



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

PIETRO CARLOS GONÇALVES CONCEIÇÃO

**Caracterização de filmes obtidos a partir de blendas de poli
(butileno succinato) (PBS) para aproveitamento de poli (butileno
adipato-co-tereftalato) (PBAT) parcialmente degradado**

UFBA

SALVADOR

2023

PIETRO CARLOS GONÇALVES CONCEIÇÃO

**Caracterização de filmes obtidos a partir de blendas de poli
(butileno succinato) (PBS) para aproveitamento de poli (butileno
adipato-co-tereftalato) (PBAT) parcialmente degradado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (PGAli) da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Prof. Dra. Carolina Oliveira de Souza

Orientador

Prof. Dr. Denilson de Jesus Assis

Coorientador

Prof. Dra. Jania Betania Alves da Silva

Coorientador

SALVADOR

2023

Dados internacionais de catalogação-na-publicação
(SIBI/UFBA/Biblioteca Universitária Reitor Macedo Costa)

Conceição, Pietro Carlos Gonçalves.

Caracterização de filmes obtidos a partir de blendas de poli (butileno succinato) (PBS) para aproveitamento de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) parcialmente degradado / Pietro Carlos Gonçalves Conceição. - 2023.

72 f.: il.

Orientadora: Profa. Dra. Carolina Oliveira de Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Farmácia, Salvador, 2023.

1. Alimentos. 2. Alimentos - Embalagens. 3. Biopolímeros. 4. Polímeros - Biodegradação. 5. Polímeros - Reaproveitamento. 6. Plásticos biodegradáveis. I. Souza, Carolina Oliveira de. II. Universidade Federal da Bahia. Faculdade de Farmácia. III. Título.

CDD - 664

CDU - 664



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS



TERMO DE APROVAÇÃO

PIETRO CARLOS GONÇALVES CONCEIÇÃO

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES OBTIDOS A PARTIR DE BLENDS DE POLI (butileno succinato) (PBS) PARA APROVEITAMENTO DE POLI (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) PARCIALMENTE DEGRADADO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (nível Mestrado Acadêmico) da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciência de Alimentos.

Aprovada em 08 de agosto de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 CAROLINA OLIVEIRA DE SOUZA
Data: 08/08/2023 10:47:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr^a. CAROLINA OLIVEIRA DE SOUZA (ORIENTADORA)
Universidade Federal da Bahia (UFBA, BA)

Documento assinado digitalmente
 JOYCE BATISTA AZEVEDO
Data: 08/08/2023 11:47:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr^a. JOYCE BATISTA AZEVEDO (EXAMINADORA)
Universidade Federal da Bahia (UFBA, BA)

Documento assinado digitalmente
 SAMANTHA SERRA COSTA
Data: 08/08/2023 10:54:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr^a. SAMANTHA SERRA COSTA (EXAMINADORA)
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB, BA)

Dedico este trabalho,

A todos que fizeram parte desta caminhada.

Meus agradecimentos,

Á Deus

À minha orientadora;

À minha família;

Aos meus amigos;

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (PGAli);

Aos demais professores do PGAli;

Aos membros da banca;

Á UFBA;

Á minha turma 2020.1;

Aos colegas do Lapesca;

Á UESB;

Á todas as pessoas que participaram direta ou indiretamente;

Ao Universo;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida (Nº do processo: 88887.596338/2020-00).

“Que me conste, ainda ninguém relatou o seu próprio delírio; faço-o eu, e a ciência mo agradecerá. ”

Memórias póstumas de Brás Cubas - Machado de Assis

RESUMO

Os polímeros biodegradáveis são uma alternativa sustentável aos polímeros convencionais derivados do petróleo. Com a crescente conscientização sobre o meio ambiente, a demanda por plásticos biodegradáveis aumentou consideravelmente nos últimos anos. Todavia, esses materiais biodegradáveis possuem desvantagens nas suas propriedades físicas e químicas em relação aos polímeros convencionais. Após seu período de vida útil, os polímeros biodegradáveis podem sofrer despolimerização, destruição ou degradação da sua cadeia polimérica durante o seu armazenamento, o que os tornam parcialmente degradados. Isso pode impedir o seu uso para diversas aplicações. O reaproveitamento desses materiais que ultrapassaram o prazo estipulado pelo fabricante pode contribuir para diminuição do custo de produção e a redução do consumo de fontes não renováveis. Uma alternativa de recuperação desses materiais parcialmente degradados é por meio da obtenção de filmes através de blendas poliméricas. Testes preliminares de extrusão de um PBAT que ultrapassou o prazo de validade demonstraram a impossibilidade de processamento deste polímero, justificando assim a necessidade de preparação de blendas para sua utilização. A mistura do PBAT (Polibutileno adipato-co-tereftalato) parcialmente degradado com outro poliéster como o PBS (Polibutileno Succinato) (em condições normais) pode ser útil para obter filmes poliméricos com propriedades úteis para a indústria de embalagens. Com isso, o objetivo deste trabalho foi reaproveitar um PBAT que ultrapassou em aproximadamente 100 meses o seu prazo de validade, por meio da obtenção de filmes através de blendas com PBS bem como caracterizar as propriedades físicas, químicas e morfológicas desses filmes. As blendas foram formuladas em cinco proporções diferentes de PBS/PBAT – 100/0; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50 (F1, F2, F3, F4, F5, respectivamente) – e os filmes foram obtidos por extrusão. Os filmes foram caracterizados quanto à análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR), Difratometria de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio mecânico de tração e permeabilidade ao vapor de água. O resultado da análise de FTIR mostrou que não houve alterações significativas na estrutura química, exceto para formulação F3, que apresentou maior pico de absorção em $1700\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$. O resultado da DRX demonstra que há uma leve tendência a diminuição dos índices de cristalinidade de F1 a F5, e nenhum evento significativo de perda de massa foi notado na análise de TGA, exceto para a F3 por volta de 520°C , que está diretamente relacionado com a heterogeneidade dos constituintes na blenda. A MEV exibe com clareza uma estrutura defeituosa e heterogênea dos constituintes F1-F5, a qual também é associada à miscibilidade limitada entre o PBS e o PBAT. A estrutura frágil e parcialmente degradada do PBAT provocou uma diminuição no limite de resistência à tração e aumento na permeabilidade ao vapor de água dos filmes. Foi possível aproveitar o PBAT por meio de blenda com o PBS, sendo que as concentrações de PBAT nas blendas influenciam fortemente nas propriedades físicas e químicas dos filmes analisados. É possível elaborar filmes por meio de blendas com um PBAT parcialmente degradado juntamente com PBS, em algum grau de concentração de PBAT nos filmes, podendo ser útil em aplicação dependendo da finalidade.

Palavras-chave: extrusão, caracterização, biopolímeros, reaproveitamento.

ABSTRACT

Biodegradable polymers are a sustainable alternative to conventional petroleum-derived polymers. With growing awareness about the environment, the demand for biodegradable plastics has increased considerably in recent years. However, these biodegradable materials have disadvantages in their physical and chemical properties compared to conventional polymers. After their useful life, biodegradable polymers may undergo depolymerization, destruction or degradation of their polymer chain during storage, which makes them partially degraded. This may prevent its use for many applications. Reusing these materials that have exceeded the deadline stipulated by the manufacturer can contribute to reducing production costs and reducing the consumption of non-renewable sources. An alternative for recovering these partially degraded materials is by obtaining films using polymer blends. Preliminary extrusion tests of a PBAT that has exceeded its expiration date demonstrated the impossibility of processing this polymer, thus justifying the need to prepare blends for its use. Mixing partially degraded PBAT (Polybutylene adipate-co-terephthalate) with another polyester such as PBS (Polybutylene Succinate) (under normal conditions) can be useful to obtain polymeric films with useful properties for the packaging industry. Therefore, the objective of this work was to reuse PBAT that exceeded its expiration date by approximately 100 months, by obtaining films through blends with PBS as well as characterizing the physical, chemical and morphological properties of these films. The blends were formulated in five different proportions of PBS/PBAT – 100/0; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50 (F1, F2, F3, F4, F5, respectively) – and the films were obtained by extrusion. The films were characterized using Fourier transform infrared analysis (FTIR-ATR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), mechanical tensile test and vapor permeability of water. The result of the FTIR analysis showed that there were no significant changes in the chemical structure, except for formulation F3, which showed the highest absorption peak at 1700-1740 cm^{-1} . The XRD result demonstrates that there is a slight tendency towards a decrease in crystallinity indices from F1 to F5, and no significant mass loss event was noted in the TGA analysis, except for F3 at around 520°C, which is directly related to the heterogeneity of the constituents in the blend. SEM clearly displays a defective and heterogeneous structure of constituents F1-F5, which is also associated with limited miscibility between PBS and PBAT. The fragile and partially degraded structure of PBAT caused a decrease in the tensile strength limit and an increase in the water vapor permeability of the films. It was possible to use PBAT through a blend with PBS, and the concentrations of PBAT in the blends strongly influence the physical and chemical properties of the analyzed films. It is possible to produce films using blends with a partially degraded PBAT together with PBS, at some degree of PBAT concentration in the films, which may be useful in application depending on the purpose.

Keywords: *extrusion, characterization, biopolymers, reuse.*

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I.....	11
Figura 1 Origem dos biopolímeros.....	16
Figura 2 Estrutura química do PBAT.....	25
Figura 3 Número de publicações da última década relacionadas ao PBAT no portal <i>Web of Science</i>	26
Figura 4 Estrutura química do PBS.....	28
Figura 5 Rotas de degradação de polímeros.....	33
Figura 6 Mecanismo de degradação hidrolítica do PBAT.....	34
 CAPÍTULO II.....	 48
Figura 1 Espectros de infravermelho dos filmes PBS/PBAT.....	56
Figura 2 Difractogramas dos filmes de PBS/PBAT.....	58
Figura 3 (a) Curvas TG dos filmes a base de PBS/PBAT extrusados (F1-F5).....	59
Figura 3 (b) Curvas DTG dos filmes a base de PBS/PBAT extrusados (F1-F5).....	60
Figura 4 Micrografias dos filmes extrusados das blendas PBS/PBAT (a) F1, (b) F2, (c) F3, (d) F4 e (e) F5.....	61

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I.....		11
Tabela 1	Patentes recentes em Embalagens biodegradáveis.....	17
Tabela 2	Trabalhos com blendas de biopolímeros.....	20
Tabela 3	Resultados alcançados em resistência a tração e permeabilidade de filmes obtidos a partir de blendas.....	23
CAPÍTULO II.....		48
Tabela 1	Composição das blendas de PBS/PBAT para elaboração dos filmes.....	52
Tabela 2	Índice de cristalinidade (IC) e tamanho médio de cristais (T) dos filmes PBS/PBAT.....	59
Tabela 3	T _{onset} DTG e perda de massa.....	60
Tabela 4	Propriedades mecânicas dos filmes de PBS/PBAT.....	62
Tabela 5	Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes PBS/PBAT.....	64

SUMÁRIO

<i>CAPÍTULO I – Caracterização de filmes obtidos a partir de blendas de poli (butileno succinato) (PBS) para aproveitamento de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) parcialmente degradado.....</i>	11
1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 Embalagens biodegradáveis	15
3.2 Blendas poliméricas	18
3.3 Propriedades dos filmes obtidos a partir das blendas	21
3.4 Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)	24
3.5 Polibutileno Succinato (PBS)	28
3.6 Reaproveitamento de polímeros biodegradáveis	29
3.7 Degradação de polímeros	33
3.8 Degradação do PBAT	34
REFERÊNCIAS.....	36
 <i>CAPÍTULO II – Manuscrito: Caracterização de filmes obtidos a partir de blendas de poli (butileno succinato) (PBS) para aproveitamento de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) parcialmente degradado.....</i>	 48

Capítulo I

Caracterização de filmes obtidos a partir de blendas de poli (butileno succinato) (PBS) para aproveitamento de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) parcialmente degradado

1 INTRODUÇÃO

Os plásticos sintéticos fabricados a partir de derivados de petróleo são amplamente utilizados nos mais diversos setores da indústria para diferentes finalidades, como embalagens, utensílios domésticos, brinquedos, peças automotivas, materiais biomédicos etc. No entanto, esses materiais têm grande resistência à degradação ambiental, e podem levar centenas de anos para se decompor, acarretando problemas ao meio ambiente, à saúde humana e à biodiversidade. O grande aumento populacional aliado ao iminente esgotamento dos recursos naturais faz com que universidades, centros de pesquisas e demais órgãos produzam pesquisas voltadas à criação de novos materiais plásticos biodegradáveis que tenham propriedades físicas e químicas comparáveis aos plásticos convencionais (WEETMAN, 2019).

Plásticos biodegradáveis são definidos como materiais de base biológica ou sintética que se degradam naturalmente no ambiente através da ação de luz, calor, microrganismos etc (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2023). Os plásticos biodegradáveis naturais são sintetizados por organismos biológicos a exemplo do amido e dos Polihidroxialcanoatos (PHAs). Já os de origem sintética são aqueles obtidos por síntese química, os quais os mais comumente utilizados são: Ácido polilático (PLA); Polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT); Polibutileno Succinato (PBS); Policaprolactona (PCL) (IBRAHIM *et al.*, 2019). Entretanto, apesar do uso desses materiais serem promissores, ainda há muitas lacunas a serem preenchidas quando se compara suas propriedades com as dos polímeros convencionais derivados de petróleo. Os plásticos biodegradáveis possuem custo relativamente alto, desempenho mecânico inferior e estabilidade térmica inferior para estender sua aplicação na indústria de embalagens (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2018). Além disso, vários desses polímeros biodegradáveis podem acabar se degradando com relativa facilidade sob condições de armazenamento, comprometendo assim o seu uso (LAYCOCK *et al.*, 2017). A exposição do polímero sob condições ambientais de luz, calor, temperatura e umidade pode diminuir sua vida útil, causando alterações em suas propriedades físicas e químicas (VILAPLANA; KARLSSON, 2008).

Dessa forma, assim como a grande maioria dos materiais, os polímeros biodegradáveis sintéticos possuem um prazo de validade determinado pelo seu fabricante, o qual, quando ultrapassado, os tornam parcialmente degradados. O prazo de validade excedido pode impedir o uso do polímero para diversas aplicações (ERA POLYMERS, 2023). A degradação dos polímeros biodegradáveis sob condições de armazenamento geralmente ocorre por meio da despolimerização, destruição ou degradação da cadeia polimérica, podendo ser por influência

térmica, fotolítica, hidrolítica, biológica e mecânica (PLOTA; MASEK, 2020). Com isso, a degradação do polímero leva a diminuição da sua massa molecular, impactando diretamente nas suas propriedades mecânicas; barreira a gases, reologia e morfologia (ANJU *et al.*, 2020).

Nesse sentido, espera-se que algumas das propriedades, físicas e/ou químicas, dos polímeros parcialmente degradados ainda possam ser recuperadas, fazendo com que o polímero ainda possa ser utilizado. Sendo assim, uma alternativa de baixo custo para o aproveitamento desses materiais pode ser através da mistura com outros polímeros para formarem uma blenda. Isto é, através da combinação de dois ou mais materiais diferentes por meio de uma mistura física com/sem interação química entre eles (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2018). A blenda polimérica tem a grande vantagem de produzir um novo material com relativa facilidade de processamento, quando comparada ao processo de síntese de copolimerização (FERNANDES *et al.*, 2012). O aproveitamento de polímeros parcialmente degradados é uma forma alternativa para aumentar o ciclo de vida desses materiais e diminuir o seu custo de produção (SCAFFARO *et al.*, 2019). Alguns trabalhos na literatura foram desenvolvidos com o intuito de fazer o reaproveitamento de polímeros biodegradáveis através da reciclagem mecânica de PLA (ŻENKIEWICZ *et al.*, 2009), PHBV (ZAVERL *et al.*, 2012), PLA/PHB (PLAVEC *et al.*, 2020), PBS (RESCH-FAUSTER *et al.*, 2017), PLA/PBS (BOURMAUD *et al.*, 2016). Todavia, nenhum deles diz respeito à recuperação de polímeros com prazo de validade excedido. Os estudos que contenham o aproveitamento desses materiais por meio de blenda ainda permanecem uma incógnita na literatura.

O aproveitamento dos polímeros parcialmente degradados pode ser uma estratégia para a redução do consumo de recursos não renováveis, além de reduzir o consumo de energia associada à sua produção (SCAFFARO *et al.*, 2019). Dessa forma, o desenvolvimento de blendas para aproveitamento de polímeros parcialmente degradados pode ser mais bem explorado, uma vez que há uma crescente procura industrial por materiais biodegradáveis.

Em suma, em virtude do alto custo para produção e comercialização dos polímeros biodegradáveis e visando caracterizar as propriedades físicas e químicas desses materiais, o presente trabalho teve como objetivo fazer um aproveitamento de um PBAT que ultrapassou em 100 meses o prazo de validade através de blendas com um PBS (dentro da validade).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- ✓ Desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis obtidos por extrusão a partir das blendas de PBS (polibutileno succinato) com um PBAT (polibutileno adipato-co-tereftalato) com prazo de validade ultrapassado.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Aproveitar um PBAT que ultrapassou o prazo de validade estipulado pelo fabricante;
- ✓ Produzir blendas de PBS/PBAT em diferentes proporções;
- ✓ Extrusar as blendas de PBS/PBAT para obtenção de filmes;
- ✓ Caracterizar os filmes obtidos por meio das técnicas de FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier); DRX (Difração de raios - X) e TGA (Termogravimetria);
- ✓ Caracterizar os filmes obtidos quanto às propriedades mecânicas (ensaios de tração), de barreira (permeabilidade ao vapor de água) e morfológica (microscopia eletrônica de varredura - MEV).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Embalagens biodegradáveis

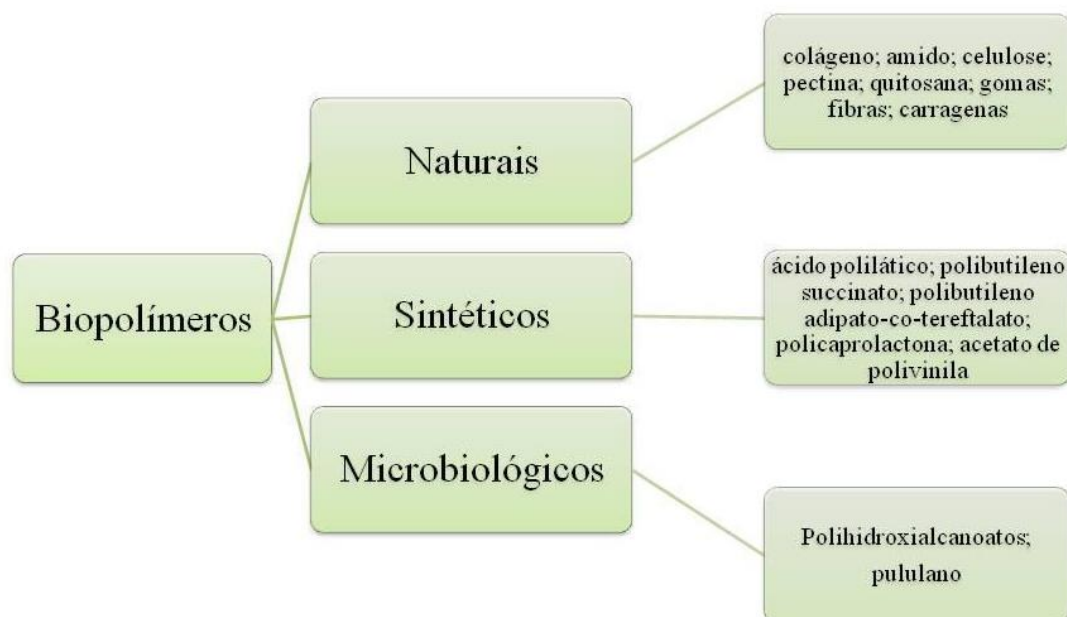
A geração global de resíduos plásticos mais do que dobrou entre os anos de 2000 a 2019 para 353 milhões de toneladas. Quarenta por cento (40%) de todo esse resíduo plástico gerado é proveniente da indústria de embalagens (OECD, 2019). A expectativa é que a quantidade de resíduo plástico global aumente para 12 bilhões de toneladas até 2050 (TISEO, 2023). Além disso, mais de 50% de todo o plástico produzido no mundo não é reciclado, e como consequência ocorre à poluição da terra e dos recursos hídricos, que afeta todo o ecossistema global (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2022).

Nessa perspectiva, segundo uma estimativa elaborada pelas Nações Unidas, até 2037 o mundo chegará a 9 bilhões de pessoas (UNITED NATIONS, 2020). Assim, a iminente exaustão dos recursos natural associada ao consumismo super. populacional requer um impulsionamento em pesquisas em torno dos polímeros biodegradáveis.

Polímeros biodegradáveis são definidos como materiais cujas características químicas e físicas sofrem deterioração e se degradam completamente quando expostos a microrganismos, processos aeróbicos e anaeróbicos (ABHILASH; THOMAS, 2017). É possível encontrar atualmente diversos tipos de polímeros biodegradáveis como celulose, amido, polihidroxialcanoatos, polilactídeo, policaprolactona, colágeno, polibutileno succinato etc.

Os polímeros biodegradáveis podem ser produzidos a partir de fontes naturais, sintetizados quimicamente a partir de um material biológico ou totalmente biossintetizados por organismos vivos (SMITH; MOXON; MORRIS, 2016). Cabe ressaltar que nem todos os biopolímeros são necessariamente biodegradáveis. Pois segundo a European Bioplastics, os biopolímeros ou bioplásticos podem ser de base biológica ou biodegradável, todavia, nem todos os de origem biológica são biodegradáveis (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2023).

Os biopolímeros podem ser classificados de acordo com a sua estrutura polimérica em: poliésteres; polissacarídeos; policarbonatos; poliamidas e polímeros vinílicos (IBRAHIM *et al.*, 2019). Dentro dessas classes, estão incluídos também os polímeros biodegradáveis, sendo os mais proeminentes conhecidos: amido, celulose, ácido polilático (PLA); polihidroxialcanoato (PHA), poli adipato-co-tereftalato de butileno (PBAT), quitosana, policaprolactona (PCL), polibutileno succinato (PBS). Geralmente todos esses polímeros são utilizados em uma ampla gama de aplicações como embalagens; eletrônicos; setor automotivo, agricultura; alimentos; farmácia, sendo que o setor de embalagens é o que mais demanda por consumo dos polímeros biodegradáveis (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2022).

Figura 1 – Origem dos biopolímeros

Fonte: arquivo pessoal

Todavia, a substituição das embalagens tradicionais exige que as novas embalagens biodegradáveis garantam níveis comparáveis quanto ao desempenho (SCAFFARO *et al.*, 2016). Os filmes de polímeros biodegradáveis geralmente apresentam propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, inferior se comparado às embalagens de plásticos convencionais (SCAFFARO; BOTTA; GALLO, 2012). Portanto, o grande desafio da pesquisa científica é criar novas estratégias para o desenvolvimento de materiais com propriedades semelhantes aos polímeros convencionais, isto é, propriedades como: resistência térmica, resistência à tração, permeabilidade, que sejam equiparáveis aos polímeros derivados do petróleo.

Nesse sentido, algumas patentes recentes conseguiram alcançar resultados em propriedades físicas e químicas que são promissoras para o setor de embalagens de base biodegradável. Geralmente, as patentes relatam filmes de resinas biodegradáveis multicamadas e com componentes aditivos.

Tabela 1 - Patentes recentes em Embalagens biodegradáveis.

Depositante	Principal polímero utilizado	Característica geral da patente	Referência
SK microworks solutions	PVA	Embalagem multicamada	WO2023080497A1
University Limerick et al.	lignina	Embalagem composta por material fibroso	WO2023072952A1
Zhuhai Medpha Biotechnology	PHA	Embalagem multicamada resistente ao calor	CN115678229A
Shandong Yingke New Material Technology et al.	PBAT e PLA	Embalagem especial para medicamentos	CN115703922A
Chinese Textile Science Institute Limited Company et al.	PBS	Embalagem especial para alimentos	CN114654852A
Polypea SRL et al.	Amido	Embalagem termoplástica à base de amido solúvel	WO2023017085A1
Accenture Global Solutions et al.	Quitosana	Embalagem ativa com capacidade de auto aquecer	US2023029537A1
Organicpac et al.	Celulose	Embalagem compostável para alimentos	EP4101632A1
Universitatea Politehnica din București	PCL e PHBV	Embalagem antimicrobiana	RO135826A0

De maneira geral, uma embalagem ideal é aquela que possui pelo menos boas propriedades mecânicas, propriedades de barreira e estabilidade para proteger os produtos durante o transporte, armazenamento e venda (ZHANG *et al.*, 2022). Propriedades e funções adicionais que também podem ajudar a prolongar a vida útil e indicar a qualidade dos produtos também são benéficas (embalagens ativas) e pode-se dizer que são uma força motriz para o desenvolvimento desse segmento industrial.

O tamanho do mercado global de embalagens biodegradáveis foi estimado em US\$ 1,0 bilhão em 2021 e está projetado para US\$1,4 bilhões em 2026, com um CAGR (Compound Annual Growth Rate) de 7,2%. Já a capacidade global de produção de plásticos biodegradáveis

deverá aumentar de 2,1 milhões de toneladas em 2019 para 2,4 milhões de toneladas até 2024 (MARKETS AND MARKETS, 2023a).

A capacidade de biodegradação dessas embalagens é influenciada pela sua estrutura física e química, como: comprimento da cadeia polimérica, cristalinidade e complexidade da fórmula do polímero (ZHAO; CORNISH; VODOVOTZ, 2020). Segundo Emadian; Onay e Demirel (2017) polímeros com cadeias mais curtas, menor cristalinidade e formulações menos complexas são geralmente mais suscetíveis à biodegradação. Além disso, pH, temperatura, umidade e oxigênio são fatores essenciais na degradação ambiental, incluindo a degradação de polímeros.

Entre as mais diversas aplicações das embalagens biodegradáveis, o setor de alimentos é o que mais demanda por esse consumo (MOTELICA *et al.*, 2020). Há um aumento da taxa de pesquisa em embalagens para alimentos, uma vez que vem crescendo a preocupação econômica e sustentável em torno da indústria de alimentos no que diz respeito a resolver problemas de insustentabilidade, custos e descarte inadequado (IBRAHIM *et al.*, 2021).

3.2 Blendas poliméricas

Polímeros biodegradáveis são potenciais materiais alternativos para diversas aplicações quando se trata de geração de resíduo plástico, principalmente no que diz respeito a embalagens. No entanto, esses polímeros possuem limitações devido ao seu custo relativamente alto e suas propriedades mecânicas e termomecânicas serem insuficientes quando comparado com os polímeros convencionais (PP, PE, PET etc). O desenvolvimento de blendas poliméricas é uma boa alternativa de se obter propriedades satisfatórias para superar tais limitações (DEDIEU *et al.*, 2022).

Uma blenda de polímeros é definida como a combinação de dois ou mais polímeros diferentes por meio de uma mistura física com/sem interação química entre eles (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2018). A grande vantagem de se utilizar uma blenda é formular um novo material com propriedades desejadas a um baixo custo através de processos físico simples, em vez de se utilizar a síntese química para formação de copolimerização (UTRACKI, 2002). De maneira geral, as blendas são desenvolvidas principalmente com o intuito de fazer a modificação da temperatura de transição vítrea, melhorar a resistência à tração, dar maior flexibilidade ao filme, melhorar a processabilidade, melhorar características ópticas, modificar inflamabilidade e aumentar a biodegradabilidade dos materiais (JUIKAR; WARKAR, 2022).

Na literatura é possível encontrar diversos polímeros biodegradáveis sendo utilizados para a formação de filmes a partir de blendas. Dentre eles, os que se destacam com mais frequência em blendas são:

1. Polilático (PLA): Pode ser sintetizado a partir de recursos vegetais renováveis como o milho, mandioca ou cana-de-açúcar, o PLA é um dos plásticos biodegradáveis mais comumente citado em artigos. É utilizado em diversas aplicações, desde embalagens de alimentos até itens médicos, como suturas e implantes (YU *et al.*, 2023).

2. Polihidroxialcanoatos (PHA): Os PHAs são produzidos por bactérias como um meio de armazenar energia. Devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, têm grande potencial em aplicações médicas e farmacêuticas, além de serem usados em embalagens e na agricultura (ZHANG *et al.*, 2022).

3. PBS (Poli(butileno succinato)): É um polímero biodegradável de origem sintética e resistente ao impacto, utilizado na produção de embalagens, sacos de lixo e até em itens descartáveis, filmes agrícolas, tecidos e materiais para dispositivos biomédicos (BARLETTA *et al.*, 2022).

4. PBAT (Poli(butileno adipato-co-tereftalato)): É um polímero biodegradável, que apresenta alta resistência mecânica e flexibilidade. Costuma ser usado em sacolas de supermercado, filmes agrícolas e embalagens (KANWAL *et al.*, 2022)

5. Amido: Muito utilizado em blendas por fornecer propriedades desejáveis como alto alongamento, fácil biodegradabilidade, alta flexibilidade. Suas aplicações geralmente são em embalagens de alimentos congelados, sacolas e canudos biodegradáveis (RAHARDIYAN *et al.*, 2023).

Alguns dos trabalhos na literatura conseguiram alcançar propriedades desejáveis para potenciais aplicações através das blendas.

Tabela 2 – Trabalhos com blendas de biopolímeros.

Blenda	Objetivo	Método de obtenção	Conclusão principal	Referência
PHB/PLA	Processar e caracterizar o PHB com o PLA nas proporções PHB/PLA 75/25%; 50/50% e 25/75% (em peso) para formar filmes flexíveis	Extrusão	Para produção em larga escala é necessário estudo sobre o processo de produção e o uso de aditivos para aumentar a adesão.	Pachekoski; Dalmolin e Agnelli (2014)
PLA/amido modificado	Caracterizar e testar a compatibilidade de filmes obtidos a partir de blendas de amido modificado e PLA	Extrusão	O aumento da concentração de amido modificado nas blendas diminuiu a temperatura de fusão dos filmes. As matrizes demonstraram baixa compatibilidade.	Gao <i>et al.</i> , (2011)
PCL/amido/casca de romã	Caracterizar filmes a partir de blendas de PCL/amido incorporados com agente antimicrobiano da casca de romã.	Extrusão seguida de prensagem a quente	Os filmes demonstraram atividade antimicrobiana. Aumento da concentração de amido melhorou as propriedades de tração dos filmes.	Khalid <i>et al.</i> , (2018)
PBAT/PLA/grafeno	Preparar e avaliar compatibilidade de monofilamentos obtidos a partir de blendas de PBAT/PLA modificados com grafeno	Extrusão seguida de estiramento para fiação	O grafeno melhorou a compatibilidade entre o PBAT e PLA, porém diminuiu a temperatura de transição vítrea	Liu <i>et al.</i> , (2022)
PBAT/PBS	Elaborar filmes a partir de blendas de PBAT e PBS para investigar como as diferentes	Extrusão seguida de compressão em prensa a quente	As blendas contendo 25% de PBS em peso indicam bons valores de módulo de elasticidade e	COSTA <i>et al.</i> , (2020)

proporções dos
polímeros afetam
as propriedades
físicas, químicas e
morfológicas

alongamento para
diversas aplicações

É possível obter filmes a partir de blendas por diversos métodos, sendo que, geralmente a grande maioria desses métodos envolve fundição até a temperatura de fusão dos polímeros, como: moldagem por injeção, compressão e extrusão (ORTIZ-DUARTE *et al.*, 2021). Em relação à extrusão – método mais comumente encontrado em escala industrial – envolve a combinação de procedimentos mecânicos e térmicos pelos quais os biopolímeros passam por um orifício de matriz a uma taxa de fluxo controlada (WANG *et al.*, 2022). Além deste método, os filmes obtidos a partir das blendas também podem ser processados através da dispersão ou dissolução dos polímeros em solvente adequados, os quais formam uma solução filmogênica seguido da evaporação do solvente, também chamado de método *casting* (KHALID; ARIF, 2022), geralmente o método casting é mais utilizado quando se trata de uma escala mais laboratorial (YOUSEFNIAPASHA *et al.*, 2021).

Com eficientes inovações e pesquisas nesta área, o uso de blendas de polímeros biodegradáveis tem potencial de se expandir ainda mais, oferecendo uma alternativa mais sustentável aos materiais plásticos convencionais.

3.2.1 Propriedades dos filmes obtidos a partir das blendas

Geralmente a morfologia, compatibilidade e a miscibilidade são os fatores que mais influenciam nas propriedades e no desempenho dos filmes de blendas (ROBESON, 2014). Nesse sentido é importante destacar que a miscibilidade diz respeito ao número de fases que ocorre dentro das blendas (SALZANO DE LUNA; FILIPPONE, 2016). Com base no grau de miscibilidade, as blendas poliméricas geralmente são classificadas como completamente miscíveis, parcialmente miscíveis e completamente imiscíveis. A morfologia - que está diretamente relacionada à estrutura de superfície das blendas - pode ser usada para diferenciar o nível de miscibilidade dos componentes misturados. Dessa forma a morfologia da mistura de polímeros que resultam em fases imiscíveis é o resultado de uma sequência típica de eventos que ocorrem durante a etapa de mistura por fusão (GUO *et al.*, 2015). Logo, ressalta-se que para se obter blendas com propriedades desejadas é necessário se atentar a essas três propriedades citadas que estão completamente relacionadas. Pode-se ressaltar que o conceito de miscibilidade está relacionado principalmente à interação, solubilidade dos componentes e

morfologia final da blenda. Por outro lado, é possível relatar que compatibilidade está tecnicamente mais relacionada ao desempenho da blenda, na qual blendas compatibilizadas são aquelas com propriedades melhoradas em relação aos polímeros puros e, portanto, tanto as blendas miscíveis quanto às parcialmente miscíveis podem ser consideradas como compatibilizadas (BARLETTA *et al.*, 2022).

Outra propriedade importante são as propriedades térmicas, elas podem garantir a proteção do produto contra danos térmicos durante um período de armazenamento. (FITRIANI *et al.*, 2023). Uma das formas de se obter informações sobre as propriedades térmicas é através de um gráfico de análise termogravimétrica (TGA). O modelo da curva termogravimétrica na amostra é determinado por vários parâmetros cinéticos do processo de pirólise. Esses valores dependem das condições, peso, forma, taxa de fluxo, taxa de aquecimento e o tratamento usado antes de avaliar os dados de amostra (AZWA *et al.*, 2013). Dessa forma, conhecendo as faixas de temperaturas através da TGA, é possível mensurar a estabilidade térmica dos filmes produzidos a partir das blendas, este parâmetro diz respeito à resistência a mudança de temperatura sem alterar a massa (BENADUCCI; BRANCIFORTI, 2016). Resumidamente, as curvas de TGA são usadas principalmente para determinar a perda de massa de materiais e para determinar a decomposição do material a uma determinada temperatura.

Barreiras a gases também são propriedades importantes das blendas, pois além de indicar qual tipo de produto podem acondicionar, também determinam a perda de vapores orgânicos (compostos de aroma voláteis) durante o armazenamento e a penetração de solventes nos alimentos (CUI *et al.*, 2015). Dentre as propriedades de barreira a gases, a barreira ao vapor de água está diretamente ligada à capacidade do filme de resistir à entrada de vapor, como vapor por permeabilidade, difusividade ou solubilidade através do material e também capacidade hidrofílica dos materiais da embalagem em relação à água (CAZÓN *et al.*, 2017), a permeabilidade também pode ser quantificada quanto a passagem de O₂, CO₂ e outros gases. Essa propriedade depende muito da cristalinidade e da conformação em cadeia dos recursos materiais do filme (FITRIANI *et al.*, 2023).

Os principais parâmetros das propriedades mecânicas incluem resistência à tração, percentual de alongamento e módulo de Young (EL-WAKIL *et al.*, 2015). A resistência à tração está diretamente relacionada com a compatibilidade adequada entre os biopolímeros das blendas, isto é, a tensão interfacial entre os componentes das blendas dependem das ligações intermoleculares entre os pares de elétrons não compartilhados nos grupos funcionais, isso influencia na compatibilidade e consequentemente na resistência a tração (HAMAD *et al.*, 2016).

A Tabela 3 relata resultados alcançados em permeabilidade ao vapor de água e resistência na elaboração de filmes a partir de blendas poliméricas.

Tabela 3 – Resultados alcançados em resistência a tração e permeabilidade de filmes obtidos a partir de blendas.

Blenda/Proporção /Método	Aditivo	Permeabilidade e ao vapor de água	Resistência à tração	Resultados alcançados	Referência
PHB/amido (80/20%) Casting	Ácido láurico	-	$\cong 23$ MPa	Os filmes das blendas apresentaram comportamento dúctil. Valor de resistência a tração diminui com adição de amido, aumentando o alongamento.	(ADORNA <i>et al.</i> , 2020)
PLA/PHB (90/10;80/20;70/30; 60/40;50/50%) Extrusão	-	-	56.12 MPa	Resistência a tração diminui com o aumento de PHB. Melhor propriedade mecânica abrangente é alcançada quando a adição de PHB foi de 20% em peso.	(LI <i>et al.</i> , 2023)
PBS/PLA (80/20;20/80%) Extrusão	Óleo essencial de galangal	Valores entre 30 – 80 g.mm/m ² .dia.atm	Valores entre 14,9 – 49,1 MPa	80PLA/20PBS teve maior resistência, porém menor alongamento na ruptura do que 20PLA/80PBS, PLA forneceu maior resistência aos filmes. Os filmes 80PLA/20PBS	(WONGPHAN <i>et al.</i> , 2023)

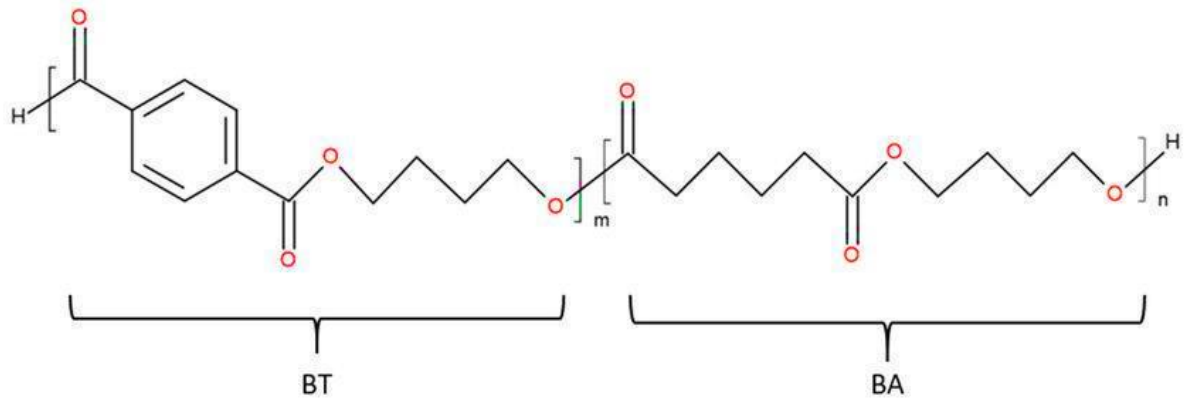
obtiveram menor permeação ao vapor de água					
Permeabilidade dos filmes melhorou com o aumento da concentração de bentonita. A adição de antocianinas aumentou a resistência à tração dos filmes.					(KOOSHA; HAMED, 2019)
Quitosana/PVA (17/83;17/82;16/81;16/79;16/80;16/78%) <i>Casting</i>	Antocianina e bentonita	Valores entre 0,6015 – 1.140 mg.mm/m ² .KPa.h	Valores entre $\cong$ 65 – 120 MPa		
A preparação de blendas pode melhorar a resistência à tração do polímero, enquanto a adição de matrizes flexíveis como o PBAT reduz a fragilidade do PLA.					(LUDWICZAK <i>et al.</i> , 2021)
PLA/PBAT (80/20%) Extrusão	Joncryl e nanomontmorilonita	-	Valores entre 50,5 – 56,2 MPa		

3.3 Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)

O PBAT é um biopolímero poliéster alifático, aromático, composto quimicamente pelos monômeros butanediol, ácido tereftálico, butanodiol e ácido adípico (Figura 2). Tornou-se conhecido como sendo um dos principais materiais para produção de filmes biodegradáveis devido às suas boas propriedades mecânicas, é produzido em grande escala principalmente pela BASF (Badische Anilin & Soda Fabrik) (KANWAL *et al.*, 2022).

Entre outras propriedades importantes, o PBAT tem uma temperatura de cristalização em torno de 110°C, ponto de fusão de 130°C e cristalinidade aproximada de 30% (QIAO *et al.*, 2022). No que diz respeito a sua estabilidade, o PBAT antes de ser processado, na sua forma de grânulo, tem um prazo de validade média de 12 meses, desde que armazenado em embalagem fechada sob abrigo da luz, alta temperatura e umidade (BASF, 2021).

Figura 2 - Estrutura química do PBAT.

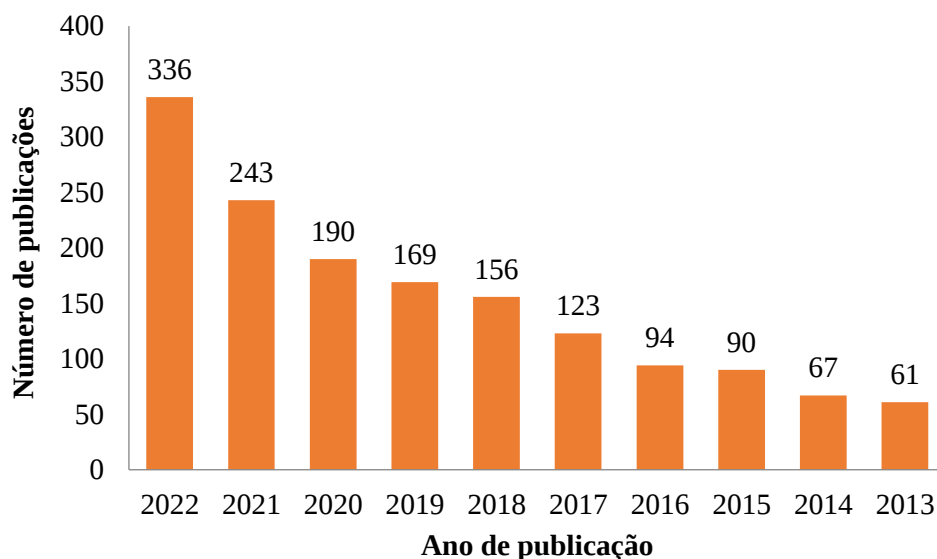


Fonte: Su (2021).

Legenda: BT - butanediol e ácido tereftálico; BA - butanodiol e ácido adípico.

Nota-se um interesse crescente em pesquisas na exploração do PBAT. Até a presente data (2023), quando se pesquisa no portal Web of Science por Poly AND Butylene AND Adipate AND Co AND Terephthalate OR PBAT no título ou resumo, o portal relata mais de 1700 publicações. A Figura 3 mostra as tendências obtidas sobre o aumento de publicações na última década, sendo que no ano de 2022 foram 336 publicações. Este aumento pode estar diretamente relacionado aos problemas ambientais atuais causados pelos plásticos convencionais (HORTON, 2022), além disso, estudos recentes evidenciaram que o PBAT possui diversas vantagens em relação aos outros biopolímeros como: biodegradabilidade acelerada e compostabilidade; é versátil, flexível, resistente e pode ser empregado no acondicionamento de diversos produtos (EUROPLAS, 2019).

Figura 3 - Número de publicações da última década relacionadas ao PBAT no portal *Web of Science*.



Fonte: Dados obtidos a partir do Portal *Web of Science*.

É possível relatar que isso demonstra um forte interesse no desenvolvimento de novos materiais e em estudos de soluções tecnológicas para o processamento de produtos inovadores que causem baixo impacto ambiental.

Apenas em 2020 a capacidade de produção global de PBAT foi de 279.000 toneladas (AVERSA *et al.*, 2022). Já o mercado deste biopolímero foi avaliado em USD 1,2 bilhões em 2021 e deve chegar a USD 2,4 bilhões até 2029, registrando um CAGR de 9,4% durante o período de previsão entre 2022-2029 (DATA BRIDGE MARKET RESEARCH, 2022).

Diversos trabalhos elucidados na literatura relataram resultados promissores no uso de PBAT como:

- Filmes flexíveis: Os filmes extrusados apresentaram respostas mecânicas de resistência à tração melhorada quando adicionado PLA na forma de blenda. Quando acrescentando o aditivo estabilizante Joncryl, os filmes demonstraram melhor equilíbrio entre maleabilidade e ductilidade, além de boa transparência e características desejáveis para aplicações em embalagens flexíveis. (PIETROSANTO *et al.*, 2020);
- Embalagem antimicrobiana: nanocapsulas de quitosana e óleo essencial de canela foram incorporados na matriz polimérica do PBAT. Os filmes produzidos pelo método *casting* apresentaram atividade antimicrobiana contra

Escherichia coli. Os aditivos utilizados apresentaram boa biocompatibilidade na matriz polimérica do PBAT. (FERREIRA; SOUZA; ROSA, 2021);

- Biofilme agrícola: Os filmes foram preparados pelo método *casting* a partir de blendas de PLA e PBAT (50/50%) reforçados com fibra de babaçu. Apesar da miscibilidade limitada entre PLA e PBAT, adição de babaçu melhorou as propriedades mecânicas, dando origem a filmes com bom custo benefício para aplicação como mulching agrícola. (FRANÇA *et al.*, 2019);
- Embalagem para carne: Os filmes extrusados de PBAT foram formados a partir de blendas com amido e incorporação de óxido de zinco (ZnO). Os filmes de PBAT/amido demonstraram-se promissores no armazenamento de carne, aumentando sua vida de prateleira em mais três dias. As propriedades mecânicas foram influenciadas com a adição de ZnO, todavia, as propriedades de barreira resultaram que as redes poliméricas limitaram a difusão de moléculas de vapor de água. (PHOTHISARATTANA *et al.*, 2022);
- Embalagem antioxidante: Os filmes de PBAT obtidos por extrusão foram incorporados com extrato de pinhão. A matriz polimérica do PBAT se demonstrou compatível com o extrato incorporado. A permeabilidade ao vapor de água não foi afetada com a incorporação do extrato. O filme exibiu atividade antioxidante frente à análise de DPPH. (SILVA *et al.*, 2019);
- Retenção de fármacos: membranas obtidas a partir de blendas de PBAT e PCL (75/25%) foram elaboradas pela técnica de eletrofiação e adicionadas de 10% de carvão ativado. A adição de carvão não modificou a estrutura polimérica membranas de PBAT/PCL. As membranas exibiram capacidade de retenção de até 67% de solução cloridrato de tetraciclina no teste de adsorção. (PAGNO *et al.*, 2020).

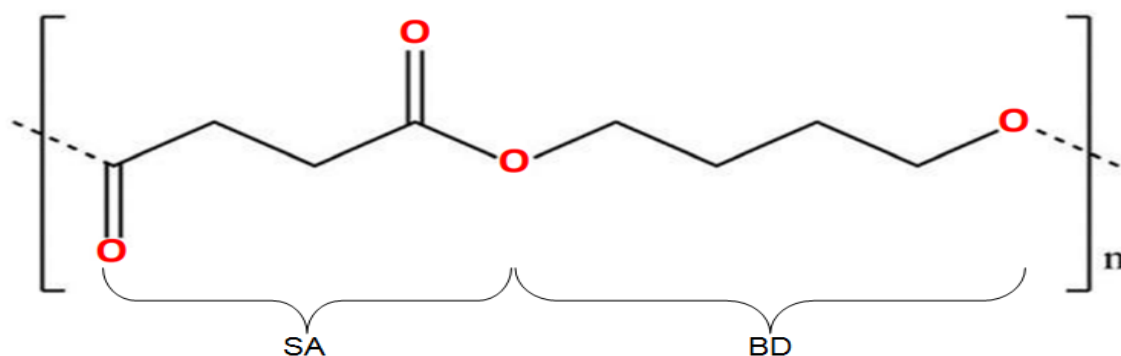
O grande uso de PBAT em blendas se deve ao fato desse material fornecer a mistura: alta flexibilidade, resiliência, alongamento na ruptura, incremento nas características hidrofóbicas e de processamento (KANWAL *et al.*, 2022). Quando misturado a outros compostos biodegradáveis, como o PLA ou o PBS, o PBAT pode melhorar significativamente suas propriedades, tornando-os mais flexíveis, resistentes e mais fáceis de processar (AVERSA *et al.*, 2022). Com isso, a versatilidade e as características desejáveis do PBAT elucidam o motivo pelo qual ele é tão utilizado em blendas com outros polímeros biodegradáveis. Portanto, os novos materiais obtidos a partir de blendas biodegradáveis a base de PBAT podem ser uma solução alternativa ao plástico convencional.

3.4 Polibutileno Succinato (PBS)

O PBS (Poli succinato de butileno) é um polímero termoplástico biodegradável que faz parte da família dos poliésteres (LUYT; MALIK, 2019). Destaca-se por ter propriedades termomecânicas comparáveis às do polipropileno - ideal para aplicações em temperaturas mais elevadas, possuindo ponto de fusão em torno de 115°C e resistência a tração entre 30-35 MPa (XU; GUO, 2010). O mercado global de succinato de polibutileno acumulou um valor de mercado de US\$ 375 milhões em 2023 e espera-se que acumule um CAGR de 14,9% até 2033 (FUTURE MARKET INSIGHTS, 2019). O setor químico experimentou uma rápida expansão nos últimos anos. Este polímero já é utilizado na indústria de embalagens, farmacêutica, alimentos e bebidas, tendo uma grande expansão no mercado de polímeros biodegradáveis (GRAND VIEW RESEARCH, 2022).

A estrutura química do PBS é alifática, composta por unidades repetidas de ácido succínio e 1,4 butanodiol, copolimerizados, que formam o succinato de butileno ($C_8H_{12}O_4$) (Figura 4) (BARLETTA *et al.*, 2022). O PBS é um material de amplo interesse para muitas aplicações por conta de sua alta rigidez e tenacidade, sendo muito requisitado para embalagens de alimentos (RAFIQAH *et al.*, 2021).

Figura 4 - Estrutura química do PBS



Fonte: XU *et al.* (2019) adaptado.

Legenda: SA - ácido succínico; BD - 1,4-butanodiol.

O PBS pode assumir um papel em blendas como fase polimérica fortalecedora ou como fase polimérica plastificante ajustando seu papel de acordo com a necessidade final (GIGLI *et al.*, 2016). Por possuir alta resistência a deformação térmica quando comparado a outros biopolímeros como o PBAT, o PBS vem sendo alvo de estudos na literatura em blendas com o PBAT (LI *et al.*, 2022).

Muthuraj; Misra e Mohanty, (2014) estudaram as blendas de PBS e PBAT obtidas por extrusão em uma extrusora dupla rosca. A blenda apresentou boa compatibilidade atribuída à transesterificação, embora duas fases distintas tenham sido observadas na microscopia eletrônica de varredura.

Na morfologia das blendas de PBS/PBAT moldadas por compressão foi observado imiscibilidade nas proporções PBS80/PBAT20 e PBS20/PBAT80 em peso. Os autores atribuíram a separação de fases à diferença de viscosidade entre o PBS e o PBAT, causando uma fraca interação entre os componentes da mistura (BOONPRASERTPOH; PENTRAKON; JUNKASEM, 2020).

Já em relação às propriedades mecânicas, Costa *et al.*, (2020) estudaram as blendas de PBS e PBAT moldadas por compressão. Como resultado, as blendas apresentaram rigidez crescente à medida que a porcentagem de PBS aumenta; e uma diminuição acentuada no alongamento na ruptura foi observada para os filmes contendo porcentagens de PBS maiores que 25% em peso.

Nobile *et al.*, (2018) estudaram a formação de filme a partir de misturas PBS/PBAT obtidas por extrusão fundida. Eles observaram que uma alta concentração de PBAT inibe a cristalização do PBS. Além disso, à medida que a concentração de PBS na mistura aumenta, eles observaram uma redução no alongamento à ruptura e um aumento correspondente na rigidez e na resistência à tração.

Em suma, a utilização do PBS em blendas com PBAT permite a produção de materiais com melhor performance e maior potencial de uso em diversos setores, contribuindo para a transição para uma economia circular e mais sustentável.

3.5 Reaproveitamento de polímeros biodegradáveis

O aumento crescente no uso de plásticos acaba levando ao aumento da quantidade de resíduos plásticos gerados, que acabam no fluxo de acumulação no ambiente e consequentemente impulsionam um grande interesse no reaproveitamento desses materiais (CHEN *et al.*, 2021).

Nesse sentido, a reaproveitamento de polímeros biodegradáveis vem sendo alvo de estudos, uma vez que há uma crescente demanda industrial na procura por esses polímeros, além de pesquisas que vem sendo elaboradas para prolongar a vida útil destes materiais (DEDIEU *et al.*, 2022).

De maneira geral, o reaproveitamento de resíduos plásticos pode ser feito através de seu reuso, a exemplo do reuso de vidros, garrafas retornáveis, recipientes em geral etc.

(HAMAD; KASEEM; DERI, 2013). Podem ser reaproveitados também através da reciclagem mecânica, também conhecida como reciclagem física, na qual o plástico é triturado — geralmente através de uma extrusora — reprocessado e composto para produzir um novo componente que pode ou não ser o mesmo de seu uso original (CUI; FORSSBERG, 2003). Podem ainda ser reaproveitados através da reciclagem química, onde o resíduo polimérico é devolvido em seu componente (estrutura hidrocarboneta) como no caso das poliolefinas ou através da despolimerização para formação de monômeros dos poliésteres e poliamidas, que podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de novos polímeros na indústria petroquímica, ou na síntese de polímeros puros usando solventes químicos (SASSE; EMIG, 1998). Porém existem diversos desafios na reciclagem do plástico, a exemplo dos vários tipos de materiais com propriedades semelhantes (compósitos de polietileno e polipropileno por exemplo) que dificultam a separação, principalmente no caso de combinação em embalagens multicamadas. Além disso, os plásticos sofrem mudanças químicas graduais durante as fases de uso e processamento e, portanto, têm reciclabilidade limitada devido à degradação físico-mecânica, que varia conforme o tipo de polímero (POÇAS; SELBOURNE, 2023).

Do ponto de vista industrial, a reciclagem mecânica é a mais amplamente utilizada por ser de baixo custo e mais segura (SCHYNS; SHAVER, 2021).

Vários artigos na literatura estudaram a reciclagem de polímeros convencionais como:

- Politereftalato de etileno (PET): Após sucessíveis ciclos de reaproveitamento mecânico o polímero apresentou diminuição de 70% de sua viscosidade e drástica diminuição de sua massa molecular. A cisão da cadeia decorrente da degradação termomecânica resulta em alta cristalinidade (SAABOME et al., 2023).
- Polietileno (PE): Após de 50 ciclos de re-extrusão houve diminuição drástica da sua massa molecular e viscosidade, porém a densidade e a estabilidade térmica se mantêm sem nenhuma alteração significativa (BENOIT *et al.*, 2017).
- Polipropileno (PP): Depois de múltiplos processamentos do PP verificou-se que o componente mais afetado é a sua massa molecular. Foi relatado que os aditivos inseridos na matriz polimérica do PP exercem extrema influência na dificuldade em reciclagem mecânica deste polímero (VON VACANO *et al.*, 2023).

Todavia, ao contrário dos polímeros convencionais citados, existem poucos estudos disponíveis sobre a reciclagem mecânica dos polímeros biodegradáveis (SOROUDI;

JAKUBOWICZ, 2013). A ideia de fazer reaproveitamento de polímeros biodegradáveis pode parecer incomum, considerando que os polímeros biodegradáveis já são vistos como uma alternativa sustentável aos polímeros derivados do petróleo e por serem provenientes de recursos renováveis; no entanto, existem razões para sugerir que a reciclagem e/ou reaproveitamento de bioplásticos é uma estratégia assertiva, pois há uma crescente procura industrial por estes materiais; e com o facto de a reciclagem ser determinante para redução do consumo de recursos não renováveis (SCAFFARO *et al.*, 2019). Além disso, geralmente o custo dos materiais biodegradáveis é bem maior do que os polímeros convencionais (MARKETS AND MARKETS, 2023b), o que faz com que a reciclagem e/ou reaproveitamento seja uma alternativa para redução deste custo.

Alguns estudos na literatura relatam o reaproveitamento de polímeros biodegradáveis. Um desses estudos diz respeito ao aproveitamento de PBAT já degradado na mistura com amido modificado por fosforilação (reticulação) (GRIMAUT *et al.*, 2023), como resultado os autores verificaram que os filmes apresentaram diminuição significativa na resistência a tração e na resistência ao calor após longo período de armazenamento.

Demais estudo relatam casos de extrusão múltipla de polímeros biodegradáveis, a exemplo do poli lactídeo (PLA), a qual foi estudado por Zenkiewicz *et al.*, (2009) utilizando uma extrusora dupla rosca, onde verificou-se que, com o aumento do número de ciclos de extrusão, a resistência à tração na ruptura e a resistência ao impacto diminuem ligeiramente, enquanto a taxa de fluxo de fusão e as taxas de transmissão de vapor de água e oxigênio aumentaram progressivamente. Como conclusão foi verificado que o resíduo do PLA pode ser reutilizado como aditivo em sua própria matriz polimérica.

No estudo de Zaverl *et al.*, (2012) de reciclagem mecânica do biopolímero polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV) através da extrusão, mostrou que as propriedades mecânicas são mantidas por até quatro ciclos de reprocessamento; mas no quinto ciclo, houve uma leve diminuição nas propriedades físicas: resistência a tração e viscosidade. Os estudos de cromatografia de permeação em gel deste mesmo estudo revelaram que a massa molecular do PHB diminui drasticamente após o terceiro, quarto e quinto ciclo de extrusão (ZAVERL *et al.*, 2012).

Apesar de haver menos estudos sobre reaproveitamento de biopolímeros quando comparado com os polímeros convencionais, é possível supor que os biopolímeros enfrentam os mesmos desafios que os termoplásticos sintéticos convencionais. Os biopolímeros poliésteres, por exemplo, durante a extrusão também podem se despolimerizar depois de diversos ciclos de reprocessamento sob carga térmica devido a sua maior sensibilidade à

hidrólise, isso resulta em dizer que a dificuldade em reprocessar plásticos é igual tanto para os polímeros convencionais quanto para os biodegradáveis (ENDRES; SIEBERT-RATHS, 2011).

Uma forma de tentar superar as desvantagens de reciclamento de biopolímeros é fazer o processamento mecânico com mais de um tipo de resina, essas misturas (compósitos ou blends) oferecem propriedades física e químicas específicas ao material a ser reprocessado (SOROUDI; JAKUBOWICZ, 2013). La Mantia; Scaffaro e Bastioli (2002) avaliaram um sistema polimérico composto principalmente de amido e policaprolactona (PCL), o qual foi reprocessado várias vezes em uma extrusora para investigar a reciclabilidade. Como resultado, as propriedades reológicas e mecânicas das amostras indicaram que, nas condições de processamento adotadas, as propriedades são preservadas.

Destaca-se que o componente mais afetado nos biopolímeros durante a reciclagem mecânica é a sua massa molecular, a qual está diretamente ligada ao índice de fluidez e a viscosidade do material, podendo influenciar em diversas outras propriedades físicas e químicas (HAMAD; KASEEM; DERI, 2013).

3.6 Degradação de polímeros

Compreender a degradação de polímeros pode elucidar os principais processos químicos que ocorrem durante o seu armazenamento e também no meio ambiente. Além das suas propriedades físicas e químicas, a aplicabilidade dos materiais poliméricos depende também de sua vida útil. O tempo de vida dos polímeros, blends e compósitos está fortemente relacionado ao mecanismo de degradação (DEROINÉ *et al.*, 2014).

Com isso, o mecanismo de degradação é um fator chave para a previsão do tempo de vida dos materiais poliméricos (HARRIS; LEE, 2012). Existem três principais processos básicos de cisão da cadeia polimérica que leva à redução da massa molecular dos polímeros: a despolimerização, destruição e a degradação da cadeia polimérica, já os principais tipos de degradação podem ser térmicas, fotolítica, hidrolítica, biológica e mecânica (PLOTA; MASEK, 2020).

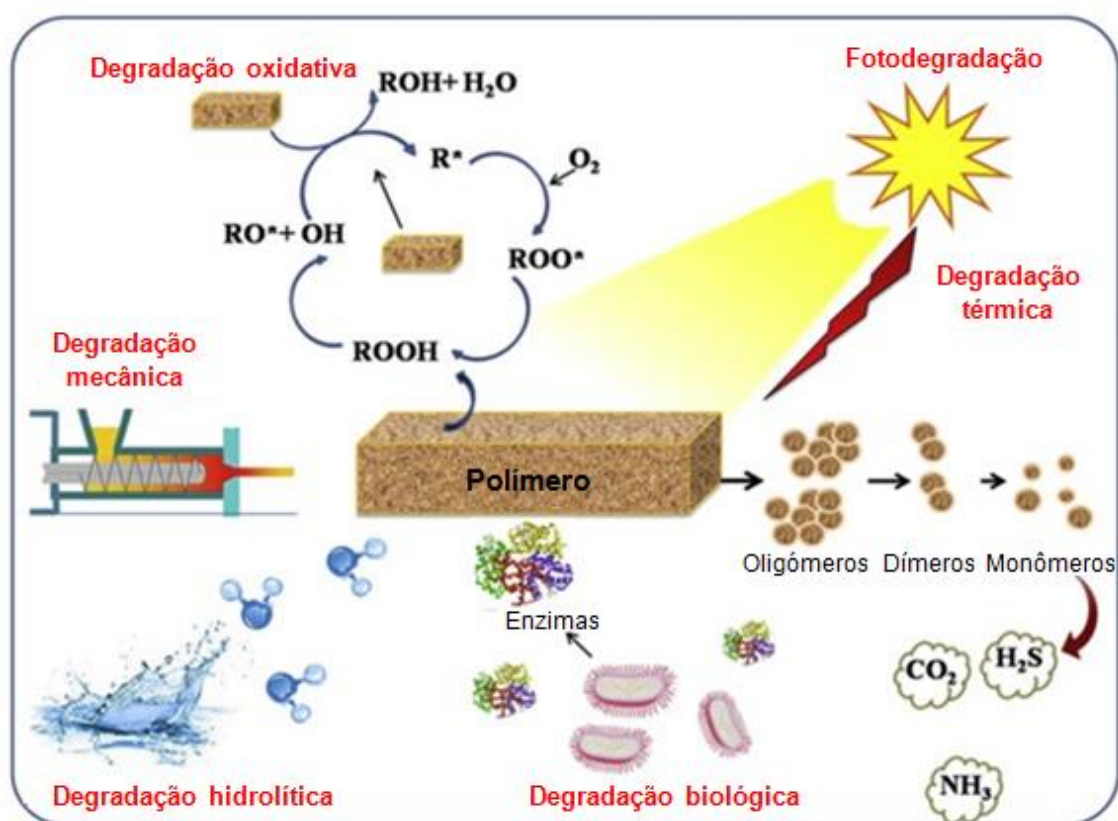
As rotas de degradação de polímeros podem ser atribuídas à formação de radicais macromoleculares com a consequente diminuição da massa molecular e uma possível presença de ramificações, ou ainda a formação de estruturas reticuladas (LA MANTIA *et al.*, 2017).

Dessa forma, a degradação polimérica pode resultar nas alterações físicas e químicas dos polímeros, como: redução no módulo de resistência a tração, aumento na permeabilidade a gases, alterações morfológicas e reológicas na matriz (ANJU *et al.*, 2020).

É possível que na primeira fase de degradação do material, o fator gerador da degradação cause um efeito positivo na melhoria de algumas propriedades (a exemplo das propriedades mecânicas). Todavia, os estágios posteriores da degradação podem gerar uma reticulação excessiva da cadeia polimérica e redução na massa molecular, alterando irreversivelmente as propriedades (MASLOWSKI; ZABORSKI, 2015)

A estrutura do polímero, composição química, massa molecular, polidispersão e distribuição de repetições monoméricas são os fatores que podem influenciar na degradação. Porém, estudos na literatura sugerem que a degradação do polímero depende, em grande parte, do grau de cristalinidade, sendo que os polímeros com estrutura mais linear são degradados mais rapidamente do que os ramificados, além disso, quanto maior a massa molecular do polímero, mais lenta a decomposição (MIERZWA-HERSZTEK; GONDEK; KOPEĆ, 2019). As várias rotas de degradação estão elucidadas na Figura 5.

Figura 5 - Rotas de degradação de polímeros.

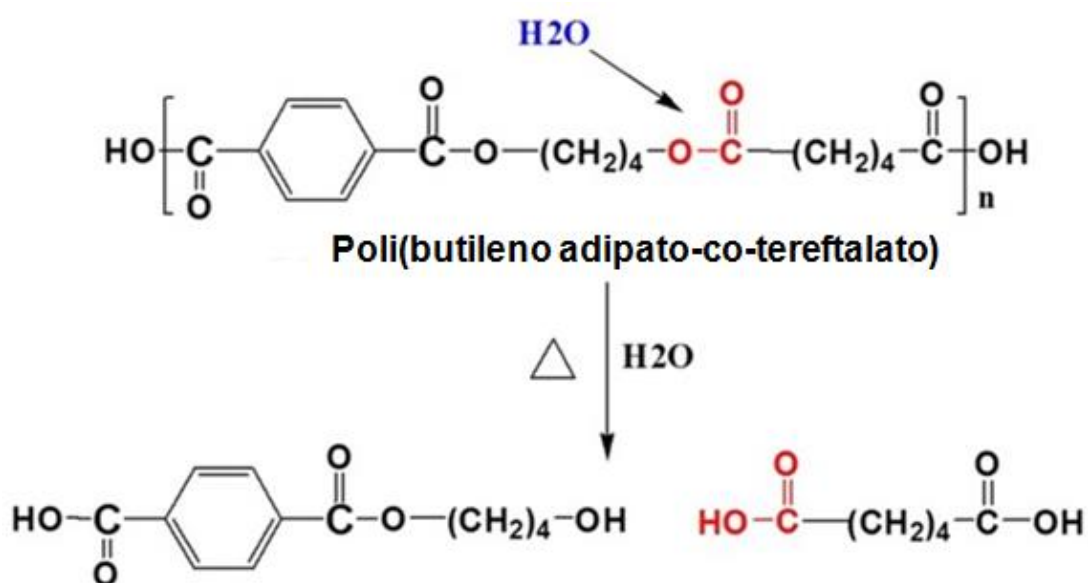


Fonte: Anju et al., (2020) adaptado.

3.6.1 Degradação do PBAT

Geralmente em poliésteres, o processo de degradação envolve diferentes etapas, como a difusão da água na matriz amorfa, seguida da remoção hidrolítica dos grupos éster e a progressão para as áreas cristalinas do polímero (GAN *et al.*, 2023). Dessa forma, geralmente o mecanismo de degradação hidrolítica começa pela clivagem da ligação éster (MUTHURAJ; MISRA; MOHANTY, 2015). A taxa de hidrólise depende de muitos fatores, incluindo temperatura, umidade, espessura, grau de cristalinidade do poliéster e outras condições ambientais de armazenamento (HARRIS; LEE, 2012). Com isso, durante o armazenamento prolongado, o PBAT pode estar exposto a absorção de umidade. Logo, a clivagem hidrolítica das ligações éster do PBAT é resultado da interação das moléculas de águas e o grupo carbonila localizado nas proximidades dos anéis benzênicos (FU *et al.*, 2020). A Figura 6 demonstra o possível mecanismo de degradação hidrolítica do PBAT sob temperaturas elevadas.

Figura 6 - Mecanismo de degradação hidrolítica do PBAT.



Fonte: Muthuraj; Misra; Mohanty, (2015) Adaptado.

Portanto, o desenvolvimento de medidas para reciclar ou aproveitar o polímero PBAT torna-se importante para seu uso sustentável e aumento do seu ciclo de vida (YANG *et al.*, 2023). Dentre as medidas para aproveitamento/reaproveitamento do PBAT estão: copolimerização para aumento do teor de tereftalato na estrutura; tratamentos térmicos e químicos com intuito de modificar a proporção amorfa-cristalina durante o reprocessamento; adição de aditivos na matriz polimérica para evitar a despolimerização na reciclagem; e por fim

a formação de blendas com outros materiais para o aproveitamento de suas propriedades físicas e químicas (DEDIEU *et al.*, 2022).

REFERÊNCIAS

- ABHILASH, M.; THOMAS, D. Biopolymers for Biocomposites and Chemical Sensor Applications. **Biopolymer Composites In Electronics**, [S.L.], p. 405-435, 2017.
- ADORNA, J. A.; ALEMAN, Camelle Kaye A.; GONZAGA, Ian Lorenzo E.; PANGASINAN, J. N.; SISICAN, K. M. D.; DANG, V. D.; DOONG, R.; VENTURA, R. L. G.; VENTURA, J. S. Effect of Lauric Acid on the Thermal and Mechanical Properties of Polyhydroxybutyrate (PHB)/Starch Composite Biofilms. **International Journal Of Polymer Science**, [S.L.], v. 2020, p. 1-11, 19 jun. 2020.
- ANJU, S.; PRAJITHA, N.; SUKANYA, V. S.; MOHANAN, P. V. Complicity of degradable polymers in health-care applications. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100236, jun. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468519419302484>>. Acessado em 25/06/2023.
- AVERSA, C.; BARLETTA, M.; CAPPIELLO, G.; GISARIO, A. Compatibilization strategies and analysis of morphological features of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/poly(lactic acid) PLA blends: A state-of-art review. **European Polymer Journal**, v. 173, p. 111304, jun. 2022.
- AZWA, Z. N.; YOUSIF, B. F.; MANALO, A. C.; KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. **Materials & Design**, v. 47, p. 424–442, maio 2013.
- BARLETTA, M.; AVERSA, C.; AYYOOB, M.; GISARIO, A.; HAMAD, K.; MEHRPOUYA, M.; VAHABI, H. Poly(butylene succinate) (PBS): Materials, processing, and industrial applications. **Progress in Polymer Science**, v. 132, p. 101579, set. 2022.
- BASF. **Product Information**. 2021. Disponível em: https://download.basf.com/p1/8a8082587fd4b608017fd63230bf39c4/en/ecoflex%3Csup%3E%3C2%AE%3Csup%3E_F_Blend_C1200_Product_Data_Sheet_English.pdf. Acesso em: 04 maio 2023.
- BENADUCCI, D.; BRANCIFORTI, M. C.. Estudo da estabilidade térmica e propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6,6 com nanofibras de celulose. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 21, n. 4, p. 898-905, dez. 2016.
- BENOIT, N.; GONZÁLEZ-NÓÑEZ, R.; RODRIGUE, D. High Density Polyethylene Degradation Followed by Closed-loop Recycling. Progress In Rubber, **Plastics And**

Recycling Technology, [S.L.], v. 33, n. 1, p. 17-38, fev. 2017.

BOONPRASERTPOH, A.; PENTRAKON, D.; JUNKASEM, J. Effect of PBAT on physical, morphological, and mechanical properties of PBS/PBAT foam. **Cellular Polymers**, v. 39, n. 1, p. 31–41, 19 jan. 2020.

BOURMAUD, A.; ÅKESSON, D.; BEAUGRAND, J.; LE DUIGOU, A.; SKRIFVARS, M.; BALEY, C. Recycling of L-Poly-(lactide)-Poly-(butylene-succinate)-flax biocomposite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 128, p. 77–88, jun. 2016.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136–148, jul. 2017.

CHEN, H.; NATH, T. K.; CHONG, S.; FOO, V.; GIBBINS, C.; LECHNER, A. M. The plastic waste problem in Malaysia: management, recycling and disposal of local and global plastic waste. **Sn Applied Sciences**, [S.L.], v. 3, n. 4, p. 1-15, 8 mar. 2021.

CUI, J.; FORSSBERG, E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 99, n. 3, p. 243–263, maio 2003.

CUI, Y.; KUMAR, S.; KONA, B. R.; VAN HOUCKE, D. Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 5, n. 78, p. 63669-63690, 2015.

DATA BRIDGE MARKET RESEARCH. **Global Polybutylene Adipate Terephthalate (PBAT) Market – Industry Trends and Forecast to 2029**. Disponível em: <<https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-polybutylene-adipate-terephthalate-pbat-market>>. Acessado em 25/06/2023.

DE MATOS COSTA, A. R.; CROCITTI, A.; HECKER DE CARVALHO, L.; CARROCCIO, S. C.; CERRUTI, P.; SANTAGATA, G. Properties of Biodegradable Films Based on Poly(butylene Succinate) (PBS) and Poly(butylene Adipate-co-Terephthalate) (PBAT) Blends. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 2317, 10 out. 2020.

DEDIEU, I.; PEYRON, S.; GONTARD, N.; AOUF, C.. The thermo-mechanical recyclability potential of biodegradable biopolyesters: perspectives and limits for food packaging application. [S.L.], v. 111, p. 107620, jul. 2022.

DEROINÉ, M.; LE DUIGOU, A.; CORRE, Y.-M.; LE GAC, P.-Y.; DAVIES, P.; CÉSAR, G.; BRUZAUD, S. Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in distilled water. **Polymer Testing**, v. 39, p. 70–78, out. 2014.

EL-WAKIL, N. A.; HASSAN, E. A.; ABOU-ZEID, R. E.; DUFRESNE, A. Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging.

Carbohydrate Polymers, v. 124, p. 337–346, jun. 2015.

EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, v. 59, p. 526–536, jan. 2017.

ENDRES, H.-J.; SIEBERT-RATHS, A. **Engineering Biopolymers**. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011.

ERA POLYMERS. **Shelf life and storage**. Disponível em:

<<https://www.erapol.com.au/technical/elastomer/shelf-life-and-storage/>>. Acessado em 25/06/2023.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market data**. Disponível em:

<<https://www.european-bioplastics.org/market/>>. Acessado em 25/06/2023.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **What are bioplastics? 2023**. Disponível em:

<<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>>. Acessado em 25/06/2023.

EUROPLAS. **What is PBAT plastic? Pros and cons of PBAT**. Disponível em:

<https://europlas.com.vn/en-US/blog-1/what-is-pbat-plastic-pros-and-cons-of-pbat#:~:text=Advantages%20of%20PBAT%3A,ecosystem%20and%20minimizes%20plastic%20waste>. Acesso em: 06 jul. 2023.

FERNANDES, L. L.; FREITAS, C. A. de; DEMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. M.

Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda

polipropileno/poliestireno de alto impacto. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 61–68, 14 fev. 2012.

FERREIRA, F. V.; CIVIDANES, L. S.; GOUVEIA, R. F.; LONA, Liliane M.F.. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT based composites. **Polymer Engineering & Science**, [S.L.], v. 59, n. 2, p. 7-15, 17 nov. 2017

FERREIRA, R. R.; SOUZA, A. G.; ROSA, D. S. Essential oil-loaded nanocapsules and their application on PBAT biodegradable films. **Journal of Molecular Liquids**, v. 337, p. 116488, set. 2021.

FITRIANI, F.; BILAD, M. R.; APRILIA, S.; ARAHMAN, N. Biodegradable Hybrid Polymer Film for Packaging: A Review. **Journal of Natural Fibers**, v. 20, n. 1, 31 dez. 2023.

FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. **Plastic Waste Management Market**. Disponível em:

<<https://www.fortunebusinessinsights.com/plastic-waste-management-market-103063>>.

Acessado em 25/06/2023.

FRANÇA, D. C.; ALMEIDA, T. G.; ABELS, G.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H.; WELLEN, R. M. R.; HAAG, K.; KOSCHEK, K. Tailoring PBAT/PLA/Babassu films for suitability of agriculture mulch application. **Journal of Natural Fibers**, v. 16, n. 7, p. 933–943, 3 out. 2019.

FU, Y.; WU, G.; BIAN, X.; ZENG, J.; WENG, Y. Biodegradation Behavior of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), Poly(Lactic Acid) (PLA), and Their Blend in Freshwater with Sediment. **Molecules**, v. 25, n. 17, p. 3946, 29 ago. 2020.

FUTURE MARKET INSIGHTS. **polybutylene succinate market**. Disponível em: <<https://www.futuremarketinsights.com/reports/polybutylene-succinate-market>>. Acessado em 25/06/2023.

GAN, H.; OKADA, T.; KIMURA, S.; KASUYA, K.; IWATA, T. Manufacture, physical properties, and degradation of biodegradable polyester microbeads. **Polymer Degradation and Stability**, v. 208, p. 110239, fev. 2023.

GAO, H.; HU, S.; SU, F.; ZHANG, J.; TANG, G. Mechanical, thermal, and biodegradability properties of PLA/modified starch blends. **Polymer Composites**, v. 32, n. 12, p. 2093–2100, dez. 2011.

GIGLI, M.; FABBRI, M.; LOTTI, N.; GAMBERINI, R.; RIMINI, B.; MUNARI, A. Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review. **European Polymer Journal**, v. 75, p. 431–460, fev. 2016.

GRAND VIEW RESEARCH. Polybutylene Succinate Market Size, Share & Trends Analysis Report By Type (Bio-based, Petro-based), By Application (Mulch Films, Packaging, Medicine), By Region, And Segment Forecasts, 2022 - 2030. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polybutylene-succinate-market-report>>. Acessado em 25/06/2023.

GRIMAUT, D. A.a; SILVA, J. B. Alves da; LEMOS, P. V. F.; CORREIA, P. R. C.; SANTANA, J. S.; PESSÔA, L. C.; ESTEVEZ-ARECO, S.; FAMÁ, L. M.; GOYANES, S. N.; MARCELINO, H. R.. Effect of Addition of Cross-Linked Starch on the Properties of Degraded PBAT Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Films. **Polymers**, [S.L.], v. 15, n. 14, p. 3106, 21 jul. 2023.

GUO, J.; BRIGGS, N.; CROSSLEY, S.; GRADY, B. P. Morphology of

polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends: Effects of carbon nanotubes aspect ratio and surface modification. **AIChE Journal**, v. 61, n. 10, p. 3500–3510, out. 2015.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F. Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2801–2812, dez. 2013.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F.; KO, Y. G. Mechanical properties and compatibility of polylactic acid/polystyrene polymer blend. **Materials Letters**, v. 164, p. 409–412, fev. 2016.

HARRIS, A. M.; LEE, E. C. Durability of polylactide-based polymer blends for injection-molded applications. **Journal of Applied Polymer Science**, p. n/a-n/a, 2012.

HORTON, Alice A. Plastic pollution: when do we know enough?. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 422, p. 126885, jan. 2022.

IBRAHIM, N. I.; SHAHAR, F. S.; SULTAN, M. T. H.; SHAH, A. U. M.; SAFRI, S. N. A.; MAT YAZIK, M. H. Overview of Bioplastic Introduction and Its Applications in Product Packaging. **Coatings**, v. 11, n. 11, p. 1423, 22 nov. 2021.

IBRAHIM, S.; RIAHI, O.; SAID, S. M.; SABRI, M. F. M.; ROZALI, S. Biopolymers From Crop Plants. *In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. [s.l.] Elsevier, 2019.

JUIKAR, S. K.; WARKAR, S. G.. Biopolymers for packaging applications: an overview. **Packaging Technology And Science**, [S.L.], v. 36, n. 4, p. 229-251, 13 dez. 2022.

KANWAL, A.; ZHANG, M.; SHARAF, F.; LI, C. Polymer pollution and its solutions with special emphasis on Poly (butylene adipate terephthalate (PBAT)). **Polymer Bulletin**, [S.L.], v. 79, n. 11, p. 9303-9330, 6 jan. 2022.

KHALID, M. Y.; ARIF, Z. U. Novel biopolymer-based sustainable composites for food packaging applications: a narrative review. **Food Packaging And Shelf Life**, [S.L.], v. 33, p. 100892, set. 2022.

KHALID, S.; YU, L.; FENG, M.; MENG, L.; BAI, Y.; ALI, A.; LIU, H.; CHEN, L. Development and characterization of biodegradable antimicrobial packaging films based on polycaprolactone, starch and pomegranate rind hybrids. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 18, p. 71–79, dez. 2018.

KOOSHA, M.; HAMED, S. Intelligent Chitosan/PVA nanocomposite films containing black

carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties. **Progress In Organic Coatings**, [S.L.], v. 127, p. 338-347, fev. 2019.

LA MANTIA, F. P.; MORREALE, M.; BOTTA, L.; MISTRETTA, M. C.; CERAULO, M.; SCAFFARO, R. Degradation of polymer blends: A brief review. **Polymer Degradation and Stability**, v. 145, p. 79–92, nov. 2017.

LA MANTIA, F. P.; SCAFFARO, R.; BASTIOLI, C. Recycling of a starch-based biodegradable polymer. **Macromolecular Symposia**, v. 180, n. 1, p. 133–140, mar. 2002.

LAYCOCK, B.; NIKOLIĆ, M.; COLWELL, J. M.; GAUTHIER, E.; HALLEY, P.; BOTTLE, S.; GEORGE, G. Lifetime prediction of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 71, p. 144–189, ago. 2017.

LI, X.; SHANG, Xx; LYU, Jx; TONG, Y.; SITU, W.; YU, L.; WU, T.; XIE, H.; QU, J. Efficient fabrication of PLA/PHB composites with enhanced mechanical properties, excellent thermal stability, fast crystallization ability, and degradation rate via the synergistic of weak shear field and melt quenching technique. **Industrial Crops And Products**, [S.L.], v. 196, p. 116516, jun. 2023.

LI, Y.; ZHANG, Z.; WANG, W.; GONG, P.; YANG, Q.; PARK, C. B.; LI, G. Ultra-fast degradable PBAT/PBS foams of high performance in compression and thermal insulation made from environment-friendly supercritical foaming. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 181, p. 105512, fev. 2022.

LIU, W.; ZHANG, S.; YANG, K.; YU, W.; SHI, J.; ZHENG, Q. Preparation of graphene-modified PLA/PBAT composite monofilaments and its degradation behavior. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 20, p. 3784–3795, set. 2022.

LUDWICZAK, J.; FRĄCKOWIAK, S.; LELUK, K.. Study of Thermal, Mechanical and Barrier Properties of Biodegradable PLA/PBAT Films with Highly Oriented MMT. **Materials**, [S.L.], v. 14, n. 23, p. 7189, 25 nov. 2021.

LUYT, A. S.; MALIK, S. S. Can Biodegradable Plastics Solve Plastic Solid Waste Accumulation? *In: Plastics to Energy*. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 403–423.

MARKETS AND MARKETS. **Biodegradable Film Market**. Disponível em: <<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biodegradable-films-market-77112988.html>>. Acesso em: 25 jun. 2023a.

MARKETS AND MARKETS. **Biodegradable plastics Market**. Disponível em:

<<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biodegradable-plastics-93.html>>.

Acesso em: 25 jun. 2023b.

MASLOWSKI, M.; ZABORSKI, M. Effect of thermooxidative and photooxidative ageing processes on mechanical properties of magnetorheological elastomer composites. **Polimery**, v. 60, n. 04, p. 264–271, abr. 2015.

MIERZWA-HERSZTEK, M.; GONDEK, K.; KOPEĆ, M. Degradation of Polyethylene and Biocomponent-Derived Polymer Materials: An Overview. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 3, p. 600–611, 21 mar. 2019.

MOTELICA, L.; FICAI, D.; FICAI, A.; OPREA, O. C.; KAYA, D. A.; ANDRONESCU, E. Biodegradable Antimicrobial Food Packaging: Trends and Perspectives. **Foods**, v. 9, n. 10, p. 1438, 11 out. 2020.

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 24, p. 45726, 20 jun. 2018.

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 3, p. 336–349, 2 set. 2014.

MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 27, p. n/a-n/a, 15 jul. 2015.

NOBILE, M. R.; CROCITTI, A.; MALINCONICO, M.; SANTAGATA, G.; CERRUTI, Pierfrancesco. Preparation and characterization of polybutylene succinate (PBS) and polybutylene adipate-terephthalate (PBAT) biodegradable blends. **Aip Conference Proceedings**, [S.L.], p. 1-15, 2018.

OECD. **Organisation for Economic Co-operation and Development. Plastic pollution is growing relentlessly as waste management and recycling fall short, says OECD.**

Disponível em: <<https://www.oecd.org/environment/plastic-pollution-is-growing-relentlessly-as-waste-management-and-recycling-fall-short.htm#:~:text=Global%20plastic%20waste%20generation%20more,11%25%20from%20clothing%20and%20textiles>>. Acesso em: 30 jul. 2023.

ORTIZ-DUARTE, G.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, G. B.; CASILLAS-PENÚELAS, R.;

- PÉREZ-CABRERA, L. E. Evaluation of Biopolymer Films Containing Silver–Chitosan Nanocomposites. **Food And Bioprocess Technology**, [S.L.], v. 14, n. 3, p. 492-504, 1 fev. 2021.
- PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. Blendas poliméricas biodegradáveis de PHB e PLA para fabricação de filmes. **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 501–507, ago. 2014.
- PAGNO, V.; MÓDENES, A. N.; DRAGUNSKI, D. C.; FIORENTIN-FERRARI, L. D.; CAETANO, J.; GUELLIS, C.; GONÇALVES, B. C.; DOS ANJOS, E. V.; PAGNO, F.; MARTINELLI, V. Heat treatment of polymeric PBAT/PCL membranes containing activated carbon from Brazil nutshell biomass obtained by electrospinning and applied in drug removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104159, out. 2020.
- PHOTHISARATTANA, D.; WONGPHAN, P.; PROMHUAD, K.; PROMSORN, J.; HARNKARNSUJARIT, N. Blown film extrusion of PBAT/TPS/ZnO nanocomposites for shelf-life extension of meat packaging. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 214, p. 112472, jun. 2022.
- PIETROSANTO, A.; SCARFATO, P.; DI MAIO, L.; INCARNATO, L. Development of Eco-Sustainable PBAT-Based Blown Films and Performance Analysis for Food Packaging Applications. **Materials**, v. 13, n. 23, p. 5395, 27 nov. 2020.
- PLAVEC, R.; HLAVÁČIKOVÁ, S.; OMANÍKOVÁ, L.; FERANC, J.; VANOVCÁNOVÁ, Z.; TOMANOVÁ, K.; BOČKAJ, J.; KRUŽELÁK, J.; MEDLENOVÁ, E.; GÁLISOVÁ, I.; DANIŠOVÁ, L.; PŘIKRYL, R.; FIGALLA, S.; MELČOVÁ, V.; ALEXYS, P. Recycling possibilities of bioplastics based on PLA/PHB blends. **Polymer Testing**, v. 92, p. 106880, dez. 2020.
- PLOTA, A.; MASEK, A. Lifetime Prediction Methods for Degradable Polymeric Materials—A Short Review. **Materials**, v. 13, n. 20, p. 4507, 12 out. 2020.
- POÇAS, F.; SELBOURNE, M. C. Drivers, advances, and significance of measures for effective circular food packaging. **Frontiers In Sustainable Food Systems**, [S.L.], v. 7, p. 1-11, 16 maio 2023.
- QIAO, R.; WANG, X.; QIN, G.; LIU, J.; CAO, A.; OUYANG, C.; HE, W. Degradation Mode of PBAT Mulching Film and Control Methods During its Degradation Induction Period. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 19, n. 5, p. 608–616, ago. 2022.

RAFIQAH, S. A.; KHALINA, A.; HARMAEN, A. S.; TAWAKKAL, I. A.; ZAMAN, K.; ASIM, M.; NURRAZI, M. N.; LEE, C. H. A Review on Properties and Application of Bio-Based Poly(Butylene Succinate). **Polymers**, v. 13, n. 9, p. 1436, 29 abr. 2021.

RAHARDIYAN, D.; MOKO, E. M.; TAN, J. S.; LEE, C. K. Thermoplastic starch (TPS) bioplastic, the green solution for single-use petroleum plastic food packaging – A review. **Enzyme And Microbial Technology**, [S.L.], v. 168, p. 110260, ago. 2023.

RESCH-FAUSTER, K.; KLEIN, A.; BLEES, E.; FEUCHTER, M. Mechanical recyclability of technical biopolymers: Potential and limits. **Polymer Testing**, v. 64, p. 287–295, dez. 2017.

ROBESON, L. M. Polymer Blends: introduction. **Polymer Blends Handbook**, [S.L.], p. 3-170, 2014.

SAABOME, S. M.; LEE, J. E.; HONG, J. S.; KIM, D. H.; AHN, K. H. Mechanical degradation of poly(ethylene terephthalate) and its structural modification by chain extender. **Korea-Australia Rheology Journal**, [S.L.], p. 1-15, 30 maio 2023.

SALZANO DE LUNA, M.; FILIPPONE, G. Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends – Challenges and opportunities. **European Polymer Journal**, v. 79, p. 198–218, jun. 2016.

SASSE, F.; EMIG, G. Chemical Recycling of Polymer Materials. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. 10, p. 777–789, out. 1998.

SCAFFARO, R.; BOTTA, L.; GALLO, G. Photo-oxidative degradation of poly(ethylene-co-vinyl acetate)/nisin antimicrobial films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 4, p. 653–660, abr. 2012.

SCAFFARO, R.; LOPRESTI, F.; BOTTA, L.; MAIO, A. Mechanical behavior of polylactic acid/polycaprolactone porous layered functional composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 98, p. 70–77, ago. 2016.

SCAFFARO, R.; MAIO, A.; SUTERA, F.; GULINO, E.; MORREALE, M. Degradation and Recycling of Films Based on Biodegradable Polymers: A Short Review. **Polymers**, v. 11, n. 4, p. 651, 9 abr. 2019.

SCHYNS, Z. O. G.; SHAVER, M. P. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 42, n. 3, p. 2000415, fev. 2021.

SILVA, T. B. V. da; MOREIRA, T. F. M.; DE OLIVEIRA, A.; BILCK, A. P.;

- GONÇALVES, O. H.; FERREIRA, I. C. F. R.; BARROS, L.; BARREIRO, M.-F.; YAMASHITA, F.; SHIRAI, M. A.; LEIMANN, F. V. Araucaria angustifolia (Bertol.) Kuntze extract as a source of phenolic compounds in TPS/PBAT active films. **Food & Function**, v. 10, n. 12, p. 7697–7706, 2019.
- SMITH, A. M.; MOXON, S.; MORRIS, G. A. Biopolymers as wound healing materials. In: **Wound Healing Biomaterials**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 261–287.
- SOROUDI, A.; JAKUBOWICZ, I. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 2839–2858, out. 2013.
- SU, S. Prediction of the Miscibility of PBAT/PLA Blends. **Polymers**, v. 13, n. 14, p. 2339, 16 jul. 2021.
- TISEO, I. **Plastic waste volume worldwide in 2015 and 2050**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/1019774/plastic-waste-volume-globally/>>. Acessado em 25/06/2023.
- UNITED NATIONS. **Population**. Disponível em: <<https://www.un.org/en/global-issues/population>>. Acessado em 25/06/2023.
- VILAPLANA, F.; KARLSSON, S. Quality Concepts for the Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, n. 4, p. 274–297, 14 abr. 2008.
- VON VACANO, B.; REICH, O.; HUBER, G.; TÜRKÖGLÜ, G. Elucidating pathways of polypropylene chain cleavage and stabilization for multiple loop mechanical recycling. **Journal Of Polymer Science**, [S.L.], p. 1-15, 7 maio 2023.
- WANG, Q.; CHEN, W.; ZHU, W.; MCCLEMENTS, D. J.; LIU, X.; LIU, F. A review of multilayer and composite films and coatings for active biodegradable packaging. **Npj Science Of Food**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 1-16, 11 mar. 2022.
- WEETMAN, C. **A circular economy handbook for business and supply chains: repair, remake, redesign, rethink**. [s.l.: s.n.].
- WONGPHAN, P.; NAMPANYA, P.; CHAKPHA, W.; PROMHUAD, K.; LAORENZA, Y.; LEELAPHIWAT, P.; BUMBUDSANPHAROKÉ, N.; SODSAI, J.; LORENZO, J. M.; HARNKARNSUJARIT, N. Lesser galangal (*Alpinia officinarum* Hance) essential oil incorporated biodegradable PLA/PBS films as shelf-life extension packaging of cooked rice. **Food Packaging And Shelf Life**, [S.L.], v. 37, p. 101077, jun. 2023.

XU, J.; GUO, B.-H. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. **Biotechnology Journal**, v. 5, n. 11, p. 1149–1163, nov. 2010.

XU, J.; MANEPALLI, P. H.; ZHU, L.; NARAYAN-SARATHY, S.; ALAVI, S. Morphological, barrier and mechanical properties of films from poly (butylene succinate) reinforced with nanocrystalline cellulose and chitin whiskers using melt extrusion. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 8, p. 188, 19 ago. 2019.

YANG, Y.; MIN, J.; XUE, T.; JIANG, P.; LIU, X.; PENG, R.; HUANG, J.-W.; QU, Y.; LI, X.; MA, N.; TSAI, F.-C.; DAI, L.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; CHEN, C.-C.; GUO, R.-T. Complete bio-degradation of poly(butylene adipate-co-terephthalate) via engineered cutinases. **Nature Communications**, v. 14, n. 1, p. 1645, 24 mar. 2023.

YOUSEFNIAPASHA, H.; MOHTASEBI, S. S.; TABATABAEEKOLOOR, R.; TAHERIMEHR, M.; JAVADI, A.; FIROUZ, M. S. Preparation and characterization of the plasticized polylactic acid films produced by the solvent-casting method for food packaging applications. **Journal Of Food Processing And Preservation**, [S.L.], v. 45, n. 12, p. 1-12, 31 out. 2021.

YU, J.; XU, S.; LIU, B.; WANG, H.; QIAO, F.; REN, X.; WEI, Q.. PLA bioplastic production: from monomer to the polymer. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 193, p. 112076, jul. 2023.

ZAVERL, M.; SEYDIBEYOĞLU, M. Ö.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Studies on recyclability of polyhydroxybutyrate-co-valerate bioplastic: Multiple melt processing and performance evaluations. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. S2, p. E324–E331, 25 set. 2012.

ŻENKIEWICZ, M.; RICHERT, J.; RYTLEWSKI, P.; MORACZEWSKI, K.; STEPCZYŃSKA, M.; KARASIEWICZ, T. Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid). **Polymer Testing**, v. 28, n. 4, p. 412–418, jun. 2009.

ZHANG, L.; JIANG, Z.; TSUI, T.; LOH, K.; DAI, Y.; TONG, Y. W. A Review on Enhancing Cupriavidus necator Fermentation for Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) Production From Low-Cost Carbon Sources. **Frontiers In Bioengineering And Biotechnology**, [S.L.], v. 10, p. 1-14, 19 jul. 2022.

ZHANG, M.; BIESOLD, G. M.; CHOI, W.; YU, J.; DENG, Y.; SILVESTRE, C.; LIN, Z. Recent advances in polymers and polymer composites for food packaging. **Materials Today**, v. 53, p. 134–161, mar. 2022.

ZHAO, X.; CORNISH, K.; VODOVOTZ, Y. Narrowing the Gap for Bioplastic Use in Food Packaging: An Update. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 8, p. 4712–4732, 21 abr. 2020.

Capítulo II

Manuscrito: Caracterização de filmes obtidos a partir de blendas de poli (butileno succinato) (PBS) para aproveitamento de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) parcialmente degradado

Caracterização de filmes obtidos a partir de blendas de poli (butileno succinato) (PBS) para aproveitamento de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) parcialmente degradado

<i>Periódico a ser submetido (1ª submissão):</i>	Journal of Applied Polymer Science 0021-8995
<i>Maior percentil (Scopus):</i>	<u>70%</u>
<i>Periódico a ser submetido (2ª submissão):</i>	
<i>Maior percentil (Scopus):</i>	

***Corresponding author:** Carolina Oliveira de Souza (Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil). Phone: +55 71 99139-5059. E-mail: carolods@ufba.br

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver filmes poliméricos produzidos a partir de blendas de PBS e do PBAT que ultrapassou o prazo de validade, pela técnica de extrusão. Cinco blendas poliméricas (PBS/PBAT 100/0; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50) foram extrusadas e caracterizadas por meio das técnicas de FTIR-ATR, DRX e MEV, ensaios mecânicos e permeabilidade ao vapor de água. Não foram observadas bandas espectrais associadas a degradações térmicas representativas das blendas durante o processo de extrusão nos espectros de infravermelho, porém há uma notável diminuição da intensidade de absorção no grupamento $-C-O-C-$ (1155 cm^{-1}) em F5 (50/50). Os índices de cristalinidade das blendas variaram entre 18,1-21,0% sendo a porção cristalina formada por um arranjo ordenado misto entre cadeias de PBS e PBAT. Os aumentos nos tamanhos médios dos cristais (8,76-16,0 nm) foram acompanhados do incremento da concentração de PBAT nas blendas, evidenciando um efeito de nucleação e crescimento de cristais. As micrografias das superfícies dos filmes poliméricos evidenciaram defeitos e rugosidades acompanhados do incremento da concentração de PBAT nas blendas. As alterações nas propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água foram correlacionadas com o incremento de PBAT na blenda e comparáveis a resultados previamente reportados na literatura. O presente estudo evidenciou a viabilidade do reaproveitamento de um PBAT que ultrapassou o prazo de validade e pode se estender a outras condições de degradação agregando valor ao biopolímero.

Palavras-chave: *extrusão, caracterização, biopolímeros, reaproveitamento.*

1 INTRODUÇÃO

A produção global de plásticos foi estimada em 390,7 milhões de toneladas apenas no ano de 2021 e tem um crescimento de pelo menos 4% a cada ano [1]. Apesar de serem necessários para uma ampla gama de necessidades do dia a dia, principalmente em embalagens plásticas, os plásticos convencionais, como polietileno, politereftalato de etileno, polipropileno, policloreto de vinila, demoram anos para se decompor. Além disso, liberam substâncias tóxicas no solo sob condições de luz e calor e ainda podem se acumular em organismos vivos [2], justificando a busca por plásticos biodegradáveis.

Dentre os diversos polímeros biodegradáveis disponíveis no mercado, o poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) se destaca por ser um copolímero com boa processabilidade, alta deformabilidade e propriedades mecânicas semelhantes às do polietileno [3]. O PBAT

possui uma combinação de propriedades intrínsecas oriundas de seus componentes aromáticos (butileno tereftalato) e alifáticos (butileno adipato) [4]. Além disso, o PBAT pode ser processado por equipamentos convencionais como: misturadores, extrusoras, máquinas de moldagem por injeção etc., sendo extremamente promissor para cobrir uma ampla gama de aplicações em embalagens [5]. Entretanto, este biopolímero é facilmente degradável e apresenta baixa resistência mecânica [6] consistindo em desvantagens quanto ao uso. A degradação do PBAT é governada principalmente por uma cisão oxidativa da cadeia durante seu armazenamento e após seu processamento. Implicando na diminuição da sua massa molecular e alteração de sua viscosidade como consequência da hidrólise das interações intermoleculares e deformação da rede polimérica [7].

Desde que armazenado sob abrigo da luz, umidade e que a temperatura não exceda 70 °C, os polímeros biodegradáveis, como o PBAT, têm prazo de validade média de 12 meses em embalagem fechada a 23°C [8]. Alternativamente para aumentar a estabilidade do PBAT, suas misturas com outros polímeros biodegradáveis, incluindo PBS e amido, demonstram melhorar as propriedades reológicas, físicas e mecânicas, facilitando o processamento [9, 10].

Para processar o PBAT, uma estratégia de melhoramento das suas propriedades é utilizá-lo em associação com outro biopolímero na forma de blenda. A principal vantagem das blendas poliméricas é o aperfeiçoamento das propriedades reológicas, físicas e químicas associadas à relativa facilidade na obtenção do novo material, além de viabilizar o incremento na processabilidade dos materiais de maneira sustentável sem a necessidade de desenvolvimento de novos polímeros envolvendo síntese [11]. Outra vantagem na confecção de blendas é a redução do custo, pois o gasto na produção do PBAT ainda é prejudicado pelo seu alto custo de produção [3].

O poli (butadieno succinato) (PBS) é outro biopolímero que atualmente pode ser produzido utilizando monômeros de recursos renováveis, por fermentação bacteriana [12]. O PBS tem como característica principal sua resistência a altas temperaturas [13], a qual é interessante para suprir a deficiência do PBAT em relação à baixa estabilidade térmica. Estudos prévios reportam resultados promissores no preparo de blendas de PBS com PLA [14, 15], amido [16], polihidroxibutirato (PHB) [17], polipropileno [18].

Por serem poliésteres, o PBAT e o PBS possuem na sua cadeia química grupos funcionais semelhantes, os quais podem levar a uma melhor miscibilidade por meio das interações intermoleculares entre esses constituintes [19]. Para a formação das blendas, o processo de extrusão demonstra-se como o mais adequado para produção de plástico em escala comercial [20]. Os testes preliminares de extrusão do PBAT que ultrapassou o prazo de validade, usado

neste trabalho, demonstraram claramente a impossibilidade de processamento desse biopolímero, justificando, portanto, a necessidade do preparo de blendas para o seu reaproveitamento.

O presente trabalho teve como objetivo preparar e caracterizar filmes poliméricos, obtidos pela técnica de extrusão, produzidos a partir de blendas de PBS com um PBAT que ultrapassou o prazo de validade. Os filmes poliméricos preparados foram devidamente caracterizados, viabilizando o entendimento do efeito das mudanças das proporções de PBS/PBAT nas propriedades físicas, morfológicas, mecânicas e de permeabilidade.

2 MATERIAL

O polímero PBAT (polibutileno adipato co-tereftalato) foi adquirido da BASF SE (Ludwigshafen, Germany) de nome comercial Ecoflex®. O PBAT possui um índice de fluidez de $2,7 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$, densidade de 1.25 g cm^3 e temperatura de fusão de 110°C . O PBAT utilizado no preparo das blendas excedeu em aproximadamente 100 meses o prazo de validade especificado pelo fabricante.

O PBS (polibutileno succinato) foi adquirido da MCPP (Mitsubishi Chemical Performance Polymers), Bangkok – Tailândia, sob nome comercial de BioPBS. O PBS possui índice de fluidez de $5 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$, densidade de 1.26 g cm^3 e temperatura de fusão de 115°C .

Durante o experimento, o PBAT e o PBS foram armazenados em embalagem fechada sob o abrigo da luz em uma temperatura média de 23°C com uma umidade média de 75%.

2.1 MÉTODOS

Obtenção dos filmes

Diferentes concentrações (100%; 80%; 70%; 60%; 50%) de PBS foram misturadas ao PBAT (0 - 50%), codificados como F1, F2, F3, F4, F5 conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Composição para elaboração dos filmes.

Formulações	%	
	PBS	PBAT
F1	100	0
F2	80	20
F3	70	30
F4	60	40

F5	50	50
----	----	----

Os polímeros foram processados em uma extrusora dupla rosca AX plásticos (modelo DR1640). A velocidade da rosca foi de 55 rpm. O programa de temperatura das zonas de 1 a 8 foi de 90, 102, 121, 121, 121, 121, 122 e 130°C. A temperatura na matriz plana foi de 130°C. Foram realizadas três repetições independentes para cada uma das formulações.

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

As análises FTIR foram realizadas usando um espectrômetro FTIR 4100 modelo Perkin – Elmer, Shelton, Connecticut (EUA) equipado com um módulo de refletância total atenuada (ATR) e cristal de ZnSe. Os espectros foram adquiridos no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ com um total de 64 varreduras com uma resolução de 4 cm⁻¹.

Difratometria de raios-X (DRX)

Os perfis de difração das amostras foram obtidos por difratômetro de raios X (Shimadzu, XRD-6000, EUA), usando radiação CuK_α gerada a 40 kV e 30 mA, com velocidade de varredura de 2° min⁻¹ e passo de 0,02° na faixa de 5° a 35° 2θ, usando fendas de divergência, espalhamento e recepção de 0,5°, 0,5° e 0,3 mm, respectivamente. O índice de cristalinidade relativa foi determinado conforme proposto por Correia et al. (2019) [21] utilizando Origin 8.5, de acordo com a Eq. 1:

$$\%IC = \frac{Ac}{Ac + Aa} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

onde Ac é a área cristalina e Aa é a área amorfa sob a curva correspondente à porção cristalina no difratograma.

As médias dos tamanhos dos cristalitos foram determinadas de acordo com a equação de Scherer (Eq. 2)

$$T(nm) = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad \text{Eq. 2}$$

Em que T representa a média do tamanho do cristalito (nm), K é um fator de forma dimensional esferulítica (0.94), β é a largura total na metade do máximo (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg dos picos de maiores intensidades no difratograma.

Análise termogravimétrica (TGA)

As corridas termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança modelo Pyris 1-TGA (Perkin-Elmer) em fluxo de N_2 50 mL min⁻¹ com razão de aquecimento 10°C min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 a 650 °C. Aproximadamente 5 mg de amostra foram analisados em cadinhos de platina [21].

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura (JEOL - 6390LV, Tokio – Japão) foi usado para avaliação das amostras revestidas com uma fina camada ouro e tensão de aceleração de 10 kV.

Ensaio mecânico de tração

Os filmes foram caracterizados por ensaios mecânicos de tração de acordo com ASTM D-882-02 [22]. Dez corpos de prova de cada formulação no formato retangular (2,5 cm x 10 cm; L x C) foram submetidos à máquina de ensaios da EMIC – DL-2000, com célula de carga de 500 N. A partir do ensaio foi determinado o módulo de Young, alongamento até a ruptura o limite de resistência à tração. A espessura foi determinada por um micrômetro digital, Mitutoyo (Tokyo, Japão), através da média de dez medidas aleatórias em diferentes posições do filme.

Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi determinada segundo o método gravimétrico descrito pela ASTM E96M-12 [23]. A espessura foi determinada por um micrômetro digital, Mitutoyo (Tokyo, Japão), através da média de dez medidas aleatórias em diferentes posições do filme. As amostras dos filmes foram secas em estufa a 60°C durante 4 horas. Em seguida, os filmes em formato circular (4,3 cm de diâmetro) foram seladas em cápsulas contendo 10 g de $CaCl_2$, utilizado como material dessecante. As cápsulas foram colocadas em um dessecador contendo solução saturada de NaCl com umidade relativa (UR) de 75% a 25 °C. A migração do vapor de água foi determinada com o ganho de massa da permeação, medido a cada 1 hora durante 8 horas. A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) (g s⁻¹ m⁻²) foi calculada de acordo com a Equação (3) e a PVA (g Pa⁻¹ s⁻¹ m⁻¹) foi calculada segundo a Equação (4).

$$TPVA = \frac{m}{t \cdot A} \quad (3)$$

Onde, $m \cdot t^{-1}$ é o coeficiente angular da reta, obtido por regressão linear da curva do ganho de massa ao longo das pesagens (g) em função do tempo (s) e A é a área de permeação (m^2).

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{Ps (UR_1 - UR_2)} \quad (4)$$

Sendo, e é a espessura da amostra (m), Ps é a pressão de saturação do vapor a 25 °C (Pa), UR_1 é a umidade relativa dentro do dessecador e UR_2 é a umidade relativa dentro da cápsula. Os testes de PVA foram realizados com 6 corpos de prova para cada formulação. Por fim, os resultados foram convertidos para unidade $\text{mol Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$.

Análise estatística

O teste de Shapiro-Wilk foi feito para verificar se os dados seguem uma distribuição normal. Para o teste de hipótese foi utilizado um teste paramétrico F. A busca de diferença foi feita pelo teste de Tukey a 5% de significância. O software utilizado foi o Software Analytics & Solution (SAS).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos filmes obtidos a partir das blendas de PBS/PBAT podem ser visualizados na Figura 1. Em todas as formulações (F1–F5), é possível observar a presença de bandas espectrais alargadas na região entre $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ e $1700\text{--}1740 \text{ cm}^{-1}$, típicas dos grupos funcionais C-H e C=O, respectivamente [24, 25]. É possível observar ainda a presença de bandas espectrais com faixas de absorbância na região entre $600\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$. A banda espectral em 1046 cm^{-1} pode ser atribuída a uma vibração de C-O enquanto a banda em 1155 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo -C-O-C- [26]. Todas as bandas espectrais encontradas referem-se aos grupos funcionais presentes nas estruturas químicas do PBS e do PBAT [27].

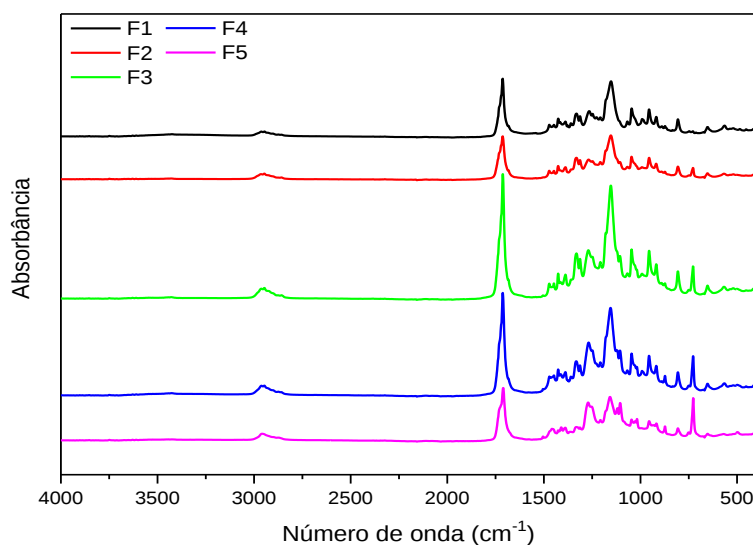


Figura 1 – Espectros de infravermelho dos filmes PBS/PBAT.

Os perfis espectrais obtidos das blendas PBS/PBAT apresentaram-se comparáveis aos resultados previamente reportados em outros estudos [19, 28, 29]. Portanto, confirmando a mistura dos polímeros durante o processo de extrusão com ausência ou pouca reação química entre eles, considerando a alta similaridade espectral entre o PBS e o PBAT [26].

Apesar de todas as amostras de PBS e PBAT apresentarem o mesmo grupamento químico (carbonila), nota-se que as blendas F3 e F4 apresentaram maior banda de absorção entre 1700-1740 cm^{-1} . Esta observação já foi previamente reportada por Lopes et al. (2023) [30], o qual atribuiu a banda espectral mais intensa correspondente ao grupo carbonila a uma transesterificação. Desta forma, este efeito corrobora também com o trabalho de Hu et al. (2022) [31], o qual relata que pode ter ocorrido a formação de um co-poliéster de PBAT e PBS por uma interação de troca éster-éster. Esse aumento de intensidade também pode estar relacionado com aumento da quantidade do grupamento carbonila durante a reação de transesterificação aumentando a compatibilidade entre o PBS e o PBAT para as blendas F3 e F4.

Observa-se também em F5 uma notável diminuição da intensidade de absorção em $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1155 cm^{-1}). Essa diminuição na intensidade de absorbância pode ser resultado da deterioração da estrutura química e da redução da massa molecular do PBAT durante o período de armazenamento [32]. A presença de umidade pode induzir a degradação hidrolítica por meio da clivagem do éster na estrutura do polímero, podendo também essa reação de hidrólise ocorrer na forma de despolimerização e cisão aleatória da cadeia [9].

Difratometria de raios-X

A técnica de DRX permite avaliar as estruturas de longa ordem formadas pelas cadeias poliméricas do PBS e do PBAT. A amostra F1 (PBS/PBAT - 100/0) apresentou três picos de Bragg típicos do PBS [28] (Figura 2; Tabela 2). O incremento do PBAT nas blendas resultou no aparecimento de picos pouco proeminentes por volta de 17.0 e 25.0 $2\theta^\circ$ além de uma divisão no pico em 23.5 $2\theta^\circ$ que podem ser mais facilmente visualizadas nas amostras F3, F4 e F5.

A modificação dos perfis de difração observados é decorrente do processo de fusão dos polímeros que podem se recristalizar de forma segregada, dando origem a picos de Bragg típicos dos homopolímeros que constituem a blenda. A recristalização também pode ocorrer de maneira a formar um arranjo cristalino misto entre o PBS/ PBAT, resultando em deslocamentos, divisões e alargamento dos picos de difração originários dos homopolímeros que constituem a blenda. Os resultados apresentados na Figura 2 são compatíveis com a formação de arranjos ordenados mistos de PBS/PBAT, sendo indicativo da compatibilidade desses polímeros durante o processo de extrusão e consequente homogeneidade dos filmes obtidos [28].

A leve tendência à diminuição dos índices de cristalinidade de F1-F5 (Tabela 2) foi atribuída a adição do PBAT degradado que atua dispersando as cadeias do PBS na matriz. Em contraste, foram observadas diferenças nos tamanhos médios de cristais o que reflete a influência das cadeias de PBAT fragmentadas na nucleação do PBS, resultando no aumento dos tamanhos dos cristais acompanhado pelo incremento da proporção de PBAT. Tanto a leve tendência de diminuição de índices de cristalinidade quanto à influência na nucleação causada pelo incremento da concentração de PBAT em blendas poliméricas já foram reportadas por Xiao, Lu e Yeh, (2008) em estudos aprofundados sobre o comportamento de cristalização de blendas de PLA/PBAT [33].

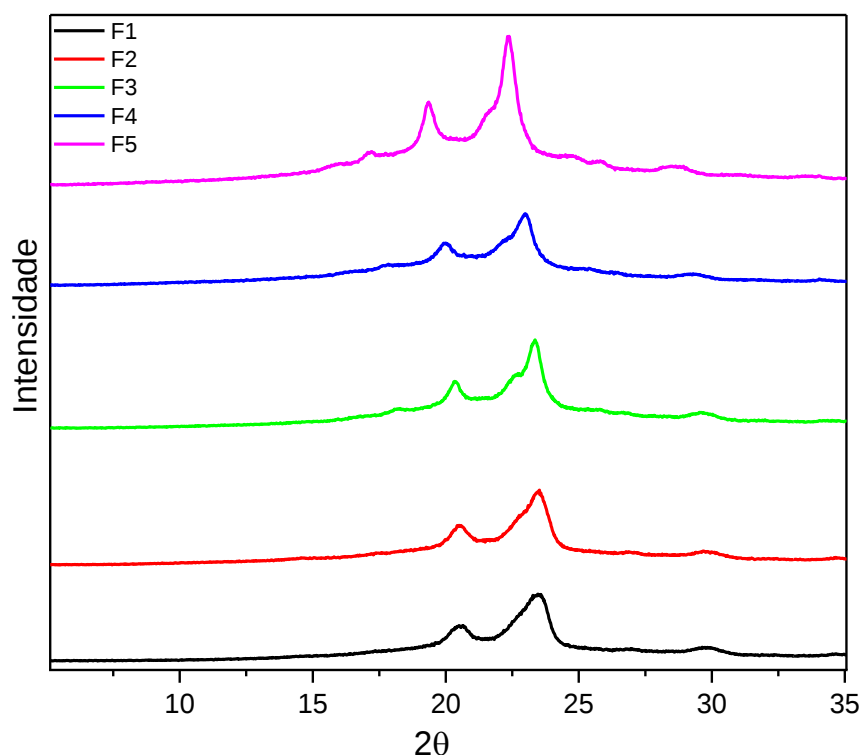


Figura 2 – Difratogramas dos filmes de PBS/PBAT

Tabela 2 – Índice de cristalinidade (IC) e tamanho médio de cristais (T) dos filmes PBS/PBAT.

Formulações	Picos de Bragg	IC (%)	T (nm)
F1	20.5; 23.5; 27.0; 29.8	21.0	8.76
F2	17.3; 20.5; 23.5; 26.8; 29.7	20.0	9.86
F3	18.0; 20.3; 23.3; 26.6; 29.6	17.0	12.76
F4	17.8; 19.9; 23.0; 25.3; 29.3	16.0	11.02
F5	17.0; 19.3; 22.3; 25.8; 28.9	18.1	16.04

Legenda: (PBS/PBAT%) F1: 100/0; F2: 80/20; F3: 70/30; F4: 60/40; F5: 50/50.

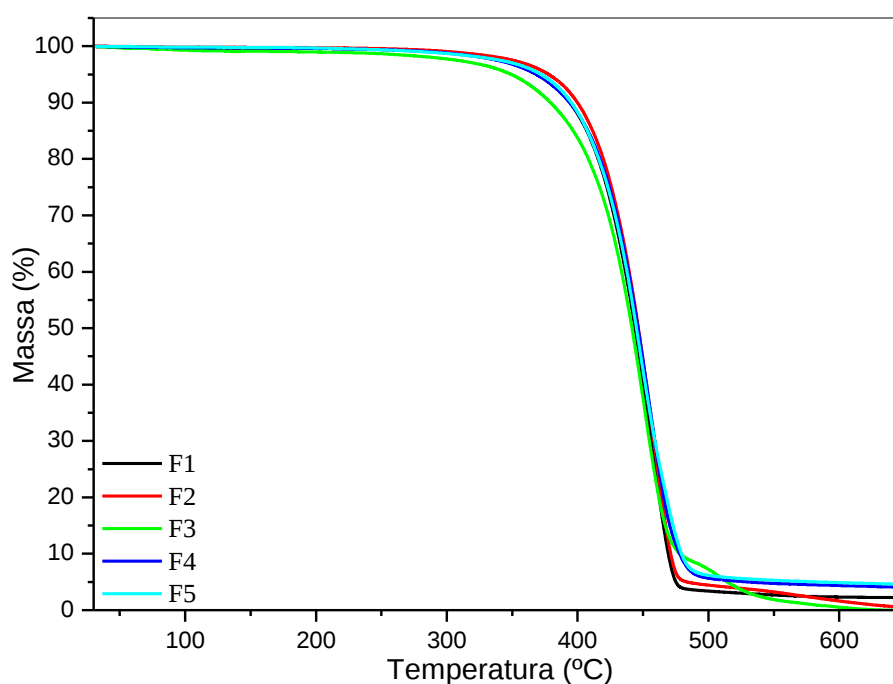
Análise termogravimétrica

As curvas TG e DTG dos filmes extrusados podem ser visualizados na Figura 3 (a) e (b), respectivamente. Nenhum evento de perda de massa foi notado entre 50-200 °C, corroborando a baixa capacidade de sorção de água dos polímeros utilizados na blenda que pode ser explicada pela hidrofobicidade intrínseca dos mesmos.

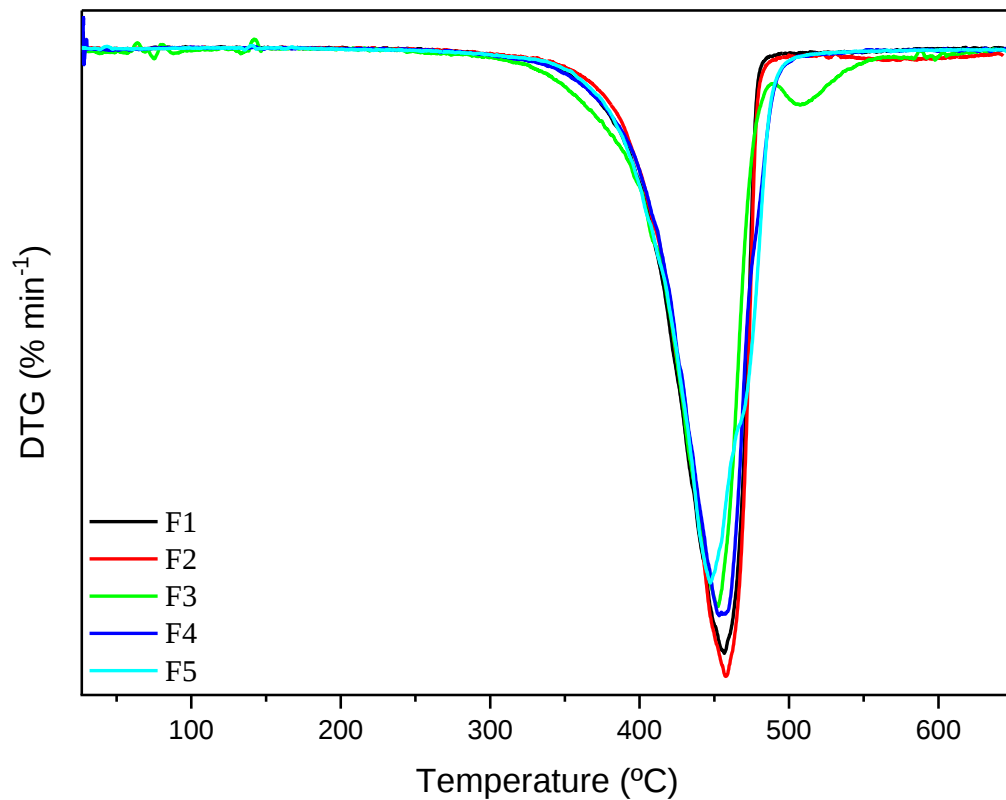
Os perfis TG estudados apresentaram um único evento de decomposição térmica com elevada T_{onset} (460 °C) com mais de 90% de perda de massa. Os resultados obtidos para F1-F5

confirmam a compatibilização dos constituintes da blenda na forma de filmes poliméricos por meio do processo de extrusão, dando origem a uma matriz com elevada estabilidade térmica se comparada a outros polímeros de ocorrência natural, por exemplo, os polímeros do amido [34]. A compatibilização de PBS/PBAT em filmes poliméricos também já havia sido previamente reportada [35], corroborando os resultados obtidos no presente estudo, uma vez que apenas um evento térmico correspondente à decomposição dos dois polímeros foi observado nas curvas TG.

Vale a pena ressaltar que a amostra F3 apresentou um evento de decomposição térmica por volta de 520 °C que pode estar relacionado com alguma heterogeneidade dos constituintes nessa blenda (PBS/PBAT 70:30). Cobo et al. (2021) [36] reportaram algo similar com relação a imiscibilidade em blends de PLA/PBAT, por meio da técnica de TG. A decomposição térmica do PLA ocorreu em menores temperaturas seguidas pela do PBAT que foi atribuída a imiscibilidade entre os biopolímeros na concentração de 90/10 (PLA/ PBAT).



Curvas TG dos filmes a base de PBS/PBAT extrusados (F1-F5)



Curvas DTG dos filmes a base de PBS/PBAT extrusados (F1-F5)

Figura 3 – Curvas (a) TG e (b) DTG dos filmes a base de PBS/PBAT extrusados (F1-F5)

Tabela 3 – T_{onset} DTG e perda de massa.

Formulações	T_{onset} DTG (°C)	Perda de massa (%)
F1	460.5	96.72
F2	466.1	95.48
F3	460.6	95.20
F4	463.8	94.57
F5	455.8	94.10

Legenda: (PBS/PBAT%) F1: 100/0; F2: 80/20; F3: 70/30; F4: 60/40; F5: 50/50.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de superfície das amostras F1 a F5 podem ser visualizadas na Figura 4 (a-d). A formulação F1 apresentou uma superfície com aspecto mais liso do que as outras formulações. A presença de defeitos de tamanhos irregulares e rugosidades nas formulações F2-F5 pode estar associada a viscosidade final dos bipolímeros no filme. De maneira geral, maiores viscosidades das blendas resultam em filmes mais rugosos e irregulares [37],

corroborando o incremento das viscosidades resultantes do aumento das proporções de PBAT, que nas dadas condições, possui menor índice de fluidez em relação ao PBS ($5,0 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$). Observa-se na F2 que a superfície microestruturada apresenta espaços quase circulares. O aumento da proporção de PBAT nas blendas (F3–F5) dá origem a filmes com defeitos estruturais mais evidentes e regiões mais heterogêneas associadas com as diferenças nas viscosidades e interações químicas entre o PBS e o PBAT.

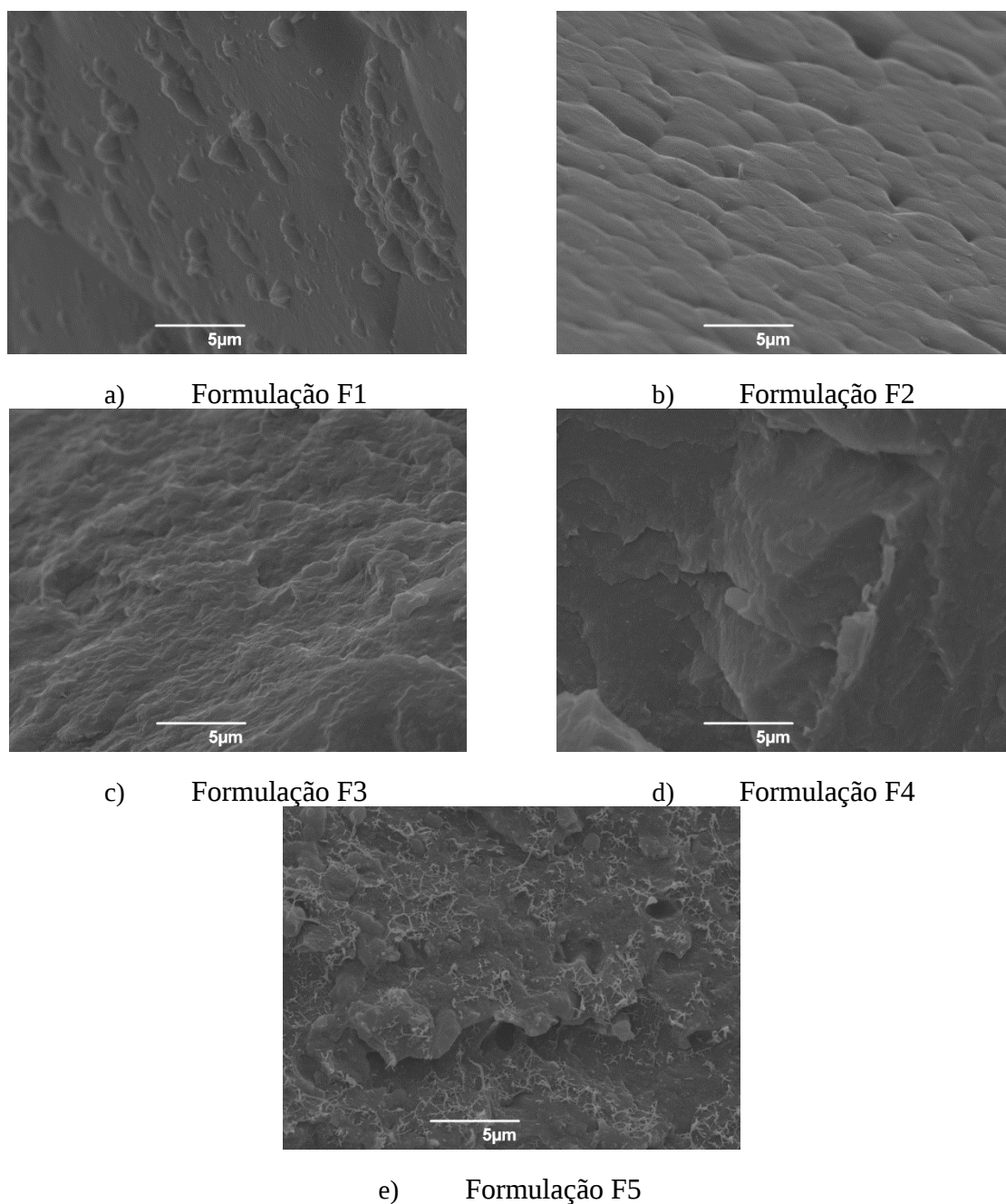


Figura 4 – Micrografias dos filmes extrusados das blendas PBS/PBAT (a) F1, (b) F2, (c) F3, (d) F4 e (e) F5.

Os principais causadores da degradação do PBS e do PBAT incluem a luz, temperaturas extremas e umidade. Alterações irreversíveis nas propriedades físicas e químicas desses polímeros causam cisão e rachaduras nas superfícies dos filmes extrusados [38, 39]. Dessa forma, nota-se que a Figura 4 (e) exibe com clareza uma estrutura defeituosa e heterogênea, em contraste com a Figura 4 (a). Os defeitos estruturais na superfície foram associados com a miscibilidade limitada entre o PBS e o PBAT, como resultado de diferenças entre suas viscosidades durante o processo de extrusão. A miscibilidade limitada entre os constituintes da blenda também foi associada com as superfícies acidentadas e heterogêneas em outros trabalhos envolvendo PLA/ PBS [40], PBS/ PBAT [41] e PLA/PBAT [42].

Ensaio mecânico de tração

Os resultados dos ensaios de tração dos filmes extrusados podem ser visualizados na Tabela 4. É possível observar que o maior valor de módulo de elasticidade foi encontrado na F1 (PBS puro) com diferença significativa entre todas as amostras, ao passo que o percentual de alongamento nas amostras F2 a F5 não apresentou diferença significativa. O maior valor de módulo de elasticidade e menor valor do percentual de alongamento de F1 revela sua característica de alta rigidez. Por outro lado, observa-se que à medida que se aumenta a concentração de PBAT, o valor do módulo de elasticidade e da resistência à tração tende a diminuir. O aumento de 50% de PBAT na blenda com PBS foi responsável por diminuir em 61% o limite de resistência à tração. O PBS puro (F1) demonstra-se ser mais rígido, sendo essa rigidez alterada na medida em que se aumenta a concentração de PBAT.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas dos filmes de PBS/PBAT.

Formulações	Módulo elástico (MPa)	Alongamento (%)	Limite de resistência à tração (MPa)
F1	669.8 ± 0.02^a	108 ± 0.05^a	54.8 ± 0.08^{ab}
F2	570 ± 0.09^b	130 ± 0.01^b	70.2 ± 0.01^b
F3	347.4 ± 0.01^b	131.7 ± 0.01^b	42.5 ± 0.09^a
F4	225 ± 0.09^b	127.1 ± 0.01^b	24.1 ± 0.02^d
F5	181.5 ± 0.01^c	128.5 ± 0.02^b	21.2 ± 0.07^d

Legenda: (PBS/PBAT%) F1: 100/0; F2: 80/20; F3: 70/30; F4: 60/40; F5: 50/50.

Geralmente, as propriedades mecânicas dos polímeros são governadas pelas suas massas moleculares, índice de cristalinidade e tamanho de cristal [43]. Mathuraj, Misra e Mohanty [9]

também reportaram a diminuição da resistência à tração e ao alongamento nas blendas de PBS/PBAT, associando-as com a degradação hidrolítica induzida nas blendas e consequente redução da massa molecular do polímero durante a degradação. Portanto, corroborando os resultados obtidos no presente estudo.

A similaridade dos comportamentos mecânicos das blendas PBS/ PBAT previamente reportados [9] com os do presente trabalho, permite inferir que o tempo de armazenamento prolongado do PBAT influenciou diretamente na diminuição de sua massa molecular e consequentemente na diminuição da resistência à tração das blendas F2 a F5.

Outro fato é que, segundo o fabricante, os filmes de PBAT comercial usado neste trabalho tem limite de resistência à tração entre 35-44 MPA e alongamento entre 560-710% [8] em contraste com os filmes de PBS puro que apresentaram 54,8 MPA de limite de resistência à tração e 108% de alongamento. Isso pode indicar que o PBAT apresenta uma maior tenacidade, isto é, maior capacidade de absorção de energia, porém baixa rigidez, em contraste com o PBS [44]. Portanto, justificando as expressivas reduções nas propriedades mecânicas, diminuição do módulo elástico e resistência à tração do PBS mediados pela adição de PBAT. Além disso, as diminuições nas propriedades mecânicas também podem estar relacionadas com a transesterificação que ocorre entre as ligações éster-éster nas blendas de PBS/PBAT durante o processo de fusão [45]. A transesterificação é um mecanismo de troca que pode ajudar na formação de um novo tipo de ligação éster entre os componentes das misturas [46], a qual pode gerar um melhoramento na miscibilidade, compatibilidade, cristalinidade e propriedades mecânicas [47].

O índice de fluidez do PBAT usado neste trabalho é menor do que o do PBS [8]. Sugere-se que o índice de fluidez do PBAT pode ter aumentado conforme a degradação sofrida durante o seu armazenamento. Como o índice de fluidez e a viscosidade são inversamente proporcionais [48], a viscosidade do PBAT é maior do que a do PBS. Quando a viscosidade do PBAT é maior, os grãos do PBAT não podem se dispersar de maneira uniforme e formar interações de hidrogênio efetivas se a concentração for inferior a 50% na blenda [49]. Este efeito aliado ao fato de o PBAT ser mais hidrofóbico do que o PBS [50], pode ter levado a uma menor interface, mobilidade da cadeia reduzida e consequentemente uma menor resistência à tração [41].

As diminuições discretas nos índices de cristalinidade acompanhadas pelo aumento dos tamanhos médios de cristais como consequente incremento de PBAT nas blendas (Tabela 2) foram associadas com as tendências de decréscimo do módulo elástico e limite de resistência à tração dos filmes (Tabela 4). O aumento crescente de PBAT e as mudanças de fase cristalina resultam em uma diminuição da adesão interfacial dos constituintes da matriz polimérica e

consequentemente ao decréscimo nas propriedades mecânicas. Essa tendência também foi observada em estudos prévios com blendas de PHBV/ PBS e PHB/ PBS [51]. Além disso, a orientação da distribuição dos eixos de cadeias de cristais (eixo *c*) também pode estar associada ao decréscimo nas propriedades mecânicas dos filmes [52]. Apesar disso, experimentos adicionais seriam necessários para avaliar a contribuição da orientação dos cristais nas propriedades mecânicas.

Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Os resultados das avaliações de espessura e de permeabilidade ao vapor de água podem ser visualizados na Tabela 5. É possível observar que com o incremento da concentração de PBAT, os valores de permeabilidade também aumentam. Nota-se que o valor de permeabilidade do PBS puro observado em F1 aumenta aproximadamente 82% quando se acrescenta 50% em massa do PBAT com prazo de validade ultrapassado, como pode ser visto para a formulação F5. Somente a partir da formulação F4 é que há diferença significativa entre as demais. Os valores de permeabilidade deste estudo foram ligeiramente superiores quando comparados as blendas de PBS/PBAT preparadas por Costa et al. (2020) [28]. Os valores de espessura são semelhantes aos previamente reportados na literatura [5, 41].

O aumento expressivo na PVA foi atribuído ao aumento da concentração de PBAT no filme. Além disso, o tempo de armazenamento prolongado e a consequente degradação do PBAT também podem ter contribuído com o aumento da PVA. A clivagem hidrolítica dos grupos éster nas regiões amorfas [53] é apontada como a principal causadora do aumento da capacidade de sorção de água em poliésteres como o PBAT e consequente maior permeação através do filme. Siracusa et al. (2015) [54] fizeram uma termodegradação simulada em filmes de PBS e constataram que as propriedades de barreira a gases foram fortemente influenciadas pelo estado de degradação do polímero. Portanto, corroborando os resultados obtidos no presente estudo.

Tabela 5 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes PBS/PBAT.

Formulações	Vapor de água $10^{-7} \times (\text{mol Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1})$	Espessura (mm)
F1	1.7 ± 0.001^a	0.091 ± 0.002^a
F2	2.31 ± 0.007^a	0.048 ± 0.001^a
F3	2.7 ± 0.002^a	0.066 ± 0.008^a
F4	3.08 ± 0.007^b	0.121 ± 0.002^b
F5	3.1 ± 0.003^b	0.107 ± 0.002^b

Legenda: (PBS/PBAT%) F1: 100/0; F2: 80/20; F3: 70/30; F4: 60/40; F5: 50/50.

O aumento nos valores de permeabilidade também pode ser atribuído à baixa cristalinidade intrínseca ao PBAT. A formulação F1 (PBS puro) apresenta um grau de cristalinidade de 21%, em comparação com o filme F5 que é de 18,1% (Tabela 2). A diminuição da cristalinidade pode levar a um aumento na permeabilidade ao vapor de água [55]. Isso quer dizer que quando a estrutura se torna mais amorfa, há uma maior mobilidade das cadeias poliméricas permitindo a perfusão de moléculas de água em espaços intersticiais [56]. Além disso, o menor conteúdo de fase cristalina na estrutura supramolecular resulta em menor preenchimento dos espaços intersticiais aumentando a permeabilidade ao vapor água [57]. Efeitos semelhantes foram observados nos trabalhos de Bumbudsanpharoke et al. (2022) [29] e Pan et al. (2017) [58].

4 CONCLUSÃO

O reaproveitamento do PBAT foi possível para preparação da blenda com o PBS pela técnica de extrusão, sendo que as duas matrizes poliméricas apresentam uma compatibilidade equiparável aos trabalhos da literatura que usaram o PBAT em condições normais. O presente estudo demonstrou a viabilidade do reaproveitamento do PBAT que pode se estender a outras condições de degradação deste polímero.

De uma maneira geral, o incremento da concentração de PBAT nas blendas resultou em alterações nas propriedades físicas, morfológicas, mecânicas e de permeabilidade avaliadas. Os filmes preparados podem ser direcionados para as aplicações desejadas considerando os resultados obtidos na caracterização mecânica e de permeabilidade ao vapor de água em função de suas respectivas finalidades.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de financiamento 88887.596338/2020-00.

REFERÊNCIAS

- [1] IAN TESIO. Statista. Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2020. 2021. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>. Acesso em: 04 maio 2023.
- [2] STEVE TOLOKEN. Plastics News. WWF: Plastic pollution to double by 2030. 2019. Disponível em: <https://www.plasticsnews.com/article/20190308/NEWS/190305399/wwf-plastic-pollution-to-double-by-2030>. Acesso em: 04 maio 2023.
- [3] DEDIEU, Isabelle; PEYRON, Stéphane; GONTARD, Nathalie; AOUF, Chahinez. The thermo-mechanical recyclability potential of biodegradable biopolyesters: perspectives and limits for food packaging application. **Polymer Testing**, [S.L.], v. 111, p. 107620, jul. 2022.
- [4] JIAN, Jiao; XIANGBIN, Zeng; XIANBO, Huang. An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT. **Advanced Industrial And Engineering Polymer Research**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 19-26, jan. 2020.
- [5] BOONPRASERTPOH, Aekartit; PENTRAKOON, Duanghathai; JUNKASEM, Jirawut. Investigating Rheological, Morphological and Mechanical Properties of PBS/PBAT blends. **Journal Of Metals**, [S.L.], v. , p. 1, 2017.
- [6] CHAVES, Rodrigo Paulino; FECHINE, Guilhermino José Macêdo. Thermo stabilisation of poly (butylene adipate-co-terephthalate). **Polímeros**, [S.L.], v. 26, n. 2, p. 102-105, 14 jun. 2016.
- [7] AL-ITRY, Racha; LAMNAWAR, Khalid; MAAZOUZ, Abderrahim. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 97, n. 10, p. 1898-1914, out. 2012.
- [8] BASF. Product Information. 2021. Disponível em: https://download.basf.com/p1/8a8082587fd4b608017fd63230bf39c4/en/ecoflex%3Csup%3E%3C2%AE%3Csup%3E_F_Blend_C1200_Product_Data_Sheet_English.pdf. Acesso em: 04 maio 2023.
- [9] MUTHURAJ, Rajendran; MISRA, Manjusri; MOHANTY, A.K.. Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 132, n. 27, n.p , 10 abr. 2015.
- [10] PHOTHISARATTANA, Danaya; WONGPHAN, Phanwipa; PROMHUAD, Khwanchat; PROMSORN, Juthathip; HARNKARNSUJARIT, Nathdanai. Blown film extrusion of PBAT/TPS/ZnO nanocomposites for shelf-life extension of meat packaging.

Colloids And Surfaces B: Biointerfaces, [S.L.], v. 214, p. 112472, jun. 2022

[11] RAY, Suprakas Sinha; BANERJEE, Ritima. Synthesis, properties, advantages, and challenges of bio-based and biodegradable polymers used for the preparation of blends with polylactide. **Sustainable Polylactide-Based Blends**, [S.L.], p. 51-78, 2022

[12] SILVA, Ramon Geraldo Campos; FERREIRA, Tatiana Felix; BORGES, Élcio Ribeiro. Identification of potential technologies for 1, 4-Butanediol production using prospecting methodology. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 95, n. 12, p. 3057-3070, 25 jul. 2020.

[13] ALIOTTA, Laura; SEGGIANI, Maurizia; LAZZERI, Andrea; GIGANTE, Vito; CINELLI, Patrizia. A Brief Review of Poly (Butylene Succinate) (PBS) and Its Main Copolymers: synthesis, blends, composites, biodegradability, and applications. **Polymers**, [S.L.], v. 14, n. 4, p. 844, 21 fev. 2022.

[14] ALIOTTA, Laura; GIGANTE, Vito; COLTELLI, Maria-Beatrice; LAZZERI, Andrea. Volume Change during Creep and Micromechanical Deformation Processes in PLA–PBSA Binary Blends. **Polymers**, [S.L.], v. 13, n. 14, p. 2379, 20 jul. 2021.

[15] CHEN, Guang-Xin; YOON, Jin-San. Thermal stability of poly(l-lactide)/poly(butylene succinate)/clay nanocomposites. **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 88, n. 2, p. 206-212, maio 2005.

[16] XU, Jin; CHEN, Yanfei; TIAN, Yuanfang; YANG, Zhaojie; ZHAO, Zhixin; DU, Wenhao; ZHANG, XI. Effect of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium halide on the structure and tensile property of PBS/corn starch blends. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 172, p. 170-177, mar. 2021.

[17] ARRIGO, R.; D'ANNA, A.; FRACHE, A. Fully bio-based ternary polymer blends: structural characterization and mechanical behavior. **Materials Today Sustainability**, [S.L.], v. 21, p. 100314, mar. 2023.

[18] TAKTAK, S.; GHORBEL, N.; HAMMAMI, H.; FAKHFAKH, S.; RONDOT, S.; JBARA, O.. Characterization of compatibility of Polypropylene/Poly(butylene succinate) blends: impact of weight ratios on interfacial polarization. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 368, p. 120633, dez. 2022.

[19] MUTHURAJ, Rajendran; MISRA, Manjusri; MOHANTY, Amar Kumar. Binary blends of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and poly(butylene succinate): a new matrix for biocomposites applications. **Aip Conference Proceedings**, [S.L.], n.p, 2015.

[20] KATEKHONG, Wattinee; WONGPHAN, Phanwipa; KLINMALAI, Phatthranit; HARNKARNSUJARIT, Nathdanai. Thermoplastic starch blown films functionalized by

plasticized nitrite blended with PBAT for superior oxygen barrier and active biodegradable meat packaging. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 374, p. 131709, abr. 2022.

[21] CORREIA, Paulo Romano Cruz; SANTANA, Jamille Santos; RAMOS, Ingrid Graça; SANT'ANA, Antônio Euzébio Goulart; GOULART, Henrique Fonseca; DRUZIAN, Janice Izabel. Development of Membranes Composed of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) and Activated Charcoal for Use in a Controlled Release System of Pheromone. **Journal Of Polymers And The Environment**, [S.L.], v. 27, n. 8, p. 1781-1789, 20 maio 2019.

[22] ASTM D882-02. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. 2010. Disponível em: <https://www.astm.org/d0882-02.html>. Acesso em: 04 maio 2023.

[23] ASTM E96/E96M-12. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. 2013. Disponível em: https://www.astm.org/e0096_e0096m-12.html. Acesso em: 04 maio 2023.

[24] MALLARDO, Salvatore; VITO, Valentina de; MALINCONICO, Mario; VOLPE, Maria Grazia; SANTAGATA, Gabriella; LORENZO, Maria Laura di. Poly(butylene succinate)-based composites containing β -cyclodextrin/d-limonene inclusion complex. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 79, p. 82-96, jun. 2016.

[25] ROSA, Bruna dos Santos; MERLINI, Claudia; LIVI, Sébastien; BARRA, Guilherme Mariz de Oliveira. Development of Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Filled with Montmorillonite-Polypyrrole for Pressure Sensor Applications. **Materials Research**, [S.L.], v. 22, n. 2, n.p , 2019.

[26] SHI, Ke; LIU, Yun; HU, Xueyan; SU, Tingting; LI, Ping; WANG, Zhanyong. Preparation, characterization, and biodegradation of poly(butylene succinate)/cellulose triacetate blends. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 114, p. 373-380, jul. 2018.

[27] NOBILE, Maria Rossella; CROCITTI, Andrea; MALINCONICO, Mario; SANTAGATA, Gabriella; CERRUTI, Pierfrancesco. Preparation and characterization of polybutylene succinate (PBS) and polybutylene adipate-terephthalate (PBAT) biodegradable blends. **Aip Conference Proceedings**, [S.L.], n.p , 2018.

[28] COSTA, Anna Raffaella de Matos; CROCITTI, Andrea; CARVALHO, Laura Hecker de; CARROCCIO, Sabrina Carola; CERRUTI, Pierfrancesco; SANTAGATA, Gabriella. Properties of Biodegradable Films Based on Poly(butylene Succinate) (PBS) and Poly(butylene Adipate-co-Terephthalate) (PBAT) Blends. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 10, p. 2317, 10 out. 2020.

[29] BUMBUDSANPHAROKKE, Nattinee; WONGPHAN, Phanwipa; PROMHUAD,

Khwanchat; LEELAPHIWAT, Pattarin; HARNKARNSUJARIT, Nathdanai. Morphology and permeability of bio-based poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(butylene succinate) (PBS) and linear low-density polyethylene (LLDPE) blend films control shelf-life of packaged bread. **Food Control**, [S.L.], v. 132, p. 108541, fev. 2022.

[30] LOPES, Henrique Solowej Medeiros; OLIVEIRA, Gean Henrique Marcatto de; MAIA, Thiago Henrique Silveira; RENDA, Carmen Greice; LUCAS, Alessandra de Almeida. Transesterification of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and poly(butylene succinate) (PBS) blends: variations in some processing parameters. **Iranian Polymer Journal**, [S.L.], v. 32, n. 3, p. 313-324, 25 dez.

[31] HU, Dongdong; XUE, Kun; LIU, Zhen; XU, Zhimei; ZHAO, Ling. The essential role of PBS on PBAT foaming under supercritical CO₂ toward green engineering. **Journal Of Co2 Utilization**, [S.L.], v. 60, p. 101965, jun. 2022.

[32] PHUA, Y.J.; CHOW, W.s.; ISHAK, Z.A. Mohd. The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 96, n. 7, p. 1194-1203, jul. 2011.

[33] XIAO, Hanwen; LU, Wei; YEH, Jen-Taut. Crystallization behavior of fully biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 112, n. 6, p. 3754-3763, 15 jun. 2009.

[34] LEMOS, Paulo Vitor França; BARBOSA, Leandro Santos; RAMOS, Ingrid Graça; COELHO, Rodrigo Estevam; DRUZIAN, Janice Izabel. Characterization of amylose and amylopectin fractions separated from potato, banana, corn, and cassava starches. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 132, p. 32-42, jul. 2019.

[35] NOMADOLO, Nomvuyo; DADA, Omotola Esther; SWANEPOEL, Andri; MOKHENA, Teboho; MUNIYASAMY, Sudhakar. A Comparative Study on the Aerobic Biodegradation of the Biopolymer Blends of Poly(butylene succinate), Poly(butylene adipate terephthalate) and Poly(lactic acid). **Polymers**, [S.L.], v. 14, n. 9, p. 1894, 5 maio 2022.

[36] COBO, Fernanda Nardo; SANTANA, Henrique de; CARVALHO, Gizilene Maria de; YAMASHITA, Fábio. Estudo da miscibilidade de blendas de poli (ácido láctico)/ poli (butileno adipato-co-tereftalato) preparadas pelo método de evaporação de solvente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 26, n. 2, n.p, 2021.

[37] JAMALUDDIN, N.; RAZAINA, M.T.; ISHAK, Z.A Mohd. Mechanical and Morphology Behaviours of Polybutylene (succinate)/Thermoplastic Polyurethaneblend. **Procedia Chemistry**, [S.L.], v. 19, p. 426-432, 2016.

[38] LIU, Bo; GUAN, Tonghui; WU, Gang; FU, Ye; WENG, Yunxuan. Biodegradation

Behavior of Degradable Mulch with Poly (Butylene Adipate-co-Terephthalate) (PBAT) and Poly (Butylene Succinate) (PBS) in Simulation Marine Environment. **Polymers**, [S.L.], v. 14, n. 8, p. 1515, 8 abr. 2022.

[39] VETCHER, Alexandre A.; IORDANSKII, Alexey L.. Natural Degradation: polymer degradation under different conditions. **Polymers**, [S.L.], v. 14, n. 17, p. 3595, 31 ago. 2022.

[40] GIGANTE, Vito; COLTELLI, Maria-Beatrice; VANNOZZI, Alessandro; PANARIELLO, Luca; FUSCO, Alessandra; TROMBI, Luisa; DONNARUMMA, Giovanna; DANTI, Serena; LAZZERI, Andrea. Flat Die Extruded Biocompatible Poly(Lactic Acid) (PLA)/Poly(Butylene Succinate) (PBS) Based Films. **Polymers**, [S.L.], v. 11, n. 11, p. 1857, 11 nov. 2019.

[41] BOONPRASERTPOH, Aekartit; PENTRAKON, Duanghathai; JUNKASEM, Jirawut. Effect of PBAT on physical, morphological, and mechanical properties of PBS/PBAT foam. **Cellular Polymers**, [S.L.], v. 39, n. 1, p. 31-41, 19 set. 2019.

[42] DOU, Qiang; CAI, Jun. Investigation on Polylactide (PLA)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/Bark Flour of Plane Tree (PF) Eco-Composites. **Materials**, [S.L.], v. 9, n. 5, p. 393, 19 maio 2016.

[43] TORDJEMAN, Ph.; ROBERT, C.; MARIN, G.; GERARD, P.. The effect of α , β crystalline structure on the mechanical properties of polypropylene. **The European Physical Journal e**, [S.L.], v. 4, n. 4, p. 459-465, abr. 2001.

[44] SRISA, Atcharawan; HARNKARNSUJARIT, Nathdanai. Antifungal films from trans-cinnamaldehyde incorporated poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) for bread packaging. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 333, p. 127537, dez. 2020.

[45] MUTHURAJ, Rajendran; MISRA, Manjusri; MOHANTY, Amar Kumar. Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: reactive extrusion and performance evaluation. **Journal Of Polymers And The Environment**, [S.L.], v. 22, n. 3, p. 336-349, 2 abr. 2014.

[46] JAYAKANNAN, M.; ANILKUMAR, P.. Mechanistic aspects of ester-carbonate exchange in polycarbonate/cycloaliphatic polyester with model reactions. **Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, [S.L.], v. 42, n. 16, p. 3996-4008, 2004.

[47] JOHN, Jacob; MANI, Ramaswamy; BHATTACHARYA, Mrinal. Evaluation of compatibility and properties of biodegradable polyester blends. **Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, [S.L.], v. 40, n. 12, p. 2003-2014, 8 maio 2002.

[48] DUTTA, A.. On viscosity ? melt flow index relationship. **Rheologica Acta**, [S.L.], v. 23, n. 5, p. 565-569, set. 1984.

- [49] JIANG, Guo; WANG, Feng; ZHANG, Shuidong; HUANG, Hanxiong. Structure and improved properties of PPC/PBAT blends via controlling phase morphology based on melt viscosity. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 137, n. 31, p. 48924, 3 jan. 2020.
- [50] BRANDELERO, Renata P. Herrera; GROSSMANN, Maria Victória; YAMASHITA, Fabio. Films of starch and poly(butylene adipate co-terephthalate) added of soybean oil (SO) and Tween 80. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 90, n. 4, p. 1452-1460, nov. 2012.
- [51] MA, Piming; HRISTOVA-BOGAERDS, Denka G.; LEMSTRA, Pieter Jan; ZHANG, Yong; WANG, Shifeng. Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS Blends via In situ Compatibilization Using Dicumyl Peroxide as a Free-Radical Grafting Initiator. **Macromolecular Materials And Engineering**, [S.L.], v. 297, n. 5, p. 402-410, 28 out. 2011.
- [52] YANG, Fan; ZHANG, Caili; MA, Zhirui; WENG, Yunxuan. In Situ Formation of Microfibrillar PBAT in PGA Films: an effective way to robust barrier and mechanical properties for fully biodegradable packaging films. **Acs Omega**, [S.L.], v. 7, n. 24, p. 21280-21290, 10 jun. 2022.
- [53] KIM, Hee-Soo; KIM, Hyun-Joong. Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and bio-composites. **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 93, n. 8, p. 1544-1553, ago. 2008.
- [54] SIRACUSA, Valentina; LOTTI, Nadia; MUNARI, Andrea; ROSA, Marco dalla. Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: gas barrier properties after stressed treatments. **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 119, p. 35-45, set. 2015.
- [55] JOST, V.. Packaging related properties of commercially available biopolymers – An overview of the status quo. **Express Polymer Letters**, [S.L.], v. 12, n. 5, p. 429-435, 2018.
- [56] LIU, Siyuan; LI, Lin; LI, Bing; ZHU, Jie; LI, Xiaoxi. Size effect of carnauba wax nanoparticles on water vapor and oxygen barrier properties of starch-based film. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 296, p. 119935, nov. 2022.
- [57] WU, Feng; MISRA, Manjusri; MOHANTY, Amar K.. Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 117, p. 101395, jun. 2021.
- [58] PAN, Hongwei; HAO, Yanping; ZHAO, Yan; LANG, Xianzhong; ZHANG, Ye; WANG, Zhe; ZHANG, Huiliang; DONG, Lisong. Improved mechanical properties, barrier properties and degradation behavior of poly(butylenes adipate-co-terephthalate)/poly(propylene carbonate) films. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 34, n. 5, p. 1294-1304, 7 abr. 2017.