

**MARINA CICONELLI DEL GUERRA**

**Estudo da Obtenção de Microcápsulas  
Nanocompósitas a partir de PBAT/VMF3**

**São Paulo**

**2016**

**MARINA CICONELLI DEL GUERRA**

**Estudo da Obtenção de Microcápsulas  
Nanocompósitas a partir de PBAT/VMF3**

**Trabalho Final de graduação**

**Apresentado ao Departamento de**

**Engenharia Metalúrgica e de Materiais da**

**Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**

**Área de Concentração: Engenharia de Materiais**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Díaz**

**2016**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Marilda e Túlio, por todo amor e carinho, por acreditarem em mim e me incentivarem a buscar meus sonhos. Ao meu irmão, Guilherme, por sempre me ensinar a seguir em frente e ser um grande exemplo em minha vida.

Agradeço à Escola Politécnica da USP por tornar possível minha graduação em engenharia, aos professores e corpo de funcionários que participaram direta ou indiretamente da minha formação.

Aos meus amigos e colegas de curso, por todos os desafios vividos juntos. Aos meus amigos da Associação Atlética Acadêmica Politécnica, por me ensinarem o valor do trabalho em grupo e por dividirem os melhores momentos da vida universitária comigo.

Agradeço especialmente aos meus orientadores Maria das Graças da Silva Valenzuela e Francisco Rolando Valenzuela pelo apoio, pelos ensinamentos e pela dedicação em realizar este trabalho comigo.

A todos que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui.

## RESUMO

Os nanomateriais estão despertando um interesse crescente em diversos ramos da indústria, como na fabricação de cosméticos, tintas e catalisadores, por exemplo. Isso está associado ao fato de eles apresentarem características distintas, como maior resistência mecânica, tolerância a altas temperaturas ou melhor condutividade elétrica. Assim, seu estudo e desenvolvimento são crescentes e tendem a penetrar os mais diversos ramos de materiais e funções. Além de apresentar produtos com qualidade superior, os nanomateriais são de interesse também na área ambiental, pois apresentam potencial para solucionar problemas como a separação de contaminantes em águas poluídas.

Os plásticos convencionais, produzidos dos derivados de petróleo, quando utilizados e descartados de maneira indevida geram resíduos sólidos que ficam na natureza por muito tempo. Dado o elevado consumo de polímeros nas últimas décadas, aliado aos problemas ambientais decorrentes dos seus resíduos, os polímeros biodegradáveis têm se destacado como possível opção para minimizar tais problemas. A biodegradação é o processo intrínseco pelo qual bactérias, fungos, ou seja, microorganismos e suas enzimas consomem a substância como fonte de alimentos, sem gerar resíduos tóxicos.

Nesse contexto, tem-se testado a interação entre polímeros biodegradáveis e argilas para a fabricação de nanocompósitos para as mais diversas finalidades. O uso de microcápsulas feitas dessa interação entre biopolímeros e argilas é cada vez mais estudado, principalmente para fins farmacêuticos, além de funcionalidade em outros setores, como cosmético e tratamento de água.

Neste trabalho, foram produzidas e caracterizadas microcápsulas de um nanocompósito a partir de um polímero biodegradável (PBAT) e uma argila brasileira (VMF3). As microcápsulas foram obtidas pelo método de difusão em um solvente e caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR), fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (ATG), microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os resultados apontaram para a ocorrência de uma nanoestrutura advinda da intercalação entre a estrutura do polímero e as lamelas da argila. Entretanto, ao contrário do que se esperava, a introdução de VMF3 ao polímero não resultou em melhoria da estabilidade térmica da matriz. Por fim, apesar de ter sido observada a formação das microcápsulas, elas não apresentaram boa uniformidade no que se refere ao tamanho e formato, sugerindo que são instáveis em água.

## ABSTRACT

Nanomaterials are attracting a growing interest in many industry branches, such as in the manufacture of cosmetics, paints and catalysts, for example. This is associated with the fact that they present different characteristics, such as mechanical strength, high temperature tolerance or better electrical conductivity. Thus, their study and development are growing and tend to penetrate the most diverse branches of materials and functions. In addition to presenting products with superior quality, nanomaterials are also of interest in the environmental area, since they have the potential to solve problems such as separation of contaminants in polluted waters.

When the conventional plastic, produced from petroleum products, are used and disposed improperly, it generates solid waste that remains around for a long time. Given the high consumption of polymers in recent decades, along with the environmental problems arising from their waste, biodegradable polymers have been highlighted as a possible option to minimize such problems. Bacteria, fungi and other organisms use their enzymes to consume such plastics as a food source, without the generation of toxic residues. This process is known as biodegradation.

In this context, the interaction between biodegradable polymers and clays has been tested for making nanocomposites with many purposes. The study of microcapsules made from that interaction between clay and biopolymer is increasing, especially for pharmaceutical use, and in other industries, such as water treatment and cosmetic.

In this study, microcapsules of a nanocomposite made from a biodegradable polymer (PBAT) and a Brazilian clay (VMF3) were produced and characterized. The microcapsules were obtained by the solvent diffusion method and characterized by scanning electron microscopy (SEM), stereomicroscopy, wide-angle x-ray diffractometry (XRD), thermogravimetry (TGA), x-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

The results pointed to the occurrence of nanostructure that results from the intercalation of polymer chains among the clay lamellae. However, contrary to what was expected, the introduction of VMF3 into the polymer did not result in improvement of the matrix thermal stability. Finally, despite the formation of the microcapsules, they did not show good uniformity in size and shape, suggesting that they are unstable in water.

# Sumário

1	Revisão Bibliográfica .....	13
1.1	Polímeros .....	13
1.1.1	Polímeros Biodegradáveis .....	13
1.1.2	PBAT .....	14
1.1.3	Características gerais do PBAT .....	15
1.1.4	Biodegradação do PBAT .....	16
1.2	Argilas .....	18
1.2.1	Argilominerais .....	18
1.2.2	Argilas Montmorilonitas (MMT) .....	20
1.2.3	VMF3 .....	20
1.3	Materiais Nanocompósitos .....	21
1.3.1	Nanocompósitos de polímeros e argilas .....	21
1.3.2	Síntese .....	22
1.4	Microcápsulas .....	23
1.4.1	Síntese .....	23
2	Objetivo Geral .....	23
2.1	Objetivos Específicos .....	23
3	Materiais e Métodos .....	24
3.1	Materiais .....	24
3.2	Métodos .....	24
3.2.1	Produção de filmes PBAT/VMF3 .....	24
3.2.2	Produção de Microcápsulas .....	24
3.3	Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR) .....	25
3.4	Ensaio de Difração de raios-X (DRX) .....	25
3.5	Análise Termogravimétrica (ATG) .....	25
3.6	Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) .....	25
3.7	Microscopia Óptica (MO) .....	26
3.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	26
4	Resultados e discussões .....	26
4.1	Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) .....	26
4.2	Análise por espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR) .....	27
4.3	Análise por difração de raios X (DRX) .....	29
4.4	Análise termogravimétrica (ATG) .....	30

4.5	Análise por microscopia óptica (MO) .....	32
4.6	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	34
4.7	Formação de filmes ou membranas pelas microcápsulas .....	37
5	Conclusões .....	38
5.1	Sugestões para trabalhos futuros .....	39
6	Referências .....	40

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1 - Propriedades gerais do Ecoflex® .....	15
Tabela 2 - Características das fases da argila VM .....	21
Tabela 3 - Composição química da amostra de argila bruta VM de da fração VMF3....	27
Tabela 4 - Diferença entre os diâmetros médios das cápsulas de PBAT e de PBAT/VMF3.....	34

## **Lista de Figuras**

Figura 1 - Unidades repetitivas do copolímero Ecoflex® (VACCIOLI, 2015) .....	14
Figura 2 - Mecanismo geral de biodegradação em condições aeróbias. Adaptado de (SHAH et al., 2008).....	16
Figura 3 - Mecanismo proposto para a degradação hidrolítica do PBAT (PALSIKOWSKI, 2015) .....	17
Figura 4 - Quebras na cadeia do PBAT (PALSIKOWSKI, 2015) .....	18
Figura 5 - Esquema da estrutura de uma argila (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).....	19
Figura 6 - Estrutura cristalina de uma esmectita (VACCIOLI, 2015).....	20
Figura 7 - Estruturas idealizadas de compósitos entre polímeros e argilas (MIGNONI e SOUZA, 2008) .....	22
Figura 8 - Espectro de Infravermelho obtido a partir das amostras de VMF3, PBAT e do nanocompósito PBAT/VMF3.....	28
Figura 9 - Análise de difratometria de raios X para a argila VMF3 (SILVA-VALENZUELA et al., 2012).....	29
Figura 10 - Análise de difratometria de raios X para as amostras de filme de PBAT e PBAT/VMF3.....	30
Figura 11 - Termogravimetrias de amostras de VMF3 e dos filmes de PBAT e PBAT/VMF3.....	32
Figura 12 - Microscopia óptica das microcápsulas de PBAT (A) e de PBAT/VMF3 (B) em placa de Petri com água com aumento de 50x .....	33
Figura 13 - Microscopia óptica das microcápsulas de PBAT (A) e de PBAT/VMF3 (B) após secagem com aumento de 50x .....	34
Figura 14 - Filmes de PBAT (A) e de PBAT/VMF3 (B) em Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 2500x .....	35
Figura 15 – Microcápsulas de PBAT com aumento de 200x (A) e 800x (B) e de PBAT/VMF3 com aumento de 200x (C) e 800x (D) em Microscópio Eletrônico de Varredura .....	36
Figura 16 - Evidência da formação de membranas/filmes em microcápsulas de PBAT (A) e de PBAT/VMF3 (B) em Microscópio Ópico com aumento de 32x.....	37
Figura 17 - Evidência da formação de membranas/filmes em microcápsulas de PBAT (A) e de PBAT/VMF3 (B) em Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 200x .....	38

# 1 Revisão Bibliográfica

## 1.1 Polímeros

Polímeros, do grego *poli* (muitos) + *meros* (iguais), são macromoléculas formadas por unidades químicas que se repetem. Um polímero se caracteriza pelo tamanho de sua cadeia, sua estrutura química e as interações existentes entre as macromoléculas envolvidas (BOTELHO, 2011).

Os polímeros podem ser classificados de acordo com o processamento, variando entre termoplásticos, que podem ser moldados mais de uma vez por aquecimento e termofixos, que são moldados em forma de pré-polímeros e depois “curados” para atingir o formato final. Outras classificações incluem plásticos de engenharia e elastômeros. Os plásticos de engenharia podem ser moldados a frio ou como termoplásticos. Já os elastômeros apresentam alta capacidade de deformação e recuperação. Os elastômeros convencionais precisam passar por um processo de vulcanização antes do uso (PAOLI, 2008).

### 1.1.1 Polímeros Biodegradáveis

A princípio, todos os polímeros podem ser hidrolizados ou oxidados e biodegradados depois. Entretanto, esse processo pode levar dezenas ou centenas de anos para acontecer e, por isso, os polímeros de origem petroquímica não são descritos como biodegradáveis. Geralmente, os polímeros convencionais são resistentes à ação dos fungos e bactérias que fazem a decomposição. (MORAES, 2004)

Os polímeros biodegradáveis fazem parte de um ramo de destaque na ciência dos materiais. O processo de biodegradação se dá pela ação de microorganismos, que liberam enzimas capazes de degradar o material em questão sem gerar resíduos tóxicos. (PAOLI, 2008).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados de duas maneiras: os naturais, que são formados naturalmente no ciclo de alguns organismos pela ocorrência de reação de polimerização; já os sintéticos podem ser obtidos por diversos processos, como hidrólise de sua cadeia, modificações nas cadeias de polímeros convencionais, entre outros. (RAY e BOUSMINA, 2005)

O aumento do consumo dos plásticos derivados de petróleo nos últimos anos aliado ao processo de conscientização ecológica da sociedade abre espaço para diversas aplicações dos polímeros biodegradáveis.

### 1.1.2 PBAT

O poli[(adipato de butileno)-co-(tereftalato de butileno)] – PBAT ou Ecoflex® é um polímero biodegradável produzido pela BASF através da incorporação de um comônомерo biodegradável em um copolímero. No caso, trata-se de um copolímero obtido através da polimerização por condensação usando ácido tereftálico, 1,4-butanodiol e ácido adípico. (SIEGENTHALER et al., 2012)

O PBAT deve sua biodegradabilidade ao grupo adipato de butileno e sua estabilidade e propriedades mecânicas ao grupo tereftalato. Por conta da estrutura aleatória do copolímero, apresenta menor módulo de rigidez se for comparado a homopolímeros alifáticos ou aromáticos. (VACCIOLI, 2015)

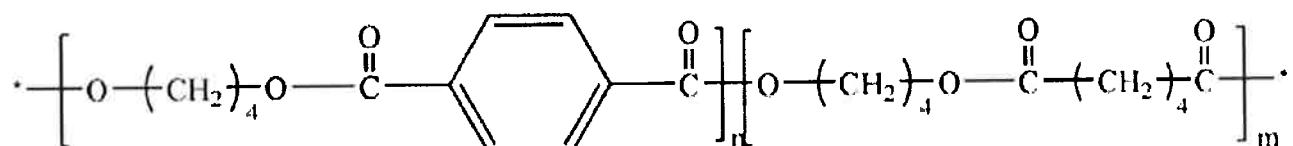


Figura 1 - Unidades repetitivas do copolímero Ecoflex® (VACCIOLI, 2015)

O Ecoflex® permite a fabricação de filmes para embalagens de alimentos até itens termomoldados, injetados, soprados ou por extrusão. Tem potencial para ser combinado com papel como componente multilamelar e ao amido e a outros polímeros

biodegradáveis para formar blendas poliméricas (MORAES, 2004; SIEGENTHALER et al., 2012).

É totalmente biodegradável em solo e em meio aquoso, degradando-se em algumas semanas pela ação de algumas enzimas. É certificado como compostável pelas especificações ASTM D6400-04 (JIANG e ZHANG, 2011; PALSIKOWSKI, 2015).

Os polímeros cuja estrutura apresenta heteroátomos e segmentos alifáticos são geralmente suscetíveis à ação biológica, enquanto os compostos aromáticos resistem à ação de fungos e bactérias e ao processo de hidrólise e permanecem praticamente inalterados no ambiente. O PBAT possui em sua cadeia uma estrutura anéis aromáticos, entretanto, os heteroátomos e a cadeia alifática fazem com que a reação de degradação seja favorecida (FUKUSHIMA et. al., 2012; PALSIKOWSKI, 2015).

O PBAT é facilmente processável, apresenta boas propriedades mecânicas, similares às do polietileno, é biocompatível e flexível. Entretanto, sua resistência térmica é baixa (PALSIKOWSKI, 2015; SIEGENTHALER et al., 2012).

### 1.1.3 Características gerais do PBAT

A Tabela 1 mostra as principais características do PBAT comercializado pela BASF.(VACCIOLI, 2015)

Tabela 1 - Propriedades gerais do Ecoflex®

Propriedades	Unidade	Método/Norma	Valores
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183	1,25 - 1,27
Índice de Fluidez (190°C - 2,16kg)	g/10min	ISO 1183	2,7 - 4,9
Temperatura de fusão	°C	DSC	110 - 120
Dureza Shore D	-	ISO 868	32
Vicat VST A/50	°C	ISO 306	90
Transparência	%	ASTM D1300	82
Permeabilidade ao O <sub>2</sub>	cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> .d.Bar)	DIN 53380	1400
Permeabilidade ao vapor d'água	g/(m <sup>2</sup> .d)	DIN 53380	170

#### 1.1.4 Biodegradação do PBAT

Biodegradação é qualquer mudança física ou química de um polímero que resulta de fatores ambientais, como luz, calor, umidade e condições químicas ou atividades biológicas (SHAH et al., 2008).

Durante a biodegradação, exoenzimas de microrganismos quebram polímeros formando moléculas menores, ou seja, oligômeros, dímeros e monômeros, que são pequenas o suficiente para passar pelas membranas semipermeáveis externas de microrganismos e então serem utilizadas como fontes de carbono e energia. Quando os produtos finais são  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CH}_4$ , a degradação é chamada mineralização. A Figura 2 representa o mecanismo de degradação de polímeros por microrganismos (PALSIKOWSKI, 2015; SHAH et al., 2008).

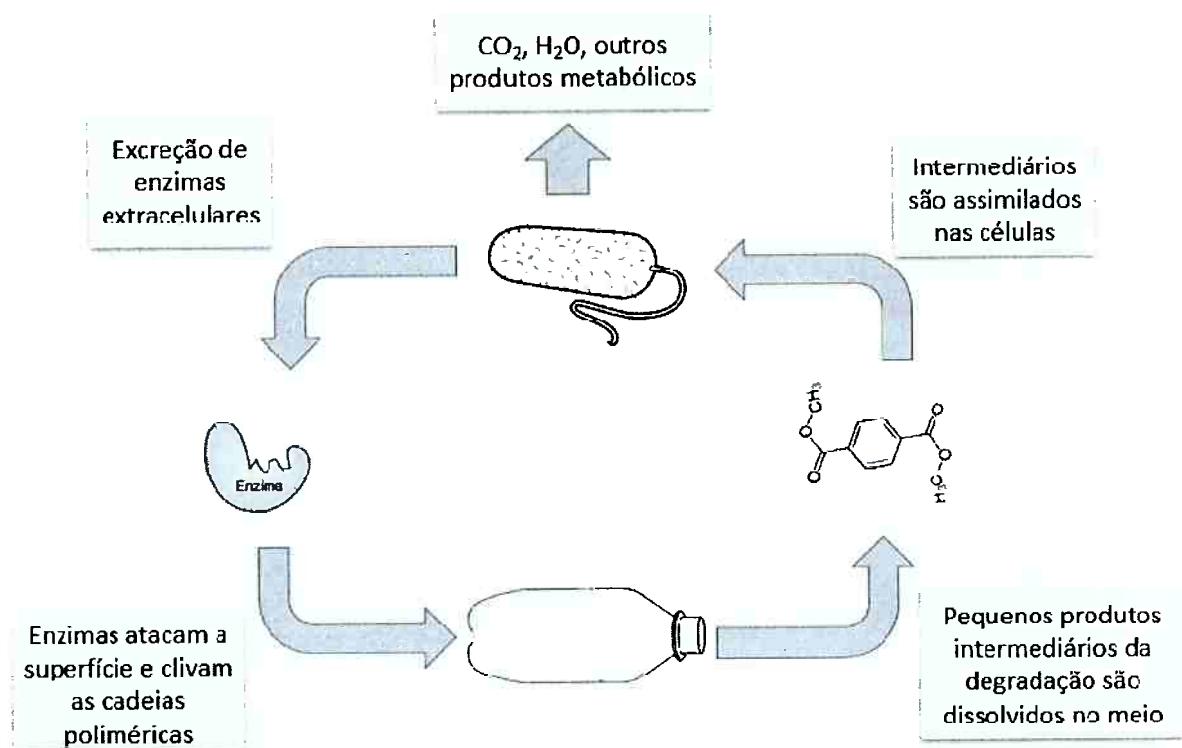


Figura 2 - Mecanismo geral de biodegradação em condições aeróbias. Adaptado de (SHAH et al., 2008).

Diversos fatores podem afetar a degradabilidade dos polímeros devido à complexidade do sistema reacional. Esses fatores podem estar associados ao polímero, como massa molar, cristalinidade, área superficial, tipos de grupos funcionais presentes na estrutura e a presença ou não de plastificantes ou aditivos; e também podem dizer respeito a características do meio como: umidade, temperatura, pH, tipos de microrganismos presentes e presença de aditivos e catalisadores (PALSIKOWSKI, 2015; SHAH et al., 2008).

O PBAT pode ser degradado tanto em solo quanto em condições de compostagem, por isso ele é usado como filme plástico biodegradável. A biodegradação do PBAT também é causada pela hidrólise (representada pela Figura 3) e degradação microbiológica. A taxa de biodegradação da porção amorfã do PBAT é mais rápida que a porção cristalina (PALSIKOWSKI, 2015).

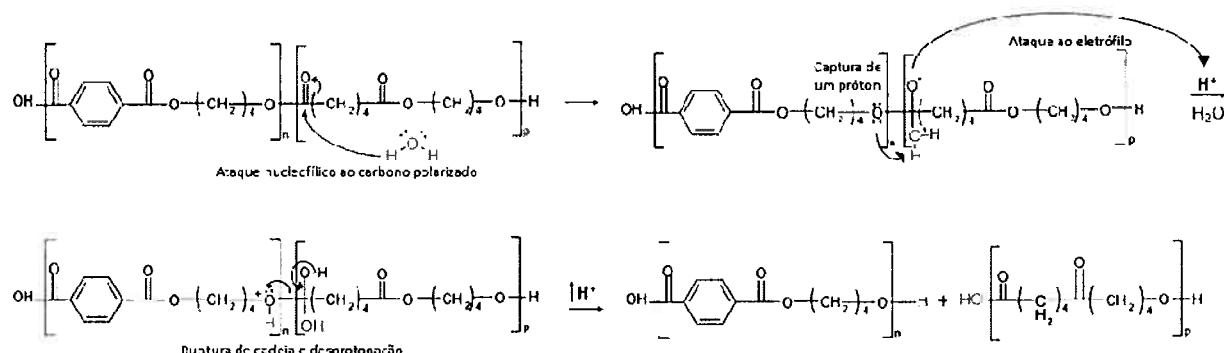


Figura 3 - Mecanismo proposto para a degradação hidrolítica do PBAT  
(PALSIKOWSKI, 2015)

A estrutura que contém o anel aromático é mais resistente à hidrólise, mas as funções carboxílicas próximas ao anel benzênico também podem reagir com a água e quebrar ligações, conforme mostrado na Figura 4. (PALSIKOWSKI, 2015)

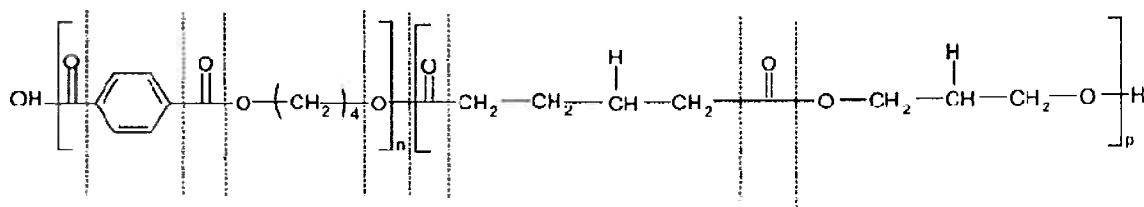


Figura 4 - Quebras na cadeia do PBAT (PALSIKOWSKI, 2015)

## 1.2 Argilas

Argilas podem ser definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que apresentam plasticidade quando umedecidos com água. São formadas, essencialmente, por argilominerais, mas também podem apresentar outros minerais (minerais acessórios), impurezas e matéria orgânica. Do ponto de vista químico, os argilominerais são silicatos de alumínio hidratados que podem conter ou não outros elementos como magnésio, ferro, cálcio, potássio, ou até mesmo minerais como o quartzo, óxidos metálicos, entre outros (BERGAYA et al., 2006; TEIXEIRA-NETO, 2009; VACCIOLI, 2015).

### 1.2.1 Argilominerais

Os argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratado que podem se organizar em estruturas cristalinas organizadas em camadas por folhas contínuas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e tri-valente (VACCIOLI, 2015).

Pode ocorrer troca catiônica nos argilominerais. Isso ocorre por conta da presença de íons que se fixam na superfície, entre as camada e no meio do retículo cristalino. As argilas tem alta capacidade de reagir com cátions que estão em solução por conta da presença de cargas negativas na sua superfície externa. No processo, as galerias ficam ocupadas com cátions inorgânicos que contrabalanceiam as cargas negativas. Se hidratados, os cátions podem ser trocados por sais orgânicos, o que permite a intercalação da argila com cadeias de polímeros ( TEIXEIRA-NETO, 2009; VACCIOLI, 2015).

A estrutura dos argilominerais é formada por lamelas cristalinas empilhadas, conforme exemplificado na Figura 5. Cada uma dessas lamelas é formada pelo arranjo de duas folhas cristalinas, que podem ter estrutura octaédrica ou tetraédrica. Quando uma folha tetraédrica está ligada a uma octaédrica, diz-se que a lamela é do tipo 1:1; entretanto, quando uma folha octaédrica está no meio de duas tetraédicas, o arranjo é do tipo 2:1. Os diferentes tipos de argila se diferenciam pelos arranjos entre essas lamelas (BERGAYA et al., 2006; TEIXEIRA-NETO, 2009).

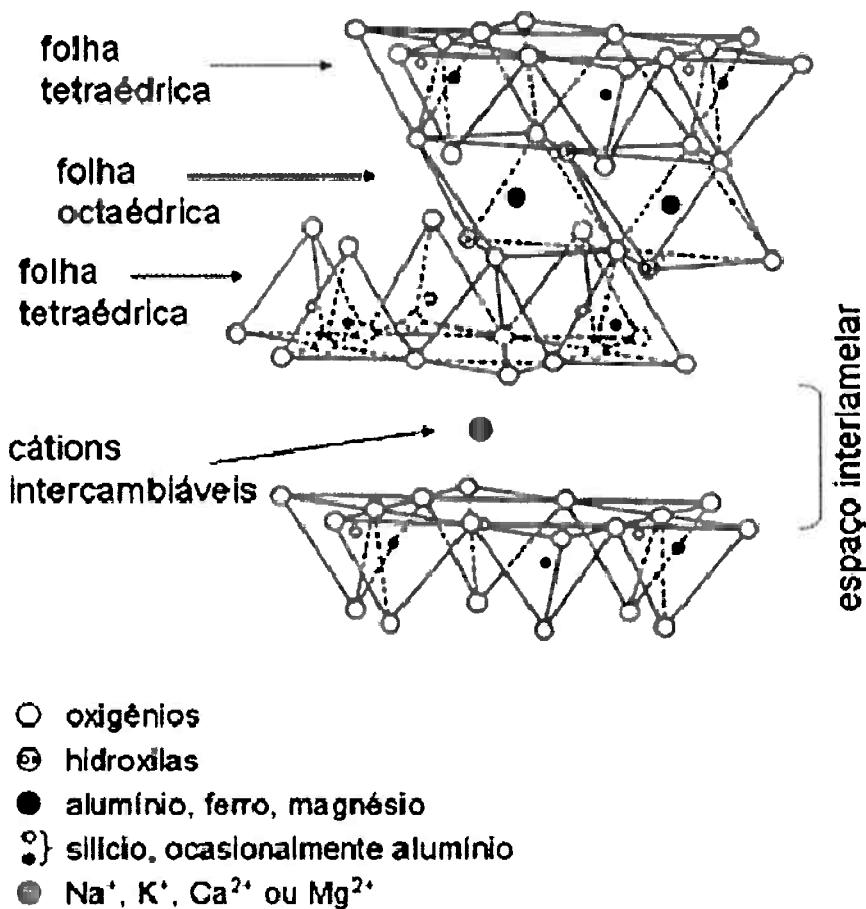


Figura 5 - Esquema da estrutura de uma argila (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009)

As folhas tetraédricas são formadas por tetraedros de Si-O com vértices compartilhados, como se pode observar na Figura 5. Algumas argilas do tipo 2:1 apresentam alta capacidade de troca de cátions, ou seja, cátions de dentro das lamelas cristalinas e entre as lamelas podem ser trocados por outros cátions presentes em uma

solução aquosa. Isso permite alterar propriedades físico-químicas da argila sem que sua estrutura seja modificada.

### 1.2.2 Argilas Montmorilonitas (MMT)

A argila montmorilonita (MMT) é a mais usada quando se trata de compósitos poliméricos. Pertencente à família das esmectitas, apresenta alta capacidade de troca catiônica. Normalmente, as argilas esmectitas apresentam o mesmo arranjo estrutural, mas diferem na composição dos átomos substitucionais. A Figura 6 mostra a estrutura genérica de uma esmectita (VACCIOLI, 2015).

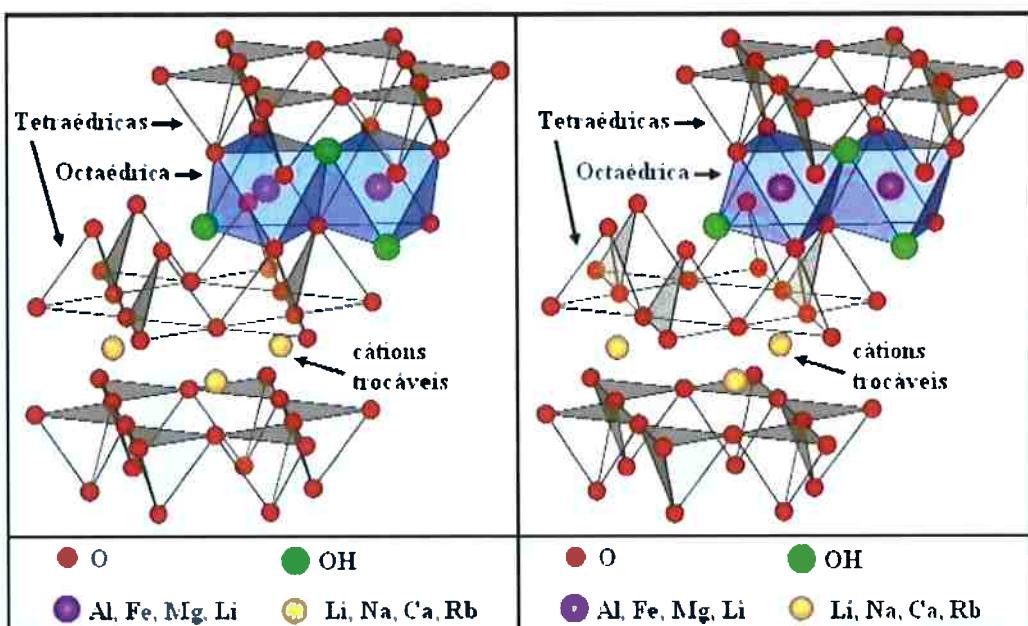


Figura 6 - Estrutura cristalina de uma esmectita (VACCIOLI, 2015)

### 1.2.3 VMF3

A argila escolhida para o presente trabalho foi a VMF3, advinda da purificação da argila brasileira VM pelo uso do “wet method”. O processo consiste em agitar uma dispersão de 5%VM em água deionizada a 10.000rpm por uma hora. Após uma noite de repouso, o processo é repetido. Ao fim, tem-se três fases distintas: VMF1, VMF2 e VMF3. As fases foram separadas, lavadas com bastante água e secas a 60°C (SILVA-VALENZUELA et al., 2012).

As fases em questão apresentam diferentes tamanhos de grão e cor, conforme exemplificado na Tabela 2.

Tabela 2 - Características das fases da argila VM

Amostra	Tamanho de partícula médio ( $\mu\text{m}$ )	Cor
VM	$75.12 \pm 28.81 \mu\text{m}$	Verde
VMF3	$86.26 \pm 33.40 \mu\text{m}$	Verde
VMF2	$23.44 \pm 8.32 \mu\text{m}$	Vermelha
VMF1	$20.55 \pm 7.09 \mu\text{m}$	Rosa

Os tamanhos de partículas foram avaliados por espalhamento a laser, e mostraram que dentre as fases, a VMF3 é a que apresenta maior tamanho médio de partícula.

A fase VMF3 apresenta estrutura de blenda esmectita, indicada para o uso na indústria farmacêutica (SILVA-VALENZUELA et al., 2012).

### 1.3 Materiais Nanocompósitos

Materiais nanocompósitos são aqueles que apresentam um componente em escala nanométrica disperso em uma matriz. Podem ser separados em três tipos principais, dependendo da quantidade e de como o componente está disperso na matriz. Se as três dimensões estão na escala nanométrica, fala-se em nanopartículas. Quando duas das dimensões estão na escala nanométrica, diz-se que são nanotubos. Por fim, pode-se ter apenas uma dimensão da ordem de nanometros, que é o caso das argilas esfoliadas ou intercaladas. (MIGNONI e SOUZA, 2008)

#### 1.3.1 Nanocompósitos de polímeros e argilas

Recentemente, os nanocompósitos poliméricos com argilas naturais vêm recebendo muita atenção, pois além de representarem uma alternativa aos polímeros convencionais, a adição de argila altera propriedades como dureza, viscosidade, tenacidade e outras propriedades mecânicas, gerando um material de melhor qualidade.

Esses compósitos podem ser divididos em três tipos: microcompósitos convencionais, em que a argila é apenas um enchimento (a); nanocompósitos intercalados, que consiste em uma colocação regular do polímero entre as camadas da argila (b); nanocompósitos esfoliados, em que camadas de 1nm de espessura de argila são distribuídas na matriz polimérica (c). O último caso é o que merece mais atenção, uma vez que maximiza a interação entre o polímero e a argila, devido maior área de superfície de contato (MIGNONI e SOUZA, 2008).

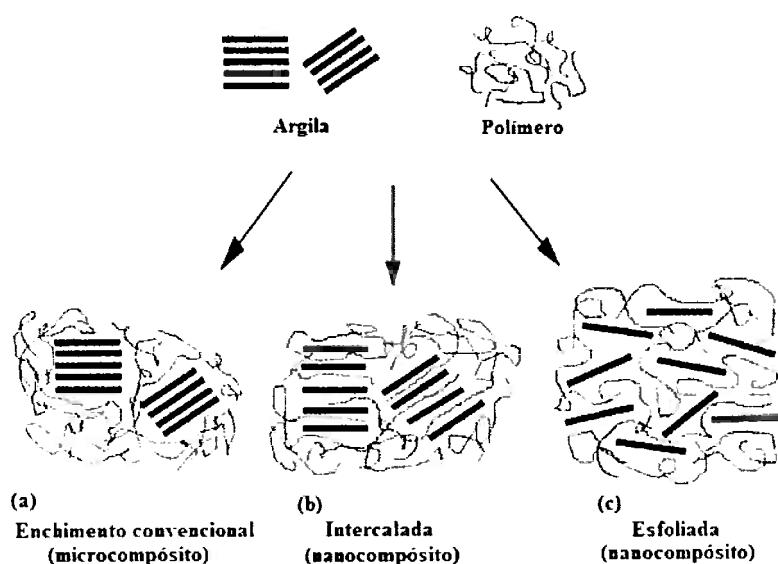


Figura 7 - Estruturas idealizadas de compósitos entre polímeros e argilas (MIGNONI e SOUZA, 2008)

### 1.3.2 Síntese

Existem diversas técnicas para a produção desse tipo de material, como a intercalação direta via solução, a intercalação por fusão e a polimerização *in situ*. De maneira geral, todas permitem que ocorra intercalação entre as lamelas de argila entre cadeias poliméricas. No presente trabalho, a técnica escolhida é a de intercalação direta via solução, em que uma solução polimérica é adicionada a uma dispersão da argila usada, sob agitação. A mistura final passa por secagem ao ar e forma um filme

de nanocompósito. Durante o processo de intercalação ocorre a formação de ligações entre os heteroátomos do polímero e os minerais da superfície da argila.

## 1.4 Microcápsulas

Microencapsulação é a tecnologia usada para conter sólidos, líquidos e gases dentro de uma matriz polimérica. Os maiores objetivos de encapsular uma substância são para possibilitar um mecanismo controlado de liberação de substâncias, proteger o material da atmosfera, minimizar irritação gastrointestinal, mascarar gosto ou odor e proteger materiais higroscópicos, por exemplo (QUINTANAR-GUERRERO et al., 1998).

### 1.4.1 Síntese

As microcápsulas podem ser produzidas pelo método de emulsão-difusão do solvente (QUINTANAR-GUERRERO et al., 1998), que consiste em preparar uma solução de nanocompósito em solvente e adicionar a um dispersante sob agitação mecânica. O solvente é retirado e a amostra é lavada com água deionizada e as microcápsulas passam por centrifugação e secagem a vácuo. (SILVA-VALENZUELA et al., 2010)

## 2 Objetivo Geral

Investigar a obtenção e caracterização de microcápsulas nanocompósitas, usando PBAT como matriz polimérica e uma argila brasileira purificada (VMF3) como carga nanométrica.

### 2.1 Objetivos Específicos

1. Obter microcápsulas a partir do nanocompósito formado entre o polímero PBAT e a argila VMF3.
2. Caracterizar as microcápsulas via microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR) e análise termogravimétrica (ATG).

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Materiais

O polímero base PBAT usado para produzir os filmes nanocompósitos é proveniente da empresa BASF em forma de pellets.

A argila escolhida como carga nanométrica, VMF3, uma esmectita brasileira de coloração verde é proveniente de mina localizada no estado da Bahia.

O solvente usado foi o diclorometano. Como dispersante, usou-se uma solução aquosa de poli(álcool vinílico) a 1%.

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Produção de filmes PBAT/VMF3

Primeiramente, foi feita a solução de PBAT com o diclorometano pela adição de 2,5 g de polímero a 25 mL de diclorometano em um bêquer de 100 mL. Em outro bêquer de 100 mL, 2 g de VMF3 foram adicionados a 25 mL de diclorometano. Os recipientes foram deixados sob agitação magnética por 30 minutos a velocidade de 20 rpm. Após esse tempo, o polímero já se encontrava totalmente dissolvido no solvente. Com auxílio da pipeta, 2 mL dessa solução foram colocados em uma placa de petri e deixadas para secar ao ar, para observar a formação de filmes. Em seguida, verteu-se, gentilmente, a solução do polímero na dispersão da argila. O conjunto foi deixado sob agitação magnética por 3 horas a velocidade de 80 rpm e depois deixado em repouso por 20 h. Após esse tempo, foi retirado 2 mL com o auxílio de uma pipeta e colocado em outra placa de petri para secar ao ar. Após o período de secagem, verificou-se a formação dos filmes.

Para a retirada dos filmes das placas de Petri sem que fossem danificados, usou-se o método de secagem a vácuo com o auxílio de um dessecador contendo glicerina.

##### 3.2.2 Produção de Microcápsulas

Em um bêquer de 1000 mL, colocou-se 200 mL de solução aquosa de PVA 1% sob agitação mecânica a 1500 rpm. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, adicionou-se, lentamente, 50 mL da solução de nanocompósito à solução de PVA, ainda sob agitação. Ao final, deixou-se o sistema repousar por 20h para que as cápsulas se depositassem no fundo do bêquer.

Em seguida, após deposição das microcápsulas no fundo do bêquer, o sobrenadante foi cuidadosamente retirado. As microcápsulas foram lavadas com 300 mL de água destilada que a seguir foi retirada. O processo de lavagem foi repetido três vezes. Por fim, as microcápsulas foram colocadas em um almofariz de ágata e deixadas em um agitador gangorra para secagem por 24 horas para secagem ao ar. Ao final desse tempo, foram colocadas em uma placa de Petri para análise posterior.

### **3.3 Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR)**

Espectros vibracionais das amostras foram obtidos por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier-reflectância total atenuada (ATR-FTIR), por um espectrômetro Nicolet Thermo IS5, no intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta técnica, a amostra pode ser analisada sem tratamento prévio.

### **3.4 Ensaio de Difração de raios-X (DRX)**

As curvas de raios-x foram obtidas com uso de um difratômetro Philips X'Pert PMD, com radiação CuKa, operando em 40 kV e 20 mA com escaneamento  $2\theta$  a uma taxa de 0,1°/s.

### **3.5 Análise Termogravimétrica (ATG)**

Análise termogravimétrica das amostras foi realizada no analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Júpiter® da marca NETZSCH, na faixa de temperatura de 0°C a 1200°C.

### **3.6 Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX)**

A composição química da amostra de argila bruta (VM) e da sua fração de tamanho de grão (VMF3) foram determinadas por fluorescência de raios X (FRX), seguindo o método descrito por Mori et al. (1999), utilizando um espectrómetro WXRF sequencial Philips PW2400, com ânodo de ródio (MORI et al., 1999).

### **3.7 Microscopia Óptica (MO)**

Caracterização morfológica foi realizada via análise em estereomicroscópio da marca Zeiss e modelo Stemi 2000-C no laboratório do conjunto Semi Industrial da Escola Politécnica da USP, com aumento de até 100 vezes. Não foram necessários procedimentos para a preparação das amostras.

### **3.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Caracterização morfológica foi realizada via análise em Microscópio Eletrônico de Varredura da marca FEI e modelo INSPECT F50 no laboratório do departamento de engenharia metalúrgica e de materiais da Escola Politécnica da USP com aumento de 200 a 3000 vezes. As amostras de polímero e de nanocompósito passaram por recobrimento com ouro para viabilizar a análise.

## **4 Resultados e discussões**

### **4.1 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)**

O resultado apresentado pelo FRX mostrou relações de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  típicas dos óxidos de montmorilonita. Também pode-se perceber altas concentrações de Fe e Mg na fração VMF3, além de pouca participação de Na, Ca, K e Ti.

Tabela 3 - Composição química da amostra de argila bruta VM de da fração VMF3

	VM	VMF3		VM	VMF3
<b>SiO<sub>2</sub></b>	51.7	52.4	<b>Cl</b>	0.145	0.185
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	22.5	19.8	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.111	0.135
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.08	8.18	<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.046	0.045
<b>MgO</b>	3.93	4.44	<b>NiO</b>	0.023	0.042
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.444	0.463	<b>CuO</b>	0.018	0.033
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.336	0.64	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.008	0.01
<b>SO<sub>3</sub></b>	0.247	0.267	<b>LOI</b>	13.3	13.2
<b>CaO</b>	0.148	0.178			

#### 4.2 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR)

A análise do infravermelho foi usada para verificar a estrutura do PBAT, da argila VMF3 e do nanocompósito.

Os picos característicos dos silicatos estão presentes nas faixas de comprimento de onda de 3400-3750 cm<sup>-1</sup> e 600-950 cm<sup>-1</sup> correspondentes à vibração do estiramento de ligações OH. A amostra de VMF3 apresenta picos nesses intervalos, já que tem como grupo principal a hidroxila. A caulinita é representada por frequências perto de 3690 cm<sup>-1</sup> em virtude do estiramento de hidroxilas na superfície octaédrica, de 3620 cm<sup>-1</sup> devido aos grupos hidroxílicos presentes entre as folhas tetra e octaédricas e 1120 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento de ligações Si-O. Já a montmorilonita pode ser identificada em comprimentos de 3620 cm<sup>-1</sup> associado a uma esmectita dioctaédrica com elevada quantidade de Al na folha octaédrica, 3400 cm<sup>-1</sup> relativo a absorção de água típico de esmectitas e 1010 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento de ligações Si-O (FARMER, 1974; J; P, 2001; MADEJOVÁ J, 2003).

O espectro do PBAT apresenta alguns picos expressivos: em 2960 cm<sup>-1</sup> representa vibração assimétrica por estiramento assimétrico do CH<sub>2</sub>; na região de 1710 cm<sup>-1</sup> representa vibração por estiramento dos grupos carbonila (C=O); em 1270 cm<sup>-1</sup>

tem-se a vibração simétrica por estiramento do C-O;  $1019\text{ cm}^{-1}$  representa a banda de vibração da superfície de átomos de hidrogênio adjacentes ao anel fenil;  $932\text{cm}^{-1}$  está relacionada à deformação para fora do plano do C-OH;  $873\text{ cm}^{-1}$  representa os picos de flexão do benzeno; a banda em  $726\text{ cm}^{-1}$  representa quatro ou mais grupos metilas (-CH<sub>2</sub>-) adjacentes (PALSIKOWSKI, 2015; WENG et al., 2013).

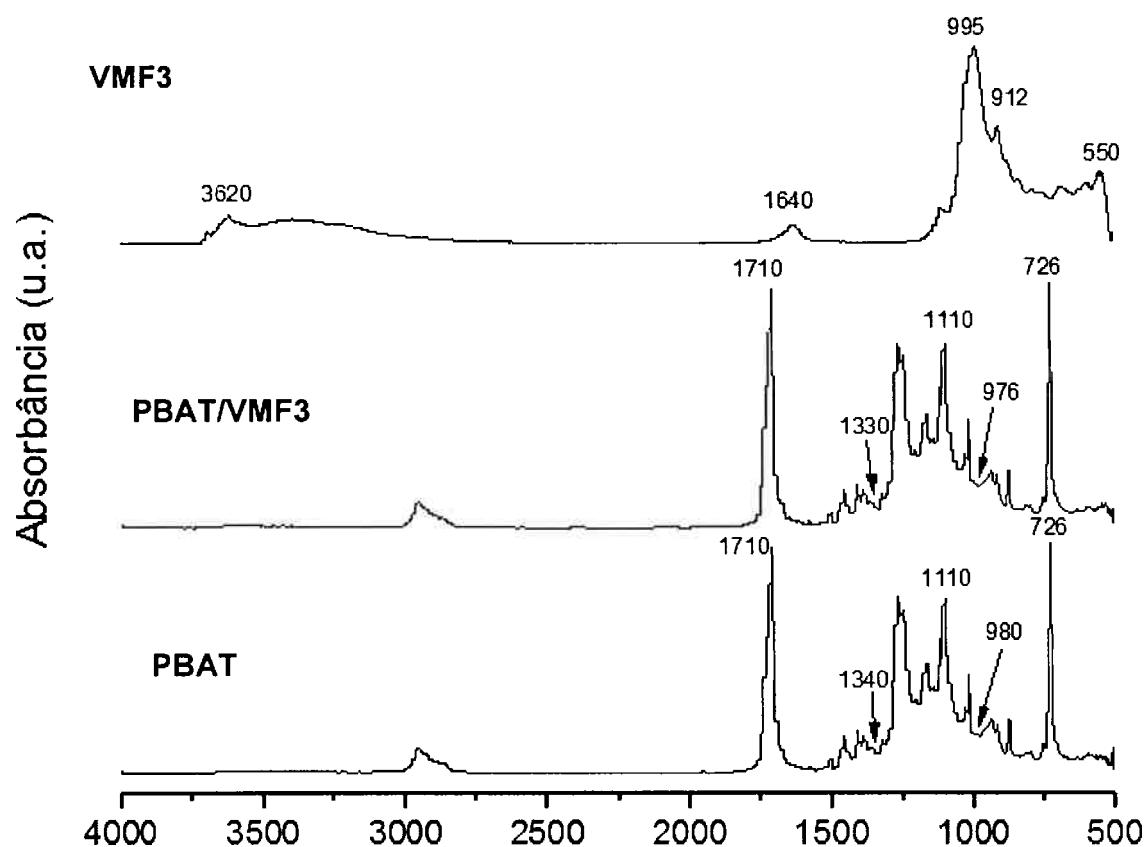


Figura 8 - Espectro de Infravermelho obtido a partir das amostras de VMF3, PBAT e do nanocompósito PBAT/VMF3

Os espectros do polímero e do nanocompósito são muito semelhantes, apresentando valores iguais para os principais picos. Entretanto, é possível notar pequenas diferenças, de até  $10\text{ cm}^{-1}$ , entre os picos do nanocompósito e do polímero nos comprimentos de onda em que há os maiores picos da argila. Isso sugere que houve intercalação entre as lamelas da argila e as macromoléculas poliméricas.

### 4.3 Análise por difração de raios X (DRX)

Análise da difração de raios X na composição de VMF3 mostra montmorilonita, representada pela letra M (pico  $d_{001}=5,2^\circ$ ) e caulinita, K (pico  $d_{001}=12,5^\circ$ ) (SILVA-VALENZUELA et al., 2012).

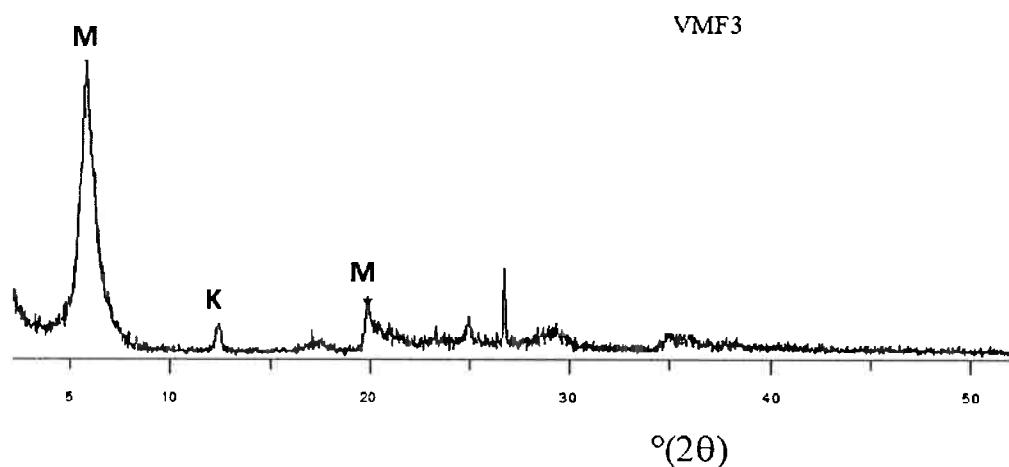


Figura 9 - Análise de difratometria de raios X para a argila VMF3 (SILVA-VALENZUELA et al., 2012)

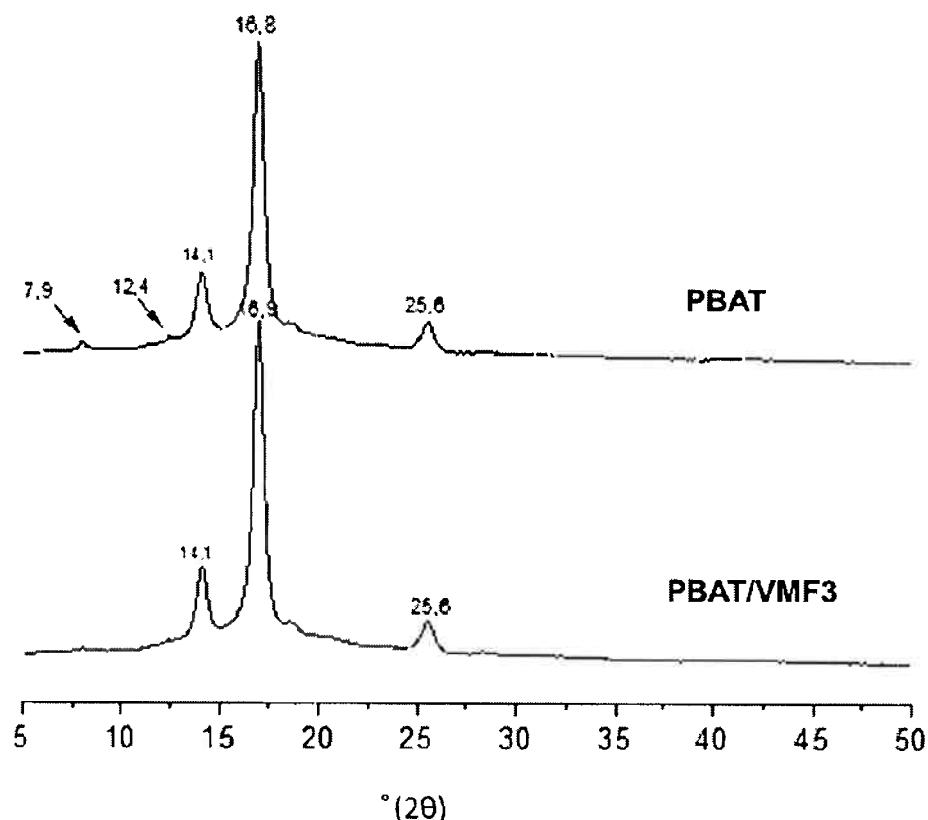
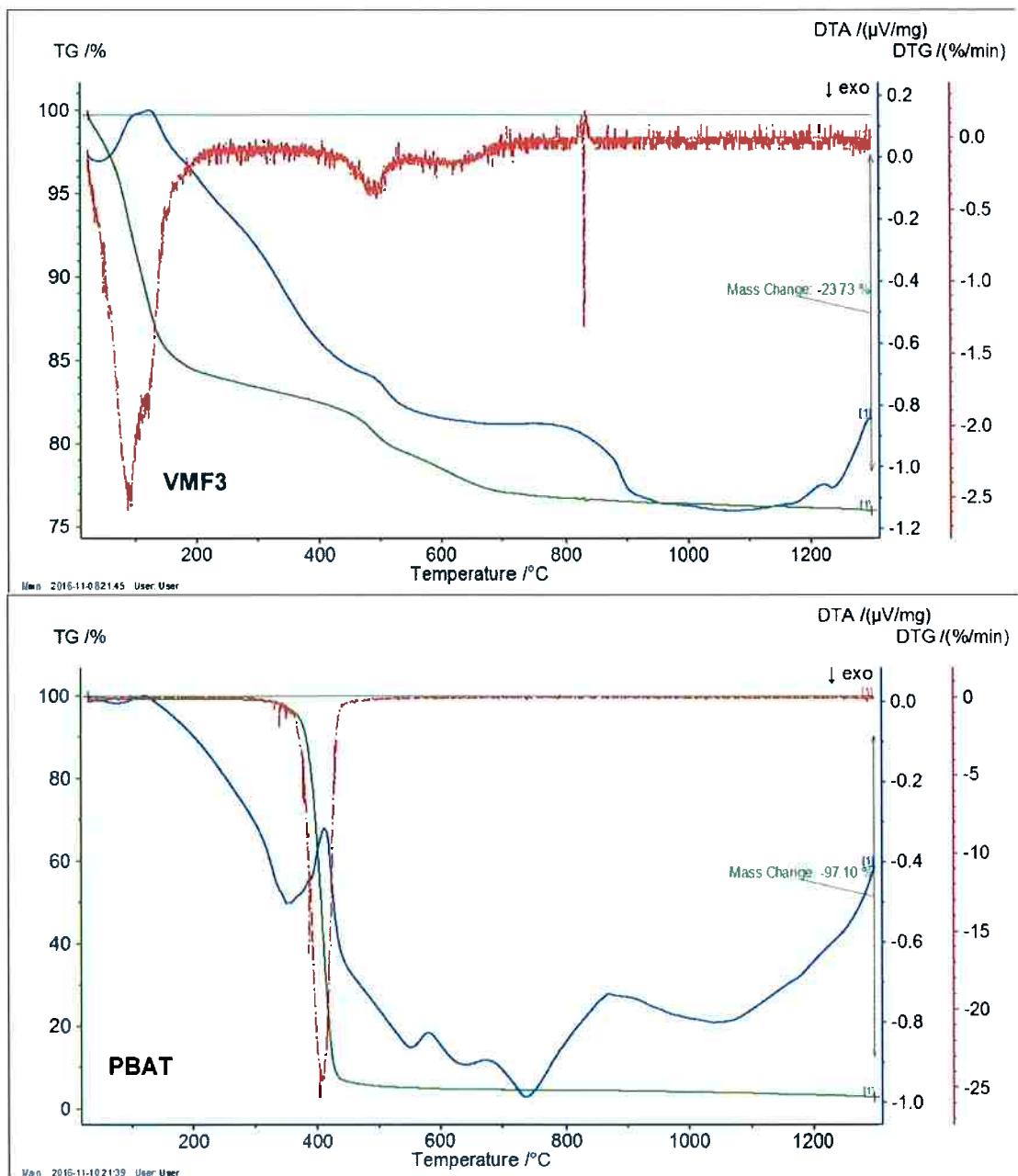


Figura 10 - Análise de difratometria de raios X para as amostras de filme de PBAT e PBAT/VMF3

Pela comparação dos difratogramas obtidos com o da argila VMF3, pode-se perceber que os picos de montmorilonita e de caulinita não aparecem no filmes de nanocompósito. Isso indica que provavelmente houve esfoliação entre das lamelas da argila na matriz polimérica, reforçando o resultado do FTIR.

#### 4.4 Análise termogravimétrica (ATG)

A adição de argila em matrizes poliméricas tende a aumentar a estabilidade térmica. As partículas da argila criam uma espécie de barreira que diminui a permeabilidade de voláteis e, com isso, reduz a saída dos produtos de degradação (RAY e OKAMOTO, 2003).



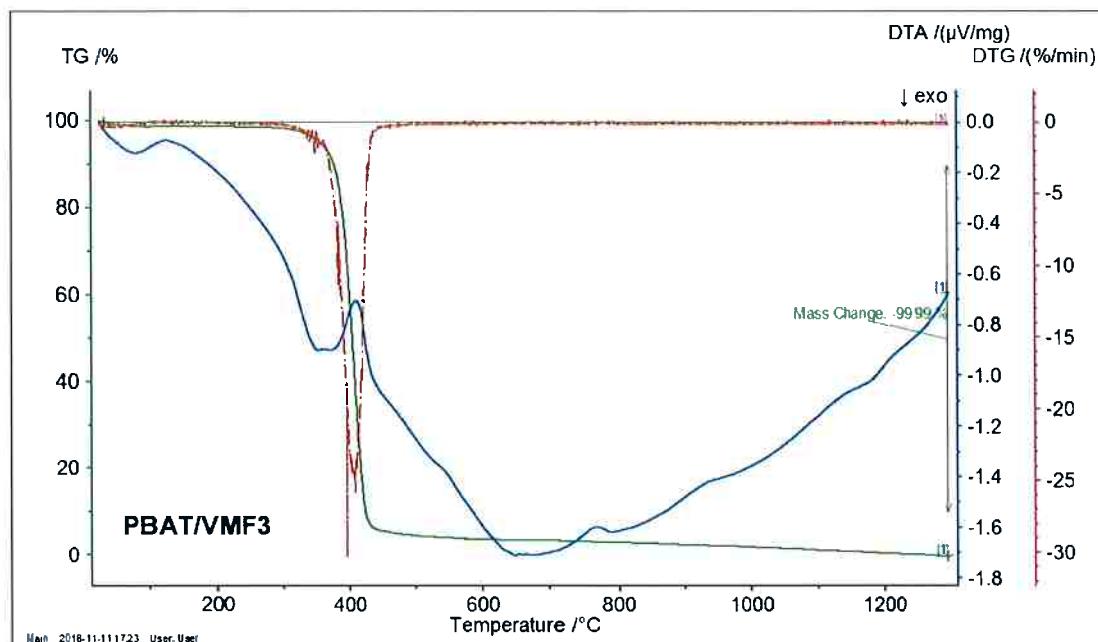


Figure 11 - Termogravimetrias de amostras de VMF3 e dos filmes de PBAT e PBAT/VMF3

A análise das termogravimetrias obtidas a partir das amostras de VMF3 e dos filmes de PBAT e de PBAT/VMF3 indica que o polímero apresenta temperatura inicial de decomposição próxima a 340°C e máxima de 450°C, com máxima velocidade de reação em 400°C. Já o nanocompósito apresenta temperatura de início de decomposição em 290°C e máxima 450°C, ocorrendo máxima velocidade de reação em 400°C. Houve um aumento no intervalo de reação no caso do nanocompósito, acompanhado de queda do valor de perda de massa.

Ao contrário do que se esperava, a introdução de VMF3 ao polímero não resultou em melhoria da estabilidade térmica da matriz.

#### 4.5 Análise por microscopia óptica (MO)

Durante o processo de lavagem, foi possível observar a formação de uma espécie de membrana que surgia entre as cápsulas e o meio aquoso, o que sugeriu que as microcápsulas são instáveis em água.

Por conta da formação dessa espécie de membrana, a análise por microscopia óptica foi feita em duas partes. Primeiramente, obtiveram-se imagens com as microcápsulas em placa de Petri ainda contendo água destilada (Figura 12). Em uma segunda etapa, as microcápsulas já secas foram analisadas (Figura 13).

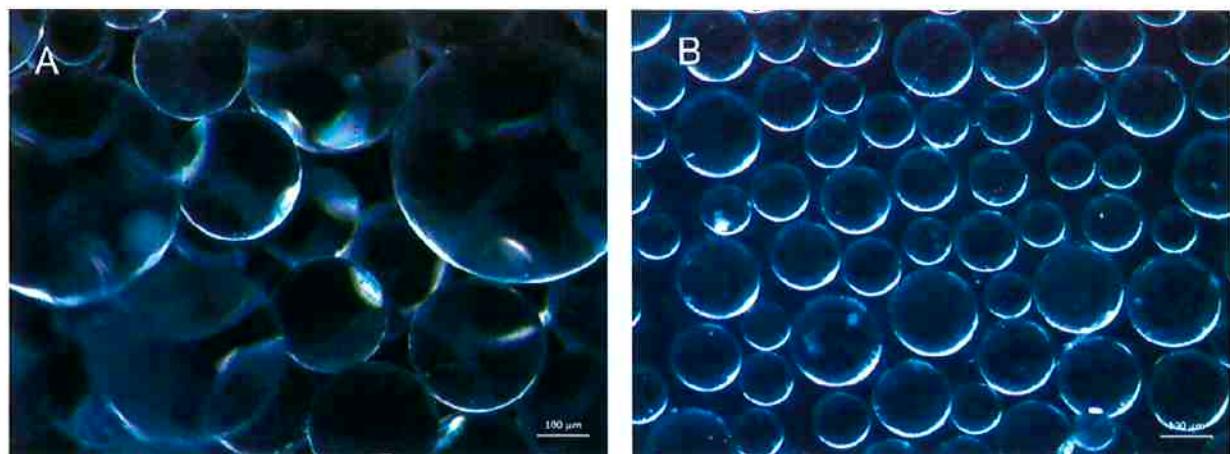


Figura 12 - Microscopia óptica das microcápsulas de PBAT (A) e de PBAT/VMF3 (B) em placa de Petri com água com aumento de 50x

É possível perceber que as microcápsulas apresentam boa uniformidade no que se refere ao tamanho e ao formato. As microcápsulas de polímero apresentam diâmetro médio de 160  $\mu\text{m}$ , enquanto as de nanocompósito são menores, com 100  $\mu\text{m}$ .

Na sequência, foram analisadas as imagens obtidas após a secagem das microcápsulas (Figura 13)

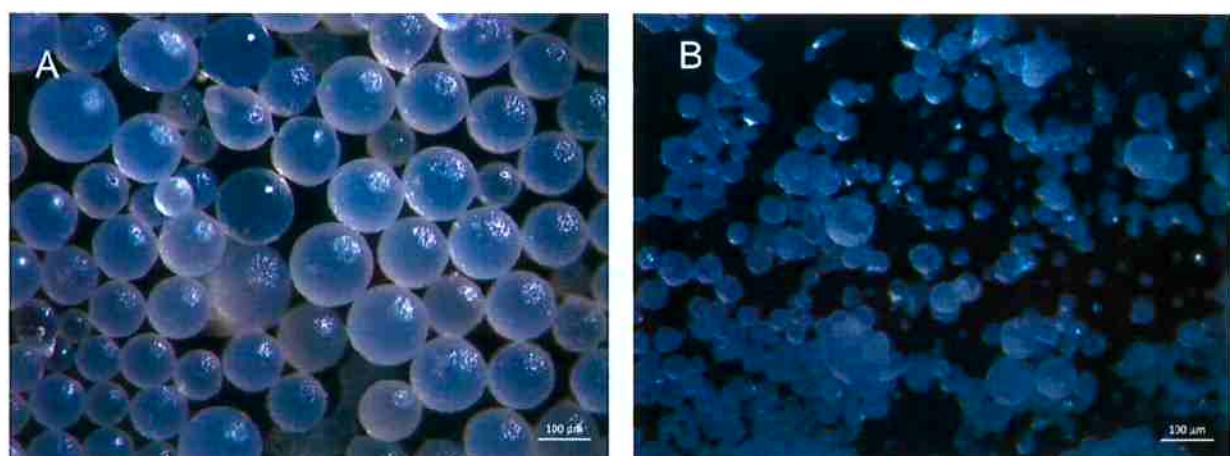


Figura 13 - Microscopia óptica das microcápsulas de PBAT (A) e de PBAT/VMF3 (B) após secagem com aumento de 50x

A instabilidade das microcápsulas nanocompósitas PBAT/VMF3 e também poliméricas foi observada minutos após sua permanência em água. Observou-se que as microcápsulas não apresentavam mais a mesma uniformidade que antes no que se refere ao tamanho e formato. Pelas imagens, percebe-se que algumas cápsulas apresentam formato oval, outras até mesmo aparentam ter a superfície rompida, contrastando com o formato esférico predominante apresentado anteriormente. Após secagem ao ar, o diâmetro das cápsulas ficou consideravelmente menor, com média de 96  $\mu\text{m}$  para as microcápsulas poliméricas e de 73  $\mu\text{m}$  para as nanocompósitas, as quais apresentaram deformações.

Abaixo, a Tabela 4 mostra a variação entre os diâmetros médios dependendo da condição em que as imagens foram feitas. Como era de se esperar, as cápsulas em solução apresentam diâmetro maior do que as secas. Quando comparadas as cápsulas de polímero com as de nanocompósito, as de polímero são maiores em ambos os casos medidos.

Tabela 4 - Diferença entre os diâmetros médios das cápsulas de PBAT e de PBAT/VMF3

Amostra	Diâmetro Médio ( $\mu\text{m}$ )
PBAT em solução	160
PBAT/VMF3 em solução	100
PBAT secas	96
PBAT/VMF3 secas	73

#### 4.6 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura mostram resultados importantes. A análise dos filmes de PBAT e de PBAT/VMF3 (Figura 14) aponta uma mudança na textura do filme polimérico para o do nanocompósito, indicando que houve intercalação entre o polímero e as lamedas da argila, o que corrobora com os resultados do DRX e do FTIR.

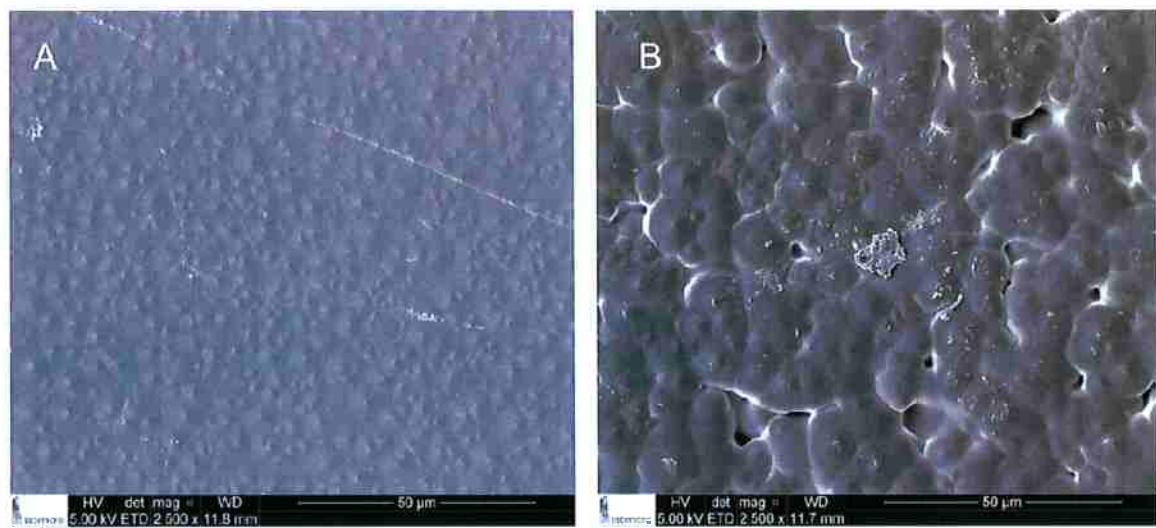


Figura 14 - Filmes de PBAT (A) e de PBAT/VMF3 (B) em Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 2500x

Também foram feitas imagens no MEV das microcápsulas de PBAT e de PBAT/VMF3 para análise da morfologia e tamanho do diâmetro médio (Figura 15).

Na Figura A pode-se observar que de maneira geral as cápsulas de PBAT apresentam formato esférico e tamanho similar. Usando maior aumento, na Figura B, é possível notar a textura das cápsulas. Aparentemente, elas são formadas por pequenas esferas que se aglomeraram e formam uma cápsula maior.

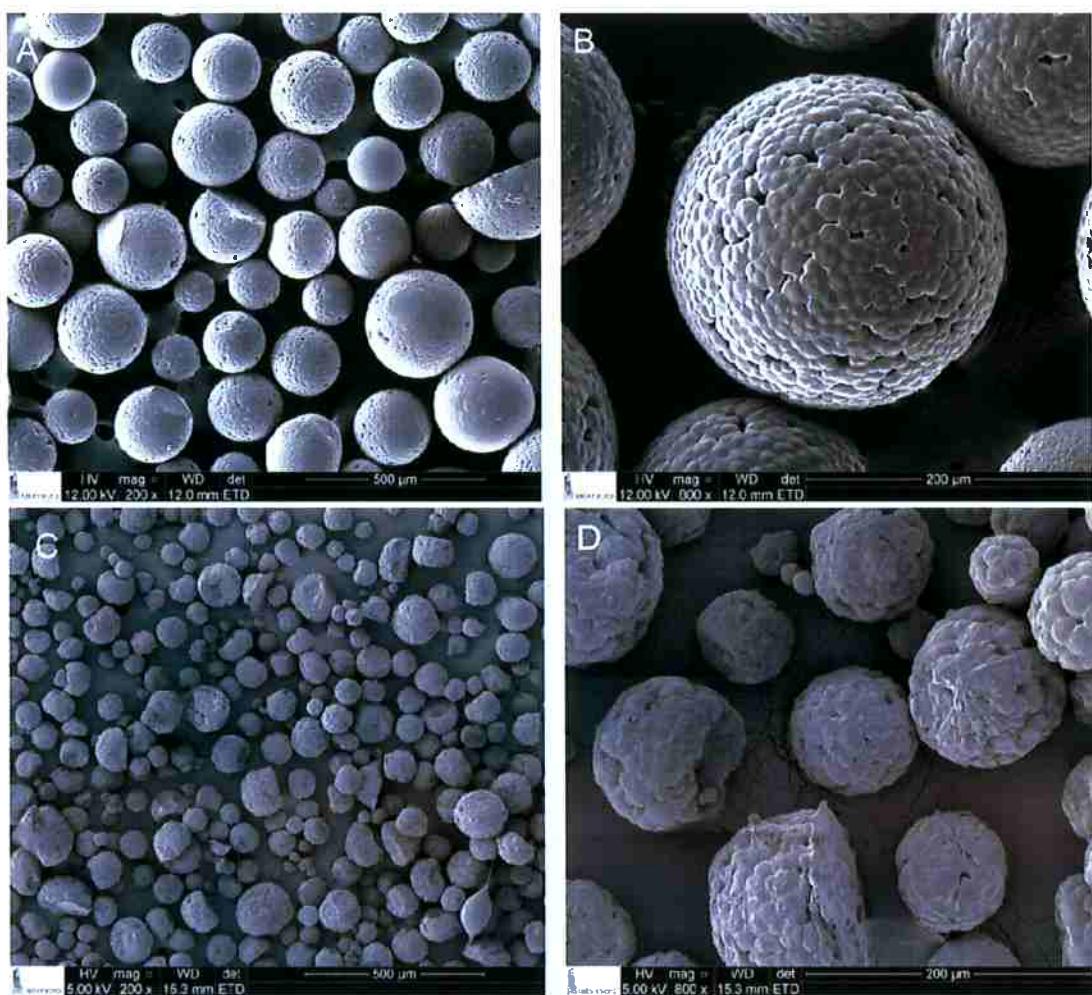


Figura 15 – Microcápsulas de PBAT com aumento de 200x (A) e 800x (B) e de PBAT/VMF3 com aumento de 200x (C) e 800x (D) em Microscópio Eletrônico de Varredura

Esse tipo de comportamento que aparece durante a secagem das cápsulas parece contribuir para a formação de membrana/filme como consequência da interação do material polimérico e, também, nanocompósito com a água. Isso fortalece a suposição de que as microcápsulas são instáveis em água e ocorre uma interação que leva à formação de uma espécie de membrana ou filme.

Os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura para as microcápsulas nanocompósito, Figuras C e D, mostraram que essas cápsulas foram mais afetadas durante a secagem. Continua a tendência observada nas cápsulas de PBAT quanto a formar aglomeração, entretanto, as microcápsulas PBAT/VMF3

parecem mais deformadas. Aparentemente, a formação do nanocompósito não contribuiu para diminuir a tendência à aglomeração.

#### 4.7 Formação de filmes ou membranas pelas microcápsulas

Durante os processos de lavagem e secagem, foi possível observar a formação de uma espécie de filme ou membrana que surgia entre as cápsulas e o meio aquoso, o que sugeriu que as microcápsulas são instáveis em água porque interagem com esse solvente.

Como durante a secagem as cápsulas permanecem em contato com um mínimo de água, acredita-se que as deformações observadas são causadas, possivelmente, por interações do tipo forças de Van der Waals entre as partículas no meio aquoso. Esse tipo de interação destruiria o formato das cápsulas e levaria a formação de uma membrana, como mostrado na Figura 16, obtida através de microscopia óptica.

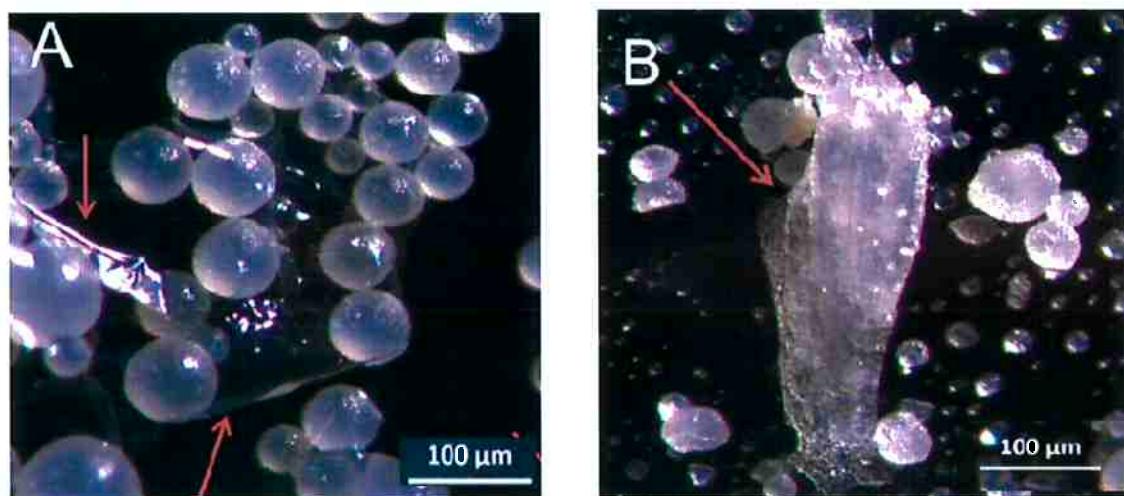


Figura 16 - Evidência da formação de membranas/filmes em microcápsulas de PBAT (A) e de PBAT/VMF3 (B) em Microscópio Ópico com aumento de 32x

Na Figura 17, feita com o microscópio eletrônico de varredura, observa-se a membrana/filme formada durante o processo de secagem das microcápsulas. Em A, a estrutura do filme obtido parece mais contínua, enquanto em B pode-se observar que a membrana é formada pela aglomeração de pequenas cápsulas com alguns espaços

vazios entre elas, o que sugere que a obtenção de microcápsulas nanocompósitas poderia constituir um meio para obtenção de membranas de PBAT/VMF3.

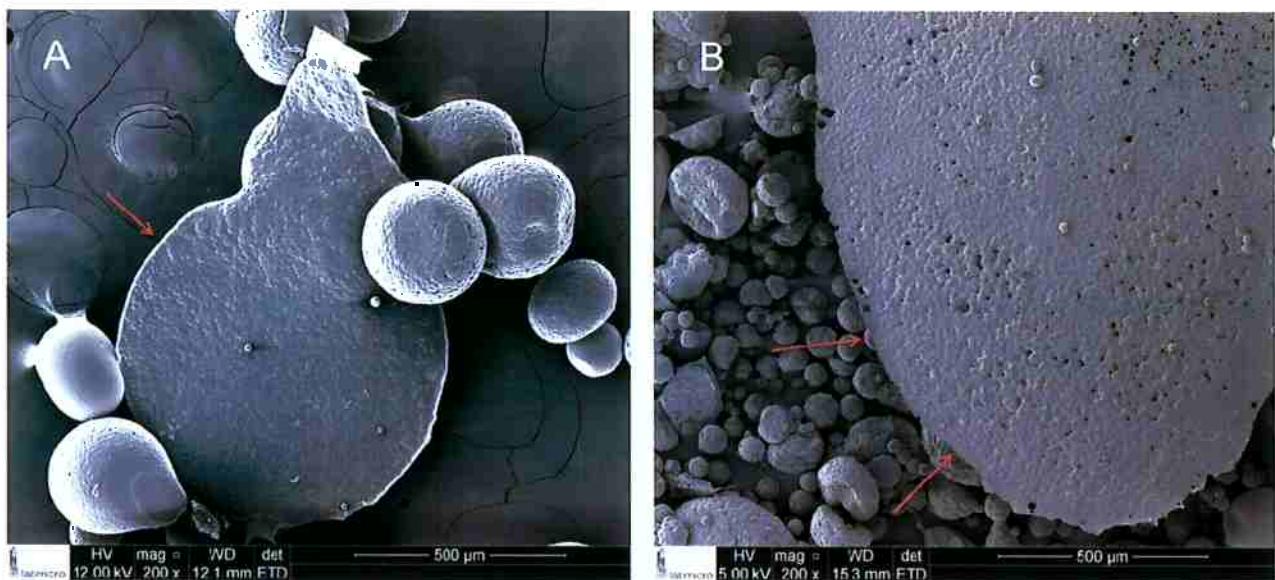


Figura 17 - Evidência da formação de membranas/filmes em microcápsulas de PBAT (A) e de PBAT/VMF3 (B) em Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 200x

## 5 Conclusões

- Pelo ensaio de DRX, pode-se dizer que houve intercalação do polímero com a argila, o que é confirmado pelo FTIR;
- Pelas imagens obtidas com os métodos de MO e MEV, foi possível observar a formação das microcápsulas, tanto do polímero como do nanocompósito;
- As cápsulas de nanocompósito não apresentaram boa uniformidade de tamanho e formato;
- Durante o processo de lavagem e secagem das cápsulas, observou-se uma interação entre o polímero e a água que levou à formação de uma espécie de membrana/filme formada por microcápsulas pequenas;
- A formação dessa membrana/filme sugere que as microcápsulas não são estáveis em água devido a interação do polímero com a água;

- Conclui-se que obtenção das cápsulas de PBAT/VMF3 é possível, mas elas devem ser lavadas e/ou conservadas em um solvente com o qual elas não possam interagir.

### **5.1 Sugestões para trabalhos futuros**

- Encontrar um solvente “verde” no qual as microcápsulas sejam estáveis para aperfeiçoar sua obtenção;
- Estudar a membrana/filme formada quando em contato com a água, suas propriedades e possíveis usos.

## 6 Referências

- BERGAYA, F.; LAGALY, G.; VAYER, M. **Handbook of Clay Science**. [s.l: s.n.]. v. 1
- BOTELHO, K. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de polímeros biodegradáveis (Ecovio e Ecobras) e argilas organofílicas**. 2011. 119 p. + anexos. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- FARMER, V. **The layers silicates; The infrared spectra of minerals**. Mineralogical Society. London., 1974.
- FUKUSHIMA, K.; WU, M.H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M. C. **PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications**. Materials Science and Engineering. Materials Science and Engineering, v. 32, p. 1331–1351, 2012.
- J, M.; P, K. **Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods**. Clays and Clay Minerals, p. 49:410–432, 2001.
- JIANG, L.; ZHANG, J. **Biodegradable and biobased polymers**. In: Applied Plastics Engineering Handbook – Processing and Materials. n. Elsevier, Oxford, U.K, p. 145–158, 2011.
- MADEJOVÁ J. FTIR techniques in clay mineral studies. Vibrational Spectroscopy. p. 31:1–10, 2003.
- MIGNONI, M. L.; SOUZA, R. F. DE. **Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila**. Ciências dos Materiais, v. Mestre, p. 95, 2008.
- MORAES, M. F. V. DE. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BLENDA POLIMÉRICA BIODEGRADÁVEL POLI ( HIDROXIBUTIRATO )[ PHB ] / CO- POLIÉSTER ALIFÁTICO AROMÁTICO [ ECOFLEX ® ] PARA POLIÉSTER POLI ( HIDROXIBUTIRATO ) AROMÁTICO [ ECOFLEX ® ]**. 2004. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.

MORI, PAULO ERNESTO; CORREIA, CIRO TEIXEIRA; REEVES, SHANE; HAUKKA, M. Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de. p. 32037921, 1999.

PALSIKOWSKI, P. A. **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA BIODEGRADAÇÃO EM SOLO DE BLENDAS COMPATIBILIZADAS DE PLA/PBAT E SEUS EFEITOS GENOTÓXICOS E MUTAGÊNICOS.** 2015. 132 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

QUINTANAR-GUERRERO, D. et al. **Preparation techniques and mechanisms of formation of biodegradable nanoparticles from preformed polymers.** Drug development and industrial pharmacy, v. 24, n. 12, p. 1113–28, 1998.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. **Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world** *Progress in Materials Science*, 2005.

SHAH, A.A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. **Biological degradation of plastics: A comprehensive review.** *Biotechnology Advances*, v. 26, p. 246–265, 2008.

SIEGENTHALER, K. O. et al. **Ecoflex® and ecovio®: Biodegradable, performance-enabling plastics.** *Advances in Polymer Science*, v. 245, p. 91–136, 2012.

SILVA-VALENZUELA, M. G. et al. **Nanocomposite Microcapsules from Powders of Polyhydroxybutyrate (PHB) and Smectite Clays.** *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 794–798, 2010.

SILVA-VALENZUELA, M. G. et al. **Purification and Characterization of a Natural Brazilian Clay Blend.** *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1439–1443, 2012.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing.** *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. v. 28, n. n. 11, p. p. 1539–1641, 2003.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. **Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products.**

Química Nova, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

VACCIOLI, K. **Estudo da blenda PBAT/PLA com cargas.** 2015. 113f Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

WENG, Y. et al. Biodegradation behavior of poly ( butylene adipate-co- terephthalate ) ( PBAT ), poly ( lactic acid ) ( PLA ), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, n. 5, p. 918–926, 2013.