjing W., Hong Z. Mechanical properties and phase morphology of super-tough PLA/PBAT/EMA-GMA multicomponent blends. **Materials Letters** 192, 17–20, 2017.

Norma ASTM D6400-04. Standard Specification for Compostable Plastics.

Norma ABNT NBR 15448-1. Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 1: Terminologia.

Norma ASTM D6400-04. Standard Specification for Compostable Plastics.

PÄÄKKÖ, M. et al. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, p. 1934-1941. 2007.

PACIA, Plastics and Chemicals Industries Association. Biodegradable plastics—developments and environmental impacts. **Environment Austrália**. 66 p, 2002.

PASSADOR, F.R.; PESSAN, L.A.; RODOLFO, A.J. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. p. 121-132, 2006.

PATRICIO, P. S. O.; PEREIRA, F. V.; DOS SANTOS, M. C.; DE SOUZA, P. P.; ROA, J. P. B.; OREFICE, R. L.; J. Increasing the elongation at break of polyhydroxybutyrate biopolymer: Effect of cellulose nanowhiskers on mechanical and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 3613, 2013.

PAULA E. L. Preparação, caracterização e degradação de nanobiocompósitos poliméricos envolvendo polilactídeos e nanocristais de celulose. 162f, 2013. **Dissertação** (Doutorado em Ciências - Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187-3204, 2008.

PEREIRA F. V.; PAULA E. L.; MESQUITA J. P.; LUCAS A. A.; MANO V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofição. *Química Nova*, v. 37, n. 7, 1209-1219, 2014.

PELLICANO, M.; PACHEKOSKI, W. AGNELLI, J.A.M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex. *Polímeros*, 19, p.212, 2009.

PILLA, S., KIMB, S. G., AUER, G. K., GONG, S., PARK, C.B. Microcellular extrusion foaming of poly(lactide)/poly(butylenes adipate-co-terephthalate) blends. *Materials Science and Engineering*, 30, 255–262, 2010.

PILA, S.; KRAMSCHUSTER, A.; YANG, L.; ET AL. “Microcellular injection molding of polylactide with chain-extender.” *Materials Science and Engineering*. v. 29, n. 4, pp. 12-58-1265, 2009.

QUERO, E.; MÜLLER, A. J.; SIGNORI, F.; COLTELLI, M.B.; BRONCO S. Isothermal Cold-Crystallization of PLA/PBAT Blends With and Without the Addition of Acetyl Tributyl Citrate. **Macromolecules Chemical Physics**. v. 213, p.36–48, 2012.

RAQUEZ, M., NABAR, Y., NARAYAN, R., DUBOIS, P. Novel high-performance talc/poly[(butylene adipate)-co-terephthalate] hybrid materials. **Macromolecule**. 293, 447–470, 2008.

REIMER, V.; KUNKEL, A.; PHILIPP, S. Avaliação da ecoeficiência de polímeros obtidos a partir de fontes renováveis. *Plástico Industrial* 2010.

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**. v.77, p. 576–582, 2009.

ROSA, D. S; FRANCO, B.L.M.; CALIL, M.R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2002.

ROSA, D. S.; GUEDES, C. G. F.; PEDROSO, A. G.; CALIL, M. R. The influence of starch gelatinization on the rheological, thermal, and morphological properties of poly(ϵ -caprolactone) with corn starch blends. **Materials Science and Engineering, Lausanne**, v. 24, p. 663-670, 2004.

RUDNIK, E. *Compostable Polymer Materials*. Oxford: **Elsevier**, 2008.

SADI, R. K. Estudo da compatibilização e da degradação de blendas polipropileno/poli(3-hidroxi-butirato) PP/PHB. São Paulo, 2010. **Tese (Doutorado)** –Departamento de engenharia de materiais, Universidade de São Paulo.

SHI, Q. F.; ZHOU, C. J.; YUE, Y. Y.; GUO, W. H.; WU, Y. Q.; WU, Q. L. Mechanical properties and in vitro degradation of electrospun bio-nanocomposite mats from PLA and cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**. 2012, 90, 301.

SIEGENTHALER, K.O.; KÜNKEL, A.; SKUPIN, G.; YAMAMOTO, M. Ecoflex® and Ecovio®: Biodegradable, Performance-Enabling Plastics. **Advances in Polymer Science**. P.1-46, 2011.

SINCLAIR, R. G. The case of polylactic acid as a commodity packaging plastic. **Jornal of Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry**. V. 33 p. 585-597, 1996.

SOARES, R. Termo-estabilização da blenda PLA/PBAT. 2016. 83f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2016.

SOUSA G. M. Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos e aplicação na conservação de massa alimentícia fresca. 2012, **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Goiás, 2012.

THOMAS, S.; HARRATS, C.; GROENINCKX, G. Micro and Nanostructured Polymer Blends: State of the Art, Challenges, and Future Prospects. **In:** Thomas, S.; HARRATS, C.; GROENINCKX, G. Micro and Nanostructured Multiphase Polymer Blends Systems: Phases Morphology and Interfaces. [S.I]: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. Cap. 1, p.4.

UTRACKI, L.A. Polymer Blends Handbook. **Springer Netherlands**, 122 p., 2003.

VIANA J. D.; ARAÚJO E. M.; MELO T. J. A. Avaliação das Propriedades Mecânicas e Morfológicas de Bionanocompósitos PLA/PBAT/Argila organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.1, 20 – 25, 2012.

VIET, D.; BECK-CANDANEDO, S.; GRAY, D. G. Dispersion of Cellulose Nanocrystals in Polar Organic Solvents. **Cellulose**, v. 14, p. 5, 2006.

WANG, L.; MA, W.; GROSS, R. A. MCCARTHY, S. P. Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone). **Polymer Degradation and Stability**, 59, p.1161, 1998.

WANG Y.; FU C. LUO Y.; RUAN, C.; ZHANG Y.; FU, Y. Melt Synthesis and Characterization of Poly(L-lactic Acid) Chain Linked by Multifunctional Epoxy Compound. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater.** v. 25, p. 774-779, 2010.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of PHB and PHB/CB compounds. Evaluation of Pseudo-Avrami, Ozawa and Mo models. **Journal of Materials Research**, v. 31, p. 729-739, 2016.

XIAO H. LU W.; YEH J. T. Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 112, 3754–3763 (2009).

YANG, F.; QIU, Z. “Preparation, Crystallization, and Properties of Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/ Organomodified Montmorillonite Nanocomposites”. **Journal of Applied Polymer Science**. pp. 1427- 1434, 2010.

ZHANG, J. F.; SUN, X. Poly (lactic acid)-based bioplastics. **In:** Smith, R. Biodegradable Polymers for Industrial Application. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005.

ZHOU, X.; MOHANTY, A.; MISRA, M. "A New Biodegradable Injection Moulded Bioplastic from Modified Soy Meal and Poly (butylene adipate- coterephthalate): Effect of Plasticizer and Denaturant". pp. 615–622, 2013.

ANEXOS

Tabela 4. Parâmetros para primeira fusão do PBAT, PLA, da blenda PLA/PBAT e dos compósitos PLA/PBAT/NCC.

Composição	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	T_{mp}	c_{max}	ΔH_m	$t_{1/2}$	ΔX_c
(%)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min ⁻¹)	(J/g)	(min)	(%)
PBAT	98,95	118,74	128,93	128,93	0,6012	2,71	2,05	2,38
PLA	153,08	164,71	170,68	166,64	1,4965	51,77	1,24	56,89
PLA/PBAT	152,97	164,51	170,60	166,24	1,5247	51,03	1,22	53,38
PLA/PBAT/1% NCC	153,18	164,70	170,58	166,47	1,5552	41,07	1,22	42,96
PLA/PBAT/2% NCC	153,07	164,38	169,81	166,01	1,5640	32,20	1,19	33,69
PLA/PBAT/4% NCC	153,24	164,99	170,85	166,66	1,5409	34,38	1,24	35,96
PLA/PBAT/6% NCC	151,75	164,73	170,95	166,81	1,3440	49,63	1,38	51,91

Onde: $T_{mp(1)}$ (°C) = Temperatura do 1º pico de fusão, $T_{mp(2)}$ (°C) = Temperatura do 2º pico de fusão, ΔH_m (J/g) = Calor específico latente de fusão, ΔT (°C) = Intervalo de fusão, variação entre $T_{0,1\%}$ (temperatura inicial) e $T_{99,9\%}$ (temperatura final).

Tabela 5. Parâmetros para cristalização a partir do fundido do PBAT, PLA, da blenda PLA/PBAT e dos compósitos PLA/PBAT/NCC.

Composição	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	T_{Cmp}	c_{max}	ΔH	$t_{1/2}$	ΔX_c
(%)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min ⁻¹)	(J/g)	(min)	(%)
PBAT	96,91	79,72	68,98	78,50	0,7991	15,69	1,79	13,76
PLA	113,03	96,15	72,99	98,31	0,5224	17,56	1,78	19,29
PLA/PBAT	108,65	96,49	83,65	97,02	0,7522	5,09	1,27	5,32
PLA/PBAT/1% NCC	108,13	96,25	85,29	96,29	0,7106	3,42	1,24	3,58
PLA/PBAT/2% NCC	108,42	95,95	84,92	96,06	0,7123	2,88	1,30	3,02
PLA/PBAT/4% NCC	108,58	94,07	73,54	96,56	0,5305	5,51	1,51	5,76
PLA/PBAT/6% NCC	107,33	93,32	76,01	96,89	0,5178	8,82	1,46	9,23

Onde: T_c (°C) = Temperatura de pico de cristalização, $t_{1/2}$ (min) = Tempo para alcançar 50% de fração de cristalizada, C_{max} (min⁻¹) = Taxa máxima de fusão/cristalização, ΔX_c (%) = mudança da cristalinidade durante o evento.

Tabela 6. Parâmetros para cristalização a frio do PBAT, PLA, da blenda PLA/PBAT e dos compósitos PLA/PBAT/NCC.

Composição	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_{mp}	c_{max}	ΔH	$t_{1/2}$	ΔX_c
(%)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min ⁻¹)	(J/g)	(min)	(%)
PBAT	-	-	-	-	-	-	-	-
PLA	82,56	94,72	103,90	94,88	1,3457	20,19	1,23	22,18
PLA/PBAT	80,62	92,56	100,94	93,10	1,1975	33,26	1,21	36,55
PLA/PBAT/1% NCC	80,43	92,32	102,93	92,45	0,9624	27,94	1,20	30,71
PLA/PBAT/2% NCC	79,34	92,19	101,92	92,39	0,9568	20,42	1,31	22,44
PLA/PBAT/4% NCC	80,96	93,74	103,51	94,17	0,9970	22,64	1,30	24,88
PLA/PBAT/6% NCC	80,75	92,41	104,29	91,89	0,9889	32,59	1,18	35,81

Tabela 7. Parâmetros para segunda fusão do fundido do PBAT, PLA, da blenda PLA/PBAT e dos compósitos PLA/PBAT/NCC.

Composição	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_{mp}	c_{max}	ΔH_m	$t_{1/2}$	ΔX_c
(%)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min ⁻¹)	(J/g)	(min)	(%)
PBAT	95,95	120,26	146,90	119,64	0,4131	11,02	2,52	9,67
PLA	156,51	164,31	169,91	165,34	1,7432	52,04	0,85	57,19
PLA/PBAT	155,48	163,77	169,36	164,86	1,7389	54,96	0,89	57,49
PLA/PBAT/1% NCC	156,47	163,97	169,43	165,03	1,7630	42,53	0,81	44,49
PLA/PBAT/2% NCC	156,24	163,69	168,03	164,68	1,8712	31,75	0,79	33,22
PLA/PBAT/4% NCC	156,70	164,48	169,83	165,48	1,7867	35,53	0,83	37,16
PLA/PBAT/6% NCC	156,91	164,41	170,24	165,46	1,7012	49,56	0,82	51,84