

**Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
(POSMAT/UNESP/DINTER/UFAM)**

Bruno Mello de Freitas

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM BIOCOMPÓSITO POLIMÉRICO
COM PARTÍCULAS DO OURIÇO DA CASTANHA-DO-BRASIL**

Bauru – SP
2024

BRUNO MELLO DE FREITAS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM BIOCOMPÓSITO POLIMÉRICO
COM PARTÍCULAS DO OURIÇO DA CASTANHA-DO-BRASIL**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Campus de Bauru, sob a orientação do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho.

Bauru – SP
2024

Freitas, Bruno Mello.

Produção e caracterização de um biocompósito polimérico com partículas do ouriço da castanha-do-Brasil / Bruno Mello Freitas. – Bauru, 2014 77p.:il.

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Paulo Noronha Lisboa Filho

1. Materiais compósitos. 2. Resíduos florestais. 3. Biopolímeros. 4. PBAT. 5. Ouriço da castanha-do-Brasil. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE BRUNO MELLO FREITAS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 13 dias do mês de dezembro do ano de 2024, às 14h, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de BRUNO MELLO FREITAS, intitulada **Produção e caracterização de um biocompósito polimérico com partículas do ouriço da castanha-do-Brasil**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. GILBERTO GARCÍA DEL PINO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade do Estado do Amazonas - UEA, Prof. Dr. MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Amazonas, Prof. Dr. LEONARDO LATARO PAIM (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia / Faculdade de Engenharia e Ciências - Unesp/Câmpus de Rosana, Prof. Dr. CARLOS DO AMARAL RAZZINO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia de Produção / Unesp - Faculdade de Engenharia - Câmpus de Bauru. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO



Documento assinado digitalmente

PAULO NORONHA LISBOA FILHO

Data: 12/02/2025 20:21:17-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

BRUNO MELLO DE FREITAS

EXAME GERAL DE QUALIFICAÇÃO DA TESE COMO PARTE
DO REQUISITO PARA OBTENÇÃO O TÍTULO DE
“DOUTOR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS”

PROGRAMA: Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

Orientador – Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Câmpus de Bauru

Prof. Dr. GILBERTO GARCÍA DEL PINO

Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade do Estado do Amazonas - UEA

Prof. Dr. MARCOS MARQUES DA SILVA PAULA

Departamento de Física / Universidade Federal do Amazonas - UFAM

Prof. Dr. LEONARDO LATARO PAIM

Departamento de Engenharia / Faculdade de Engenharia e Ciências - UNESP/Câmpus de Rosana

Prof. Dr. CARLOS DO AMARAL RAZZINO

Departamento de Engenharia de Produção / Faculdade de Engenharia - UNESP/Câmpus de Bauru

Dezembro de 2024

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me guiar e fortalecer ao longo desta grande caminhada. À minha família, Joyce, Benício, Neide e Brenna pelo apoio incondicional em todas as minhas decisões e pelo incentivo constante que tornou possível a conclusão desta tese.

Em especial, dedico este trabalho à memória do meu pai, Eduardo Pereira de Freitas, que nos deixou durante o desenvolvimento desta pesquisa. Sua presença, ensinamentos e amor permanecem como inspiração em cada conquista alcançada.

Expresso minha sincera gratidão ao meu orientador, Professor Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, pelos valiosos ensinamentos, pela dedicação e pela atenção dispensada desde a minha chegada a Bauru, cidade que me acolheu durante quase três anos.

Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), pelo apoio financeiro concedido por meio de bolsas de estudo e pelo incentivo fundamental para que esta pesquisa se desenvolvesse da melhor forma possível (Edital Nº 012/2021 - POSGFE).

Por fim, estendo meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para esta jornada, mesmo que seus nomes não estejam aqui mencionados.

RESUMO

As fibras naturais apresentam grande potencial para aplicação em materiais compósitos como reforço em sua matriz polimérica, e pesquisas recentes têm mostrado resultados satisfatórios para as fibras vegetais. Neste estudo foram fabricados e caracterizados biocompósitos poliméricos de PBAT - Poli (*Butileno Adipato Co-Tereftalato*) agregados com resíduos particulados do ouriço da castanha-do-Brasil, buscando uma melhor proporção para uma alternativa tecnicamente viável na aplicabilidade industrial. O ouriço da castanha foi quebrado, triturado e tamboreado, onde as partículas inferiores a 45 mesh foram processadas para fabricação do biocompósito em uma extrusora mono rosca, nas proporções de 90/10 e 80/20 (%p) de PBAT e partículas de ouriço da castanha, respectivamente. As amostras foram injetadas em uma temperatura de alimentação de 200°C e homogeneização entre 220°C e 230°C. Dessa forma, foi possível analisar e caracterizar a fibra e/ou o PBAT e/ou o biocompósito pelas técnicas de: Análise Termogravimétrica (TG) com sua derivada (DTG) para determinar a estabilidade térmica e as temperaturas de degradação das amostras; Difração de Raio X (XRD) para analisar as fases cristalinas presentes; espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) para observar as bandas características dos componentes das fibras; e SEM para analisar as interações interfaciais no biocompósito. As propriedades mecânicas do compósito foram avaliadas por meio de ensaios de tração (norma ASTM D638), impacto Izod (norma ASTM D256) e dureza superficial Shore D. A adição das partículas do ouriço da castanha-do-Brasil no PBAT diminuiu levemente a temperatura inicial de resíduos em cinzas com menor temperatura para o Biocompósito com 20%p. A cristalinidade dos biocompósitos após a extrusão é muito semelhante à do PBAT, sem grandes diferenças entre as amostras. A morfologia mostrou uma estrutura com fraca adesão entre o PBAT e o ouriço, mas resultou em maior rigidez durante a deformação por tração e um biomaterial mais frágil no teste de impacto quando comparado ao PBAT e, em termos de dureza, a adição do ouriço proporcionou uma superfície mais resistente à penetração nos biocompósitos. No entanto, a adição das partículas do ouriço da castanha gerou uma superfície mais resistente à penetração, aumentando a dureza do biocompósito. Portanto, os valores encontrados para os biocompósitos apresentam grande potencial de aplicação e desenvolvimento de produtos industriais, o que poderá reduzir o consumo de plásticos não biodegradáveis e amenizar problemas ambientais.

Palavras-chave: Materiais compósitos; Resíduos florestais; Biopolímeros; PBAT; Ouriço da castanha-do-Brasil; Compósito biodegradável.

ABSTRACT

Natural fibers have great potential for application in composite materials as reinforcement in their polymeric matrix, and recent research has shown satisfactory results for plant fibers. In this study, polymeric biocomposites of PBAT - Poly (Butylene Adipate Co-Terephthalate) aggregated with particulate waste from Brazil nut urchin fiber were manufactured and characterized, seeking a better proportion for a technically viable alternative in industrial applicability. The urchin was broken, crushed, and drumming, where the particles smaller than 45 mesh were processed to manufacture the biocomposite in a single-screw extruder, in the proportions of 90/10 and 80/20 (wt%) of PBAT and urchin particles, respectively. The specimens were injected at a feed temperature of 200°C and homogenized between 220°C and 230°C. In this way, it was possible to analyze and characterize the fiber and/or PBAT and/or biocomposite using the following techniques: Thermogravimetric Analysis (TG) and its derivative (DTG) to determine thermal stability and degradation temperatures; X-Ray Diffraction (XRD) to verify the presence of crystalline phases; Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) to observe the characteristic bands of the fiber components; and SEM to investigate interfacial interactions in the biocomposite. The mechanical properties of the composite were evaluated using tensile tests (ASTM D638 standard), impact tests (ASTM D256 standard), and Shore D surface hardness. Adding the urchin particles to the PBAT slightly reduced the initial ash residue temperature, with the lowest temperature for the 20 wt% biocomposite. The crystallinity of the biocomposites after extrusion is very similar to PBAT, with no major differences between the samples. The morphology showed a structure with weak adhesion between PBAT and the urchin but resulted in greater rigidity during tensile deformation and a more fragile biomaterial in the impact test when compared to PBAT, and in terms of hardness, the addition of the urchin provided a surface that was more resistant to penetration in the biocomposites. Therefore, the values found for biocomposites have great potential for application and the development of industrial products, which could reduce the consumption of non-biodegradable plastics and alleviate environmental problems.

Keywords: *Composite materials; Forest Residues; Biopolymers; PBAT; Brazil nut urchin; biodegradable composite.*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVO GERAL	12
2.1	OBJETIVO ESPECÍFICO	12
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1	POLÍMEROS DEGRADÁVEIS	14
3.1.1	<i>Poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) (PBAT).....</i>	<i>15</i>
3.2	OURIÇO DA CASTANHA-DO-BRASIL:	16
3.3	BIOCOMPÓSITO:.....	20
3.4	MOLDAGEM.....	21
3.5	APLICAÇÕES	23
4	METODOLOGIA	25
4.1	MATERIAIS	25
4.1.1	<i>Ouriço da castanha-do-Brasil.....</i>	<i>25</i>
4.1.2	<i>Poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) - PBAT.....</i>	<i>26</i>
4.2	MÉTODOS	28
4.2.1	<i>Preparação do ouriço da castanha-do-Brasil.....</i>	<i>29</i>
4.2.2	<i>Preparação dos biocompósitos</i>	<i>31</i>
4.2.2.1	Processo de extrusão	31
4.2.2.2	Processo de Injeção.....	33
4.3	CARACTERIZAÇÃO.....	34
4.3.1	<i>Análise termogravimétrica (TG/DTG)</i>	<i>34</i>
4.3.2	<i>Ruptura com nitrogênio</i>	<i>35</i>
4.3.3	<i>Difração de raios X (XRD).....</i>	<i>35</i>
4.3.4	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)</i>	<i>35</i>
4.3.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (SEM)</i>	<i>36</i>
4.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS	36
4.4.1	<i>Ensaio de Tração, Impacto e Dureza.....</i>	<i>36</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG).....	38
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIO X (XRD).....	39
5.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	41
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM).....	43
5.5	ENSAIOS MECÂNICOS	47
5.5.1	<i>Ensaio de Tração:</i>	<i>47</i>
5.5.2	<i>Ensaio de Impacto Izod:</i>	<i>50</i>
5.5.3	<i>Ensaio de dureza superficial Shore D:.....</i>	<i>51</i>
6	CONCLUSÕES	53
7	DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	55
	REFERÊNCIAS	56
	ANEXO I.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Vantagens e desvantagens dos compósitos com fibra naturais.	18
Tabela 3.2: Teores de polissacarídeos e de lignina para o ouriço da castanha-do-Brasil.....	19
Tabela 4.1: Principais características técnicas do PBAT.....	27
Tabela 5.1: Dados dos planos de XRD do PBAT e dos Biocompósitos de 10%p e 20%p.....	40
Tabela 5.2: Frequência característica dos picos do FT-IR do PBAT, do ouriço da castanha e dos Biocompósitos de 10%p e 20%p.	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Classificação dos biocompósitos.....	14
Figura 3.2: Estrutura química do poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) (PBAT).	15
Figura 3.3: a), b) ouriço da castanha-do-Brasil, c) e d) castanha-do-Brasil.	17
Figura 4.1: a) e b) Ouriço da castanha-do-Brasil.	25
Figura 4.2: Pellets de PBAT.	26
Figura 4.3: Resumo esquemático da preparação dos biocompósitos.....	28
Figura 4.4: a, b e c) Quebra e d) Secagem do ouriço da castanha.	29
Figura 4.5: a) Trituração com o moinho de facas e b) Tamboreamento e seleção por granulometria do ouriço da castanha-do-Brasil.....	30
Figura 4.6: Amostra das partículas do ouriço da castanha para a extrusão dos biocompósitos.....	31
Figura 4.7: a) Pesagem dos biocompósitos, b) Agregação dos pellets de PBAT com as partículas do ouriço da castanha e c) Extrusora.	32
Figura 4.8: a) Biocompósitos Extrudados, b) Triturador e c) Secagem.	33
Figura 4.9: a) Injetora b) Amostras após injeção plástica.....	33
Figura 4.10: Resumo esquemático das caracterizações realizadas.....	34
Figura 5.1: TG e DTG das amostras de PBAT, do ouriço da castanha-do-Brasil e dos biocompósitos com 10%p e 20%p de ouriço da castanha.	39
Figura 5.2: Difração de raio X do PBAT, do ouriço da castanha e dos biocompósitos com 10%p e 20%p de ouriço.....	40
Figura 5.3: FT-IR: PBAT, ouriço da castanha, Biocompósito 10%p e 20%p.....	42
Figura 5.4: SEM após a trituração do ouriço da castanha-do-Brasil.....	44
Figura 5.5: SEM após a extrusão do Biocompósito com a) e b) 10%p, c) e d) 20%p.	45
Figura 5.6: SEM após a fratura com nitrogênio líquido do a) e b) Biocompósito 10%p, c) e d) Biocompósito 20%p.....	46
Figura 5.7: Curvas a) Tensão-deformação; b) Alongamento; c) Módulo elástico.....	48
Figura 5.8: Poros no Biocompósito com a) 10%p e b) 20%p de ouriço da castanha-do-Brasil.....	49
Figura 5.9: Resistência ao impacto Izod para o PBAT e para os Biocompósitos.	51
Figura 5.10: Resistência à dureza superficial Shore D para o PBAT e para os Biocompósitos.	52

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ASTM	American Society for Testing and Materials
cm	Centímetro
cm ³	Centímetro cúbico
d _{hkl}	Plano cristalográfico
EST	Escola Superior de Tecnologia
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
g	Grama
IM	Moldagem por injeção
ISO	International Organization for Standardization
J	Joule
kJ	Quilojoule
m ²	Metro quadrado
MPa	Mega Pascal
nm	Nanômetro
PBAT	Poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato)
PBSA	Poli [(butileno succinato)-co-adipato]
PCL	Poli (ε- caprolactona)
PE	Polietileno
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PHA	Polihidroxialcanoato
PLA	Poli (ácido láctico)
PP	Polipropileno
PSB	Poli(succinato de butileno)
RTM	Moldagem por transferência de resina
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
sen	Seno

TG	Termogravimétrica
UEA	Universidade do Estado do Amazonas
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UR	Umidade relativa
XRD	Difração de raios X
%p	Porcentagem em peso
°C	Graus Celsius
α	Alfa
μL	Microlitro
λ	Lambda
θ	Teta
ω	Ômega
π	Pi

1 INTRODUÇÃO

As novas tendências de mercado e as atuais políticas de sustentabilidade e economia circular impõe às indústrias buscarem formas de integração de sistemas que as ajudem a controlar e minimizar os problemas relacionados ao meio ambiente, tornando necessário o desenvolvimento de alternativas aos processos produtivos. Segundo Nandy, Fortunato e Martins [1], à medida que os processos produtivos são continuamente aprimorados e otimizados, o uso de métodos de redução de resíduos também evolui para um melhor uso de insumos, além de que pesquisas estão em andamento sobre o estudo do reaproveitamento de resíduos, reciclagem, eficiência energética e diminuição do impacto ambiental. Os benefícios podem ser mais abrangentes para as companhias que priorizam a gestão ambiental e têm como objetivo atingir menores taxas de impacto ambiental, conhecida como “pegada de carbono”. A reciclagem contribui significativamente para a sustentabilidade, pois melhora não só o desempenho ambiental, mas também o desempenho econômico e social, considerando que a reciclagem contribui socialmente pela geração de empregos, economicamente pelo reaproveitamento de materiais reciclados e em termos ambientais pela redução do descarte e da poluição ambiental [2].

Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido realizadas sobre o uso de materiais biodegradáveis para desenvolver materiais de embalagem ecologicamente corretos. A maioria dos materiais usados atualmente em embalagens de alimentos não são biodegradáveis, incluindo polietileno (PE) e poli(tereftalato de etileno) (PET), que duram muitos anos após o descarte [3]. A queima de substâncias derivadas de produtos fósseis (por exemplo, petróleo) liberta enormes quantidades de dióxido de carbono na atmosfera.

A consciência ambiental no sentido de alcançar a sustentabilidade dos produtos manufaturados tem estimulado um grande potencial na utilização de materiais mais ecológicos, com foco em matérias-primas renováveis no design de produtos [4-6]. Uma análise abrangente do ciclo de vida revela que os bioplásticos representam uma solução promissora para mitigar as emissões de dióxido de carbono e reduzir a poluição global, quando comparados aos plásticos tradicionais. No entanto, essa busca por alternativas sustentáveis tem se concentrado principalmente nos biopolímeros, os quais, embora biodegradáveis, ainda apresentam propriedades limitadas e um custo relativamente mais elevado em comparação com os polímeros convencionais.

Com objetivo de melhorar o desempenho dos biopolímeros, algumas pesquisas foram desenvolvidas com compósitos utilizando fibras lignocelulósicas e polímeros como o poli (ácido láctico) (PLA) [7], o polihidroxialcanoato (PHA) [8], o poli (ϵ - caprolactona) (PCL) [9], o poli [(butileno succinato)-co-adipato] (PBSA) [10] e o poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) [11]. Dentre todos os materiais poliméricos citados, o PBAT também tem atraído muita atenção porque suas condições de processamento e propriedades mecânicas são semelhantes ao polietileno de baixa densidade (PEBD), e com menor efeito adverso sobre o meio ambiente [12]. No entanto, seu valor comercial ainda não é competitivo, o que limita sua ampla aplicação, e o resíduo do ouriço de castanha-do-Brasil pode substituir essa adversidade.

O ouriço da castanha-do-Brasil é um resíduo agrícola orgânico lignocelulósico e também uma fonte de carbono, especialmente para a produção de materiais compósitos "verdes". O acúmulo desses resíduos leva a um aumento da poluição ambiental, e a deposição acidental desses resíduos em aterros sanitários pode afetar a permeabilidade da água da chuva no solo. No entanto, embora o desperdício de material seja inevitável, os resíduos agroindustriais na forma de fibras, cascas, cascas, pós, partículas, etc., podem ser reciclados e reutilizados de maneiras inovadoras em vários setores [13]. Assim, esses materiais formam "recursos novos ou secundários" baratos, que os tornam mais valiosos e mais amplamente utilizáveis. E quando esses materiais são usados em compósitos, os países em desenvolvimento como Índia, Malásia, Indonésia, Filipinas, Brasil, alguns países africanos, Itália e Holanda passam a fazer parte da indústria global de compósitos como desenvolvedores e fabricantes, aumentando a sua renda e criando mais empregos [14].

No entanto, até o momento, poucos estudos foram relatados sobre como partículas do ouriço da castanha-do-Brasil podem resultar no desempenho do biopolímero PBAT por meio do processamento de extrusão e injeção. Portanto, este trabalho analisou os efeitos nas propriedades mecânicas e térmicas do biopolímero PBAT após a adição de partículas dos resíduos do ouriço da castanha, na proporção de 10%p e 20%p por meio do processo de extrusão e injeção. Esta pesquisa melhora a aplicabilidade do uso de materiais poliméricos biodegradáveis e resíduos florestais para embalagens, acessórios automotivos, componentes eletrônicos, revestimentos, móveis, etc. como uma alternativa sustentável e ecológica.

2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar um biocompósito polimérico a partir do PBAT com partículas de resíduos do ouriço da castanha-do-Brasil.

2.1 Objetivo Específico

Processar o material biocompósito e conformar amostras do biopolímero (PBAT) com 10%p e 20%p do particulado do ouriço da castanha-do-Brasil;

Caracterizar termicamente, mecanicamente e morfológicamente as amostras;

Determinar a estabilidade térmica e as temperaturas de degradação dos constituintes do PBAT, do ouriço e do biocompósito por TG/DTG;

Avaliar a morfologia das fases presentes pela XRD em todas as amostras;

Estabelecer os grupos funcionais dos componentes das partículas: celulose, hemicelulose e lignina por espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR);

Investigar a interação entre a fibra e o PBAT no biocompósito pelo SEM;

Comparar as propriedades mecânicas entre o PBAT e o biocompósito pelos ensaios de tração, impacto Izood e dureza Shore D;

Avaliar a aplicabilidade da produção do biocompósito utilizando os resíduos do ouriço da castanha-do-Brasil.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Após sua utilização, os resíduos sólidos de materiais poliméricos representam grandes problemas para o meio ambiente [15]. Plásticos à base de petróleo são amplamente utilizados em várias aplicações, como embalagens e filmes de revestimentos de cobertura [16;17], no entanto, eles também geram grandes impactos negativos ao meio ambiente devido aos resíduos não degradáveis que produzem [18]. E a fim de minimizar a poluição do meio ambiente pelos plásticos tradicionais, muitos esforços têm sido feitos para desenvolver materiais biodegradáveis ecologicamente corretos [19;20].

Embora os materiais tragam benefícios à sociedade, eles também são uma fonte de impacto ambiental. A conversão de matérias-primas em materiais para uso resulta em consumo substancial de energia e emissões de dióxido de carbono (CO₂). Junto com o crescimento na demanda de materiais, os efeitos de energia e emissão da produção de materiais cresceram substancialmente, em mais de uma vez e meia nos últimos 25 anos. A indústria foi responsável por quase 40% do consumo total de energia final e quase um quarto das emissões diretas de CO₂ em 2017. [21]. Os biocompósitos reforçados com fibras naturais têm sido utilizados em muitas aplicações que não requerem alta capacidade de carga, como nas indústrias automotiva, aeroespacial, embalagens e construção [22].

Estudos têm explorado as propriedades mecânicas de uma ampla gama de combinações entre fibras naturais e diferentes tipos de termoplásticos (como PHA e PLA) e termofixos (como poliéster, epóxi e fenol formaldeído) [18]. Essas pesquisas, incluindo o PBAT, destacam a importância da adesão entre fibra e matriz para as propriedades mecânicas dos biocompósitos, uma vez que a transferência eficiente de tensão entre esses componentes é crucial para a eficácia dos reforços. Porém, é preciso considerar que as fibras naturais são compostas principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e pectina, o que as torna materiais hidrofílicos ativos polares que não correspondem às propriedades hidrofóbicas dos polímeros [23-25], resultando em fracas ligações interfaciais que podem levar à perda das propriedades finais dos biocompósitos e, em última análise, dificultar suas aplicações industriais [26-29].

O tratamento por plasma oferece uma nova forma de modificar a superfície das fibras naturais, melhorando a adesão da fibra à matriz e fornecer grupos polares ou excitados, ou mesmo diferentes camadas de polímeros, que podem formar fortes ligações covalentes entre a fibra e a matriz. [30]. A irradiação a plasma produz uma topologia superficial rugosa nas fibras,

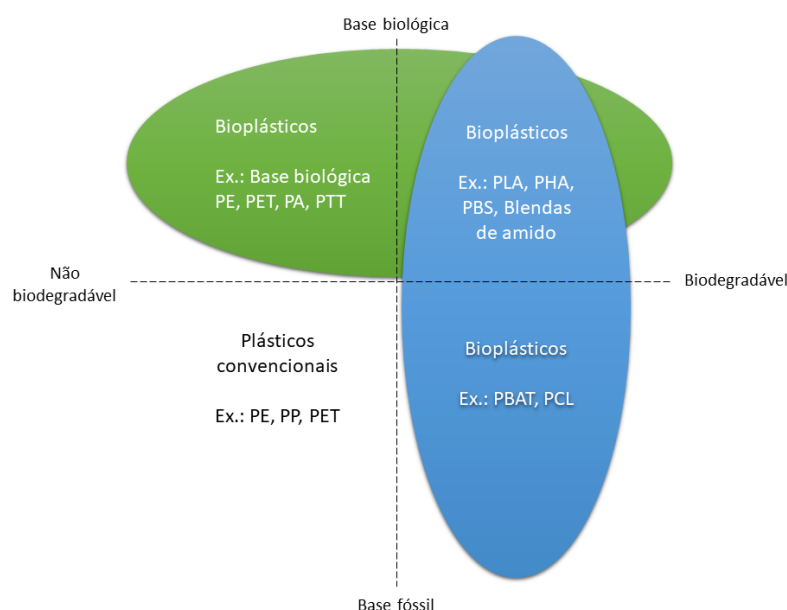
aumentando o intertravamento mecânico entre as fibras e a matriz [31], melhorando assim as propriedades dos biocompósitos estudados.

Diante do esgotamento dos materiais petroquímicos e a busca para uma mudança para materiais de recursos renováveis [32], e embora vários estudos tenham sido realizados em compósitos lignocelulósicos [22-25;29;33;34], incluindo métodos de preparação, propriedades e adesão interfacial entre fibras e substratos, ainda há muito trabalho a ser feito para avaliar de forma abrangente várias aplicações de materiais à base de celulose [35], principalmente usando resíduos do ouriço da castanha-do-Brasil agregado a um biopolímero.

3.1 Polímeros Degradáveis

Os polímeros biodegradáveis podem ser listados de acordo com suas propriedades, origem ou método de síntese. A associação europeia da indústria de bioplásticos, *european bioplastics*, define bioplástico não apenas como uma única substância, mas como um conjunto de materiais com diferentes propriedades e aplicações, ou seja, um bioplástico deve possuir base biológica, biodegradável ou apresentar ambas as propriedades, como mostra a Figura 3.1 [36].

Figura 3.1: Classificação dos biocompósitos.



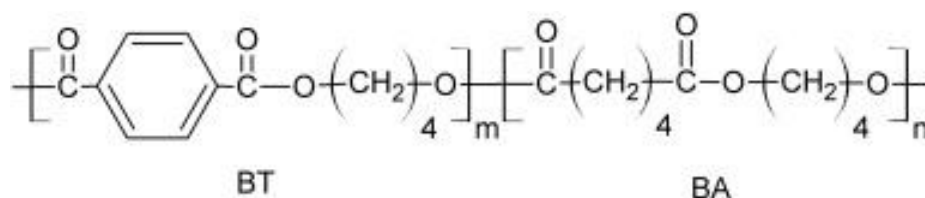
Fonte: [36], adaptado pelo autor.

Os materiais poliméricos de base biológica são considerados os melhores candidatos para substituir os materiais à base de petróleo, que podem não apenas aliviar efetivamente o problema da poluição do “lixo branco”, mas também maximizar a utilização dos recursos naturais biológicos devido sua abundância e renovação [37;38]. No entanto, embora o PBAT seja um bioplástico derivado do petróleo, suas alternativas também têm sido investigadas por ser biodegradável, compostável e possuir propriedades mecânicas semelhantes ao polietileno de baixa densidade (um plástico convencional produzido a partir do petróleo).

3.1.1 Poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) (PBAT)

O Poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) - PBAT é um dos polímeros biodegradáveis mais promissores e difundidos para substituir os polímeros não biodegradáveis [39]. É um copoliéster alifático-aromático sintético flexível [40-47] e tem boas propriedades térmicas e mecânicas, incluindo propriedades de tração comparáveis ao polietileno de baixa densidade (PEBD) [43-48]. O PBAT é produzido a partir de recursos derivados do petróleo. A seção rígida BT é uma unidade de repetição éster composta por monômeros de 1,4 butanodiol e ácido tereftálico, enquanto a seção flexível BA consiste em 1,4 butanodiol e ácido adípico monômeros [46], conforme mostrado na Figura 3.2. A seção BT compõe 57% de sua composição e a seção BA o restante de sua estrutura [48;49], onde os monômeros aromáticos contribuem para uma boa estabilidade térmica e propriedades mecânicas, enquanto os monômeros alifáticos proporcionam flexibilidade e boa biodegradabilidade [48].

Figura 3.2: Estrutura química do poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) (PBAT).



Fonte:[46].

Usado principalmente para extrusão de filmes agrícolas, sacos plásticos, revestimentos hidrofóbicos para embalagens de alimentos e sacos de compostagem, o PBAT é dentre os polímeros biodegradáveis comercialmente disponíveis, uma alternativa promissora para aplicações devido à sua boa processabilidade e biocompatibilidade [50;51]. Possui alta tenacidade e maior flexibilidade e alongamento que os poliésteres biodegradáveis, como o poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(succinato de butileno) (PSB) [44;48;52]. Sua resistência mecânica está entre 32-36 MPa [53;54] e alongamento na ruptura de até 700% [53-55]. Apresenta temperaturas de processamento na faixa de 120-150°C [3;56;57] e baixa permeabilidade ao vapor de água [58].

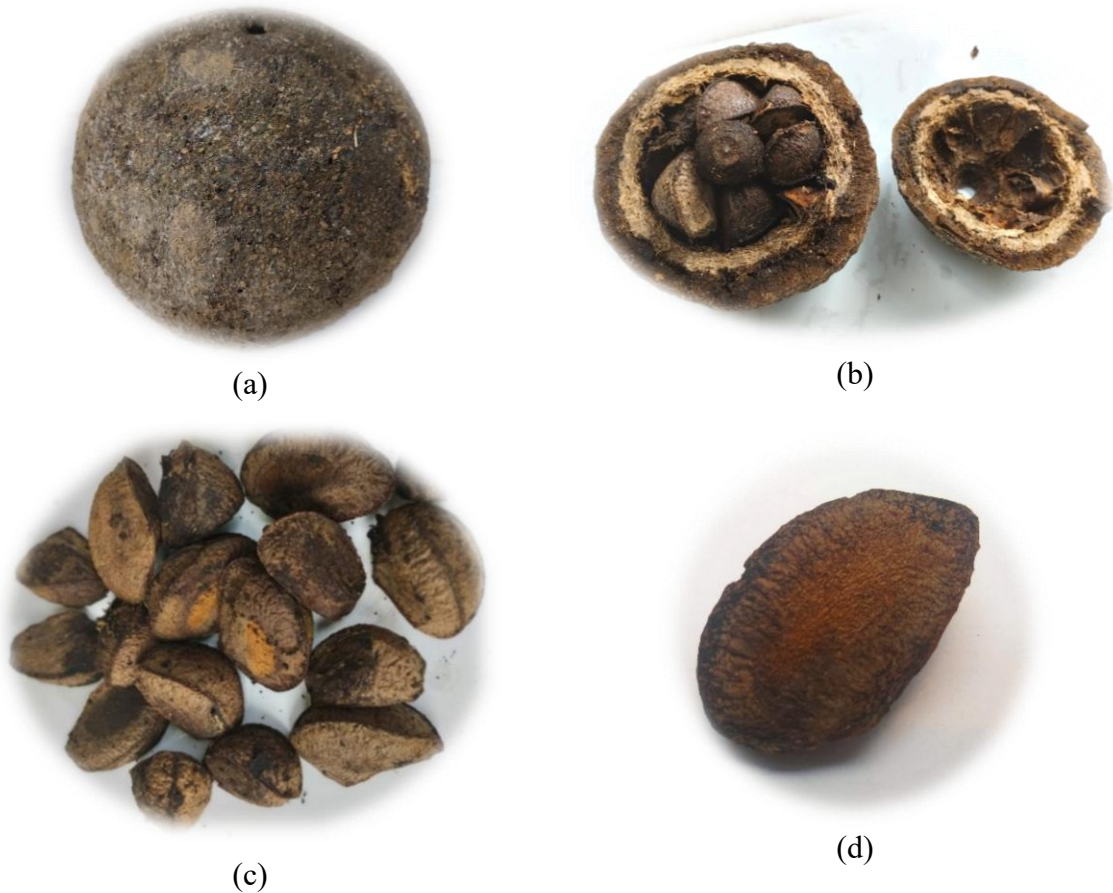
Suas principais desvantagens são o alto custo de produção [3] e a resistência mecânica relativamente baixa, o que dificulta sua fabricação em massa no mercado [59]. O alto preço do PBAT ainda impede seu uso em massa, mesmo em aplicações onde a biodegradabilidade é necessária.

Portanto, para melhorar a aplicabilidade do PBAT, alguns estudos relataram misturas com outros polímeros [60-62], nanocargas [50;63;64] e biomassa [43;44;65] para atender à crescente demanda por utilização sustentável e renovável de recursos. Para reduzir o impacto ambiental, uma boa estratégia seria combinar o PBAT com materiais mais econômicos [66] e sem utilidade, como resíduos florestais do ouriço da castanha-do-Brasil.

3.2 Ouriço da castanha-do-Brasil:

A castanheira é uma árvore da família *Lecythidaceae*, nativa da floresta Amazônica pode atingir 50 m de altura, até 2 m de diâmetro e vida útil de 500 anos. O fruto da castanheira, chamado ouriço (*Bertholletia excelsa* Humboldt e Bonpland), é esférico, pesa em média 750 gramas e consiste em uma cápsula resistente que não abre espontaneamente (Fig. 3.3a), com 10 a 25 sementes em seu interior (Fig. 3.3b). Essas sementes, Figuras 3.3c e d, chamadas de castanhas ou castanha-da-Amazônia ou castanha-do-Pará ou castanha-do-Brasil variam em tamanho de 4 cm a 7 cm, compõem cerca de 25% da fruta e têm casca muito dura e rugosa que cobrem as amêndoas. As amêndoas são comestíveis e ricas em gordura e proteína.

Figura 3.3: a), b) ouriço da castanha-do-Brasil, c) e d) castanha-do-Brasil.



Fonte: Autor.

As fibras podem ser classificadas de acordo com sua origem: fibras naturais e sintéticas, fibras naturais, vegetais e minerais [2]. As fibras lignocelulósicas, como do ouriço da castanha, têm sido estudadas devido às suas propriedades que conferem reforço aos componentes, baixo custo e, muitas vezes, são provenientes de reaproveitamento [67]. Além de suas propriedades mecânicas, a principal vantagem das fibras nanocelulósicas é que podem ser consideradas um material sustentável devido à sua renovabilidade, biodegradabilidade, abundância na natureza [68;69], baixo peso e resistência substancial à corrosão e fadiga [11].

Em contraste, a fibra natural não é uma alternativa livre de problemas, e mantém algumas características de deficiência que são a alta absorção de umidade e natureza altamente anisotrópica [24]. Na Tabela 3.1 está descrito outras desvantagens e vantagens da utilização dos compósitos com fibra naturais.

Tabela 3.1: Vantagens e desvantagens dos compósitos com fibra naturais.

Vantagens	Desvantagens
- Baixa densidade e alta resistência e rigidez específicas. - As fibras são um recurso renovável, cuja produção requer pouca energia, incluindo a absorção de dióxido de carbono enquanto devolve o oxigênio ao meio ambiente. - As fibras são mais baratas de produzir do que as fibras sintéticas. - Processos de fabricação de baixo risco. - Baixas emissões de vapores tóxicos durante o aquecimento e durante a incineração no final da vida. - Menos danos por desgaste ao equipamento de processamento em comparação com compósitos de fibra sintética.	- Baixa resistência ao impacto em comparação com compostos de fibra sintética. - A durabilidade é menor do que os compósitos de fibra sintética, mas pode ser significativamente melhorada com tratamento. - Alta absorção de umidade, resultando em inchaço. - Maior variabilidade de propriedades. - Opções de matriz limitantes de temperaturas de processamento mais baixas.

Fonte: [70-73].

Principalmente devido às desvantagens associadas às fibras lignocelulósicas, alguns estudos estão sendo conduzidos para fins industriais [2]. As pesquisas relataram as propriedades antioxidantes [74], antibacterianas [75], antimicrobianas [76] e de barreira [77] da lignina, sendo todas elas significativas em relação a potencial utilização na indústria de embalagens de alimentos. A utilização destas fibras traz efeitos benéficos ao meio ambiente, mas ainda existem limitações associadas às suas propriedades técnicas, como: compatibilidade, toxicidade e resistência limitada do compósito [78].

A hidrofobicidade melhorada de polímeros biodegradáveis é desejável para muitas aplicações, como materiais de embalagem, uma vez que o vapor de água, a barreira ao oxigênio e as propriedades antimicrobianas devem ser evitadas [79]. Por outro lado, o aumento da hidrofobicidade pode afetar as interações interfaciais e reduzir a adesão entre os filmes de PBAT [3]. A estrutura da lignina contida nas biomassas contém muitos grupos funcionais em diferentes proporções de hidroxilas fenólicas e alifáticas, carbonilas, carboxilas e metoxilas. Esses grupos permitem interação e compatibilidade com a matriz polimérica adequada.

A adição de partículas do ouriço da castanha-do-Brasil pode ajudar a superar as deficiências do PBAT, aumentando sua resistência à permeabilidade ao vapor ou até mesmo reduzir seu custo de mercado. Devido à polaridade da lignina, a adesão do PBAT pode ser melhorada ou pelo menos mantida. Além desses benefícios e desde que as bio embalagens não sejam descartadas, as propriedades antioxidantes da lignina significam que a incorporação do ouriço também pode prevenir a degradação do PBAT e, portanto, a degradação das embalagens laminadas flexíveis. Os teores de hemicelulose, celulose e lignina, não só para o ouriço da castanha-do-Brasil, mas também para outras fibras naturais, podem influenciar os resultados finais das análises quando se visa sua utilização em um processo industrial. Na tabela 3.2 são apresentados os resultados obtidos para a determinação dos teores de polissacarídeos e de lignina para a biomassa do ouriço da castanha [80].

Tabela 3.2: Teores de polissacarídeos e de lignina para o ouriço da castanha-do-Brasil.

Biomassa	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)
Ouriço da castanha-do-Brasil	5,7 ~ 8,7	53,1 ~ 56,5	36,6 ~ 38,2

Fonte: [80], adaptado pelo autor.

Portanto, esses fatores têm atraído muita atenção devido à necessidade do desenvolvimento sustentável, materiais de base biológica e biodegradáveis, aumentando assim a exploração para o entendimento e desenvolvimento de novos materiais compósitos a base de recursos naturais.

3.3 Biocompósito:

Em geral, foi afirmado que os compósitos reforçados com fibras naturais são melhores em comparação com os plásticos reforçados com fibra de vidro em termos de rigidez e custo, mas não em termos de resistência ao impacto e resistência à tração ou absorção de água. Os biocompósitos são materiais compósitos com matriz e/ou material de reforço de origem natural e podem ser classificados como parcialmente biodegradáveis ou totalmente biodegradáveis [81].

Para aplicações em que os plásticos tradicionais são usados por curtos períodos e depois descartados é de vital importância substituir esses plásticos por materiais ecologicamente corretos [3]. As razões incluem:

- a) crescente interesse em reduzir o impacto ambiental de polímeros ou compósitos devido ao aumento da conscientização ambiental;
- b) recursos petrolíferos limitados, pressão para reduzir a dependência de produtos petrolíferos e a necessidade de maximizar a utilização de materiais renováveis;
- c) por meio de instrumentação moderna em vários níveis, dados aprimorados sobre as propriedades e morfologia de materiais naturais (por exemplo, fibras lignocelulósicas) estão disponíveis para melhor compreensão de suas correlações estrutura-propriedade [23].

Além disso, o problema dos resíduos sólidos de materiais plásticos após o uso final aumentou a importância dos polímeros/compósitos biodegradáveis. E de fato, este é um dos argumentos mais comuns para o desenvolvimento e utilização de materiais poliméricos ou biopolímeros biodegradáveis [82-88].

Nos últimos anos, tem ocorrido uma crescente busca por novos materiais com alto desempenho e preço acessível, mas os materiais compósitos à base de materiais poliméricos sintéticos são hoje amplamente utilizados em todo o mundo devido à sua alta resistência em relação aos materiais convencionais, como metais e ligas, bem como sua longa durabilidade [34;89-95]. O uso extensivo desses compósitos de fibras sintéticas em diferentes indústrias levou a problemas de descarte. De fato, a União Europeia aprovou leis para reduzir esses materiais prejudiciais ao meio ambiente, desencadeando maiores esforços para encontrar materiais baseados em recursos naturais, devido às suas propriedades. Materiais biológicos

como fibras vegetais e polímeros naturais são alguns exemplos, e são abundantes na natureza [23] incluindo o resíduo do ouriço da castanha-do-Brasil.

As cargas naturais ou fibras vegetais proporcionam uma distribuição uniforme e efeitos sinérgicos na matriz dos compósitos poliméricos, melhorando diversas propriedades, como resistência mecânica, rigidez, e propriedades de barreira ao oxigênio e ao vapor de água, além de reduzir a densidade [96]. Isso as torna uma alternativa eficaz para reduzir o custo dos biopolímeros, reduzir a poluição ambiental e promover uma economia circular nas comunidades.

3.4 Moldagem

As melhores propriedades mecânicas dos compósitos são geralmente obtidas quando as fibras são alinhadas paralelamente à direção da carga aplicada [97;98]. No entanto, as fibras naturais são mais difíceis de alinhar do que as fibras sintéticas contínuas. Dependendo da viscosidade da matriz e do projeto do molde, algum alinhamento é alcançado durante a moldagem por injeção [99]. No entanto, para obter um maior grau de alinhamento das fibras, as fibras naturais longas podem ser cortadas e colocadas manualmente antes da incorporação da matriz. [100]. Uma alternativa para que isso seja melhorado é tornar o material particulado, pois assim devido a dispersão aleatória a uniformidade mais homogênea é alcançada.

Devido às características específicas das nanofibras de celulose, como a alta área superficial e proporção de aspecto, é de grande interesse usá-las para melhorar as propriedades dos materiais poliméricos. No entanto, os métodos e matrizes adequados para a fabricação de compósitos são um pouco limitados devido ao fato de que a nanocelulose é hidrofílica e forma agregados irreversíveis quando seca [101]. A composição por extrusão é um dos métodos mais promissores para o processamento industrial devido ao fácil aumento de escala e à possibilidade de moldagem adicional dos materiais [102-104]. No entanto, existem poucos estudos publicados sobre o processamento de extrusão de nanocompósitos de celulose reforçados com nanofibras de celulose [104;105], razão pela qual mais pesquisas são necessárias.

Os métodos mais comuns usados para compósitos com fibra natural são extrusão, moldagem por injeção (IM) e moldagem por compressão. A moldagem por transferência de

resina (RTM) também é usada para moldes termofixos, e a por extrusão tem sido usada com sucesso para compósitos de fios de linho/Polipropileno (PP) misturados e compósitos de matriz termofixa [106]. Os fatores que determinam o desempenho incluem temperatura, pressão e velocidade de processamento. Se for utilizada uma temperatura muito alta, pode ocorrer degradação da fibra, o que limita o uso de matrizes termoplásticas àquelas com pontos de fusão abaixo da temperatura de degradação [100].

Durante a extrusão, o termoplástico, geralmente na forma de grânulos ou pellets, é amolecido e misturado com fibras transportadas por uma ou duas roscas rotativas, comprimindo e extrudando para fora da câmara em uma taxa constante através de uma matriz. Altas velocidades de rosca podem resultar em aprisionamento de ar, temperaturas de fusão excessivas e quebra das fibras. No entanto, baixas velocidades podem resultar em má mistura de fibras e umedecimento insuficiente. Este método é usado sozinho ou para gerar precursores para IM. Os sistemas de rosca dupla demonstraram fornecer melhor dispersão de fibra e melhores propriedades mecânicas do que as extrusoras mono rosca [107].

A IM de compósitos pode ser realizado com matrizes termofixas ou termoplásticas, embora seja mais utilizado com matrizes termoplásticas. A orientação da fibra muda ao longo da seção transversal da matriz devido ao atrito, fluxo de cisalhamento ao longo da parede, fazendo com que as fibras se alinhem ao longo da parede da matriz, enquanto taxas de extração mais altas no centro produzem fibras mais compactadas, uma estrutura chamada estrutura do núcleo epidérmico [108]. Quanto maior o teor da fibra, mais significativo é seu alinhamento.

As tensões residuais presentes em compósitos de matriz termoplástica podem diminuir devido a diversos fatores, como pressão, distribuição desigual de temperatura, alinhamento da cadeia polimérica e disparidades nos coeficientes de expansão térmica entre as fibras e a matriz. Devido aos requisitos da viscosidade, a injeção desses compósitos é geralmente limitada a teores de fibra abaixo de 40%p, pois o atrito das fibras moldadas por injeção tende a encurtar o comprimento da fibra durante o processo de extrusão [100], resultando em desvantagens para os compósitos.

3.5 Aplicações

O uso de polímeros naturais foi substituído no século 20, quando uma variedade de polímeros sintéticos foi desenvolvida com base em matérias-primas de petróleo de baixo custo. No entanto, desde a década de 1990, mais atenção tem sido dada ao uso de materiais poliméricos naturais e fibras lignocelulósicas [23].

Nas últimas duas décadas, um número crescente de modelos de automóveis, primeiro incentivados pela legislação governamental na Europa e depois na América do Norte, apresentou polímeros reforçados com fibra natural nos painéis das portas, bandejas de pacotes, porta-chapéus, painéis de instrumentos, tampas de motor internas, visores de sol, forros de bagagens, filtros de óleo/ar, progredindo depois para componentes mais exigentes estruturalmente, como encostos dos bancos e painéis exteriores do piso. Todas as grandes montadoras internacionais já estão usando esses materiais e espera-se que seu uso no setor aumente [109]. A indústria aeronáutica também está usando compósitos com fibras naturais para painéis internos. Eles têm sido usados em uma variedade de aplicações, como embalagens, grades marítimas e caixas para dispositivos eletrônicos, como laptops e telefones celulares, para substituir fibras sintéticas. Entre os esportes, o surf parece prestar especial atenção ao uso de materiais ecologicamente corretos e de acordo com [110], um dos primeiros foi o “Ecoboard” produzido pela Laminations Ltd, usando resina de base biológica e fibra de cânhamo.

Um estudo recente apoiou a produção de quilhas de fibra natural para pranchas de surf por RTM para fornecer propriedades mecânicas e viabilidade econômica [109]. As varas de pesca também estão sendo produzidas com um material desenvolvido pela CelluComp Ltd, que extrai nanocelulose das raízes das plantas [110]. Pesquisas recentes mostram que as lâminas de turbina de poliéster reforçadas com linho RTM são um substituto potencial para as lâminas reforçadas com fibra de vidro e foram reconhecidas pelo primeiro parque eólico funcional de linho com lâmina de turbina do mundo através do Prêmio de Inovação da Ásia de 2013 do JEC Composites Group [100].

Na indústria da construção, a fibra de madeira/PP ou fibra/PE tem sido amplamente utilizada para decoração, principalmente nos Estados Unidos. Os compósitos reforçados com fibras naturais também são populares em aplicações de construção não estruturais e são usados em esquadrias de portas e janelas, isolamento de paredes e laminação de pisos [111;112].

Materiais semelhantes também foram propostos em vigas e lajes, e também estão em andamento estudos em cimentos com fibras naturais para reforço de materiais de construção civil.

Compósitos reforçados com fibras naturais estão sendo desenvolvidos devido às suas inúmeras vantagens e, embora suas aplicações ainda sejam limitadas, desempenharão um papel importante no futuro [113]. Em comparação com as fibras artificiais, as fibras naturais apresentam as seguintes vantagens: propriedades mecânicas e térmicas, peso reduzido e menor custo [114]. Além disso, são mais ecológicas devido ao seu menor impacto no meio ambiente; maior teor de fibra para o mesmo desempenho, reduzindo assim o conteúdo de polímeros de base mais poluentes; e melhor eficiência de combustível, pois reduzem as emissões durante a fase de utilização do componente, especialmente em aplicações automotivas.

Em termos de impacto ambiental, os compósitos à base de fibras naturais são geralmente considerados mais ecológicos do que os compósitos à base de fibras sintéticas devido à sua origem renovável e degradação mais rápida no final da sua vida útil [115]. A utilização do ouriço da castanha-do-Brasil tem como objetivo desenvolver novos produtos que aproveitem integralmente a biomassa residual da floresta, reduzam o impacto ambiental e promovam uma economia circular de materiais compósitos, desempenhando assim um papel fundamental na proteção do ecossistema amazônico e na preservação ambiental global.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

4.1.1 Ouriço da castanha-do-Brasil

Após a retirada das sementes da castanha-do-Brasil, os ouriços da castanha-do-Brasil (Fig. 4.1) foram colhidos na fazenda Aruanã, vinculada à empresa ECONUT - empresa pioneira em realizar plantio de castanheiras, com colheita média de 100 mil ouriços por ano, localizada em Itacoatiara, município localizado a 270 km da capital Manaus, no estado do Amazonas, Brasil. Os ouriços da castanha estavam armazenados em um depósito protegido contra chuva por aproximadamente uma semana após sua colheita, garantindo que não ficassem úmidos.

Figura 4.1: a) e b) Ouriço da castanha-do-Brasil.



Fonte: Autor.

4.1.2 Poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) - PBAT

A matriz polimérica PBAT, adquirida na empresa Tiken LTDA, foi enviada em embalagem a vácuo e em forma de pellets com uma espessura máxima de 0,061 mm (Fig. 4.2). No manual cedido pelo fornecedor, não há nenhuma restrição de segurança para seu manuseio.

Figura 4.2: Pellets de PBAT.



Fonte: Autor.

O PBAT é uma resina polimérica biodegradável de origem fóssil e suas principais características estão apresentadas na Tabela. 4.1, de acordo com o termo de qualidade Tunhe (ANEXO I). Normalmente sua temperatura de extrusão recomendada pelo fabricante é de 140°C à 170°C.

Tabela 4.1: Principais características técnicas do PBAT.

Propriedade	Unidade	Método ISO	Resultado
Densidade	g/cm ³	1183	1,21
Índice de fluidez 190°C, 2160 g	g/10 min	1133	2,5 ~ 4,5
Ponto de fusão	°C	11357	116 ~ 122
Amolecimento Vicat	°C	306	≥ 80
Resistência a tração	MPa	527	≥ 25
Alongamento	%	527	≥ 400
Umidade	%		≤ 0,06

Fonte: Termo de qualidade Tunhe (ANEXO I).

4.2 Métodos

Na Figura 4.3 é apresentado um resumo esquemático das etapas de preparação dos biocompósitos, desde sua colheita até a injeção das amostras. Para o PBAT foi realizado somente a sua secagem e injeção.

Figura 4.3: Resumo esquemático da preparação dos biocompósitos.



Fonte: Autor.

4.2.1 Preparação do ouriço da castanha-do-Brasil

O ouriço da castanha-do-Brasil foi quebrado na UEA/EST, por compressão (Fig. 4.4a) ou por marteladas, resultando em pedaços menores e irregulares (Fig. 4.4 b e c). Após a quebra, os mesmos foram lavados com água corrente para retirar as impurezas provenientes da floresta. Por fim, os pedaços foram secos em estufa da marca QUIMIS, modelo Q317M-72, à temperatura de $70 \pm 2^\circ\text{C}$ por 12 horas (Fig. 4.4d), pois a água presente na mesma dificulta a trituração da fibra.

Figura 4.4: a, b e c) Quebra e d) Secagem do ouriço da castanha.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Autor.

Depois, na UEA/EST, os ouriços da castanha foram triturados em um moinho de facas da marca MARCONI (Fig. 4.5a) e classificados por granulometria em um tamboreador da marca PROSUTEST, por aproximadamente 25 minutos (Fig. 4.5b).

Figura 4.5: a) Trituração com o moinho de facas e b) Tamboreamento e seleção por granulometria do ouriço da castanha-do-Brasil.



(a)



(b)

Fonte: Autor.

As partículas que passaram através da peneira de 45 mesh, equivalente a uma abertura de 0,35 mm, foram selecionadas para fabricação dos biocompósitos na proporção de 10%p e 20%p (Fig. 4.6).

Figura 4.6: Amostra das partículas do ouriço da castanha para a extrusão dos biocompósitos.



Fonte: Autor.

4.2.2 Preparação dos biocompósitos

4.2.2.1 Processo de extrusão

As partículas selecionadas do ouriço da castanha-do-Brasil e os pellets de PBAT foram secos novamente na estufa à temperatura de $70 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 12 horas, uma vez que a umidade presente pode dificultar a interação entre fibra e matriz.

Com auxílio de uma balança da marca DIGI-TRON (Fig. 4.7a), as partículas do ouriço da castanha foram agregadas na matriz polimérica de PBAT na proporção de 10%p e 20%p. A agregação foi realizada manualmente por agitação dentro de uma sacola plástica, por aproximadamente 30 segundos (Fig. 4.7b). O processo de extrusão foi efetivado em uma extrusora mono rosca, com comprimento útil da rosca (L) / Diâmetro externo da rosca (D) = 40, modelo ZGH 28950 (Fig. 4.7c). A temperatura utilizada foi de 138°C à 149°C entre os 4 estágios de operação.

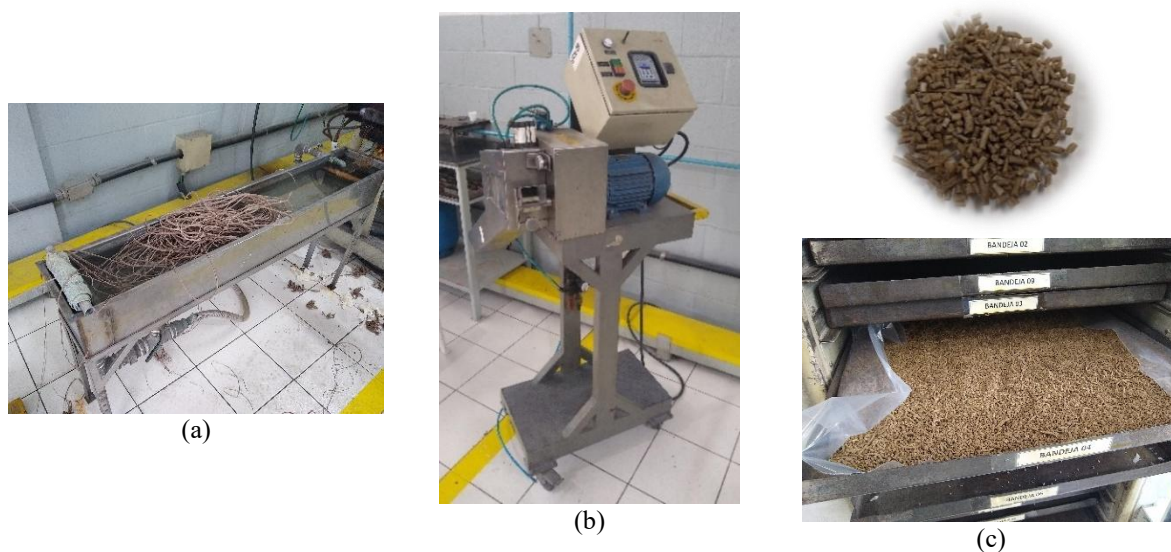
Figura 4.7: a) Pesagem dos biocompósitos, b) Agregação dos pellets de PBAT com as partículas do ouriço da castanha e c) Extrusora.



Fonte: Autor.

Na sequência, os filamentos dos biocompósitos extrudados foram resfriados em um banho de água (Fig. 4.8a), peletizados em um triturador da marca BGM, modelo BGM.2, série 0002.25 (Fig. 4.8b) e secos em estufa à temperatura de $70 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 12 horas (Fig. 4.8c), para retirar a umidade e confecção das amostras por injeção plástica. O processo de extrusão e peletização foram realizados na empresa Avanplas Polímeros da Amazônia LTDA.

Figura 4.8: a) Biocompósitos Extrudados, b) Triturador e c) Secagem.



Fonte: Autor.

4.2.2.2 Processo de Injeção

O PBAT e os biocompósitos na proporção de 10%p e 20%p foram injetados em uma máquina de moldagem por injeção de 35 Toneladas, marca HAITIAN, modelo HTF60W-II, com temperatura de alimentação de $189 \pm 2^\circ\text{C}$ e de homogeneização de 210°C à 220°C , (Fig. 4.9a) para realização dos copos de prova de acordo com a norma ASTM D412 (Fig. 4.9b e c). Este processo foi realizado na empresa Avanplas LTDA.

Figura 4.9: a) Injetora b) Amostras após injeção plástica.

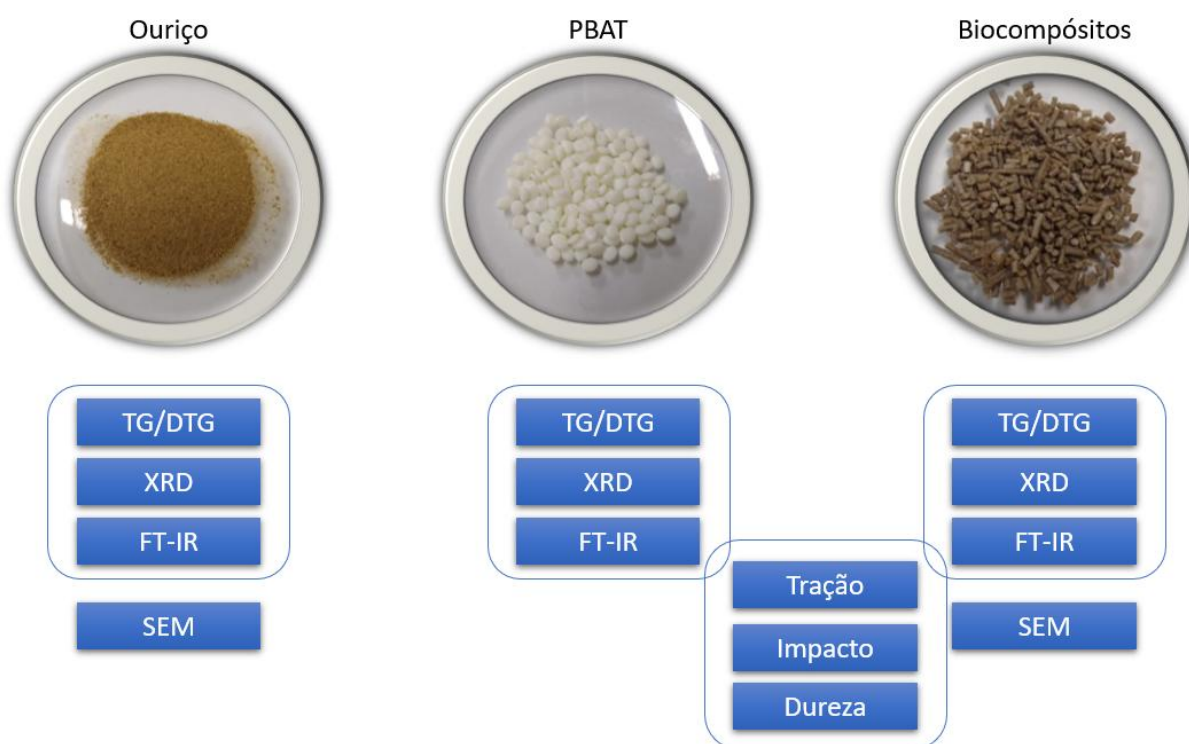


Fonte: Autor.

4.3 Caracterização

Todas as caracterizações foram realizadas na UNESP e na Figura 4.10 há um resumo esquemático dos métodos utilizados.

Figura 4.10: Resumo esquemático das caracterizações realizadas.



Fonte: Autor.

4.3.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Em um analisador térmico STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH), a análise de termogravimetria TG e sua derivada DTG foram realizadas em 30 mg das amostras utilizando cadinho de α -alumina de 150 μ L aberto. As condições de temperatura variaram de 30 a 700°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em uma atmosfera de fluxo dinâmico de ar seco com taxa de fluxo de 50 mL min⁻¹.

4.3.2 Ruptura com nitrogênio

Para realizar uma fratura frágil nos biocompósitos após o processo de injeção, uma amostra de cada material foi imersa em um recipiente de isopor com nitrogênio líquido por 10 segundos, em seguida removida e fraturada suavemente com uma pinça para que haja o menor esforço possível. Essa técnica foi realizada para avaliar a interação entre PBAT e ouriço da castanha por meio da microscopia eletrônica de varredura.

4.3.3 Difração de raios X (XRD)

O ensaio de XRD foi usado para analisar a estrutura cristalina dos materiais utilizando um difratômetro de raios X da marca MiniFlex 6ª geração, RIGAKU. Fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), 40 kV, 15 mA. Fluxo contínuo. Fenda de divergência: $1/4^\circ$. Modo de varredura: 2θ . Intervalo: 10° a 90° . Tamanho do passo: $0,04^\circ$. Tempo por passo: 3,00 s. Em caso de ângulo rasante (2θ): ω : $1,5^\circ$.

O espaçamento basal do biocompósito foi calculado usando a equação de difração de Bragg, ou seja, $\lambda = 2d \cdot \sin \theta$, onde λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X (0,1546 nm), d é o espaçamento entre os planos da rede de difração, e θ é o ângulo de difração medido [116].

4.3.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A análise FT-IR pode ser usada para estudar efetivamente as interações moleculares que ocorrem durante a extrusão reativa. Foi realizada usando um espectrofotômetro BRUKER, modo ATR. Os espectros de absorção foram obtidos a partir de 32 varreduras por amostra com uma resolução de 4 cm^{-1} . A frequência realizada foi na região média, que ocorreu entre 400 e 4000 cm^{-1} , que é onde estão presentes as frequências vibracionais fundamentais. Antes desse ensaio o PBAT, a fibra particulada e o biocompósito foram armazenados em uma estufa a 80°C durante 12 horas.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Na microscopia eletrônica de varredura foram observadas as partículas do ouriço da castanha-do-Brasil, analisando sua estrutura morfológica superficial. Para os biocompósitos, também foi avaliada a qualidade da interação entre a fibra e a matriz de PBAT, tanto após o processo de extrusão quanto após a ruptura com nitrogênio líquido das amostras injetadas. Essa análise da interação é crucial, pois está diretamente relacionada às propriedades mecânicas do biomaterial. As amostras utilizadas foram selecionadas para garantir a representatividade dos resultados.

Os equipamentos utilizados para analisar as partículas do ouriço da castanha foi diferente ao utilizado para os biocompósitos, sendo que essa escolha foi baseada na disponibilidade dos equipamentos.

A análise da superfície das partículas do ouriço da castanha-do-Brasil foi em um SEM da marca FEI™, modelo Helios NanoLab™ 600i. As amostras foram selecionadas aleatoriamente e dispersas em stubs com fita de carbono, operando-se no modo de alto vácuo a uma tensão de aceleração de 5 kV, seguidas de revestimento com ouro, com ampliações entre 100 e 1000x. Para o estudo dos biocompósitos após extrusão e ruptura com nitrogênio, o equipamento utilizado foi da marca Carl Zeiss, modelo EVO-LS15. As amostras foram fixadas em *stubs* com fita de carbono, utilizado o modo de alto vácuo a uma tensão de aceleração de 5 kV e revestido duas vezes com ouro.

4.4 Propriedades Mecânicas

4.4.1 Ensaio de Tração, Impacto e Dureza

As amostras foram pré-condicionadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$, umidade relativa (UR) de $60 \pm 2\%$ e armazenadas durante 7 dias no mínimo. As propriedades mecânicas das amostras de PBAT e dos biocompósitos foram determinadas pelos ensaios de tração e impacto, sendo 5 amostras em cada ensaio.

A análise da resistência a tração foi em uma máquina de ensaio universal EMC, com célula de carga de 30 kN e velocidade de 5 mm/min. A tração seguiu a norma ASTM D638

registrando o módulo de elasticidade (E) ou módulo de Young (YM), a tensão à tração (σ) e o alongamento na ruptura (ϵ).

O ensaio de resistência ao impacto Izood foi realizado conforme a norma ASTM D256, em um equipamento da marca TINIUS OLSEN, modelo 892, com a espessura e largura das amostras de aproximadamente 3 e 14 mm, respectivamente.

Para determinar a rigidez de penetração, a dureza shore D foi realizada em um equipamento digital portátil da INSTRUTHERM, modelo DP-400, com 10 medições na superfície dos CP's de PBAT e dos biocompósitos.

Os ensaios das propriedades mecânicas foram realizados na empresa AVANPLAS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

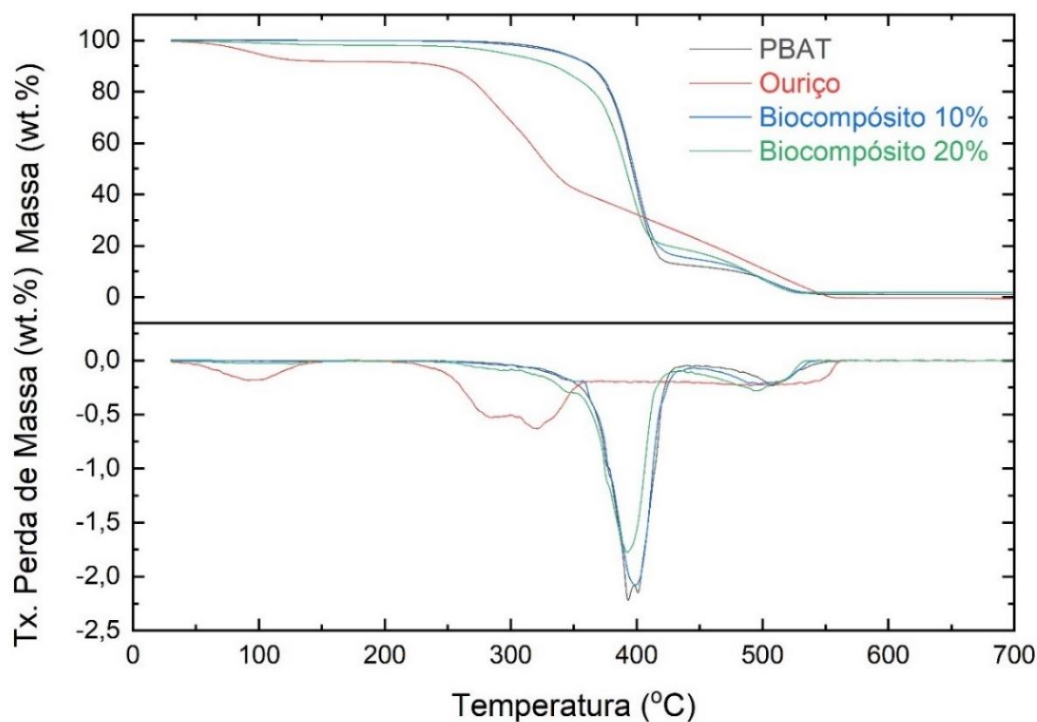
A Figura 5.1 mostra a análise dos ensaios de TG e sua derivada DTG para todas as amostras (PBAT, partículas do ouriço da castanha-do-Brasil e os biocompósitos com 10%p e 20%p). Apesar da amostra do ouriço da castanha ter sido seca, existe uma perda de massa evidente até 100°C, atribuído a eliminação de água e a característica hidrofílica do ouriço da castanha, porém para o PBAT e os biocompósitos isso não ocorre com tanta intensidade. Para o ouriço da castanha existe uma perda de massa exotérmica entre 210 e 345°C (de 90% para 40%) que pode ser atribuída para decomposição da hemicelulose e celulose, com temperatura de degradação máxima em 285°C e 325°C, respectivamente [117]. A degradação da lignina acontece entre 350 e 540°C. Para fibras de coco, a hemicelulose e a celulose degradam no intervalo entre 200 e 350°C, e o pico da lignina ficou na faixa de 240 à 350°C [118], resultados esses, semelhantes ao analisado no ouriço da castanha.

Os resultados de TG para o PBAT e o Biocompósito de 10%p foram bastante similares, onde não sofrem degradação quando aquecido até uma temperatura de 275°C e para o Biocompósito com 20%p essa temperatura é de 250°C. A degradação ou decomposição do PBAT e dos Biocompósitos iniciaram-se, em aproximadamente, 300°C e finalizaram em 520°C, sendo o ponto máximo da curva em torno de 400°C. Esses resultados são consistentes com a literatura, que também relatou que o PBAT apresenta dois estágios principais de degradação. A primeira etapa ocorreu em temperaturas de 340 e 400°C, provavelmente devido à decomposição máxima copoliéster alifático de ácido adípico e 1,4-butanodiol. A segunda aconteceu por volta de 600°C com a decomposição do copoliéster aromático tereftálico [43]. Esse aumento de resistência térmica pode ser atribuído a característica hidrofóbica do PBAT presente no compósito.

Três etapas de indicação de degradação são observadas no DTG. Uma inclinação descendente da curva para o ouriço da castanha é evidentemente causada por sua degradação parcial, com picos a 280 e 320°C, enquanto os principais picos de degradação são atribuídos ao PBAT a 395°C, ao Biocompósito com 10%p a 405°C e ao Biocompósito com 20%p a 400°C. Em 535°C ocorre o resíduo de cinzas para os Biocompósitos e para o PBAT, e no ouriço da castanha essa temperatura aumentou para 555°C, devido a presença de lignina [119].

Visivelmente o PBAT evitou a degradação da Hemicelulose e Celulose do ouriço entre 210 e 345°C.

Figura 5.1: TG e DTG das amostras de PBAT, do ouriço da castanha-do-Brasil e dos biocompósitos com 10%p e 20%p de ouriço da castanha.



Fonte: Autor.

5.2 Difração de Raio X (XRD)

As fibras naturais do ouriço da castanha-do-Brasil são compostas principalmente por celulose com regiões amorfas e cristalinas, e hemicelulose/lignina com regiões amorfas [3;5]. Como o PBAT é um polímero semicristalino [6], logo, a adição de fibras de ouriço da castanha ao biopolímero deve alterar a cristalinidade do compósito em relação ao polímero puro. Os ângulos de PBAT com os respectivos planos cristalográficos são mostrados na Tabela 5.1 [120] e comparados com os resultados obtidos para o PBAT da pesquisa, onde observou-se uma grande semelhança entre ambos, não havendo a criação de novos picos.

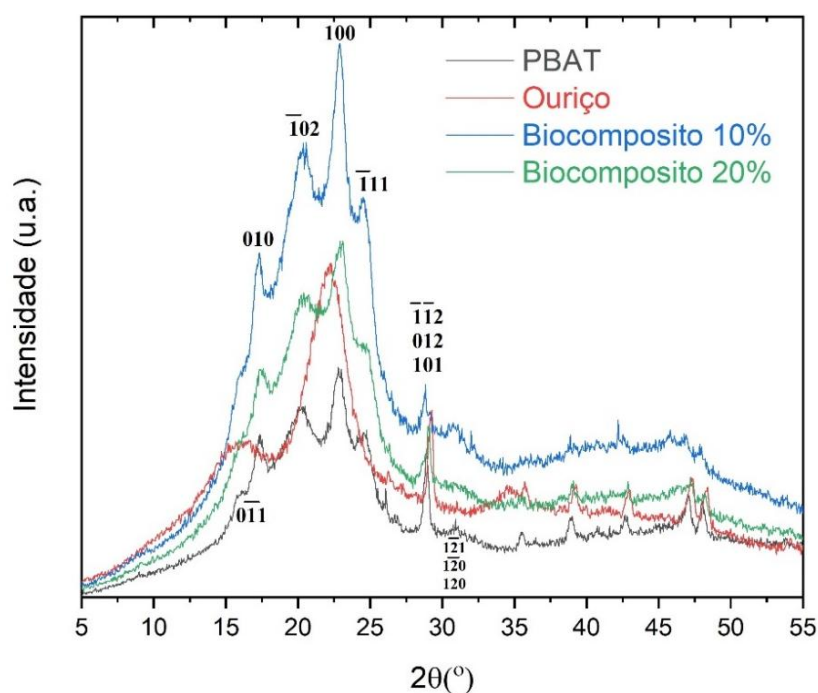
Tabela 5.1: Dados dos planos de XRD do PBAT e dos Biocompósitos de 10%p e 20%p.

d_{hkl}	(0 $\bar{1}1$)	(010)	($\bar{1}02$)	(100)	($\bar{1}11$)	($\bar{1}\bar{1}2$, 012, 101)	($\bar{1}21$, $\bar{1}20$, 120)
2θ [120]	16,00°	17,22°	20,12°	23,00°	24,72°	28,52°	30,95°
2θ [Autor]	16,08°	17,36°	20,04°	22,80°	24,76°	28,88°	30,92°

Fonte: [120] adaptado pelo autor.

As curvas de XRD usadas para estudar a cristalinidade de PBAT e biocompósitos são mostradas na Figura 5.2. A altura do pico não foi diretamente proporcional com a adição de partículas de ouriço da castanha, sendo o Biocompósito de 10%p com a maior intensidade de 5.254 u.a. a 22,88°. O maior pico do Biocompósito de 20%p foi de 3.428 u.a. a 23,12°, um pouco maior do que o do ouriço da castanha que foi de 3.207 u.a. em 22,32°. Os resultados indicam que a presença das partículas do ouriço da castanha-do-Brasil não comprometeu a cristalinidade da matriz PBAT nos Biocompósitos.

Figura 5.2: Difração de raio X do PBAT, do ouriço da castanha e dos biocompósitos com 10%p e 20%p de ouriço.



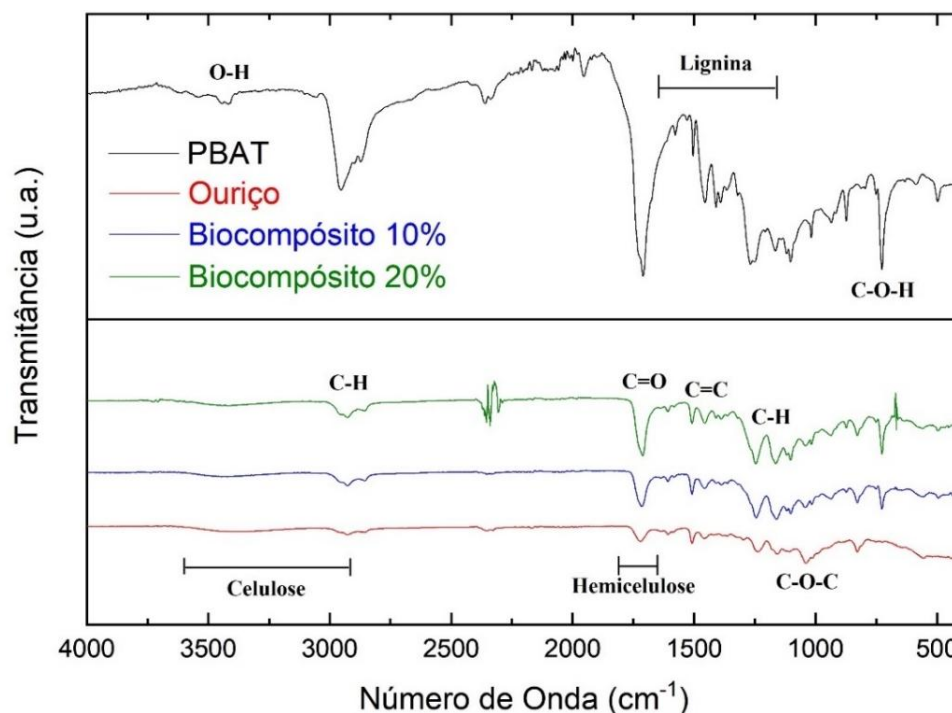
Fonte: Autor.

5.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A análise FT-IR pode ser usada para estudar efetivamente as interações moleculares que ocorrem durante a extrusão reativa [121] e irá mostrar as características dos grupos funcionais da fibra [122]. Para estes resultados foram analisados os picos de absorção que devem ser evidentes entre 2900 e 3600 cm^{-1} para a celulose (-OH / CH), entre 1700-1770 cm^{-1} para a hemicelulose (C=O) e entre 1200 e 1600 cm^{-1} para constatar a presença de lignina (metoxilo-O-CH₃ / C-O-C / C=C) [2;4].

Como mostrado na Figura 5.3, o pico de absorbância fraco nos biocompósitos localizados nas faixas de 3511 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento do grupo OH [123]. O pico em 3442 cm^{-1} , característico no PBAT, é corresponde a uma banda com alongamento do OH associada às vibrações da hidroxila ligada ao hidrogênio nas cadeias de amido [124]. Esse pico também ocorre nos Biocompósitos, porém em uma menor intensidade. As interações entre o PBAT e as partículas do ouriço da castanha-do-Brasil nos biocompósitos foram identificadas através de algumas mudanças que ocorrem nos espectros. Os picos entre 2925 e 2952 cm^{-1} são devidos à vibração de alongamento CH [43] saturado alifático do CH₂, também é perceptível pelos espectros FT-IR a presença de lignina na matriz PBAT devido ao aparecimento do pico de vibração de estiramento CH. Um pico agudo, entre 1710 à 1720 cm^{-1} , representa os grupos de carbonilas do ácido carboxílico, *p*-cumérico, ferúlico e urônico, que são os principais constituintes de extrativos e da hemicelulose [125], e outro pico em 1708 cm^{-1} atribuído ao trecho éster carbonil (C=O) do grupo éster, que estava originalmente presente na estrutura PBAT [43;126]. Uma redução no pico de carbonila (C=O) é um indicativo da degradação do polímero [43]. Os picos de estiramento característicos do grupo C=C fenileno ocorrem em 1456 e 1508 cm^{-1} para os Biocompósitos, e em 1409 e 1454 cm^{-1} para o PBAT [3]. Os picos entre 1236 e 1267 cm^{-1} são atribuídos à deformação C-H (assimétrica), representando a natureza cristalina e a vibração do CH₂ na celulose [127], e para o PBAT é atribuído ao estiramento C-O das ligações éster [43]. Os picos entre 1037 e 1162 cm^{-1} são devidos às vibrações de alongamento C-O do C-O-C na celulose, que está principalmente presente em uma ligação glicosídica [128-130]. Já o pico acentuado na região de 727 cm^{-1} está associado às vibrações dos grupos metileno adjacentes (-CH₂-) da estrutura do PBAT [43].

Figura 5.3: FT-IR: PBAT, ouriço da castanha, Biocompósito 10%p e 20%p.



Fonte: Autor.

A Tabela 5.2 mostra que mesmo com a adição de ouriço da castanha ao bioplástico, a frequência dos picos identificados no estudo são semelhantes entre si. Caso houvesse a utilização de compatibilizante, uma maior intensidade desses picos seria evidente [121]. De acordo com o modelo do oscilador harmônico, a frequência de pico está negativamente correlacionada com a interação molecular. E os picos característicos fortes que correspondem às ligações de hidrogênio surgiram de interações intermoleculares, enquanto as ligações de hidrogênio fracas tiveram origem em interações tanto intramoleculares quanto intermoleculares [131].

Tabela 5.2: Frequência característica dos picos do FT-IR do PBAT, do ouriço da castanha e dos Biocompósitos de 10%p e 20%p.

Amostra (cm⁻¹)	O-H	C-H	C=O	C=C	C-H	C-O-C	C-O-H
PBAT	3500	2952	1708	1454 / 1409	1267	1103	727
Ouriço	3442	2925	1720	-	1236	1037	-
Bio 10%p	3442	2925	1716	1456 / 1508	1245	1161	727
Bio 20%p	3442	2925	1710	1456 / 1508	1245	1162	727

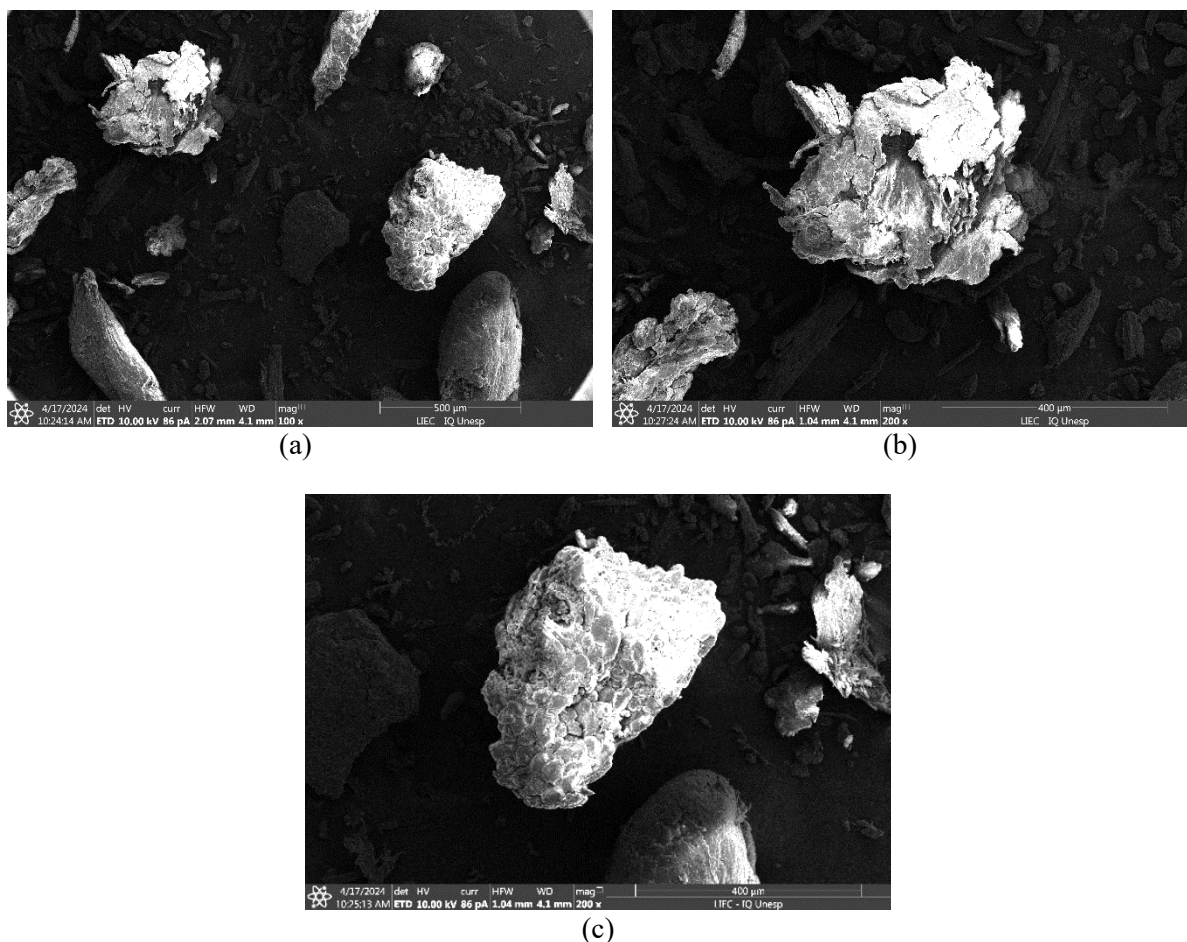
Fonte: Autor.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A microscopia foi usada para caracterizar a morfologia microscópica do ouriço da castanha-do-Brasil triturado (Fig 5.4) e dos Biocompósitos extrudados, analisando as propriedades e a estrutura superficial entre o ouriço da castanha e o PBAT após a extrusão (Fig. 5.5).

A análise microscópica revelou a superfície das partículas caracterizada por uma textura rugosa e irregular (Fig. 5.5). Essa rugosidade pode melhorar o intertravamento ou aderência mecânica ao PBAT durante o processo de extrusão. Embora o tratamento por plasma ou químico de mercerização e de branqueamento, sejam uma solução viável para melhorar a adesão, pois aumentam a área superficial efetiva para o contato com a matriz líquida, é importante considerar que estes últimos métodos utilizam substâncias tóxicas, podendo causar impactos ambientais negativos.

Figura 5.4: SEM após a trituração do ouriço da castanha-do-Brasil.



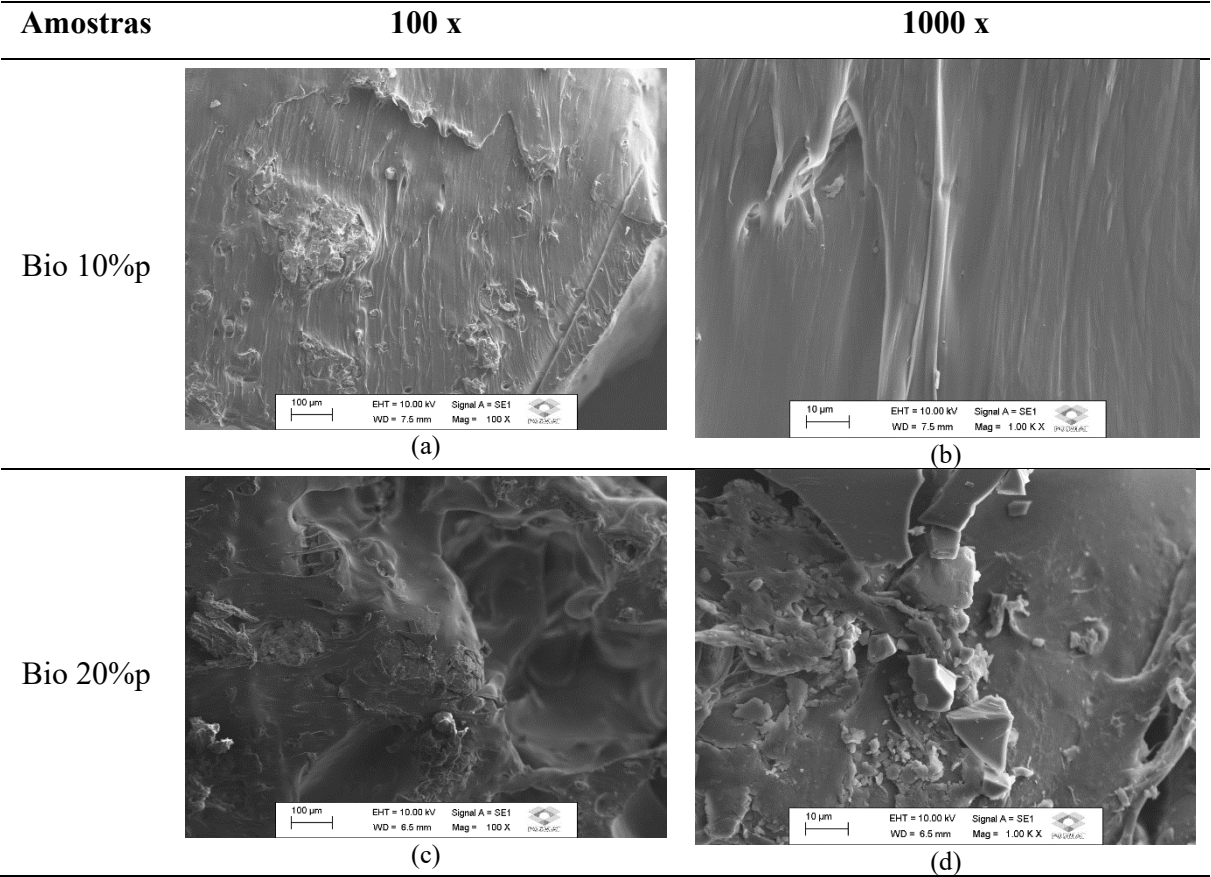
Fonte: Autor.

Com o aumento do teor do ouriço da castanha-do-Brasil, as superfícies dos biocompósitos extrudados tornaram-se mais rugosas, característica essa, condizente com o aspecto rugoso do ouriço já analisado anteriormente (Fig. 5.5). O biocompósito com 10%p em peso de ouriço da castanha tornou-se menos irregular e exibiram melhor integridade estrutural do que o biocompósito com 20%p, que apresentou uma aparência mais descontínua e rugosa. Em algumas regiões do biocompósito com 10%p, a estrutura da superfície obteve uma melhora evidente, apresentando uma aparência mais lisa, densa e uniforme (Fig. 5.5b). Em função das irregularidades, ondulações, depressões e poros encontrados no biocompósito com 20%p (Fig. 5.5d), esses resultados estão consistentes comparados com os de Pan et al. [120] que relataram que a morfologia se torna relativamente mais irregular quando há um aumento na quantidade em peso de fibras. Esses resultados também são muito importantes quando se considera as

propriedades mecânicas e de barreira dos filmes em nanocompósitos [121], indicando fraca adesão interfacial com a matriz, corroborando os resultados de FTIR.

Quanto à dispersão do ouriço da castanha-do-Brasil, ele se mostrou homogêneo ao longo da matriz polimérica e observou-se sua presença por toda a superfície dos biocompósitos (Fig. 5.5), porém com alguns poros (Fig. 5.5d).

Figura 5.5: SEM após a extrusão do Biocompósito com a) e b) 10%p, c) e d) 20%p.



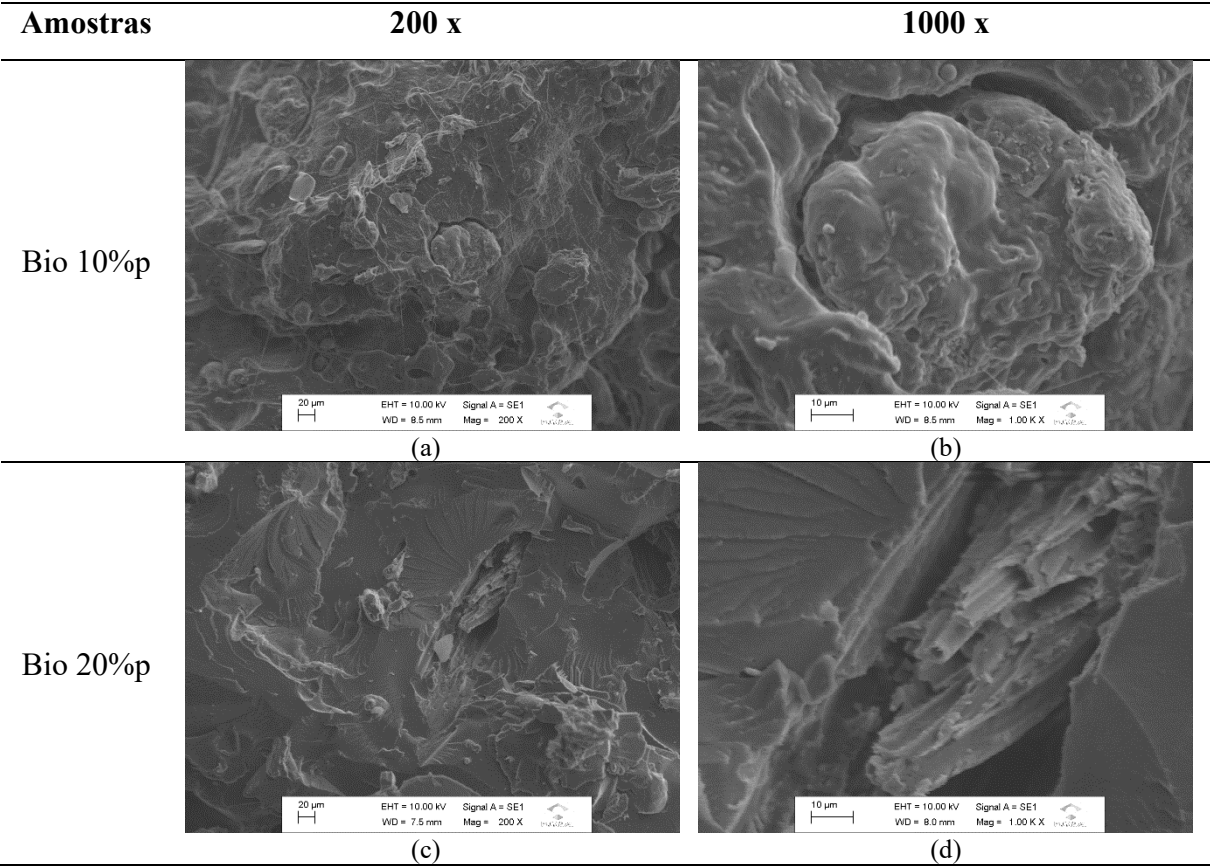
Fonte: Autor.

Na Figura 5.6 é visualizada a fraca compatibilidade entre a matriz polimérica e a superfície do ouriço da castanha. Isso pode estar causado pelas diferentes energias superficiais, que impedem a formação de uma interface estável e bem aderida, causando defeitos e porosidades visíveis na figura. A ausência de compatibilidade química entre o PBAT e as partículas do ouriço da castanha também pode resultar em uma ligação fraca. Para potencializar essas propriedades, a utilização de compatibilizantes como anidrido maleico e a realização de

tratamentos superficiais adequados como branqueamento e mercerização podem promover uma adesão adequada entre a matriz e a fibra, resultando em melhores propriedades mecânicas para os compósitos.

Analisando as partículas do ouriço da castanha-do-Brasil na Figura 5.6, há falta de distribuição e má orientação das partículas dentro da matriz polimérica, que provavelmente se deve ao processo de extrusão, porém, ainda melhor do que o processamento por gravidade e prensagem, entretanto a superfície apresentou fraturas ou fissuras irregulares e visíveis, o que indica a fragilidade típica de materiais lignocelulósicos [121]. A distribuição inadequada fica mais evidente quando se observam regiões de aglomeração de fibras ou lacunas ao seu redor, essas características podem ser atribuídas às condições de processamento, como temperatura, pressão e taxa de resfriamento. Um método simples de amenizar ou resolver estes problemas seria reprocessar o biocompósito no processo de extrusão.

Figura 5.6: SEM após a fratura com nitrogênio líquido do a) e b) Biocompósito 10%p, c) e d) Biocompósito 20%p.



Fonte: Autor.

5.5 Ensaios Mecânicos

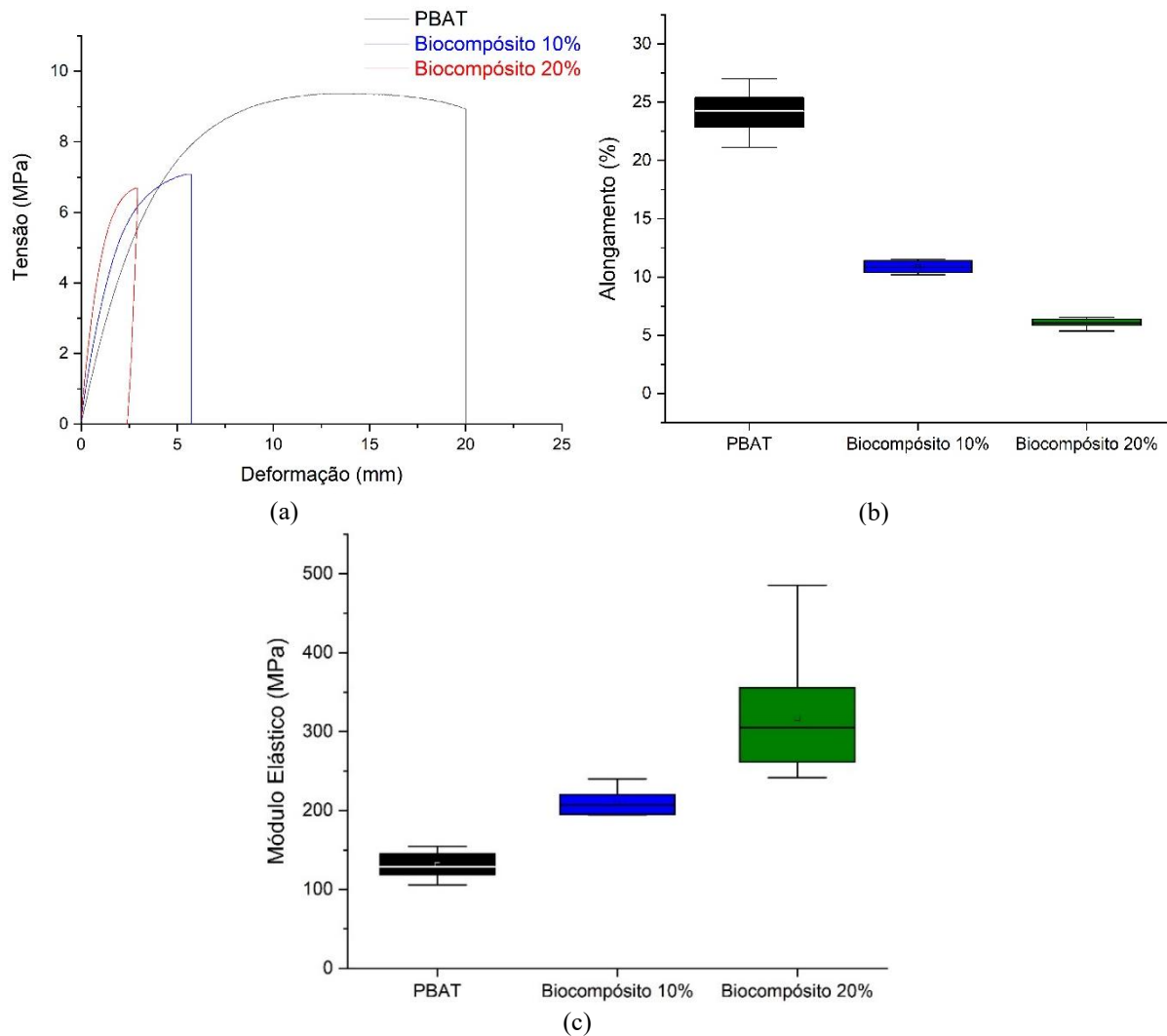
5.5.1 Ensaio de Tração:

A adição do ouriço da castanha-do-Brasil diminuiu a tensão (σ), conforme mostrado na Figura 5.7a. Uma σ de 9,36 MPa do PBAT foi reduzida para 7,08 Mpa com a adição de 10% em peso de ouriço da castanha e para o Biocompósito com 20%p de ouriço a σ foi de 6,7 MPa. Estes resultados estão de acordo com a literatura, pois estudos anteriores relataram uma redução significativa da resistência à tração do PBAT quando reforçado, por exemplo, com amido [121], nanocristais de celulose [132], acetato de celulose [133], café moído [134], organomontmorilonita [135] e palha de trigo [136]. Além disso, o Biocompósito com 10%p de ouriço estudado foi compatível com a tensão encontrada no polietileno de baixa densidade (PEBD, 6,9-16 MPa), porém muito menor que o da poliesteramida (PEA, 17 MPa), polipropileno (PP, 35 MPa) e PEBD linear (37 MPa), que são frequentemente utilizados nas áreas de embalagens de alimentos e na agricultura [137].

Na Figura 5.7b foi observado que quando o teor de ouriço da castanha é adicionado, em média o alongamento diminuiu de 24,23% no PBAT para 10,85% no Biocompósito com 10%p e ainda menos no Biocompósito com 20%p (5,89%), o que significa uma diminuição da deformação plástica do biomaterial sob tração.

Na Figura 5.7c o módulo elástico ou módulo de Young aumentou para os biocompósitos. Em média, de 131 MPa para 210 MPa no Biocompósito com 10%p e para 316 MPa com a adição de 20%p de ouriço. Esse aumento pode estar relacionado à transição de fase [121] e pode ser devido à adequada dispersão da lignina no PBAT e a consequente interação PBAT-lignina [138]. A lignina possui uma estrutura aromática rígida e um alto módulo de Young [139]. Além disso, há também interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio π entre o grupo hidroxila da lignina e os anéis aromáticos do PBAT, bem como o complexo π - π entre as estruturas aromáticas da lignina e do PBAT [140;141].

Figura 5.7: Curvas a) Tensão-deformação; b) Alongamento; c) Módulo elástico.

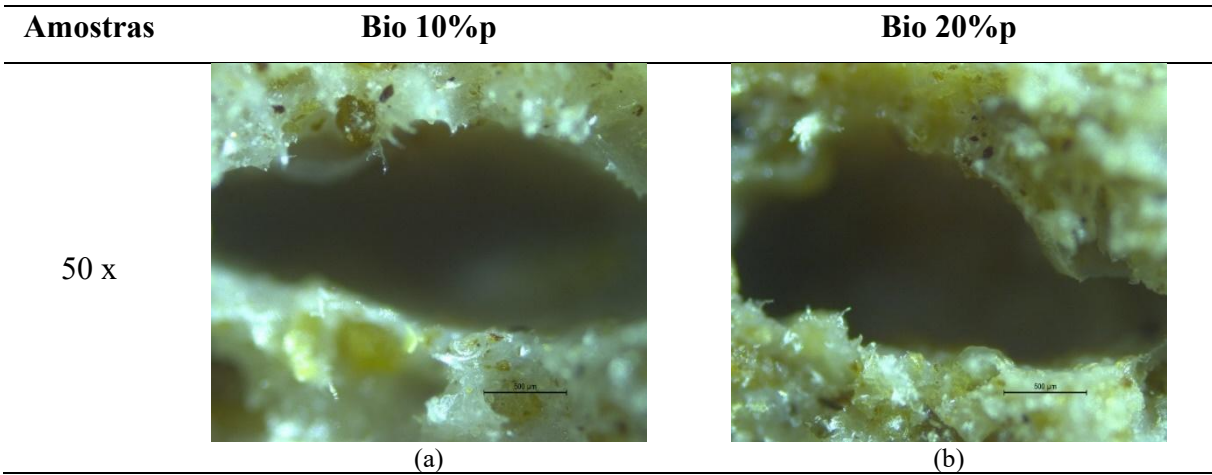


Fonte: Autor.

O comportamento anisotrópico de um material polimérico foi atribuído à orientação molecular na fase amorfa durante o processo de extrusão [142]. Quando um filme é processado por sopro, o filme é esticado e as cadeias moleculares são gradualmente alinhadas ao longo da direção de alongamento para formar a orientação [143], resultando em melhores propriedades mecânicas para filmes de amido/PBAT [121], então caso os Biocompósitos com 10%p e 20%p de ouriço da castanha-do-Brasil sejam processados por sopro por exemplo, os mesmos podem obter melhores propriedades mecânicas.

Após os ensaios de tração e suas rupturas foi identificado visualmente a existência de poros nas amostras dos biocompósitos, com dimensões variadas e com valores de até 2650 μm ou 2,65 mm, aproximadamente (Fig. 5.8). Autores identificaram a existência de poros na amostra, como consequência da separação de fases e este efeito pode justificar a redução da tensão encontrada nos resultados dos biocompósitos, uma vez que os poros comprometem as propriedades mecânicas [144]. As propriedades mecânicas são influenciadas por compostos não celulósicos, como hemicelulose, lignina, ceras, pectina, etc. porque a presença desses constituintes na superfície dificulta a ligação interfacial entre a fase de reforço e a matriz [145]. Outro fator preponderante para os compósitos é o pré-condicionamento das fibras. Com uma umidade relativa de 90%, observou-se uma diminuição de 38% na resistência à tração transversal e de 23% na resistência ao cisalhamento no plano, devido ao deslocamento interfacial e ao efeito plastificante das fibras [146]. Além disso, por exemplo, a resistência à tração do filme compósito de amido termoplástico é significativamente reduzida quando o teor de celulose microcristalina excede 6% em peso [147]. Uma solução para amenizar ou eliminar problemas de porosidade em biocompósitos é aumentar a pressão durante o processo de injeção.

Figura 5.8: Poros no Biocompósito com a) 10%p e b) 20%p de ouriço da castanha-do-Brasil.



Fonte: Autor.

5.5.2 Ensaio de Impacto Izod:

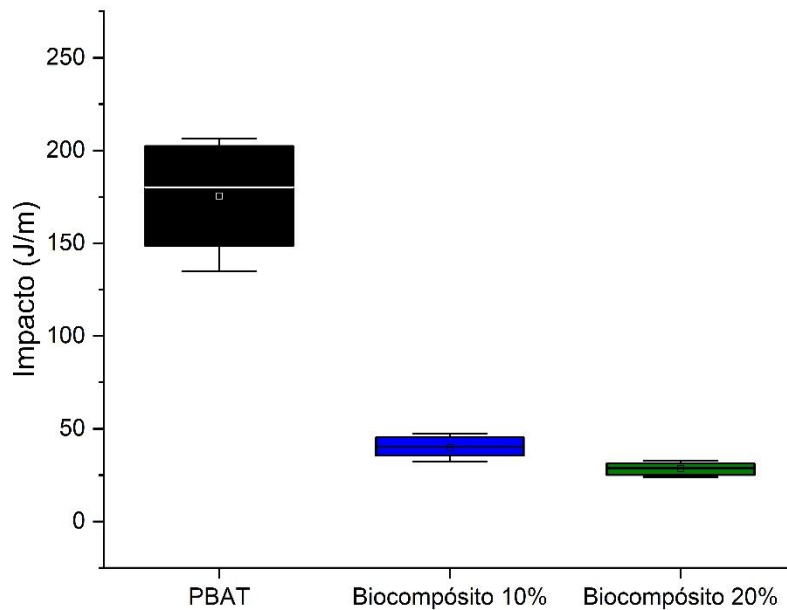
A maior resistência ao impacto Izod foi obtida para o PBAT com 206,44 J/m e para os biocompósitos de 10%p e 20%p os maiores valores foram de 47,37 J/m e 32,67 J/m, respectivamente. Caracterizando que a adição de ouriço da castanha diminui em até 88,38% a capacidade do PBAT absorver energia na ruptura, tornando os biomateriais mais frágeis (Fig. 5.9), conforme indicado pelos resultados dos ensaios de tração que mostraram aumento na rigidez e redução da capacidade de deformação plástica.

Os materiais compósitos são sensíveis ao impacto e este tornou-se uma séria ameaça para as estruturas compósitas porque produz grandes danos internos, tais como delaminação, fissuras na matriz e quebra de fibra/fio, deixando uma pequena marca na superfície de impacto [148]. Os maiores valores encontrados ao impacto para esses compósitos são os com matriz de PP e fibra natural na sua forma longa, possivelmente devido ao aumento da transferência de tensão interfacial. Também verificou que o tratamento das fibras com agente de acoplamento (anidrido maleico) reduz a perda de resistência ao impacto [100], como também pode melhorar as outras propriedades mecânicas aqui estudadas.

Para o PP, uma energia de impacto Charpy de 115 kJ/m² foi encontrada na literatura para compósitos de linho fabricados pelo processo de pultrusão [106], e para uma manta moldada por compressão com linho perfurada com agulha na direção 0° o impacto Izod foi de 751 J/m [149], valor este superior 14x maior ao encontrado no Biocompósito com 10%p de ouriço.

Em relação aos bioplásticos e em particular ao PLA, uma resistência ao impacto de 72 kJ/m² foi obtida para um compósito reforçado com 30%p de Cordenka (fibra que é normalmente utilizada para reforçar pneus), e este valor é o mais alto visto na literatura para qualquer compósito biodegradável [150]. Também foram obtidas melhorias na resistência ao impacto Charpy e na resistência à tração para compósitos com 30%p de abacá e fibras de celulose sintética, em comparação com o PLA, 120% (5,7 kJ/m²) e 360% (7,9 kJ/m²) [151].

Figura 5.9: Resistência ao impacto Izod para o PBAT e para os Biocompósitos.



Fonte: Autor.

5.5.3 Ensaio de dureza superficial Shore D:

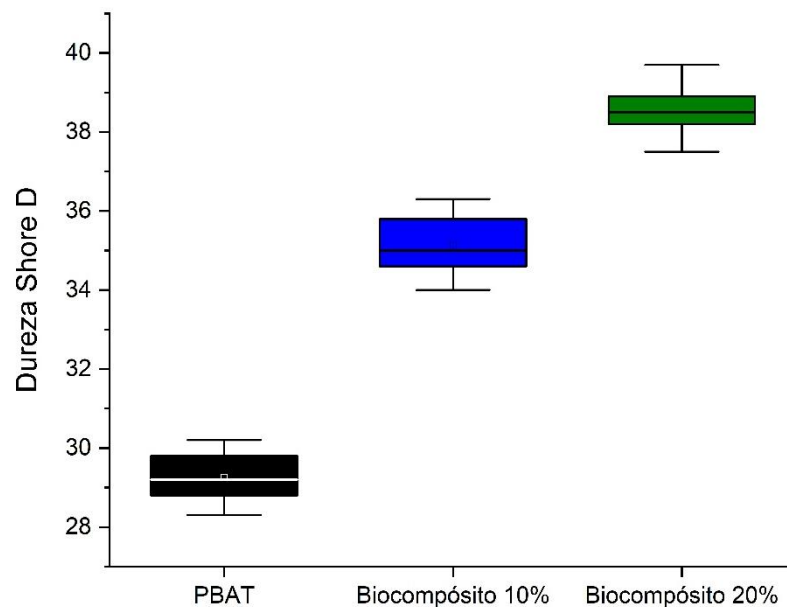
A dureza superficial shore D dos biocompósitos de PBAT com ouriço da castanha-do-Brasil aumentou com a concentração de fibras, isso possivelmente se deve ao fato da fibra natural do ouriço da castanha ser mais rígida e dura do que a matriz polimérica PBAT. A presença das partículas do ouriço da castanha na proporção de 20%p, resultou em uma superfície mais resistente à penetração do PBAT, isto aumentou a dureza média da superfície em mais de 30%. Quando comparado com o valor mínimo de 28,3 shore D alcançado no PBAT e o valor máximo de 39,7 shore D no biocompósito, esse aumento é maior que 40% (Fig. 5.10).

Outro aspecto analisado na amplitude interquartil foi que presença de maior quantidade de partículas do ouriço da castanha-do-Brasil distribui a carga de forma mais eficiente, o que resultou em uma superfície mais resistente à penetração, aumentando assim a dureza superficial (Fig. 5.10).

Apesar de algumas limitações na compatibilidade observadas na microscopia (item 5.5), a presença das fibras ainda resultou em um aumento na dureza, formando uma rede de reforço eficaz dentro da matriz PBAT. Com 10%p de ouriço da castanha, o reforço é menor em

comparação a 20%p, mas ainda assim contribui para uma dureza superior à do PBAT puro, resultando em uma dureza intermediária de 35 shore D. A menor concentração de fibras significa que a rede de reforço não é tão densa, mas ainda oferece alguma resistência adicional ao PBAT, que apresentou uma dureza superficial menor (29 shore D) devido às suas propriedades intrínsecas de flexibilidade e menor rigidez em comparação com materiais reforçados (Fig. 5.10).

Figura 5.10: Resistência à dureza superficial Shore D para o PBAT e para os Biocompósitos.



Fonte: Autor.

6 CONCLUSÕES

Os biocompósitos de ouriço da castanha-do-Brasil/PBAT foram fabricados com sucesso por extrusão e, em seguida, por injeção. Após o processamento, todas as proporções apresentaram excelentes homogeneizações superficiais visuais e o material foi identificado como um biocompósito polimérico particulado.

O comportamento de degradação do PBAT e dos biocompósitos foi demonstrado pelas curvas termogravimétricas. Os biocompósitos geralmente começam a degradação a cerca de 300°C, enquanto o ouriço da castanha a partir de 210°C. Como resultado, a adição de partículas de ouriço da castanha ao PBAT reduz ligeiramente a temperatura inicial das cinzas de resíduos com 20%p (493°C).

De acordo com os resultados de XRD, a cristalinidade dos biocompósitos após a extrusão é muito semelhante à do PBAT, sem diferenças significativas entre as amostras. Para o FT-IR não ocorreram alterações significativas das bandas entre as amostras.

Embora a ligação interfacial entre a fibra vegetal e a matriz polimérica desempenhe um papel fundamental na determinação das propriedades mecânicas, como na transferência de tensão e na distribuição da carga, as análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) revelaram uma má compatibilidade entre o PBAT e as fibras naturais. Isso resulta em uma interface fraca que compromete as propriedades mecânicas e a durabilidade do compósito.

O biomaterial à base de ouriço da castanha e PBAT possui menor resistência à tração, tenacidade e ductilidade quando submetido à tração, tornando-se um material mais frágil que o PBAT puro. Isso pode ser causado pela baixa adesão interfacial partícula-matriz e pelos poros encontrados em sua morfologia. Na propriedade da dureza, aumentar a concentração das partículas do ouriço da castanha aumenta significativamente a resistência superficial do biocompósito devido ao efeito de reforço das fibras rígidas do ouriço da castanha, tornando-o mais adequado para aplicações que requerem maior dureza.

Devido à sua menor densidade em comparação com as fibras sintéticas, os biocompósitos com fibras naturais são uma opção muito promissora para o futuro como um material renovável. Isso afeta o peso dos biocompósitos e, portanto, economiza energia se for utilizado na indústria automobilística. Portanto, os biocompósitos de ouriço da castanha-do-

Brasil/PBAT têm um grande potencial para ser usados como materiais compósitos no projeto e desenvolvimento de produtos industriais, principalmente devido à sua maior rigidez e dureza, o que pode reduzir o consumo de plásticos não biodegradáveis, aliviar os problemas ambientais e promover uma economia circular mais eficaz.

7 DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

Alguns estudos relacionados a resistência dos Biocompósitos podem ser realizados futuramente, pois a) a mecânica da fratura e a resistência à fratura em compósitos reforçados com fibras são influenciadas principalmente pelo tratamento químico e pelo comprimento das fibras [100]; b) Fatores como a adesão interfacial, o índice de cristalinidade e os tratamentos de superfície desempenham papéis cruciais nas propriedades mecânicas desses materiais [145]; c) Além disso, o pré-condicionamento das fibras, especialmente em ambientes de alta umidade relativa (90%), reduz significativamente a resistência à tração transversal (-38%) e ao cisalhamento plano (-23%), devido ao deslocamento interfacial e ao efeito plastificante das fibras [146]; d) A adição de agentes compatibilizantes também podem melhorar as propriedades mecânicas dos biocompósitos.

REFERÊNCIAS

- [1] NANDY, S.; FORTUNATO, E.; MARTINS, R. Green economy and waste management: An inevitable plan for materials science. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 32, p. 1-9, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2022.01.001>.
- [2] CAMPOS, R.D. Influência da mercerização e irradiação por feixe de elétrons na aderência da fibra do ouriço da castanha do Brasil em matriz de polietileno de alta densidade. Tese (Doutorado em Ciências no Programa de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2015.
- [3] TAVARES, L.B.; ITO, N.M.; SALVADORI, M.C.; SANTOS, D.J.; ROSA, D.S. PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability. *Polymer Testing*, v. 67, p. 169-176, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.03.004>.
- [4] KAMARUDIN, S.H.; RAYUNG, M.; ABU, F.; AHMAD, S.; FADIL, F.; KARIM, A.A.; NORIZAN, M.N.; SARIFUDDIN, N.; DESA, M.S.Z.M.; BASRI, M.S.M.; SAMSUDIN, H.; ABDULLAH, L.C. A Review on Antimicrobial Packaging from Biodegradable Polymer Composites. *Polymers*, v. 14, p. 1-29, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14010174>.
- [5] CHEN, J.; LONG, Z.; WANG, S.; MENG, Y.; ZHANG, G.; NIE, S. Biodegradable blends of graphene quantum dots and thermoplastic starch with solid-state photoluminescent and conductive properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 139, p. 367-376, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.211>.
- [6] WU, Z.; HUANG, Y.; XIAO, L.; LIN, D.; YANG, Y.; WANG, H.; YANG, Y.; WU, D.; CHEN, H.; ZHANG, Q.; QIN, W.; PU, S. Physical properties and structural characterization of starch/polyvinyl alcohol/graphene oxide composite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 123, p. 569-575, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.071>.
- [7] PALAI, B.; BISWAL, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. In situ reactive compatibilization of polylactic acid (PLA) and thermoplastic starch (TPS) blends; synthesis and evaluation of extrusion blown films thereof. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 141, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111748>.
- [8] SUN, S.; LIU, P.; JI, N.; HOU, H.; DONG, H. Dong Effects of various cross-linking agents on the physicochemical properties of starch/PHA composite films produced by extrusion

blowing. Food Hydrocolloids, Elsevier, v. 77, p. 964-975, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.11.046>.

[9] CAI, J.; XIONG, Z.; ZHOU, M.; TAN, J.; ZENG, F.; MEIHUMA; LIN, S.; XIONG, H. Thermal properties and crystallization behavior of thermoplastic starch/poly(ϵ -caprolactone) composites. Carbohydrate Polymers, Elsevier, v. 102, p. 746-754, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.095>.

[10] MAUBANE, L.; RAY, S.S.; JALAMA, K. The effect of starch amylose content on the morphology and properties of melt-processed butyl-etherified starch/poly[(butylene succinate)-co-adipate] blends. Carbohydrate Polymers, Elsevier, v. 155, p. 89-100, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.048>.

[11] OLIVATO, J.B.; MÜLLER, C.M.O.; CARVALHO, G.M.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.E. Physical and structural characterisation of starch/polyester blends with tartaric acid. Materials Science and Engineering: C, v. 39, p. 35-39, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.02.020>.

[12] YAMAMOTO, M.; WITT, U.; SKUPIN, G.; BEIMBORN, D.; MÜLLER, R.J. Biodegradable aliphatic-aromatic polyesters: “Ecoflex®”. Biopolymers Online. 2005. ISBN: 9783527600038. <https://doi.org/10.1002/3527600035.bpol4011>.

[13] DAS, O. *et al.* Natural and industrial wastes for sustainable and renewable polymer composites. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 158, p. 1-22, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112054>.

[14] RIJSWIJK, I.V.; BROUWER, W.D. Benefits of composites made of locally grown natural fibers. In: Mattoso LHC, Leão A.; Frollini E, editors. Natural polymers and composites (Proceedings from 4th International Symposium on ISNaPol 2002). Sao Carlos, SP, Brasil: Embrapa Agricultural Instrumentation, p. 422-428, 2002. ISBN 85-86463-10-8.

[15] AWAL, A.; RANA, M.; SAIN, M. Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites. Mechanics of Materials Part A, v. 80, p. 87-95, 2015. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2014.09.009>.

[16] TIAN, H.; WANG, K.; LIU, D.; YAN, J.; XIANG, A.; RAJULU, A.V. Enhanced mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol)/corn starch blends by nanoclay

- intercalation. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 101, p. 314-320, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.111>.
- [17] WANG, S.; REN, J.; LI, W.; SUN, R.; LIU, S. Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid. *Carbohydrate Polymers*, v. 103, p. 94-99, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.030>.
- [18] FERREIRA, F.V.; PINHEIRO, I.F.; GOUVEIA, R.F.; THIM, G.P.; LONA, L.M.F. Functionalized cellulose nanocrystals as reinforcement in biodegradable polymer nanocomposites. *Polymer Composites*, v. 39, p. E9-E29, 2018. <https://doi.org/10.1002/pc.24583>.
- [19] CANO, A.; FORTUNATI, E.; CHÁFER, M.; KENNY, J.M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Properties and ageing behaviour of pea starch films as affected by blend with poly(vinyl alcohol). *Food Hydrocolloids*, v. 48, p. 84-93, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.01.008>.
- [20] SEANTIER, B.; BENDAHO, D.; BENDAHO, A.; GROHENS, Y.; KADDAMI, H. Multi-scale cellulose based new bio-aerogel composites with thermal super-insulating and tunable mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 138, p. 335-348, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.032>.
- [21] IEA, Material efficiency in clean energy transitions, OECD/IEA, Paris, 2019. https://www.oecd.org/content/dam/oecd/en/publications/reports/2019/04/material-efficiency-in-clean-energy-transitions_c51a0e7a/aeaaccd8-en.pdf. Acesso em: 23 dez. 2024.
- [22] ZINI, E.; SCANDOLA, M. Green composites: an overview. *Polymer Composites*, v. 32, p. 1905-1915, 2011. <https://doi.org/10.1002/pc.21224>.
- [23] SATYANARAYANA, K.G.; ARIZAGA, G.G.C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – an overview. *Prog Polym Sci*, v. 34, p. 982-1021, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002>.
- [24] JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H.P.S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: a review. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p. 1-18, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.043>.

- [25] JOHN, M.J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, p. 343-364, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>.
- [26] VENKATESHWARAN, N.; PERUMAL, A.E.; ARUNSUNDARANAYAGAM, D. Fiber surface treatment and its effect on mechanical and visco-elastic behaviour of banana/epoxy composite. *Materials & Design*, v. 47, p. 151-159, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.001>.
- [27] YUAN, X.W.; JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D. Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfibre–polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 35, p. 1363-1374, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.06.023>.
- [28] YU, T.; JIANG, N.; LI, Y. Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 64, p. 139-146, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.05.008>.
- [29] DITTENBER, D.B.; GANGARAO, H.V.S. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 43, p. 1419-1429, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.019>.
- [30] THEAPSAK, S.; WATTHANAPHANIT, A.; RUJIRAVANIT, R. Preparation of chitosan-coated polyethylene packaging films by DBD plasma treatment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 4, p. 2474-2482, 2012. <https://doi.org/10.1021/am300168a>.
- [31] PARK, J.M.; KIM, D.S.; KIM, S.R. Nondestructive evaluation of interfacial damage properties for plasma-treated biodegradable poly(p-dioxanone) fiber/poly(l-lactide) composites by micromechanical test and surface wettability. *Composites Science and Technology*, v. 64, p. 847-860, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2003.09.009>.
- [32] SHANKS, R.A.; HODZIC, A.; WONG, S. Thermoplastic biopolyester natural fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, p. 2114-2121, 2004. <https://doi.org/10.1002/app.13289>.
- [33] LA MANTIA, F.P.; MORREALE, M. Green composites: a brief review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 42, p. 579-588, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.01.017>.

- [34] BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. Progress in Polymer Science, v. 24, p. 221-274, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00018-5).
- [35] GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 77, p. 1-25, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.06.007>.
- [36] European Bioplastics. What are bioplastics? <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>. Acesso em: 25 jun. 2022.
- [37] DAI, L.; CHENG, T.; WANG, Y.; LU, H.; NIE, S.; HE, H.; DUAN, C.; NI, Y. Injectable all-polysaccharide self-assembling hydrogel: a promising scaffold for localized therapeutic proteins. Cellulose, v. 26, p. 6891-6901, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02579-7>.
- [38] PANG, Z.; WANG, P.; DONG, C. Ultrasonic pretreatment of cellulose in ionic liquid for efficient preparation of cellulose nanocrystals. Cellulose, v. 25, p. 7053-7064, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2070-2>.
- [39] KANWAL, A.; ZHANG, M.; SHARAF, F.; LI, C. Polymer pollution and its solutions with special emphasis on Poly (butylene adipate terephthalate (PBAT)). Polymer Bulletin, v. 79, p. 9303-9330, 2022. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-04065-2>.
- [40] 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, 215-224, 2010. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01591.x>.
- [41] BASTARRACHEA, L.; DHAWAN, S.; SABLANI, S.S.; POWERS, J. Release kinetics of nisin from biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) films into water. Journal of Food Engineering, v. 100, p. 93-101, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.03.032>.
- [42] YU, T.; LI, Y. Influence of poly(butylenes adipate-co-terephthalate) on the properties of the biodegradable composites based on ramie/poly(lactic acid). Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 58, p. 24-29, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.11.013>.

- [43] ZEHETMEYER, G.; MEIRA, S.M.M.; SCHEIBEL, J.M.; DE OLIVEIRA, R.V.B.; BRANDELLI, A.; SOARES, R.M.D. Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, p. 43212, 2016. <https://doi.org/10.1002/app.43212>.
- [44] MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A.K. Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, p. 1-13, 2015. <https://doi.org/10.1002/app.42189>.
- [45] AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A.; BILLON, N.; COMBEAUD, C. Effect of the simultaneous biaxial stretching on the structural and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends at rubbery state. *European Polymer Journal*, v. 68, p. 288-301, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.05.001>.
- [46] 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, p. 2641-2647, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.018>.
- [47] 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. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.024>.
- [48] GUO, G.; ZHANG, C.; DU, Z.; ZOU, W.; TIAN, H.; XIANG, A.; LI, H. Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends. *Industrial Crops and Products*, v. 74, p. 731-736, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.009>.
- [49] KIM, J.-H.; LEE, J.C.; KIM, G.-H. Study on poly(butylene adipate-co-terephthalate)/starch composites with polymeric methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, p. 1, 2015. <https://doi.org/10.1002/app.41884>.
- [50] SHANKAR, S.; RHIM, J.W. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. *LWT - Food Science and Technology*, v. 72, p. 149-156, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.04.054>.
- [51] 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. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.11.001>.

[52] RUDNIK, E. *Compostable Polymer Materials*. Oxford: Elsevier, 2019. ISBN: 9780080994420.

[53] NAGARAJAN, V.; MISRA, M.; MOHANTY, A.K. New engineered biocomposites from poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends and switchgrass: fabrication and performance evaluation. *Industrial Crops and Products*, v. 42, p. 461-468, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.042>.

[54] 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, p. 310-320, 2008. <https://doi.org/10.1002/mame.200700352>.

[55] TOUCHALEAUME, F.; MARTIN-CLOSAS, L.; ANGELLIER-COUSSY, H.; CHEVILLARD, A.; CESAR, G.; GONTARD, N.; GASTALDI, E. Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films. *Chemosphere*, v. 144, p. 433-439, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.006>.

[56] YANG, F.; QIU, Z. Preparation, crystallization, and properties of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/organomodified montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 119, p. 1426-1434, 2011. <https://doi.org/10.1002/app.32619>.

[57] WENG, Y.-X.; JIN, Y.-J.; MENG, Q.-Y.; WANG, L.; ZHANG, M.; WANG, Y.-Z.; Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polymer Testing*, v. 32, p. 918-926, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.001>.

[58] LI, G.; SHANKAR, S.; RHIM, J.-W.; OH, B.-Y. Effects of preparation method on properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. *Food Science and Biotechnology*, v. 24, p. 1679-1685, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10068-015-0218-5>.

[59] OLIVATO, J.B.; MARINI, J.; POLLET, E.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.E.; AVÉROUS, L. Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-

biocomposites based on sepiolite clay. *Carbohydrate Polymers*, v. 118, p. 250-256, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.014>.

[60] WANG, L.F.; RHIM, J.W.; HONG, S.I. Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. *LWT - Food Science and Technology. Technol*, v. 68, p. 454-461, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.12.062>.

[61] LU, X.; ZHAO, J.; YANG, X.; XIAO, P. Morphology and properties of biodegradable poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends with different viscosity ratio. *Polymer. Testing*, v. 60, p. 58-67, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.03.008>.

[62] MARINHO, V.A.D.; PEREIRA, C.A.B.; VITORINO, M.B.C.; SILVA, A.S.; CARVALHO, L.H.; CANEDO, E.L. Degradation and recovery in poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends. *Polymer Testing*, v. 58, p. 166-172, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.12.028>.

[63] 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, p. 1522-1536, 2015.
<https://doi.org/10.1177/0892705713513292>.

[64] NOREEN, A.; ZIA, K.M.; ZUBER, M.; ALI, M.; MUJAHID, M. A critical review of algal biomass: a versatile platform of bio-based polyesters from renewable resources. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 86, p. 937-949, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.067>.

[65] DÍEZ-PASCUAL, A.M.; DÍEZ-VICENTE, A.L. Antimicrobial and sustainable food packaging based on poly(butylene adipate-co-terephthalate) and electrospun chitosan nanofibers. *Royal Society of Chemistry*, v. 5, p. 93095-93107, 2015.
<https://doi.org/10.1039/C5RA14359D>.

[66] LENDVAI, L.; APOSTOLOV, A.; KARGER-KOCSIS, J. Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, v. 173, p. 566-572, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.100>.

- [67] FERNANDES, T.F. Preparação e caracterização de novos materiais compósitos baseados em fibras de celulose. Trabalho de Conclusão de Curso (Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis) Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
- [68] SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, v. 17, p. 459-494, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>.
- [69] KALIA, S.; KAITH, B.S.; KAUR, I. Cellulose Fibers: Bio- and nano-polymer composites: Green chemistry and technology. Springer, chapter 7, p. 179-213, 2011. ISBN: 978-642-17369-1.
- [70] CAO, Y.; WU, Y.; YU, W.R. Fabrication of long and discontinuous natural fiber reinforced polypropylene biocomposites and their mechanical properties. *Fibers and Polymers*, v. 10, p. 83-90, 2009. <https://doi.org/10.1007/s12221-009-0083-z>.
- [71] CAO, Y.; WU, Y. Evaluation of statistical strength of bamboo fiber and mechanical properties of fiber reinforced green composites. *Journal of Central South University of Technology*, v. 15, p. 564-567, 2008. <https://doi.org/10.1007/s11771-008-0422-z>.
- [72] CAO, Y.; WU, Y.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 15, p. 25-33, 2007. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>.
- [73] CAO, Y.; WU, Y.; THAYER, K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. Novel biocomposites sheet molding compounds for low cost housing panel applications. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 13, p. 169-175, 2005. <https://doi.org/10.1007/s10924-005-3211-x>.
- [74] DOMENEK, S.; LOUAIFI, A.; GUINAULT, A.; BAUMBERGER, S. Potential of lignins as antioxidant additive in active biodegradable packaging materials. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 21, p. 692-701, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0570-6>.
- [75] YANG, W.; OWCZAREK, J.S.; FORTUNATI, E.; KOZANECKI, M.; MAZZAGLIA, A.; BALESTRA, G.M.; KENNY, J.M.; TORRE, L.; PUGLIA, D. Antioxidant and antibacterial lignin nanoparticles in polyvinyl alcohol/chitosan films for active packaging. *Industrial Crops and Products*, v. 94, p. 800-811, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.061>.
- [76] YANG, W.; FORTUNATI, E.; DOMINICI, F.; GIOVANALE, G.; MAZZAGLIA, A.; BALESTRA, G.M.; KENNY, J.M.; PUGLIA, D. Effect of cellulose and lignin on

disintegration, antimicrobial and antioxidant properties of PLA active films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 89, p. 360-368, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.068>.

[77] SHANKAR, S.; REDDY, J.P.; RHIM, J.W. Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignin composite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 81, p. 267-273, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.015>.

[78] KARADE, S. L. Cement-bonded composites from lignocellulosic wastes. *Construction and Building Materials*, v. 24, p. 1323-1330, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.02.003>.

[79] TENO, J.; GONZÁLEZ-GAITANO, G.; GONZÁLEZ-BENITO, J. Poly (ethylene-co-vinyl acetate) films prepared by solution blow spinning: surface characterization and its relation with *E. coli* adhesion. *Polymer Testing*, v. 60, p. 140-148, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.03.020>.

[80] HIGUCHI, L.A.; TANNOUS, K. Avaliação da produtividade de biomassas lignocelulósicas e potencial de utilização para fins energéticos. 103 p., 2019. ISBN: 9788591876600. <https://doi.org/10.20396/ISBN978-85-918766-0-0>.

[81] SAPUAN, S. M.; ILYAS, R.A. Biocomposite and Synthetic Composites for Automotive Applications. Elsevier, ed. 1ª, 2021. ISBN: 9780128209233. <https://doi.org/10.1016/C2019-0-02049-3>.

[82] UDDIN, M.K.; KHAN, M.A.; ALI, K.M.I. Degradable jute plastic composites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 55, p. 1-7, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00157-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00157-7).

[83] PLACKETT, D.; ANDERSEN, T.L.; PEDERSEN, W.B.; NIELSEN, L. Biodegradable composites based on L-polylactide and jute fibres. *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 1287-1296, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00100-3](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00100-3).

[84] KLEMCHUK, P.P. Degradable plastics: a critical review. *Polymer Degradation and Stability*, v. 27, p. 183-202, 1990. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90108-J](https://doi.org/10.1016/0141-3910(90)90108-J).

- [85] ALVAREZ, V.A.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fiber biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, p. 13-21, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.09.003>.
- [86] ALVAREZ, V.A.; VÁZQUEZ, A. Creep behaviour of biocomposites based on sisal fiber reinforced cellulose derivatives/starch blends. *Polymer Composites*, v. 25, p. 280-288, 2004. <https://doi.org/10.1002/pc.20022>.
- [87] TEZUKA, Y.; ISHII, N.; KASUYA, K.; MITOMO, H. Degradation of poly(ethylene succinate) by mesophilic bacteria. *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, p. 115-121, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.09.018>.
- [88] HAAG, R.; KRATZ, F. Polymer therapeutics: Concepts and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 45, p. 1198-1215, 2006. <https://doi.org/10.1002/anie.200502113>.
- [89] MARIKARIAN, J. Outdoor living space drives growth in wood plastic composites. *Plastics, Additives and Compounding*, v. 10, p. 20-25, 2008. [https://doi.org/10.1016/S1464-391X\(08\)70131-4](https://doi.org/10.1016/S1464-391X(08)70131-4).
- [90] MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; HINRICHSSEN, G. Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 276, p. 1-24, 2000. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1439-2054\(20000301\)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W).
- [91] WOOL, R.P.; KHOT, S.N.; LASCALA, J.J.; BUNKER, S.P.; LU, J.; THIELEMANS, W.; et al. Affordable composites and plastics from renewable resources Part II: Manufacture of composites. *Advancing sustainability through green chemistry and engineering. ACS Symposium Series*, v. 823, p. 205-224, 2002. <https://doi.org/10.1021/bk-2002-0823.ch014>.
- [92] MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 10, p. 19-26, 2002. <https://doi.org/10.1023/A:1021013921916>.
- [93] PEIJIS, T. Composites for recyclability. *Materials Today*, v. 6, p. 30-35, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00428-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00428-0).

- [94] MARSH, G. Next step for automotive materials. *Materials Today*, v. 6, p. 36-43, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)00429-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)00429-2).
- [95] WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibers: can they replace glass fiber in reinforced plastics. *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 1259-1264, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00096-4](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00096-4).
- [96] ASHORI, A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries! *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4661-4667, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.043>.
- [97] AMOR, I.B.; REKIK, H.; KADDAMI, H.; RAIHANE, M.; AROUS, M.; KALLEL, A. Effect of Palm tree fiber orientation on electrical properties of palm tree fiber-reinforced polyester composites. *Journal of Composite Materials*, v. 44, p. 1553-1568, 2010. <https://doi.org/10.1177/0021998309353961>.
- [98] HERRERA-FRANCO, VALADEZ-GONZALEZ, P.J.; A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, v. 36, p. 597-608, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2005.04.001>.
- [99] JOSEPH, P.V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, v. 59, p. 1625-1640, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(99\)00024-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(99)00024-X).
- [100] PICKERING, K.L.; EFENDY, M.G.A.; LE, T.M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 83, p. 98-112, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>.
- [101] KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D., et al. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, p. 5438-5466, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>.
- [102] OKSMAN, K.; MATHEW, A.P.; SAIN M. Novel bionanocomposites: processing, properties and potential applications. *Plastics, Rubber and Composites*, v. 38, p. 396-405, 2013. <https://doi.org/10.1179/146580109X12540995045723>.

- [103] OKSMAN, K.; MATHEW, A.P.; BONDESON, D.; KVIEN, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v. 66, p. 2776-2784, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.03.002>.
- [104] SAIN, M.; OKSMAN, K. Cellulose nanocomposites: processing, characterization and properties. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, v. 938, p. 114-131, 2006. <https://doi.org/10.1021/bk-2006-0938.fw001>.
- [105] GONG, G.; PYO, J.; MATHEW, A.P.; OKSMAN, K. Tensile behavior, morphology and viscoelastic analysis of cellulose nanofiber-reinforced (CNF) polyvinyl acetate (PVAc). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 42, p. 1275-1282, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.05.009>.
- [106] ANGELOV, I.; WIEDMER, S.; EVSTATIEV, M.; FRIEDRICH, K.; MENNIG G. Pultrusion of a flax/polypropylene yarn. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 38, p. 1431-1438, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.01.024>.
- [107] MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; NEGI, Y.S. Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 28, p. 1169-1189, 2009. <https://doi.org/10.1177/0731684407087759>.
- [108] KIM, E.G.; PARK, J.K.; JO, S.H. A study on fiber orientation during the injection molding of fiber-reinforced polymeric composites (comparison between image processing results and numerical simulation). *Journal of Materials Processing Technology*, v. 111, p. 225-232, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00521-0](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00521-0).
- [109] HERNANDEZ A.; GRAHAM-JONES J.; SUMMERSCALES J.; HALL W. Resin transfer moulding (RTM) to produce surfboard fins with natural fibres. In: 9th International conference on composite science and technology: 2020 – scientific and industrial challenges, p. 577–83, 2020.
- [110] PICKERING, K. L. Properties and performance of natural-fibre composites. Woodhead Publishing in Materials, Cambridge, England, 2008. ISBN: 978-1-84569-459-3.
- [111] AZEREDO, H.M.C. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, v. 42, p. 1240-1253, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.03.019>.

- [112] YOUSSEF, A.M.; EL-SAMAHY, M.A.; REHIM, M.H.A. Preparation of conductive paper composites based on natural cellulosic fibers for packaging applications. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, p. 1027-1032, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.044>.
- [113] DALLEL, M. Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima* L.): Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil. Tese (Docteur de L'université de Haute Alsace) - Université de Haute Alsace, Mulhouse, 2012. <https://theses.hal.science/tel-00844129>.
- [114] SHALWAN, A.; YOUSIF, B.F. In state of art: mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, v. 48, p. 14-24, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.07.014>.
- [115] JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, v. 29, p. 187-207, 2008. <https://doi.org/10.1002/pc.20461>.
- [116] RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. *Acta Crystallographica*, v.14, p. 1180-1185, 1961. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61003429>.
- [117] VAROL, E.A.; MUTLU, U. TGA-FTIR Analysis of Biomass Samples Based on the Thermal Decomposition Behavior of Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. *Energies*, v. 16, p. 3674-, 2023. <https://doi.org/10.3390/en16093674>.
- [118] TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 38, p. 1710-1721, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.02.004>.
- [119] KARGARZADEH, H.; GALESKI, A.; PAWLAK, A. PBAT green composites: Effects of kraft lignin particles on the morphological, thermal, crystalline, macro and micromechanical properties. *Polymer*, v. 203, p. 1-11, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122748>.
- [120] PAN, H.W.; JU, D.D.; ZHAO, Y.; WANG, Z.; YANG, H.L.; ZHANG, H.L.; DONG, L. Mechanical properties, hydrophobic properties and thermal stability of the biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/maleated thermoplastic starch blown films. *Fibers and Polymers*, v. 17, p. 1540-1549, 2016. <https://doi.org/10.1007/s12221-016-6379-x>.

- [121] ZHAI, X.; WANG, W.; ZHANG, H.; DAI, Y.; DONG, H.; HOU, H. Effects of high starch content on the physicochemical properties of starch/PBAT nanocomposite films prepared by extrusion blowing. *Carbohydrate Polymers*, v. 239, p. 1-9, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116231>.
- [122] CABAN, R. FTIR-ATR spectroscopic, thermal and microstructural studies on polypropylene-glass fiber composites. *Journal of Molecular Structure*, v. 1264, p. 1-8, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133181>.
- [123] KATAKOJWALA, R.; MOHAN, S.V. Microcrystalline Cellulose Production from Sugarcane Bagasse: Sustainable Process Development and Life Cycle Assessment. *Journal of Cleaner Production*, v. 249, p. 1-12, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119342>.
- [124] ZUO, Y.; GU, J.; YANG, L.; QIAO, Z.; TAN, H.; ZHANG, Y. Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified corn starch by the dry method. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 62, p. 241-247, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.08.032>.
- [125] SAIN, M.; PANTHAPULAKKAL, S. Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. *Industrial Crops and Products*, v. 23, p. 1-8, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.01.006>.
- [126] WEI, D.; WANG, H.; XIAO, H.; ZHENG, A.; YANG, Y. Morphology and mechanical properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, v. 123, p. 275-282, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.058>.
- [127] HUANG, M.F.; YU, J.G.; MA, X.F. Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, v. 45, p. 7017-7023, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.07.068>.
- [128] SUN, X.F.; XU, F.; SUN, R.C.; FOWLER, P.; BAIRD, M.S. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, p. 15-26, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.11.012>.
- [129] GARCIA, P.S.; GROSSMANN, M.V.E.; SHIRAI, M.A.; LAZARETTI, M.M.; YAMASHITA, F.; MULLER, C.M.O; MALI, S. Improving action of citric acid as

compatibilizer in starch/polyester blown films. *Industrial Crops and Products*, v. 52, p. 305-312, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.001>.

[130] PAWLAK, A; MUCHA, M. Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. *Thermochimica Acta*, v. 396, p. 153-166, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00523-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00523-3).

[131] WANG, F.; SUN, X.; ZAN, J.; LI, M.; LIU, Y.; CHEN, J. Terahertz spectra and weak intermolecular interactions of nucleosides or nucleoside drugs. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 265, p. 1-13, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120344>.

[132] PINHEIRO, I.F.; FERREIRA, F.V.; SOUZA, D.H.S.; GOUVEIA, R.F.; LONA, L.M.F.; MORALES, A.R.; MEI, L.H.I. Mechanical, rheological and degradation properties of PBAT nanocomposites reinforced by functionalized cellulose nanocrystals. *European Polymer Journal*, v. 97, p. 356-365, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.10.026>.

[133] WU, C.S. Characterization of cellulose acetate-reinforced aliphatic-aromatic copolyester composites. *Carbohydrate Polymers*, v. 87, p. 1249-1256, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.009>.

[134] MOUSTAFA, H.; GUIZANI, C.; DUPONT, C.; MARTIN, V.; JEGUIRIM, M.; DUFRESNE, A. Utilization of torrefied coffee grounds as reinforcing agent to produce high-quality biodegradable PBAT composites for food packaging applications. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 5, p. 1906-1916, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02633>.

[135] LI, J.; LAI, L.; WU, L.; SEVERTSON, S.J.; WANG, W.J. Enhancement of water vapor barrier properties of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) films with highly oriented organomontmorillonite. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 6, p. 6654-6662, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00430>.

[136] DIGABEL, F. Le; AVÉROUS, L. Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 66, p. 537-545, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.04.023>.

[137] GUIMARÃES, J.M.; BOTARO, V.R.; NOVACK, K.M.; TEIXEIRA, F.G.; TONOLI, G.H.D. High moisture strength of cassava starch/polyvinyl alcohol-compatible blends for the

packaging and agricultural sectors. *Journal of Polymer Research*, v. 22, p. 1-18, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0834-z>.

[138] SUGANO-SEGURA, A.T.R.; TAVARES, L.B.; RIZZI, J.G.F.; ROSA, D.S.; SALVADORI, M.C.; dos SANTOS, D.J. Mechanical and thermal properties of electron beam-irradiated polypropylene reinforced with Kraft lignin. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 139, p. 5-10, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.05.016>.

[139] ELDER, T. Quantum chemical determination of Young's modulus of lignin. Calculations on a β -O-4' model compound. *Biomacromolecules*, v. 8, p. 3619-3627, 2007. <https://doi.org/10.1021/bm700663y>.

[140] MORELLI, C.L.; BELGACEM, M.N.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R.E.S.; CRISCI, A.; BRAS, J. Supramolecular aromatic interactions to enhance biodegradable film properties through incorporation of functionalized cellulose nanocrystals. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 83, p. 80-88, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.038>.

[141] CHEN, R.; ABDELWAHAB, M.A.; MISRA, M.; MOHANTY, A.K. Biobased ternary blends of lignin, poly(lactic acid), and poly(butylene adipate-co-terephthalate): the effect of lignin heterogeneity on blend morphology and compatibility. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 22, p. 439-448, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10924-014-0704-5>.

[142] NOBREGA, M.M.; OLIVATO, J.B.; GROSSMANN, M.V.E.; BONA, E.; YAMASHITA, F. Effects of the incorporation of saturated fatty acids on the mechanical and barrier properties of biodegradable films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 124, p. 3695-3703, 2012. <https://doi.org/10.1002/app.35250>.

[143] LIN, Y.; CHEN, W.; MENG, L.; WANG, D.; LI, L. Recent advances in post-stretching processing of polymer films with in situ synchrotron radiation X-ray scattering. *Soft Matter*, v. 16, p. 3599-3612, 2020. <https://doi.org/10.1039/C9SM02554E>.

[144] XING, Q.; RUCH, D.; DUBOIS, P.; WU, L.; WANG, W.J. Biodegradable and high-performance poly(butylene adipate-co-terephthalate)-Lignin UV-blocking films. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 5, p. 10342-10351, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02370>.

- [145] LATIF, R.; SAIF WAKEEL, KHAN, N.Z.; SIDDIQUEE, A.N.; VERMA, S.L.; KHAN, Z.A. Surface treatments of plant fibers and their effects on mechanical properties of fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 38, p. 15-30, 2019. <https://doi.org/10.1177/0731684418802022>.
- [146] JAVANSHOUR, F.; PRAPAVESIS, A.; POURNOORI, N.; SOARES, G.C.; ORELL, O.; PÄRNÄNEN, T.; KANERVA, M.; VAN VUURE, A.W.; SARLIN, E. Impact and fatigue tolerant natural fibre reinforced thermoplastic composites by using non-dry fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 161, p. 1-10. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107110>.
- [147] CHEN, J.; WANG, X.; LONG, Z.; WANG, S.; ZHANG, J.; WANG, L. Preparation and performance of thermoplastic starch and microcrystalline cellulose for packaging composites: Extrusion and hot pressing. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 165, p. 2295-2302, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.117>.
- [148] SHAH, S.Z.H.; KARUPPANAN, S.; MEGAT-YUSOFF, P.S.M.; SAJID, Z. Impact resistance and damage tolerance of fiber reinforced composites: A review. *Composite Structures*, v. 217, p. 100-121, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.03.021>.
- [149] OKSMAN, K. Mechanical properties of natural fibre mat reinforced thermoplastic. *Applied Composite Materials*, v. 7, p. 403-414, 2000. <https://doi.org/10.1023/A:1026546426764>.
- [150] BAX, B.; MÜSSIG, J. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. *Composites Science and Technology*, v. 68, p. 1601-1607, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.01.004>.
- [151] BLEDZKI, A.K.; JASZKIEWICZ, A.; SCHERZER, D. Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 40, p. 404-412, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.01.002>.

ANEXO I



新疆蓝山屯河聚酯有限公司

XINJIANG BLUE RIDGE TUNHE POLYESTER CO., LTD.

Biodegradable Resin PBAT/PBS

General Introduction

As a subsidiary company of Xinjiang Blue Ridge Tunhe Chemical, Xinjiang Blue Ridge Tunhe Polyester Co., Ltd is an innovative company, relying on the advantages of Xinjiang's local plentiful natural resources, boasting of the most advanced production facilities in the industry and concept of green development. The company is dedicated to producing biodegradable and compostable resin PBAT and PBS with current capacity 10000mt per year. Meanwhile another new project of PBAT and PBS is under construction with capacity 60000mt per year that will be completed end of 2018. Thanks to the cooperation with Tsinghua University to get cutting- edge continuous production technology and our 21 years of polymerization experience in polyester industry, the quality of our PBAT and PBS is the best in China and widely recognized by customers around the world.

Tunhe's PBAT and PBS are completely compostable according to various international standards and regulations like European standard EN 13432 and American Standard ASTM 6400, which will be eventually biodegraded to carbon dioxide, water and biomass when metabolized in the soil or compostable under standard conditions. Our resins are also certified by Ok Compost, BPI, ABAM, JBPA, FDA, EU FoodContact regulations, etc.



Compared with other biodegradable plastics, PBAT and PBS have excellent mechanical performance, almost same as PP and ABS, good heat resistance and outstanding processability allows it to be variously processed on conventional blown film plants, it is the best biodegradable plastic in terms of processability in current market and can be blended with a great quantity of calcium carbonate and starch etc. to produce cost effective products.

PBAT

Poly(butylene adipate-co-terephthalate)

Grade

TH801T

Molecular formula

$$\text{H}-(\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-)_n-(\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-)_m-\text{H}$$

CAS NO

55231-08-8

Color

Natural white

Raw material

BDO (1,4-butanediol), PTA (terephthalic acid)

Adipic Acid

Application

shopping bags

mulching films

paper coating

labels

other packaging materials



Technical Data

Typical Property	Unit	Test Method	Result
Density	g/cm ³	ISO 1183	1.21
MFR 1900°C,2160g	g/10min	ISO 1133	2.5~4.5
Melting Point	°C	ISO 11357	116~122
Vicat A/50	°C	ISO 306	≥80
Tensile Strength	MPa	ISO 527	≥25
Elongation	%	ISO 527	≥400
Moisture	%		≤0.06

Max Thickness of Film:

61µm

Package

25kg aluminum bag, each 20' container can load 17mt 800kg
aluminum big bag, each 20' container can load 16mt

Storage

Temperatures during transportation and storage should not exceed 70°C. Keep resin in dry and ventilated warehouse to prevent moisture. Avoid contacting with soil, water and sludge, and no exposure to direct sunlight and extreme temperature. The maximum shelf life is 2 years in ambient temperature of 23°C if the package has been tightly sealed.

Drying

It is recommended to pre-dry the material prior to getting the best processing performance. If the moisture of the resin is less than 0.05% pre-drying may not be needed. Typical drying conditions: 2 hours at 80°C (175°F).



Processing Guide

TH801T is not suitable for direct film blowing, it is suggested to add slip additive like SiO₂ or CaCO₃, it can also be blended with starch, PLA, PHA, cellulosic etc. Normally the extrusion temperature is 140°C -170°C which depends on formula and processing machine, it is important to make sure the blowing machine starts from the lowest temperature. If the blowing performance is not optimized it is recommended to increase the temperature by 5°C.

