

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DA LARANJA
PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS BIODEGRADÁVEIS EM MATRIZ DE
PBS

Aline Vasconcelos Duarte

São Carlos-SP
2021

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DA LARANJA
PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS BIODEGRADÁVEIS EM MATRIZ DE
PBS

Aline Vasconcelos Duarte

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr.^a Sílvia Helena Prado Bettini

Coorientador: Dr.^a Talita Rocha Rigolin

Agência Financiadora: CNPq – Processo: 134273/2019-2

São Carlos-SP
2021

DEDICATÓRIA

À minha mãe, que por 30 anos dedicou a sua vida ao ensino igualitário e de qualidade de crianças da cidade de Cáceres-MT.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Cariri
(2019).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Aline Vasconcelos Duarte, realizada em 24/09/2021.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Profa. Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza (FEI)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

À professora Silvia Helena pela orientação, paciência e todo auxílio disponibilizado.

À Talita pela co-orientação, conselhos e por me tranquilizar em todos os momentos.

À Citrosuco, pela doação da Fibra Residual.

Ao grupo de pesquisa da professora Silvia, e em especial, a Laís e Livia.

Aos técnicos dos laboratórios do Dema, Osvaldinho, César e Lourival.

Ao laboratório de Polímeros Biodegradáveis.

Ao laboratório de Caracterização Estrutural.

Aos professores da banca, Juliano e Adriana.

À minha mãe, Marisa Vasconcelos, pelo amor incondicional.

Ao meu pai, José Duarte Sobrinho, por sempre acreditar em mim.

Ao meu irmão, Matheus Benjamin, pelo incentivo e apoio em todas as circunstâncias.

Ao meu namorado, Claudio Júnior, por sempre estar comigo, nos melhores e piores momentos.

Às minhas amigas Alice Palheta, Edilainea Melo, Ellen Cristine, Glenda Chaves e Herica Thamiris.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudos, processo 134273/2019-2.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O uso de polímeros biodegradáveis é uma solução parcial para a problemática da poluição plástica ambiental, já que os polímeros convencionais são resistentes a muitas influências ambientais e podem demorar séculos para serem consumidos por completo pela natureza. Apesar dos benefícios ambientais e características técnicas suficientes para muitas aplicações, os polímeros biodegradáveis, em geral, têm como limitação o seu desempenho e custo, relativamente menos atrativos que os convencionais. A fibra residual (FR) que é um subproduto das indústrias de suco de laranja, pode ser plastificada com glicerol, sob elevadas temperaturas e deformações em cisalhamento, formando a fibra termoplástica (TPF). A TPF, por sua vez, pode reduzir os custos dos polímeros biodegradáveis, aumentar a sua biodegradabilidade, além de agregar valor aos resíduos agroindustriais. Dessa forma, foram produzidos corpos de prova injetados de poli(succinato de butileno), ou PBS, com adição de TPF em teores de até 50%, em massa. O impacto da concentração de TPF em PBS foi avaliado por análises mecânicas (Tração), térmicas (Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Termogravimétrica), reológicas, morfológicas (Microscopia Eletrônica de Varredura) e de massas molares (Cromatografia por Exclusão de Tamanho), além da simulação da perda de massa por enterramento. Apesar de TPF não ter alterado significativamente as massas molares de PBS, com os ensaios reológicos, percebe-se uma tendência para a formação de uma rede física de interação, com adições de TPF a partir de 30%. Mesmo com indícios de adesão entre as fases pectina/fibras lignocelulósicas e pectina/PBS, as propriedades mecânicas dos compostos foram reduzidas, o que foi sugerido ser decorrente do excedente de glicerol e/ou características mecânicas de TPF. A perda de massa, surgimento de uma população com menores massas molares e formação de orifícios na superfície de PBS/50TPF, comparativamente a superfície de PBS, fundamentam que TPF possui potencial para aumentar a biodegradabilidade de produtos plásticos.

Palavras-chave: fibra termoplástica; PBS; compostos; biodegradabilidade.

ABSTRACT

REUTILIZATION OF ORANGE AGRO-INDUSTRY WASTE FOR THE DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE COMPOUNDS IN PBS MATRIX

The employment of biodegradable polymers is a partial solution to the problem of environmental plastic pollution, since conventional polymers are resistant to many environmental influences and it may take centuries for them to disappear completely from nature. Despite the environmental benefits and technical properties suitable for many applications, biodegradable polymers are generally limited by their performance and cost, which are relatively less attractive than conventional polymers. The residual fiber (RF), which is a by-product of the orange juice industries, can be plasticized with glycerol, under high temperatures and shear strain, resulting in the thermoplastic fiber (TPF). The use of TPF can reduce the costs of biodegradable polymers, enhance their biodegradability, and add value to agro-industrial waste. Thus, injected poly(butylene succinate), or PBS, specimens were produced with TPF additions in up to 50% mass fraction. The impacts of TPF content in PBS were evaluated by mechanical (tensile testing), thermal (Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis), rheological, morphological (Scanning Electron Microscopy) and molecular weight (Size Exclusion Chromatography) analyses, in addition to the simulation of weight loss by burial. Although TPF did not significantly modify the PBS molecular weight, the rheological experiments have shown a trend for the formation of a physical interaction network with TPF additions from 30% onwards. Despite evidences of adhesion between the pectin/lignocellulosic fiber and pectin/PBS phases, the mechanical properties of the compounds were reduced, which was suggested to be due to excess glycerol and/or TPF mechanical characteristics. The weight loss, the appearance of a population with lower molecular weight, and the formation of holes on the PBS/50TPF surface, compared to the PBS surface, substantiate that TPF has potential to enhance the biodegradability of plastic products.

Keywords: Thermoplastic fiber; PBS; Compounds; Biodegradability.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Polímeros biodegradáveis: problemática e definição	5
2.2 Fatores bióticos.....	9
2.3 Fatores abióticos.....	11
2.4 PBS: síntese, estrutura e propriedades	15
2.5 Biodegradação do PBS.....	23
2.6 Agroindústria da laranja	30
2.7 Estrutura e composição da laranja.....	31
2.8 Comportamento de gelificação da pectina	40
2.9 Uso de resíduos da agroindústria da laranja em termoplásticos.....	44
2.10 Definição de compósitos e blendas.....	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 Materiais	51
3.2 Metodologia	53
3.2.1 Produção da TPF	54
3.2.2 Obtenção dos compostos.....	55
3.2.3 Caracterização dos compostos	57
3.2.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	57
3.2.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	58
3.2.3.3 Ensaios Reológicos	58

3.2.3.4 Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)	59
3.2.4 Conformação dos compostos.....	60
3.2.4.1 Injeção de corpos de prova	60
3.2.5 Caracterização mecânica por tração.....	61
3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
3.2.7 Perda de massa por enterramento.....	62
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1 Análise das propriedades térmicas de PBS e PBS/TPF	67
4.1.1 Caracterização térmica de PBS e PBS/TPF através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	67
4.2.1 Caracterização térmica de PBS e PBS/TPF através da Análise Termogravimétrica (TGA).....	72
4.2 Avaliação da degradação do PBS e PBS/TPF	76
4.3 Análise das propriedades reológicas de PBS e PBS/TPF	79
4.4 Propriedades mecânicas sob tração dos corpos de prova de PBS e PBS/TPF	92
4.5 Análise morfológica por MEV de PBS e PBS/TPF	96
4.6 Perda de massa em solo dos corpos de prova injetados.....	101
5 CONCLUSÕES	111
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	115
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Propriedades do PBS em comparação com outros plásticos. Adaptada de [31].	22
Tabela 3.1 – Características e propriedades do BioPBS FZ91PM/FZ91PB [75].	51
Tabela 3.2 - Quantificação da FR [3].	52
Tabela 3.3 – Formulações para extrusão dos compostos	56
Tabela 4.1 – T_c e ΔH_c a partir do DSC e análise ANOVA de um fator, de PBS e seus compostos	68
Tabela 4.2 – T_g , T_m (pico 1 e 2) e ΔH_m (pico 1 e 2) de PBS e seus compostos, com análise ANOVA de um fator.	70
Tabela 4.3 – T_0 , T_F , $T_{máx}$ e porcentagem de perda de massa (Δm) para cada pico verificado no TGA.	75
Tabela 4.4 – Massas molares e polidispersão de PBS e PBS/TPF extrudados e injetados	78
Tabela 4.5 – Massas molares médias e polidispersão de PBS pellet, extrudado e injetado.	79
Tabela 4.6 – Concentração de fibras lignocelulósicas e pectina nos compostos	82
Tabela 4.7 - Média e desvio-padrão a partir de ANOVA de um fator e nível de significância de 0,05, das propriedades mecânicas dos corpos de prova ensaiados sob tração	93
Tabela 4.8 - Porcentagem de perda de massa dos corpos de prova enterrados ao longo do tempo, com análise ANOVA de um fator, nível de significância de 0,05 e teste Tukey	101
Tabela 4.9 – Massas molares médias e polidispersão (IPD) do PBS presente nos corpos de prova injetados antes e após 30, 60 e 90 dias de enterramento ...	106

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Classificação dos bioplásticos segundo a European Bioplastics. Adaptada de [14].	7
Figura 2.2 – Hidrólise em poliésteres. Adaptada de [23].	14
Figura 2.3 – Etapas de Biodegradação. Adaptada de [18].	15
Figura 2.4 - Estrutura do PBS.	16
Figura 2.5 - DSC do PBS após cristalização não isotérmica. Adaptada de [32].	18
Figura 2.6 - TMDSC do PBS após cristalização não isotérmica, com fluxo total de calor (T), fluxo de calor não reversível (NR) e fluxo de calor reversível (R). Adaptada de [32].	19
Figura 2.7 – Cristalização do PBS a 70°C (a) e a 90°C (b) [30].	20
Figura 2.8 – Morfologia esferulítica de PBS cristalizado isotermicamente em 70 °C (a), 80 °C (b), 90 °C (c) e 100 °C (d). Adaptada de [33].	21
Figura 2.9 – Filmes de PBS degradados por cutinase (a) e lipozyme CALB (b) [35].	24
Figura 2.10 – Perda de massa do PBS e seus compósitos com SRF. Adaptada de [36].	26
Figura 2.11 – DSC (a) e TGA (b) do PBS antes e depois do enterramento de 100 dias. Adaptada de [36].	27
Figura 2.12 – Biodegradação das amostras de PBS em condições controladas de compostagem. Adaptada de [37].	28
Figura 2.13 – GPC antes e depois da compostagem dos filmes de PBS. Adaptada de [37].	29
Figura 2.14 - Estrutura fisiológica da laranja. Adaptada de [40].	32
Figura 2.15 - Estrutura molecular da celulose. Adaptada de [45].	33
Figura 2.16 - Estrutura molecular da hemicelulose [50].	34
Figura 2.17 - Estrutura da lignina em madeira mole [52].	35
Figura 2.18 – Estrutura química da Homogalacturonana (HG) na pectina [58].	37
Figura 2.19 – Esquema da estrutura da pectina [58].	37
Figura 2.20 – Unidades de ácido galacturônico. Adaptada de [60].	38

Figura 2.21 – Mecanismos químicos de degradação da pectina [56].....	39
Figura 2.22 – a) Mecanismo de gelificação da ATM, b) Mecanismo de gelificação da BTM. Adaptada de [64].	41
Figura 2.23 - Viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento de soluções com 3, 5 e 8% de pectina. Adaptada de [65].....	42
Figura 2.24 – G' , G'' e $\tan\delta$ de géis de ATM e BTM. Adaptado de [66].....	43
Figura 2.25 – Estrutura química do ácido cítrico [74].	49
Figura 3.1 – FR como recebida pela Citrosuco.	52
Figura 3.2 – Resumo do procedimento experimental aplicado.....	54
Figura 3.3 - Esquema da rosca que foi utilizada para extrusão da TPF [3].....	55
Figura 3.4 – Filamentos e Pellets de TPF.	55
Figura 3.5 – Pellets dos compostos.	57
Figura 3.6 – Injetora utilizada para obtenção dos corpos de prova.	60
Figura 3.7 – Corpos de prova tipo I obtidos por injeção (0 a 50% de TPF, da esquerda para a direita).	61
Figura 3.8 – Sistema construído para enterramento de corpos de prova.....	64
Figura 4.1 – Resfriamento no DSC para PBS, TPF e seus compostos.....	67
4.2 - Segundo aquecimento no DSC para PBS, TPF e seus compostos.	68
Figura 4.3 – Curvas TG e DTG para PBS	72
Figura 4.4 – Curvas de TG e DTG para TPF.....	73
Figura 4.5 – Curvas de TG e DTG para 10% TPF (a), 10% TPF + AC (b), 20% TPF (c), 30% TPF (d), 40% TPF (e) e 50% TPF (f).....	74
Figura 4.6 – Curvas de massa molar do PBS e seus compostos com TPF.	77
Figura 4.7 – Curvas de massa molar do PBS e PBS/TPF injetados	77
Figura 4.8 – Curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento, de PBS e seus compostos com TPF	80
Figura 4.9 – Esquema ilustrativo do compósito de fibras lignocelulósicas em matriz de pectina, inserido em PBS	83
Figura 4.10 – Módulo de armazenamento (G') e perda (G'') de PBS (a), 10% de TPF (b) e 10% de TPF + AC (c)	85
Figura 4.11 – Módulo de armazenamento (G') e perda (G'') de 20% de TPF (a) e 30% de TPF (b)	86

Figura 4.12 – Módulo de armazenamento (G') e (G'') de 40% (a) e 50% (b) de TPF	86
Figura 4.13 - Variação do fator de perda de PBS e PBS/TPF	88
Figura 4.14 – Espectro de relaxação de PBS e seus compostos com TPF	89
Figura 4.15 – Curvas médias de tensão-deformação dos corpos de prova injetados, ensaiados sob tração	92
Figura 4.16 - Micrografias de MEV do a) PBS, b) 10% TPF, c) 10% TPF + AC, d) 20% TPF, e) 30% TPF, f) 40% TPF e g) 50% TPF. Aumento de 500x	97
Figura 4.17 - Micrografias de MEV do a) PBS, b) 10% TPF, c) 10% TPF + AC, d) 20% TPF, e) 30% TPF, f) 40% TPF e g) 50% TPF. Aumento de 1000x	99
Figura 4.18 – PBS (a) e PBS/50TPF (b) após a extração da fase formada por pectina e fibras lignocelulósicas	100
Figura 4.19 – Avaliação da perda de massa (gramas) ao longo do tempo (dias)	102
Figura 4.20 – Análise visual dos corpos de prova injetados para os compostos PBS/TPF, antes e após o enterramento, nos tempos de 0, 30, 60 e 90 dias .	104
Figura 4.21 - Curvas de massa molar do PBS (a) e PBS nas formulações de 10% (b), 10% + AC (c) com 0, 30, 60 e 90 dias de enterramento	105
Figura 4.22 – Curvas de massa molar do PBS nas formulações com 20% (d), 30% (e), 40% (f) e 50% de TPF (g) com 0, 30, 60 e 90 dias de enterramento	106
Figura 4.23 - Curvas de massa molar de PBS, 10% TPF, 10% TPF + AC, 20% TPF, 30% TPF, 40% TPF E 50% TPF com 90 dias de enterramento	108
Figura 4.24 - superfícies de PBS (a) e 50% de TPF (b) após 90 dias de enterramento	109

1 INTRODUÇÃO

A produção e exportação de laranja e seus derivados atingem valores expressivos e, para o setor agrícola, tornam o Brasil um dos mais importantes países do mundo. Sabe-se que a grande maioria da laranja que é produzida no Brasil transforma-se em suco e que aproximadamente 50% em peso do fruto, torna-se resíduo durante esse processo [1]. Infelizmente, uma estrutura eficaz de destinação dos resíduos e subprodutos gerados pelo setor agrícola não acompanhou o crescimento e desenvolvimento da produção agroindustrial. Dessa forma, muitos desses resíduos, como os da laranja, que têm potencial para compor bens de consumo, e mesmo embalagens biodegradáveis, são descartados.

Os resíduos gerados na produção de suco de laranja são, por vezes, convertidos em complemento alimentar para rebanhos, no entanto, com excedente de produção. Ainda, durante a secagem do bagaço na própria indústria de suco de laranja, são empregadas elevadas temperaturas, o que pode produzir fuligem, causando um problema ambiental. Ou seja, há um potencial poluidor associado. Além disso, pode-se evidenciar que a maioria dos resíduos gerados na produção de suco de laranja são descartados devido a deficiência na infraestrutura para o seu gerenciamento [1].

Com o objetivo da valorização do resíduo, frente aos novos direcionamentos da economia circular, fibras naturais têm sido incorporadas em materiais termoplásticos para redução de custos e aumento da capacidade de biodegradação [2]. O uso de resíduos da agroindústria da laranja associado ao poli(adipato-co-tereftalato de butileno) ou PBAT, por exemplo, mostrou-se uma alternativa em potencial para a produção de filmes extrudados e produtos injetados, segundo o estudo de Motezuki [3]. Para isso, foi produzido anteriormente a *thermoplastic fiber* (TPF ou fibra termoplástica), que se caracteriza como o resíduo da polpa de laranja plastificado através de cisalhamento e temperatura [4].

Polímeros biodegradáveis como o PBAT podem ter sua biodegradabilidade aumentada quando associados aos resíduos de laranja, já

que os microrganismos os degradam preferencialmente. Enquanto o PBAT é, em parte, constituído por tereftalato de butileno que não biodegrada, nas condições consideradas nas normas vigentes (solo ou composto), PBS é classificado como biodegradável pela norma ISO 14855 [5]. Assim, essa substituição de PBAT por PBS traria boas perspectivas para a obtenção de um produto com maior potencial de biodegradação em condições adequadas de descarte.

O PBS é um polímero biodegradável, flexível, facilmente processado em equipamentos já utilizados na indústria e, por isso, apresenta um grande potencial na substituição dos polímeros convencionais, como polietilenos. Estes são usados comumente na produção de filmes em geral e possuem uma boa relação custo-benefício.

Apesar das características técnicas e ambientais proporcionadas pelos polímeros biodegradáveis, polímeros convencionais, como as poliolefinas, apresentam desempenho e custo, relativamente mais atrativos. Em contrapartida, polietilenos, utilizados em embalagens de uso único, podem demorar séculos para serem consumidos por completo pela natureza [6]. A falta de políticas públicas efetivas e de medidas educativas para o descarte correto e reciclagem de tais produtos, acaba promovendo a problemática da poluição plástica ambiental.

A implementação dos polímeros biodegradáveis no mercado seria uma solução parcial à problemática discutida. Contudo, apesar da realização de muitos estudos que demonstram a eficácia da substituição de polímeros convencionais por PBS, sabe-se que, de maneira geral, os polímeros biodegradáveis são mais caros que os convencionais. Com isso, a composição de materiais biodegradáveis com resíduos agroindustriais torna-se uma medida viável e que traz contribuições econômicas e ambientais para a sociedade.

Diante de tudo que foi discutido e a partir da determinação de alguns pontos principais, como: a relevância dos materiais plásticos para a sociedade; a necessidade de substituição de plásticos convencionais por polímeros biodegradáveis, principalmente os de uso único; da possibilidade de substituição desses por PBS; e da real capacidade dos resíduos da agroindústria da laranja

em aumentar a biodegradação e tornar esse material mais competitivo comercialmente, tem-se a relevância desse trabalho.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O presente estudo objetiva avaliar a influência da incorporação de diferentes teores de um resíduo da produção industrial de suco de laranja plastificado (TPF), em matriz de PBS, visando a valorização de tais resíduos e a obtenção de produtos injetados com maior biodegradabilidade. As influências dos vários fatores associados à sua presença e ao aumento das concentrações nos compostos são investigadas, bem como a perda de massa em solo.

1.1.2 Objetivos específicos

- Verificação da processabilidade de TPF;
- Conformação de produtos injetados de PBS/TPF, com concentrações mássicas de 0, 10, 20, 30, 40 e 50% de TPF;
- Verificação da capacidade de compatibilização de Ácido Cítrico (AC) na formulação 90/10 (PBS/TPF);
- Análise das possíveis interações das fases associados ao composto, ou seja, pectina/fibras lignocelulósicas e pectina/PBS;
- Avaliação das propriedades térmicas, massas molares, reológicas, mecânicas e morfológicas dos compostos e como essas variam com a concentração de TPF;
- Avaliação da perda de massa de PBS e PBS/TPF após diferentes períodos de exposição ao solo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Polímeros biodegradáveis: problemática e definição

Atualmente não é possível destacar qual material é o representante de todo o desenvolvimento que a sociedade vive, contudo, certamente os polímeros fazem parte dele. Isso se deve pois tais materiais apresentam alta versatilidade, facilidade de processamento, leveza e são obtidos através de matérias-primas relativamente baratas. Dessa forma, estes materiais estão presentes em inúmeros setores, como o de embalagens, roupas, brinquedos, calçados, circuitos eletrônicos, revestimentos e vedações [7].

Mesmo com a inegável contribuição de polímeros em embalagens, na área médica, automobilística, entre outros, o seu consumo exacerbado tem produzido danos ambientais significativos, devido a sua alta durabilidade e estabilidade. Por isso, esses são considerados resistentes a muitas influências ambientais e como resultado, os polímeros se acumulam nas cidades, lixões, aterros sanitários e na natureza [8].

Apesar do consumo em larga escala dos plásticos sintéticos ter ocorrido mais expressivamente após a Segunda Guerra Mundial, a produção desse material já supera a maioria dos outros materiais fabricados pelo homem, porém mais de 75% do volume que já foi produzido foi descartado [9]. De acordo com o relatório "*Current industry position on plastic production and recycling*", a tendência mundial é de que até 2050 o volume de produção de plástico seja quadruplicado [10] e, caso não haja uma intervenção significativa, a relação que em 2014 era de 5kg de peixe para cada 1kg de plástico nos oceanos (5:1), será, em 2050, menor que 1:1, ou seja, existirão mais plásticos do que peixes nos oceanos, em termos de massa [11]. Assim, diante dessa problemática, torna-se evidente a urgência de novas práticas, como a redução do consumo, gerenciamento dos resíduos sólidos, reutilização dos materiais, incineração, reciclagem, utilização de polímeros biodegradáveis, e principalmente, intervenção através da associação entre políticas públicas e medidas educativas, já que o cerne da questão é o descarte inadequado dos plásticos pela população, indústrias e a sociedade como um todo [12].

Existem várias definições para polímeros biodegradáveis de acordo com o campo de aplicação deste material, o contexto e as organizações-padrão utilizadas. Segundo a norma ASTM 6400 [13], o plástico biodegradável é aquele capaz de sofrer um processo degradativo envolvendo a ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas. Deve-se considerar, também, a influência das reações abióticas como fotodegradação, oxidação e hidrólise, que podem alterar o polímero antes ou durante este processo, agindo em sinergia com a degradação biológica.

Desta forma, torna-se importante para a sociedade o uso de polímeros biodegradáveis, principalmente no que se refere às aplicações que possuem um ciclo de vida curto, ou mesmo único, como as sacolas plásticas, os canudinhos, copos descartáveis, algumas máscaras e luvas usadas durante a pandemia da COVID-19, dentre outras.

Para maior elucidação dos conceitos envolvidos, algumas abordagens sobre bioplásticos, materiais biodegradáveis e materiais de fontes naturais serão apresentadas.

Segundo a *European Bioplastics* [14], os bioplásticos (*bioplastics*) compõem uma família de materiais com diferentes propriedades e aplicações, que podem ser originados de fontes naturais, serem biodegradáveis, ou apresentarem as duas características. De acordo com o esquema inserido na Figura 2.1, é possível identificar onde os bioplásticos se encaixam.

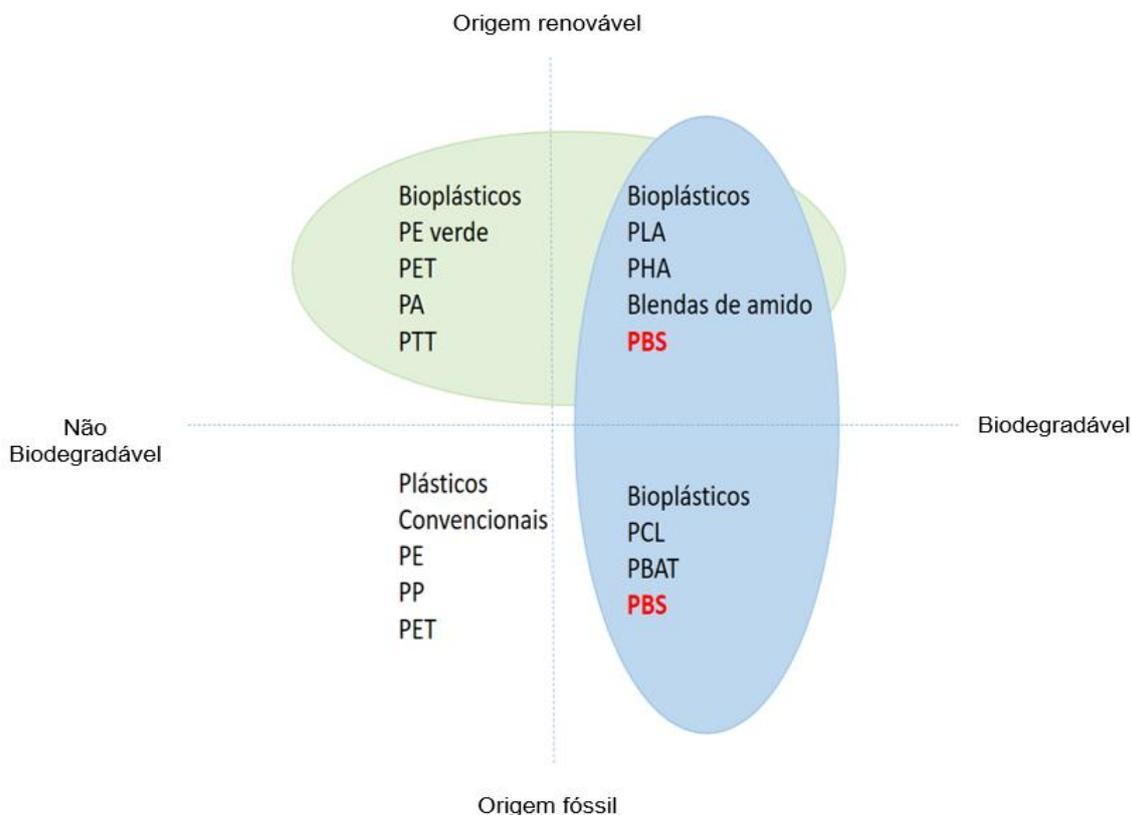


Figura 2.1 - Classificação dos bioplásticos segundo a European Bioplastics. Adaptada de [14].

Como visto acima, os *commodities* que são os materiais poliméricos mais comercializados hoje em dia, são não biodegradáveis e provenientes de fontes fósseis. Já os bioplásticos podem ser classificados em: materiais de fontes renováveis e não biodegradáveis (PE verde ou PET verde); biodegradáveis e de fontes renováveis; e, por fim, biodegradáveis e de fontes fósseis. Polímeros biodegradáveis como o PBS podem ser obtidos por fonte renovável ou fóssil [14].

Deve-se destacar que, dependendo do polímero biodegradável, sua estrutura, aplicação e meio em que for descartado, as taxas de biodegradação são alteradas. Por isso, com o objetivo de prever e determinar se o material é ou não biodegradável, foram formuladas no decorrer dos anos, normas que se baseiam em metodologias e análises específicas. Além disso, diante das preocupações ambientais e da cobrança por parte da sociedade civil, muitas empresas desenvolvem produtos que se dizem “biodegradáveis”. Dessa forma, as normas se fazem ainda mais imprescindíveis, já que são capazes de atestar

se realmente esse produto segue os requisitos necessários para ser considerado biodegradável.

A norma ASTM 5338 [15], por exemplo, determina a taxa de biodegradação aeróbia de materiais poliméricos expostos em ambiente de compostagem controlado, sob temperaturas termofílicas. A substância teste é exposta a um inóculo derivado de composto de resíduos sólidos urbanos, com aeração e umidade controladas, em que a taxa de conversão em CO₂ é avaliada a partir de método respirométrico. Essa norma, que é equivalente a ISO 14855 [5], propõe um ensaio com duração de até 180 dias, havendo a comparação do material teste com um controle positivo, como a celulose, e um controle negativo, como o polietileno.

Por sua vez, a ASTM D6003 [16] busca determinar a perda de massa dos materiais poliméricos expostos a um ambiente de compostagem aeróbia de resíduos sólidos municipais. Nesta, um ambiente com temperatura, aeração, e umidade é monitorado e controlado ao decorrer de todo o teste, para que sejam determinados o grau e a taxa de biodegradação aeróbia dos plásticos expostos. A norma ASTM G160 [17], avalia a susceptibilidade microbiana de materiais não metálicos enterrados em solo de laboratório, e acompanha o processo degradativo pela medida de algumas propriedades que podem ser afetadas com essa prática. Essas propriedades podem ser: coloração gerada nas amostras pelos microrganismos, aspecto visual do material do corpo de prova enterrado, mudanças físicas e mecânicas, como resistência à tração, flexibilidade e perda de massa, dentre outras. Ou seja, ao invés de quantificar os níveis gerados de CO₂ durante a degradação microbiana como as primeiras normas em destaque, nestas últimas, realiza-se o enterramento para que sejam verificadas as mudanças por ele ocasionadas.

A partir disso, sabe-se que um mesmo material pode ou não ser considerado passível à biodegradação em solo, a depender das condições da norma aplicada, que muitas vezes pode usar métodos diferentes para essa determinação. Cada norma, de maneira geral, se baseia em condições diferentes, como umidade, pH, meio de biodegradação (água, água marinha, solo, composto), presença ou ausência de oxigênio, temperatura, nutrientes e

tipo de população microbiana, por exemplo. Como consequência, muitas delas são capazes de comprovar a capacidade de biodegradação de um material, caso haja a mineralização do mesmo. Essa mineralização refere-se à transformação do carbono da cadeia polimérica em CO₂ e outros nutrientes, devido à ação dos microrganismos. Segundo LUCAS e colaboradores [18], essa mineralização é possível após três estágios, o de biodeterioração, biofragmentação e assimilação. Esses serão descritos no tópico 2.2, que refere-se à degradação devido aos fatores bióticos.

2.2 Fatores bióticos

Diante da relevância de uso dos polímeros biodegradáveis e da complexidade e variação desse processo, torna-se necessário o seu conhecimento. Como já destacado, para que um polímero seja de fato biodegradável, o mesmo deve atender a normas específicas, dependendo do ambiente, sendo capaz de passar pelas seguintes etapas de biodegradação: biodeterioração, biofragmentação e assimilação.

1) Biodeterioração: Nessa etapa, os fungos, bactérias ou protozoários entram em contato com o polímero e passam a se alimentar do substrato disponível. Com isso, ocorre um aumento gradativo da população desses microrganismos que se colonizam na superfície do material, formando uma estrutura conhecida como biofilme. Este pode provocar a erosão superficial ou em massa no material em questão, havendo a modificação de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Deve-se destacar que a biodeterioração pode ocorrer de três maneiras distintas, a física, a química e a enzimática. Na maneira física, as espécies microbianas secretam uma cola para aderirem à superfície, que se infiltra nos poros, aumentam seus tamanhos e provocam as trincas. Na química, as células dos organismos envolvidos produzem polímeros capazes de aumentar a sua taxa de penetração. Por fim, a enzimática necessita da presença de co-fatores que quebrem ligações específicas, como cátions e outras substâncias capazes de promover essa clivagem [18].

2) Biofragmentação: Sabe-se que um polímero é, por definição, uma macromolécula, com unidades que se repetem ao longo da mesma. Desta forma, por possuir uma elevada massa molar, é incapaz de atravessar a célula, parede ou membrana citoplasmática. Com isso, é necessário que haja cisão ou biofragmentação, para a transformação dessa macromolécula em oligômeros e monômeros. Essa fragmentação biótica propicia a despolimerização do material a partir da secreção de enzimas ou radicais livres, a depender do material em questão [18].

3) Assimilação: Posteriormente à biofragmentação, torna-se possível a etapa de assimilação. Esta é a única em que existe uma real integração dos átomos dos fragmentos do material polimérico no interior das células microbianas. Com a assimilação, é fornecido aos microrganismos, fontes de energia, elétrons e elementos necessários para a formação da estrutura celular, em que, dentro dessas células, as moléculas transportadas são oxidadas e geram trifosfatos de adenosina (ATP), produzindo e liberando CO_2 , H_2O , CH_4 e outros [18].

Diante das preocupações ambientais muitos polímeros biodegradáveis foram desenvolvidos. Esses, são aptos a sofrerem a biodeterioração, biofragmentação, assimilação e mineralização, ou seja, a biodegradação efetiva. Sendo assim, torna-se válido o estudo e compreensão de algumas variáveis do processamento, estrutura e demais características desses polímeros, já que as mesmas alteram a sua biodegradabilidade. Os elementos mais relevantes para a biodegradação serão mencionados brevemente ainda neste tópico.

A morfologia do polímero, incluindo a incidência da fase cristalina, tamanho, estrutura e número de cristalitos, são determinantes na biodegradabilidade do material. Domínios amorfos facilitam o acesso dos microrganismos, já que esses são menos ordenados e empacotados que as regiões cristalinas, as quais atuam como barreiras [19]. Dessa forma, todos os fatores, estruturais ou externos que aumentem a regularidade estrutural e a ordem espacial das moléculas poliméricas, aumentam o grau de cristalinidade [20], o que dificulta a biodegradação.

As cadeias poliméricas suficientemente flexíveis para se ajustar ao sítio ativo da enzima são mais facilmente degradadas por sistemas biológicos do que quando comparado a materiais mais rígidos. A mobilidade das cadeias está diretamente relacionada com a temperatura, já que, acima da temperatura de transição vítrea (T_g), a fase amorfa do polímero adquire energia suficiente para se movimentar. Assim, polímeros semicristalinos, que possuem T_g abaixo da temperatura de ensaio, são mais propícios a sofrerem biodegradação que aqueles que possuem T_g acima da temperatura ambiente [6,19].

Além disso, de maneira geral, polímeros de maior massa molar apresentam maior dificuldade de sofrer biodegradação. É conhecido que maiores massas molares indicam um aumento no enovelamento das cadeias [20,21]. Dessa forma, há uma redução no volume livre, o qual se refere a porção desocupada dentro da massa polimérica, já que quanto maior a massa molar, menos finais de cadeia o polímero possui, os quais tendem a aumentar o volume livre [21]. Assim, esse menor volume livre indica um menor volume para a penetração dos microrganismos e consequente biodegradação do material.

Sabe-se que para que um polímero, que é um material de alta massa molar, seja convertido em moléculas pequenas e tenha a capacidade de ser assimilado pelos microrganismos, além da fragmentação biótica, torna-se importante a associação aos fatores abióticos.

2.3 Fatores abióticos

A degradação ocasionada pelos fatores abióticos refere-se às mudanças estruturais (cisões ou reticulações, dentre outras) dos materiais poliméricos ao final do processo degradativo, com a perda de suas propriedades. Tal fato é decorrente das condições do ambiente em que o mesmo está inserido, ou seja, isso pode ocorrer durante o processamento, uso em serviço (curto ou longo prazo), nos aterros sanitários, dentre outros [22].

Muitos fatores podem iniciar ou até mesmo acelerar essa degradação, como temperatura, tensões cisalhantes ou extensionais e radiação. Ao analisar

o ciclo de vida de um material polimérico, pode-se concluir que, em todas as etapas, esse é submetido a fatores que podem promover essa degradação. Por exemplo, durante o processamento são impostas aos materiais elevadas tensões e temperaturas. Dependendo da função destinada do produto final, esse pode ser exposto a elevadas temperaturas ou radiação UV. Após o seu descarte, a presença de umidade e oxigênio podem culminar na degradação. Dessa forma, torna-se perceptível que as condições abióticas presentes nesses ambientes agem em conjunto, as quais serão descritas a seguir.

A estabilidade dos polímeros é, por vezes, afetada a partir de mudanças na temperatura e quando o material é submetido a uma temperatura, cuja a energia é superior à das ligações intramoleculares, tem-se a termólise. Essa estabilidade é definida através da natureza dos grupos químicos, que determinam a energia necessária para a dissociação dessas ligações. Muitas vezes, essa degradação por efeito térmico ocorre durante a fusão e plastificação do material para a conformação do produto polimérico, devido ao aumento da temperatura. Mas, dependendo da forma de propagação desta energia ao longo da cadeia polimérica, o material pode ser degradado à temperatura ambiente [23].

O oxigênio é extremamente reativo e pode reagir com o polímero (ou radicais formados). Isso ocorre principalmente na superfície do material, a menos que essa molécula seja capaz de se difundir para dentro da massa polimérica, o que é facilitado no estado fundido e no estado sólido em domínios amorfos. De maneira geral, na auto-oxidação, um radical livre (P^*) da cadeia macromolecular polimérica (P), reage com o O_2 presente no meio, formando um macroradical peroxila (POO^*) que abstrai hidrogênio de uma cadeia, formando um hidroperóxido ($POOH$) e um novo radical livre [23,24].

Existem vários fatores que podem promover ou facilitar a formação do radical livre, que irá reagir com o oxigênio. O efeito deste elemento químico é potencializado e age normalmente em conjunto com o calor (termo-oxidação) e/ou luz (foto-oxidação). Os polímeros apresentam grupos químicos conhecidos como cromóforos, que podem estar presentes na cadeia da macromolécula ou serem extrínsecos à mesma, por meio de defeitos ou contaminações, que muitas

vezes são adicionadas ao material intencionalmente para torná-lo fotossensível. Quando esse material fotossensível é exposto à incidência de luz e absorve a mesma através dos cromóforos, há a formação de radicais livres, que podem reagir com o oxigênio e induzir a formação de unidades secundárias, como os hidroperóxidos. Assim, é iniciado o ciclo de auto-oxidação e como resultado, o material é foto-oxidado [18,23,24].

Os produtos plásticos são submetidos a solicitações mecânicas desde a sua concepção até o seu uso, mas, dependendo do material polimérico, as solicitações impostas durante o processamento podem ser as mais relevantes para a ocorrência da degradação termo-mecânica. Alguns métodos comuns utilizados na indústria, como a extrusão e injeção, podem promover cisões das ligações químicas poliméricas, com a redução de massa molar [25,26].

Polímeros biodegradáveis são altamente susceptíveis a degradação hidrolítica. Em poliésteres como o PBS, a molécula de água se difunde no material, preferencialmente em regiões desorganizadas deste, reage com a ligação éster e promove a sua clivagem, com adição de hidrogênio (H) e hidroxila (OH) aos grupos remanescentes formados (Figura 2.2). Outros polímeros e carboidratos também podem sofrer hidrólise caso possuam ligações covalentes hidrolisáveis, como grupos anidrido, éter, amida e ligações glicosídicas. Esse processo é catalisado por temperatura, ácidos e bases. Ambientes úmidos, aquecidos e com contaminantes ácidos, por exemplo, costumam favorecer a hidrólise, havendo formação de oligômeros [18,23,25,26].

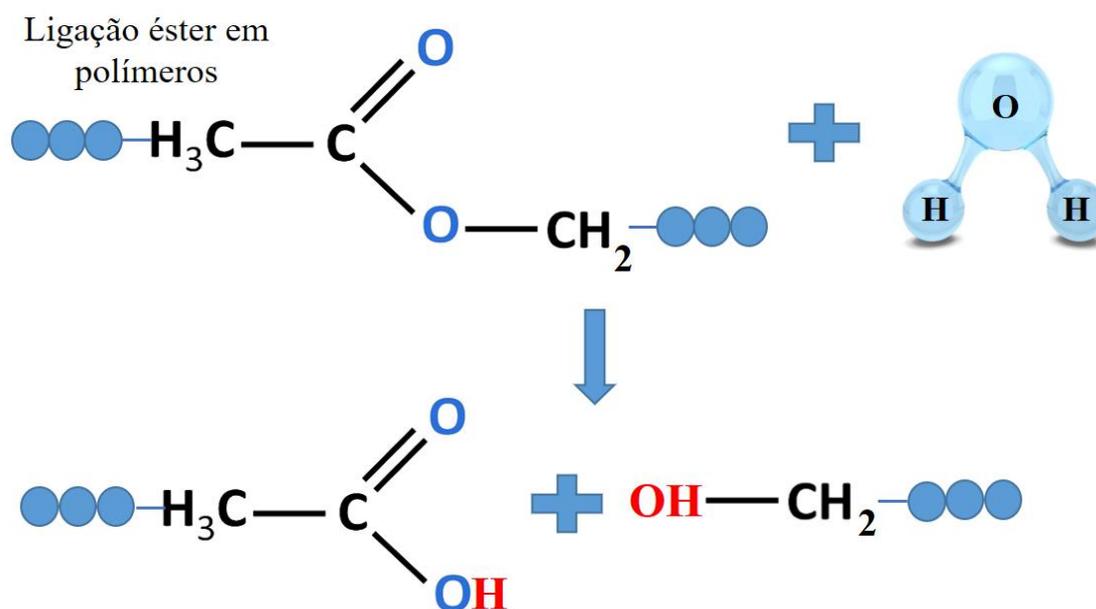


Figura 2.2 – Hidrólise em poliésteres. Adaptada de [23].

A ocorrência de qualquer degradação abiótica pode favorecer a biodegradação, já que é capaz de introduzir alterações moleculares ao polímero, como redução de massas molares e mudanças na hidrofobicidade. Essas alterações facilitam o acesso dos microrganismos e se intensificam com a presença de outros fatores abióticos. Com os tópicos 2.2 e 2.3, pode-se constatar que a degradação do polímero pode ocorrer por fatores bióticos ou abióticos. Quando há a sinergia entre ambos para a decomposição da matéria orgânica, a biodegradação torna-se mais provável.

Em resumo, os microrganismos entram em contato com a superfície polimérica, se reproduzem e passam a receber nutrientes, carbono e fontes de energia dos polímeros fragmentados sinergicamente por fatores bióticos e abióticos. Esses fragmentos são transformados em biomassa, água e gás carbônico após serem assimilados pelos microrganismos [27]. Para constatar a degradação efetiva do polímero é necessário que seus carbonos tenham sido convertidos em CO_2 e/ou CH_4 , o que pode ser averiguado por ensaios respirométricos [16–18].

As etapas do processo de biodegradação e a sinergia dessas com os fatores abióticos podem ser melhor ilustrados na Figura 2.3.

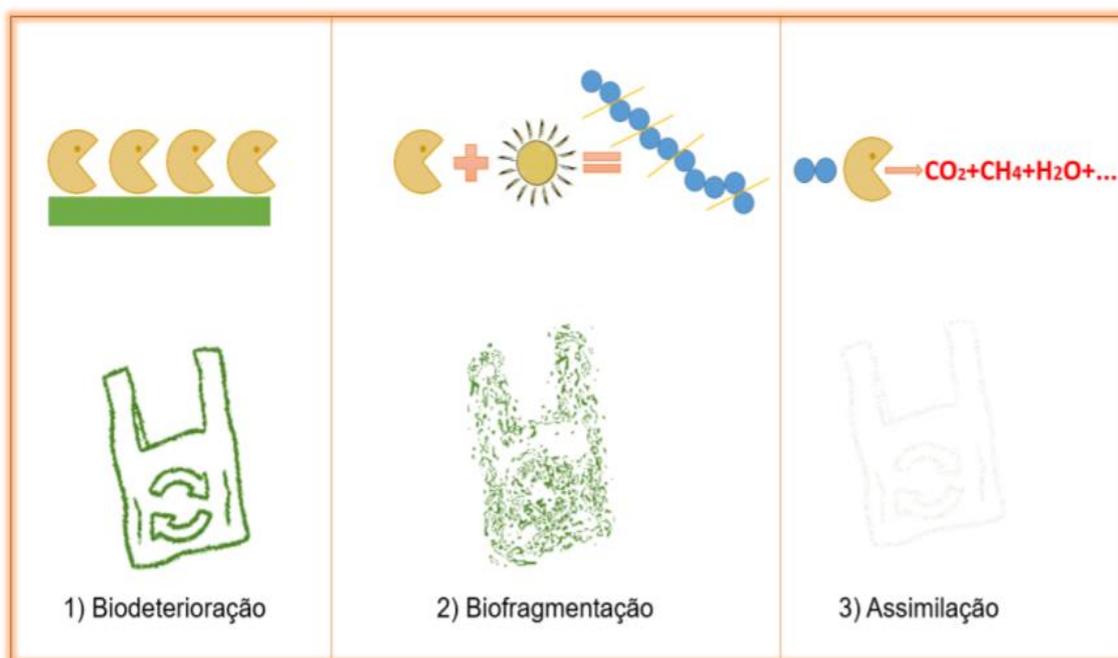


Figura 2.3 – Etapas de Biodegradação. Adaptada de [18].

Um tipo de polímero biodegradável que apresenta altas taxas de biodegradação em composto segundo a norma ISO 14855 [5], ou seja, que é capaz de passar por todas as etapas apresentadas na figura acima, é o poli(succinato de butileno) ou PBS. Esse material apresenta propriedades mecânicas adequadas a diversas aplicações devido a sua flexibilidade, além da facilidade de processamento. A partir do potencial ambiental e industrial do PBS, este foi escolhido para o desenvolvimento do trabalho em questão, tornando importante o estudo de sua síntese, estrutura, propriedades, morfologia e biodegradação.

2.4 PBS: síntese, estrutura e propriedades

A biodegradabilidade de um polímero não está associada necessariamente ao fato deste ser produzido ou não por fontes renováveis. Desta forma, não é a origem das matérias-primas utilizadas para a fabricação de um material que o torna biodegradável, mas sim, se sua estrutura química permite o ataque enzimático da cadeia polimérica, seguida pela assimilação e

mineralização completa dos fragmentos por microrganismos. Neste contexto, apesar do PBS ou poli(succinato de butileno) ser majoritariamente obtido a partir da polimerização entre monômeros de fontes petroquímicas, o mesmo também pode ser produzido totalmente ou parcialmente por fontes renováveis, sendo um dos principais polímeros biodegradáveis presentes no mercado [28].

A obtenção do homopolímero PBS pode ser conduzida pela policondensação entre ácido succínico e 1,4-butanodiol (BDO). A cadeia principal acíclica é composta por sequências etilênicas e a função éster ou -CO-O-, sendo, por isso, classificado como um poliéster alifático [28]. A sua estrutura pode ser identificada na Figura 2.4.

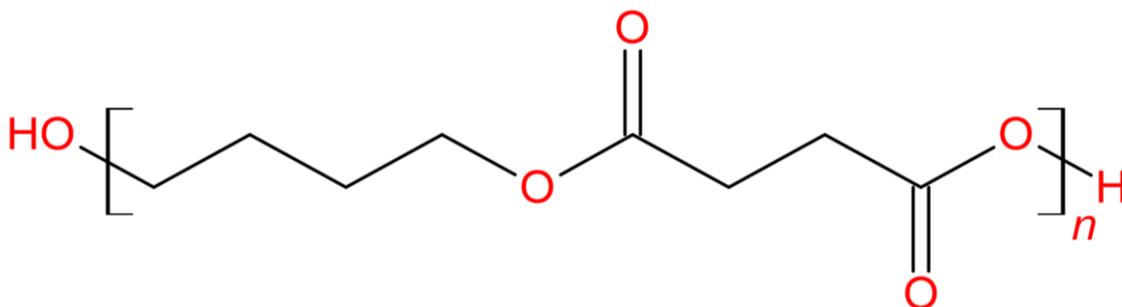


Figura 2.4 - Estrutura do PBS.

Os poliésteres alifáticos foram os primeiros polímeros de origem fóssil que combinaram a biodegradabilidade dos polímeros encontrados na natureza com as propriedades mecânicas úteis aos plásticos modernos. Geralmente, são materiais poliméricos flexíveis de baixa temperatura de fusão, que podem ser processados com pequenas modificações em equipamentos convencionais utilizados para as poliolefinas, como recomendado pelos fabricantes do PBS, que foi registrado comercialmente pela primeira vez como Bionolle [6,28,29].

De acordo com Adamopoulou [30], esse polímero, que foi sintetizado a primeira vez em 1931 por Carothers, é especialmente importante dentro da família dos poliésteres biodegradáveis, e isso se deve há algumas razões técnicas. Primeiramente, os monômeros, ácido succínico e o butanodiol podem ser biogênicos, ou seja, oriundos de fontes renováveis, apresenta altas taxas de hidrólise em determinadas condições, o que facilita e aumenta a possibilidade

de biodegradação, e por fim, possui boa estabilidade térmica quando comparado a outros poliésteres biodegradáveis.

Dependendo do método adotado para a obtenção das cadeias de PBS, pode haver uma variação significativa na sua massa molar. Nos experimentos realizados por Xu e Guo [31], um PBS com \bar{M}_w inferior a 100.000 g/mol é o ideal para processamento na extrusão e injeção, porém, seu alongamento na ruptura é de apenas 10% e a resistência ao impacto Izod é menor que 40 J/m, sendo caracterizado como um material mais quebradiço e frágil, segundo os autores. Por outro lado, PBS com \bar{M}_w superior a 180.000 g/mol é mais adequado para a moldagem por sopro, com alongamento na ruptura de 270% e resistência ao impacto Izod de 73 J/m, ou seja, é um material com maior ductilidade.

Esse polímero semicristalino possui temperatura de fusão (T_m) em torno de 114 °C e HDT (temperatura de deflexão térmica) de 97 °C. As propriedades mecânicas, como resistência à tração de amostras não orientadas e módulo de Young, variam de 30 a 35 MPa e 300 a 500 MPa, respectivamente [30,31]. É importante destacar também, que com o intuito de melhorar determinadas propriedades e até a capacidade de biodegradação desse polímero, vários copolímeros do PBS foram e estão sendo desenvolvidos nas indústrias e laboratórios. No estudo de Tserki [6], é possível comparar o homopolímero PBS e seu copolímero poli(succinato-co-adipato de butileno) ou PBSA de composição 80/20 (succinato/adipato). Devido à presença de unidades de adipato, detectou-se a redução na viscosidade intrínseca, na cristalinidade, T_g , T_m , módulo de Young e resistência a tração, quando comparado PBS com PBSA.

Por sua vez, Qiu *et al.* [32] realizaram estudos sobre a cristalização não isotérmica do PBS por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e o DSC modulado por temperatura (TMDSC). Para o DSC, foi realizada a cristalização não isotérmica com taxas de resfriamento variando de 1 a 10 °C/min e posterior aquecimento a 20 °C/min. As curvas que demonstram o comportamento de fusão desse poliéster estão contidas na Figura 2.5.

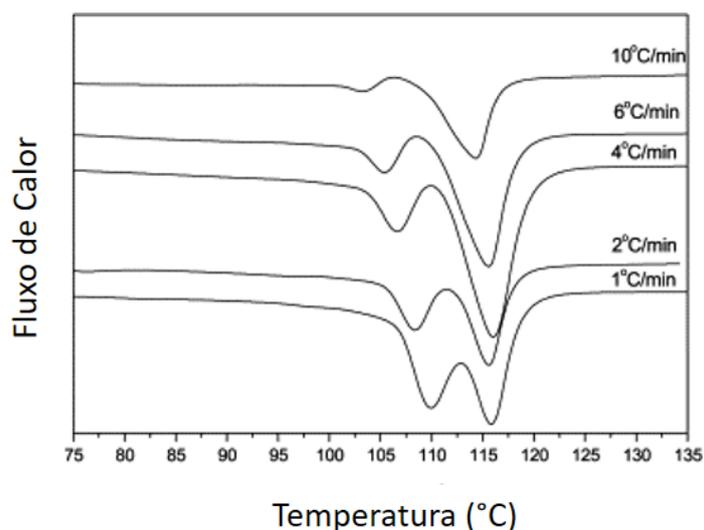


Figura 2.5 - DSC do PBS após cristalização não isotérmica. Adaptada de [32].

Os autores observaram a formação de picos endotérmicos com fusão dupla para todas as taxas de resfriamento, a partir da medida durante o segundo aquecimento. Com o aumento da taxa de resfriamento de 1 °C/min para 10 °C/min, verificou-se que o pico endotérmico de menor ponto de fusão diminuiu, mais especificamente de 109,9 para 103,3 °C. Contudo, o maior pico de fusão permaneceu inalterado com a mudança na taxa de resfriamento e próximo a 116 °C. Além disso, a área desses picos sofreu diferentes mudanças com a redução da taxa, já que a área referente ao pico de menor ponto de fusão aumentou e a do maior ponto de fusão diminuiu. O TMDSC, apesar de utilizar o mesmo processo adotado para o DSC convencional, foi avaliado com taxa de aquecimento de 2 °C/min, em que o fluxo total de calor (T) pôde ser separado em fluxo de calor não reversível (NR) e fluxo de calor reversível (R), como visto na Figura 2.6.

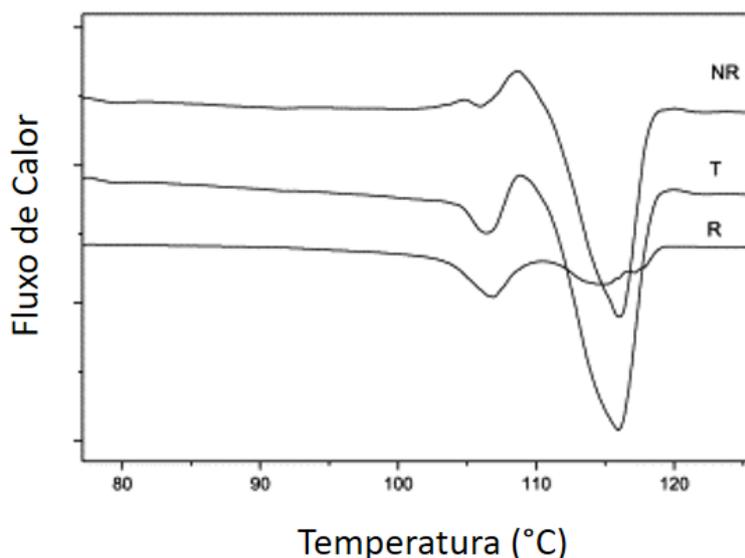


Figura 2.6 - TMDSC do PBS após cristalização não isotérmica, com fluxo total de calor (T), fluxo de calor não reversível (NR) e fluxo de calor reversível (R). Adaptada de [32].

De acordo com os resultados obtidos no TMDSC (Figura 2.6), diferentemente daquele conduzido no DSC (Figura 2.5), verificou-se um pico exotérmico de cristalização entre os picos endotérmicos de fusão. Segundo Qiu *et al.* [32], quando a taxa de aquecimento de 2 °C/min foi empregada, diferentemente do que ocorreu em 20 °C/min no DSC, o tempo foi suficiente para a fusão e recristalização dos cristalitos referentes ao pico de menor ponto de fusão. Na NR, o pico exotérmico de cristalização tornou-se evidente e o pico endotérmico do menor ponto de fusão desapareceu. Já na R, apenas os dois picos endotérmicos de fusão foram verificados. A fusão dupla demonstrada neste estudo, foi atribuída ao mecanismo de fusão e recristalização no PBS.

Sabe-se que assim como em outros polímeros, são produzidas diversas espessuras das lamelas de PBS, conforme a temperatura empregada para a cristalização, que para este, varia de 70 a 100 °C. Quando esse poliéster semicristalino é cristalizado em condições quiescentes, há a formação de esferulitos, como pode ser visto nas duas imagens geradas por microscópio óptico sob luz polarizada da Figura 2.7 [30].

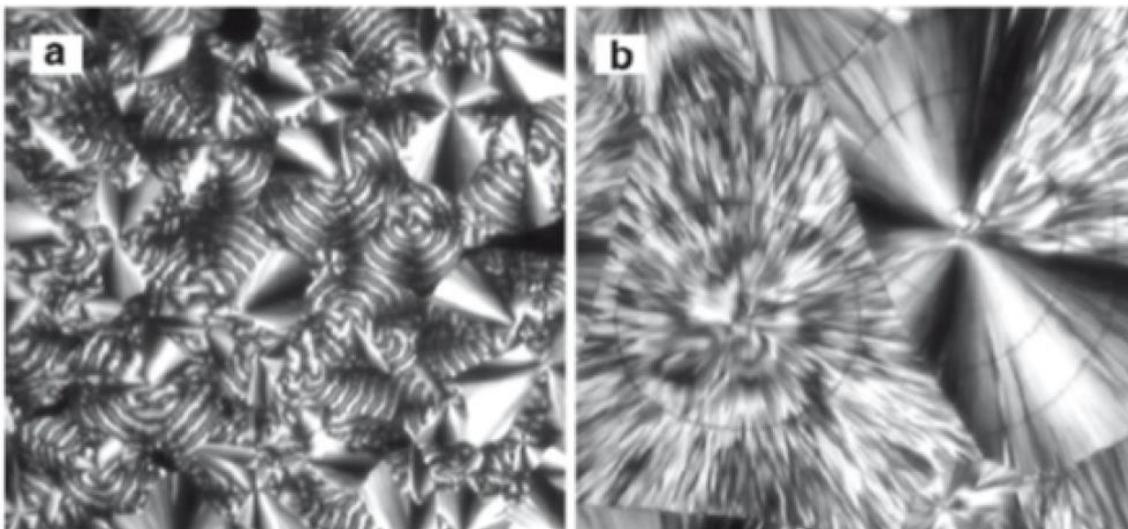


Figura 2.7 – Cristalização do PBS a 70°C (a) e a 90°C (b) [30].

Adamopoulou [30] verificou que estruturas esferulíticas com textura de anéis bem definidas são formadas em uma ampla faixa de temperaturas, e que essas estão associadas as rotações nas lamelas. Além disso, esse autor sugeriu que esferulitos de PBS consistem em cristais lamelares que crescem radialmente e uma torção cooperativa desses cristais lamelares ocorre durante o crescimento, com formação de esferulitos de bandas circulares. Segundo Zheng *et al.* [33], com o aumento da temperatura, percebe-se um aumento no espaçamento entre as bandas. As maiores temperaturas formam uma superfície mais perfeita e menos tensionada. Dessa forma, o menor ganho de energia na torção cooperativa dos cristais, promove maiores espaçamentos. Através da Figura 2.7, pode-se verificar que de 70 °C para 90°C, a densidade de estruturas esferulíticas diminuiu, mas, os espaçamentos entre as bandas circulares formadas durante a cristalização, aumentou [30,33]. Tal fato também pode ser verificado na Figura 2.8.

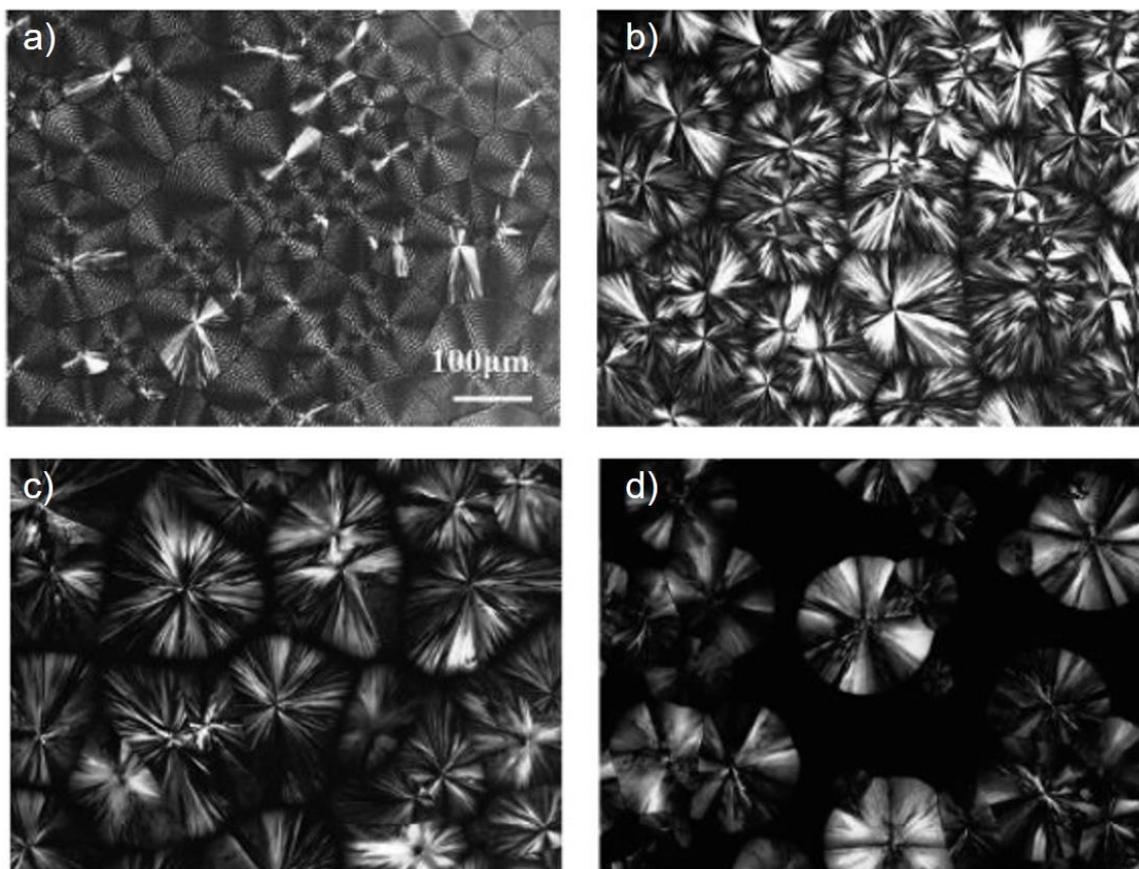


Figura 2.8 – Morfologia esferulítica de PBS cristalizado isotermicamente em 70 °C (a), 80 °C (b), 90 °C (c) e 100 °C (d). Adaptada de [33].

Deve-se destacar a partir dos estudos supracitados, que pode haver uma variação nas características citadas, a depender da síntese realizada e matérias-primas utilizadas. Porém, de maneira geral, esse poliéster exibe um equilíbrio entre propriedade térmicas, mecânicas e de processabilidade, as quais são comparáveis com as de alguns plásticos comumente comercializados, como exposto na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades do PBS em comparação com outros plásticos. Adaptada de [31].

Propriedades	PBS (Bionolle 1000)	PEBD (F082)	PEAD (GM4755F)	PP (MA210)
Tg (°C)	-32	-120	-120	-5
Tm (°C)	114	110	129	163
HDT (°C)	97	49	82	110
Resistência à Tração (MPa)	34	10	28	33
Deformação na ruptura (%)	560	300	700	415
Resistência ao impacto IZOD (J/m)	300	>400	40	20
Grau de Cristalinidade (%)	35-45	49	69	56

A partir da tabela acima, pode-se destacar a resistência à tração comparável do PBS com a do PEAD (polietileno de alta densidade) e PP (polipropileno), a deformação na ruptura maior que a do PEBD (polietileno de baixa densidade) e PP, quando o PBS apresenta massa molar próxima a 250.000 g/mol, e o valor de resistência ao impacto IZOD entre aquelas observadas para esses polímeros. As características do PBS possibilitam que esse seja aplicado em áreas essenciais para a sociedade, como na produção de filmes de recobrimento (*mulching films*), embalagens, sacos, produtos de higiene laváveis, produtos biomédicos, espumas e materiais da indústria automobilística, por exemplo. Espera-se que a sua demanda aumente diante da necessidade de produtos biodegradáveis e que o mesmo substitua determinados materiais em algumas aplicações, como os termoplásticos citados na Tabela 2.1, polietilenos e PP [30,33].

A partir da descrição de pontos importantes que envolvem a síntese, estrutura, propriedades e morfologia do PBS e sabendo que todos esses pontos vão interferir na sua capacidade de biodegradação, torna-se válida a discussão da biodegradação do PBS em um tópico exclusivo, sendo este o 2.5 a seguir.

2.5 Biodegradação do PBS

A biodegradação efetiva refere-se à capacidade de assimilação do material polimérico através dos microrganismos, com subsequente mineralização. Contudo, como já descrito, os fatores abióticos exercem grande influência para essa ocorrência. A biodegradabilidade de poliésteres alifáticos, como o PBS, depende da sua estrutura química e em principal, da ligação éster hidrolisável da cadeia principal, a qual é susceptível ao ataque enzimático. Além disso, fatores como massa molar, grau de cristalinidade e morfologia, também interferem na taxa de biodegradação do polímero [6].

É conhecido que o PBS e seus copolímeros podem ser biodegradados em meios como a água, soluções de lipase, condições de compostagem, lodo ativado e composto, por exemplo [30]. Dessa forma, neste tópico de biodegradação do PBS, serão mencionados trabalhos científicos sobre degradação abiótica por hidrólise, já que essa acomete esse tipo de polímero, facilitando a sua biodegradação. Além disso, estudos sobre biodegradação por hidrólise enzimática, avaliação da biodegradação por perda de massa e respirometria, também serão tratados.

No trabalho de Kim *et al.* [34] foi investigada a hidrólise abiótica de alguns polímeros em temperatura de 50 °C e 90% de umidade relativa, a fim de simular condições de umidade semelhantes às aquelas observadas no interior de um carro no verão. PP e outros polímeros como PBAT, PBS, PBSA e poli(ácido láctico) (PLA), que são biodegradáveis, também foram testados. As análises foram conduzidas após 30 dias de exposição, havendo também a análise em relação às suas propriedades mecânicas. A resistência mecânica sob tração do PP não mudou significativamente, já que este possui alta resistência à hidrólise devido ao fato de ser apolar. No entanto, PBS e PBSA tiveram sua resistência à tração reduzidas significativamente no período de 10 dias. Segundo os autores, essa redução foi decorrente, principalmente, da degradação hidrolítica da ligação éster, a qual leva a clivagem da cadeia polimérica. Deve-se destacar que esse tipo de degradação ocorre preferencialmente em regiões amorfas do polímero biodegradável. Quando a análise foi realizada com os polímeros PBAT e PLA,

os autores observaram uma ligeira redução desta propriedade em 10 dias. A hidrólise depende principalmente da estrutura química do material e em especial, a ligação éster hidrolisável da cadeia principal e a facilidade com que ela pode ser acessada. O PBAT, por exemplo, apresenta anel aromático na sua cadeia principal, o que dificulta o acesso às ligações ésteres do polímero. Já o PLA, possui Tg acima de 50 °C e por isso, encontra-se em um estado vítreo, diferentemente dos demais biodegradáveis avaliados. A rigidez ou menor mobilidade da cadeia, também pode dificultar a difusão da molécula de água pelas moléculas poliméricas. Sabe-se que a degradação hidrolítica é um facilitador da biodegradação, porém pode ser um ponto limitante para certas aplicações, como peças usadas no setor automotivo ou aquelas que degradam ainda em uso devido às condições de umidade.

Shi e colaboradores [35] avaliaram a hidrólise enzimática do PBS na presença de *cutinase* e *lipozyme CALB*. A Figura 2.9 apresenta fotografias dos filmes sob degradação enzimática por diferentes períodos de tempo. Os autores puderam identificar que, sob ação de *cutinase*, o filme homogêneo tornou-se menor e menos espesso após 22 horas. Já em relação a *lipozyme CALB*, apenas mudanças na espessura foram verificadas, com formação de cavidades. Assim, concluiu-se que o mecanismo de ação dessas enzimas se difere, enquanto a *cutinase* gera erosão superficial, a *lipozyme CALB* promove a erosão em massa.

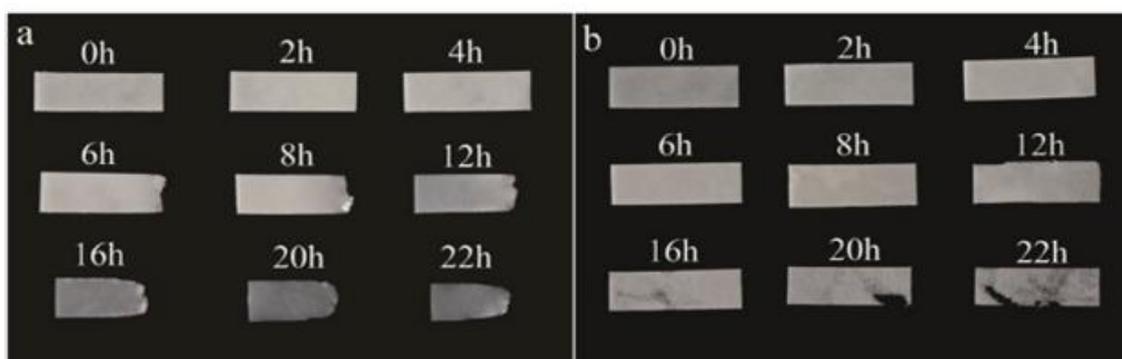


Figura 2.9 – Filmes de PBS degradados por cutinase (a) e lipozyme CALB (b) [35].

A perda de massa do PBS ao longo do tempo foi maior para a *cutinase* do que quando comparado a *lipozyme CALB*, em todos os períodos. Com 26 horas, os filmes em ambas as condições foram totalmente degradados. Além disso, verificaram-se, por DSC, possíveis mudanças na cristalinidade do PBS. Foi constatado que a hidrólise enzimática não alterou a temperatura de fusão do material, contudo, as frações cristalinas foram modificadas e de formas diferentes para cada enzima. Até as 16 horas de degradação, tanto *cutinase* quanto *lipozyme CALB* promoveram a redução da cristalinidade do material, e isso se deve principalmente à destruição da região cristalina. Contudo, após as 16 horas, diferentemente da *lipozyme CALB*, a *cutinase* provocou um aumento do índice de cristalinidade (X_c), já que as cadeias transformadas em fragmentos da região amorfa reduziram o emaranhamento das cadeias longas [35].

Huang *et al.* [36] estudaram comparativamente a perda de massa por enterramento do PBS sob a marca de Bionolle 1020 e seus compósitos com 5 a 10% em peso de bagaço de cana de açúcar (SRF) tratado em meio alcalino com NaOH. Essas amostras foram enterradas em caixa plástica preenchida de solo natural de cultivo, e depois retiradas em 15, 30, 60 e 100 dias. Posteriormente, essas foram lavadas, secas e avaliadas quanto a perda de massa, como pode ser visto na Figura 2.10.

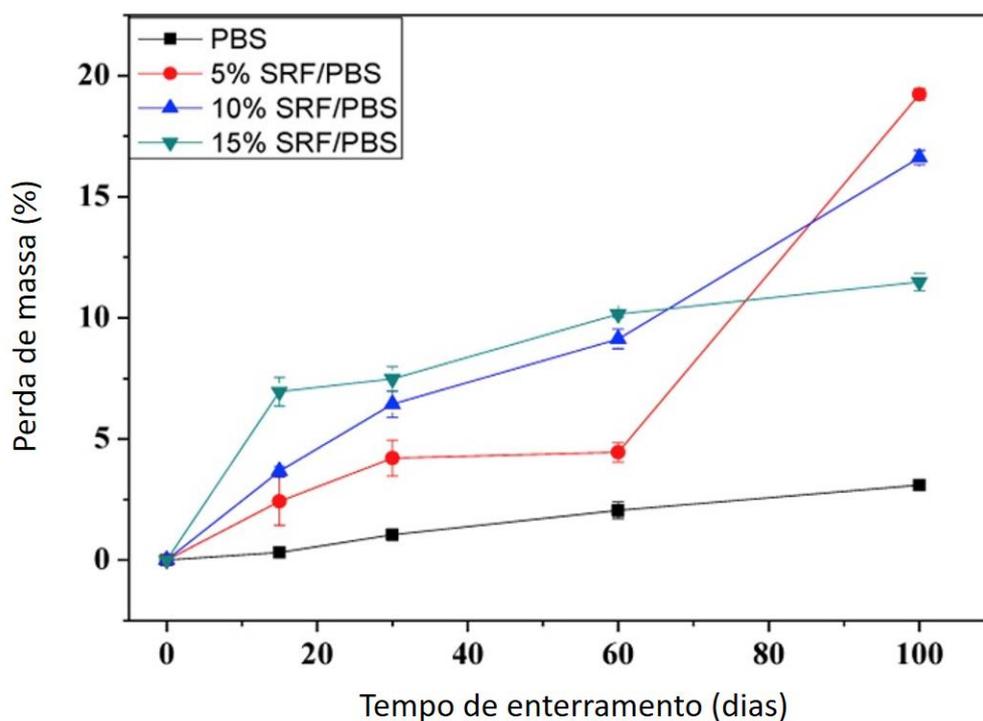


Figura 2.10 – Perda de massa do PBS e seus compósitos com SRF. Adaptada de [36].

Foi verificado neste estudo, um aumento da perda de massa ao decorrer do tempo para todas as situações. Contudo, essa foi mais significativa nos compósitos com fibras do que no PBS puro. Os autores atribuíram a perda de massa do PBS às reações de hidrólise das porções amorfas, o que facilitaria o contato entre os microrganismos presentes no solo e o material. Tais microrganismos adsorvidos na superfície polimérica, excretam grandes quantidades de enzimas capazes de reduzir as massas molares de PBS por hidrólise enzimática, transformando-as em segmentos de baixa massa molar. Assim, para os autores, essa erosão gradual ocasiona com o tempo a deterioração do PBS. Porém, essa não foi tão significativa dentro do período de estudo, já que a perda de massa do PBS foi de aproximadamente 2,5% em 100 dias. Os autores sugerem que devido à presença das fibras naturais, os grupos hidrofílicos introduzidos nos compósitos absorvem com maior facilidade a água e os microrganismos, o que conseqüentemente aumenta a taxa de perda de massa. Mas, nem sempre essa relação de perda de massa é direta, já que nesse

caso em específico, a formulação com apenas 5% do bagaço ultrapassou as perdas das com 10 e 15%, atingindo um máximo em 19,2% [36].

Ainda neste estudo, constatou-se uma redução na resistência à tração e no alongamento na ruptura dos corpos de prova de PBS, o que foi associado às erosões causadas pelos microrganismos nos 100 dias de enterramento. Foram verificadas também mudanças nas suas propriedades térmicas através do DSC e da análise termogravimétrica (TGA). O DSC evidenciou segundo os autores, um aumento na T_m e no X_c depois do enterramento, em que, esse acréscimo no grau de cristalinidade do PBS, promoveu um aumento da sua temperatura de início de decomposição e estabilidade térmica, observadas no TGA. Os gráficos referentes estão contidos na Figura 2.11 [36].

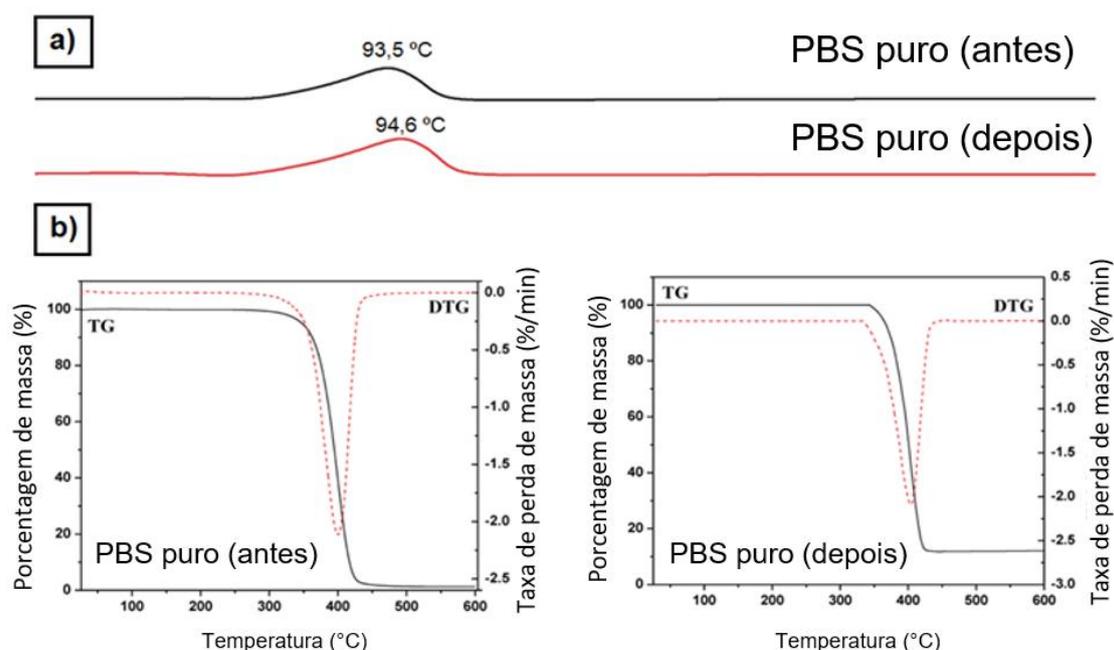


Figura 2.11 – DSC (a) e TGA (b) do PBS antes e depois do enterramento de 100 dias. Adaptada de [36].

Apesar da importância do enterramento, apenas o método respirométrico é capaz de determinar a biodegradabilidade de um material. Por isso, Zhao e colaboradores [37] quantificaram os níveis de CO_2 gerados na compostagem de PBS em pó, grânulo e filme, de acordo com a ISO 14855 a 58 °C. As curvas de biodegradação para as diferentes formas de PBS estão contidas na Figura 2.12.

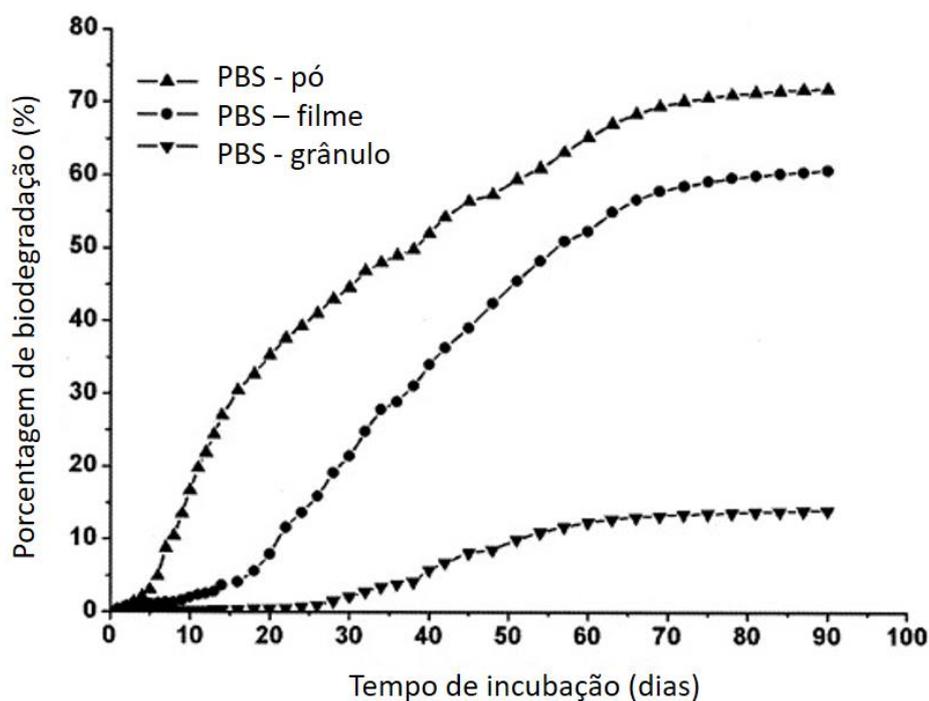


Figura 2.12 – Biodegradação das amostras de PBS em condições controladas de compostagem. Adaptada de [37].

Dentro de um período de incubação de 90 dias, a porcentagem de biodegradação se mostra em ordem decrescente para pó, filme e grânulo, com níveis de 72, 61 e 14%. De acordo com os autores, esses três formatos apresentaram mesmas massas molares, temperatura de fusão e grau de cristalinidade. Contudo, a área específica decresceu na mesma ordem da biodegradação, com 1134, 400 e 16 cm^2/g , para pó, filme e grânulo, respectivamente. Dessa forma, a maior biodegradação de PBS em pó foi atribuída a sua maior área de superfície específica. Porém, todas as curvas de porcentagem de biodegradação em relação ao tempo de incubação seguiram um padrão com três fases. Nos primeiros cinco dias a degradação do PBS foi mais lenta, com níveis iniciais maiores para o pó, já que sua superfície grande e rugosa facilitou a aderência dos microrganismos. Depois disso, na segunda fase, do sexto ao sexagésimo sexto dia, houve maiores gerações de CO_2 e, por fim, na terceira fase, foi alcançada um platô. Os autores explicam que na primeira fase a clivagem é não enzimática e os fragmentos formados ainda são grandes para serem atacados pelos microrganismos. Já na segunda fase, há uma maior

cisão dos fragmentos, que se difundem da massa polimérica para serem assimilados, até alcançar uma estabilidade na terceira fase. Resultados que comprovaram as cisões de cadeia foram obtidas por Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC). Como visto na Figura 2.13, o tempo de eluição aumentou com a compostagem e o pico sofreu um alargamento. Isso indica que o filme biodegradado possui menor massa molar do que quando comparado ao filme antes da biodegradação, havendo também um aumento na polidispersividade, ou seja, maior número de moléculas pequenas dentro da massa polimérica [37].

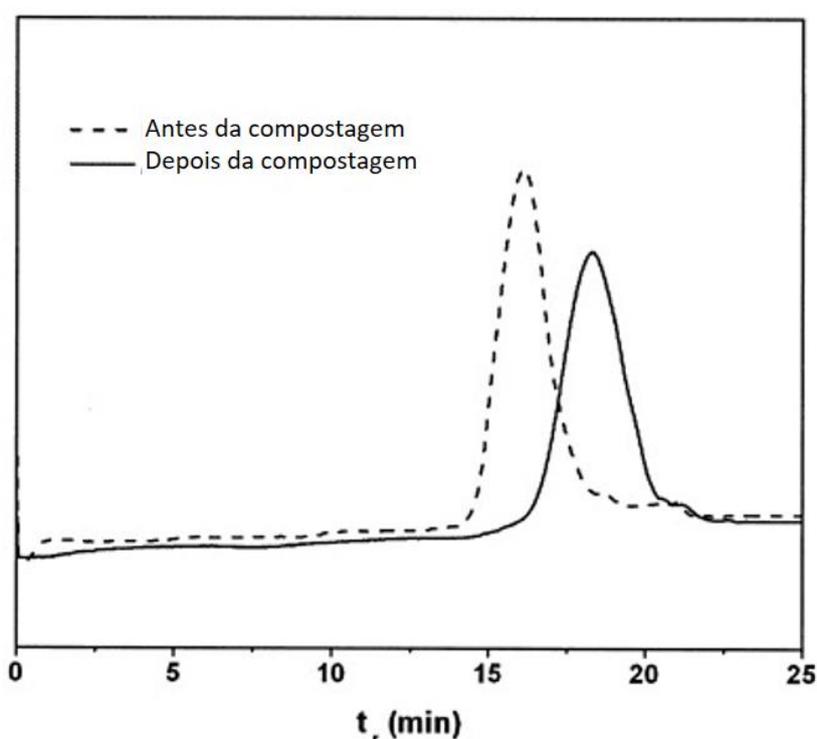


Figura 2.13 – GPC antes e depois da compostagem dos filmes de PBS. Adaptada de [37].

Mesmo o PBS exibindo propriedades satisfatórias para diversas aplicações, como visto no tópico 2.4, esse material apresenta um custo elevado quando comparado aos demais polímeros comercialmente disponíveis. Isso se deve principalmente à pequena demanda dos biodegradáveis ocasionada pelo menor custo e maior facilidade de processamento dos polímeros convencionais, ou *commodities*. Dessa maneira, os agropolímeros ou associação de polímeros

biodegradáveis com resíduos agroindústrias, além do aumento da biodegradabilidade, torna-se uma alternativa interessante e que pode reduzir os custos deste tipo de material no mercado. Como neste trabalho foram estudados os comportamentos mecânico, reológico e térmico do PBS e seus compostos com resíduos da indústria da laranja, o próximo tópico apresentará os principais aspectos relacionados a este resíduo.

2.6 Agroindústria da laranja

De acordo com os dados apurados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Brasil é o maior produtor de laranja do mundo, em que a maior parte da safra é destinada à fabricação de suco. Três a cada cinco copos de suco de laranja consumidos no mundo são produzidos nas fábricas brasileiras, o que demonstra a relevância do país na agroindústria da laranja. No ano de 2016, o Brasil chegou a produzir 17.251.291 toneladas de laranja, com 13.870.421 toneladas desse montante produzidas na região sudeste, e 12.847.146 toneladas só em São Paulo. Ou seja, o estado concentra mais de 74% da produção brasileira da fruta [38].

Um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias de suco de laranja é a grande quantidade volumétrica de resíduos sólidos e líquidos produzidos diariamente. Os resíduos sólidos são formados por cascas, sementes e polpas, os quais são muitas vezes transformados em *pellets* para alimentação de animais. Contudo, mesmo com essa reutilização, durante a secagem do bagaço muitas partículas em suspensão podem atuar como poluentes atmosféricos. Os resíduos líquidos ou como são conhecidos, a “água amarela”, constituídos por proteínas, óleos essenciais, açúcares, ácidos orgânicos, sais e pectinas, possuem um alto valor agregado, porém apresentam alto potencial poluidor devido aos elevados índices de matéria orgânica. Esses elevados índices geram, quando degradados, altas quantidades de CO₂. Dessa forma, ambos os resíduos da extração do suco são preocupantes [1].

Dada a alta produção de laranja no Brasil, a problemática ambiental ocasionada por esses resíduos agroindustriais, bem como a possibilidade de agregar valor aos mesmos e seu grande potencial para a indústria química, farmacêutica e alimentícia, torna-se essencial o estudo de alternativas sustentáveis para o seu reaproveitamento.

2.7 Estrutura e composição da laranja

A laranja ou *citrus sinensis* é um fruto cítrico de importância comercial e nutricional que pertence à família das Rutáceas. A morfologia externa do fruto é constituída por pedúnculo, folha, casca e umbigo, e a morfologia interna composta por columela, vesículas de suco, sementes, endocarpo, mesocarpo (albedo) e epicarpo (flavedo). Abaixo na Figura 2.14 é possível identificar a estrutura fisiológica da laranja mencionada anteriormente [39].

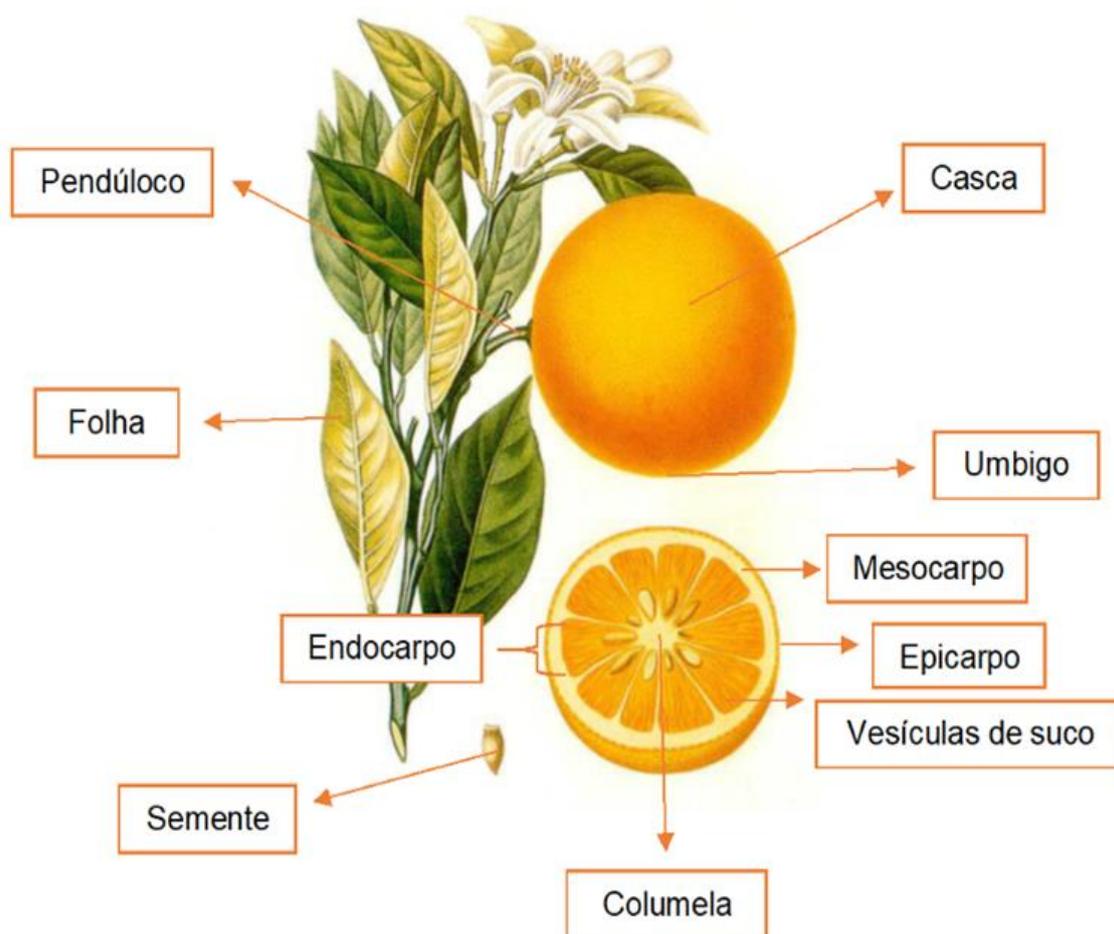


Figura 2.14 - Estrutura fisiológica da laranja. Adaptada de [40].

O epicarpo é a parte mais externa do fruto que corresponde a casca da laranja, cuja função é revestir e proteger esse fruto, indicando também o seu nível de amadurecimento através da sua coloração devido à existência de pigmentos conhecidos como carotenóides. Além disso, a casca é a responsável pelo cheiro característico da laranja, já que nesta estão presentes óleos essenciais [41,42].

O mesocarpo por sua vez, corresponde a região branca fibrosa e esponjosa que exibe elevada porosidade. Essa camada intermediária, que é a mais interna da casca, contém flavononas que conferem o gosto amargo à laranja. Sabe-se que algumas substâncias do mesocarpo são capazes de aumentar a viscosidade do suco [41,42].

O endocarpo fica logo abaixo do mesocarpo e é dividido em vários segmentos ou gomos, que contém vesículas de suco e encontram-se localizadas

ao redor de um eixo central, identificado como columela. Essa parte comestível da laranja também é a responsável em envolver as sementes [41].

Torna-se importante destacar, além da estrutura do fruto, a sua composição química. De maneira geral, o bagaço da laranja é formado por epicarpo, mesocarpo, sementes, resíduos de polpa e membranas, os quais são constituídos, principalmente, por celulose, hemicelulose, lignina, pectina e extrativos. A quantidade de cada componente depende do clima, localização geográfica de plantio, época de colheita, tipo de irrigação e fertilizantes utilizados, tempo de maturação, dentre outras variáveis [41,42]. Para a reutilização destes componentes, é essencial entender suas estruturas, propriedades e funções. Cada parte da laranja possuirá diferentes teores de celulose, hemicelulose, lignina e pectina, que terão suas funções e estruturas destacadas.

A celulose é o recurso natural polimérico mais abundante e renovável disponível na natureza e compõe a parede celular vegetal das plantas. Isso se dá através da união de cadeias celulósicas, que formam microfibrilas e que se arranjam para compor as macrofibrilas, as maiores entidades morfológicas [43,44]. O homopolissacarídeo em questão é formado por unidades repetidas de D-glucopiranosose ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4). A estrutura molecular formada a partir dessa ligação pode ser observada na Figura 2.15.

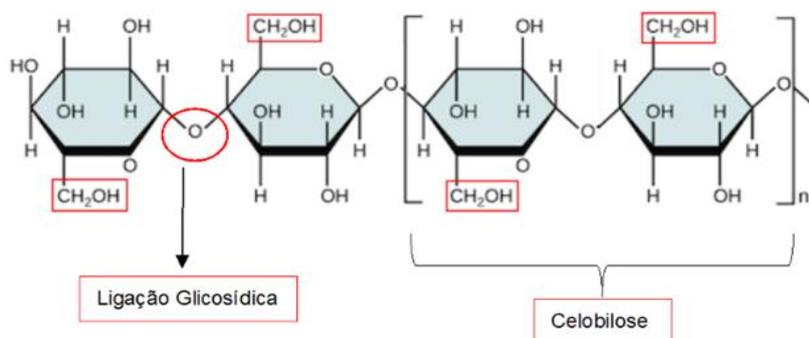


Figura 2.15 - Estrutura molecular da celulose. Adaptada de [45].

A formação da ligação descrita anteriormente promove a configuração de cadeias altamente lineares, que se unem por ligações de hidrogênio. Com isso, o material se torna altamente resistente à tração e rígido, características importantes para a sustentação da parede celular vegetal. As moléculas de celulose se agrupam em regiões cristalinas altamente ordenadas, que se alternam com regiões amorfas não ordenadas, as quais diminuem as propriedades mecânicas já mencionadas [46]. Deve-se destacar que a celulose é hidrofílica, o que aproxima as cadeias e aumenta a sua cristalinidade, tornando-a não fusível. Além dessas características, a mesma é biodegradável [43].

Já a hemicelulose constitui juntamente com a celulose, a lignina e a pectina, a estrutura da parede celular das plantas, atuando como ligante entre os primeiros componentes [47]. A macromolécula em questão varia de espécie para espécie, mas de maneira geral, apresenta ramificações em sua cadeia principal, o que impede a cristalização de suas moléculas. Dessa forma, como a hemicelulose é amorfa, apresenta maior flexibilidade quando comparada a celulose que é majoritariamente cristalina. Além disso, como se sabe, a ausência de cristalinidade aumenta a facilidade de hidrólise do material, tornando-a solúvel em água [47–49]. Uma possível estrutura ramificada da hemicelulose pode ser identificada na Figura 2.16.

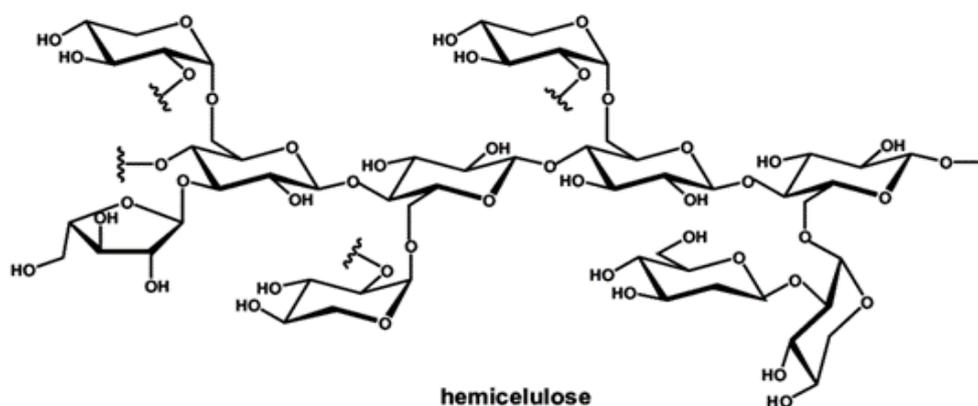


Figura 2.16 - Estrutura molecular da hemicelulose [50].

A lignina, por sua vez, é um copolímero reticulado e amorfo, sintetizado a partir de três monômeros primários de unidades fenilpropanoídicas ligadas entre si por ligações C-O-C (ligação éter) e C-C (ligação carbono). Dependendo da proporção desses compostos, podem ser verificadas estruturas de ligninas diferentes [51,52]. Deve-se destacar que esse polímero natural é o segundo mais abundante do mundo e possui como principal função o auxílio na condução da água, já que forma uma barreira para a evaporação e dessa forma, ajuda a canalizar a água para regiões críticas da planta [53]. Além disso, a lignina fornece integridade estrutural, resistência contra a decomposição microbiana da planta e também atua como agente de ligação entre as células vegetais adjacentes [51].

De acordo com o estudo de Possari [54], a incorporação de lignina em polímeros é capaz de proteger esse material susceptível à degradação UV, devido à presença de grupos cromóforos. Os grupos cromóforos da lignina podem absorver a radiação UV em questão. Assim, além das funções naturais desenvolvidas pela lignina nas plantas, essa apresenta potencial de uso em polímeros para aplicações em que a proteção UV é desejada. A estrutura tridimensional desse biopolímero em madeira mole pode ser observada na Figura 2.17.

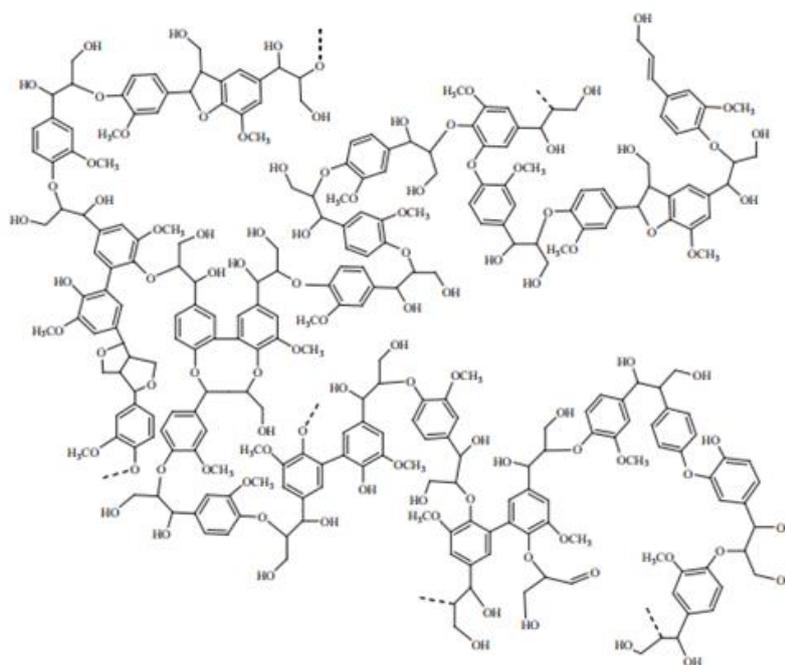


Figura 2.17 - Estrutura da lignina em madeira mole [52].

Por fim, as pectinas fazem parte de uma família de biopolímeros constituídos por misturas complexas de polissacarídeos, as quais compõem em maiores proporções a parede celular de plantas como laranjeiras e macieiras, e em menores proporções essas estão presentes nas paredes celulares das gramíneas [55]. Esses materiais têm sido amplamente utilizados na indústria de alimentos em doces, geleias, alimentos congelados e alimentos de baixa caloria; na indústria farmacêutica como redutor de níveis de colesterol e distúrbios gastrointestinais; além de serem aplicados como substituto de espumas e plastificantes. Dessa forma, torna-se evidente a versatilidade da pectina e a sua importância industrial [56].

O principal constituinte dos polissacarídeos de pectina são os ácidos galacturônicos. Aproximadamente 60 a 65% do total de pectina é formado por elementos pectíneos Homogalacturonana (HG) (Figura 2.18), que estruturalmente é composto por unidades de α -Dgalactopiranosilurônico, a qual se une em cadeia através da ligação glicosídica α -(1 \rightarrow 4). Para isso, as hidroxilas ligadas ao carbono 1 e 4 dos monossacarídeos reagem para a formação da ligação glicosídica, havendo a liberação de água [56]. Além desses ácidos, a pectina também pode conter, em menores proporções, unidades estruturais de Rhamnogalacturonana-I (RG-I), a qual representa de 20 a 25% de pectina e Rhamnogalacturonana-II (RG-II), que é o segmento estrutural mais complexo e que constitui 10% da pectina [57].

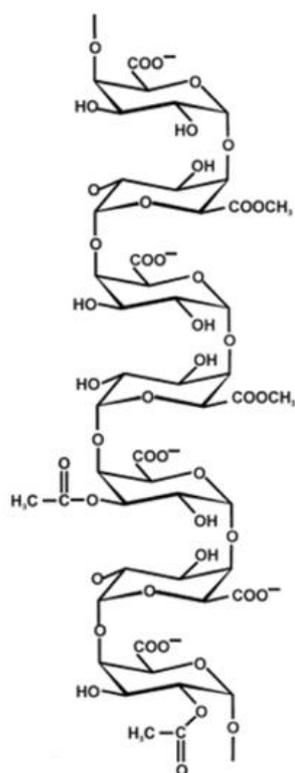


Figura 2.18 – Estrutura química da Homogalacturonana (HG) na pectina [58].

O posicionamento de HG, RG-I e RG-II no complexo macromolecular da pectina ainda não apresenta um consenso dentro da comunidade científica. Isso se deve principalmente as variações encontradas nas plantas, solo e condições ambientais. A Figura 2.19 apresenta uma representação esquemática de estruturas hipotéticas da pectina. Segundo Ridley e colaboradores [57], essa é possivelmente a representação mais adequada para a pectina, com as unidades estruturais HG, RG-I e RG-II mencionadas.

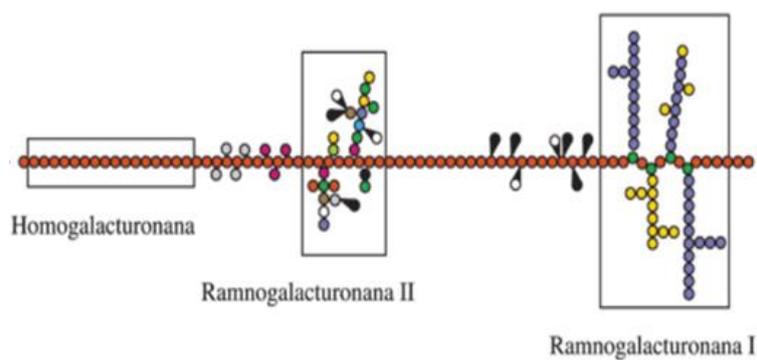


Figura 2.19 – Esquema da estrutura da pectina [58].

Contudo, outros estudos demonstram que a pectina também pode apresentar, em menores proporções, outros açúcares, como D-galactose, L-arabinose, D-xilose, L-ramnose, L-fucose e 2-O-metilfucose. As cadeias de resíduos galacturonato são interrompidas por unidades de (1→2)- α -L-ramnose [59]. Ou seja, unidades formadas a partir da ligação do carbono 1 e 2 dos monossacarídeos envolvidos, em que a ramnose presente propicia rotações da estrutura molecular, e por isso, essa cadeia é encontrada na forma helicoidal [60].

As pectinas podem ser classificadas quanto ao grau de esterificação ou metoxilação em: pectinas de alta esterificação (ATM) e pectinas de baixa esterificação (BTM). Esse grau indica a relação entre as unidades de ácidos galacturônicos esterificados por unidade de ácido galacturônico total, e quando é maior que 50% são formadas as ATM. Caso esse grau seja inferior a 50%, tem-se a BTM. De maneira geral, pectinas provenientes de tecidos de plantas possuem um grau de esterificação entre 60 e 90%. Segundo Zanella [61], amostras de pectina extraída do mesocarpo (albedo), epicarpo (flavedo) e casca de laranja-pera, puderam ser classificadas como ATM. As diferentes unidades de ácido galacturônico em questão podem ser observadas na Figura 2.20.

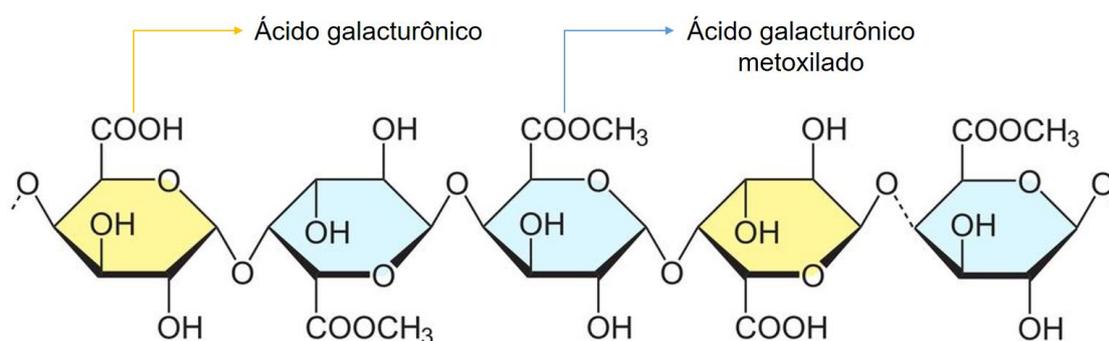


Figura 2.20 – Unidades de ácido galacturônico. Adaptada de [60].

Torna-se válido destacar que a pectina que se localiza na parede celular vegetal, está associada à celulose, hemicelulose e lignina, e encontra-se no complexo da camada intermediária da parede celular, com as funções de promover a adesão entre as células e dar resistência mecânica a essa parede

ao se comportar como um gel estabilizado [53]. Esse biopolímero pode ser degradado por enzimas sintetizadas por microrganismos e/ou mecanismos químicos, expostos na Figura 2.21.

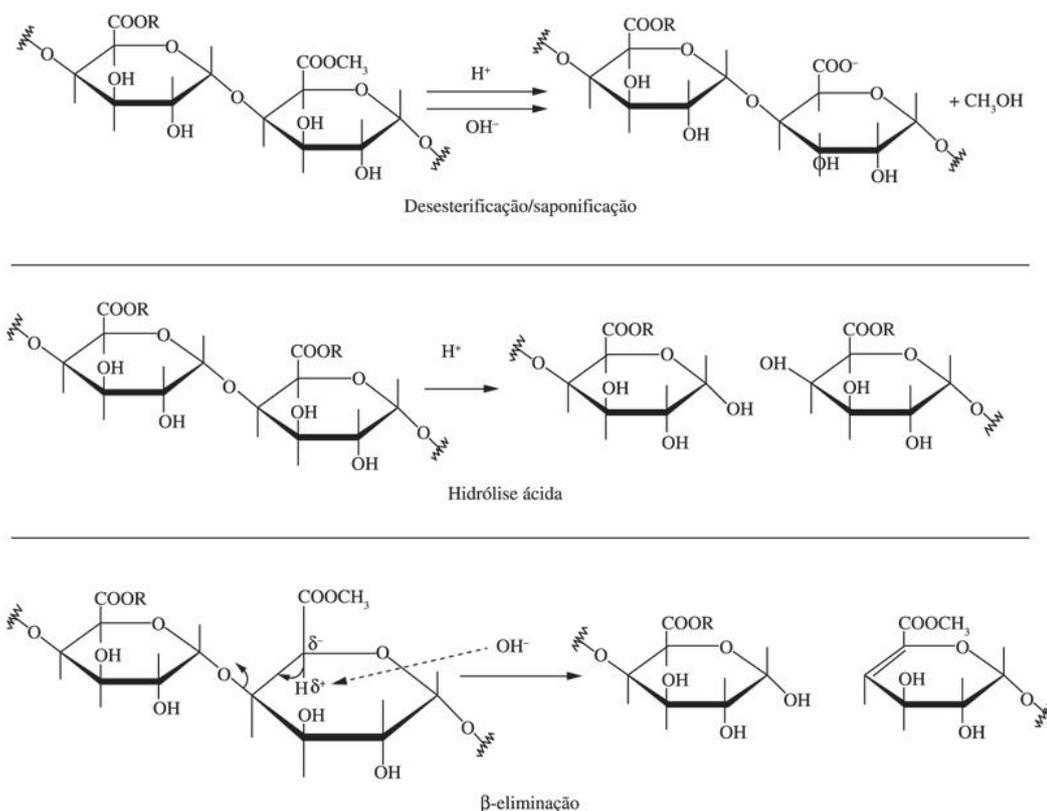


Figura 2.21 – Mecanismos químicos de degradação da pectina [56].

A desesterificação se dá geralmente em temperaturas inferiores a 10 °C em meio ácido, com liberação de metanol e formação de pectatos. A degradação também pode ser acompanhada da despolimerização da cadeia polimérica, através da hidrólise ácida ou β -eliminação. Acima de 10 °C e em meio ácido, é mais recorrente a hidrólise ácida das ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 4). Já na β -eliminação, o hidrogênio ligado ao quinto carbono (C5) é atacado pelo íon hidróxido, havendo transferência de elétrons e ruptura da ligação glicosídica [56].

A fibra termoplástica ou TPF, que vem do inglês, *thermoplastic fiber*, inserida em matriz de PBS neste trabalho, apresenta teores expressivos de pectina. Sua capacidade de formar um gel sob determinadas condições e as

interações que ocorrem entre suas cadeias, podem modificar o comportamento do composto PBS/TPF produzido. Por isso, no tópico 2.8 o comportamento da pectina será melhor aprofundado.

2.8 Comportamento de gelificação da pectina

Como visto no tópico 2.7, um dos possíveis usos da pectina é na indústria alimentícia, o que se deve principalmente à sua propriedade gelificante. Quando há uma associação entre as cadeias da pectina e formação de uma rede tridimensional, tem-se um gel. Esses géis de pectina são definidos como um sistema híbrido de duas fases, onde existe uma interface separando o sistema contínuo (rede tridimensional com longas cadeias de ácidos pectínicos) e a fase aquosa aprisionada [60]. Para a formação do gel, fatores físico-químicos devem diminuir a solubilidade da pectina (tanto ATM quanto BTM), sendo os principais: temperatura, tipo de pectina utilizada, pH, açúcares e íons de cálcio [56,62].

Quando uma solução quente que contém pectina é resfriada, a tendência para a formação de uma rede de gel aumenta. Isso se deve, pois, os movimentos térmicos das moléculas de pectina são reduzidos. Abaixo da temperatura crítica, onde acima desta a gelificação nunca ocorrerá, a BTM gelifica quase que instantaneamente. De maneira contrária, para a gelificação da ATM, a temperatura da gelificação deve ser alcançada ao passar do tempo [56,62].

Além da temperatura, o tipo de pectina será determinante para formação de gel. Como visto anteriormente, as pectinas podem ser diferenciadas através do grau de esterificação. O grupo éster é menos hidrofílico que o grupo ácido e por consequência, as ATM gelificam em maiores temperaturas que as BTM [56,61].

A pectina é um ácido com o pK de aproximadamente 3,5. A tendência para a formação de gel irá aumentar com a diminuição do pH do sistema. Isso fica mais evidente ao tratar das pectinas ATM, que de maneira geral, precisam alcançar um pH menor que 3,5 para que haja formação de gel. Esse pH baixo

favorece a protonação de resíduos carboxílicos, o que minimiza a repulsão eletrostática ao longo e entre as cadeias de pectina [56,62,63].

Na presença de açúcares e outros solúveis semelhantes, menor quantidade de água estará disponível para solubilizar a pectina. Por isso, a tendência de gelificar em detrimento da solubilização, será favorecida. Acima da concentração de 85% de sólidos, torna-se praticamente inviável controlar a formação de gel de qualquer tipo de pectina comercial [56,62].

Os íons de cálcio também influenciam a solubilidade da pectina. As BTM por exemplo, formam géis na presença de cátions divalentes, como o Ca^{2+} . Por isso, esse tipo de pectina costuma aumentar a tendência para formação de gel, quando a concentração de cálcio aumenta [56,62,63].

Segundo Wang *et al.* [63], em resumo, as pectinas ATM formam uma rede de gel em pH ácido e na presença de grandes quantidades (> 65%) de açúcares ou outros solutos. Já as BTM são mediadas ionicamente em uma ampla faixa de pH. Esses géis de ATM formam-se através de interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio, enquanto nas BTM ocorrem ligações iônicas entre grupos carboxílicos de cadeias próximas. A estrutura formada com a gelificação da BTM se assemelha a um modelo de “caixa de ovo”. Ambos os mecanismos de gelificação dessas pectinas podem ser vistos na Figura 2.22.

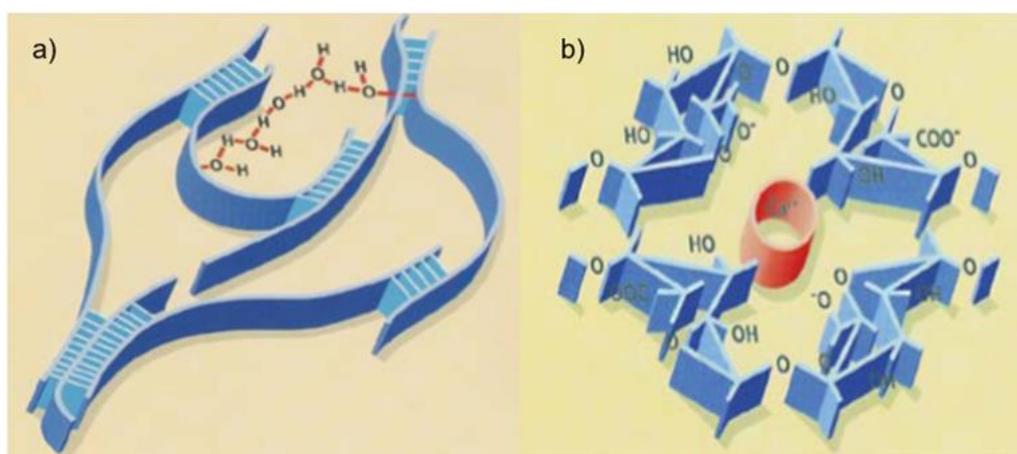


Figura 2.22 – a) Mecanismo de gelificação da ATM, b) Mecanismo de gelificação da BTM. Adaptada de [64].

Através de medidas de viscosidade aparente, percebeu-se que pectinas em soluções diluídas apresentam comportamento de fluidos newtonianos. Mas, em concentrações moderadas, esse comportamento é modificado para não-newtoniano. As longas cadeias macromoleculares de pectina, em geral, promovem um comportamento pseudoplástico, o que é independente do grau de metoxilação [56]. Chan *et al.* [65] verificou que nas soluções diluídas, as pectinas estão homoganeamente dispersas, e por isso, distantes para que haja uma interação. Mas, como já citado, as viscosidades dessas soluções aumentam com o aumento da concentração de pectina. Com maior concentração de pectina, menor é a distância intermolecular e mais fácil torna-se a interação, um exemplo é a maior facilidade para formação de ligações de hidrogênio. Na Figura 2.23, pode-se destacar que com o aumento da concentração de pectina, há um aumento da viscosidade aparente.

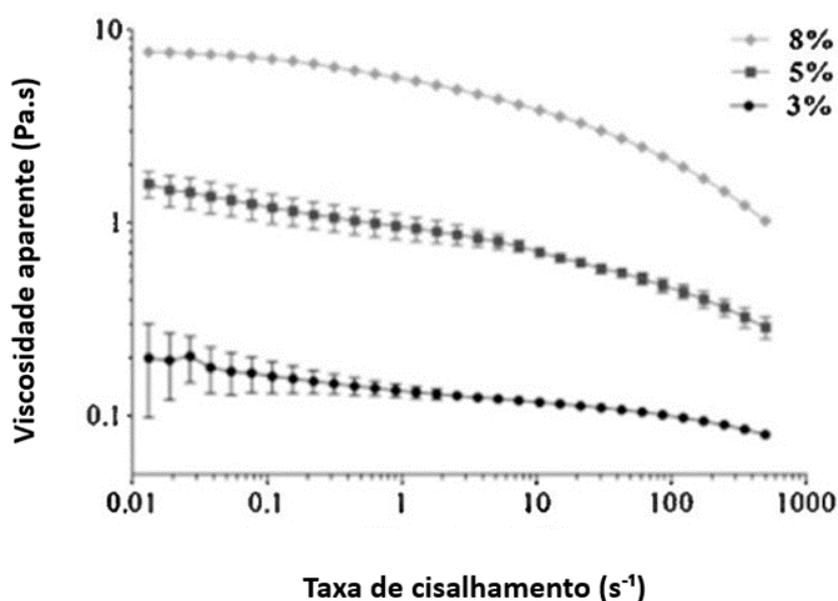


Figura 2.23 - Viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento de soluções com 3, 5 e 8% de pectina. Adaptada de [65].

Vithanage *et al.* [66] estudaram o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e o fator de perda ($\tan\delta$) de amostras de pectina a 20 °C,

em função da deformação a uma frequência constante. Tais variáveis podem ser observadas na Figura 2.24.

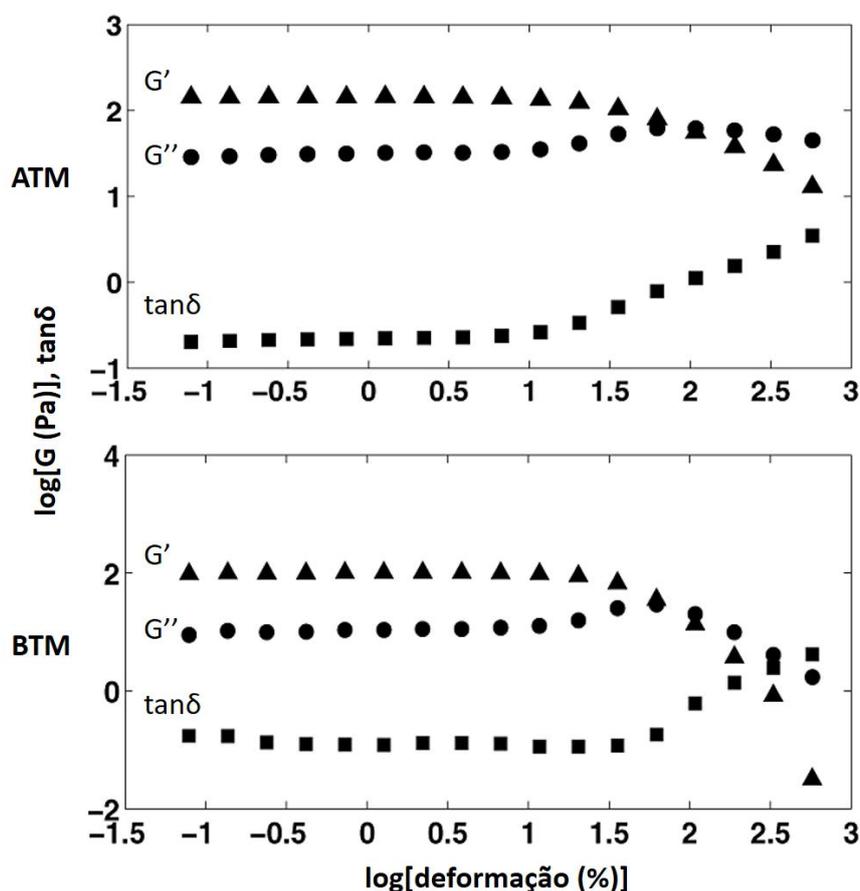


Figura 2.24 – G' , G'' e $\tan\delta$ de géis de ATM e BTM. Adaptado de [66].

As conclusões dos autores foram as seguintes: as amostras de pectina ATM apresentaram maiores G' e G'' do que as BTM. Ambas amostras mostraram um comportamento típico de sólido, que foi atribuído a formação de uma rede tridimensional completa. A destruição catastrófica e progressiva do gel ocorreu para ATM e BTM, após o cruzamento de G' e G'' . Esse cruzamento constatado para ambas as amostras, indica uma transição da fase sólida para a viscosa. A $\tan\delta$ foi menor que a unidade em toda a faixa de deformação aplicada, já que tanto ATM quanto BTM, apresentam predominância de um comportamento sólido. Deve-se destacar, segundo os autores, que o valor da deformação no

ponto de cruzamento G' e G'' foi maior para a pectina ATM, já que essa apresenta uma estrutura de gel mais forte, quando comparada a BTM [66].

2.9 Uso de resíduos da agroindústria da laranja em termoplásticos

O potencial da pectina como visto anteriormente nos tópicos 2.7 e 2.8, pode ser utilizado e explorado por diversos setores, inclusive pela indústria de manufatura de polímeros. Dessa forma, resíduos de plantas e vegetais ricos nessa substância, como é o caso da laranja, tornam-se uma alternativa atraente na substituição de produtos convencionais, já que, além do reaproveitamento e redução do custo das matérias-primas utilizadas para a produção, esse material possui a capacidade de formar uma matriz termoplástica e/ou incrementar características interessantes aos polímeros, como a biodegradabilidade. Por isso, serão apresentados na sequência, trabalhos sobre o uso de resíduos da agroindústria da laranja em termoplásticos.

No estudo realizado por Carrillo e colaboradores [67] é demonstrado o potencial de reutilização de farinha de casca de laranja ou OPF (*orange peel flour*) incorporada através da extrusão, para a composição de peças injetadas com PLA. Para isso, tornou-se necessária a compatibilização de OPF e PLA, pois de maneira geral, há uma diferença de hidrofiliabilidade entre os materiais lignocelulósicos e poliméricos. Essa baixa afinidade química promove a formação de agregados de partículas no material final, o que implica em propriedades insatisfatórias para muitas aplicações. Para melhorar esse inconveniente, utilizou-se óleo de soja epoxidado acrilado ou AESO como agente de acoplamento. Os autores verificaram que a incorporação de OPF em PLA ocasionou uma redução na estabilidade térmica e na ductilidade mecânica do produto final. Por isso, a este composto foi adicionado AESO, que com apenas 5% aumentou essas propriedades, o que está possivelmente atrelado a compatibilização alcançada. Em relação aos compósitos verdes injetados, o formado por PLA, AESO e 10% em peso de OPF, foi o que apresentou ductilidade semelhante ao PLA puro, do que quando comparado com as

composições de 20 e 30% de resíduo. Diante disso, o estudo em questão foi capaz de concluir que o OPF pode ser incorporado com sucesso em PLA, na proporção de 10% em peso e que o AESO foi eficaz para a compatibilização.

Rathinavel e Saravanakumar [68], desenvolveram e analisaram filmes biocompósitos de poli(álcool vinílico), PVA e casca de laranja em pó (*orange peel powder*, OPP), obtidos por *casting*. Os autores variaram a proporção OPP de 5 a 20%, em massa, na matriz termoplástica de PVA. Com a difração de raios-X (DRX), verificou-se um pico definido para PVA, enquanto isso, OPP puro possui picos múltiplos de cristalinidade. Os filmes compostos por ambos os materiais citados, apresentaram comportamento intermediário entre PVA e OPP. Através da calorimetria exploratória diferencial (DSC), detectou-se uma redução na temperatura de fusão cristalina (T_m) com o incremento de OPP, já que a perfeição da estrutura cristalina foi reduzida com o aumento do resíduo. Por fim, os filmes preparados foram submetidos ao ensaio de tração para a verificação de suas propriedades mecânicas. De maneira geral, o composto com 10% de OPP demonstrou maior resistência à tração quando comparado com os filmes de formulações de 5, 15 e 20% de OPP, o que o torna adequado para as aplicações propostas, como embalagens e filmes. Segundo os mesmos autores, as propriedades mecânicas alcançadas para PVA/OPP 10% são melhores que as dos materiais de embalagem não biodegradáveis, comumente utilizados.

No trabalho de Motezuki [3] foram comparados dois tipos diferentes de resíduos da agroindústria da laranja, a fibra residual da polpa (FR) proveniente da vesícula da laranja e o bagaço (BL). Apesar destes se assemelharem quanto a sua composição química em relação a lignina e hemicelulose, uma diferença expressiva em relação aos demais componentes químicos foi verificada na quantificação. BL possui um teor três vezes maior de α -celulose que a FR. Em contrapartida, FR apresenta três vezes mais pectina do que BL. A pectina é um polímero que tem capacidade de fluxo quando plastificada, e isso pôde ser verificado com a formação de uma matriz termoplástica durante o processamento da FR, juntamente com determinados teores de água e/ou glicerol. Isso ficou evidente já que a FR mostrou maior homogeneidade e coesão do que as amostras de BL, indicando que a formação dessa matriz termoplástica

foi devido ao maior índice de pectina da FR. Por isso, uma matriz polimérica capaz de envolver essas fibras foi obtida. Após a produção da fibra plastificada (denominada de *thermoplastic fiber* ou TPF), compostos de TPF e PBAT foram preparados. A função do PBAT foi conferir à TPF maior resistência e hidrofobicidade.

Foram obtidos filmes extrudados e corpos de prova injetados de TPF e PBAT, os quais apresentaram propriedades mecânicas inferiores ao PBAT puro. Verificou-se que quanto maior o teor desse resíduo no polímero, maior é a redução da resistência mecânica, o que em alguns níveis poderia impedir a aplicação do composto. Por outro lado, apesar dessa redução citada, TPF é capaz de aumentar a perda de massa e biodegradabilidade do material final, como verificado através do ensaio de perda de massa por enterramento e biodegradação por respirometria. Isso indica que os microrganismos atacam preferencialmente as porções do material com os resíduos, tornando mais rápida a assimilação. Além disso, através do SEC dos corpos de prova após o enterramento, verificou-se um deslocamento da distribuição de massa molar do PBAT em sistemas com TPF, do que quando comparado ao PBAT puro. Tais reduções de massas molares estão provavelmente atreladas com a atividade dos microrganismos do solo. Sabe-se que polímeros de menores massas molares são mais facilmente assimilados pelos microrganismos, o que favorece a biodegradação [3].

A fim de compreender o fenômeno de plastificação da FR e avaliar se o conteúdo de pectina era a responsável pela maior facilidade de plastificação desta, Carvalho [69] propôs a incorporação de pectina cítrica no BL. Para isso, diferentes misturas de BL, pectina cítrica e glicerol foram processados em reômetro de torque. Constatou-se que a adição de teores entre 10 e 30ppr de pectina no BL e glicerol, ocasionou um aumento no torque máximo identificado durante o processamento por reômetro. De acordo com esse estudo, o aumento do torque pode indicar uma maior facilidade de mistura e coesão da amostra na presença de pectina e a formação de um contínuo.

Os resíduos gerados nas indústrias de extração e produção de suco de laranja possuem um alto potencial para compor bens de consumo, através de

sua associação a matrizes termoplásticas. Porém, dependendo de como e qual resíduo é utilizado para isso, o material final pode se comportar como um compósito, uma blenda ou um composto. Por isso, no tópico 2.10 serão apresentadas as definições de compósitos e blendas.

2.10 Definição de compósitos e blendas

Por definição, materiais compósitos são aqueles que resultam da combinação de dois ou mais materiais com diferenças físicas e/ou químicas significativas [70]. Esses materiais multifásicos são produzidos com o intuito de alcançar propriedades que não são encontradas em componentes individuais. De maneira geral, os compósitos são constituídos por duas fases: a matriz e a fase dispersa. A matriz envolve a fase dispersa, mantendo suas posições relativas. Resumidamente, os polímeros com suas macromoléculas móveis adsorvem um sólido (carga ou reforço), que apresenta uma superfície bem definida, e por isso, são formadas fases distintas [71].

As propriedades encontradas nos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, suas quantidades e a geometria da fase dispersa. Ou seja, seu tamanho, distribuição e orientação. Por isso, os compósitos podem ser classificados de acordo com a fase dispersa na matriz em: compósitos com reforço particulado, compósitos com reforço em fibras e compósitos estruturais. As fibras, por exemplo, são amplamente utilizadas em matrizes termoplásticas para a obtenção de compósitos com maior desempenho mecânico. Essas, podem ser contínuas ou descontínuas. Dentro das descontínuas, as fibras podem ser alinhadas ou orientadas aleatoriamente [70].

Entre a matriz e a carga/reforço, existe uma interface que é definida como a superfície limite entre esses componentes. Em compósitos mais resistentes, essa ligação interfacial deve ser suficientemente resistente, para que a carga aplicada seja transferida da matriz para as fibras. Ou seja, essa interface gera um determinado mecanismo de adesão entre as fases e por muitas vezes, para que a adesão se torne mais eficiente, são utilizados agentes de acoplamento. A

região de interfase é a área adjacente à interface, que resulta da interação entre a matriz/fibra. Nessa, pode haver diferenças morfológicas e de composições químicas, que não são encontradas nem na matriz e nem na fibra [70,71].

As blendas, por sua vez, são formadas através de misturas físicas entre dois ou mais polímeros diferentes, sem que exista um grau elevado de reação química entre eles. Para que essa mistura seja classificada como uma blenda, ambos os constituintes presentes devem ter concentração maior que 2% em massa. Os polímeros envolvidos para a formação de uma blenda, podem ou não serem miscíveis entre si, o que depende do nível de interação termodinâmica entre eles. Esse nível de interação pode ser total, havendo a formação de uma fase homogênea em níveis moleculares (blendas miscíveis). Os constituintes podem se separar em fases distintas com interação na região da interface, sendo imiscíveis, ou a miscibilidade pode ser parcial, com separação e mistura homogênea das fases envolvidas, que apresentam algum nível de interação. A imiscibilidade de blendas pode ser melhorada através do uso de compatibilizantes adequados, que irão aumentar a dispersão e adesão entre as fases [72].

Também é possível classificar as blendas de acordo com o método de obtenção utilizado, em: blendas obtidas por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes e por mistura mecânica no estado fundido. A obtenção de maior destaque industrial e mercadológico é a de mistura mecânica no estado fundido. Os componentes das blendas são misturados mecanicamente no estado fundido ou amolecido, os quais são submetidos a elevadas temperaturas e elevadas taxas de cisalhamento [73].

As misturas poliméricas interagem através da interdifusão, diferentemente dos compósitos, que se combinam através da adsorção em uma interface bem definida. Mas, em semelhança aos compósitos, as blendas foram e continuam sendo desenvolvidas para atingirem uma combinação de propriedades que não é possível nos materiais constituintes isolados [71,73].

Se a fibra residual (FR) proveniente da etapa de peneiramento do suco de laranja for acrescentada à uma matriz termoplástica, um material compósito com carga fibrilar seria obtido. Contudo, esse material natural possui elevados índices

de pectina, o que o torna capaz de formar uma matriz termoplástica envolvendo suas próprias fibras. Isso se dá pelo uso de plastificante, aumento de temperatura e cisalhamento. Por isso, a associação desse resíduo plastificado com o PBS, não é tão facilmente classificado como um compósito ou blenda. Esse material não pode ser definido com precisão, e essa definição depende principalmente das características dos materiais utilizados e as condições de processamento aplicadas. Tendo em vista essa dificuldade de definição, neste trabalho PBS/TPF será tratado como um composto. Além disso, como visto, tanto em compósitos quanto em blendas, os agentes de acoplamento podem ser utilizados com o intuito de melhorar a interação dos constituintes. Portanto, em uma dada formulação, Ácido Cítrico (AC) foi utilizado.

A estrutura química do AC (Figura 2.25) é formada por um grupo hidroxila e três carboxílicos. Esses grupos carboxílicos permitem a ocorrência de reações de esterificação (ácido e álcool reagem para formação de éster e água), que podem modificar as cadeias poliméricas. Segundo Motezuki [3], fibras lignocelulósicas com grupos hidroxila livres na superfície, também podem ser modificados através do ácido cítrico, permitindo a sua melhor incorporação em matrizes poliméricas.

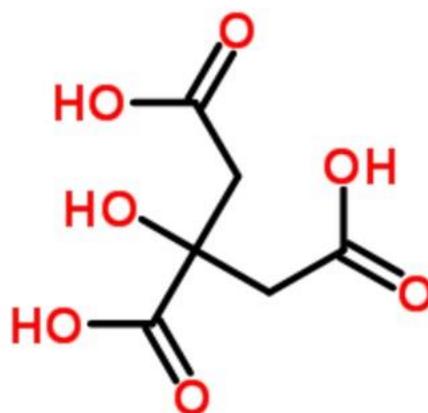


Figura 2.25 – Estrutura química do ácido cítrico [74].

Por fim, torna-se válido destacar a partir da revisão bibliográfica desenvolvida até aqui, a escassez de trabalhos científicos que estudem a viabilidade de incorporação de TPF em matrizes biodegradáveis. Sabendo da

capacidade da TPF em facilitar a biodegradação de polímeros biodegradáveis comercializados atualmente, esse trabalho se propõe em avaliar a perda de massa de PBS com diferentes concentrações mássicas de TPF, além da influência da sua concentração nas propriedades dos compostos injetados. Por isso, a seguir serão expostos os materiais e métodos aplicados para a produção e avaliação de PBS/TPF.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Poli(succinato de butileno), PBS, foi disponibilizado em forma de *pellets* pela empresa PTT MCC Biochem. No estudo em questão, foi utilizado BioPBS de *grade* FZ91PM/FZ91PB, com as seguintes características e propriedades contidas na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Características e propriedades do BioPBS FZ91PM/FZ91PB [75].

Propriedades	Normas	PBS FZ91PM/FZ91PB
Temperatura de Fusão (°C)	ISO 3146	115
Densidade (g/cm ³)	ISO 1183	1,26
Índice de Fluidez (g/10 min)	ISO 1133	5
Módulo de Elasticidade (MPa)	ISO 527-3	575
Tensão no Escoamento (MPa)	ISO 527-3	39
Tensão na Ruptura (MPa)	ISO 527-3	42
Deformação na Ruptura (%)	ISO 527-3	350

Também foi utilizada a fibra residual (FR) cedida pela empresa Citrosuco, indústria localizada em Matão - SP. A FR é um dos subprodutos gerados durante o processo de produção e peneiramento do suco de laranja. Esse subproduto, que envolve as vesículas de suco, foi lavado em metanol e seco a 60 °C em estufa de circulação a ar até atingir peso constante. O material em questão pode ser observado na Figura 3.1.



Figura 3.1 – FR como recebida pela Citrosuco.

Os teores dos componentes da fibra residual (FR) foram determinados por Motezuki [3], através da preparação de soluções específicas. Em que, posteriormente, a mistura foi filtrada e seca, para que as massas restantes fossem pesadas e quantificadas. A Tabela 3.2 apresenta as concentrações mássicas de lignina insolúvel, hemicelulose, α -celulose, pectina, extrativos, açúcares e óleos do resíduo utilizado.

Tabela 3.2 - Quantificação da FR [3].

Componentes da FR	%
Lignina	$9,7 \pm 2,1$
Hemicelulose	$20,2 \pm 3,6$
α -celulose	$18,0 \pm 1,5$
Pectina	$33,3 \pm 1,5$
Teor de extrativos	$15,6 \pm 0,5$
Açúcares, óleos e outros	3,2
Total	100

Além do PBS e da FR, também foram utilizados o glicerol como plastificante e o agente modificador Ácido Cítrico Anidro P.A., ambos da marca Synth.

3.2 Metodologia

Para uma melhor compreensão da estratégia de investigação, o texto a seguir, descreve resumidamente as etapas experimentais e, em seguida, a descrição detalhada será apresentada.

Inicialmente, a TPF (fibra termoplástica) foi obtida na forma de *pellets* através da extrusão da FR misturada com glicerol. Assim, os *pellets* de TPF puderam ser misturados por tamboreamento com o PBS, para a extrusão e obtenção dos *pellets* dos compostos. A fim de verificar a capacidade de compatibilização do Ácido Cítrico (AC), este componente foi adicionado em uma das formulações. Os compostos obtidos foram submetidos a caracterizações térmicas, reológicas e de massa molar. Posteriormente, houve a conformação de corpos de prova por injeção, em que, tais produtos injetados foram caracterizados mecanicamente por ensaio de tração. Suas superfícies fraturadas criogenicamente foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), antes e após a extração da fase formada por TPF, além de analisados por Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) para a obtenção das massas molares médias. Esses corpos de prova também foram enterrados para a análise da perda de massa e tiveram suas massas molares verificadas após diferentes períodos de enterramento. Deve-se destacar que para duas formulações, houve a observação a partir do MEV, antes e após o enterramento. O fluxograma resumindo o procedimento experimental aplicado é mostrado na Figura 3.2.

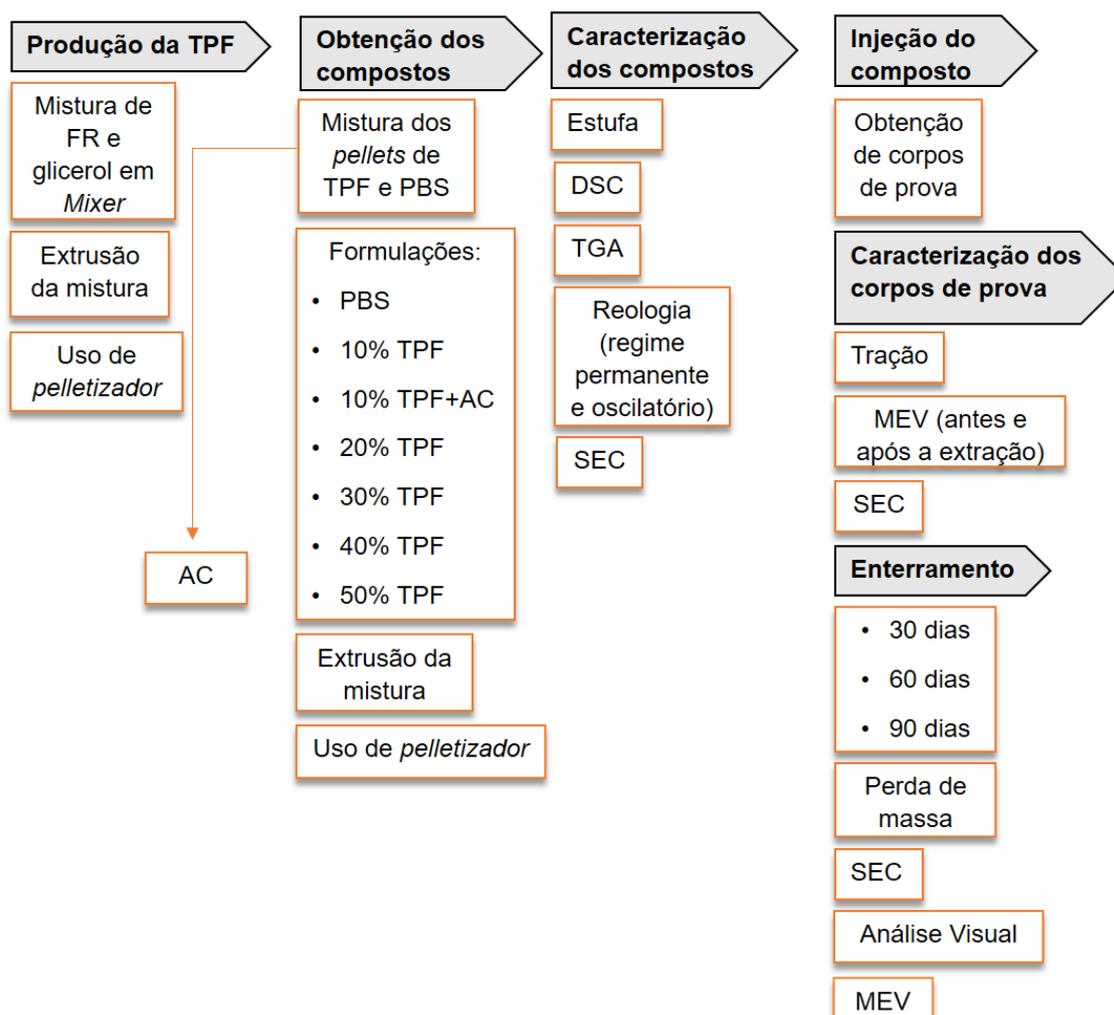


Figura 3.2 – Resumo do procedimento experimental aplicado.

3.2.1 Produção da TPF

Para a preparação da TPF, a FR e o glicerol foram misturados em *mixer* Wallita. No trabalho de doutorado de Motezuki [3], verificou-se que a melhor plastificação da FR foi alcançada com a adição de 60% (em peso) de glicerol, portanto, esta foi a proporção utilizada. Para o cálculo dessa proporção, na massa da FR foi levada em consideração a umidade presente de 6%.

Esta mistura foi alimentada manualmente em uma extrusora dupla rosca co-rotacional, marca B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19. A Figura 3.3 esquematiza a rosca utilizada, que possui diâmetro de 19 mm e

relação L/D igual a 25. As condições propícias para a transformação do resíduo em uma matriz termoplástica capaz de envolver as próprias fibras foram: perfil de temperatura de 110 / 130 / 130 / 130 °C, rotação das roscas de 160 rpm e 2,5 kg/h de vazão.

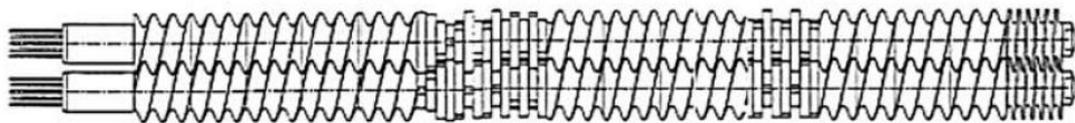


Figura 3.3 - Esquema da rosca que foi utilizada para extrusão da TPF [3].

Os filamentos de TPF obtidos pela extrusão foram resfriados e granulados com o uso de picotadeira de facas rotativas. Na Figura 3.4, pode-se observar os filamentos e *pellets* produzidos.



Figura 3.4 – Filamentos e Pellets de TPF.

3.2.2 Obtenção dos compostos

Pellets de PBS e TPF foram previamente secos em estufa a vácuo a 60 °C por 3 h. Após a secagem, os dois materiais foram misturados por

tamboreamento em 6 formulações diferentes, variando o teor de TPF de 0 a 50% em massa. Além destas 6, para verificar a capacidade de compatibilização do AC, uma formulação adicional contendo AC e 10% de TPF foi preparada. A quantidade adicionada deste modificador de interface foi de 0,5% em relação a massa somada de PBS e TPF. As formulações preparadas para a extrusão dos compostos podem ser verificadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Formulações para extrusão dos compostos.

Formulações	Teor de PBS (%)	Teor de TPF (%)	Quantidade de AC (%)
1	100	0	0
2	90	10	0
3	90	10	0,5
4	80	20	0
5	70	30	0
6	60	40	0
7	50	50	0

A extrusão das formulações preparadas dos compostos foi realizada no mesmo equipamento e sob as mesmas condições descritas para a TPF. Os produtos extrudados foram peletizados (Figura 3.5) e armazenados.

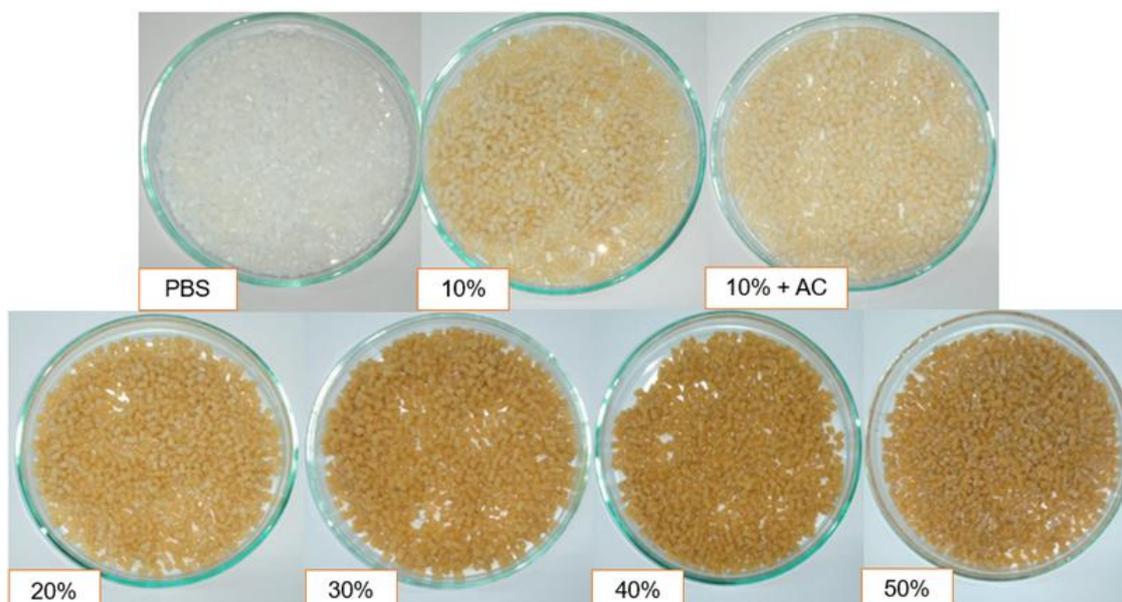


Figura 3.5 – Pellets dos compostos.

3.2.3 Caracterização dos compostos

Para avaliar a influência da incorporação de diferentes teores de TPF no PBS, os *pellets* dos compostos foram caracterizados por: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), ensaios reológicos e Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC).

3.2.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada para verificar as variações nas temperaturas de transição para as diferentes formulações. Foram analisadas a temperatura de cristalização (T_c), temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão cristalina (T_m). Com estas análises, também é possível obter valores de entalpia de cristalização (ΔH_c) e entalpia de fusão cristalina (ΔH_m).

Primeiramente, *pellets* dos compostos e de TPF foram secos em estufa a vácuo a 70 °C por 4 h. Após a secagem, foram pesadas amostras de 6 a 7 mg para as análises de DSC. Os testes foram conduzidos em duplicata no

equipamento de marca TA Instruments, modelo Q2000, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. Para apagar a história térmica das amostras, as análises iniciaram à temperatura ambiente e foram aquecidas até 160 °C, com isoterma nesta temperatura de 3 minutos. Após isso, houve o resfriamento até -60 °C e posterior aquecimento até 160 °C.

3.2.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de TGA foi aplicada para avaliar a influência da incorporação da TPF na decomposição dos compostos (taxas e temperaturas de início da decomposição). Foram analisadas todas as formulações, bem como a TPF.

Para a análise, amostras de 15 a 16 mg foram secas em estufa a vácuo a 70 °C por 4 h. Os testes foram conduzidos em duplicata em equipamento de marca TA Instruments, modelo Q50. Inicialmente, gás nitrogênio com fluxo de 10 mL/min foi purgado na amostra e houve o aquecimento até 830 °C, com taxa de 20 °C/min. Posteriormente, para a limpeza do cadinho, foi purgado o gás oxigênio com fluxo de 90 mL/min.

3.2.3.3 Ensaios Reológicos

Os ensaios de reometria em regime permanente e oscilatório foram realizados para avaliar o comportamento reológico das diferentes formulações. As amostras foram secas em estufa a vácuo a 70 °C por 4 h e analisadas em um reômetro de placas paralelas de marca TA Instruments, modelo AR-G2.

Análises em regime permanente foram conduzidas com taxas de cisalhamento variando de 0,01 a 100 s⁻¹. No regime oscilatório de deformação, as análises foram realizadas no intervalo de frequências de 0,02 a 500 rad/s. Ambos os ensaios ocorreram a 140 °C sob uma atmosfera de nitrogênio gasoso com fluxo de 10 mL/min.

Para que as análises fossem de fato conduzidas em regime permanente, tornou-se necessária a aplicação de pré-teste. A partir desse, foi possível obter o tempo em que a tensão de cisalhamento permaneceu constante, diante de uma taxa de cisalhamento crescente. Em contrapartida, previamente aos ensaios em regime oscilatório, foram verificadas se as amostras estavam no regime de viscoelasticidade linear.

3.2.3.4 Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)

A técnica SEC foi aplicada para avaliar mudanças na distribuição de massas molares e massas molares médias do PBS com a inserção da TPF. As análises foram conduzidas após extrusão e após injeção. Os compostos foram solubilizados em clorofórmio a 50 °C, e como a maior parcela de FR não é capaz de ser dissolvida neste meio, houve um processo de filtração para retirada das partículas sólidas. A solução resultante, com concentração de 4 mg/mL, foi destinada para a análise.

Foi utilizado um equipamento de marca Malvern, modelo Viscotek_HT-GPC. As análises foram realizadas com colunas do solvente tetrahidrofurano (THF), sob as condições listadas abaixo:

- Temperatura de ensaio: 50 °C;
- Volume de injeção: 200 µL;
- Calibração: Padrões de poliestireno com massas molares variando de 820 a 1.200.000 g/mol;
- Colunas HT-806 M (mixed) e Detector de índice de refração;
- Fluxo da coluna principal: 1 mL/min;
- Fluxo da coluna auxiliar (detector): 1 mL/min.

3.2.4 Conformação dos compostos

Após a obtenção e caracterização dos compostos de PBS/TPF, houve a conformação de corpos de prova por injeção, os quais foram caracterizados a partir de técnicas específicas, como exposto nos tópicos seguintes.

3.2.4.1 Injeção de corpos de prova

Inicialmente, os *pellets* foram secos por 2 h em estufa a vácuo a 70 °C e por mais 12 h em estufa de circulação a 60 °C. Após a secagem, a injeção foi realizada em injetora Battenfeld Plus 35, apresentada na Figura 3.6.



Figura 3.6 – Injetora utilizada para obtenção dos corpos de prova.

Os corpos de prova foram obtidos no formato do tipo I descrito pela norma ASTM D638 [76], como pode ser visto na Figura 3.7. A injeção foi realizada a

130 °C, com pressão de fechamento e 20 bar, pressão de injeção de 35 bar, contra-pressão de 25 bar, molde a 25 °C e tempo de injeção de 2 s. Essas condições foram mantidas para todas as formulações.



Figura 3.7 – Corpos de prova tipo I obtidos por injeção (0 a 50% de TPF, da esquerda para a direita).

Para avaliar os possíveis processos degradativos gerados durante o processamento, os corpos de prova injetados foram avaliados por SEC, de acordo com as condições descritas no tópico 3.2.3.4.

3.2.5 Caracterização mecânica por tração

Para entender o comportamento mecânico sob tração dos compostos, o ensaio de tração foi realizado nos corpos de prova injetados. Os ensaios foram conduzidos em máquina universal de ensaios de marca Instron, modelo 5569.

Antes do ensaio, os corpos de prova foram condicionados em sala climatizada dentro de uma caixa plástica na presença de uma solução saturada de nitrato de magnésio $[Mg(NO_3)_2]$, para controle da umidade, de acordo com a

norma ASTM E104 [77]. Os níveis de umidade foram mantidos em 45% e a temperatura em aproximadamente 25 °C.

Para o ensaio foi seguida a norma ASTM D638 [76]. Pelo menos 5 corpos de prova de cada formulação foram ensaiados utilizando célula de carga de 50 kN, com velocidade de ensaio de 5 mm/min, até a ruptura. Para melhor compreender a região elástica, foi utilizado um extensômetro, o qual era retirado a partir do ponto de escoamento.

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas para avaliar a dispersão da TPF no PBS. Para tal, corpos de prova injetados de todas as formulações foram fraturados criogenicamente em nitrogênio líquido. Além disso, sabendo da possibilidade de formação de uma fase de pectina e fibras lignocelulósicas, sua possível extração seletiva foi realizada nas formulações PBS e PBS/50TPF, com o objetivo de avaliação da dispersão e distribuição de fases. Essa extração consistiu em um tratamento químico da amostra em solução de Ácido Cítrico (AC), com agitação mecânica e aquecimento (70 °C) por aproximadamente 1 hora. A quantidade adicionada de AC foi a necessária para converter o pH para 4. A superfície de fratura de todas as amostras foi recoberta a ouro, aterrada com tinta prata e analisada em equipamento MEV Inspect EBSD.

3.2.7 Perda de massa por enterramento

Apesar da análise de perda de massa por enterramento não confirmar a biodegradação da amostra, esta pode fornecer um indicativo da degradação biótica. Por isso, corpos de prova injetados de todas as formulações foram enterrados de acordo com as normas ASTM D6003 [16] e ASTM G160 [17].

O sistema para esta análise consistia em aquários com umidade controlada através de um kitassato com água, conectado tanto a um bombeador de ar, de marca Big Air, quanto ao fundo do aquário. Os corpos de prova foram pesados em balança analítica, pendurados em varais, feitos de haste de madeira e arames, e posicionados no sistema, que foi preenchido com solo vegetal da marca Carolina. Com o intuito de avaliar a evolução da perda de massa com o tempo de enterramento, 3 sistemas foram utilizados, cada um com 5 corpos de prova de cada formulação, totalizando 35 corpos de prova por sistema. Para o primeiro sistema, a retirada dos corpos de prova aconteceu após 30 dias, para o segundo, após 60 dias e para o terceiro, após 90 dias. Na Figura 3.8, é possível observar a sequência de montagem dos sistemas.



Figura 3.8 – Sistema construído para enterramento de corpos de prova.

Para todas os sistemas, as retiradas seguiram o mesmo procedimento. Inicialmente, os corpos de prova foram retirados do solo cuidadosamente e, na sequência, destinados à estufa a vácuo a 60 °C por 2 h. Este período de secagem possui a finalidade de reduzir a umidade do solo e facilitar sua remoção das superfícies das amostras. Após isso, com o auxílio de um pincel, foi realizada a limpeza dos corpos de prova. Posteriormente, houve um novo período de secagem, na mesma temperatura, por tempo suficiente para eliminar a umidade presente nas amostras. Ou seja, as amostras permaneceram na estufa até atingir massa constante. Em seguida, os corpos de prova foram pesados, e a perda de massa foi calculada através da seguinte equação:

$$\text{Perda de massa(\%)} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde, m_i é a massa inicial (antes do enterramento) e m_f é a massa final (após o enterramento).

Além da perda de massa, os corpos de prova enterrados foram analisados por SEC, a fim de verificar as variações nas distribuições de massas molares e massas molares médias após os diferentes períodos de enterramento. As mesmas condições descritas no tópico 3.2.3.4 foram aplicadas. Também foi realizada a inspeção visual das amostras e análises por MEV das formulações de PBS e PBS/50TPF após 90 dias de enterramento. As superfícies foram fraturas criogenicamente, recobertas com ouro e aterradas com tinta prata, como descrito para as demais amostras no tópico 3.2.6.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise das propriedades térmicas de PBS e PBS/TPF

4.1.1 Caracterização térmica de PBS e PBS/TPF através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico dos compostos produzidos entre PBS e TPF pode ser observado através das curvas obtidas pela técnica de DSC. Para melhor análise e separação dos eventos térmicos, foram construídos gráficos referentes ao resfriamento e segundo aquecimento. Esses são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

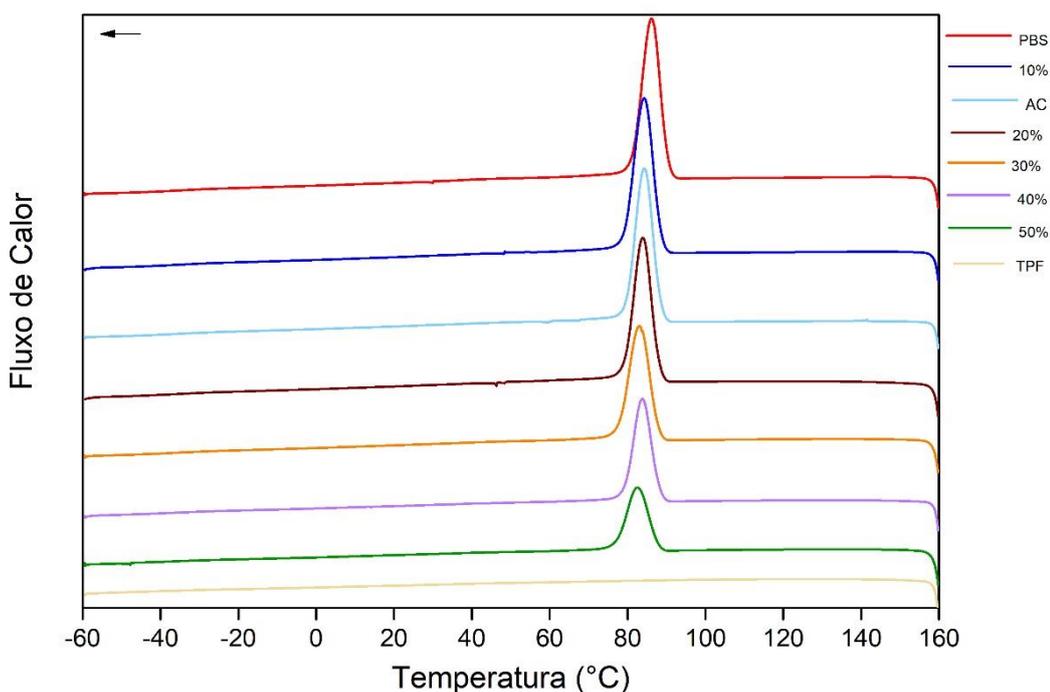
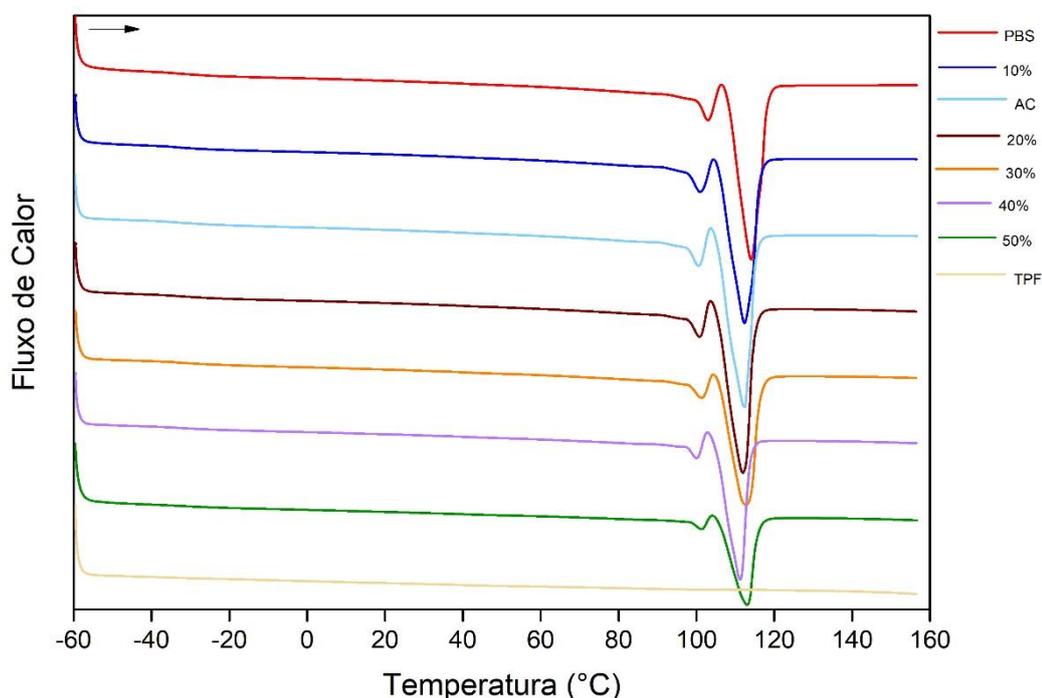


Figura 4.1 – Resfriamento no DSC para PBS, TPF e seus compostos.



4.2 - Segundo aquecimento no DSC para PBS, TPF e seus compostos.

É possível identificar, durante o resfriamento (4.1) no DSC, a temperatura de cristalização ou T_c dos materiais, além da entalpia de cristalização do PBS ou ΔH_c , levando-se em consideração a concentração de PBS na amostra. A partir desse gráfico e do *software* da TA Universal Analysis, pôde-se construir a Tabela 4.1, com a média e desvio padrão dessas propriedades. Os dados obtidos foram avaliados com o auxílio da análise ANOVA de um fator e nível de significância de 0,05.

Tabela 4.1 – T_c e ΔH_c a partir do DSC e análise ANOVA de um fator, de PBS e seus compostos.

Formulação	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PBS	$86,3 \pm 0,2$	$66,2 \pm 2,2$
10%	$84,1 \pm 0,2$	$71,8 \pm 3,2$
10% + AC	$83,9 \pm 0,5$	$72,3 \pm 4,0$
20%	$83,5 \pm 0,5$	$69,7 \pm 3,6$
30%	$83,0 \pm 0,1$	$68,4 \pm 1,9$
40%	$83,3 \pm 0,6$	$69,1 \pm 0,8$
50%	$83,3 \pm 1,3$	$74,4 \pm 10,1$

Na curva 4.1, observa-se uma redução sutil do pico de cristalização de PBS (T_c) quando TPF é incorporada ao PBS, com formação dos picos em menores temperaturas, indicando que a presença de TPF atrasou a cristalização dos compostos. Ainda, observa-se que o aumento da concentração da TPF não alterou o valor de T_c . A variação de entalpia de cristalização (ΔH_c), que é a energia necessária para que o polímero cristalize sob resfriamento, demonstrou uma tendência de aumento com o aumento da TPF, apesar do desvio padrão associado. Como visto na Tabela 4.1, de $66,2 \pm 2,2$ J/g em PBS, esse valor foi para $74,4 \pm 10,1$ J/g com 50% de fibra. Sabe-se que a cristalização é um fenômeno decorrente da nucleação e crescimento dos cristais. Pode-se supor, que a temperatura para a ocorrência da nucleação das porções de PBS foi diminuída com TPF, e que o crescimento desses núcleos foi favorecido. Uma hipótese poderia ser decorrente do fato da TPF ser formada por 60% em peso de glicerol, que aumentaria a mobilidade das macromoléculas de PBS, facilitando o crescimento de seus cristais durante a cristalização. Porém, para que tal hipótese fosse de fato confirmada, mais análises seriam necessárias, como o DSC modulado. Além disso, nesse intervalo de temperaturas a TPF não cristalizou, o que é observado através da ausência de pico de cristalização na curva da TPF pura. O teste de Tukey, que indica a diferença entre médias de um grupo para cada par de valores, indicou que a T_c de PBS foi modificada com a incorporação de TPF, diferentemente da entalpia de cristalização. É importante destacar que as diferenças entre os valores de ΔH_c são significativas, porém muito pequenas. Observou-se uma maior diferença para 50% de TPF, no entanto, o desvio-padrão foi muito elevado.

De acordo com a literatura [31], a T_g do PBS encontra-se em torno de -32 °C. Esse valor foi reproduzido para o PBS utilizado na pesquisa, como pode ser visto na Tabela 4.2. A T_g não sofreu uma mudança considerável com a presença da TPF, como verificado pelo teste de Tukey, mas, deve-se destacar que essa medida foi de difícil detecção, e que dados semelhantes foram encontrados na literatura para PBS e seus compostos. Já em relação a T_m , como citado no tópico 2.4 a partir do estudo [32], o PBS possui fusão dupla, o que pode ser confirmado com a curva 4.2. Durante a cristalização são formados dois tipos de

cristais em PBS, os cristais denotados como cristal-L (*low organization*), menos perfeitos e menos estáveis e, em maiores temperaturas, os cristais denotados como cristal-H (*high organization*), mais perfeitos e mais estáveis. Por isso, no segundo aquecimento e em menor temperatura, os cristais menos perfeitos fundem (pico endotérmico) e depois podem passar por uma recristalização (pico exotérmico). Em maior temperatura, ocorrem dois fenômenos simultâneos, a fusão dos recristalizados e dos cristais originalmente cristalizados ou cristal-H (pico endotérmico). Assim, esse processo de fusão múltipla de PBS ocorre a partir da fusão dos cristais originais (α'), recristalização e fusão dos cristais recristalizados (α e α') [79]. Apesar da temperatura de fusão do PBS ser relatada na maioria das vezes em torno de 114 °C [31], picos endotérmicos duplos são muitas vezes verificados. Neste trabalho, as fusões cristalinas de PBS ocorreram em 103,1 e 114,0 °C (Tabela 4.2). Os compostos produzidos com TPF também apresentaram dupla fusão, porém, houve uma redução de aproximadamente 2 °C para ambos os picos.

Tabela 4.2 – T_g, T_m (pico 1 e 2) e ΔH_M (pico 1 e 2) de PBS e seus compostos, com análise ANOVA de um fator.

Formulação	T _g (°C)	Pico 1 de fusão		Pico 2 de fusão	
		T _m (°C)	ΔH_M (J/g)	T _m (°C)	ΔH_M (J/g)
PBS	-32,9 ± 1,1	103,1 ± 0,1	6,3 ± 0,5	114,0 ± 0,1	57,3 ± 3,7
10%	-32,6 ± 1,1	101,1 ± 0,1	6,4 ± 1,1	112,3 ± 0,1	62,7 ± 3,7
10% + AC	-30,2 ± 3,1	100,8 ± 0,2	5,1 ± 1,8	112,5 ± 0,1	61,4 ± 4,0
20%	-32,3 ± 1,1	101,6 ± 0,9	5,0 ± 1,3	112,7 ± 1,1	59,8 ± 2,9
30%	-31,9 ± 0,6	101,6 ± 0,1	4,7 ± 0,3	112,7 ± 0,1	60,6 ± 1,9
40%	-30,9 ± 1,7	100,9 ± 0,8	4,7 ± 0,4	111,7 ± 0,6	65,1 ± 5,7
50%	-32,2 ± 0,4	101,2 ± 0,7	4,8 ± 2,7	112,2 ± 1,0	71,2 ± 10,4

A ΔH_M referente ao pico de maior fusão (Pico 2) seguiu a tendência observada para a ΔH_c , ou seja, valores maiores para todos os compostos quando comparado ao PBS. Já a ΔH_M de menor fusão (pico 1), reduziu com o aumento de TPF. Segundo o Teste de Tukey, as temperaturas de fusão para ambos os picos e seus respectivos valores de entalpia, não foram dependentes

da presença ou concentração do resíduo. Na curva 4.2 pode-se identificar que a TPF não funde neste intervalo de temperaturas. Provavelmente, a tendência de redução da variação de entalpia do primeiro pico e aumento da variação de entalpia referente ao segundo pico de fusão do PBS com o aumento de TPF, sugerem que houve uma redução dos cristais de menor perfeição relativo aos de maior perfeição. A taxa aplicada de 10°C/min é alta e possivelmente, impossibilita que todos os imperfeitos sejam recristalizados, por isso, uma fração permanece instável e outra é recristalizada. Mesmo com um possível atraso da nucleação do PBS com TPF, o glicerol presente na TPF pode ter facilitado o processo de crescimento dos cristais durante a cristalização, o que pode ser decorrente tanto dos cristais originais mais perfeitos, quanto da conversão do cristal L em recristalizados. Ou seja, os cristais de PBS com a presença de TPF tendem a serem menos imperfeitos.

Sabe-se que a técnica de DSC permite a obtenção do grau de cristalinidade de materiais produzidos, contudo, neste caso em específico, os picos múltiplos de fusão detectados para PBS e seus compostos, impossibilitam tal cálculo. Segundo Xu e Guo [31], PBS possui ΔH_M próximo a 67,4 J/g e grau de cristalinidade variando entre 35 a 45%. Mas, apesar da hipótese sobre as modificações citadas nos cristais de PBS em presença de TPF, percebe-se que os valores de entalpia foram próximos e com desvios-padrão significativos. Com isso, torna-se imprecisa a avaliação referente ao grau de cristalinidade de PBS, que possivelmente pouco foi alterado com a presença de TPF.

Por fim, torna-se válido destacar que a TPF não cristaliza e nem funde, e que por isso, todos os valores de entalpia obtidos pela técnica de DSC foram parametrizados em relação a massa de PBS inserida em cada formulação. Dessa forma, nas Tabelas 4.1 e 4.2, ΔH_C e ΔH_M do menor e maior ponto de fusão, estão corrigidos.

4.2.1 Caracterização térmica de PBS e PBS/TPF através da Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de variação de massa do PBS e de sua derivada podem ser observadas na Figura 4.3. Nesta, é possível identificar que sua decomposição térmica ocorre em uma única etapa, entre 296,7 e 457,5 °C, com pico em 405,8 °C. De acordo com o estudo de Hu *et al.* [78], esse é o comportamento de decomposição típico deste poliéster alifático.

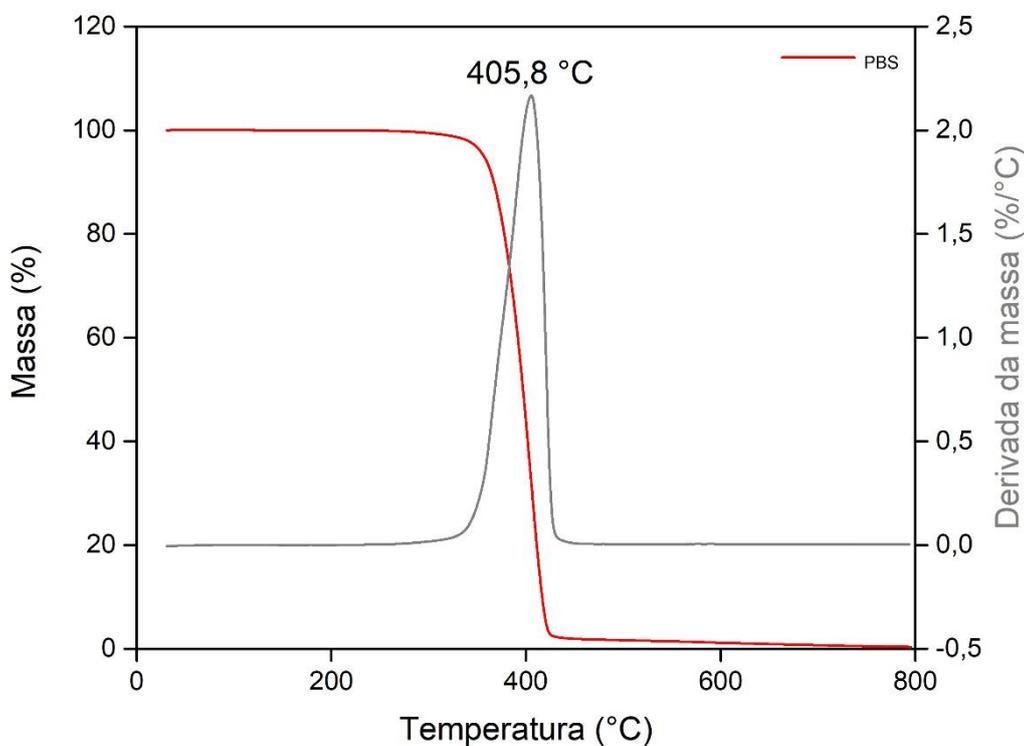


Figura 4.3 – Curvas TG e DTG para PBS.

A TPF, por sua vez, é decomposta ao longo de várias faixas de temperaturas, como pode ser observado a partir da Figura 4.4, com as respectivas curvas de TG e DTG.

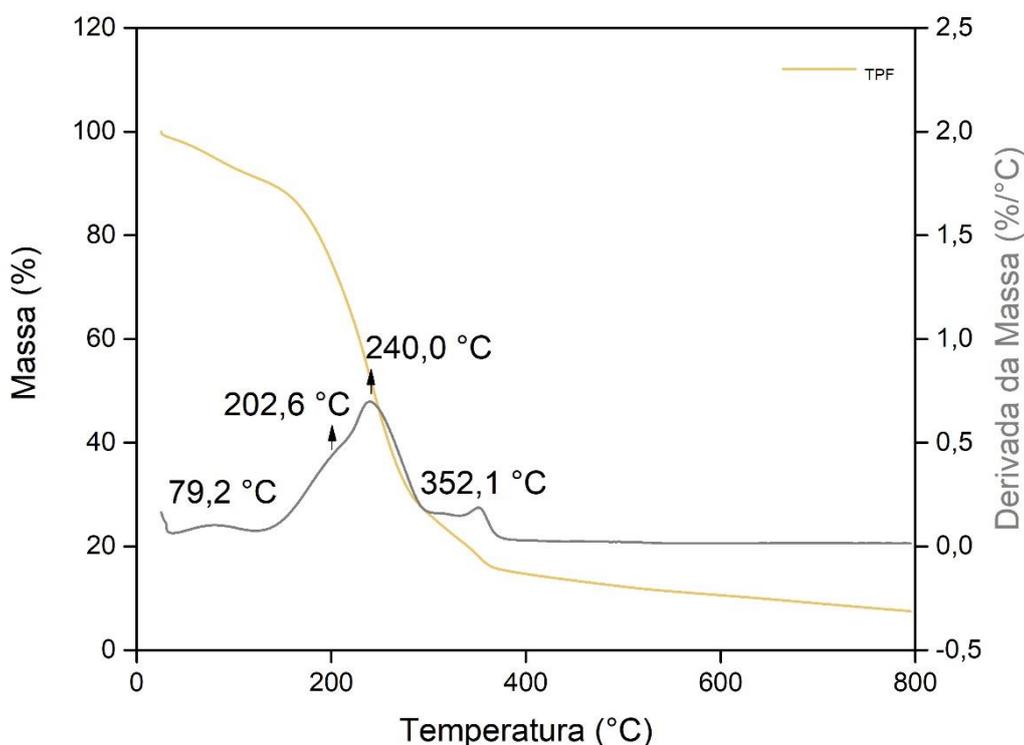


Figura 4.4 – Curvas de TG e DTG para TPF.

Percebe-se três picos na curva DTG da TPF, um em 79,2 °C, outro em 240 °C com um ombro em aproximadamente 202,6 °C, e por fim, outro em 352,1 °C, com resíduo de 7,5 %. Segundo Motezuki [3], o primeiro pico refere-se à eliminação da água ligada à fibra e/ou evaporação de voláteis de baixa massa molar, que ocorre aproximadamente entre 30 e 140 °C. O segundo pico indica a decomposição da hemicelulose que está entre 200 e 260 °C e a provável decomposição do glicerol, que possui ponto de ebulição em 290 °C. Além disso, outros componentes químicos iniciam sua decomposição dentro da faixa do segundo pico e se estendem para o terceiro pico, como a celulose que se degrada entre 240 e 350 °C, a lignina entre 280 e 500 °C [79] e a pectina, que se decompõe ao longo de temperaturas inferiores a 500 °C e tem o seu máximo em 171 °C [80].

Os compostos, além do pico referente à derivada da perda de massa do PBS, também apresentaram a formação de um pico em temperaturas menores,

o qual sofreu modificações com o aumento da TPF, tornando-se mais alargado e preponderante. As curvas de TG e DTG para todos os compostos são apresentadas na Figura 4.5.

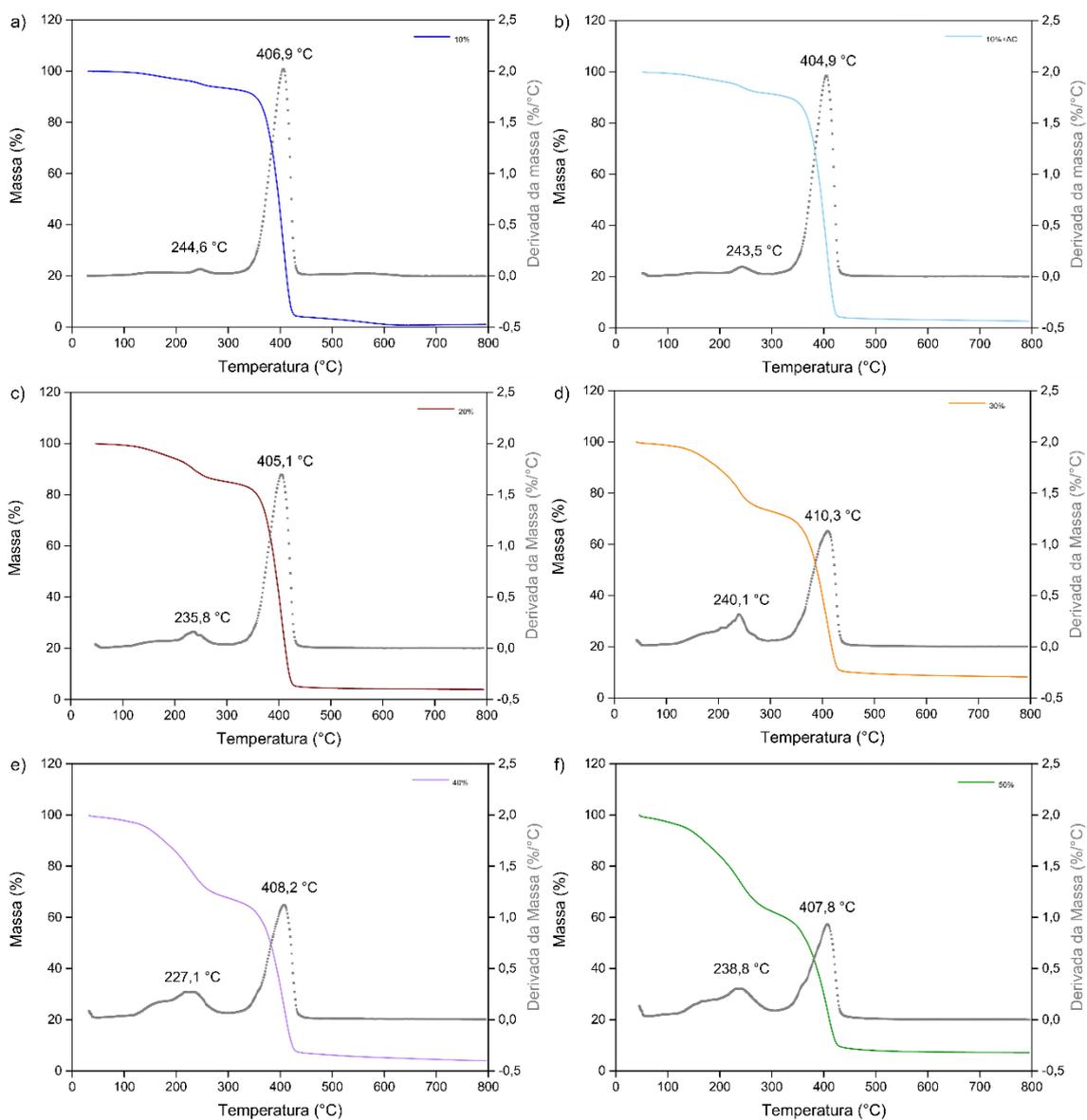


Figura 4.5 – Curvas de TG e DTG para 10% TPF (a), 10% TPF + AC (b), 20% TPF (c), 30% TPF (d), 40% TPF (e) e 50% TPF (f).

Na Tabela 4.3, pode-se observar as temperaturas de início (T_0) e de fim (T_F) de decomposição, com suas respectivas porcentagens de perda de massa (Δm), além da temperatura máxima de cada pico ($T_{m\acute{a}x}$). Os picos est\

identificados como I (formado em menores temperaturas) e II (formado em maiores temperaturas e referente ao PBS presente no composto).

Tabela 4.3 – T_0 , T_F , $T_{m\acute{a}x}$ e porcentagem de perda de massa (Δm) para cada pico verificado no TGA.

Formulações	PICO I				PICO II			
	T_0 (°C)	T_F (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Δm (%)	T_0 (°C)	T_F (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	Δm (%)
PBS	---	---	---	---	296,7	457,5	405,8	97,7
10%	218,1	276,6	244,6	2,6	308,9	454,1	406,9	89,2
10% + AC	206,7	276,6	243,5	4,3	304,8	454,1	404,9	87,4
20%	187,2	286,0	235,8	9,5	306,9	460,2	405,1	80,1
30%	118,6	277,3	240,1	23,2	310,2	454,8	410,3	66,3
40%	107,8	287,4	227,1	29,0	310,2	458,2	408,2	60,1
50%	119,2	302,8	238,8	33,9	314,3	455,5	407,8	52,4

Avaliando primeiro o Pico II referente às porções de PBS no composto, identifica-se que a porcentagem de perda de massa para esse pico sofreu mudanças, mais especificamente, houve uma redução proporcional desta com a inserção da TPF. Além disso, percebe-se que a T_0 , referente a temperatura de início de decomposição do PBS, sofreu um aumento com o aumento da concentração da fibrila plastificada no composto PBS/TPF. Para a formulação com 50% de TPF o aumento foi de 17,6 °C, o que se deve possivelmente ao fato do resíduo ter atrasado a decomposição do polímero biodegradável.

Já o pico I, é formado por vários outros picos que se sobrepõe e coexistem. Esses, são referentes a perdas mássicas dos constituintes químicos da TPF, além do plastificante glicerol. O Pico II nos compostos é alargado com a presença de TPF em PBS, o que pode ser decorrente da decomposição de componentes desse resíduo. Portanto, além da perda mássica de PBS, o Pico II pode também estar associado à TPF. De maneira geral, nos compostos, com o aumento da TPF o Pico I aumenta e o Pico II diminui, o que está relacionado com as quantidades mássicas de PBS e TPF no composto.

4.2 Avaliação da degradação do PBS e PBS/TPF

O PBS é um polímero susceptível a hidrólise, em que, a inserção de TPF pode favorecer a ocorrência dessa degradação abiótica, havendo redução de massas molares. De maneira geral, a molécula de água tem a capacidade de se difundir preferencialmente nas regiões amorfas de materiais poliméricos, havendo a clivagem da ligação química susceptível à hidrólise. Esse tipo de degradação acomete poliésteres alifáticos como o PBS, devido à presença da ligação éster. Além disso, sabe-se que ácidos catalisam a hidrólise, o que pode ocasionar a degradação do polímero com reduções de massas molares. Como visto nos resultados obtidos por TGA, há umidade presente nas fibrilas plastificadas, o que combinado com acidez da pectina, poderia gerar a hidrólise ácida de PBS. Sabe-se que a FR possui cerca de 33,3% de pectina e que esse biopolímero sofre hidrólise acima de 10 °C e em meio ácido, com a despolimerização da macromolécula. Neste trabalho, foi admitida a suposição de que o SEC foi apenas do PBS presente nos compostos. As respectivas curvas de massa molar são apresentadas na Figura 4.6. Além da hidrólise, as solicitações termo-mecânicas geradas no processamento podem degradar o material e são potencializadas com a presença de água e oxigênio, por isso, curvas dos compostos após a injeção (Figura 4.7) também foram obtidas. As massas molares, como a numérica média (\bar{M}_n), ponderal média (\bar{M}_w) e a polidispersão (\bar{M}_w / \bar{M}_n) ou IPD, estão na Tabela 4.4.

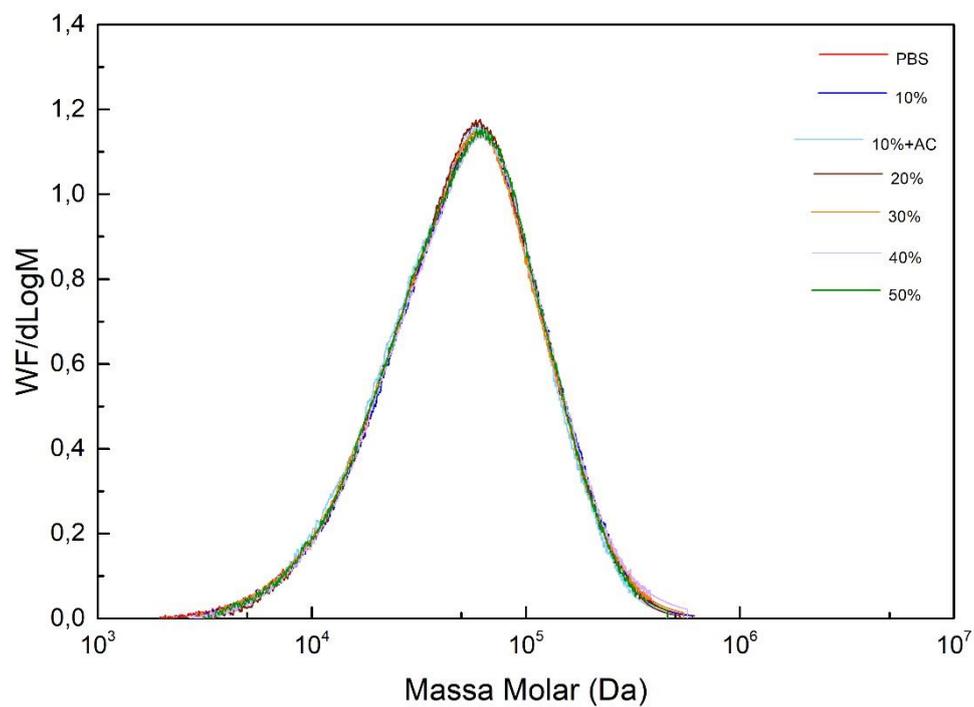


Figura 4.6 – Curvas de massa molar do PBS e seus compostos com TPF.

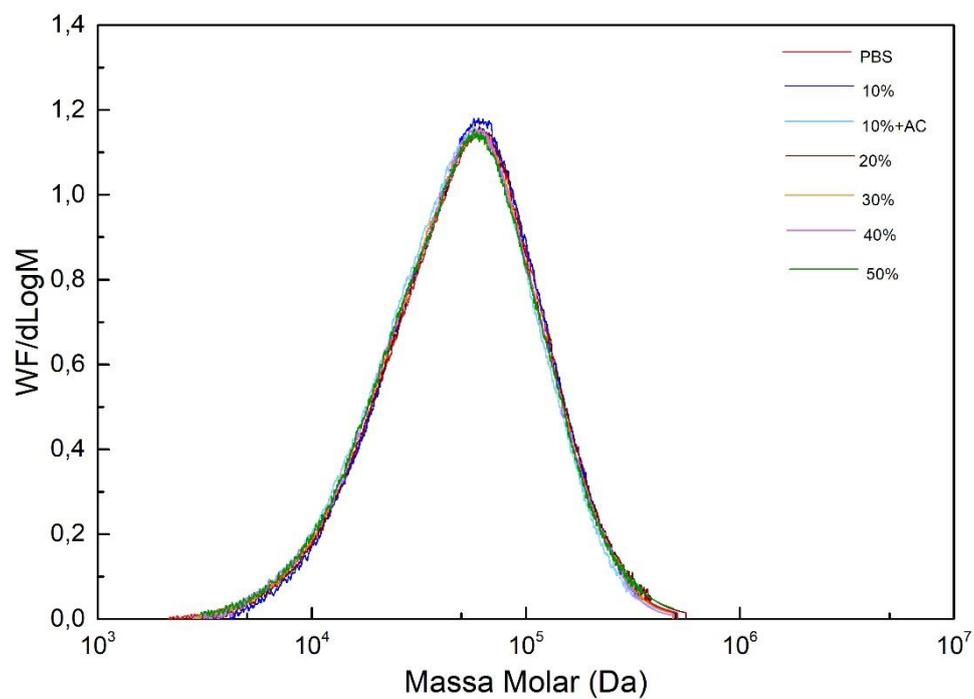


Figura 4.7 – Curvas de massa molar do PBS e PBS/TPF injetados.

Tabela 4.4 – Massas molares e polidispersão de PBS e PBS/TPF extrudados e injetados.

Formulações	Processamento	\bar{M}_n	\bar{M}_w	IPD
PBS	Extrusão	34.189	70.663	2,067
	Injeção	34.691	70.294	2,026
10%	Extrusão	35.451	71.634	2,021
	Injeção	37.283	70.603	1,894
10% + AC	Extrusão	34.706	67.402	1,942
	Injeção	33.775	65.856	1,950
20%	Extrusão	36.323	70.111	1,93
	Injeção	36.191	71.719	1,982
30%	Extrusão	34.771	70.557	2,029
	Injeção	34.701	68.806	1,983
40%	Extrusão	36.233	75.538	2,030
	Injeção	34.504	67.996	1,971
50%	Extrusão	35.371	69.644	1,969
	Injeção	34.158	69.305	2,029

Polímeros polimerizados por policondensação apresentam uma polidispersão de aproximadamente 2 [20]. Através do SEC isso foi confirmado, já que PBS é um desses. Percebe-se tanto através da Figura 4.6, com a sobreposição das curvas, quanto a partir dos valores da Tabela 4.4, que as massas molares de PBS não sofreram modificações perceptíveis com a inserção de 10, 20, 30, 40 e 50% de TPF. Possivelmente a secagem prévia da TPF pode ter reduzido a umidade a teores baixos, insuficientes para causar a degradação por hidrólise significativa. Porém, para a formulação com 10% de TPF e Ácido Cítrico (AC), foram detectados os menores valores de massas molares médias ($\bar{M}_w = 67.402$) e polidispersão (IPD = 1,942) da tabela. Isso pode estar associado à hidrólise ácida causada pela inserção de AC em presença da água residual mesmo após a secagem.

Além da avaliação da influência da incorporação da TPF em PBS na degradação do mesmo, o SEC também foi utilizado com o objetivo de avaliar a influência das várias etapas de processamento (extrusão e extrusão/injeção) nas suas massas molares. Considerando as solicitações mecânicas impostas durante o processamento e sabendo que muitas vezes essas estão associadas as degradações térmica, oxidativa e hidrolítica, as massas molares foram

avaliadas e verificou-se que, mesmo após a injeção dos corpos de provas (Tabela 4.4), as diferenças das massas molares médias não foram significativas.

Com os dados numéricos da Tabela 4.5, é possível analisar comparativamente as massas molares médias de PBS em *pellet*, conforme cedido pela PTT MCC Biochem, PBS após a extrusão e após a injeção.

Tabela 4.5 – Massas molares médias e polidispersão de PBS pellet, extrudado e injetado.

PBS	\bar{M}_n	\bar{M}_w	IPD
<i>Pellet</i>	32.337	68.401	2,115
Extrudado	34.189	70.663	2,067
Injetado	34.691	70.294	2,026

A partir dos resultados em destaque na Tabela 4.5, sabe-se que as massas molares médias e a polidispersão do PBS permaneceram dentro de uma faixa, e que neste caso, foi independente do processamento.

4.3 Análise das propriedades reológicas de PBS e PBS/TPF

Materiais multifásicos como os compostos de PBS/TPF podem ser avaliados quanto ao seu comportamento reológico. A compreensão desse comportamento pode indicar a existência de interação físico-química entre as fases, além de demonstrar as mudanças provocadas na viscosidade de um polímero associado a um resíduo plastificado. Por isso, análises reológicas tanto em regime permanente quanto oscilatório foram realizadas neste trabalho. Na Figura 4.8, é possível observar as curvas de viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento aplicada.

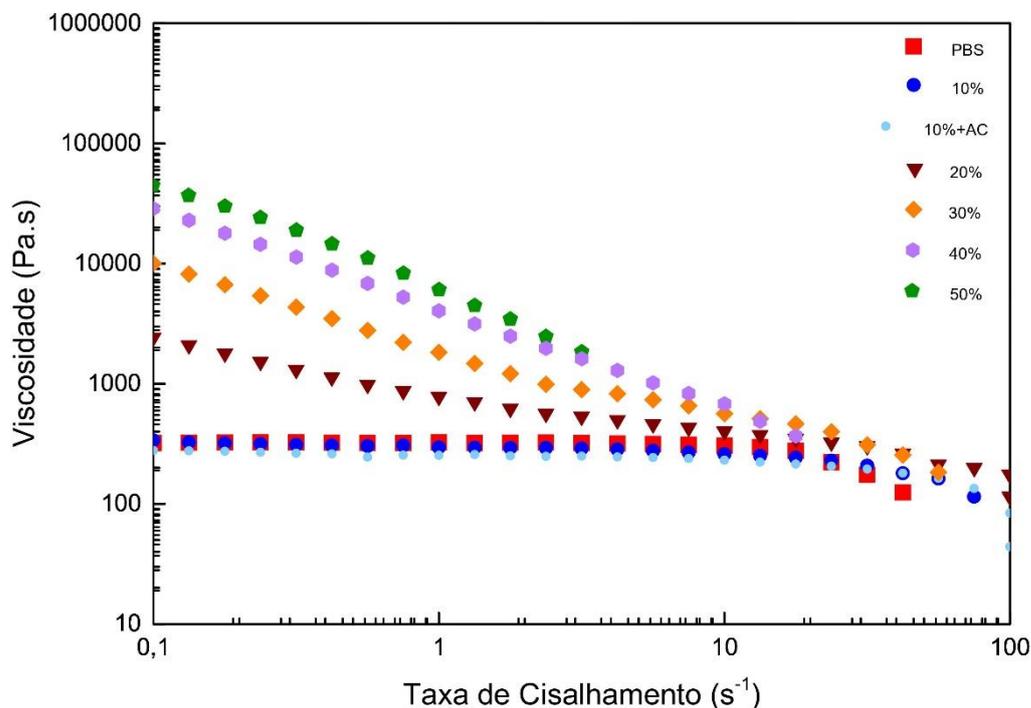


Figura 4.8 – Curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento, de PBS e seus compostos com TPF.

Inicialmente, percebe-se que o PBS apresenta um comportamento de fluido newtoniano. As cadeias poliméricas em seu estado de maior aleatoriedade estão altamente emaranhadas, e por isso, possuem maior resistência ao deslizamento. Isso faz com que a viscosidade do fundido seja constante apesar da aplicação de uma taxa de cisalhamento crescente, o que caracteriza o fluido como newtoniano. Quando a taxa de cisalhamento é aumentada para valores superiores a 10 s^{-1} , como visto na Figura 4.8, essas cadeias começam a sofrer um desemaranhamento e se alinham na direção do fluxo. Isso provoca uma menor resistência ao escoamento, ou seja, menor viscosidade. Dessa forma, depois de uma fase constante, a viscosidade do PBS decresce com o incremento da taxa de cisalhamento, apresentando um comportamento de fluido pseudoplástico. Esse comportamento está em concordância com o comportamento típico de polímeros fundidos [81].

Comparando a curva de viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento do polímero puro com ambos os compostos com 10% de TPF, é identificado um possível atraso no comportamento pseudoplástico. Tal comportamento poderia estar associado ao estreitamento da distribuição de massas molares com a inserção de TPF. Em moléculas de ampla faixa de tamanho (distribuição de massa molar larga), a ação lubrificante das moléculas pequenas é mais efetiva do que nas amostras com distribuições estreitas. Esse efeito lubrificante facilita o alinhamento das cadeias e reduz a viscosidade. Assim, com mais moléculas de tamanhos próximos, maior deverá ser a taxa de cisalhamento para a ocorrência do alinhamento das cadeias na direção de fluxo. Por consequência, há um aumento do platô newtoniano. Porém, a polidispersão do PBS (2,067) como visto nas análises por SEC, não sofreu estreitamento com a inserção de 10% TPF (2,021). Com os resultados do tópico anterior, 4.2, sabe-se que a mudança no comportamento reológico dos compostos não tem relação com as massas molares. Porém, esse estreitamento foi verificado na presença de AC (1,942), devido a uma provável hidrólise ácida.

A partir de 20% de TPF em matriz de PBS, a tendência de transição de um fluido newtoniano para pseudoplástico, verificado no PBS e compostos com 10% de TPF, altera-se. Para os compostos com 20, 30, 40 e 50% de TPF, observa-se um aumento proporcional da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento, de aproximadamente 323 Pa.s, para o PBS, à viscosidade de 0,1 s⁻¹ para 45.000 Pa.s com 50% de TPF. Isso pode indicar a formação de uma rede física de interação, associada à TPF, que é destruída à medida que as taxas de cisalhamento são aumentadas. Essa rede interconectada de TPF pode estar associada às interações entre as cadeias da própria TPF e/ou ao gel de pectina formado. À medida que a taxa de cisalhamento aumenta, ocorre a orientação das fibras ou destruição do gel de pectina. Essas duas hipóteses serão avaliadas a seguir.

A fibra por si só pode aumentar a viscosidade de um composto, devido a interação fibra/polímero. No artigo de Kuan *et al.* [82], a viscosidade *versus* taxa de cisalhamento de PBS, aumentou com acréscimo de fibra de madeira. Como o ensaio foi realizado em maiores taxas de cisalhamento (10 a 1000 s⁻¹), não foi

verificado o platô newtoniano para nenhuma formulação. Além disso, as curvas apenas foram descolocadas para maiores valores de viscosidade, mas o comportamento não foi alterado significativamente com a presença da fibra de madeira. Segundo os autores, essa fibra reduziu a mobilidade do compósito. Uma constatação semelhante foi verificada no artigo de Feng *et al.* [83], que produziu compósitos de PBS e fibra de sisal. Em baixas taxas de cisalhamento, eles observaram que um aumento no teor de fibra (variou de 0 a 50% em peso) aumentou a viscosidade medida. Neste caso, com o aumento da concentração de sisal, verificou-se uma tendência de aumento da inclinação da curva, que pode indicar um aumento na pseudoplasticidade dos compósitos. Segundo os autores, o índice “n” da lei das potências diminuiu com o aumento da concentração de fibra (principalmente acima de 40% de fibra de sisal). Diante disso, eles concluíram que o comportamento de pseudoplasticidade tornou-se mais facilitado com a presença da fibra.

Cabe ressaltar que, segundo análises químicas realizadas para a quantificação de componentes da fibra residual (FR) [3], a concentração de fibras lignocelulósicas, que contém celulose, hemicelulose e lignina, são de 47,9%, aproximadamente (Tabela 3.2). Desta forma, as concentrações teóricas desses constituintes químicos nos compostos com 10, 20, 30, 40 e 50% de TPF, são apresentadas na Tabela 4.6, com as respectivas concentrações de pectina.

Tabela 4.6 – Concentração de fibras lignocelulósicas e pectina nos compostos.

Formulações	Fibras lignocelulósicas (%)	Pectina (%)
10% TPF	1,9	1,3
20% TPF	3,8	2,7
30% TPF	5,8	4,0
40% TPF	7,6	5,3
50% TPF	9,5	6,7

Supondo que a pectina foi extraída e transformou-se em uma fase matriz, um compósito de fibra lignocelulósica imersa em matriz de pectina plastificada por glicerol é formado, em que a fase pectina pode interagir em determinado nível com a matriz termoplástica de PBS. Essas fibras lignocelulósicas podem

interagir com o polímero e aumentar a viscosidade do composto. Um esquema ilustrativo desse composto produzido pode ser observado na Figura 4.9.

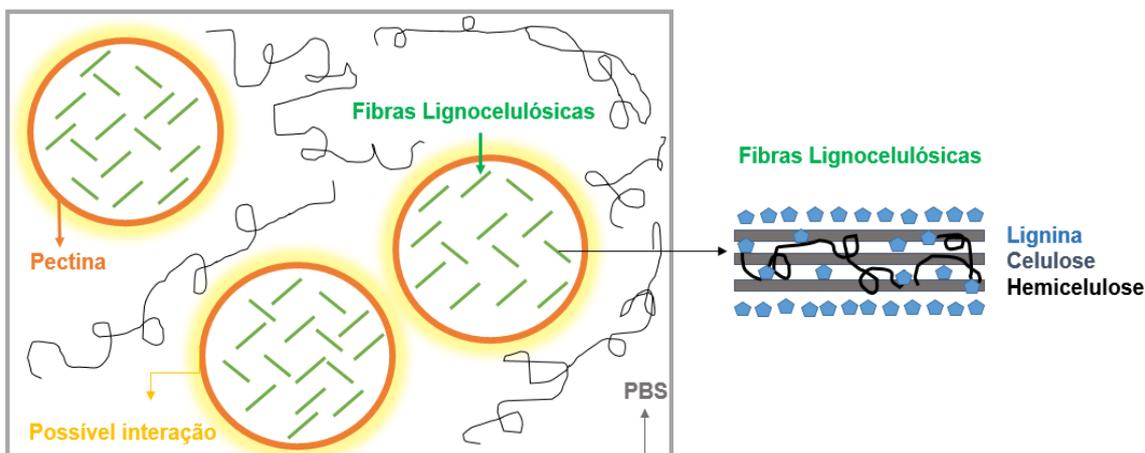


Figura 4.9 – Esquema ilustrativo do composto de fibras lignocelulósicas em matriz de pectina, inserido em PBS.

Sabe-se que a pectina é um biopolímero com capacidade de formar uma rede tridimensional com fase aquosa aprisionada, sob determinadas condições. Como visto na literatura [65], quanto maior a concentração de pectina em soluções diluídas, maiores são as viscosidades detectadas, com redução progressiva do comportamento newtoniano e aumento do comportamento pseudoplástico. A partir das curvas de 20% de TPF, o teor de pectina (2,7%) pode ser o suficiente para a formação de gel e que, com o aumento das taxas de cisalhamento, a estrutura de gel pode ser destruída. Contudo, é importante destacar que essa concentração crítica para gelificação foi relatada na literatura para soluções diluídas e que neste caso, o sistema é muito mais complexo, o que torna a primeira hipótese mais provável. Ou seja, de que a rede física está atrelada principalmente com as interações entre as fibras lignocelulósicas.

De forma geral, a viscosidade dos compostos diminui de maneira mais acentuada em menores taxas, até que, em determinado ponto (entre 1 e 10 s⁻¹), essa redução de viscosidade torna-se mais sutil, indicando que o comportamento que poderia estar associado à TPF, passa a ser determinado pela matriz de PBS.

Além da viscosidade avaliada nos parágrafos acima, a viscosidade complexa, com módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em relação a frequência angular, puderam ser analisados. Sabe-se que os polímeros são viscoelásticos, ou seja, apresentam simultaneamente propriedades de sólidos elásticos e líquidos viscosos. Nesse contexto, G' é a componente que representa a relação entre tensão e deformação, referente a componente elástica ou recuperável dos polímeros. Enquanto isso, G'' é a relação entre tensão e deformação, referente a componente viscosa, onde a energia é dissipada através de movimentos moleculares [86]. Segundo a teoria da viscoelasticidade linear, os valores de G' e G'' de polímeros fundidos aumentam com o aumento da frequência angular.

Na Figura 4.10 (a) do PBS, tanto G' quanto G'' aumentam com o aumento da frequência angular, em que, de baixas frequências até intermediárias, G'' é maior que G' . Mas, em determinado ponto acima de 100 s^{-1} , esses módulos se igualam. G'' maior que G' significa que a resposta predominante é a viscosa, já que as cadeias moleculares têm a energia e o tempo necessários para que haja relaxação das moléculas na temperatura de ensaio. Em frequências muito altas o G' se aproxima do G'' , já que o tempo de solitação é menor que o tempo de relaxação médio do polímero. Homopolímeros fundidos costumam apresentar o G'' maior que o G' em uma ampla faixa de frequência angular [84].

Comparando a Figura 4.10 (a) com a 4.10 (b) e 4.10 (c), percebe-se um comportamento similar em relação aos módulos, já que G' é predominantemente menor que G'' durante o ensaio. Para PBS, G' é constante em baixas frequências, o que não ocorre com 10% de TPF, mas se mantém no composto 10% de TPF e AC. Sabe-se que as massas molares do composto com AC são menores que as verificadas para 10% de TPF, e que diferentemente desta, o G' mantém-se constante no mesmo nível que o PBS. Ou seja, mesmo com menores massas molares, esse patamar (G' constante) foi verificado, o que pode indicar maior interação entre as fases na presença de AC.

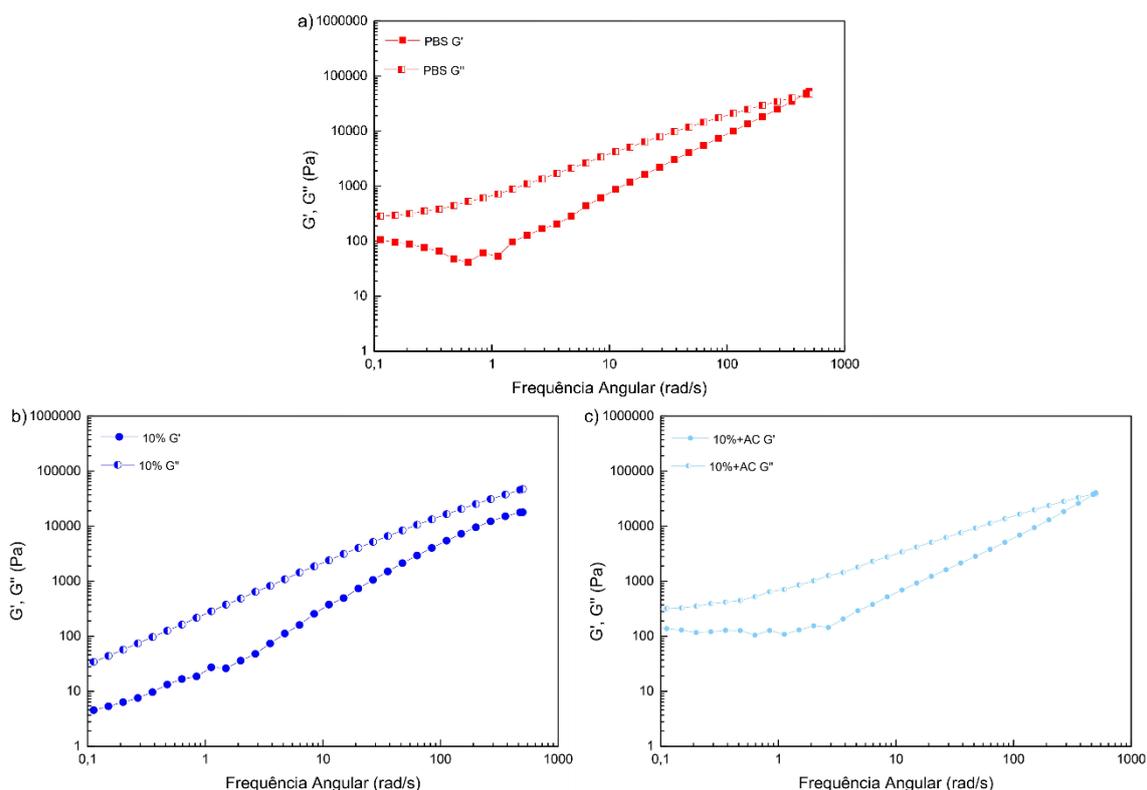


Figura 4.10 – Módulo de armazenamento (G') e perda (G'') de PBS (a), 10% de TPF (b) e 10% de TPF + AC (c).

Porém, com um aumento mais expressivo da quantidade de TPF, há uma mudança de comportamento. Diferentemente do comportamento visto para PBS e as formulações com 10% TPF, com 20% de fibrila há uma transição (Figura 4.11.a), já que G' e G'' se aproximam, e a partir de 30% (Figura 4.11.b), o G' torna-se preponderante em relação ao G'' em todas as faixas de frequência angular. Isso significa que a partir de uma concentração crítica, o material é predominantemente elástico e as interações provavelmente ocorrem como uma rede. Assim, com o incremento de TPF, o material que se comportava com a predominância da componente viscosa em alta faixa de frequências, é alterado, e os movimentos moleculares de desemaranhamento tornam-se cada vez mais restritos. Géis de pectina apresentam G' maior que G'' , devido a formação de uma rede tridimensional completa [66]. A formação de uma rede percolada de microfibrilas de celulose também pode levar ao mesmo comportamento.

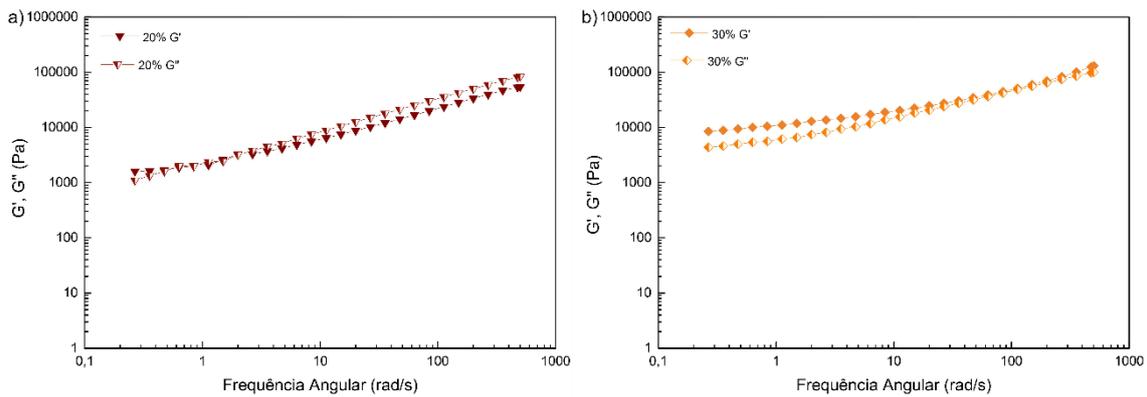


Figura 4.11 – Módulo de armazenamento (G') e perda (G'') de 20% de TPF (a) e 30% de TPF (b).

Nos compostos com 40 e 50% de TPF (Figura 4.12), é possível observar a predominância do comportamento elástico.

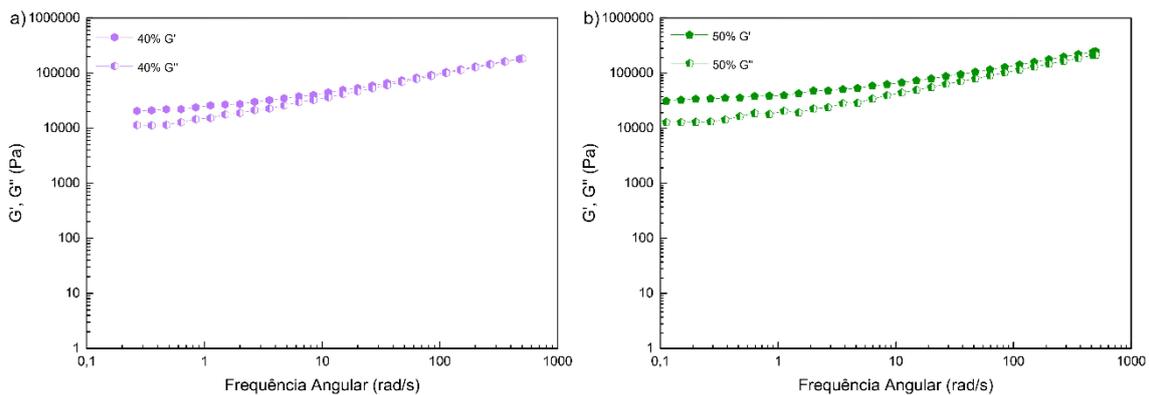


Figura 4.12 – Módulo de armazenamento (G') e (G'') de 40% (a) e 50% (b) de TPF.

O fator de perda (tangente de δ) é definido pela razão de G'' por G' e foi plotado *versus* a frequência angular, como visto na Figura 4.13. Os pontos de cruzamento entre G' e G'' para todas as formulações foram obtidos ao traçar uma linha horizontal onde $\tan\delta=1$. Isso ocorre com o PBS em elevada frequência (442 rad/s). Com 10% de TPF, G' e G'' não se cruzam (o que provavelmente ocorreria em maiores frequências), e com 10% TPF + AC, o cruzamento ocorre em frequências (481 rad/s) próximas àquela observada para o PBS. Para essas amostras a $\tan\delta$ foi maior que a unidade em toda a faixa de frequência angular

aplicada, o que significa que houve a preponderância do comportamento viscoso. Percebe-se que o ponto de cruzamento para a formulação com AC é inferior ao composto sem AC, devido à possível ocorrência de hidrólise ácida e redução de massas molares. Porém, mesmo com a degradação, os valores de G' para 10% TPF + AC são superiores aos valores de G' do composto com 10% de TPF, o que indica uma possível interação entre fases.

Com 20% de TPF, as curvas de G' e G'' do composto foram muito próximas, o que se deve a um provável comportamento de transição. Dentro da faixa de frequência angular utilizada, a formulação com 30% de TPF se comportou predominantemente como um sólido, sem haver o cruzamento entre esses componentes, o que também foi verificado para compostos com 40 e 50% de TPF. Diferentemente do que foi visto em PBS, 10% TPF e 10% TPF + AC, nas formulações acima de 30% de TPF, a $\tan\delta$ foi menor que a unidade em toda faixa de frequência estudada, indicando a preponderância do comportamento de um sólido. Dessa forma, há evidências de que a concentração crítica para a formação de rede de interação está entre 20 e 30% de TPF.

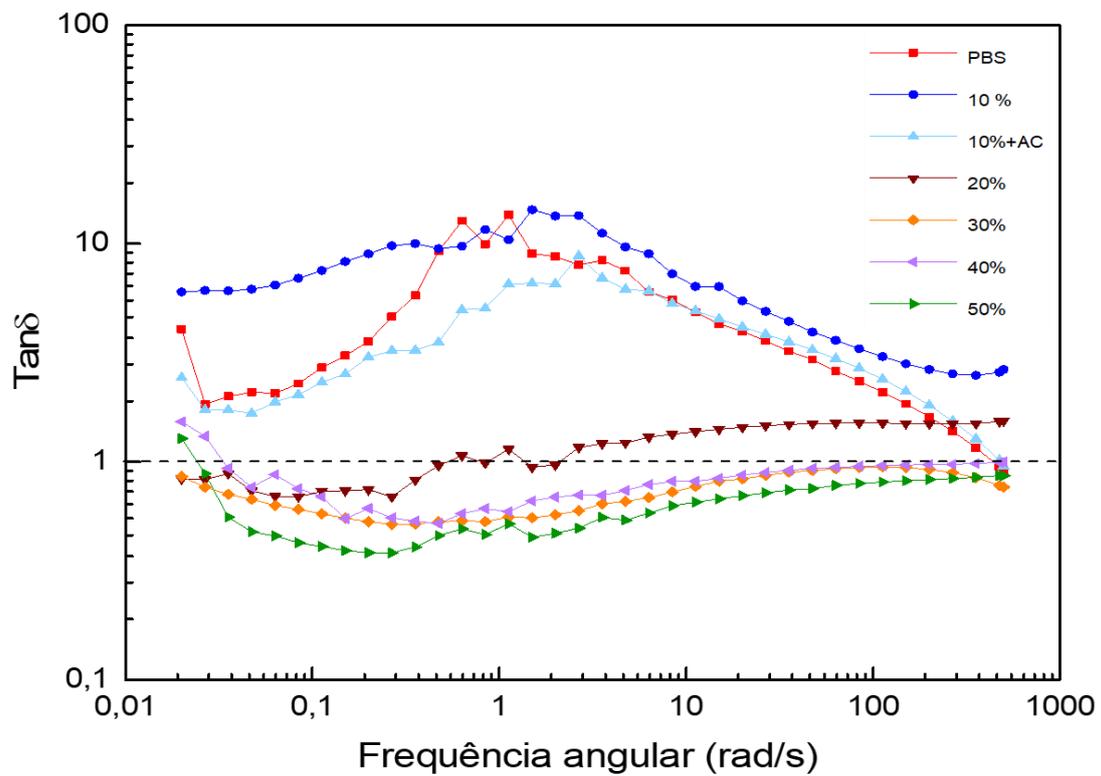


Figura 4.13 - Variação do fator de perda de PBS e PBS/TPF.

Através dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') e com o auxílio do *software* Orchestrator da TA Instruments, tornou-se possível a obtenção dos espectros de relaxação de cada formulação, como visto na Figura 4.14.

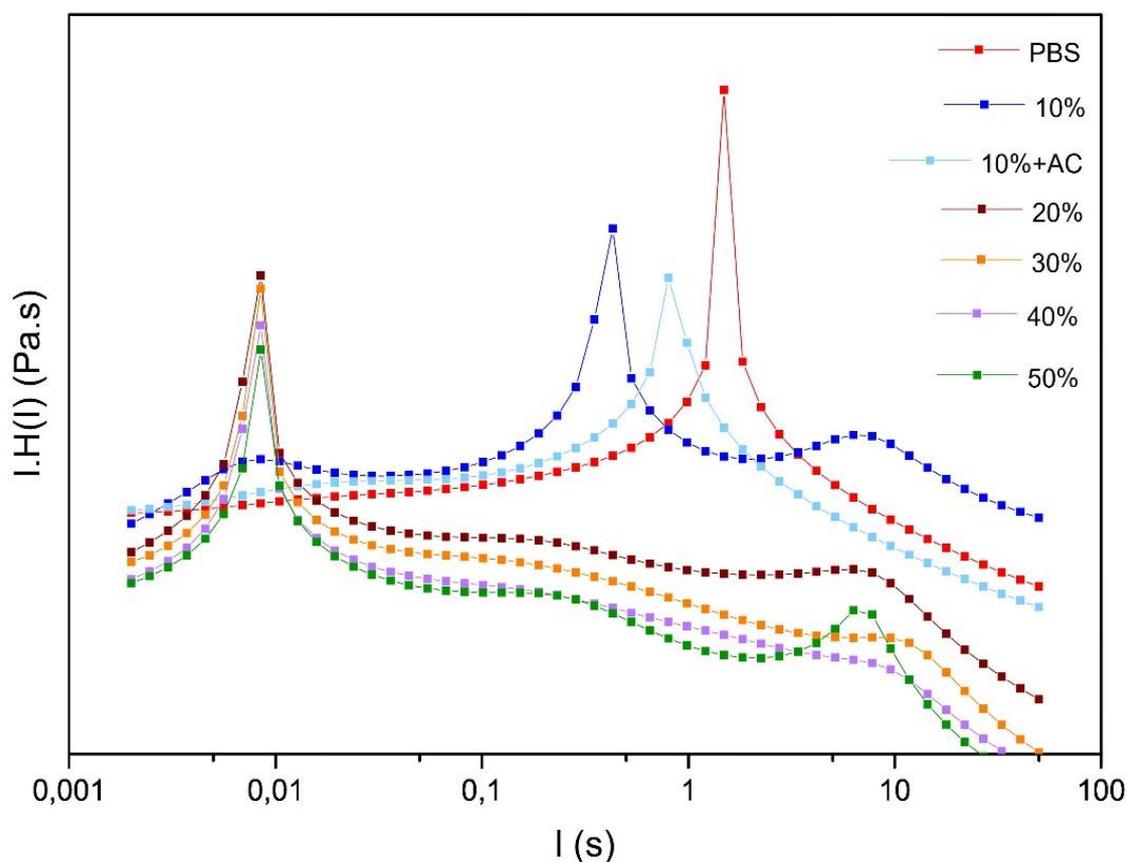


Figura 4.14 – Espectro de relaxação de PBS e seus compostos com TPF.

De acordo com Bretas [85], quando um polímero é tensionado mecanicamente, são introduzidas deformações em suas cadeias, com redução da entropia do sistema. Com isso, a energia livre aumenta e a amostra, para reduzir sua entropia, cria uma tensão interna para recuperação da sua conformação de equilíbrio. Sabe-se que o polímero é uma macromolécula com distribuição de massas molares, e por isso, há um grande número de relaxações associadas, com diferentes tempos de relaxação. Mais especificamente, polímeros fundidos apresentam tempos de relaxação variando entre 1 e 1000 s, a depender da massa molar. De maneira geral, a relaxação descreve processos através dos quais o equilíbrio é reestabelecido, o que dependerá da multiplicidade de formas ou modos que as macromoléculas poliméricas recuperarão suas conformações mais estáveis. Segundo o número de Deborah,

que relaciona a razão entre tempo de relaxação e tempo de observação, todo e qualquer material flui quando se espera o tempo suficiente para tal processo. Um material sólido, por exemplo, possui a tendência de um tempo de relaxação infinito, enquanto o líquido, possui tempo de relaxação próximo de zero. Macromoléculas poliméricas interagem em longo e curto alcance, em que, as de longo alcance contribuem principalmente com a resposta elástica do polímero, e as de curto alcance contribuem principalmente com a resposta viscosa deste. Os segmentos com interações de curto alcance, por exemplo, estão relacionados com tempos curtos de relaxação.

A partir do espectro da Figura 4.14, percebe-se que o PBS apresenta apenas um pico de relaxação, em aproximadamente 1,5 s. No trabalho de Vandesteene *et al.* [86], o único pico de relaxação para PBS relacionou-se com a reptação de suas cadeias lineares. A reptação baseia-se na teoria de que uma cadeia polimérica se difunde em uma rede tridimensional de obstáculos, havendo rearranjos conformacionais. Doi e Edwards [87], assumiram que a reptação é o processo para a movimentação e enroscos das cadeias poliméricas, que por estes movimentos devido aos enroscos, relaxam.

Percebe-se, que a partir do incremento de TPF, um número maior de picos de relaxação surgiu. Mais especificamente, as formulações demonstram três picos ou ombros, um em menores tempos, outro em tempos intermediários e por fim, outro em tempos próximos a 10 s. Nas formulações com 20, 30, 40 e 50% de TPF, formou-se um pico notável em 0,008 s. Caso esse resíduo introduzisse processos degradativos e reduções de massas molares em PBS, os tempos de relaxação seriam reduzidos, como ocorreu nos compostos de PBSA e lignina [54]. Porém, como verificado nos resultados por SEC, TPF não reduziu massas molares de PBS, e esse deslocamento pode estar relacionado com o comportamento de relaxação característico da TPF.

A formação de picos de relaxação em maiores tempos poderia estar associada com um aumento de massa molar dos compostos, o que não ocorreu, ou provável interação de fases. Há uma tendência de formação de uma rede de interações com o aumento da concentração de TPF, devido as interações físicas entre as fibras/pectina e PBS, gelificação da pectina e/ou percolação da celulose.

A provável suposição seria a formação de uma interfase entre os componentes, com maiores tempos de relaxação. Todos esses fatores podem dificultar o movimento de reptação de PBS, acrescentando mais obstáculos na sua rede tridimensional, o que aumenta os tempos de relaxação constatados. Dessa forma, possivelmente, os picos em maiores tempos (próximos a 10 s) podem indicar uma interação entre PBS e TPF. Para PBS/50TPF, formou-se um pico em aproximadamente 7,8 s, o qual pode estar relacionado com o tempo de relaxação da interfase formada entre o polímero e o resíduo plastificado. Contudo, torna-se importante destacar, que além dessa hipótese, o pico formado em maiores tempos pode estar associado com o modo de relaxação característico da fase formada por TPF. Dessa forma, apenas com a obtenção do espectro de relaxação da TPF seria possível afirmar se o seu tempo de relaxação é próximo a 0,008 s ou a 10 s.

Já o ombro em tempos intermediários (entre 0,1 e 1 s) para as formulações acima de 20% de TPF, pode estar relacionado com a plastificação da fase PBS, pela concentração excedente de glicerol. Deve-se destacar também, que diferente das demais formulações com fibras, a formulação com 10% de TPF e AC exibiu apenas um pico de relaxação, em aproximadamente 0,8 s. A ausência dos picos em tempos menores e maiores, é um provável indicativo de homogeneidade entre fases. Caso o PBS e TPF tenha maior compatibilidade na presença de AC, o composto como um todo relaxaria em tempos de relaxação médio intermediário. O deslocamento verificado, por sua vez, pode ter ocorrido devido a hidrólise ácida na presença do AC. Mas, além da hidrólise, AC pode também promover a reticulação e/ou forte interação entre as cadeias poliméricas de PBS, o que explicaria o maior tempo de relaxação do que quando comparado a formulação com 10% de TPF.

Como a incorporação de bagaço, a inclusão de plastificantes e de fibras podem alterar as propriedades mecânicas do composto e não é possível afirmar qual fator influenciaria em maior ou menor proporção, as propriedades mecânicas foram medidas e são descritas a seguir.

4.4 Propriedades mecânicas sob tração dos corpos de prova de PBS e PBS/TPF

As propriedades mecânicas dos polímeros são relevantes para o seu uso e estão atreladas ao formato do corpo de prova, à carga aplicada e tempo de duração do ensaio, estrutura química do material, condições de armazenamento e processamento, dentre outras. A Figura 4.15 a seguir, é formada por curvas médias de tensão-deformação do corpo de prova injetado de PBS e PBS com diferentes quantidades de TPF. Além disso, na Tabela 4.7, pode-se identificar os respectivos valores médios e desvios padrões da resistência à tração (MPa), deformação na ruptura (%) e módulo elástico (MPa). Todos as propriedades mecânicas foram analisadas através de ANOVA de um fator e nível de significância de 0,05, com teste Tukey.

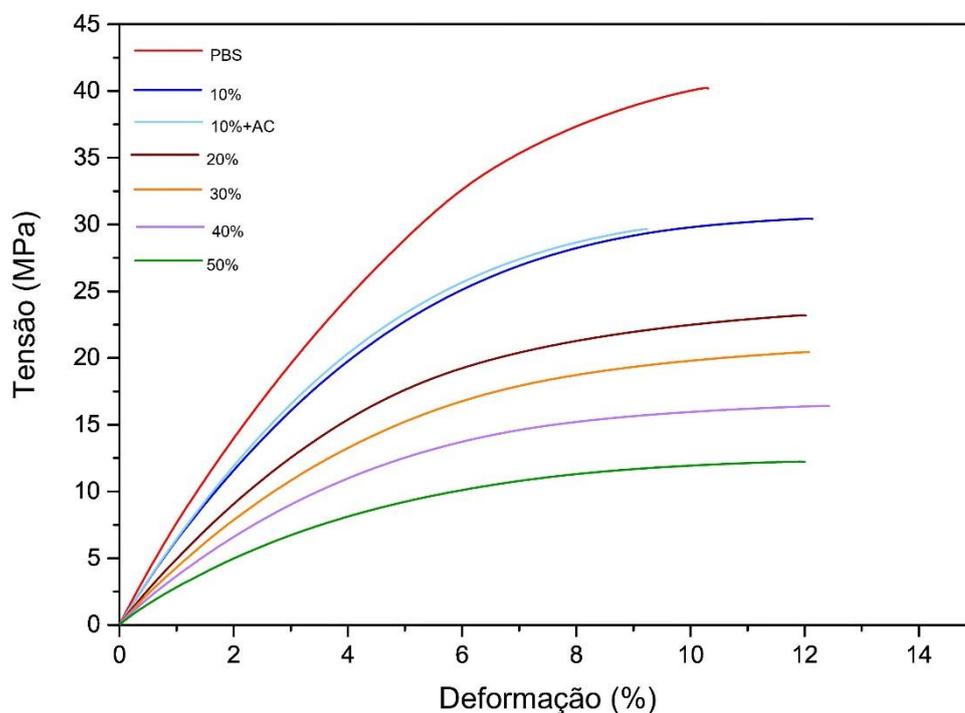


Figura 4.15 – Curvas médias de tensão-deformação dos corpos de prova injetados, ensaiados sob tração.

Tabela 4.7 - Média e desvio-padrão a partir de ANOVA de um fator e nível de significância de 0,05, das propriedades mecânicas dos corpos de prova ensaiados sob tração.

Formulação	Resistência a tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo elástico (MPa)
PBS	39,2 ± 2,9	10,1 ± 1,3	706,0 ± 0,05
10%	30,4 ± 0,3	12,4 ± 0,2	564,0 ± 0,01
10% + AC	30,2 ± 0,3	10,9 ± 1,1	596 ± 0,02
20%	23,5 ± 0,5	14,1 ± 1,3	430 ± 0,01
30%	20,8 ± 0,5	14,4 ± 1,1	370 ± 0,01
40%	16,4 ± 0,1	14,0 ± 1,5	310 ± 0,01
50%	12,2 ± 0,08	12,5 ± 0,5	238 ± 0,004

Através da Figura 4.15 e dados quantitativos demonstrados na Tabela 4.7, percebe-se que as fibras plastificadas provenientes da laranja provocaram uma redução na resistência a tração e módulo elástico do PBS, com pequena variação da deformação na ruptura. Mudanças nas propriedades mecânicas dos compostos podem estar relacionadas com massas molares, característica mecânica do próprio resíduo, teores de plastificantes, cristalinidade, presença de compatibilizante, dentre outras.

A massa molar pode influenciar na resistência mecânica dos compostos de polímeros e fibras/resíduos. Através de medidas realizadas no SEC, foi observado que as massas molares de PBS não foram significativamente alteradas com a presença de TPF. Assim, as mudanças observadas nas propriedades mecânicas dos compostos não estão relacionadas com suas massas molares. De acordo com a análise estatística realizada, a presença e variação da TPF nos compostos foram significativas para um nível de significância de 0,05%.

O perfil extrudado de TPF produzido é frágil, com baixa resistência, sendo possível quebrar facilmente os filamentos com sua manipulação. Isto é uma possível evidência de sua menor resistência em relação ao filamento de PBS. Neste trabalho, a resistência à tração dos corpos de prova injetados de PBS/50TPF, foi cerca de 69% inferior ao PBS puro. Deve-se destacar que a presença de elevados teores de glicerol para a plastificação do resíduo, pode estar relacionada com a redução da resistência à tração e módulo elástico, sob

tração. No trabalho de Motezuki [3], verificou-se uma redução nas propriedades mecânicas do PBAT a partir da inserção de TPF, resultado atrelado a adesão interfacial insuficiente entre fibra/matriz e a resistência da TPF.

Em polímeros semicristalinos o regime elástico é caracterizado inicialmente por um estiramento das cadeias de ligação da fase amorfa interlamelar, o qual se estende para um estiramento das cadeias contidas nas lamelas cristalinas [70]. Como visto na Tabela 4.7, os compostos apresentaram menor módulo elástico quando comparado ao PBS puro. Como o módulo elástico é proporcional à rigidez do material, verifica-se que a inserção da TPF promoveu a redução do módulo elástico. No composto PBS/50TPF, a redução foi de aproximadamente 66%, ou seja, os corpos de prova se tornaram mais flexíveis.

Enquanto no estado fundido (140 °C) o módulo relativo a componente elástica é aumentada, como visto nas avaliações reológicas, no estado sólido (temperatura ambiente) o módulo elástico diminuiu com o aumento de TPF. Polímeros semicristalinos acima de T_m (°C) costumam apresentar um comportamento viscoso, onde o alto nível energético é capaz de movimentar relativamente as cadeias poliméricas. Assim, apesar da contribuição elástica estar presente, já que os polímeros são viscoelásticos, a resposta predominante é a viscosa. Tal teoria foi confirmada para PBS no ensaio reológico realizado acima da T_m de PBS, que segundo o DSC é de aproximadamente 114 °C. Para os compostos essa mobilidade não foi tão facilitada a 140 °C, o que se deve as interações entre as fibras e PBS e/ou ao gel de pectina formado, que tornou a componente sólida preponderante. No ensaio de tração o módulo elástico dos compostos reduziu com TPF, o que se deve a maior rigidez de PBS quando comparada a fibrila plastificada. Pela regra das misturas em compósitos, é possível compreender que as propriedades de um novo material formado a partir de uma matriz polimérica e uma carga/reforço, são intermediárias às dos seus componentes, a depender das suas frações volumétricas. Assim, quanto maior a concentração de TPF, maior é a proximidade do módulo do composto ao módulo elástico dessa fibra plastificada.

Sabe-se também, que a cristalinidade aumenta a rigidez e a resistência dos materiais. A deformação elástica nos polímeros semicristalinos é resultado

do alongamento das cadeias nas regiões amorfas, na direção da tensão aplicada. Dessa forma, como a TPF é amorfa, há uma redução do módulo elástico com o aumento de sua concentração. Além disso, a maior flexibilidade dos compostos com o aumento de TPF, pode ter relação com as quantidades de glicerol utilizadas para a plastificação da fibrila. Durante ou após o processamento, as moléculas de glicerol podem entrar em contato com o PBS e afastar as suas cadeias macromoleculares, aumentando o seu volume livre e o tornando mais flexível e menos resistente. Ou seja, o glicerol pode estar atuando como um plastificante para o PBS.

O PBS é comumente utilizado como matriz para vários agentes de reforços lignocelulósicos. Picard *et al.* [88] utilizou bagaço de maçã em matriz de PBS e verificou um aumento do módulo elástico. Tal resultado também foi observado por Nanni *et al.* [89], com PBS associado a diferentes quantidades de talo de uva. Para ambos os autores, a rigidez de materiais lignocelulósicos depende das quantidades dos seus constituintes químicos. A celulose (140 GPa) é muito mais rígida que a hemicelulose (8 GPa), enquanto a lignina age como ligante entre celulose e hemicelulose. Já as pectinas, são caracterizadas como agentes não estruturais nos resíduos. Dessa forma, o alto teor de celulose, entre 20 e 30% em peso, pode explicar o aumento da rigidez dos compósitos dos autores. Chaari *et al.* [90], comparou compósitos de PBS com fibras de palma e fibras de tronco, em que os com fibra de palma exibiram módulo elástico mais alto. Isso foi atrelado ao fato das fibras de palma possuírem maior teor de celulose do que as provenientes do tronco. Segundo o mesmo autor, diferente da celulose, determinados teores de pectina podem reduzir a rigidez do material, por isso, nesses compósitos com fibras de palma e tronco, foi realizada a extração da pectina. Verificou-se que a extração aumentou a rigidez dos compósitos com fibras tratadas. Com isso, além das hipóteses já discutidas, a redução de módulo elástico pode ter relação com as quantidades dos constituintes químicos em TPF. Deve ser destacado também, que tais artigos supracitados descrevem o módulo elástico de compósitos de PBS e resíduos agroindustriais, e que neste trabalho, o resíduo é plastificado, o que torna a análise mais complexa.

Através dos dados obtidos para os compostos 90/10 (PBS/TPF), é possível identificar que a presença do AC não aumentou ou alterou a resistência do material, como verificado pelo teste Tukey com nível de significância de 0,05. O AC foi adicionado ao composto com 10% de TPF com o intuito de melhorar a compatibilidade entre a matriz e carga, mas, como visto nos resultados de SEC, houve uma provável hidrólise ácida com redução de massa molar. Assim, mesmo que a compatibilidade entre as fases seja alcançada, menores massas molares tendem a diminuir o limite de resistência a tração de um determinado material.

De maneira geral, as mudanças nas propriedades mecânicas dos compostos, pode ter influência de vários fatores, em que nem todos esses fatores convergem para o mesmo comportamento. A fim de verificar a possibilidade de adesão entre fases, que é outro fator importante para as propriedades mecânicas, a seguir será realizada a análise morfológica de PBS e PBS/TPF.

4.5 Análise morfológica por MEV de PBS e PBS/TPF

Na Figura 4.16, a morfologia de PBS e seus compostos podem ser avaliadas por microscopia.

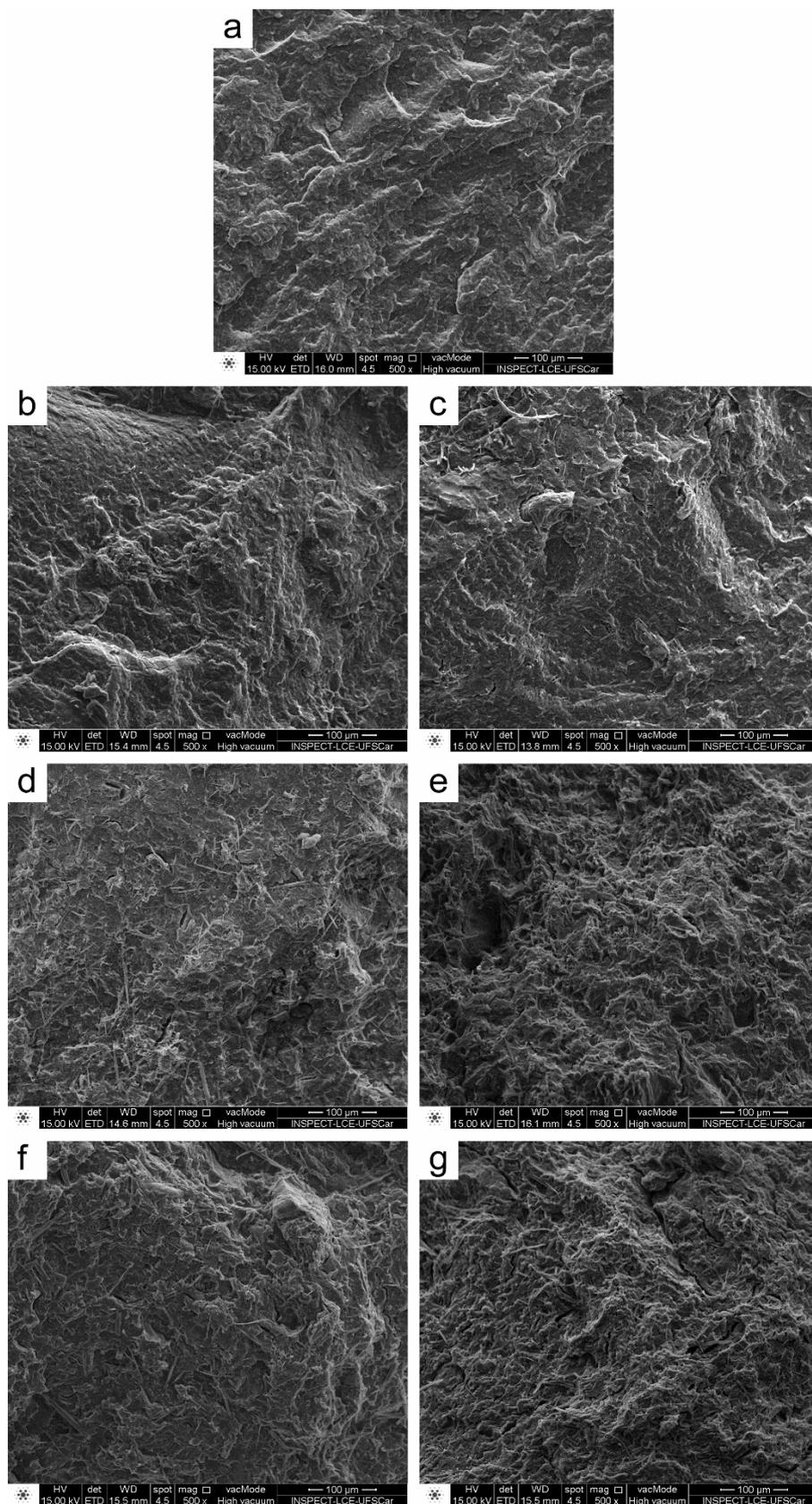


Figura 4.16 - Micrografias de MEV do a) PBS, b) 10% TPF, c) 10% TPF + AC, d) 20% TPF, e) 30% TPF, f) 40% TPF e g) 50% TPF. Aumento de 500x.

Analisando as micrografias, percebe-se que há uma difícil distinção entre as fases formadas por PBS e TPF. De maneira geral, a partir de uma análise comparativa, observa-se que com o aumento das quantidades de TPF em matriz de PBS, as regiões e as superfícies tornaram-se cada vez mais rugosas. A seguir na Figura 4.17, essas formulações podem ser analisadas com um aumento de 1000 vezes.

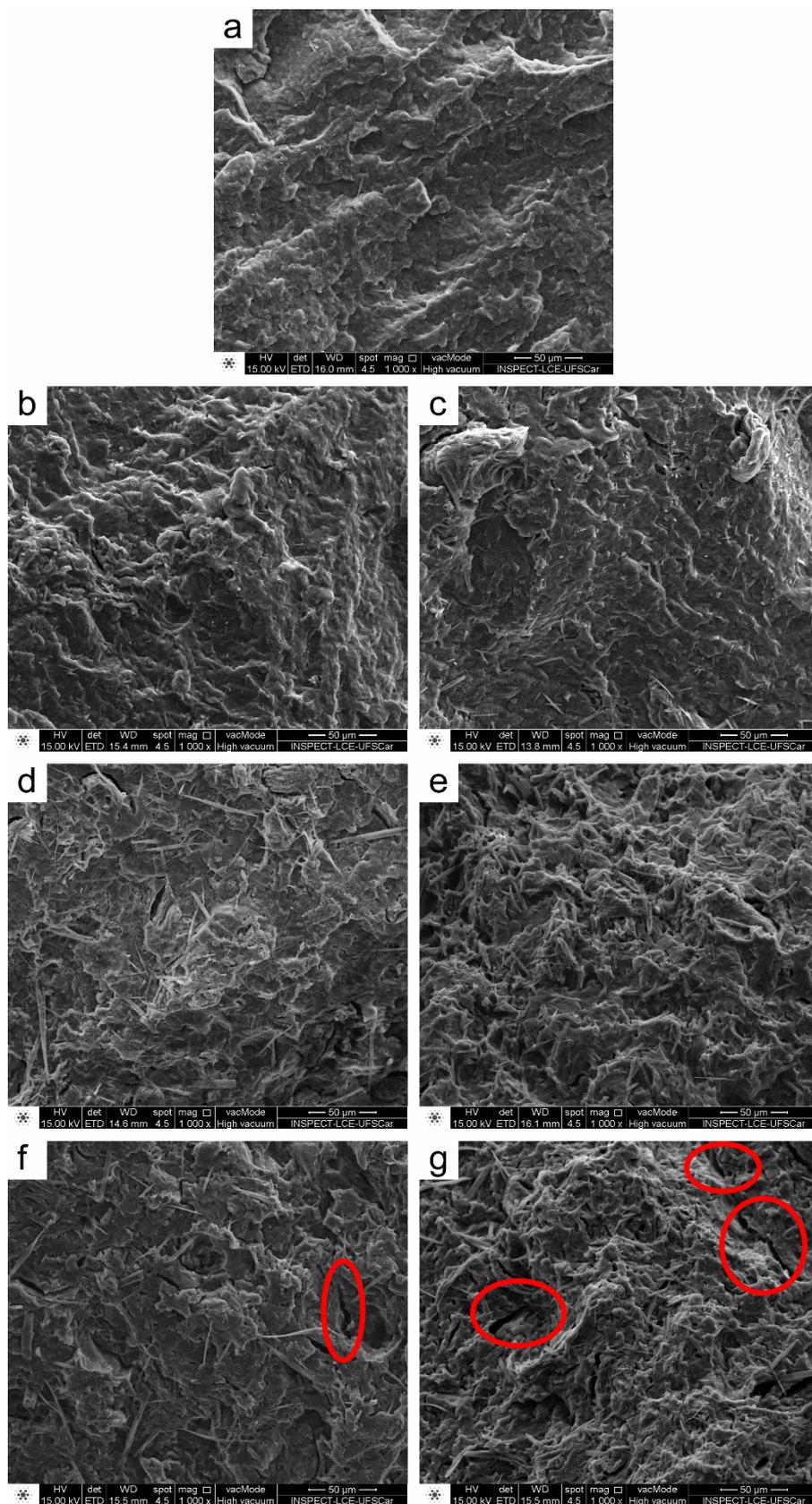


Figura 4.17 - Micrografias de MEV do a) PBS, b) 10% TPF, c) 10% TPF + AC, d) 20% TPF, e) 30% TPF, f) 40% TPF e g) 50% TPF. Aumento de 1000x.

Através do aumento de tais micrografias, pode-se identificar que a partir de 20% de TPF (Figura 4.17.d), a distinção torna-se ainda mais difícil. Isso pode indicar que essa concentração de resíduo promoveu uma melhor dispersão entre as fases. Foi destacado na Figura 4.17.f, o surgimento de um aglomerado de fibras com uma interface, o qual manteve-se de forma mais expressiva para a formulação com 50% de TPF (Figura 4.17.g). Deve-se destacar, que para as quantidades de fibra utilizadas, poucas interfaces foram distintas, o que pode sugerir uma dispersão entre determinada parcela de TPF e PBS. Porém, identificou-se que uma menor quantidade de TPF não conseguiu alcançar tal dispersão e que isso foi mais provável para formulações com maiores concentrações de fibras plastificadas.

Para ambas as figuras em análise, é perceptível verificar que com um aumento de TPF, regiões alongadas surgiram, as quais podem ser contornos das fibras. Por isso, a extração seletiva da fase formada por pectina foi realizada, com o objetivo de avaliar a adesão pela extração da fase solúvel ou extraível em solução ácida (água e ácido cítrico), e a delimitação entre as fases. Na Figura 4.18 estão PBS (a) e PBS/50TPF (b) após a extração.

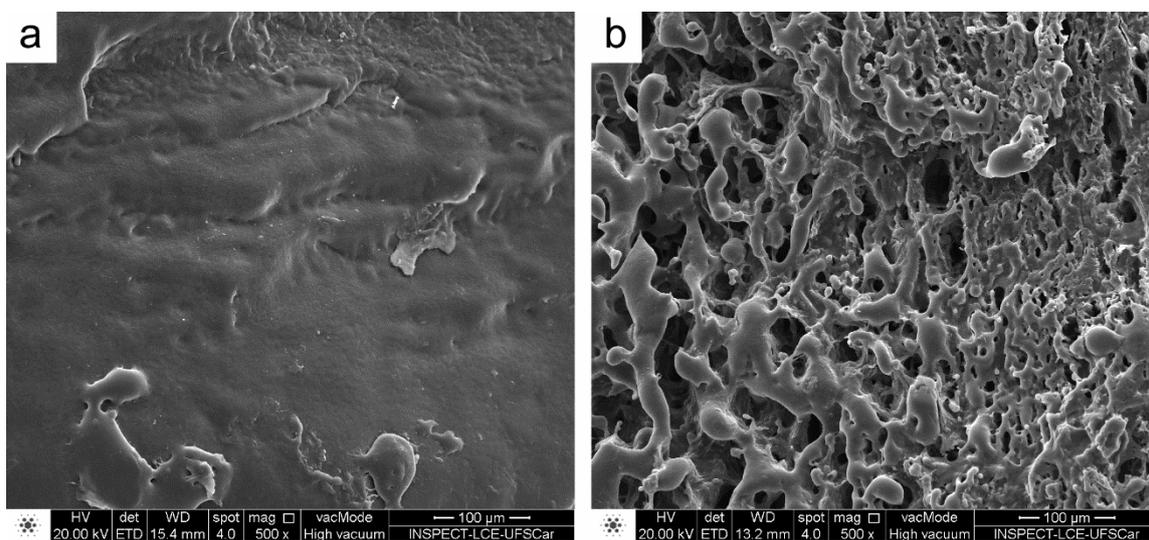


Figura 4.18 – PBS (a) e PBS/50TPF (b) após a extração da fase formada por pectina e fibras lignocelulósicas.

Após a extração, cavidades puderam ser identificadas na Figura 4.18.b, as quais não foram observadas na Figura 4.18.a. Sabendo que as fibras são insolúveis, mas que há a possibilidade da pectina formar uma matriz e ser um elo entre tais fibras, a partir da extração da pectina, é possível que a fase formada por pectina e fibras seja removida. Percebe-se que essa fase de pectina e fibras lignocelulósicas estava bem dispersa e bem distribuída na matriz de PBS. Porém, mesmo com uma possível dispersão entre as fases, outros fatores podem ter corroborado para a redução de algumas propriedades mecânicas e em principal, a quantidade de glicerol utilizada para a plastificação da fibra e as características mecânicas do próprio resíduo.

4.6 Perda de massa em solo dos corpos de prova injetados

A evolução da perda de massa dos corpos de prova injetados no decorrer do tempo de enterramento pode ser observada na Tabela 4.8. Os resultados foram analisados por ANOVA de um fator, nível de significância de 0,05 e teste Tukey. Além disso, esses dados estão ilustrados na Figura 4.17.

Tabela 4.8 - Porcentagem de perda de massa dos corpos de prova enterrados ao longo do tempo, com análise ANOVA de um fator, nível de significância de 0,05 e teste Tukey.

Formulação	30 dias (%)	60 dias (%)	90 dias (%)
PBS	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,1	1,7 ± 0,4
10%	6,6 ± 0,7	9,0 ± 0,9	15,1 ± 3,0
10% + AC	5,5 ± 1,3	8,7 ± 0,7	12,6 ± 0,9
20%	14,2 ± 0,4	15,6 ± 0,9	20,8 ± 1,8
30%	18,2 ± 3,9	17,4 ± 3,5	29,4 ± 3,5
40%	29,2 ± 0,8	35,0 ± 0,6	43,2 ± 3,4
50%	36,8 ± 0,8	45,1 ± 0,7	52,4 ± 2,6

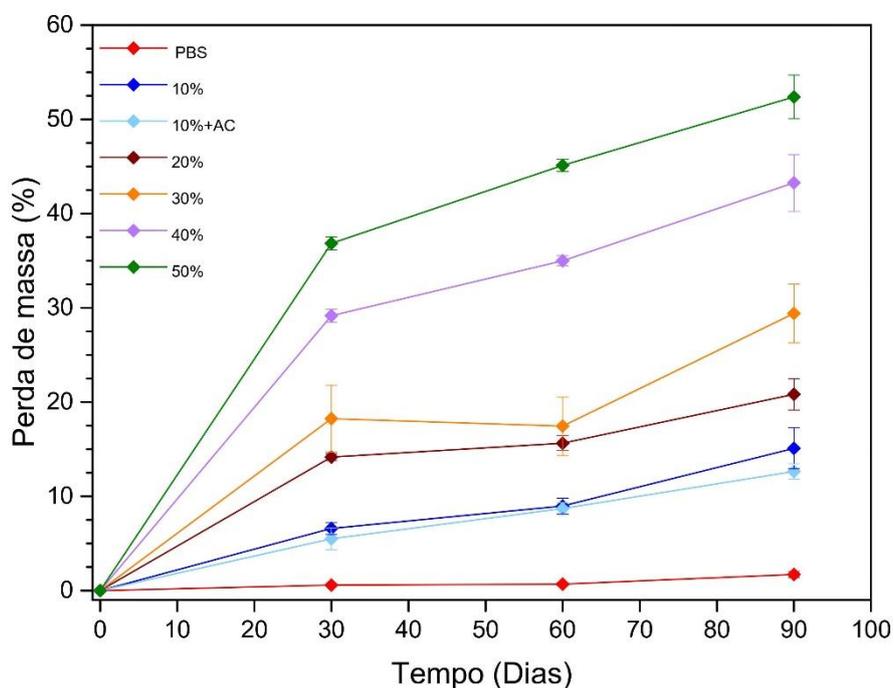


Figura 4.19 – Avaliação da perda de massa (gramas) ao longo do tempo (dias).

Tanto os dados da Tabela 4.8 quanto os do gráfico da Figura 4.19, demonstram que o PBS manteve a sua massa praticamente inalterada ao longo do ensaio, com perda de apenas 1,7% em 90 dias. O PBS pode ser biodegradável de acordo com a norma ISO 14855 [5], a 58 °C e meio de compostagem. Tais condições podem ser mais favoráveis para a ocorrência de biodegradação e também da hidrólise, do que quando comparada as condições utilizadas neste trabalho. Provavelmente a temperatura, umidade, microbiota do solo e o tempo de enterramento não foram suficientes para a desintegração significativa do PBS. Com o incremento de TPF, percebe-se um aumento proporcional entre a sua quantidade inserida e as reduções de massas constatadas ao final de 90 dias. A matéria-prima utilizada e proveniente de fonte renovável, tornou o composto PBS/TPF mais susceptível ao ataque por microrganismos. Ambas as formulações com 10% de fibrila obtiveram perdas mássicas próximas. Analisando graficamente, a barra de erro da formulação com 10% de TPF, manteve-se sobreposta a da formulação com Ácido Cítrico (AC).

Segundo o teste de Tukey, a inserção de AC não promoveu diferenças estatísticas nas médias das perdas, atestando a similaridade já verificada. Diferentemente, o teste Tukey para as outras formulações, demonstrou que TPF alterou as perdas mássicas do composto PBS/TPF. Por isso, a porcentagem de TPF no composto foi praticamente a porcentagem de perda de massa. Verificou-se que, o composto com 20% de TPF perdeu aproximadamente 20,8% de sua massa, o com 30% de TPF perdeu 29,4%, o com 40% de TPF perdeu 43,2% e o com 50% de TPF perdeu 52,4% ao longo dos 90 dias.

Para o PBS, dos 60 aos 90 dias de ensaio foram verificadas as maiores perdas de massa, ou seja, maiores taxas de redução de massa. Em contrapartida, para todas as outras formulações, de 10 a 50% de TPF, o estágio de maior velocidade de redução da massa foi o inicial de 0 a 30 dias, como pode ser visto através da inclinação das curvas. Não necessariamente a perda de massa está relacionada com a biodegradação dos compostos, mas pode ser um indicativo da sua ocorrência. Outros fatores podem modificar a massa do corpo de prova, como a saída de voláteis e componentes solúveis presentes nas amostras enterradas, além da alta umidade do solo, por exemplo. Na Figura 4.20 estão contidas fotografias dos corpos de prova enterrados para a sua análise visual.

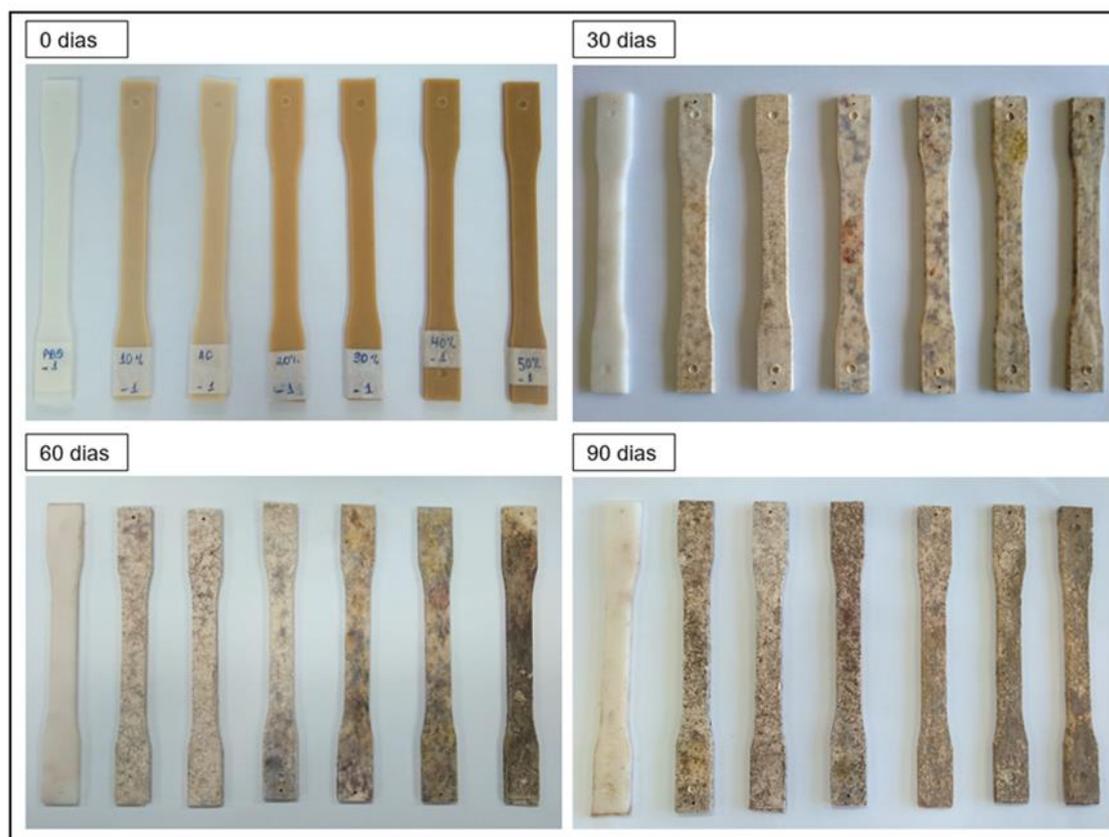


Figura 4.20 – Análise visual dos corpos de prova injetados para os compostos PBS/TPF, antes e após o enterramento, nos tempos de 0, 30, 60 e 90 dias.

Cada fotografia apresenta os corpos de prova na mesma sequência que aquela apresentada para o tempo zero, antes do enterramento, mais especificamente, PBS, 10%, 10% + AC, 20%, 30%, 40% e 50%, da esquerda para a direita. É possível observar que os corpos de prova de PBS foram os que menos sofreram alterações de coloração, quando comparado aos demais. Apenas com 90 dias de enterramento as fissuras no PBS tornaram-se mais perceptíveis. As demais formulações apresentaram manchas pretas, marrons e avermelhadas que provavelmente se devem à ação de fungos, bactérias e demais microrganismos presentes no solo. Quanto maior o teor de TPF no composto, maiores as quantidades de solo impregnada na superfície do mesmo. Em todas as amostras observou-se uma redução dimensional com o aumento do tempo de enterramento. Além disso, houve também um aumento da fragilidade do corpo de prova quando manuseado, porém, isso foi mais

significativo para ambas as amostras com 10% de TPF. Uma suposição é que haja pontos de TPF concentrado e quando os mesmos são consumidos, são gerados buracos maiores que concentram tensões. Com os 90 dias de enterramento, ambos os corpos de prova com 10% de TPF foram de difícil retirada por estarem mais quebradiços que os demais.

Com o intuito de tornar os resultados até então obtidos mais conclusivos e completos, foram realizadas análises de SEC no PBS presente em todas as formulações nos diferentes tempos de enterramento. Nas Figuras 4.21 e 4.22 estão contidas as curvas de distribuições de massas molares do PBS e demais formulações, com os respectivos dados na Tabela 4.9, incluindo a massa molar numérica média (\bar{M}_n), massa molar ponderal média (\bar{M}_w) e a polidispersão ou IPD (\bar{M}_w / \bar{M}_n).

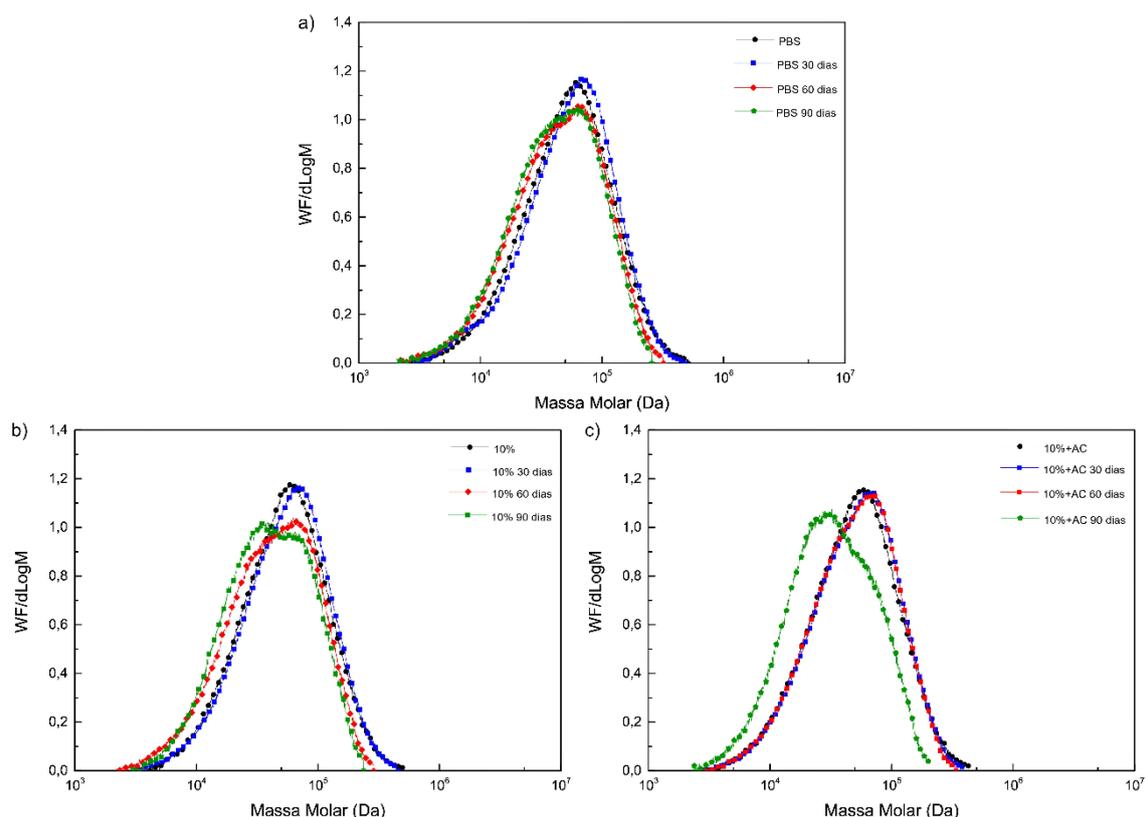


Figura 4.21 - Curvas de massa molar do PBS (a) e PBS nas formulações de 10% (b), 10% + AC (c) com 0, 30, 60 e 90 dias de enterramento.

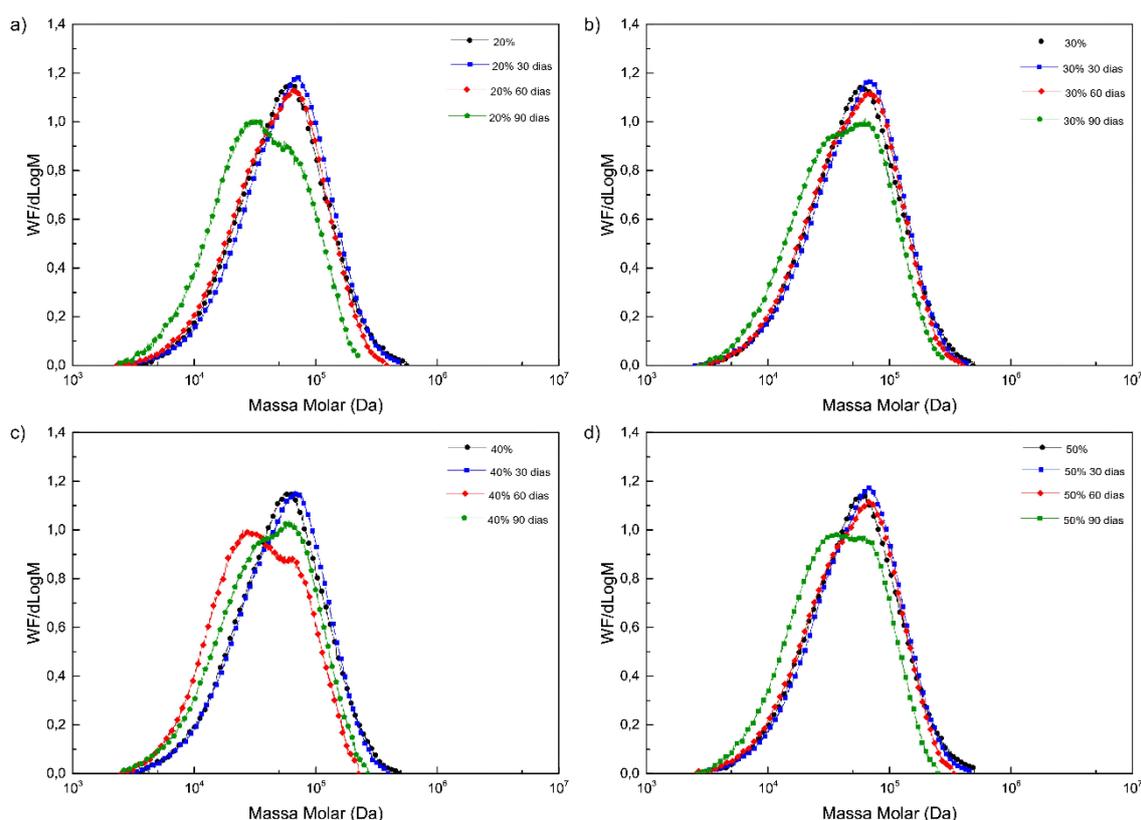


Figura 4.22 – Curvas de massa molar do PBS nas formulações com 20% (d), 30% (e), 40% (f) e 50% de TPF (g) com 0, 30, 60 e 90 dias de enterramento.

Tabela 4.9 – Massas molares médias e polidispersão (IPD) do PBS presente nos corpos de prova injetados antes e após 30, 60 e 90 dias de enterramento.

Formulação	PBS	10%	10%+AC	20%	30%	40%	50%
0 dias	\bar{M}_n (Da)	34.691	37.283	33.775	36.191	34.701	34.504
	\bar{M}_w (Da)	70.294	70.603	65.856	71.719	68.806	67.996
	IPD	2,0	1,9	1,9	2,0	2,0	2,0
30 dias	\bar{M}_n (Da)	35.948	37.829	34.359	38.242	35.529	34.900
	\bar{M}_w (Da)	72.924	73.105	66.553	74.774	69.888	68.398
	IPD	2,0	1,9	1,9	1,9	2,0	1,9
60 dias	\bar{M}_n (Da)	29.129	27.806	33.985	33.234	33.804	23.454
	\bar{M}_w (Da)	60.011	57.294	64.812	65.029	65.481	46.154
	IPD	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9	2,0
90 dias	\bar{M}_n (Da)	27.714	27.701	22.211	23.094	27.232	26.377
	\bar{M}_w (Da)	55.494	52.445	42.534	46.744	54.323	53.724
	IPD	2,0	1,9	1,9	2,0	2,0	2,0

Observando as Figuras 4.21 e 4.22, percebe-se que para todas as formulações, houve uma tendência de descolamento das curvas de distribuição

de massa molar para valores menores ao passar dos 90 dias de enterramento, o que indica uma redução da massa molar. Além disso, percebe-se a geração de outra população (ou distribuição de massas molares) com o tempo de enterramento. Isso pode estar associado ao fato das moléculas de PBS mais próximas à superfície da interfase PBS/TPF, serem preferencialmente degradadas, o que formaria uma população com menores massas molares que no *bulk*. A medida que o tempo é aumentado, a população com menores massas molares é aumentada, com redução da outra população de maiores massas molares. Como visto no tópico sobre Biodegradação, o material polimérico é macromolecular, e para que esse seja assimilado pelos microrganismos, ocorre uma associação entre fatores bióticos e abióticos com a cisão e redução da massa molar deste. Menores massas molares e menor cristalinidade são fatores que favorecem o ataque dos microrganismos para a biodegradação. Possivelmente a presença de TPF reduziu as massas molares de PBS após o enterramento. Além disso, como relatado nos resultados obtidos por DSC, esse resíduo plastificado provavelmente não mudou significativamente o índice de cristalinidade do PBS.

De acordo com a Tabela 4.9, após os 90 dias de enterramento, \bar{M}_n reduziu aproximadamente: 20% para PBS, 26% para 10% de TPF, 34% para a formulação com AC, 36% para 20% de TPF, 22% para 30% de TPF, 24% para 40% de TPF e 25% para 50% de TPF. Para o \bar{M}_w nessa mesma ordem de formulações, as reduções foram de: 21%, 26%, 35%, 35%, 21%, 21% e 28%. Analisando-se os resultados de massas molares, percebe-se que até 30 dias o PBS não sofreu uma degradação significativa, mas, após 60 dias, a sua degradação foi similar a dos compostos. Porém, observando a Figura 4.23, referente aos 90 dias de enterramento, verificam-se diferenças significativas entre as curvas. Apesar das massas molares não seguirem uma redução linear com o acréscimo de TPF (Tabela 4.9), sabe-se que esse resíduo natural promoveu um deslocamento das curvas das formulações, o que indica a maior transformação da macromolécula em moléculas menores, que podem ou não ser oligômeros quando comparado ao PBS puro. Além disso, o surgimento de outra

população de massas molares não é identificado pelo *software*, que faz uma distribuição única e a converte em valores de \bar{M}_n e \bar{M}_w .

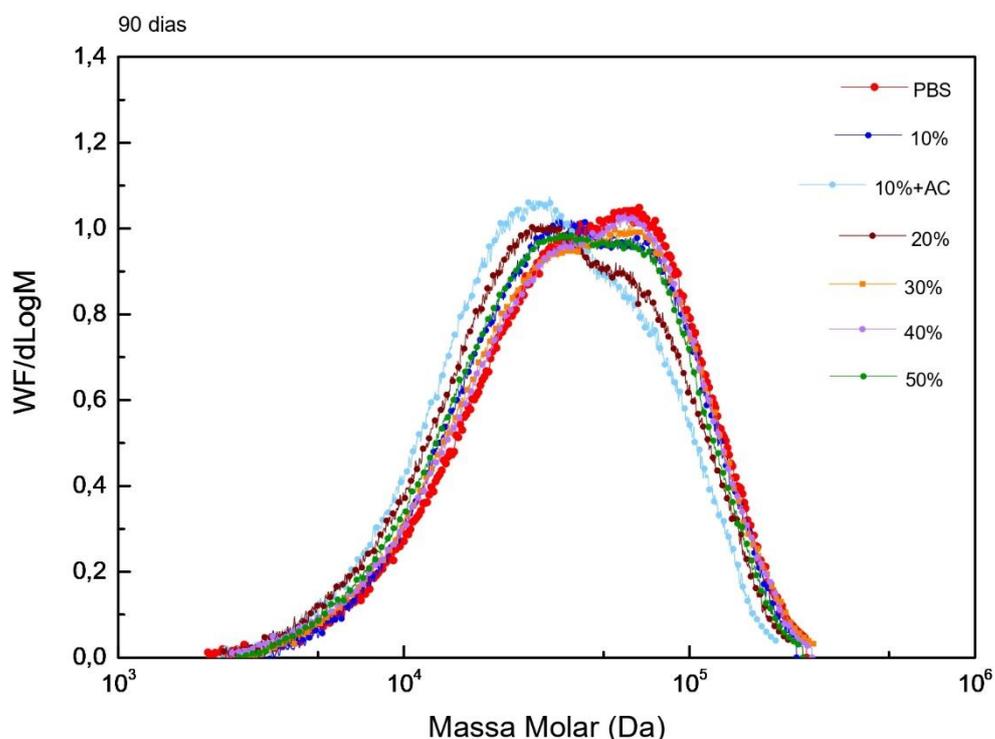


Figura 4.23 - Curvas de massa molar de PBS, 10% TPF, 10% TPF + AC, 20% TPF, 30% TPF, 40% TPF E 50% TPF com 90 dias de enterramento.

É importante ressaltar as reduções significativas que ocorreram para a formulação com AC e 20% de TPF, como observado na Figura 4.23. A umidade advinda do enterramento e a acidez de AC, podem ter promovido uma maior taxa de hidrólise ácida dessa formulação, do que quando comparada as demais. Provavelmente a hidrólise ácida ocorreu em todas as formulações com TPF, já que esse resíduo possui elevada umidade e a pectina apresenta um caráter ácido, que foi ainda mais potencializado na presença de AC. No composto 80/20 (PBS/TPF), é provável que a formação de uma interfase melhor definida seja a responsável pela redução significativa de massa molar, já que possivelmente as superfícies de PBS próximas a interfase PBS/TPF são preferencialmente degradadas. Não necessariamente no tempo de 90 dias o material produzido

seria biodegradado, apesar da pectina, por exemplo, sofrer hidrólise ácida com redução de massas molares. Mas, a partir dos resultados de perda de massa, há um indicativo de degradação preferencial da TPF em detrimento do PBS. Na Figura 4.24 é possível observar as superfícies de PBS e 50% de TPF após 90 dias de enterramento. Deve-se destacar, que neste caso, a extração da fase formada por pectina e fibras, não foi realizada.

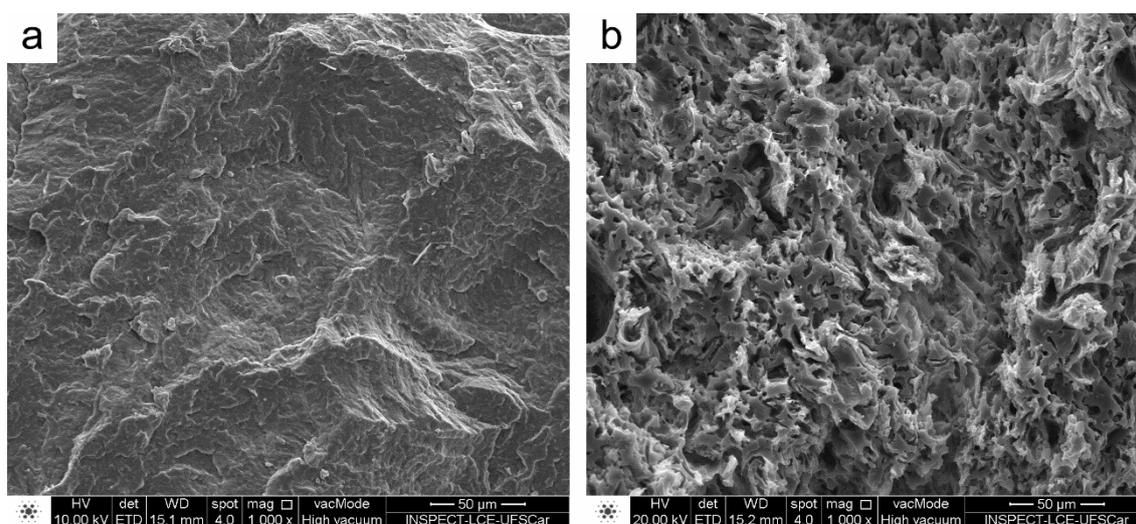


Figura 4.24 - superfícies de PBS (a) e 50% de TPF (b) após 90 dias de enterramento.

Como visto no MEV do tópico 4.5, possivelmente a TPF formou uma fase dispersa em PBS, mas regiões fibrilares aglomeradas também foram destacadas. Com a maior concentração de TPF, maior a probabilidade da formação desses aglomerados, o que reduz a área superficial do PBS em contato com o solo e com a água. Os poliésteres costumam ser degradados inicialmente e principalmente, através da hidrólise, para que depois haja o consumo de suas moléculas fragmentadas pelos microrganismos. Com menor área superficial de PBS, possivelmente houve redução da hidrólise desse polímero. Através da Figura 4.24, percebe-se que orifícios foram formados por microrganismos na superfície do composto com resíduo, o que não foi identificado na superfície apenas do polímero puro. Tal fato confirma a hipótese citada, de que a degradação, deterioração ou fragmentação da fase associada a TPF é preferencial, do que quando comparada a matriz de PBS.

Apenas a respirometria seria capaz de atestar a biodegradabilidade do composto e como essa foi alterada na presença de TPF. Sabe-se, que o enterramento é um ensaio com erros associados, que a perda de massa pode não refletir em maior capacidade de biodegradação do material. Apesar de tudo isso, percebe-se um aumento proporcional entre TPF e perdas mássicas, deslocamento das curvas de distribuição de massa molar para valores menores, surgimento de uma população de menores massas molares com a incorporação de TPF, além da possível formação preferencial de orifícios na fase formada por TPF. Dessa forma, a TPF pode aumentar a biodegradação de polímeros biodegradáveis.

5 CONCLUSÕES

A partir do que foi discutido ao longo deste trabalho, as seguintes conclusões puderam ser alcançadas:

- A plastificação do subproduto gerado nas indústrias de suco de laranja, com glicerol, temperatura e cisalhamento é de fato alcançada, como já verificado por Motezuki [3].
- Produtos de PBS/TPF podem ser produzidos através de métodos comumente utilizados nas indústrias de manufatura de plásticos, como a injeção.
- A TPF pode atrasar a nucleação dos cristais de PBS e há uma tendência para a formação de cristais mais perfeitos e em maiores porcentagens em presença de TPF. Mas, apesar dessa tendência, os valores de entalpia incluem um desvio-padrão significativo, o que pode indicar de maneira geral, que o índice de cristalinidade de PBS não foi modificado expressivamente.
- Picos múltiplos de fusão foram verificados para PBS e seus compostos, o que se deve ao processo de fusão e recristalização dos cristais de PBS.
- Por análise termogravimétrica, verificam-se que a perda mássica de PBS ocorre em uma única etapa, enquanto os constituintes químicos de TPF são decompostos ao longo de uma ampla faixa de temperaturas.
- As massas molares de PBS presente nos compostos não sofreram alterações significativas com a TPF e o processamento.
- Verificaram-se indicativos de maiores interações das fases associadas ao composto em presença de Ácido Cítrico (AC) a partir do espectro de relaxação. Contudo, tal compatibilizante reduziu massas molares de PBS, devido a hidrólise ácida. Por isso, mesmo que o AC tenha favorecido a adesão de fases, as menores massas molares podem ter contribuído para as propriedades mecânicas verificadas. Sua presença também corroborou com menores massas molares após o enterramento.

- Entre 20 e 30% de TPF é alcançada uma tendência de formação de uma rede de interação entre fases nos compostos, o que se deve provavelmente as interações físicas entre as fibras lignocelulósicas.
- A presença de TPF aumentou as quantidades de picos de relaxação nos compostos, quando comparado ao PBS, o que se deve provavelmente, ao tempo de relaxação de TPF, glicerol e interação de fases.
- PBS/TPF formam um composto que se caracteriza como um compósito, onde o PBS é a matriz e há uma fase dispersa e bem distribuída formada por um composto de pectina e fibras lignocelulósicas;
- Houve uma provável adesão e dispersão entre as fases formadas, apesar dos elevados teores de TPF.
- As propriedades mecânicas (resistência a tração e módulo elástico) foram reduzidas, possivelmente pelas menores resistência e rigidez da TPF, quando comparadas aquelas observadas para o PBS. Além disso, os elevados teores de glicerol podem ter reduzido tais propriedades.
- Para todas as formulações foram identificados deslocamentos nas curvas de SEC após os 90 dias de enterramento, o que indica redução de massas molares.
- O PBS próximo a interfase PBS/TPF é preferencialmente degradado quando comparado ao PBS do *bulk*. Isso pode explicar os resultados verificados para 20% de TPF.
- Com maiores teores de TPF, menor a área de contato de PBS com a água, o que pode reduzir as taxas de hidrólise.
- A TPF aumentou as perdas mássicas dos compostos e promoveu o surgimento de uma população de menores massas molares, o que indica o seu potencial para aumentar a biodegradabilidade de produtos plásticos.

Diante de todos os tópicos explicitados acima, pode-se destacar, que de maneira geral, a plastificação da Fibra Residual (FR) é uma medida em potencial para agregar valor ao resíduo, e que a TPF produzida a partir desse, pode ser incorporada em polímeros biodegradáveis através de métodos comuns para o

processamento de materiais. Além disso, são verificadas interações entre PBS, fibras lignocelulósicas e pectina, com possível adesão de fases. Essa incorporação apesar de reduzir as propriedades mecânicas de PBS, devido ao provável excesso de glicerol, é capaz de aumentar a perda de massa do composto, com tendência para redução de massas molares e consumo preferencial da fase formada por TPF, fatores que facilitam a biodegradação.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para a melhor compreensão do composto produzido entre PBS e TPF, seus possíveis usos e hipóteses levantadas neste trabalho, algumas outras análises poderiam ser aplicadas, como:

- 1) Uso da técnica de Difração de raios-X para a identificação das fases cristalinas de PBS e seus compostos;
- 2) Estudo mais aprofundado do comportamento viscoelástico das formulações com diferentes incrementos de TPF, através de análises dinâmico-mecânica (DMTA);
- 3) Reometria em regime permanente e oscilatório da TPF;
- 4) Realização do MEV após a extração da fase formada por pectina e depois do enterramento, de todas as formulações;
- 5) Avaliação da biodegradação dos compostos por respirometria, a fim de que seja atestada a maior biodegradabilidade de PBS na presença do resíduo de laranja plastificado.
- 6) Além das caracterizações complementares em destaque, a fim de expandir o trabalho, diferentes concentrações de AC para a compatibilização de PBS/TPF e de glicerol para a plastificação de TPF, poderiam ser verificadas, bem como, a avaliação das propriedades térmicas, reológicas, morfológicas e mecânicas sob tração.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TAVARES, V. B. *et al.*, Utilização do resíduo líquido de indústria de processamento de suco de laranja como meio de cultura de *Penicillium citrinum*: depuração biológica do resíduo e produção de enzima. **Quim. Nova**. v. 21, n. 6, p. 722–725, 1998.
- [2] BASTIOLI, C. **Handbook of biodegradable polymers**. 3^a ed. De Gruyter, 2020.
- [3] MOTEZUKI, J. E. **Compósitos poliméricos biodegradáveis obtidos pela transformação de resíduos cítricos agroindustriais**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.
- [4] MOTEZUKI, J. E.; BETTINI, S. H. P.; CARVALHO, V. H. C.; COSTA, L. C. **Process of preparing thermoplastic fiber based on residual fibers, thermoplastic fiber, composite based on thermoplastic fiber and biodegradable article**, 2018.
- [5] International Organization for Standardization. Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions, **ISO 14855**, 2005.
- [6] TSERKI, V.; MATZINOS, P.; PAVLIDOU, E.; VACHLIOTIS, D.; PANAYIOTOU, C. Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate). **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, n. 2, p. 367–376, 2006.
- [7] Movimento plástico transforma. **Inovações do plástico no setor automotivo**, 2020.
- [8] SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**. v. 26, n. 3, p. 246–265, 2008.

- [9] KAZA, S.; YAO, L.C.; BHADA-TATA, P.; VAN WOERDEN, F. What a Waste 2.0: **A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050**. Washington, DC: World Bank, 2018.
- [10] KOSIOR, E.; MITCHELL, J. **Plastic Waste and Recycling**: Current industry position on plastic production and recycling. Elsevier, 2020.
- [11] ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, **The new plastics economy rethinking the future of plastics**, 2016.
- [12] GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, 2017.
- [13] ASTM International. Standard Specification for Compostable Plastics, **ASTM D6400-12**, 2013.
- [14] European Bioplastics. **What are bioplastics? Material types, terminology, and labels** – an introduction, 2016.
- [15] ASTM International. Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures. **ASTM D5338**, 2013.
- [16] ASTM International. Determining Weight Loss From Plastic Materials Exposed to Simulated Municipal Solid-Waste (MSW) Aerobic Compost Environment. **ASTM D6003**, 1996.
- [17] ASTM International. Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallis materials by Laboratory Soil Burial, **ASTM G160**, 2019.
- [18] LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J. E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429–442, 2008.
- [19] COSTA, C. Z.; ALBUQUERQUE, M. C. C.; BRUM, M. C.; CASTRO, A. M.

- MICROBIAL AND ENZYMATIC DEGRADATION OF POLYMERS: A REVIEW. **Quim. Nova**, 2014.
- [20] CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros** - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª ed. São Paulo, 2006.
- [21] SPERLING, L. H. **Introduction Physical Polymer Science**. 4ª ed, 2005.
- [22] CRAWFORD, C. B.; QUINN, B. **Microplastic Pollutants**. 1ª ed, 2016.
- [23] DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 1ª ed, 2009.
- [24] PAPASPYRIDES, C. D.; KILIARIS, P. **Polymer Green Flame Retardants**. 1ª ed, 2014.
- [25] GÖPFERICH, A. Mechanisms of polymer degradation and erosion, **Biomaterials**, v. 17, n. 2, p. 103–114, 1996.
- [26] RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. Campina Grande, 2000.
- [27] LUYT, A. S.; MALIK, S. S. Can Biodegradable Plastics Solve Plastic Solid Waste Accumulation?, **Plastics to Energy**. p. 403–423, 2019.
- [28] KÜNKEL A. *et al.* **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry** - Polymers, Biodegradable. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
- [29] LICHOCIK, M. *et al.* Impact of PBSA (Bionolle) Biodegradation Products on the Soil Microbiological Structure, **Fibres & Textiles in Eastern Europe**. v. 20, p. 179–185, 2012.
- [30] ADAMOPOULOU, E. **Poly(butylene succinate): A Promising Biopolymer**, School of chemical engineering, Athens, 2012.
- [31] XU, J.; GUO, B.-H. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. **Biotechnology Journal**. v. 5, n. 11, p. 1149–1163, 2010.
- [32] QIU, Z.; KOMURA, M.; IKEHARA, T.; NISHI, T. DSC and TMDSC study of

- melting behaviour of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate), **Polymer**. v. 44, n. 26, p. 7781–7785, 2003.
- [33] ZHENG, Y. *et al.*, Crystallization of isomorphic poly(butylene succinate-co butylene fumarate) biopolyester: Single crystals and ring-banded spherulites, **Polymer Testing**. v. 68, p. 379–387, 2018.
- [34] KIM, H.-S.; KIM, H.-J. Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and bio-composites, **Polymer Degradation and Stability**. v. 93, n. 8, p. 1544–1553, 2008.
- [35] SHI, K.; SU, T.; WANG, Z. Comparison of poly(butylene succinate) biodegradation by *Fusarium solani* cutinase and *Candida antarctica* lipase, **Polymer Degradation and Stability**, v. 164, p. 55–60, 2019.
- [36] HUANG, Z.; QIAN, L.; YIN, Q.; YU, N.; LIU, T.; TIAN, D. Biodegradability studies of poly(butylene succinate) composites filled with sugarcane rind fiber, **Polymer Testing**. v. 66, p. 319–326, 2018.
- [37] ZHAO, J.-H.; WANG, X.-Q.; ZENG, J.; YANG, G.; SHI, F.-H.; YAN, Q. Biodegradation of poly(butylene succinate) in compost, **Journal of Applied Polymer Science**. v. 97, n. 6, p. 2273–2278, 2005.
- [38] **Instituto Brasileiro de Geografia – IBGE**, Produção agropecuária: dados gráficos, dados cartográficos e dados numéricos da produção da laranja.
- [39] RINGBLOM, U. **The Orange Book**. 3^a ed, 2017.
- [40] RISSO, J. A.; POITEAU, P. A. **Histoire et culture des orangers**, 1872.
- [41] WHITAKER, J.; VORAGEN, A.; WONG, D. **Handbook of Food Enzymology**. New York, 2003.
- [42] BECK, C. **An Introduction to Plant Structure and Development: Plant Anatomy for the Twenty-First Century**. 2^a ed, 2010.
- [43] WÜSTENBERG, T. **Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry**. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.

- [44] KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**. Wiley, 1998.
- [45] CLARK, M. A.; DOUGLAS, M.; CHOI, J. **Biology 2e**. Texas: OpenStax, 2018.
- [46] HEINZE, T.; EL SEOUD, O. A.; KOSCHELLA, A. **Cellulose Derivatives: Synthesis, Structure, and Properties**. Springer Nature B.V., 2018.
- [47] HON, D. N. S.; SHIRAISHI, N. **Wood and Cellulosic Chemistry, Revised and Expanded**. 2^a ed. CRC Press, 2000.
- [48] SINNOTT, M. **Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013.
- [49] GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-ŁUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**. v. 101, n. 13, p. 4775–4800, 2010.
- [50] DONATE, P. M. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. **The Electronic Journal of Chemistry**. v. 6, 2014.
- [51] AZADI, P.; INDERWILDI, O. R.; FARNOOD, R.; KING, D. A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 21, p. 506–523, 2013.
- [52] EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Wood Chemistry and Wood Biotechnology**. Walter de Gruyter, 2009.
- [53] WALTER, R. H. **The Chemistry and Technology of Pectin**. Elsevier, 1991.
- [54] POSSARI, L. T. **Dispersão da lignina Kraft em PBSA e suas interações: efeito da concentração e condições de processamento**, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.

- [55] THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. K.; RAO, M. A.; Chemistry and uses of pectin — A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 1, p. 47–73, 1997.
- [56] CANTERI, M. H. G.; MORENO, L.; WOSIACKI, G.; Scheer, A. P. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**. v. 22, n. 2, p. 149–157, 2012.
- [57] RIDLEY, B. L.; O'NEILL, M. A.; MOHNEN, D. Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. **Phytochemistry**, v. 57, n. 6, p. 929–967, 2001.
- [58] WILLATS, W. G.; KNOX, J. P.; MIKKELSEN, J. D. Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. **Trends in Food Science and Technology**. v. 17, n. 3, p. 97–104, 2006.
- [59] BRANDÃO, E. M.; ANDRADE, C. T. Influência de fatores estruturais no processo de gelificação de pectinas de alto grau de metoxilação. **Polímeros**. v. 9, n. 3, p. 38–44, 1999.
- [60] MOREIRA, P. C.; WASCHECK, R. C.; DUTRA, A. R.; GRANDSIRE, C.; ALMEIDA, O. C.; MOREIRA, S. O. L. Pectina: Um carboidrato complexo e suas aplicações. **Revista de Ciências Ambientais e Saúde**. v. 35, 2008.
- [61] ZANELLA, K. **Extração da pectina da casca da laranja-pera com solução diluída de ácido cítrico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- [62] Pectinas: Propriedades funcionais e aplicações. **Aditivos & Ingredientes**. n. 159, p. 44–53, 2019.
- [63] WANG, H.; WAN, L.; CHEN, D.; GUO, X.; LIU, F.; PAN, S. Unexpected gelation behavior of citrus pectin induced by monovalent cations under alkaline conditions. **Carbohydrate Polymers**. v. 212, p. 51–58, 2019.
- [64] Pectinas: Propriedades e aplicações. **Food ingredients Brasil**. p. 43–49, 2014.

- [65] CHAN, S. Y.; CHOO, W. S.; YOUNG, D. J.; LOH, X. J. Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology. **Carbohydrate Polymers**. v. 161, p. 118–139, 2017.
- [66] VITHANAGE, C. R.; GRIMSON, M. J.; WILLS, P. R.; HARRISON, P.; SMITH, B. G. Rheological and structural properties of high-methoxyl esterified, low-methoxyl esterified and low-methoxyl amidated pectin gels. **Journal of Texture Studies**. v. 41, n. 6, p. 899–927, 2010.
- [67] QUILES-CARRILLO, L.; MONTANES, N.; LAGARON, J. M.; BALART, R.; TORRES-GINER, S. On the use of acrylated epoxidized soybean oil as a reactive compatibilizer in injection-molded compostable pieces consisting of polylactide filled with orange peel flour. **Polymer International**. v. 67, n. 10, p. 1341–1351, 2018.
- [68] RATHINAVEL, S.; SARAVANAKUMAR, S. S. Development and Analysis of Poly Vinyl Alcohol/Orange peel powder biocomposite films. **Journal of Natural Fibers**. v. 18, n. 12, p. 2045–2054, 2021.
- [69] CARVALHO, V. H. **Plastificação de Compostos de Bagaço de Laranja e Pectina Cítrica**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.
- [70] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais** - Uma Introdução. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- [71] KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. **European Polymer Journal**. v. 93, p. 618–641, 2017.
- [72] HARRATS, C.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. **Micro - and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems**. 1ª ed. CRC Press, 2005.
- [73] HAGE, E.; PESSAN, L. A. **Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos**. Módulo 7: blendas poliméricas. São Cralos: ABPol, 2001.

- [74] SCOPEL, E.; CONTI, P. P.; DALMASCHIO, C. J.; SILVEIRA, V. C. Extração de Ácido Cítrico do Limão e sua Utilização para a Remoção da Dureza da Água: Um Método Alternativo para Aulas de Química. **Revista Virtual Química**. v. 9, 2017.
- [75] PTT MCC Biochem. **BioPBS™ FZ91PM / FZ91PB Technical Data Sheet**, 2011.
- [76] ASTM International. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. **ASTM D638-14**, 2018.
- [77] ASTM International. Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. **ASTM E104-20a**, 2020.
- [78] HU, X.; SU, T.; LI, P.; WANG, Z. Blending modification of PBS/PLA and its enzymatic degradation. **Polymer Bulletin**. vol. 75, n. 2, p. 533–546, 2018.
- [79] YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**. v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.
- [80] LONG, Y.; MENG, A.; CHEN, S.; ZHOU, H.; ZHANG, Y.; LI, Q. Pyrolysis and Combustion of Typical Wastes in a Newly Designed Macro Thermogravimetric Analyzer: Characteristics and Simulation by Model Components. **Energy & Fuels**. v. 31, n. 7, p. 7582–7590, 2017.
- [81] LIU, L.; YU, J.; CHENG, L.; QU, W. Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. v. 40, n. 5, p. 669–674, 2009.
- [82] KUAN, C. F.; MA, C. C. M.; KUAN, H. C.; WU, H. L.; LIAO, Y. M. Preparation and characterization of the novel water-crosslinked cellulose reinforced poly(butylene succinate) composites. **Composites Science and Technology**. v. 66, n. 13, p. 2231–2241, 2006.
- [83] FENG, Y. H.; ZHANG, D. W.; QU, J. P.; HE, H. Z.; XU, B. P. Rheological

- properties of sisal fiber/poly(butylene succinate) composites. **Polymer Testing**. v. 30, n. 1, p. 124–130, 2011.
- [84] LARSON, R. G. **The Structure and Rheology of Complex Fluids**. 1^a ed. Oxford University Press, 1999.
- [85] BRETAS, R.; D'ÁVILA, M. **Reologia De Polímeros Fundidos**. 2^a ed. São Carlos: EdUFSCar, 2006.
- [86] VANDESTEENE, M. *et al.* Synthesis of branched poly(butylene succinate): Structure properties relationship. **Chinese Journal of Polymer Science**. v. 34, n. 7, p. 873–888, 2016.
- [87] GRAESSLEY, W. W.; MCLEISH, T. C. B. **Stealing the Gold: THE DOI-EDWARDS THEORY**. Oxford University Press Oxford, 2004.
- [88] PICARD, M. C.; RODRIGUEZ-URIBE, A.; THIMMANAGARI, M.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Sustainable Biocomposites from Poly(butylene succinate) and Apple Pomace: A Study on Compatibilization Performance. **Waste and Biomass Valorization**. v. 11, n. 7, p. 3775–3787, 2020.
- [89] NANNI, A.; CANCELLI, U.; MONTEVECCHI, G.; MASINO, F.; MESSORI, M.; ANTONELLI, A. Functionalization and use of grape stalks as poly(butylene succinate) (PBS) reinforcing fillers. **Waste Management**. v. 126, p. 538–548, 2021.
- [90] CHAARI, R. *et al.*, Enzymatic treatments effect on the poly (butylene succinate)/date palm fibers properties for bio-composite applications. **Industrial Crops and Products**. v. 148, 2020.