



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

UTILIZAÇÃO DE ARGILA E SUBPRODUTO DA AGROINDÚSTRIA DE  
MANGA PARA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS RÍGIDAS  
BIODEGRADÁVEIS À BASE DE PHBV

Dahyna Iribarren de Aragão

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadores: Rossana Mara da Silva  
Moreira Thiré  
Paulo Henrique Machado  
Cardoso

Rio de Janeiro

Março de 2019

UTILIZAÇÃO DE ARGILA E SUBPRODUTO DA AGROINDÚSTRIA DE MANGA  
PARA A PRODUÇÃO DE EMBALAGENS RÍGIDAS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE  
PHBV

Dahyna Iribarren de Aragão

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DE ENGENHARIA  
DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO  
DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS

Examinada por:



---

Prof.<sup>a</sup> Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc



---

Paulo Henrique Machado Cardoso, M.Sc.



---

Marcelo Ferreira Leão de Oliveira, D.Sc



---

Prof.<sup>a</sup> Renata Antoun Simão, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2019

Aragão, Dahyna Iribarren

Utilização de argila e subproduto da agroindústria de manga para produção de embalagens rígidas biodegradáveis à base de PHBV/ Dahyna Iribarren de Aragão – Rio de Janeiro: UFRJ / ESCOLA POLITÉCNICA, 2019.

ix, 60, p.: il.; 29,7 cm

Orientadores: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Paulo Henrique Machado Cardoso

Projeto de Graduação – UFRJ / Escola Politécnica / Engenharia de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 46-53

1. Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) - PHBV.
  2. Subproduto agroindustrial.
  3. Bionanocompósitos.
  4. Embalagens biodegradáveis.
  5. Argila lamelar, I. Thiré, Rossana Mara da Silva Moreira *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia de Materiais
- III. Título.

## Agradecimentos

A Deus, por ter me amparado ao longo de toda a minha vida e por ser minha fortaleza, permitindo que eu consiga ultrapassar todos os obstáculos e que siga realizando todos os meus sonhos.

Aos meus pais, Paulo César Pires de Aragão e Maria Luiza Iribarren de Aragão, que me deram suporte, amor e sempre me incentivaram a alcançar todos os meus objetivos.

A toda a minha família pelo incentivo, e em especial a minha avó Cleuza Magalhães e ao meu irmão Ruhany Iribarren de Aragão, por acompanharem de perto toda a caminhada.

A minha orientadora Rossana Thiré por ter me acompanhado durante boa parte da faculdade, por ter acreditado em mim e por ter compartilhado comigo parte de seu conhecimento.

Ao meu orientador Paulo Henrique Cardoso por ter aceitado me orientar desde 2015, inicialmente como aluna de Iniciação Científica e posteriormente como orientada de Projeto Final. Ao longo de todos os anos agradeço por toda paciência e por toda amizade que desenvolvemos. Agradeço em especial por essa última etapa e por não ter medido esforços para me orientar mesmo a distância.

A todos os amigos que fiz na graduação ao longo dos seis anos de curso e em especial ao Victor Hugo Araújo e Bruno Felipe Almeida, que me acompanharam desde o primeiro dia de aula, e a Bruna Almeida, uma caloura maravilhosa que se tornou uma grande amiga.

Aos amigos do Laboratório de Biopolímeros, Jean, Flávia, Marianna, Bruna, Aline Marcelli, Agnes, Taís e Javier. Ao longo da graduação pude compartilhar minhas angústias e alegrias com todos, e isso fez toda a diferença durante a caminhada. Nos tornamos a família biopoli.

Aos meus amigos da vida que ao longo dessa trajetória estiveram do meu lado e me deram todo apoio e suporte necessário, em especial nesta última etapa, Gabriella Sá, Marcelly Castelar, Viviane Cozendey, Marcela Farah, Raquel Lemos, Nathália Pontes e Lucas Tonette.

A todas as pessoas que em algum momento estiveram ao meu lado e foram grandes incentivadoras durante a graduação e por situações da vida já não estão mais presentes.

Aos professores da graduação de Engenharia de Materiais, que contribuíram com o meu aprendizado ao longo do curso e que, de alguma forma, com a realização deste projeto.

À PHB Industrial pela doação do PHBV.

À Dra. Aldavilma Cardoso Lima pela doação das argilas.

Ao Núcleo de Excelência em Reciclagem e Desenvolvimento Sustentável (NERDES) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), coordenado pela Profa. Elen Pacheco, pela utilização da extrusora dupla rosca e do peletizador.

Ao Laboratório de Misturas Poliméricas e Compósitos Condutores (LMPCC) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), coordenado pela Profa. Bluma Guenther, pela utilização da mini injetora.

Ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), coordenado pela Profa. Maria Inês Tavares, pelas análises de RMN.

Ao Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN) do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) pelas análises térmicas realizadas pela Dra. Léa Lopes.

À Dra. Antonieta Middea do Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelas análises de difração de raio-X.

À pesquisadora Edla Maria Bezerra Lima, da Embrapa Agroindústria de Alimentos, pela doação da casca do caroço de manga.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

UTILIZAÇÃO DE ARGILA E SUBPRODUTO DA AGROINDÚSTRIA DE MANGA  
PARA A PRODUÇÃO DE EMBALAGENS RÍGIDAS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE  
PHBV

Dahyna Iribarren de Aragão

Março/2019

Orientadores: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Paulo Henrique Machado Cardoso

Curso: Engenharia de Materiais

A produção do suco de manga gera elevada quantidade de subproduto (aproximadamente 30-60% do peso total da fruta). O aproveitamento deste subproduto é de grande importância devido à dificuldade de transporte e de armazenamento e do detrimento causado ao meio ambiente com sua incorreta disposição em aterros sanitários. Uma alternativa para agregar valor ao resíduo da mangicultura e contornar os problemas ambientais poderia ser a sua utilização como reforço de matrizes poliméricas biodegradáveis. Neste trabalho, biocompósitos de PHBV/casca do caroço de manga (CM) contendo diferentes teores de carga foram produzidos por moldagem por injeção. A utilização de argilas comerciais como agente compatibilizante também foi avaliada. Os resultados mostraram modificações na morfologia, no grau de cristalinidade e nas propriedades térmicas dos filmes em função do teor de carga e do tipo de argila utilizados. Tendo em vista os resultados das caracterizações microestrutural e térmica e, visando a utilização da maior quantidade possível de subproduto, os biocompósitos contendo 10% de CM e montmorilonita organofílica PHBV/CM10/MMT-O apresentam-se como candidatos em potencial para a produção de embalagens biodegradáveis.

Palavras-chave: Poli(3-hidroxi-butarato-co-3-hidroxi-valerato) - PHBV, Subproduto agroindustrial, Bionanocompósitos, Embalagens biodegradáveis, Argila lamelar.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer.

THE USE OF CLAY AND MANGO AGROINDUSTRY BYPRODUCT FOR THE PRODUCTION OF RIGID BIODEGRADABLE FILMS USING PHBV MATRIX

Dahyna Iribarren de Aragão

Março/2019

Advisors: Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Paulo Henrique Machado Cardoso

Course: Materials Engineering

The production of mango juice generates a high amount of residue (approximately 30-60% of the total fruit weight). The use of this waste is of great importance due to the difficulty of transport and storage and the detriment caused to the environment with its incorrect disposal in landfills. The objective of this work was to evaluate the possibility of using this residue as a reinforcement in the production by injection molding of rigid biocomposite films with PHBV matrix. An alternative to add value to this by-product and to circumvent environmental problems could be its use as a reinforcement of biodegradable polymer matrices. In this work, biocomposites of PHBV/tegument (CM) containing different load contents were produced by injection molding. The use of commercial clays as compatibilizing agent was also evaluated. The results showed that there was a change in the morphology, the degree of crystallinity and the thermal properties of the films in function of the tegument content and the type of clay used. Considering the results of the microstructural and thermal characterization and aiming at the use of the largest possible by-product, biocomposites containing 10% tegument and organophilic montmorillonite PHBV/CM10/MMT-O present themselves as potential candidates for the production of packages biodegradable.

Keywords: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) - PHBV, Agroindustrial subproduct, bionanocomposites, biodegradable packaging, Lamellar clay.

## Sumário

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | Introdução .....  | 1  |
| 1.1   | Objetivo.....   | 3  |
| 1.1.1 | Objetivos específicos .....   | 3  |
| 2     | Revisão Bibliográfica.....  | 4  |
| 2.1   | Materiais biocompósitos .....   | 4  |
| 2.2   | Matrizes poliméricas biodegradáveis .....                                   | 5  |
| 2.2.1 | Polihidroxialcanoatos – PHAs .....  | 7  |
| 2.3   | Subproduto da produção de sucos e polpas de manga .....                     | 10 |
| 2.4   | Argilas .....   | 13 |
| 2.4.1 | Bentonita .....   | 16 |
| 2.4.2 | Montmorilonita .....  | 16 |
| 3     | Materiais e Métodos.....  | 17 |
| 3.1   | Materiais.....  | 17 |
| 3.2   | Métodos.....  | 19 |
| 3.2.1 | Produção de biocompósitos de PHBV com CM e argilas .....                    | 19 |
| 3.2.2 | Caracterização dos biocompósitos e das cargas.....                          | 22 |
| 4     | Resultados e Discussões .....   | 25 |
| 4.1   | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....    | 25 |
| 4.2   | Difração de raios-X (DRX).....  | 26 |
| 4.3   | Análise Termogravimétrica (TGA).....  | 32 |
| 4.4   | Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....                           | 34 |
| 4.5   | Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN <sup>1</sup> H)..... | 38 |
| 4.6   | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                              | 40 |
| 5     | Conclusão.....  | 44 |

|   |                                |    |
|---|--------------------------------|----|
| 6 | Referência Bibliográfica ..... | 46 |
|   | Anexo.....                     | 54 |

# 1 Introdução

O Brasil é considerado o 4º maior produtor de lixo plástico no mundo, produzindo 11,3 milhões de toneladas em 2018. Dentre esses, 91% foram coletados, mas apenas 1,28% foram efetivamente reciclados (PORTAL WWF, 2019). A produção excessiva de plásticos convencionais causa uma série de impactos ambientais como emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e acúmulo a longo prazo no meio ambiente devido à sua não-biodegradabilidade (EMADIAN *et al.*, 2017, OKAN *et al.*, 2019). Estes produtos ao serem descartados no meio ambiente demoram 100 anos em média para que sua total decomposição ocorra, elevando a quantidade de lixo sólido na natureza (ROSA *et al.*, 2001).

Uma alternativa ao uso dos polímeros convencionais, como o polietileno e o polipropileno, é a utilização de polímeros biodegradáveis, uma vez que esses polímeros degradam-se sob a ação de microrganismos, como bactérias, algas e fungos, em um curto período de tempo – de 6 a 12 meses em média – sem prejudicar o meio ambiente (COUTINHO *et al.*, 2004, IGGUI *et al.*, 2015).

Dentre esses polímeros biodegradáveis destaca-se o poli(3-hidroxi-butarato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV), um polímero pertencente à família dos polihidroxi-alcenoatos (PHAs) que tem ganhado grande atenção devido sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades mecânicas similares a de alguns polímeros sintéticos (ZEMBOUAI *et al.*, 2018). Este poliéster é particularmente considerado um polímero promissor para aplicações biomédicas e produtos de curta duração, como embalagens (CRÉTOIS *et al.*, 2014). Contudo, há alguns fatores limitantes e que restringem a sua utilização em substituição de polímeros sintéticos para algumas aplicações, como elevado grau de cristalinidade, baixo alongamento na ruptura, estreita janela de processamento e alto custo em relação aos polímeros provenientes do petróleo (THIRÉ *et al.*, 2011). O preço de 1 Kg de PHA varia de 1,50 a 5,00 €, enquanto que o preço de 1 Kg de polipropileno varia de 0,20 a 0,40 € (URTUVIA *et al.*, 2014).

Uma alternativa para contornar os fatores limitantes do PHBV e torná-lo competitivo com os polímeros convencionais é o desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos. Assim, o custo é diminuído e as propriedades do material podem ser mantidas ou melhoradas.

O uso e aplicação de produtos e resíduos agroindustriais no desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos poliméricos está aumentando devido à demanda por materiais sustentáveis e aumento da consciência em relação aos problemas atuais ambientais (MOTAUNG & LINGANISO, 2018). Esses resíduos possuem uma grande disponibilidade e

um baixo preço (TORRES-GINER *et al.*, 2018). O uso de subprodutos agrícolas para produção de compósitos é vantajoso para a economia, meio ambiente e tecnologia, devido à sua baixa demanda de energia de fabricação, baixa emissão de CO<sub>2</sub> e alto nível de biodegradabilidade quando comparados a compósitos poliméricos termoplásticos reforçados com cargas inorgânicas (PRITHIVIRAJAN *et al.*, 2015).

Em 2010, o Brasil foi um dos oito maiores produtores de manga no mundo com uma produção de mais de mil toneladas (CORDEIRO *et al.*, 2014). A indústria da manga para polpas e sucos gera em torno de 1 tonelada por ano de subprodutos como cascas e caroços (sementes), o que representa aproximadamente 30-60% do peso total da fruta (GOULART *et al.*, 2018, JUNIOR *et al.*, 2015, NAMNGAM & PINSIRODOM *et al.*, 2017, JAHURUL *et al.*, 2015). O caroço da manga consiste de duas partes: tegumento e amêndoa. O tegumento é a camada mais externa do caroço, sendo composta por grande quantidade de celulose, hemicelulose e lignina. Enquanto que a amêndoa é a parte mais interna, sendo composta por amido, celulose, hemicelulose, lignina e ácidos graxos (HENRIQUE *et al.*, 2013).

Se não descartado de forma correta esse resíduo pode trazer problemas para o meio ambiente. Seguindo o exemplo de outros materiais lignocelulósicos, assim como as fibras vegetais, uma alternativa para agregar valor ao resíduo da manga e contornar os problemas ambientais poderia ser a sua utilização como reforço em matrizes poliméricas biodegradáveis, visando à produção de biocompósitos. Estes novos compósitos biodegradáveis poderiam ser utilizados na área de embalagens, por exemplo, em substituição aos plásticos sintéticos convencionais.

De forma geral, os compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas têm sido considerados como materiais inovadores em diversas aplicações. Em comparação com as fibras sintéticas, as fibras lignocelulósicas apresentam uma série de vantagens, tais como: são obtidas a partir de recursos renováveis, são biodegradáveis, apresentam baixo custo e possuem baixa densidade. No entanto, a pouca adesão interfacial entre as fibras hidrofílicas e a matriz polimérica, em geral, hidrofóbica, a elevada absorção de água e a baixa estabilidade térmica das fibras são fatores que têm dificultado a produção e a utilização industrial destes materiais. Uma forma de contornar estas limitações é a incorporação de nanocargas inorgânicas, em especial argilas lamelares, aos compósitos contendo fibras vegetais. As nanoargilas são geralmente selecionadas devido a suas dimensões e sua elevada razão de aspecto (SABA *et al.*, 2014).

Neste trabalho, foram processados e caracterizados bionanocompósitos de PHBV/subproduto da indústria da manga/argila. Foram avaliadas a bentonita sódica e a montmorilonita modificada com octadecilamina (organofílica).

## **1.1 Objetivo**

O objetivo deste estudo foi processar e caracterizar bionanocompósitos de poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV)/casca do caroço de manga/argila, buscando uma alternativa para o aproveitamento do subproduto da indústria de manga e de avaliar a utilização da bentonita sódica e da montmorilonita modificada como agente compatibilizante.

As porcentagens em massa de casca do caroço de manga (tegumento) utilizadas em relação à quantidade de PHBV foram 5%, 10% e 15%. A porcentagem de argila foi fixada em 1% (m/m) para todos os filmes, tanto com a bentonita sódica quanto com a montmorilonita modificada.

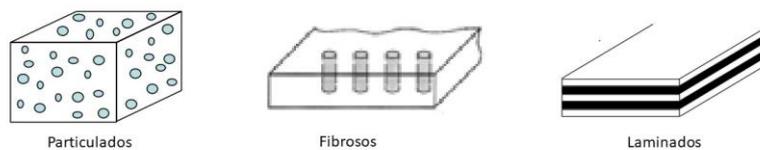
### **1.1.1 Objetivos específicos**

- Processar filmes rígidos de bionanocompósitos de PHBV/casca do caroço de manga com bentonita sódica ou com montmorilonita modificada com octadecilamina como agente compatibilizante;
- Caracterizar a casca da manga, as argilas utilizadas e os filmes de bionanocompósitos quanto suas propriedades térmicas, físico-químicas e morfológicas.
- Avaliar o efeito da inserção da carga na matriz polimérica.
- Avaliar a viabilidade da utilização das argilas como agentes compatibilizantes e discutir a importância da sua modificação para a interação da carga com a matriz polimérica.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Materiais biocompósitos

Os compósitos são materiais onde há a presença de duas ou mais fases em escala macroscópica, os quais são projetados para ter propriedades superiores ao dos materiais constituintes quando atuam de forma independente (KHAN *et al.*, 2018). Apresentam uma fase contínua, chamada de matriz e outra descontínua, também chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos estão associadas às propriedades dos elementos constituintes, como adesão da fase dispersa à contínua, concentração de fase dispersa, geometria, dentre outros fatores. Existem três principais tipos de compósitos e estão relacionados à natureza da fase dispersa: compósitos particulados, fibrosos e laminados (Figura 1) (MARINUCCI, 2011).



**Figura 1: Tipos de compósitos.**

Os compósitos particulados são aqueles cuja as fases dispersas são partículas. Estas partículas podem possuir formatos variados e tem como vantagem geralmente o aumento da rigidez ou melhora de propriedades térmicas e elétricas de uma matriz. Os fibrosos são aqueles onde a fase dispersa está em forma de fibras. Já o laminado, as fibras estão dispostas como lâminas em camadas (MARINUCCI, 2011).

Os biocompósitos, ou também chamados “compósitos verdes”, são aqueles que possuem matrizes poliméricas biodegradáveis e cargas naturais como fase dispersa (MITRA, 2014). Sendo ambos os componentes biodegradáveis, espera-se que o compósito também seja biodegradável (AVEROUS & BOQUILLON, 2004).

A seleção do processo de fabricação dos materiais compósitos depende de seus materiais constituintes, sendo a matriz o principal componente a ser analisado (GIBSON, 2012). A forma do produto final e as propriedades pretendidas para que seu desempenho responda ao esperado também deve ser levado em consideração nessa escolha. No caso de compósitos poliméricos, métodos que podem ser utilizados são: pultrusão, moldagem por compressão, injeção, evaporação do solvente (*casting*), dentre outros (GIBSON, 2012).

O processo de extrusão torna possível converter uma mistura de materiais em um produto com características específicas, como forma e densidade uniformes. Quando aquecido, um ou mais componentes da mistura fundem enquanto a massa plástica está sendo extrusada. À medida que o material extrusado é ejetado da máquina, ele resfria e solidifica. Em seguida, esse novo material pode ser submetido a outros processos (CENSI *et al.*, 2018).

O processo de injeção permite a fabricação de peças com geometria mais complexas e em grande quantidade. Oferece vantagens como deformação e encolhimento mínimo da parte dos materiais biocompósitos e produção de peças prontas sem necessidade de acabamento (FARUK *et al.*, 2013). É considerado o melhor método de fabricação de compósitos, uma vez que induz uma melhor mistura entre as fibras e a matriz (LALA *et al.*, 2018).

## **2.2 Matrizes poliméricas biodegradáveis**

As matrizes são as fases contínuas de um compósito, atuam como meio de distribuição das tensões, criam proteção contra ações externas e ajudam na dispersão da fase descontínua. A interação entre essas duas fases determina a resistência final do compósito e por isso é essencial que as forças de ligação entre elas sejam boas. Os materiais usados como matrizes podem ser polímeros, cerâmicos e metais (CALLISTER, 2013; MARINUCCI, 2011).

Os polímeros são macromoléculas compostas por unidades de repetição denominadas meros, sendo essas ligadas através de ligações covalentes (CANEVAROLO, 2006). Eles podem ser classificados de diversas formas, dentre elas com relação à sua fusibilidade e solubilidade, que determinam o tipo de processamento adequado. De acordo com a fusibilidade, os polímeros são divididos entre termorrígidos e termoplásticos (MANO & MENDES, 2004).

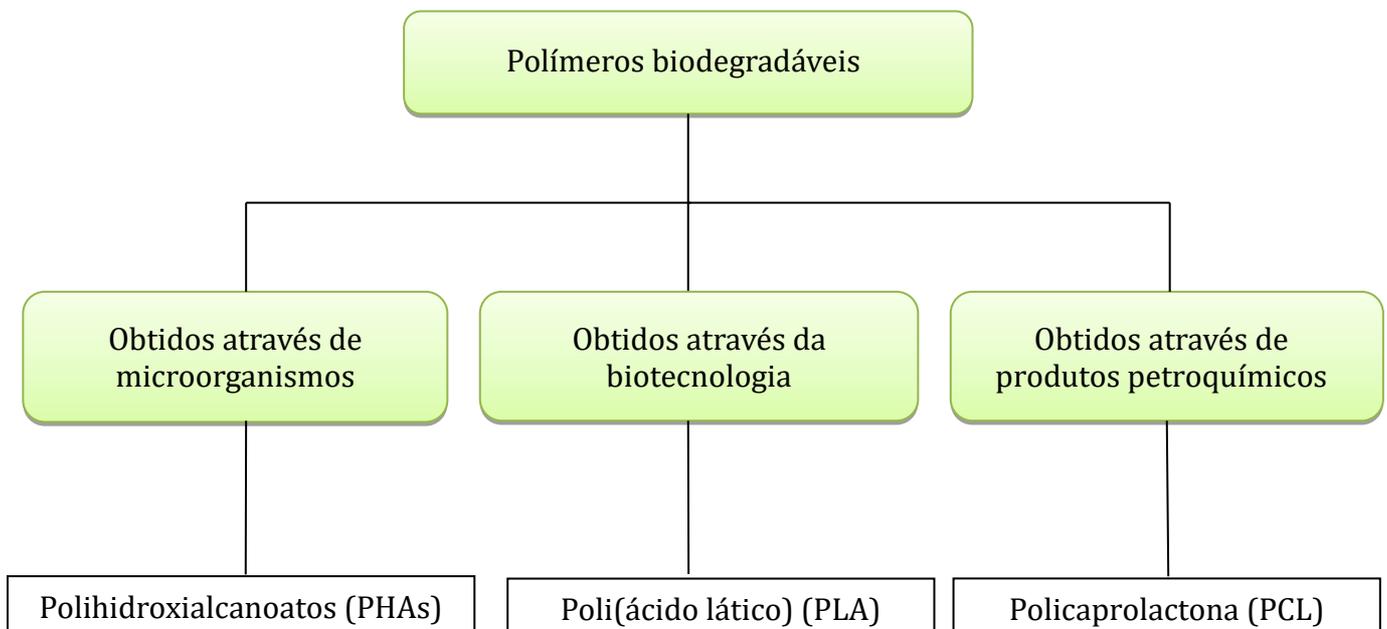
Os termoplásticos são polímeros que possuem apenas ligações secundárias, como ligações de hidrogênio e Van der Waals, entre suas cadeias poliméricas. Quando são submetidos a um aumento de temperatura e pressão, as ligações secundárias podem ser

quebradas, tornando o polímero fluido e moldável. Quando retirados dessas condições, as ligações secundárias são restauradas e o polímero se solidifica na forma desejada. Esse processo se repete de acordo com a oscilação das condições de temperatura e pressão, desta forma esse processo é reversível (CANEVAROLO, 2006; MANO & MENDES, 2004).

Os termorrígidos são polímeros que possuem suas cadeias poliméricas ligadas entre si por ligações primárias (ligações cruzadas). Essas ligações são formadas durante a reação de cura, dando origem a uma estrutura tridimensional. Após a cura, esses materiais se tornam infusíveis, logo o seu processo é irreversível. Sendo assim, os polímeros termorrígidos devem ser moldados antes da cura (sem as ligações cruzadas) (CANEVAROLO, 2006).

Os polímeros biodegradáveis são polímeros termoplásticos que se degradam e se decompõem pela ação de diversos tipos de microrganismos, como fungos, bactérias e leveduras que estão presentes no meio ambiente. Ao se decompor geram moléculas simples, como dióxido de carbono e água (SATHYA *et al.*, 2018). A degradação pode ocorrer através de microrganismos presentes em diferentes ecossistemas, como solo e meios marinhos (EMADIAN *et al.*, 2017).

Os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos através de microrganismos, biotecnologia ou de produtos petroquímicos, como podemos ver no fluxograma (Figura 2) (AVEROUS & BOQUILLON, 2004).



**Figura 2: Fluxograma com os tipos de polímeros biodegradáveis e alguns exemplos (Adaptado de AVEROUS & BOQUILLON, 2004).**

O processo de degradação de alguns polímeros biodegradáveis é chamado de compostagem. Compostagem é o processo onde a matéria orgânica é convertida em CO<sub>2</sub> e materiais presentes no solo, como húmus, através da atividade de um grupo de microorganismos (EMADIAN *et al.*, 2017).

Segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM), o plástico compostável é um plástico que sofre degradação por processos biológicos durante a compostagem para produzir CO<sub>2</sub>, água, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e não deixa resíduos visualmente distinguíveis ou tóxicos. Desta forma todos os polímeros compostáveis são biodegradáveis, mas nem todos os polímeros biodegradáveis são compostáveis (EMADIAN *et al.*, 2017).

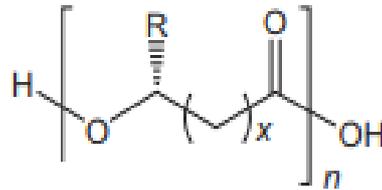
### 2.2.1 Polihidroxialcanoatos – PHAs

Os polihidroxialcanoatos (PHAs) são uma família de biopolímeros<sup>1</sup> produzidos por numerosos microrganismos a partir de uma variedade de substratos, incluindo açúcares e ácidos graxos. Estes biopolímeros são sintetizados e armazenados como carbono intracelular e como reserva energética no microrganismo sob limitação nutricional de nitrogênio, fósforo, oxigênio ou depois de uma mudança de pH. Os PHAs acumulam-se em grânulos citoplasmáticos e, uma vez que o nutriente limitado é fornecido à célula, estes compostos de armazenagem de energia são degradados e utilizados como fonte de carbono para o crescimento bacteriano. Dependendo do microrganismo, da fonte de carbono e das condições de cultura, diferentes homopolímeros e copolímeros de PHA e combinações dos mesmos são sintetizados (RIVERA-BRISO *et al.*, 2018, SATHYA *et al.*, 2018).

A estrutura molecular geral dos PHAs é apresentada na Figura 3, onde R é o grupo lateral e x a quantidade de carbonos na cadeia principal. Eles podem ser classificados como PHAs de cadeia curta, que consiste de 3 a 5 carbonos na cadeia principal ou PHAs de cadeia média, que consiste de 6 a 14 carbonos na cadeia principal. Já foram identificados mais de 150 tipos de monômeros diferentes de PHA, o que os torna o maior grupo de poliésteres naturais (LI *et al.*, 2016). Os monômeros mais comuns e largamente estudados são o 3-hidroxi-butirato (3HB) e o 3-hidroxi-valerato (3HV) (URTUVIA *et al.*, 2014).

---

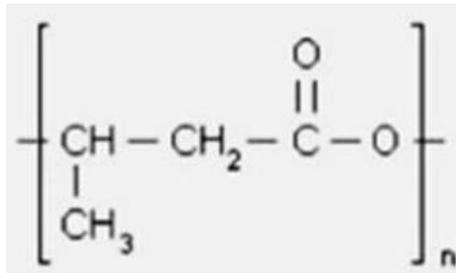
<sup>1</sup>Neste trabalho, será considerado biopolímero qualquer polímero ou copolímero produzido a partir de matérias-primas de fontes renováveis, seguindo as instruções da Norma ABNT NBR 25448-1:2008.



**Figura 3: Estrutura química dos PHAs (Adaptado de LI *et al.*, 2016).**

Esses poliésteres possuem propriedades químicas e físicas semelhantes aos plásticos convencionais e propriedades adicionais, como biocompatibilidade e biodegradabilidade (SATHYA *et al.*, 2018).

O homopolímero poli(3-hidroxiбутирато) – PHB (Figura 4) é o membro mais difundido dessa família. É um termoplástico biodegradável, atóxico e biocompatível, que possui propriedades físicas semelhantes à polímeros convencionais como o polietileno (PE) e o polipropileno isostático (i-PP) (RIVERA-BRISO *et al.*, 2018). Contudo o PHB é altamente cristalino, sendo assim rígido e quebradiço, comprometendo suas propriedades mecânicas e sendo um limitante para suas aplicações (SATHYA *et al.*, 2018).



**Figura 4: estrutura química do PHB.**

O PHB possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, cujo os parâmetros são:  $a = 5,76 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,20 \text{ \AA}$  e  $c = 5,96 \text{ \AA}$  (Figura 5). Sua estrutura é helicoidal e o plano de crescimento dos seus cristais ocorre na direção da família de planos  $\{100\}$  (MARLINA *et al.*, 2018).

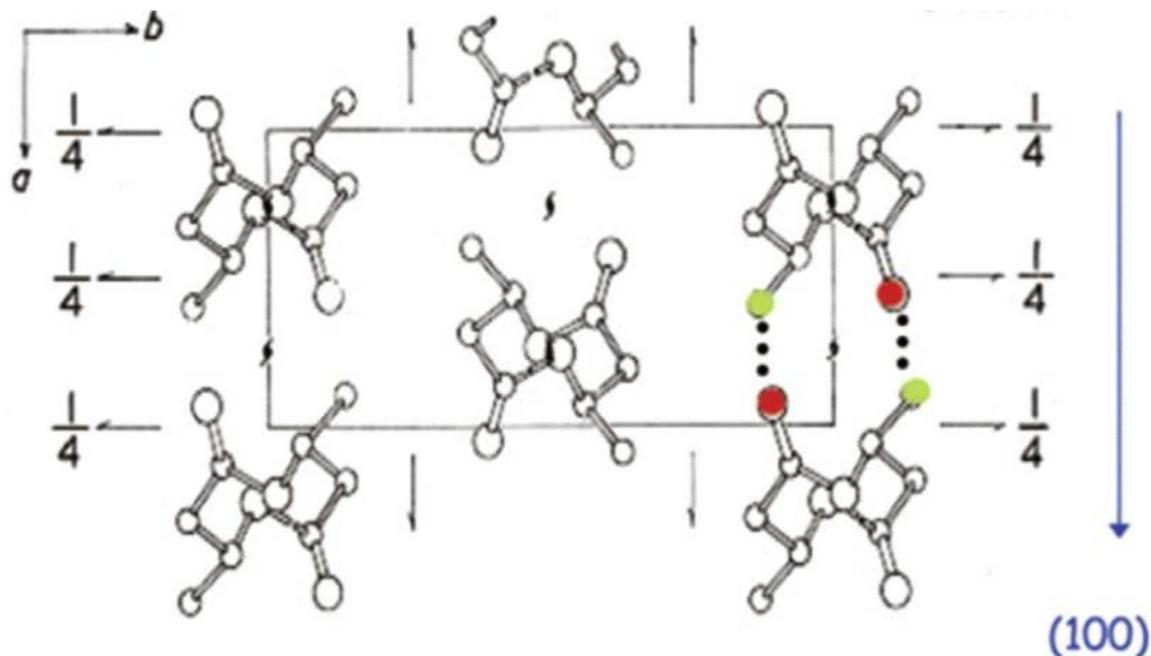


Figura 5: Estrutura cristalina do PHB (Adaptado de MARLINA *et al.*, 2018).

### 2.2.1.1 Poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) – PHBV

O PHBV (Figura 6) é um copolímero da família dos PHAs, resultante da inserção de 3 unidades de hidroxi valerato (3HV) ao biopolímero PHB. A formação desse copolímero é uma estratégia utilizada para melhora das propriedades do PHB, de acordo com a Tabela 1 (RIVERA-BRISO *et al.*, 2018).

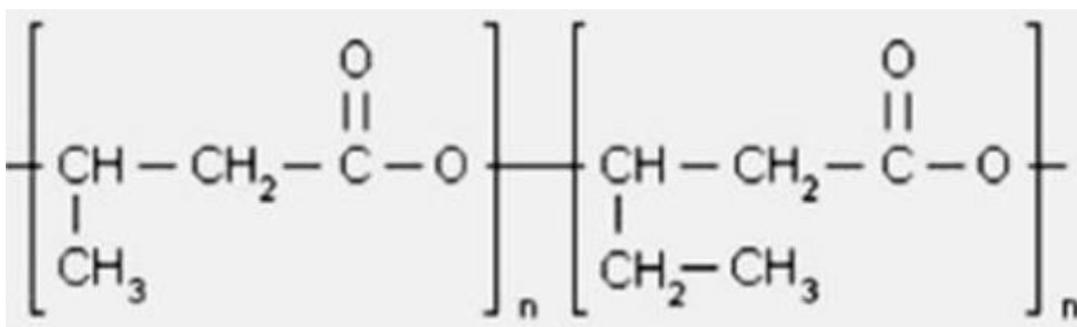


Figura 6: Estrutura química do PHBV.

**Tabela 1: Comparação entre as propriedades do PHBV e PHB (Adaptado de RIVERA-BRISO *et al.*, 2018).**

| <b>Propriedades</b>                      | <b>PHB</b> | <b>PHBV</b> |
|--|------------|-------------|
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> )           | 1.25       | 1.25        |
| Modulo de Elasticidade (GPa)             | 0,93       | 2,38        |
| Resistência a Tração (MPa)               | 21         | 25,9        |
| Alongamento na ruptura (%)               | 5,2-8,4    | 1,4         |
| Temperatura de fusão (°C)                | 161        | 153         |
| Temperatura de transição vítrea, Tg (°C) | -10        | -1          |
| Cristalinidade (%)                       | (~ 53,0%)  | (~ 48,1%)   |

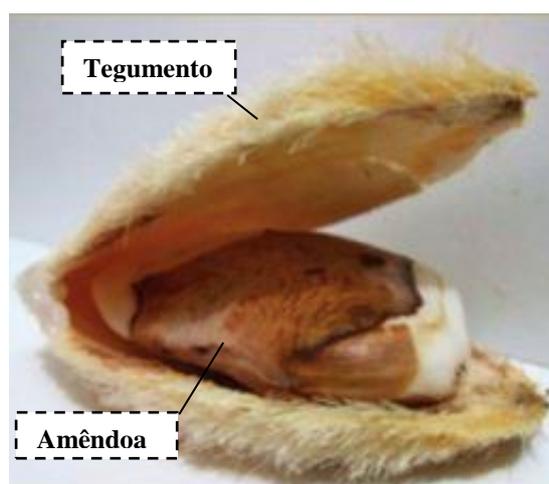
Foi verificado que a cristalinidade desse polímero diminui com a inserção da fração de 3HV, tornando-o menos quebradiço em relação ao PHB, apresentando melhores propriedades mecânicas. O ponto de fusão também sofre mudança significativa, tornando-o mais interessante para produção industrial, pois viabiliza a utilização de temperaturas menores nos processamentos térmicos (RIVERA-BRISO *et al.*, 2018, SQUIO & ARAGÃO, 2004). Outra característica do PHBV é sua insolubilidade em água. Somente alguns solventes apolares, como o clorofórmio, por exemplo, são utilizados para solubilizar o PHBV (SILVA, 2010).

Com o intuito de expandir suas aplicações e obter melhorias em suas propriedades, blendas, compósitos e nanocompósitos utilizando-se PHBV têm sido estudados. O PHBV tem sido combinado com outros polímeros, como o poliácido láctico (PLA); cargas nanométricas, como nanocelulose e nanoargila; e fibras naturais, como fibra de madeira, fibras de bambu e fibras lignocelulósicas (ZEMBOUAI *et al.*, 2018, DRUMMOND, 2015).

### **2.3 Subproduto da produção de sucos e polpas de manga**

A fruta da manga (*Mangifera indica L.*) pertence à família *Anacardiaceae* e pode ser considerada a segunda fruta tropical mais comercializada por ano, principalmente em países tropicais, tendo mais de 1000 variedades disponíveis. O Brasil é um dos oito maiores produtores de manga no mundo com uma produção de mais de um milhão de toneladas por ano, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (NAWAB *et al.*, 2016, LAZZARI *et al.*, 2016, JAHURUL *et al.*, 2015, LIMA *et al.*, 2019).

Os principais subprodutos do processamento da manga são a casca e a semente (denominada caroço). A casca da manga compõe entre 7-24% do peso total da fruta e tem chamado atenção por ser rica em fibra dietética, celulose, hemicelulose, lipídios, proteínas, enzimas e pectinas (JAHURUL *et al.*, 2015). O caroço possui duas partes, tegumento e amêndoa, na Figura 7 essas estruturas podem ser observadas. O tegumento funciona como uma espécie de casca para a amêndoa e é rico em celulose, hemicelulose e lignina. Já a amêndoa é rica em amido, ácidos graxos, celulose e hemicelulose (HENRIQUE *et al.*, 2013).



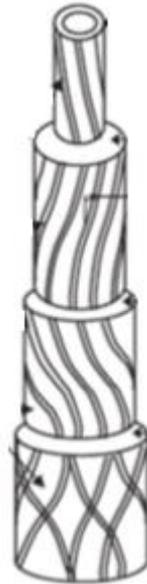
**Figura 7: Caroço da manga e suas partes: tegumento e amêndoa.**

A celulose e a hemicelulose são polímeros naturais onde os monômeros são moléculas de açúcar. A celulose é resistente a agentes oxidantes e degradável quando exposta a tratamentos químicos, é altamente cristalina e é responsável pela resistência mecânica das fibras devido seu alto grau de polimerização e orientação molecular (MOTAUNG & LINGANISO *et al.*, 2018, GHAFAR *et al.*, 2018, SANTOS *et al.*, 2018). A hemicelulose é composta por xilose, arabinose, galactose, glicose, manose e ácidos metilglucorônico e galaturônico, tem cadeia ramificada e é essencialmente amorfa (PASQUINI *et al.*, 2010, MOTAUNG & LINGANISO *et al.*, 2018).

A lignina é um polímero aromático de álcoois, possui cadeia longa, alto peso molecular, é complexa e amorfa. Esta macromolécula liga-se covalentemente à celulose e à hemicelulose. (CARDOSO, 2014, PONNUSAMY *et al.*, 2018).

As fibras lignocelulósicas são constituídas basicamente por celulose (40-60%), hemicelulose (20-40%) e lignina (10-25%). Na Figura 8 observa-se a presença de microfibrilas, que são longas cadeias de celulose dispostas helicoidalmente na parede da fibra, e ficam dispersas em uma matriz amorfa de lignina e celulose. Agrupadas são

chamadas de fibrilas e formam as camadas das paredes celulares das fibras (CARDOSO, 2014).



**Figura 8: Estrutura das fibras lignocelulósicas (Adaptado de CARDOSO, 2014).**

A indústria da manga para polpas e sucos gera uma grande quantidade de subprodutos (casca e semente), em torno de 1 tonelada por ano, o que representa aproximadamente 30-60% do peso total da fruta dependendo da variedade (HENRIQUE *et al.*, 2013, PRITHIVIRAJAN *et al.*, 2015). Esse subproduto geralmente é descartado ou usado como rações para animais (SANTOS *et al.*, 2018); sua disposição final inadequada pode levar a sérios problemas ambientais. É necessário, portanto, buscar alternativas para reutilizá-los.

Uma alternativa seria a utilização do subproduto da manga como cargas para compósitos poliméricos. Fibras naturais lignocelulósicas têm sido usadas como reforço para matrizes poliméricas, sendo assim o tegumento da manga uma ótima fonte dessas fibras naturais (MOTAUNG & LINGANISO *et al.*, 2018, SANTOS *et al.*, 2018).

Devido à alta disponibilidade e por serem de fontes renováveis, o uso de subprodutos agrícolas para a fabricação de biocompósitos poliméricos torna-se vantajoso para a economia, o meio ambiente e a tecnologia, devido à menor densidade, a menor demanda de energia de fabricação, menor emissão de CO<sub>2</sub> e elevada biodegradabilidade, quando comparado aos plásticos derivados do petróleo (PRITHIVIRAJAN *et al.*, 2015). Sendo assim, os resíduos do processamento da manga passam a ser um subproduto com alto valor agregado atribuído ao seu reaproveitamento.

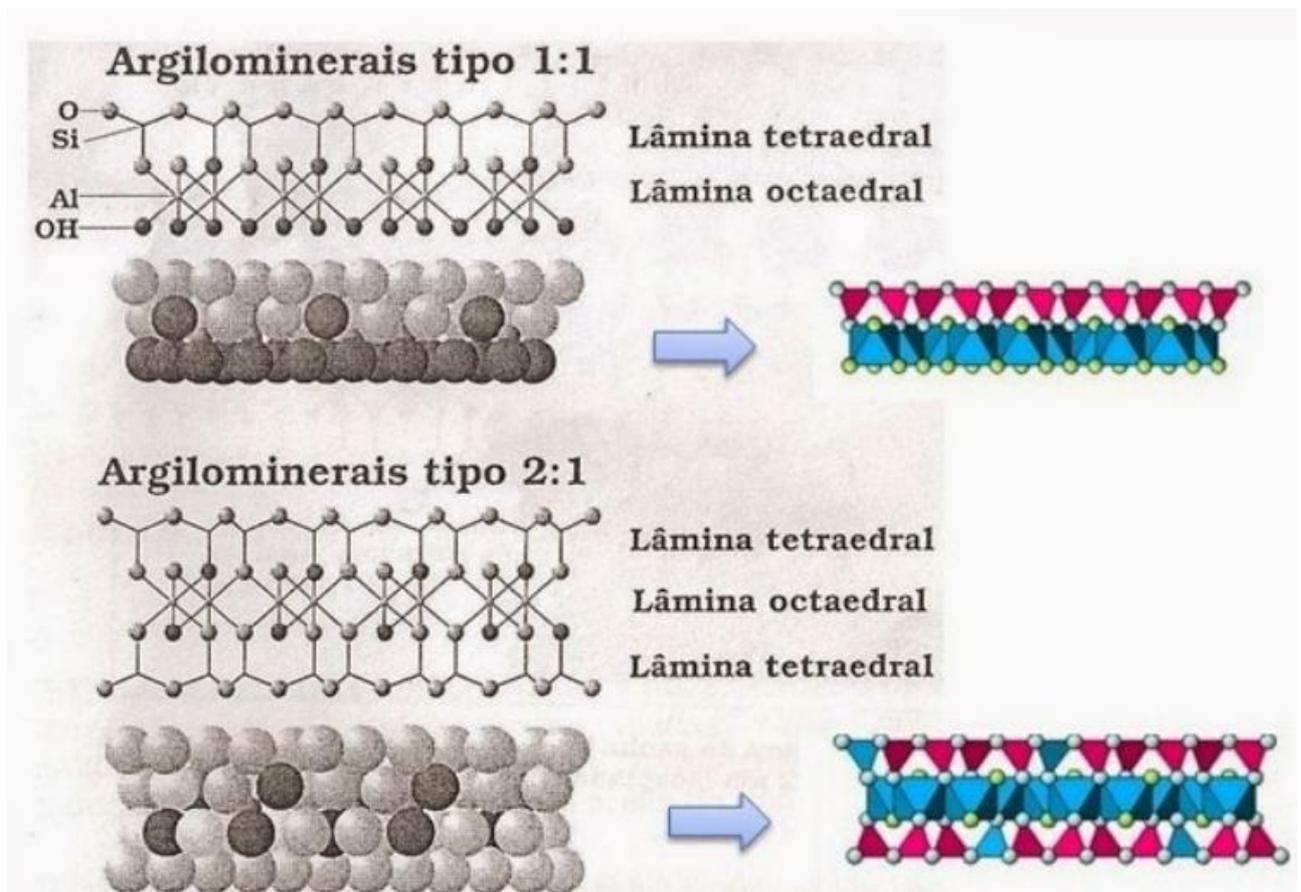
SANTOS *et al.* (2018) utilizaram o tegumento da manga como carga de reforço na proporção 13% m/m em uma matriz de polietileno de alta densidade verde, e observaram um aumento de 40% na rigidez do polímero, apresentando potencial para produzir artefatos mecanicamente resistentes e sustentáveis.

LIMA *et al.* (2019) utilizaram os subprodutos da manga (tegumento e amêndoa) como carga de reforço em uma matriz de poliácido láctico (PLA) e ambas as cargas aumentaram a cristalinidade do polímero, quando adicionadas separadamente à matriz.

## 2.4 Argilas

Argilas são rochas encontradas na natureza, constituídas essencialmente de argilominerais, substâncias orgânicas e impurezas. Os argilomineirais são os minerais constituintes característicos das argilas, os quais geralmente são cristalinos e quimicamente formados por silicatos de alumínio hidratados (SANTOS, 1975). Existem oito grupos de argilominerais: caulinita, serpentina, esmectita, vermiculita, mica, talco, pirofilita, clorita e paligorskita. Eles reúnem argilominerais com propriedades estruturais similares. Dentre esses grupos, a caulinita e a esmectita são as mais abundantes (GUIMARÃES, 2007).

A estrutura dos argilominerais é composta por unidades básicas de lamelas octaédricas de alumínio e tetraédricas de silício (Figura 9). A disposição dessas lamelas difere entre os grupos e é responsável pelas diferenças químicas e físicas entre eles (MURRAY, 2006). Há dois tipos de empacotamento dessas lamelas: tipo 1:1 e tipo 2:1. Os minerais 1:1 são formados pelo empilhamento de uma lamela de tetraedros de Si ( $\text{SiO}_2$ ) e uma lamela de octaedros de Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ou seja, unidas entre si pelos átomos de oxigênio comuns à ambas as lâminas, através de ligações iônicas. Já os minerais 2:1 possuem duas lâminas tetraédricas se ligando à uma lâmina octaédrica que estará entre as duas lâminas tetraédricas. A ligação entre as lâminas nos minerais do tipo 2:1 se dá através de ligações secundárias de Van der Waals (LIMA *et al.*, 2018).

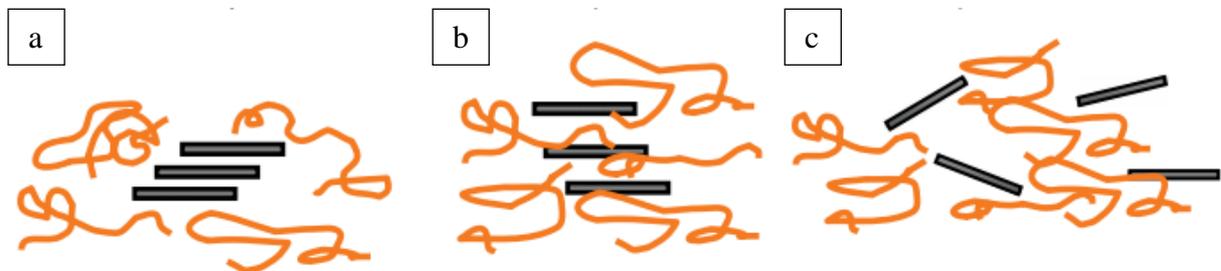


**Figura 9: Estrutura dos argilominerais ( Adaptado de PORTAL MINERALOGIA E QUÍMICA DO SOLO, 2014).**

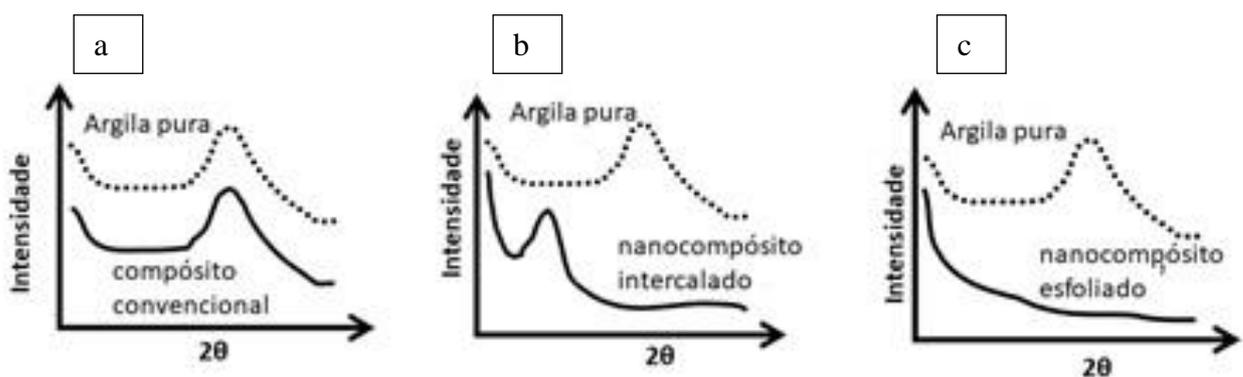
Nessas estruturas ocorre substituições isomórficas de átomos de Al presentes nas lâminas octaédricas, conferindo às argilas, a capacidade de troca catiônica (CTC). As substituições isomórficas geram excesso de carga negativa na região interlamelar e a fim de compensar a diferença de carga ligam-se à cátions presentes nessa região, geralmente íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Esses cátions intercalados são trocáveis e podem mudar de posição sob condições apropriadas (ANDERSON *et al.*, 2010).

Devido à ampla disponibilidade, baixo custo e impacto ambiental, as argilas têm sido estudadas para diversas aplicações (GUO *et al.*, 2018). SANTIAGO *et al.* (2007) produziram biocompósitos e nanocompósitos de poli(acrilato de sódio) com bentonita, e obtiveram propriedades melhoradas, principalmente de inchamento. ZEMBOUAI *et al.*, 2018 utilizou as argilas como agentes compatibilizantes para blendas de PHBV/PLA e obteve uma melhor compatibilidade entre os dois polímeros acarretando na melhoria nas propriedades térmicas, reológicas e mecânicas dos nanocompósitos.

Nos nanocompósitos com a presença de argila, há três tipos de morfologia possíveis: compósito convencional, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado (PAUL & ROBESON, 2008). A Figura 10 apresenta a disposição entre as cadeias poliméricas e os agregados de argila em cada situação.



**Figura 10: Ilustração da dispersão das argilas em nanocompósito do tipo a) compósito convencional b) nanocompósito intercalado e c) nanocompósito esfoliado (Adaptado de PAUL & ROBSON, 2008).**



**Figura 11: Picos característicos de difração de raio-X das argilas em nanocompósitos (Adaptado de PAUL & ROBSON, 2008).**

Para os microcompósitos convencionais (Figura 10a) as argilas estão na forma de agregados (tactóides) e atuam apenas como carga para o polímero, não há a separação entre suas lamelas. Desta forma espera-se que as curvas de difração de raios-x (DRX) da argila sejam essencialmente a mesma que a dos compósitos (Figura 11a) (PAUL & ROBESON, 2008).

No caso dos nanocompósitos intercalados (Figura 10b) as cadeias poliméricas estão entre as lamelas de argila, mas não causam sua desestruturação. Nessa situação espera-se que haja uma alteração nas curvas de difração de raios-x (DRX) (Figura 11b). Já para os

nanocompósitos esfoliados (Figura 10c) há a separação das lamelas de argila, que se dispersam pela matriz polimérica. Nesse caso não é esperado picos no DRX (Figura 11c) pois não há um espaçamento regular entre as lamelas e as distâncias entre elas são maiores que o DRX pode detectar (PAUL & ROBESON, 2008).

As argilas quando estão esfoliadas e orientadas na direção apropriada na matriz polimérica propiciam propriedades mecânicas e térmicas, sendo um bom reforço para os polímeros (PAUL & ROBESON, 2008).

#### **2.4.1 Bentonita**

A bentonita é uma rocha sedimentar que possui uma grande proporção de argilominerais do grupo esmectita. É composta basicamente de montmorilonita, beidelita e nontronita (SANTIAGO *et al.*, 2007). O termo bentonita comumente é utilizado para representar minerais constituídos principalmente por montmorilonita (MMT). As esmectitas possuem empacotamento do tipo 2:1 (LIMA *et al.*, 2018).

As bentonitas podem ser encontradas na forma de bentonitas sódicas ou cálcicas, dependendo do tipo de cátion que estará entre as lamelas octaédricas e tetraédricas de seus argilominerais: se entre as lâminas estiverem cátions  $\text{Na}^+$ , ela será sódica, caso o cátion seja  $\text{Ca}^{2+}$ , será cálcica. Bentonitas sódicas apresentam melhores propriedades de inchamento quando comparadas às cálcicas (MACHADO *et al.*, 2018).

Quanto às suas aplicações, a bentonita é versátil, podendo ser utilizada para clarificação de bebidas e óleos, área farmacológica e cosmética, barreiras de isolamento de resíduos radioativos, fabricação de compósitos, dentre outras (MACHADO *et al.*, 2018, SANTIAGO *et al.*, 2007).

#### **2.4.2 Montmorilonita**

A montmorilonita (MMT) é um argilomineral do grupo esmectita, com estrutura do tipo 2:1 e suas lamelas octaédricas possuem alguns átomos de alumínio substituídos por magnésio. Suas partículas podem variar de 2  $\mu\text{m}$  a 0,1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. (LIMA *et al.*, 2018, PAUL & ROBESON, 2008; SILVA *et al.*, 2008).

As MMTs são reconhecidas por sua alta capacidade de inchamento e expansão, alta área superficial e elevada capacidade de troca catiônica (CTC). Devido à sua alta CTC, pode ser combinada com substâncias diferentes, como moléculas orgânicas ou biológicas. Desta

forma tem atraído pesquisas na preparação de biocompósitos e bionanocompósitos poliméricos (GUO *et al.*, 2018, BEE *et al.*, 2018).

Entretanto as MMTs são hidrofílicas por natureza e não possuem afinidade com os polímeros hidrofóbicos. Desta forma são quimicamente modificadas para tornar-se mais hidrofóbicas; os agentes de tratamento da superfície mais utilizados são os de amônio quaternário (MISHRA *et al.*, 2009).

Para modificar a superfície, os agentes de tratamento substituem os cátions trocáveis presentes na distância interlamelar da argila, usualmente Na<sup>+</sup> por serem mais facilmente trocáveis, por cátions orgânicos. Desta forma as argilas modificadas, que também podem ser chamadas de organofílicas, tornam-se hidrofóbicas e aumentam sua afinidade com as matrizes poliméricas (SILVA & FERREIRA, 2008).

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Materiais

O polímero utilizado nesse trabalho foi o PHBV – lote 109 (Biocycle 2000) – fornecido pela PHBV Industrial S.A. (São Paulo, Brasil) em forma de pó (Figura 12a). A Tabela 2 refere-se aos dados fornecidos pela empresa sobre o PHBV.

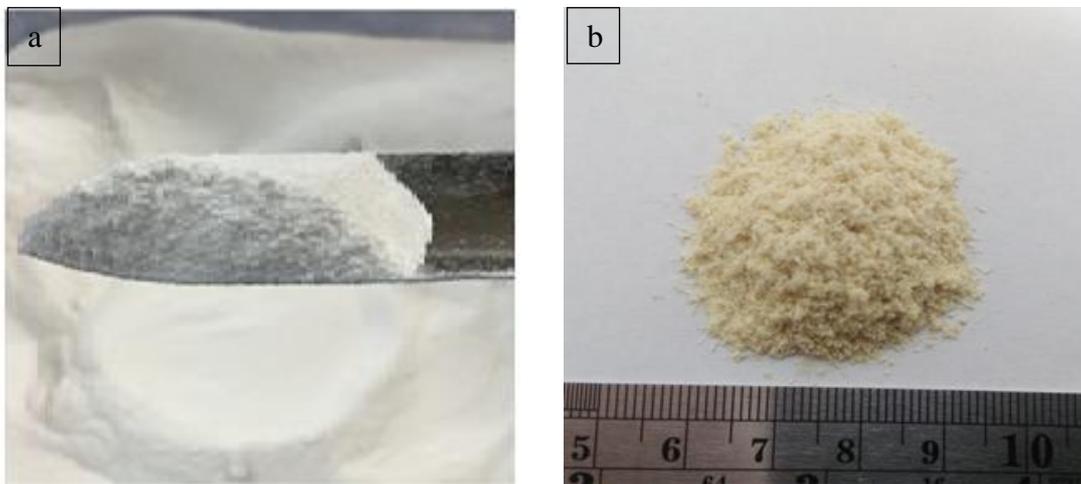
**Tabela 2: Dados fornecidos sobre o PHBV**

| Composição<br>(%HV) | Pureza (%) | Temperatura<br>de fusão (°C) | Massa Molar                      | Grau de<br>Cristalinidade<br>(%) |
|---------------------|------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                     |            |                              | Ponderal<br>Média, Mw<br>(g/mol) |                                  |
| 4,07                | 99,9       | 173,5                        | 394,984                          | 53,8                             |

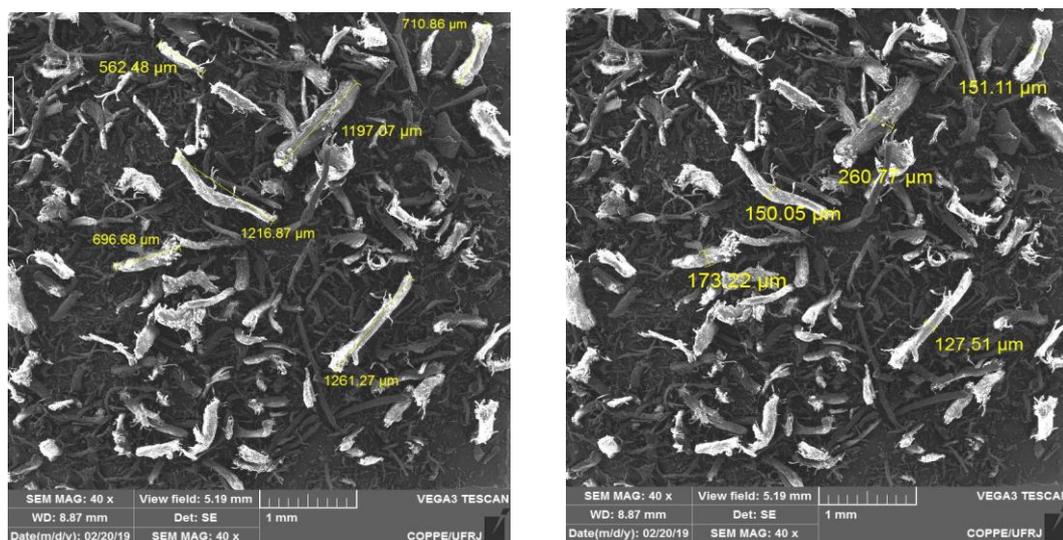
A carga utilizada, denominada por CM (casca do caroço da manga, tegumento) foi cedida pela EMBRAPA Agroindústria de Alimentos. Os frutos de manga, tipo Espada, foram adquiridos no CEASA/RJ e, posteriormente, higienizados, tratados termicamente e processados por meio de uma máquina removedora de polpa (ITAMETAL, mod. 025 DF A8). Os caroços foram lavados em água corrente e secos em estufa a 55°C por 48 h. Em seguida, foram quebrados manualmente para a separação da casca e da amêndoa do caroço. A casca foi moída em um moinho de facas, obtendo frações menores que 1 mm, e foi mantida no congelador até a sua utilização. De acordo com SANTOS *et al.* (2018), a densidade da

CM, determinada por picnometria, foi de  $1,28 \text{ g/cm}^3$ . Imagens de microscopia óptica e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de CM são apresentadas nas Figuras 12b e 13, respectivamente. A Imagem de MEV mostra que as partículas de CM apresentam dimensões alongadas com comprimento e diâmetro médios na ordem de  $1017 \text{ }\mu\text{m}$  e  $173 \text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente.

As argilas comerciais utilizadas foram: bentonita sódica, BS (argila natural composta em grande parte por montmorilonita) natural, sem modificações e MMT modificada, MMT-O (Tabela 3). De acordo com LIMA (2018), o tamanho médio das partículas de argilas foram  $9,6 \text{ }\mu\text{m}$  para a BS e  $19,8 \text{ }\mu\text{m}$  para a MMT-O (LIMA *et al.*, 2018).



**Figura 12: Imagem do PHBV em pó e imagens da casca do caroço da manga (CM) obtidas por microscopia óptica.**



**Figura 13: Imagens da casca do caroço da manga (CM) obtidas via microscopia eletrônica de varredura.**

**Tabela 3: Nomenclatura utilizada no trabalho, código e referência comercial das argilas.**

| <b>Argilas</b>                                    | <b>Nomenclatura</b> | <b>Referência Comercial</b>  |
|---|---------------------|------------------------------|
| Bentonita Sódica Natural                          | BS                  | Sigma – Aldrich, cód. 285234 |
| MMT modificada contendo 25-30% m/m octadecilamina | MMT-O               | Sigma – Aldrich, cód. 682632 |

Foi utilizado como plastificante o triacetato de glicerila, triacetina, com 99% de pureza (cod. 525073, Sigma-Aldrich). Este plastificante foi utilizado, pois trabalhos anteriores indicaram que a triacetina poderia atuar como agente compatibilizante entre o PHB e o pó de coco, material lignocelulósicos utilizado como carga (MELLO, 2010).

## **3.2 Métodos**

### **3.2.1 Produção de biocompósitos de PHBV com CM e argilas**

Foram produzidos filmes com três porcentagens distintas de carga (m/m): 5%, 10% e 15%. A porcentagem de argila foi fixada para todos os filmes em 1% (m/m), variando apenas o tipo de argila utilizada, tendo como base o trabalho de LIMA *et al.* (2018). A triacetina foi fixada em 10% (m/m) para todas as amostras. A Tabela 4 mostra a nomenclatura das amostras produzidas nesse trabalho. Todas as porcentagens foram feitas em relação ao polímero PHBV. Antes do preparo das misturas, o polímero e CM foram secos em estufa a 80°C por 24 h. As misturas foram guardadas em sacos de polietileno sob refrigeração até o processamento.

Para a produção dos biocompósitos, primeiramente, as misturas passaram por uma extrusora dupla-rosca para que os componentes do biocompósito pudessem ser homogeneizados de forma eficaz, produzindo filamentos desse material. Em seguida, os filamentos foram peletizados e corpos de prova injetados foram fabricados em uma mini-injetora.

**Tabela 4: Composição dos biocompósitos produzidos neste trabalho**

| <b>Nome da Amostra</b> | <b>PHBV (%)</b> | <b>Triacetina (%)</b> | <b>CM (%)</b> | <b>BS (%)</b> | <b>MMT-O (%)</b> |
|------------------------|-----------------|-----------------------|---------------|---------------|------------------|
| <b>PHBV0</b>           | 100             | 10                    | -             | -             | -                |
| <b>PHBV/CM5</b>        | 95              | 10                    | 5             | -             | -                |
| <b>PHBV/CM10</b>       | 90              | 10                    | 10            | -             | -                |
| <b>PHBV/CM15</b>       | 85              | 10                    | 15            | -             | -                |
| <b>PHBV/CM5/BS</b>     | 94              | 10                    | 5             | 1             | -                |
| <b>PHBV/CM10/BS</b>    | 89              | 10                    | 10            | 1             | -                |
| <b>PHBV/CM15/BS</b>    | 84              | 10                    | 15            | 1             | -                |
| <b>PHBV/CM5/MMT-O</b>  | 94              | 10                    | 5             | -             | 1                |
| <b>PHBV/CM10/MMT-O</b> | 89              | 10                    | 10            | -             | 1                |
| <b>PHBV/CM15/MMT-O</b> | 84              | 10                    | 15            | -             | 1                |

### 3.2.1.1 Extrusão

Todas as misturas foram agitadas manualmente antes da extrusão, para garantir que os componentes estivessem devidamente misturados. O plastificante foi colocado durante a extrusão diretamente no equipamento.

A extrusora utilizada foi uma dupla rosca, modelo DCT-20, do fabricante Teck Tril, para o processamento dos filamentos. Os parâmetros do processamento foram:

- Velocidade de extrusão: 300 rpm
- Temperatura das dez zonas, desde a alimentação até o cabeçote: 90°C, 140°C, 140°C, 140°C, 140°C, 150°C, 150°C, 150°C, 160°C e 170°C.
- O material alimenta a extrusora através de um alimentador secundário com velocidade de 30 rpm.

Os filamentos, posteriormente ao seu processamento, passaram por uma peletizadora do fabricante Brabender. A extrusora e a peletizadora pertencem ao grupo NERDES/IMA/UFRJ.

A Figura 14 apresenta a mistura de PHBV/CM/argila após extrusão.



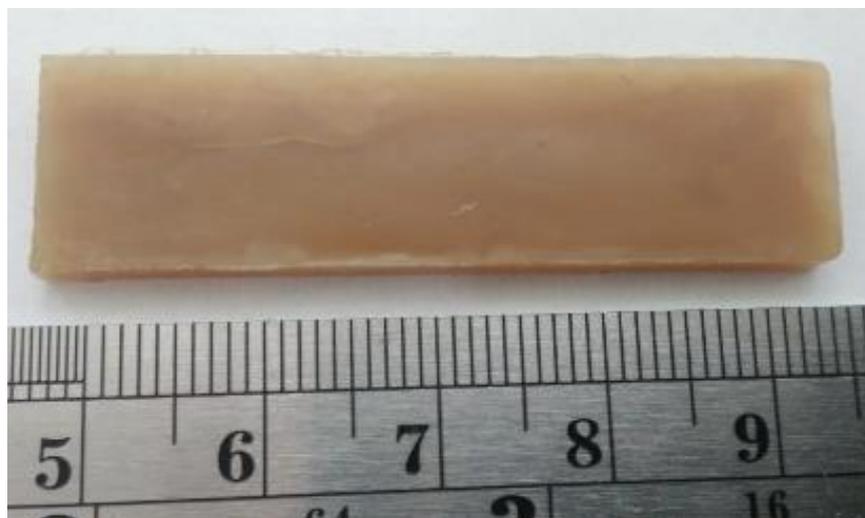
**Figura 14: Biocompósito PHBV/CM15/BS extrudado e peletizado.**

### 3.2.1.2 Injeção

Após serem peletizados, os biocompósitos passaram por um processo de injeção na mini injetora Thermo Scientific HAAKE do LMPCC/ IMA/UFRJ, os parâmetros utilizados foram os seguintes:

- Temperatura do cilindro e do molde, 175°C e 40°C, respectivamente;
- Pressão de recalque e de injeção, 250 e 530 bar, respectivamente;
- Tempo de injeção e de recalque, 5s e 3s, respectivamente.

Por fim, foram obtidos os corpos de prova com 50 mm × 9,4 mm × 0,75 mm (Figura 15).



**Figura 15: Corpo de prova do biocompósitos PHBV/CM15/MMT-O injetado.**

## **3.2.2 Caracterização dos biocompósitos e das cargas**

### **3.2.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi realizada em um espectrofotômetro Spectrum 100 (Perkin Elmer), em modo de reflexão total atenuada (ATR), na região de número de onda entre 4000 e 550  $\text{cm}^{-1}$ , para 32 varreduras por amostra com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram realizadas em pastilhas de KBr. Essa análise foi feita para caracterizar as argilas e identificar a diferença entre a argila natural e a modificada.

### **3.2.2.2 Difração de Raios X (DRX)**

A análise cristalográfica foi realizada em um difratômetro Bruker-AXS D8 Advance Eco D8, operado com tensão de 40 kV, corrente de 25 mA e fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ). Uma varredura contínua com  $2\theta$  entre  $2^\circ$  e  $40^\circ$  foi realizada a uma velocidade de  $2^\circ/\text{min}$  e passo de  $0,01^\circ$ .

O espaçamento interplanar ( $d$ ) das argilas e dos biocompósitos foi calculado pela Lei de Bragg, considerando a ordem de reflexão ( $n$ ) igual a 1, o comprimento de onda do raio-X ( $\lambda$ ) igual a  $1,542 \text{ \AA}$  e  $\theta$  o ângulo do eixo difratado, segundo a Equação 1.

#### **Equação 1:**

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

### **3.2.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)**

A estabilidade térmica dos biocompósitos e da carga foi determinada avaliando a medida de variação de massa da amostra em função da temperatura. O analisador termogravimétrico utilizado foi o PerkinElmer Pyris 1 Thermogravimetric Analyzer sob atmosfera de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) com vazão de 60  $\text{mL}/\text{min}$  e com aquecimento de  $23^\circ\text{C}$  até  $800^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . A massa de cada amostra foi aproximadamente de 5 a 10 mg.

### **3.2.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

O experimento de DSC foi realizado em um DSC 8000 Differential Scanning Calorimeter (PerkinElmer), sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . As amostras de 5 a 10 mg foram aquecidas em três ciclos e resfriadas, como segue. No primeiro ciclo de aquecimento, as amostras foram

aquecidas da temperatura ambiente até 210°C a uma taxa de 10°C/min, a fim de eliminar a história térmica da amostra. Em seguida, foi realizado um resfriamento rápido a uma taxa de 150°C/min até -20°C. O segundo ciclo de aquecimento foi conduzido com as mesmas condições do primeiro ciclo. Em seguida a amostra sofreu um resfriamento a uma taxa de 10°C/min até -20°C. O terceiro aquecimento foi feito até 210°C a uma taxa de 10°C/min. A partir da curva do segundo ciclo de aquecimento foi possível obter a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e a temperatura de fusão ( $T_f$ ), além da entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e de cristalização ( $\Delta H_c$ ). A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi observada na curva do segundo ciclo de aquecimento. A massa de cada amostra variou entre 6 e 8 mg, aproximadamente. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado considerando a entalpia de fusão da amostra ( $\Delta H_f$ ), a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino ( $\Delta H_f^0$ ) e a fração mássica do PHBV ( $W_{PHBV}$ ) presente na amostra, segundo a Equação 2.

**Equação 2:**

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{W_{PHBV} \times \Delta H_f^0} \times 100$$

No presente trabalho, a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino foi considerada 146 J/g, visto que a proporção de hidroxivalerato na amostra de PHBV é inferior a 10% (SILVA, 2010).

**3.2.2.5 Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo (RMN<sub>1H</sub>)**

A técnica de RMN de estado sólido foi utilizada para verificar a interação entre a carga, as argilas e a matriz de PHBV. As medidas foram obtidas em um espectrômetro de Maran Ultra 23 MHz 1H, frequência de 23 MHz e com velocidade de rotação de 6 kHz, à temperatura ambiente de 27°C. A análise do tempo foi 100-5000000 mS. O atraso de relaxamento entre cada espera foi 1 segundo e quatro repetições foram efetuadas por número de varreduras.

**3.2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

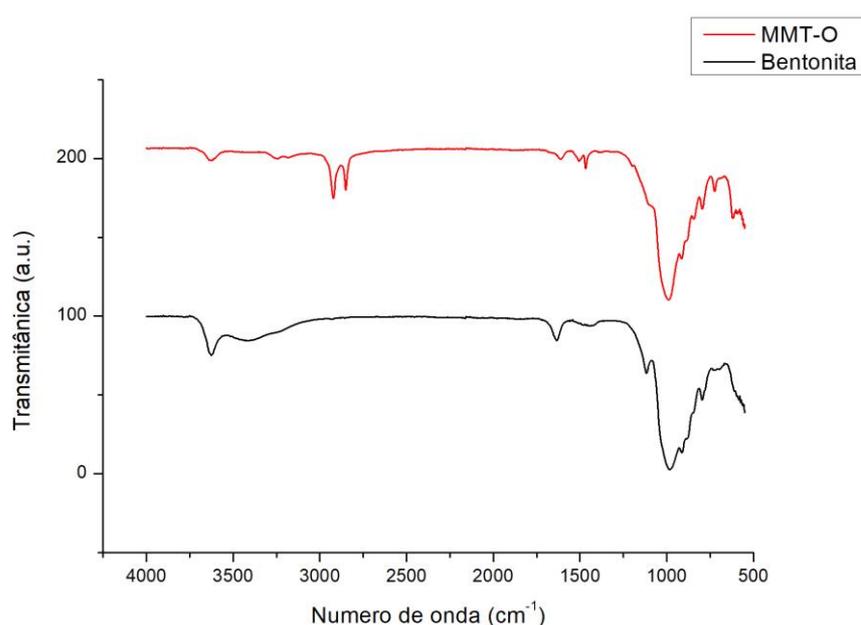
A análise morfológica da carga e da superfície de fratura criogênica de todas as amostras foi conduzida em microscópio eletrônico de varredura Tescan VEGA3 – República

Tcheca com uma voltagem de aceleração de 20 KV. No preparo das amostras para o MEV, foi realizada deposição de ouro para tornar as regiões de fratura dos biocompósitos condutoras.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos para as argilas avaliadas nesse trabalho são apresentados na Figura 16. Na Tabela 5 estão apresentadas as bandas de vibração observadas nos espectros das argilas. A banda característica do grupamento presente nas MMTs (Si-O) foi destacada em negrito. As demais bandas de vibração apareceram em função de outros grupamentos característicos ou devido a algum tratamento empregado.



**Figura 16: Espectros de FTIR das argilas bentonita sódica (BS) e montmorilonita modificada (MMT-O).**

**Tabela 5: Bandas características dos espectros de FTIR das argilas BS e MMT-O.**

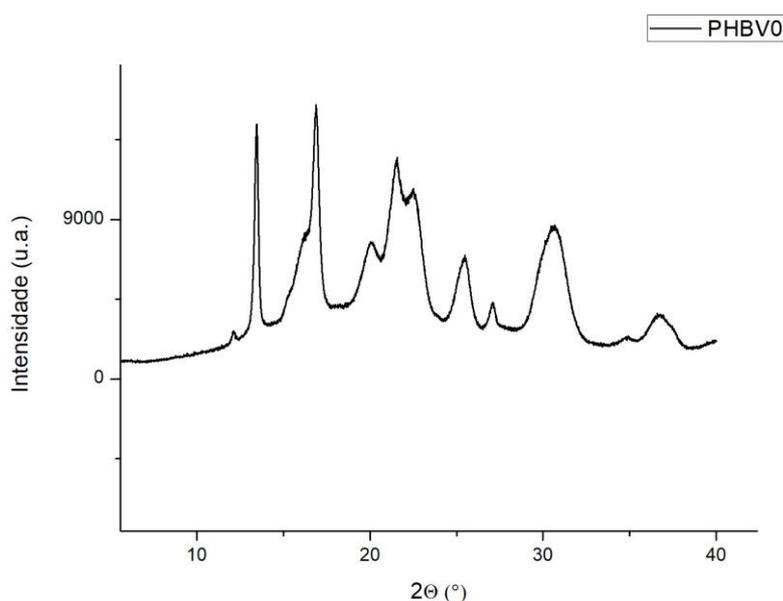
| Bandas (cm <sup>-1</sup> ) | Compostos                                |
|----------------------------|--|
| <b>1040</b>                | <b>Si-O</b>                              |
| 1460                       | Estiramento N-H / Torção CH <sub>2</sub> |
| 1635                       | H ligado à água / Deformação OH da água  |
| 2846                       | Estiramento C-H                          |
| 2930                       | Estiramento C-H                          |
| 3264                       | N-H secundárias                          |
| 3637                       | Estiramento OH (Al-OH)                   |

A banda de vibração em  $1635\text{ cm}^{-1}$  apareceu no espectro das duas argilas e está ligada à umidade presente nas argilas. A banda característica das montmorilonitas proveniente da vibração da ligação Si-O também aparece nas duas amostras. O espectro da MMT-O mostra bandas a  $2930$  e  $2846\text{ cm}^{-1}$  associadas ao estiramento axial das ligações C-H dos grupos  $\text{CH}_2$  pode comprovar que esta argila passou por um processo de organofilização. Além disso, a identificação de vibração de ligações aminas (N-H) também observado no espectro da MMT-O pode indicar que o processo de organofilização ocorreu em presença de sais de amina. No caso, octadecilamina, confirmando a informação do fabricante (LIMA *et al.*, 2018).

## 4.2 Difração de raios-X (DRX)

O padrão de difração de raios-X do PHBV0 é apresentado na Figura 17.

O perfil de difração obtido neste trabalho assemelhou-se ao perfil do homopolímero PHB apresentado por MACEDO *et al.* (2010). Esse resultado era esperado, uma vez que a baixa porcentagem de 3HV presente no PHBV utilizado (~4%) não afeta o padrão de cristalinidade do material. Os picos apresentados nos difratogramas foram correlacionados aos seus planos cristalográficos de acordo com as informações apresentadas por SILVA (2010) e MACEDO *et al.* (2010) e estão representados na Tabela 6.

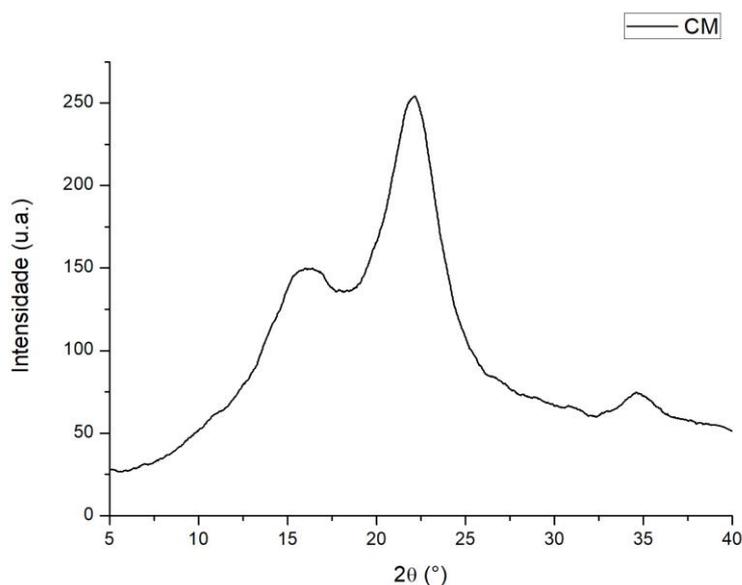


**Figura 17: Difratograma do PHBV0.**

**Tabela 6: Principais picos equivalentes ao padrão de DRX da amostra de PHBV0 e os planos cristalográficos correspondentes.**

| <b>2θ (°)</b>                | 13,4  | 16,8  | 20,1  | 21,5  | 22,6  | 25,4  | 27,0  | 30,6  |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Plano Cristalográfico</b> | (020) | (110) | (021) | (101) | (111) | (121) | (040) | (200) |

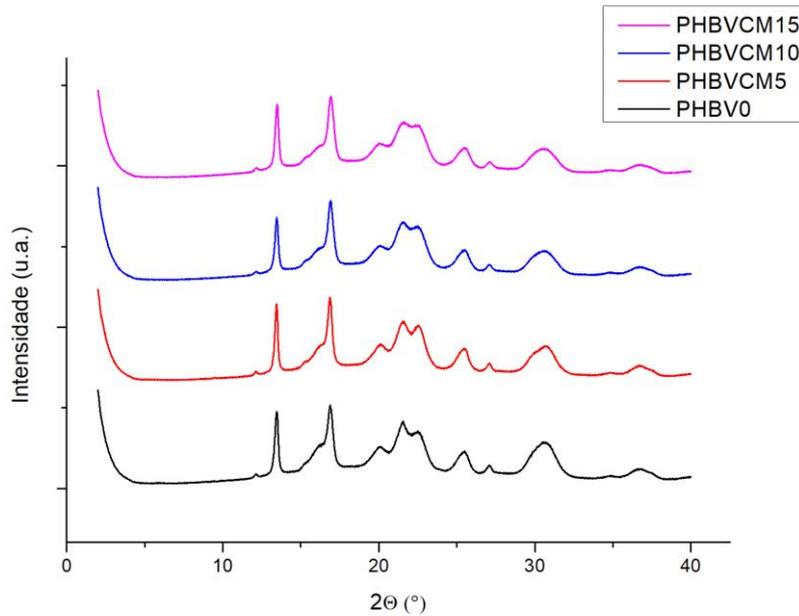
O padrão de difração de raios-X da CM foi apresentado na Figura 18. Os picos de difração em  $2\theta = 16^\circ$ ,  $2\theta = 23^\circ$  e  $2\theta = 35^\circ$ , equivalentes aos planos (10  $\bar{1}$ ), (002) e (040) da celulose I, respectivamente, podem ser visualizados (OUDIANI *et al.*, 2011, CARDOSO *et al.*, 2014). Como o pico a  $2\theta = 16^\circ$  não está bem definido, pode-se supor que CM contém uma grande quantidade de componentes amorfos como lignina, hemicelulose etc. (SANTOS *et al.*, 2018). Além disso, este difratograma também pode indicar a presença de amido na CM, uma vez que o pico a  $2\theta = 14^\circ$  referente ao amido pode estar sobreposto ao da celulose I (LIMA *et al.*, 2018).



**Figura 18: Difratograma da casca do caroço de manga (CM).**

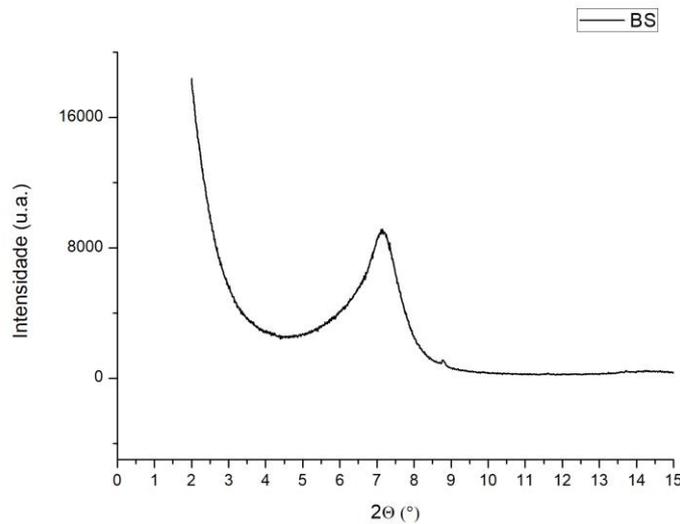
Observou-se na Figura 19 que os padrões de DRX dos biocompósitos com CM apresentaram uma pequena diminuição na intensidade do pico  $2\theta = 30,3^\circ$ , referente ao plano (200) do PHBV, conforme a concentração de carga aumentou. Como o crescimento dos planos dos cristais de PHB ocorrem na direção da família de planos {100}, a diminuição da

intensidade desse pico com a adição de carga pode indicar que a carga dificultou a interação entre as cadeias de PHBV ao longo do eixo  $a$  da célula unitária, vide Figura 5.

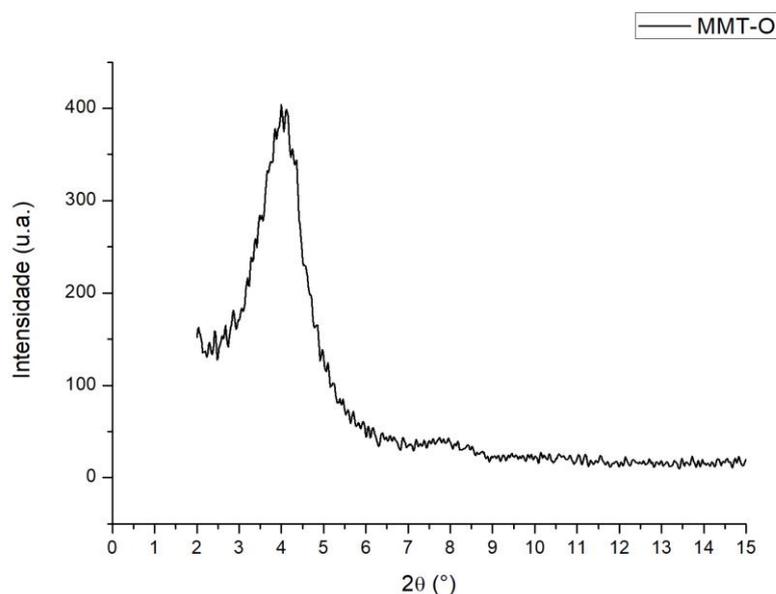


**Figura 19: Difratogramas dos biocompósitos com casca do caroço de manga (CM)**

Nas Figuras 20 e 21, podem ser observados os padrões de difração das argilas BS e MMT-O, respectivamente. Na Figura 20, pode ser visualizado um pico em  $2\theta = 7,1^\circ$ , referente ao plano (001) da argila BS (MACHADO *et al.*, 2018). Enquanto que na Figura 21, foi observado um pico em  $2\theta = 4,0^\circ$ , que é referente ao plano (001) da argila modificada (COELHO *et al.*, 2013).



**Figura 20: Difratograma da bentonita sódica (BS).**



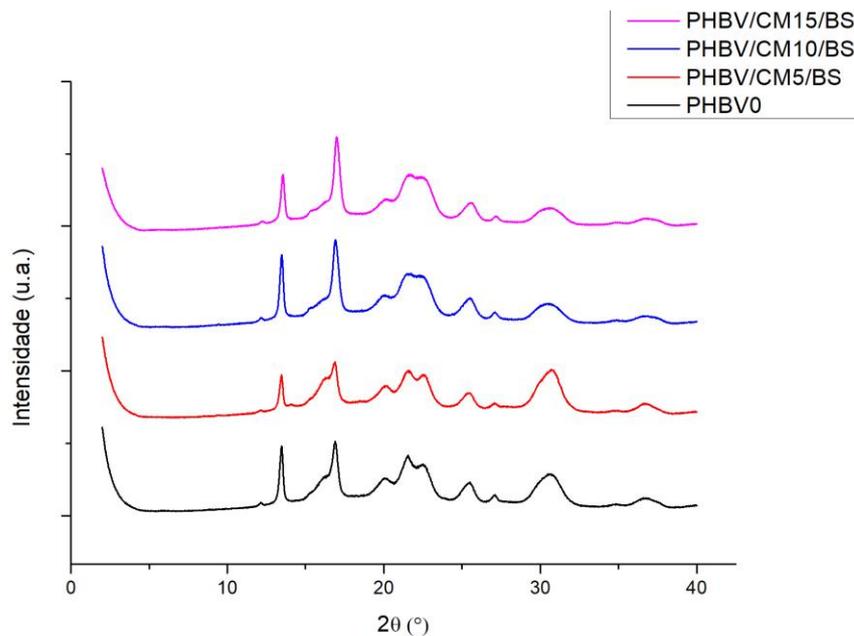
**Figura 21: Difratograma da montmorilonita modificada (MMT-O).**

A Tabela 7 apresenta a distância interplanar das argilas no plano (001), calculadas por meio da Equação 1. O resultado foi o esperado, uma vez que como a MMT-O foi submetido ao tratamento de organofilização, houve inserção de grupamentos entre as lamelas, o que provocou um aumento entre os planos maior em comparação as argilas naturais.

**Tabela 7: Espaçamento entre os planos das argilas no plano (001).**

| Amostra | $d$ (Å) |
|---------|---------|
| BS      | 12,38   |
| MMT-O   | 22,03   |

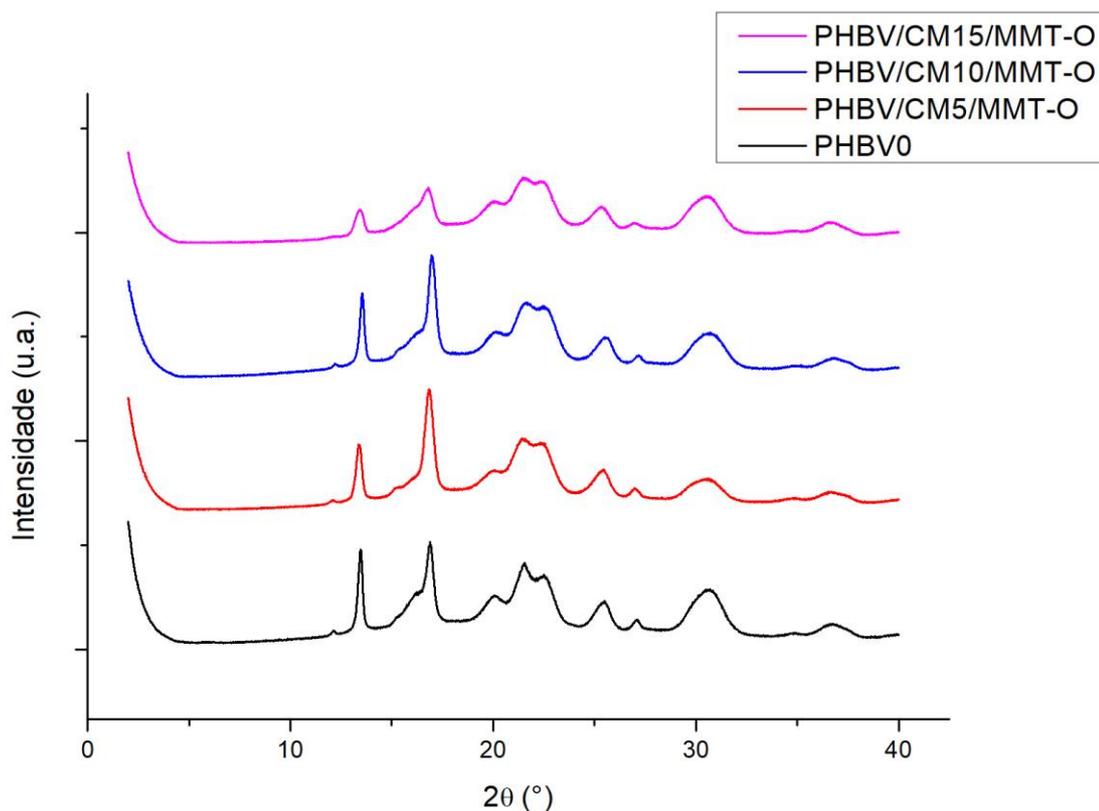
As Figuras 22 e 23 apresentam os padrões de difração obtidos para os biocompósitos com BS e com MMT-O respectivamente. Para todos os biocompósitos, não foi possível observar a presença do pico de difração referente à argila BS nem MMT-O. A ausência do pico de difração sugere a formação de estruturas esfoliadas e/ou falta de sensibilidade da técnica de difração de raios-X, já que a concentração da argila utilizada neste trabalho foi pequena (COELHO *et al.*, 2013).



**Figura 22: Difractogramas do PHBV0 e dos biocompósitos contendo casca do caroço de manga (CM), em diferentes proporções, e bentonita sódica (BS).**

De acordo com a Figura 22, o biocompósito PHBV/CM5/BS obteve uma intensidade maior do pico em  $2\theta = 30,3^\circ$ , referente ao plano (200) do PHBV0, enquanto que os biocompósitos PHBV/CM10/BS e PHBV/CM15/BS, mostraram picos de menor intensidade nessa região, sendo assim, menos cristalinos. Como o crescimento dos cristais de PHBV ocorrem na direção da família de planos  $\{100\}$ , o aumento da intensidade desse pico no biocompósito PHBV/CM5/BS pôde indicar que houve uma maior interação entre as cadeias de PHBV ao longo do eixo a da célula unitária, vide Figura 5.

Em  $2\theta = 20,1^\circ$  e  $2\theta = 21,9^\circ$ , referente aos planos (021) e (101) do PHBV0, respectivamente, o biocompósito PHBV/CM5/BS obteve picos de menor intensidade, enquanto que os biocompósitos PHBV/CM10/BS e PHBV/CM15/BS obtiveram picos mais intensos.



**Figura 23: Difratomogramas do PHBV0 e dos biocompósitos com MMT-O.**

Na Figura 23, os biocompósitos com MMT-O apresentaram um deslocamento sutil em  $2\theta = 12,4^\circ$  e  $2\theta = 16,8^\circ$ , referentes aos planos (020) e (110) do PHBV, respectivamente. A distância interplanar das amostras foram calculadas utilizando a Equação 1 e os valores obtidos foram apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8: Espaçamento interplanar dos biocompósitos com MMT-O e do PHBV0 nos planos (020) e (110).**

| Amostra                | $d$ (Å) |       |
|------------------------|---------|-------|
|                        | (020)   | (110) |
| <b>PHBV0</b>           | 6,58    | 5,25  |
| <b>PHBV/CM5/MMT-O</b>  | 6,62    | 5,27  |
| <b>PHBV/CM10/MMT-O</b> | 6,54    | 5,22  |
| <b>PHBV/CM15/MMT-O</b> | 6,59    | 5,28  |

O deslocamento dos picos de difração pode estar relacionado à variação do espaçamento interplanar ( $d$ ) que ocorreu devido à inserção de MMT-O. Apesar da variação

não ter sido considerável, os biocompósitos com MMT-O foram os únicos que apresentaram deslocamento nos picos de difração. Esta observação pode ser um indicativo de que apenas a MMT-O altere o empacotamento dos cristais de PHBV.

Todos os biocompósitos obtiveram picos de menor intensidade em  $2\theta = 30,3^\circ$ , referente ao plano (200) do PHBV0. Dentre esses o PHBV/CM5/MMT-O foi o que obteve o pico de menor intensidade. Para a região  $2\theta = 20,1^\circ$  e  $2\theta = 21,9^\circ$ , referente aos planos (021) e (101) do PHBV0, respectivamente, o biocompósito PHBV/CM15/MMT-O obteve picos de menor intensidade em relação aos demais.

### 4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica permitiu avaliar a influência da casca do caroço de manga e da argila na estabilidade térmica dos biocompósitos. As Figuras 1-4 do Anexo apresentam as curvas de análises termogravimétricas (TGA) e de termogravimetria derivada (DTG) típicas do PHBV0 e dos biocompósitos com e sem argilas.

Os resultados das análises foram resumidos nas Tabelas 9 e 10.  $T_{\text{onset}}$  corresponde à temperatura onde se inicia a perda de massa de cada estágio de degradação, enquanto que a  $T_{\text{pico}}$  é a temperatura onde a degradação é máxima; esta última foi obtida pela DTG. Foi observado  $T_{\text{onset}}$ ,  $T_{\text{pico}}$  e perda de massa referente aos dois primeiros estágios de degradação da carga e dos biocompósitos.

A carga CM apresentou dois eventos térmicos relacionados à perda de massa. O primeiro evento com  $T_{\text{pico}} = 31^\circ\text{C}$  mostrou uma perda de massa de 5,56%, que corresponde à liberação de voláteis, principalmente água absorvida. O segundo evento, que começou em torno de  $185^\circ\text{C}$ , pode estar relacionado com a degradação térmica dos componentes das fibras lignocelulósicas, principalmente celulose, que ocorre a  $340^\circ\text{C}$ . Segundo CORDEIRO *et al* (2014), esta gama de temperatura está relacionada à degradação da hemicelulose e lignina presente em fibras naturais.

**Tabela 9: 1° e 2° estágio de perda de massa dos polímeros, biocompósitos e da carga**

| Amostra         | 1° estágio                 |                        |                       | 2° estágio                 |                        |                       |
|-----------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------|
|                 | T <sub>onset</sub><br>(°C) | T <sub>pico</sub> (°C) | Perda de<br>massa (%) | T <sub>onset</sub><br>(°C) | T <sub>pico</sub> (°C) | Perda de<br>massa (%) |
| CM              | -                          | 31,2                   | 5,6                   | -                          | -                      | -                     |
| PHBV0           | 98,2                       | 122,4                  | 3,6                   | 251,0                      | 265,4                  | 92,7                  |
| PHBV/CM5        | 96,2                       | 120,0                  | 2,7                   | 250,8                      | 262,9                  | 93,1                  |
| PHBV/CM10       | 99,9                       | 127,8                  | 7,4                   | 259,4                      | 270,5                  | 86,2                  |
| PHBV/CM15       | 98,6                       | 123,0                  | 5,5                   | 241,7                      | 255,7                  | 84,9                  |
| PHBV/CM5/BS     | 98,0                       | 123,4                  | 4,6                   | 256,9                      | 269,7                  | 89,0                  |
| PHBV/CM10/BS    | 100,6                      | 125,7                  | 7,3                   | 255,5                      | 266,7                  | 84,9                  |
| PHBV/CM15/BS    | 100,3                      | 123,5                  | 7,3                   | 252,0                      | 263,9                  | 82,0                  |
| PHBV/CM5/MMT-O  | 102,9                      | 129,1                  | 9,1                   | 255,1                      | 267,6                  | 86,3                  |
| PHBV/CM10/MMT-O | 96,3                       | 120,3                  | 5,1                   | 255,2                      | 266,0                  | 87,9                  |
| PHBV/CM15/MMT-O | 97,4                       | 120,3                  | 5,7                   | 253,5                      | 264,7                  | 83,9                  |

**Tabela 10: 3° estágio de perda de massa dos polímeros, biocompósitos e da carga**

| Amostra                | 3° estágio              |                        |                    |
|------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------|
|                        | T <sub>onset</sub> (°C) | T <sub>pico</sub> (°C) | Perda de massa (%) |
| <b>PHBV0</b>           | -                       | -                      | -                  |
| <b>CM</b>              | 185,8                   | 340,1                  | 73,4               |
| <b>PHBV/CM5</b>        | (*)                     | (*)                    | (*)                |
| <b>PHBV/CM10</b>       | 309,4                   | 320,1                  | 4,0                |
| <b>PHBV/CM15</b>       | 305,2                   | 323,1                  | 6,9                |
| <b>PHBV/CM5/BS</b>     | 320,4                   | 332,8                  | 4,1                |
| <b>PHBV/CM10/BS</b>    | 310,4                   | 328,9                  | 5,5                |
| <b>PHBV/CM15/BS</b>    | 315,5                   | 330,6                  | 8,2                |
| <b>PHBV/CM5/MMT-O</b>  | 310,4                   | 328,9                  | 2,7                |
| <b>PHBV/CM10/MMT-O</b> | 309,8                   | 330,2                  | 4,6                |
| <b>PHBV/CM15/MMT-O</b> | 309,0                   | 327,8                  | 7,4                |

(\*) Pico muito pequeno presente, mas não marcado pelo software do equipamento.

Para o PHBV0, foi observado o 1º estágio de perda de massa em uma temperatura inicial de aproximadamente 98°C e temperatura de máxima degradação em aproximadamente 122°C, com uma perda de massa de 3,65% referente à liberação de voláteis, como plastificante e água absorvida. O 2º estágio de perda de massa com temperatura inicial de degradação em aproximadamente 250°C e onde a degradação é máxima em 265°C está relacionado à degradação do PHBV, que acontece via mecanismo de cisão aleatória da cadeia, formando um éster cíclico de seis membros como estado transitório (SILVA, 2010).

Os biocompósitos apresentaram 3 estágios de degradação: o primeiro relacionado à perda de voláteis, o segundo relacionado à degradação do PHBV e o terceiro referente à degradação da carga. Foi observado que o PHBV/CM15 apresentou uma pequena diminuição da estabilidade térmica, podendo estar relacionado à aglomeração da carga, enquanto que os demais biocompósitos apresentaram um discreto aumento na estabilidade térmica do polímero.

Para os biocompósitos com argila houve um pequeno aumento na estabilidade térmica quando comparados aos biocompósitos que foram produzidos apenas com a carga da casca do caroço da manga. A partir disso, podemos supor que o pequeno aumento da estabilidade térmica dos biocompósitos com a presença de argila ocorreu devido à boa esfoliação da argila na matriz polimérica (observada na análise de RMN no domínio do tempo), uma vez que uma boa dispersão retarda a degradação térmica (BITTMANN *et al.*, 2013, LIMA *et al.*, 2019).

#### **4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

O efeito dos teores de CM, BS e MMT-O nas temperaturas e nas transições térmicas dos biocompósitos produzidos foram analisados por DSC. As curvas de DSC referentes ao 1º aquecimento e 2º aquecimento do PHBV0 e dos biocompósitos estão apresentadas no Anexo. Os valores de  $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_f$ ,  $\Delta H_f$  e  $X_c$  são mostrados na Tabela 11, enquanto que os valores de  $\Delta H_c$  e  $T_c$  encontram-se na Tabela 12. O grau de cristalinidade do PHBV nos biocompósitos ( $X_c$ ) foi calculado utilizando a Equação 2. Tanto os biocompósitos quanto o PHBV0 apresentaram pelo menos dois picos de fusão no 2º e 3º aquecimento, indicando que possuem populações de cristais distintas.

**Tabela 11: Parâmetros térmicos obtidos no segundo e terceiro aquecimento dos biocompósitos**

| Amostra         | 2° AQUECIMENTO      |                     |                     |                       | 3° AQUECIMENTO      |                       |                    |
|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|
|                 | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>c</sub> (°C) | T <sub>f</sub> (°C) | ΔH <sub>f</sub> (J/g) | T <sub>f</sub> (°C) | ΔH <sub>f</sub> (J/g) | X <sub>c</sub> (%) |
| PHBV0           | - 3,6               | 47,9                | 166,9               | 1,6                   | 166,2               | 70,2                  | 48,1               |
|                 |                     |                     | 128,5               | 71,4                  | 152,1               | -                     |                    |
| PHBV/CM5        | -1,7                | 47,1                | 167,6               | 75,9                  | 167,2               | 76,0                  | 54,8               |
|                 |                     |                     | 148,3               | -                     | 154,0               | -                     |                    |
| PHBV/CM10       | -                   | -                   | 165,1               | 60,2                  | 164,9               | 60,6                  | 46,1               |
|                 |                     |                     | 150,3               | -                     | 150,4               | -                     |                    |
| PHBV/CM15       | -                   | -                   | 166,3               | 57,2                  | 166,2               | 57,6                  | 46,4               |
|                 |                     |                     | 153,1               | -                     | 153,1               | -                     |                    |
| PHBV/CM5/BS     | -1,4                | 48,0                | 166,0               | 67,9                  | 168,0               | 67,1                  | 48,9               |
|                 |                     |                     | 152,6               | -                     | 155,3               | -                     |                    |
| PHBV/CM10/BS    | -                   | -                   | 165,0               | 65,4                  | 165,1               | 65,6                  | 50,5               |
|                 |                     |                     | 145,8               | -                     | 150,4               | -                     |                    |
| PHBV/CM15/BS    | -                   | -                   | 165,8               | 63,1                  | 165,7               | 64,0                  | 52,2               |
|                 |                     |                     | 148,3               | -                     | 152,2               | -                     |                    |
| PHBV/CM5/MMT-O  | -                   | 37,7                | 163,3               | 65,8                  | 163,2               | 65,9                  | 48,0               |
|                 |                     |                     | -                   | -                     | 148,2               | -                     |                    |
| PHBV/CM10/MMT-O | -                   | -                   | 166,0               | 69,8                  | 165,8               | 69,9                  | 53,7               |
|                 |                     |                     | 152,4               | -                     | 152,1               | -                     |                    |
| PHBV/CM15/MMT-O | -                   | -                   | 165,5               | 71,6                  | 165,3               | 71,5                  | 58,3               |
|                 |                     |                     | 154,4               | -                     | 150,77              | -                     |                    |

Por meio das curvas de DSC dos biocompósitos com CM, observou-se que com o aumento do teor de CM, o polímero cristalizou mais facilmente. Desta forma, pode-se dizer que a carga agiu como agente nucleante. Na presença de 5% de CM, o PHBV começou a cristalizar a temperaturas menores no 2º aquecimento. Outro indício de que a carga agiu com agente nucleante foi a T<sub>c</sub> do resfriamento (Tabela 12) ter ocorrido a temperaturas maiores com a adição de carga. Para os biocompósitos com maior quantidade de CM, não foram observados T<sub>g</sub> e T<sub>c</sub> no 2º aquecimento. Pode-se dizer que o grau máximo de cristalização do

PHBV foi atingido durante o resfriamento rápido e por isso, não houve cristalização no aquecimento. Além disso, a presença das regiões cristalinas pode ter dificultado a visualização do início da movimentação coordenada das cadeias da fase amorfa ( $T_g$ ) no início do segundo ciclo de aquecimento.

Também foi possível sugerir a respeito das curvas dos biocompósitos só com CM e dos dados obtidos na Tabela 11, que os cristais formados no PHBV/CM5 possuíam uma qualidade superior (por exemplo: maior espessura de lamela, tamanho maior, planos de dobra mais regulares, menor número de defeitos etc.) quando comparados aos cristais dos biocompósitos do PHBV/CM10 e PHBV/CM15, já que a  $T_f$  foi ligeiramente maior. Além disso, como a  $\Delta H_f$  foi consideravelmente maior no PHBV/CM5, possivelmente houve formação de um maior número de cristais, o que explicaria a maior cristalinidade deste biocompósito. A qualidade inferior dos cristais dos biocompósitos PHBV/CM10 e PHBV/CM15 pode estar relacionada à aglomeração de carga.

**Tabela 12: Temperatura de cristalização no resfriamento do polímero e dos biocompósitos**

| Amostras               | RESFRIAMENTO |                    |
|------------------------|--------------|--------------------|
|                        | $T_c$ (°C)   | $\Delta H_c$ (J/g) |
| <b>PHBV0</b>           | 64,7         | 54,7               |
| <b>PHBV/CM5</b>        | 77,2         | 60,8               |
| <b>PHBV/CM10</b>       | 78,2         | 52,1               |
| <b>PHBV/CM15</b>       | 80,9         | 49,0               |
| <b>PHBV/CM5/BS</b>     | 80,3         | 56,2               |
| <b>PHBV/CM10/BS</b>    | 79,4         | 55,8               |
| <b>PHBV/CM15/BS</b>    | 82,5         | 53,4               |
| <b>PHBV/CM5/MMT-O</b>  | 73,8         | 52,0               |
| <b>PHBV/CM10/MMT-O</b> | 79,0         | 55,5               |
| <b>PHBV/CM15/MMT-O</b> | 81,1         | 58,8               |

Em relação aos biocompósitos produzidos com BS, o biocompósito PHBV/CM5/BS, quando comparado ao PHBV/CM5, formou cristais de menor qualidade. A BS pode ter entrado entre as cadeias e dificultado a cristalização, o que justificaria a menor cristalinidade

no PHBV/CM5/BS. Além disso, o aumento na  $T_g$  dos biocompósitos contendo BS pode indicar que houve interação entre as cadeias do PHBV e a argila, o que pode ter restringido a movimentação das cadeias do PHBV e, conseqüentemente, pode ter contribuído para a menor cristalinidade.

Ao contrário do PHBV/CM5/BS, o biocompósito PHBV/CM10/BS possivelmente formou uma quantidade de cristais maior do que a do PHBV/CM10, fato evidenciado devido à sua maior  $\Delta H_f$ . Porém, estes cristais apresentaram qualidade semelhante, já que não houve alteração na  $T_f$  (Tabela 11).

O biocompósito PHBV/CM15/BS, quando comparado ao PHBV/CM15, provavelmente formou cristais de qualidade ligeiramente inferior devido à  $T_f$  ligeiramente menor, mas provavelmente em quantidade um pouco maior, devido à maior energia necessária para sua fusão (maior  $\Delta H_f$  e maior  $X_c$ ). Isso pode ter ocorrido pelo fato da BS ter afastado as cadeias do polímero, facilitando a movimentação das cadeias.

No caso dos biocompósitos PHBV/CM5/BS, pode-se sugerir que houve intercalação das cadeias do polímero nas lamelas da argila e/ou uma forte interação das cadeias poliméricas com os tactóides (estrutura micrométrica aglomerada). Por outro lado, em biocompósitos com maior quantidade de carga, pode ter havido esfoliação da BS, o que permitiu maior mobilidade das cadeias de PHBV. Aparentemente, apenas a CM agiu como agente nucleante, uma vez que não houve diferença significativa na  $T_c$  para os biocompósitos contendo BS.

No caso dos biocompósitos com MMT-O, também não foi observada nenhuma alteração significativa na  $T_c$ , quando comparado com as amostras contendo apenas CM, indicando que a argila modificada também não agiu como agente nucleante nestes filmes. Foi verificado que o biocompósito PHBV/CM5/MMT-O apresentou uma cristalinidade próxima ao PHBV0, mas foram formados cristais com qualidade inferior. Isso pode ter ocorrido pelo fato das cadeias de PHBV estarem mais livres. Da mesma forma, as cadeias do PHBV nos biocompósitos PHBV/CM10/MMT-O e PHBV/CM15/MMT-O também apresentaram grande mobilidade, evidenciada pelo elevado  $X_c$ . Nestes casos, pode-se supor que tenham sido formados nanocompósitos com esfoliação da MMT-O em um grau superior a da BS.

## 4.5 Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN<sup>1</sup>H)

A Tabela 13 apresenta os tempos de relaxação referentes aos biocompósitos e ao PHBV0.

Por meio dos resultados foi possível observar que o biocompósito de PHBV/CM5 apresentou um tempo de relaxação maior comparado ao filme de PHBV0 devido a maior cristalinidade observada na análise de DSC. Isso pode ser explicado, pois quanto mais cristalino, maior restrição à movimentação das cadeias. Além disso, pode ter havido maior interação entre carga/matriz polimérica tornando o material mais rígido, devido a melhor distribuição da carga na matriz (JUNIOR *et al.*, 2014). Porém, os biocompósitos com 10 e 15% de carga apresentaram diminuição no tempo de relaxação quando comparados ao filme de PHBV0, indicando menor cristalinidade, o que corrobora as análises de DSC, e/ou menor interação entre carga/matriz polimérica. O fato das fibras lignocelulósicas serem hidrofílicas dificulta a dispersão na matriz hidrofóbica de PHBV em maiores proporções, diminuindo o T<sub>1</sub>H.

**Tabela 13: Tempo de relaxação dos biocompósitos e do polímero.**

| <b>Amostras</b>        | <b>T<sub>1</sub>H (ms)</b> |
|------------------------|----------------------------|
| <b>PHBV0</b>           | 315                        |
| <b>PHBV/CM5</b>        | 369                        |
| <b>PHBV/CM10</b>       | 217                        |
| <b>PHBV/CM15</b>       | 230                        |
| <b>PHBV/CM5/BS</b>     | 274                        |
| <b>PHBV/CM10/BS</b>    | 216                        |
| <b>PHBV/CM15/BS</b>    | 207                        |
| <b>PHBV/CM5/MMT-O</b>  | 198                        |
| <b>PHBV/CM10/MMT-O</b> | 265                        |
| <b>PHBV/CM15/MMT-O</b> | 212                        |

Conforme discutido anteriormente, em um nanocompósito lamelar, as cadeias poliméricas podem estar localizadas entre as lamelas da argila, mas sem desagregar sua estrutura lamelar (nanocompósito intercalado) ou as lamelas da argila podem estar completamente dispersas na matriz polimérica (nanocompósito esfoliado). Os nanocompósitos esfoliados apresentam redução no tempo de relaxação de hidrogênio em comparação ao do polímero inicial. Como os metais presentes na estrutura da argila (ferro,

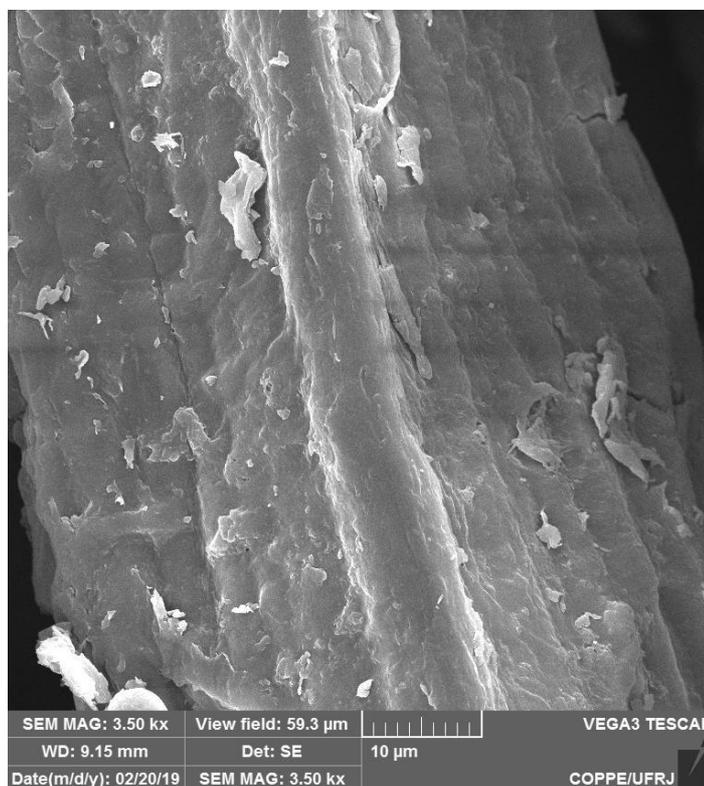
magnésio e silício) atuam como agentes de relaxação nuclear, as cadeias poliméricas que estão em torno de uma lamela da argila tem seu tempo de relaxação diminuído. Por outro lado, no caso de intercalação, ocorre restrição da mobilidade das cadeias poliméricas, refletindo no aumento de  $T_{1H}$  (SILVA & TAVARES, 2013).

Neste contexto, em relação aos biocompósitos com CM e com as diferentes argilas (BS e MMT-O), foi observado que houve decréscimo no tempo de relaxação quando comparados ao filme de PHBV0 indicando que pode ter havido interação entre a matriz polimérica e o subproduto da manga, além de esfoliação das argilas nos biocompósitos. Além disso, foi observado que os  $T_{1H}$  para os biocompósitos utilizando MMT-O foram menores em relação aos fabricados com BS. Isso pode ter ocorrido devido à melhor interação da CM com a MMT-O, deixando as cadeias de PHBV mais livres e conseqüentemente diminuindo o tempo de relaxação, como foi mostrado nas análises de DSC.

Para os biocompósitos PHBV/CM5/BS e PHBV/CM10/MMT-O foi observado que o tempo de relaxação sofreu um decréscimo menor em relação às demais proporções em comparação com o filme PHBV0 demonstrando que para estas composições houve um menor grau de esfoliação em comparação às demais. No caso dos biocompósitos PHBV/CM5/BS, os resultados de RMN associados aos de DSC sugerem que pode ter ocorrido a formação de um elevado grau de estruturas intercaladas. Para os outros biocompósitos, principalmente para o biocompósito PHBV/CM5/MMT-O, o decréscimo foi mais acentuado que para as proporções citadas acima, indicando uma boa dispersão e esfoliação da MMT-O na matriz polimérica.

## 4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

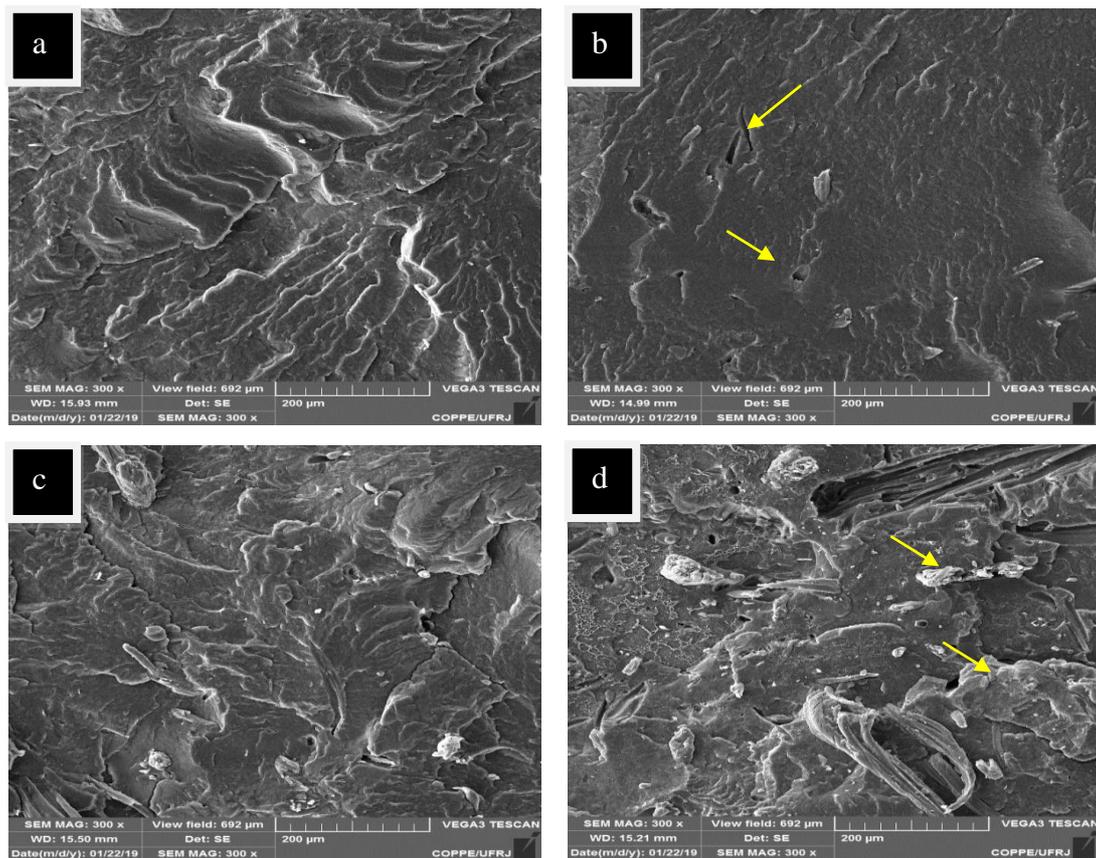
Na Figura 24, pode ser visualizada em detalhe uma estrutura presente na casca do caroço da manga (CM).



**Figura 24: Imagem de MEV da estrutura fibrilar presente na casca do caroço de manga (CM).**

Observou-se uma orientação longitudinal ao longo da superfície da estrutura, característica das fibras lignocelulósicas, que pode ser relacionada à presença das microfibrilas (CARDOSO, 2014, CORDEIRO *et al.* 2014, LIMA *et al.*, 2018). A morfologia compacta da estrutura indica a presença de compostos que ligam as microfibrilas umas às outras, como a hemicelulose e a lignina, formando um feixe.

A Figura 25 apresenta as imagens de MEV da superfície de fratura do PHBV0 e dos biocompósitos sem a presença de argila.

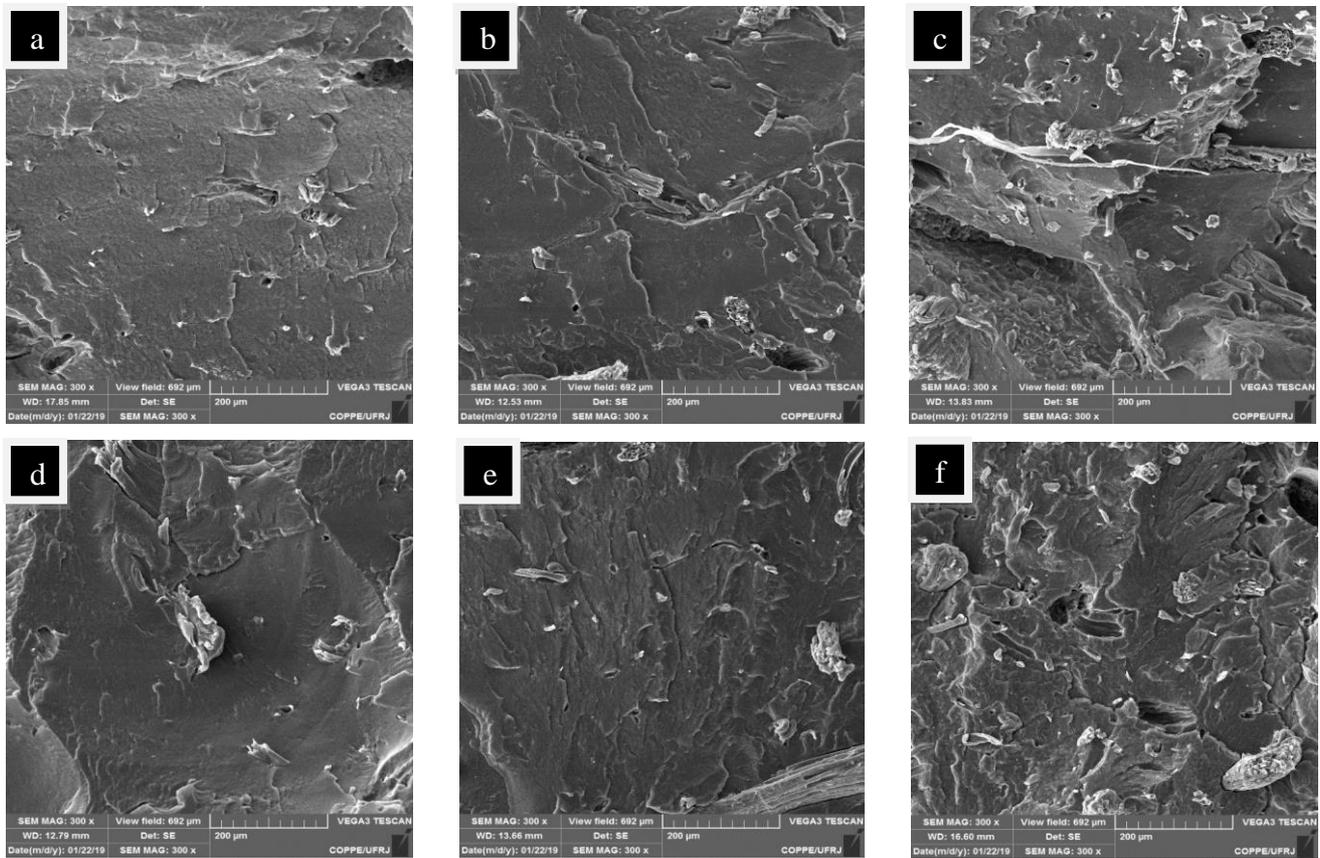


**Figura 25: Imagens de MEV do PHBV e dos biocompósitos com CM. a) PHBV0; b)PHBV/CM5; c)PHBV/CM10; d)PHBV/CM15.**

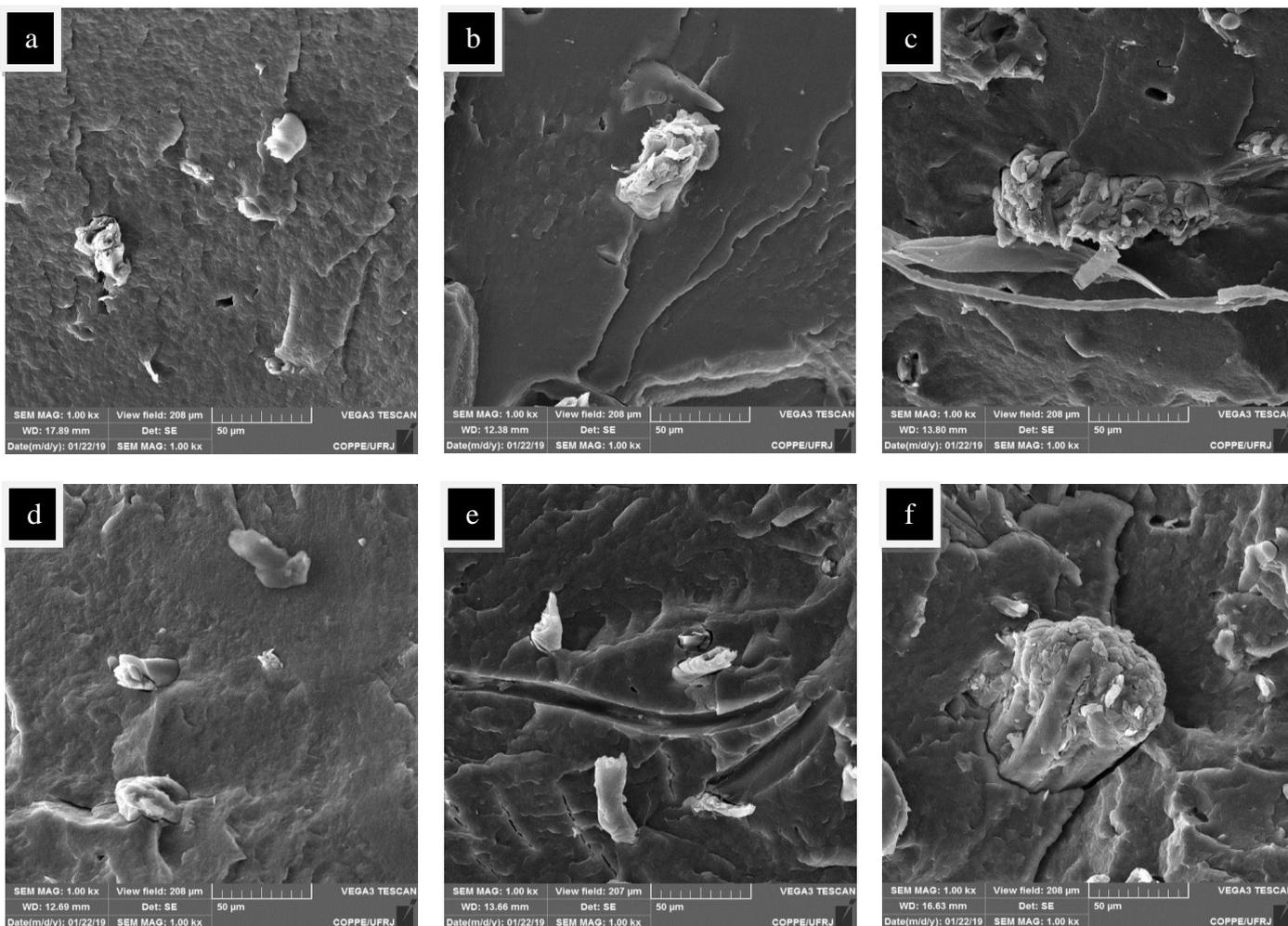
Os filmes de PHBV0 e de biocompósitos contendo 10% e 15% de CM apresentaram superfície de fratura rugosa, sendo um indicativo de fratura dúctil. Por outro lado, a superfície da seção transversal do filme de PHBV/CM5 apresentou uma morfologia menos rugosa, podendo ser um indicativo de um mecanismo de fratura frágil, possivelmente relacionado ao maior grau de cristalinidade destes filmes.

Na superfície de fratura dos biocompósitos de PHBV/CM5 (Figura 25b) não foram observados fibras (ou feixes de fibrilas), mas fibrilas isoladas dispersas na matriz polimérica. Foram identificados inúmeros vazios (indicados por setas) decorrentes do desprendimento (*pullout*) das fibrilas devido a pouca adesão carga-matriz. As fibrilas presentes na superfície possivelmente foram arrancadas da superfície oposta da amostra durante o processo de criofratura. No caso dos biocompósitos PHBV/CM10 e PHBV/CM15, a estrutura das fibras não foi completamente rompida e, portanto, feixes de fibrilas (indicado com setas na Figura 25d) e fibrilas isoladas podem ser visualizados distribuídos na matriz polimérica de aspecto dúctil.

As Figuras 26 e 27 apresentam as imagens de MEV da superfície de fratura do PHBV0 e dos biocompósitos na presença dos dois tipos de argila. Na Figura 27, são apresentadas imagens obtidas com maior magnitude.



**Figura 26: Imagens de MEV dos biocompósitos de CM com argilas. A)PHBV/CM5/BS; B)PHBV/CM10/BS; C)PHBV/CM15/BS; D)PHBV/CM5/MMT-O; E)PHBV/CM10/MMT-O; F)PHBV/CM15/MMT-O**



**Figura 27: Imagens de MEV dos biocompósitos de CM com argilas. A)PHBV/CM5/B; B)PHBV/CM10/B; C)PHBV/CM15/B; D)PHBV/CM5/MMT-O; E)PHBV/CM10/MMT-O; F)PHBV/CM15/MMT-O**

A superfície de fratura de todos os biocompósitos na presença de argila apresentou morfologia menos rugosa do que a do PHBV puro, sendo um indicativo de que houve um aumento de rigidez dos filmes com a adição de argila. Assim como nos biocompósitos sem argila, foram observados fibrilas e feixes de fibrilas distribuídos na matriz de PHBV. No entanto, a incorporação da argila possibilitou a maior desintegração das fibras, facilitando a dispersão da carga na matriz, principalmente no caso de biocompósitos com menor quantidade de CM.

Além disso, foi possível observar que as fibrilas apresentaram boa adesão com a matriz de PHBV nos biocompósitos com argila contendo 5% e 10% de CM, já que foram identificados poucos pontos de desprendimento da carga e praticamente não foi possível distinguir a interface CM-PHBV. Sendo assim, na presença das argilas MMT-O e BS, os

biocompósitos com menores porcentagens de CM apresentaram melhor distribuição e adesão entre carga e matriz.

## 5 Conclusão

Foi possível produzir biocompósitos de PHBV utilizando subproduto da produção de sucos e polpa de manga e argila por moldagem por injeção. Foi observado que houve mudança na morfologia, no grau de cristalinidade e nas propriedades térmicas em função do teor de carga e do tipo de argila utilizados para a produção dos biocompósitos.

Os resultados de DRX mostraram que a incorporação das argilas interferiu na estrutura cristalina dos biocompósitos. A bentonita sódica (BS) causou apenas redução na intensidade de alguns picos de difração, levando a uma redução no grau de cristalinidade do PHBV. No entanto, a montmorilonita modificada (MMT-O) interferiu no empacotamento dos cristais, causando um aumento na distância entre alguns planos cristalinos.

Os biocompósitos contendo argila obtiveram um ligeiro aumento na estabilidade térmica quando comparados ao PHBV0, possivelmente devido à melhoria da compatibilização da carga com a matriz e/ou à boa esfoliação da argila.

Os resultados de DSC indicaram que a CM agiu como agente nucleante para o PHBV. Conforme houve um aumento da carga a qualidade dos cristais diminuiu. No caso dos biocompósitos PHBV/CM5/BS, pode-se sugerir que houve intercalação das cadeias do polímero nas lamelas da argila e/ou uma forte interação das cadeias poliméricas com os tactóides (estrutura micrométrica aglomerada). Por outro lado, nos biocompósitos com maior quantidade de carga em presença de BS e em todos os biocompósitos com MMT-O pode ter havido esfoliação da BS, o que permitiu maior mobilidade das cadeias de PHBV.

Os resultados de RMN<sub>1</sub>H mostraram que houve interação entre a CM e a matriz e que as argilas também modificaram a interação entre os componentes dos biocompósitos. O PHBV/CM5 foi o biocompósito que apresentou o maior tempo de relaxação e isso ocorreu devido a sua alta cristalinidade e indica uma maior interação entre carga/matriz polimérica. Os biocompósitos com as argilas apresentaram menores tempos de relaxação, o que indica que além da interação entre a carga e a matriz, houve esfoliação das argilas. Os biocompósitos com MMT-O apresentando tempos de relaxação menores, indicando um maior grau de esfoliação dessa argila.

As imagens de MEV corroboraram e complementaram os resultados das demais técnicas de caracterização, mostrando que o processo de preparo dos biocompósitos PHBV/CM contendo carga superior a 10% não foi suficiente para desestruturar as fibras e permitir boa dispersão da carga. No entanto, a adição de argila, principalmente MMT-O, propiciou a obtenção de biocompósitos com boa dispersão das fibrilas, além de boa interação carga-matriz, com exceção do PHBV/CM15/MMT-O.

Sendo assim, a produção de biocompósitos com matriz de PHBV pode ser uma solução em potencial para utilização da casca do caroço da manga derivado da produção do suco de manga, diminuindo os problemas ambientais acarretados pela sua disposição final de maneira incorreta, ao mesmo tempo em que reduziria o custo do polímero e melhoraria de algumas de suas propriedades.

Tendo em vista os resultados das análises de caracterização microestrutural e térmica e visando a utilização da maior quantidade possível de subproduto, os biocompósitos PHBV/CM10/MMT-O apresentam-se como candidatos em potencial para dar continuidade ao estudo, visando, por exemplo, a produção de embalagens biodegradáveis.

## 6 Referência Bibliográfica

ANDERSON, R. L., RATCLIFFE, I., GREENWELL, H.C., *et al.* “Clay swelling – A challenge in the oilfield”, **Earth-Science Reviews** v. 98, pp. 201-216, 2010.

AVEROUS, L., BOQUILLON, N., “Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours”, **Carbohydrate Polymers** v. 56, pp. 111-122, 2004.

BEE, S., ABDULLAH, M. A. A., BEE, S., *et al.* “Polymer Nanocomposites based on Silylated-Montmorillonite: A review”, **Progress in Polymer Science** v. 85, pp. 57-82, 2018.

BITTMANN, B., BOUZA, R., BARRAL, L., *et al.* “Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Clay Nanocomposites for Replacement of Mineral Oil Based Materials”, **Polymer Composites** v.34, pp. 1033-1040, 2013.

CALLISTER Jr., W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2013.

CANEVAROLO, S. V. C., *Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2 ed. São Paulo, Artliber, 2006.

CARDOSO, P. H. M., BASTIAN, F. L., THIRÉ, R. M. S. M. “Curauá Fibers//Epoxy Laminates with Improved Mechanical Properties: Effects of Fiber Treatment Conditions”, **Macromolecular Symposia** v. 344, pp. 63-70, 2014.

CARDOSO, P. H. M., **Efeito do tratamento alcalino/mecânico de fibras de curauá nas propriedades de laminados compósitos de matriz epóxi**. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.

CENSI, R., GIGLIOBIANCO, M. R., CASADIDIO, C. *et al.* “Hot Melt Extrusion: Highlighting Physicochemical Factors to Be Investigated While Designing and Optimizing a Hot Melt Extrusion Process”, **Pharmaceutics** v. 10, p. 89, 2018.

COELHO, P. H. S., MORALES, A. R. “Efeito de Montmorilonita Organofílica na Compatibilização e nas Propriedades Morfológicas, Mecânicas e Térmicas de Blendas de PA6/ PEBD”, **Polímeros**, v. 23, n. 3, pp. 410-416, 2013.

CORDEIRO, E. M. S., NUNES, Y. L., MATTOS, A. L. A., *et al.* “Polymer Biocomposites and Nanobiocomposites Obtained from Mango Seeds”, **Macromol. Symp.** v. 344, pp. 39-54, 2014.

COUTINHO, B. C., MIRANDA, G. B., SAMPAIO, G. R., *et al.* “A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável)”, **Holos**, Ano 20, pp. 76-81, Dez. 2004.

CRÉTOIS, R., FOLLAIN, N., DARGENT, E. *et al.* “Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites”, **Journal of Membrane Science** v. 467, pp. 56-66, 2014.

DRUMMOND, F. R., **Produção e caracterização de biocompósitos de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)(PHBV)/Resíduo da produção de fécula de mandioca.** Projeto de Graduação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 1-44, 2016.

EMADIAN, S. M., ONAY, T. T., DEMIREL, B. “Biodegradation of bioplastics in natural environments”, **Waste Management** v. 59, pp. 526-536, 2017.

FARUK, O., BLEZKI, A. K., FINK, H., *et al.* “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010”, **Progress in Polymer Science** v.37, pp. 1552-1596, 2012.

GHAFFAR, S. H., MADYAN, O. A., FAN, M., *et al.* “ The Influence of Additives on the Interfacial Bonding Mechanisms Between Natural Fibre and Biopolymer Composites”, **Macromolecular Research** v. 26 (10), pp. 851-863, 2018.

GIBSON, R. F., *Principles of composite material mechanics.* 3 ed., CRC Press, 2012.

GOULART, A. K., FIGUEIREDO, A. K. M., MENDONCA, D. L., *et al.* “Aplicação industrial de matérias-primas renováveis”. **Revista de Química Industrial** v. 760, pp. 45-50, 2018.

GUIMARÃES, A. M. F. **Materiais Híbridos nanoestruturados sintetizados a partir da funcionalização de esmectitas para a imobilização de espécies orgânicas e inorgânicas**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 1-127, 2007.

GUO, F., ARYANA, S., HAN, Y., *et al.* “A review of the Synthesis and Applications of Polymer-Nanoclay Composites”, **Applied Sciences** v. 8 pp. 1696, 2018.

HENRIQUE, M. A., SILVÉRIO, H. A., NETO, W. P. F., *et al.* “Valorization of an agroindustrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals”, **Journal of Environmental Management** v. 121, pp. 202-209, 2013.

IGGUI, K., MOIGNE, N. L., KACI, M., CAMBE, S., DEGORCE-DUMAS, J., BERGERET, A. “A biodegradation study of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organoclay nanocomposites in various environmental conditions”, **Polymer Degradation and Stability** v. 119, pp. 77-86, 2015.

JAHURUL, M. H. A., ZAIDUL, I. S. M., GHAFOR, K. *et al.* “Mango (*Mangifera indica* L.) by-products and their valuable components: A review”, **Food Chemistry** v.183, pp. 173-180, 2015.

JUNIOR, F. G. S., SILVA, A. M., OLIVEIRA, G. E., *et al.* “Conducting and magnetic mango fibers”, **Industrial Crops and Products** v.68, pp. 97-104, 2015.

JUNIOR, J. P. C., SOARES, I. L., LUETKMEYER, L., *et al.* “Preparation of high-impact polystyrene nanocomposites with organoclay by melt intercalation and characterization by low-field nuclear magnetic resonance”, **Chemical Engineering and Processing** v. 77, pp. 66-76, 2014.

KHAN, M. Z., SRIVASTAVA, S. K, GUPTA, MK “Tensile and flexural properties of natural fiber reinforced polymer composites: A review”, **Journal of Reinforced Plastics & Composites** v. 0 (0), pp. 1-21, 2018.

LALA, S. D., DEOGHARE, A. B., CHATTERJEE, S. “Effect of reinforcements on polymer matrix bio-composites – an overview”, **Sci Eng Compos Mater**, 2017.

LAZZARI, E., SCHEANA, T., PRIMAZ, C. T., *et al.* “Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste”, **Industrial Crops and Products** v. 83, pp. 529-536, 2016.

LI, Z., YANG, J., LOH, X. J. “Polyhydroxyalkanoates: opening doors for a sustainable future”, **NPG Asia Materials** edição 265, pp. 8, 2016.

LIMA, A. C. **Montmorilonitas como pigmentos anticorrosivos**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 1-126, 2018.

LIMA, E. M. B., LIMA, A. M., MINGUITA, A. P. S., *et al.* “Poly(lactic acid) biocomposites with mango waste and organo-montmorillonite for packaging”, **Journal of Applied Polymer Science** v. 136, 2019.

MACEDO, J. S., COSTA, M. F., TAVARES, M. I. B., *et al.* “Preparation and Characterization of Composites Based on Polyhydroxybutyrate and Waste Powder From Coconut Fibers Processing”, **Polymer Engineering and Science** v. 50, pp. 1466-1475, 2010.

MACHADO, M. C. P., LANGBEHN, J. T., OLIVEIRA, C. M., *et al.* “Estudo do comportamento e caracterização de argilas bentoníticas após processo de liofilização”, **Cerâmica** v. 64, pp. 207-213, 2018.

MANO, E. B., MENDES, L. C., *Introdução a polímeros*. 2 ed. São Paulo, Edgard Blücher, 2004.

MARINUCCI, G., *Materiais compósitos poliméricos: fundamentos e tecnologia*. 1ed. São Paulo, Artiber Editora, 2011.

MARLINA, D., SATO, H., HOSHINA, H., *et al.* “Intermolecular interactions of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHB-co-HV)) with PHB-type crystal structure and PHV-type crystal structure studied by low-frequency Raman and terahertz spectroscopy”, **Polymer** v. 135, pp. 331-337, 2018.

MISHRA, S., SONAWANE, S. S., SHIMPI, N. G. “Influence of organo-montomillonite on mechanical and rheological properties of polyamide nanocomposites”, **Applied Clay Science** v. 46, pp. 222-225, 2009.

MITRA, B. C. “Environment Friendly Composite Materials: Biocomposites and Green Composites”, **Defence Science Journal**, v. 64, No. 3, pp. 244-261, 2014.

MOTAUNG & LINGANISO, T., LINGANISO, L. Z., “Critical review on agrowaste cellulose applications for biopolymers”, **International Journal of Plastics Technology**, 2018.

MURRAY, H., *Applied Clay Mineralogy, Volume 2*. 1 ed. Elsevier Science, 2006.

NAMNGAM, C., PINSIRODOM, P. “Antioxidant properties, selected enzyme inhibition capacities, and a cosmetic cream formulation of Thai mango seed kernel extracts”, **Topical Journal of Pharmaceutical Research** v. 16, pp. 9-16, 2017.

NAWAB, A., ALAM, F., HAQ, M. A., *et al.* “Biodegradable film from mango kernel starch: Effect of plasticizers on physical, barrier, and mechanical properties”, **Starch/Stärke** v.68, pp. 1-10, 2016.

OKAN, M., AYDIN, H. M., BARSBAY, M. “Current approaches to waste polymer utilization and minimization”, **J Chem Technol Biotechnol** v. 94, pp. 8-21, 2019.

OUDIANI, A. E., CHAABOUNI, Y., MSAHLI, S. *et al.* “Crystal Transition From Cellulose I to Cellulose II in NaOH Treated Agave americana L. Fibre”, **Carbohydrate Polymers** v. 86, pp. 1221-1229, 2011.

PASQUINI, D., TEIXEIRA, E. M., CURVELO, A. A. S., *et al.* “Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber”, **Industrial Crops and Products** v. 32, pp. 486-490, 2010.

PATHAK, S., SNEHA, C. L. R., MATHEW, B. B. “Bioplastics: Its Timeline Based Scenario & Challenges”, **Jornal of Polyme and Biopolymer Physics Chemistry** v.2, pp. 84-90, 2014.

PAUL, D. R., ROBESON, L. M., “Polymer nanotechnology: Nanocomposites”, **Polymer** v. 49, pp. 3187-3204, 2008.

PONNUSAMY, V. K., NGUYEN D. D., DHARMARAJA, J., *et al.* “A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential”, **Bioresource Technology**, 2018.

PORTAL MINERALOGIA E QUÍMICA DO SOLO, 2014. Disponível em: < <http://mineralogiaequimicadosolo.blogspot.com/2014/04/composicao-da-fase-solida-mineral-do.html> > Acesso em: 27 de março 2019.

PORTAL WWF, 2019. Disponível em: < <https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico> > Acesso em: 26 março 2019.

PRITHIVIRAJAN, R., JAYABAL, S., BHARATHIRAJA, G., “Bio-based composites from waste agricultural residues: mechanical and morphological properties”, **Cellulose Chemistry and Technology** v. 49, pp. 65-68, 2015.

RIVERA-BRISO, A. L., SERRANO-AROCA, A., “Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): Enhancement Strategies for Advanced Applications”, **Polymers** v. 10, pp.732, 2018.

ROSA, D. S., FRANCO, B. L. M., CALIL, M. R. “Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia** v. 11, n. 2, pp. 82-88, 2001.

SABA, N., TAHIR, P. Md., JAWAID, M., “A Review on Potentiality of Nano Filler/Natural Fiber Filled Polymer Hybrid Composites”, **Polymers**, v. 6, pp. 2247-2273, 2014.

SANTIAGO, F., MUCIENTES, A. E., OSORIO, M., *et al.* “Preparation of composites and nanocomposites based on bentonite and poly(sodium acrylate). Effect of amount of bentonite on the swelling behaviour”, **European Polymer Journal** v.43, pp. 1-9, 2007.

SANTOS Jr., L. A., THIRÉ, R. M. S. M., LIMA, E. M. B., *et al.* “Mechanical and Thermal Properties of Environment Friendly Composite Based on Mango’s Seed Shell and High-Density Polyethylene”, **Macromolecular Symposia** v. 381, 2018.

SANTOS, P. S., *Tecnologia de Argilas – Aplicações vol 2*. 2 ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1975.

SATHYA, A. B., SIVASUBRAMANIAN, V., SANTHIAGU, A., *et al.* “Production of Polyhydroxyalkanoates from Renewable Sources Using Bacteria”, **Journal of Polymers and the Environment**, 2018.

SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C. “Esmectitas organofílicas: Conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais”, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos** v. 3, n. 3, p. 01-11, 2008.

SILVA, L. C. A., **Obtenção e caracterização de nanocompósitos à base de polihidroxicanoato/atapulgita**. Tese de M.Sc., Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil, 2010.

SILVA, P. S. R. C., TAVARES, M. I. B. “Intercalação por Solução de Poliestireno de Alto Impacto em Montmorilonita Organofílica – Obtenção e Caracterização”, **Polímeros** v. 23, n. 5, pp. 644-648, 2013.

SQUIO, C. R, ARAGÃO, G. M. F. “Estratégias de cultivo para produção dos plásticos biodegradáveis poli(3-hidroxi-butirato) e poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) por bactérias”, **Quim. Nova** v. 27, n. 4, pp. 615-622, 2004.

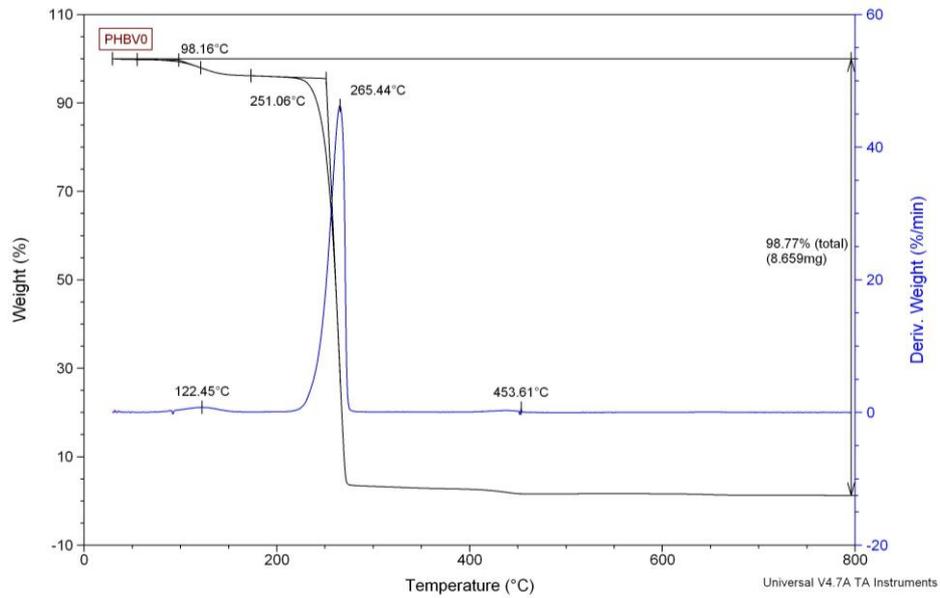
THIRÉ, R. M. S. M., ARRUDA, L. C., BARRETO, L. S. “Morphology and Thermal Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Attapulgitite Nanocomposites”, **Materials Research** v. 14(3), pp. 340-344, 2011.

TORRES-GINER, S., HILLIOU, L., MELENDEZ-RODRIGUEZ, B, *et al.* “Melt processability, characterization, and antibacterial activity of compression-molded green composite sheets made of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) reinforced with coconut fibers impregnated with oregano essential oil”, **Food Packaging and Shelf Life** v. 17, pp. 39-49, 2018.

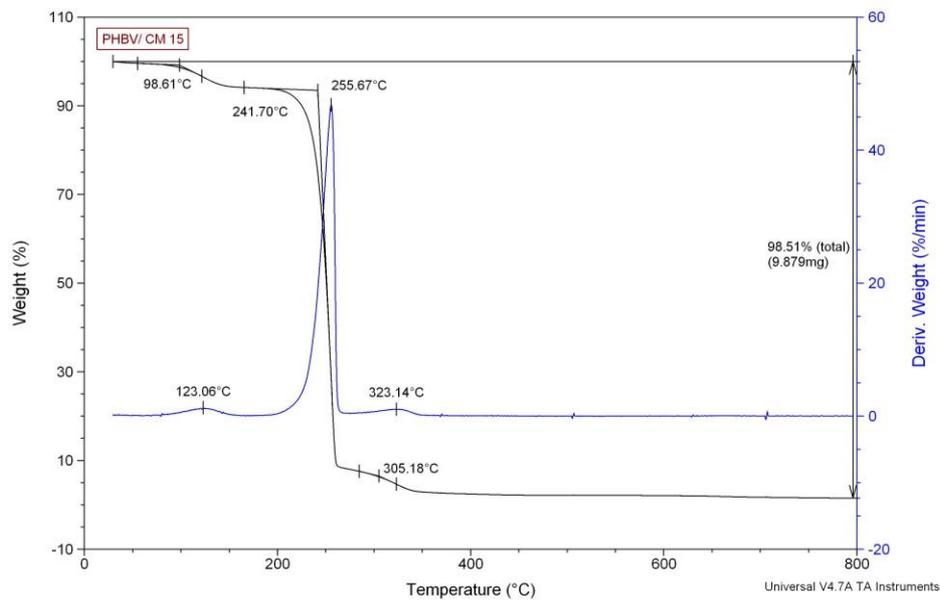
URTUVIA, V., VILLEGAS, P., GONZALES, M., *et al.* “Bacterial production of biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates”, **International Journal of Biological Macromolecules** v. 70, pp. 208-213, 2014.

ZEMBOUAI, I., KACI, M., ZAIDI, L., *et al.* “Combined effects of Sepiolite and Cloisite 30B on morphology and properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends”, **Polymer Degradation and Stability** v. 153, pp. 47-52, 2018.

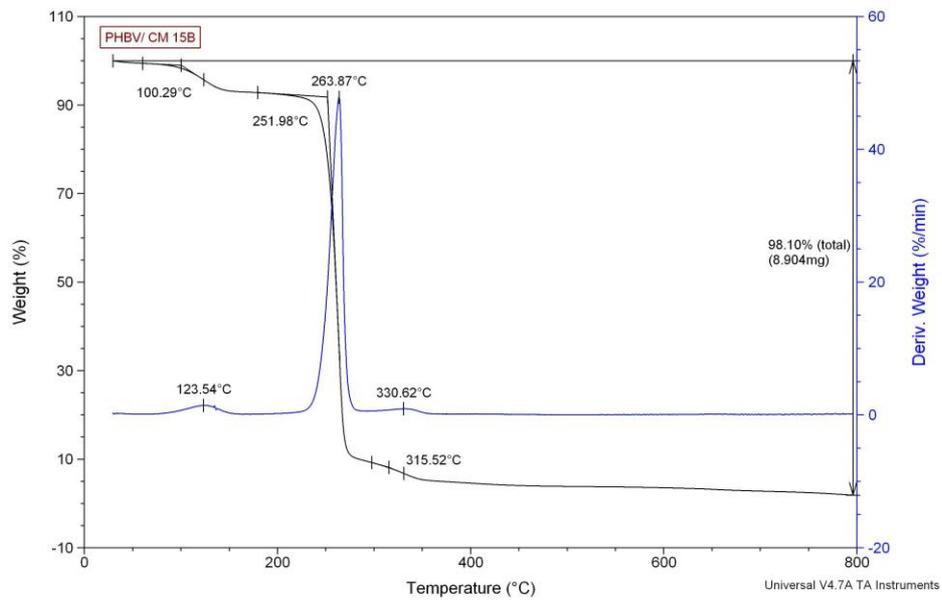
## Anexo



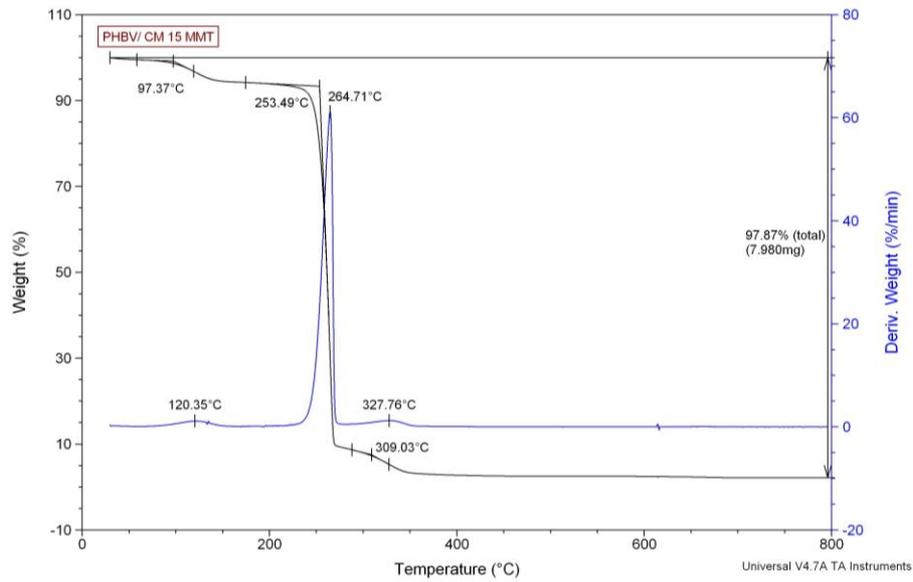
**Figura 1: Curvas de TGA e DTG PHBV0.**



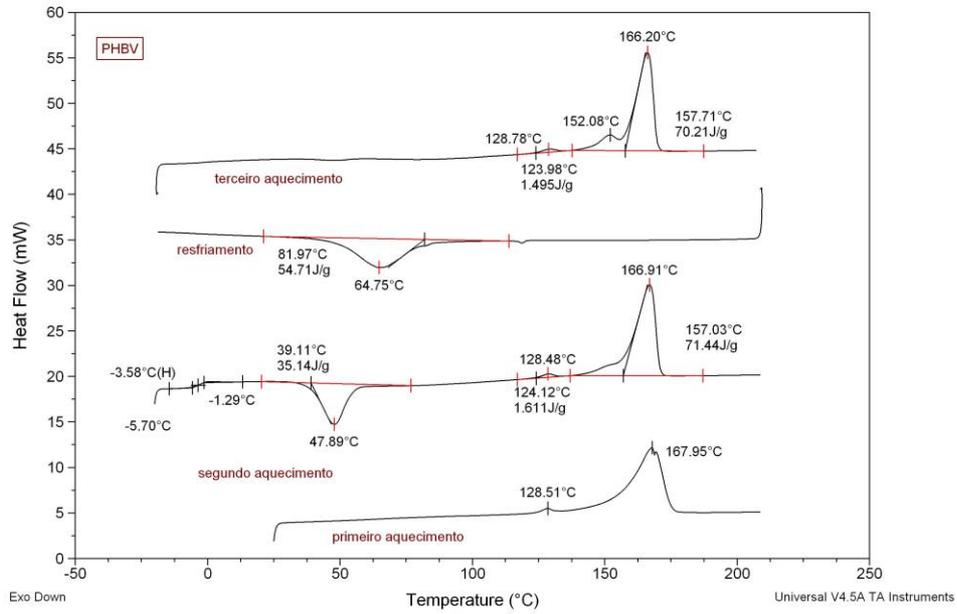
**Figura 2: Curvas de TGA e DTG para o PHBV/CM15.**



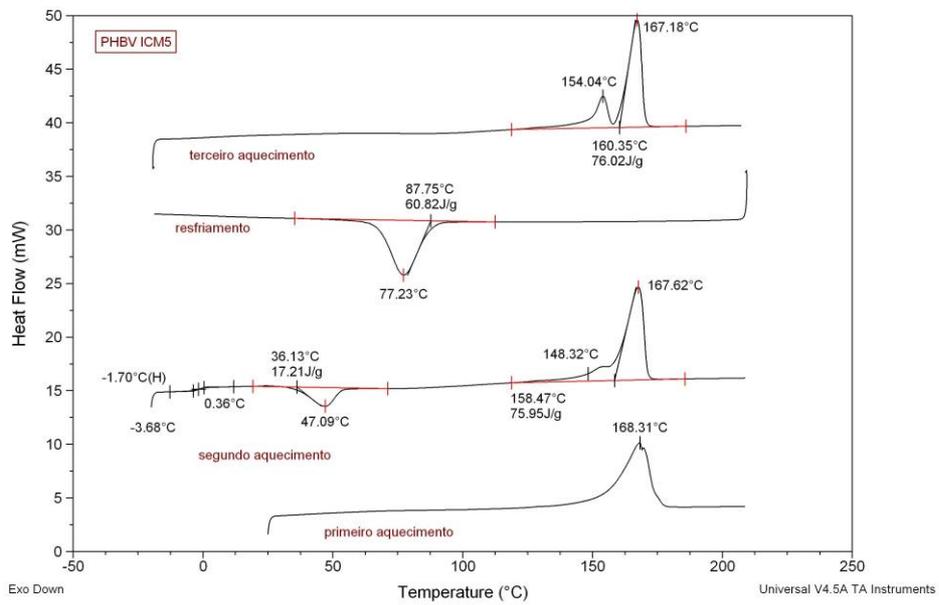
**Figura 3: Curvas de TGA e DTG para o PHBV/CM15/BS.**



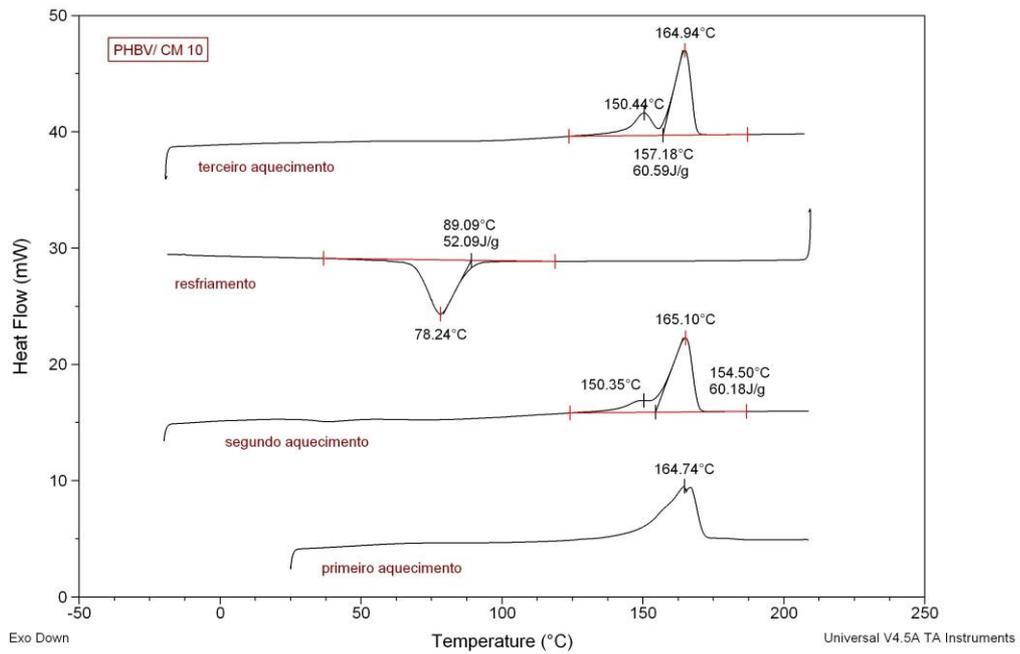
**Figura 4: Curvas de TGA e DTG para o PHBV/CM15/MMT-O.**



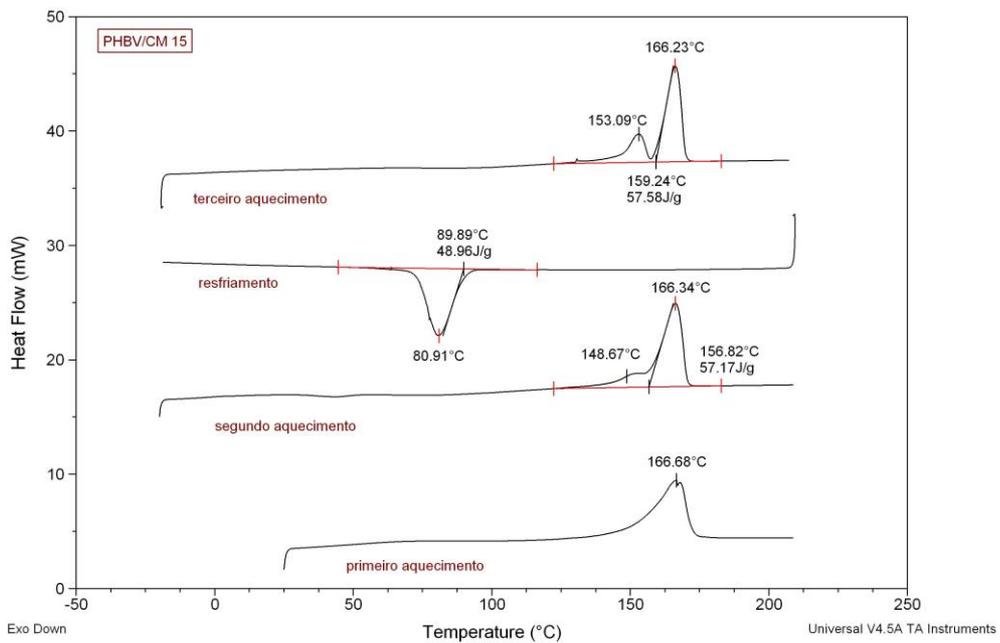
**Figura 5: Curvas de DSC do PHBV0.**



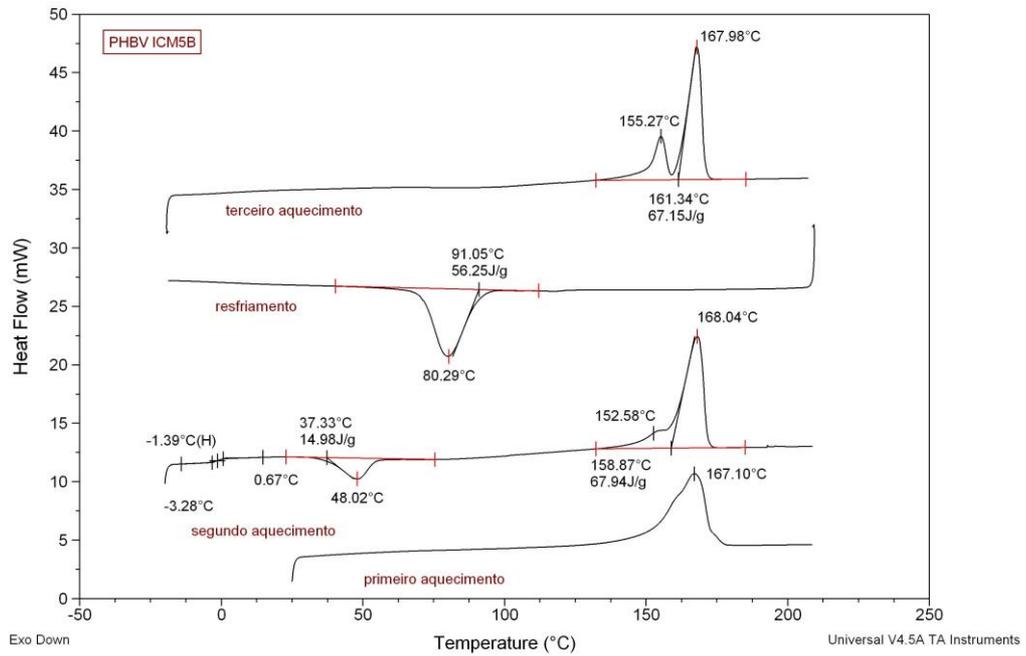
**Figura 6: Curvas de DSC do PHBV/CM5.**



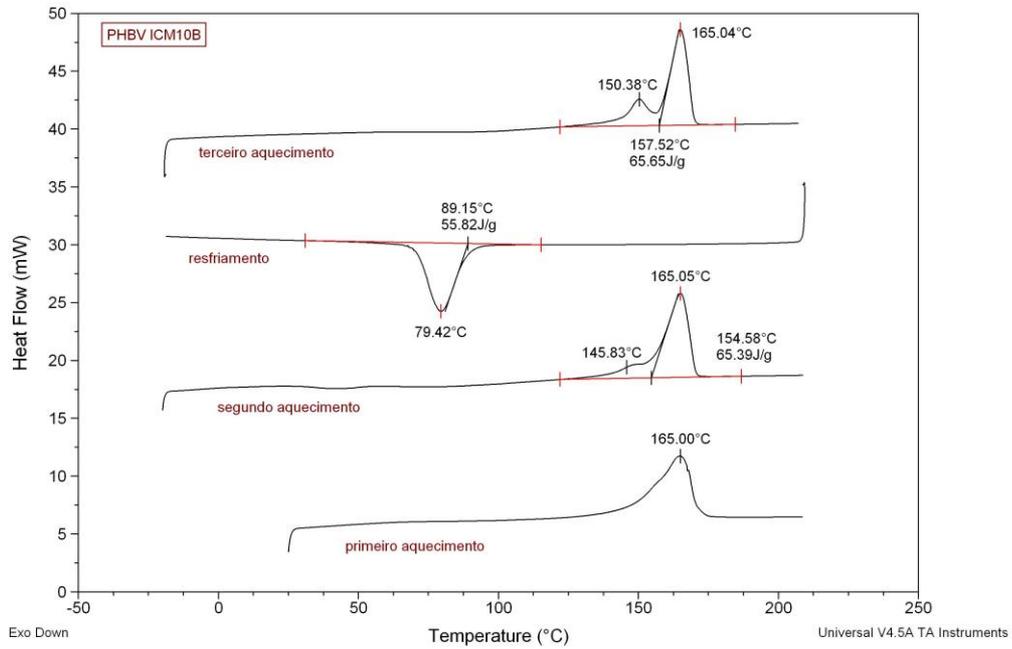
**Figura 7: Curvas de DSC do PHBV/CM10.**



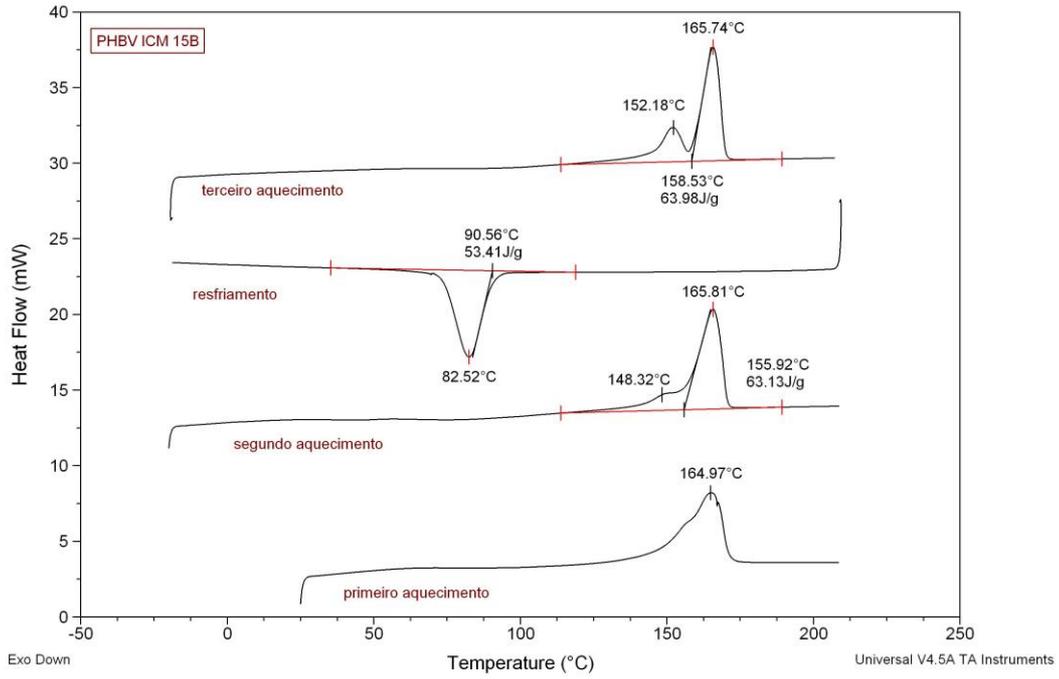
**Figura 8: Curvas de DSC do PHBV/CM15.**



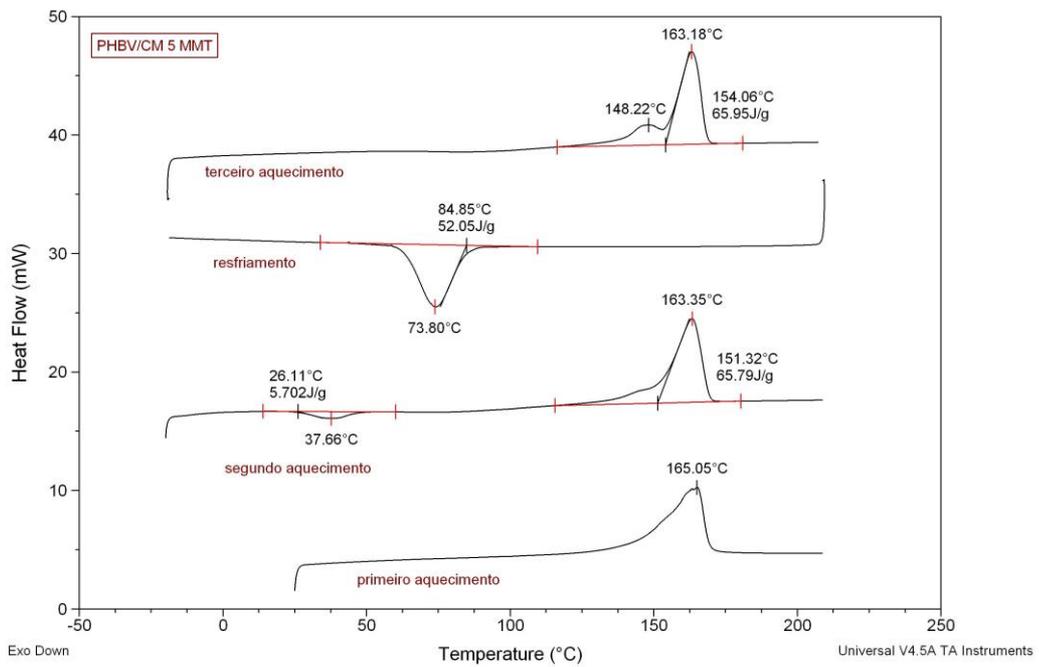
**Figura 9: Curvas de DSC para o PHBV/CM5/BS.**



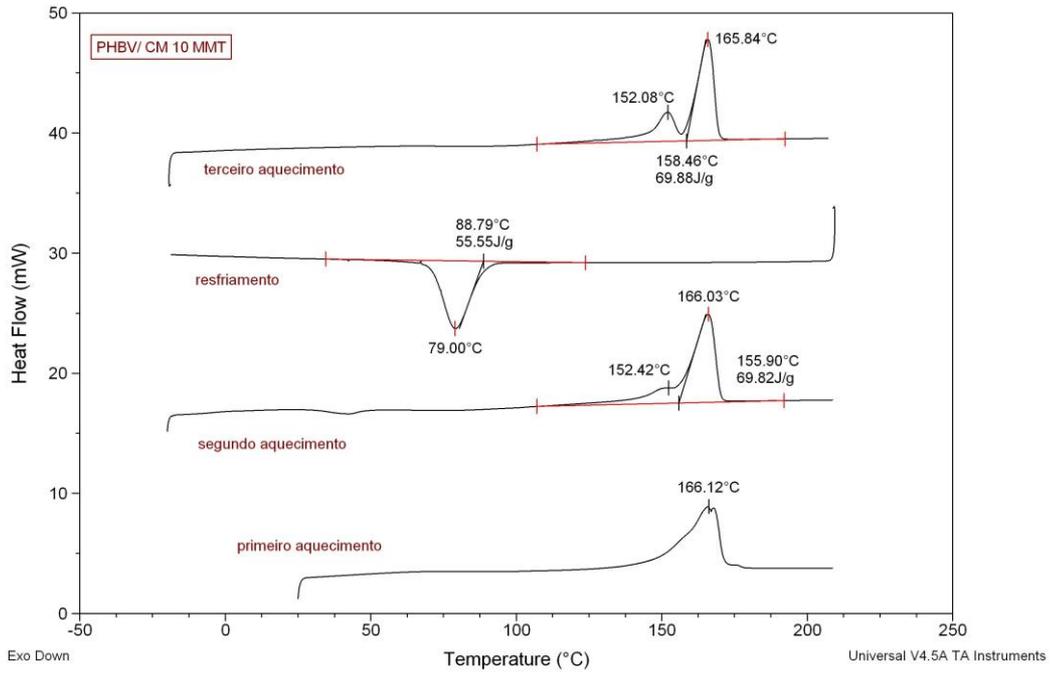
**Figura 10: Curvas de DSC para o PHBV/CM10/BS.**



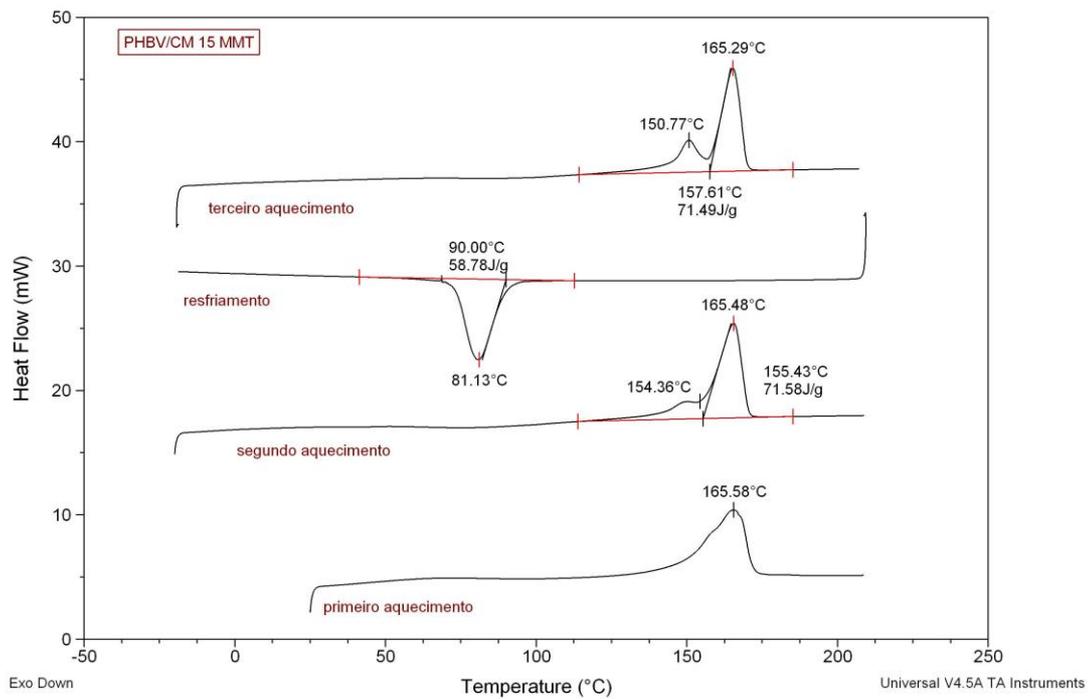
**Figura 11: Curvas de DSC para PHBV/CM15/BS.**



**Figura 12: Curvas de DSC para PHBV/CM5/MMT-O.**



**Figura 13: Curvas de DSC do PHBV/CM10/MMT-O.**



**Figura 14: Curvas de DSC do PHBV/CM15/MMT-O.**