

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Curso de Pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Tese de Doutorado

CELSO LUIS DE CARVALHO

O EFEITO DE OXIDANTES E AMIDO TERMOPLÁSTICO NA  
(BIO)DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO

Santo André  
2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Curso de Pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Tese de Doutorado

CELSO LUIS DE CARVALHO

O EFEITO DE OXIDANTES E AMIDO TERMOPLÁSTICO NA  
(BIO)DEGRADAÇÃO DO POLIPROPILENO

Trabalho apresentado como requisito parcial  
para obtenção do título de Doutor em  
Nanociências e Materiais Avançados,  
sob orientação do Professor Doutor  
Derval dos Santos Rosa.

Santo André  
2013

## AGRADECIMENTOS

A elaboração deste trabalho seria possível sem o sentimento de ansiedade, *stresse* e inquietude, próprios da natureza humana, mas estes sentimentos quando compartilhados de forma sincera e generosa produzem resultados que ultrapassam o esperado. O prof<sup>o</sup> Derval pode ser comparado ao *Timoneiro* (o homem do leme) mais trabalha no *cesto da gávea* (ponto mais elevado da embarcação) e tem a habilidade de perscrutar o horizonte. Prof<sup>o</sup> Derval, por mais esta oportunidade de trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Aos alunos de iniciação científica, Alexandre, Amanda e Ricardo que ajudaram na realização dos ensaios, muito obrigado.

Gostaria de agradecer ao CPqD em Campinas/SP na pessoa do Sr Eduardo Volponi pelo ensaio do OIT.

A prof<sup>a</sup> Maria Inês Tavares pela realização do ensaio de RMN e esclarecimentos na discussão dos resultados.

A todos os membros do grupo de trabalho pela troca de experiências.

A todos os professores da pós-graduação e em especial aos professores que participaram da banca de qualificação, Prof<sup>a</sup> Sandra, Prof<sup>a</sup> Iseli, Prof<sup>o</sup> Carlos, Prof<sup>o</sup> Furlan e Prof<sup>o</sup> Gerson.

Agradeço ao Prof<sup>o</sup> Marcelo, Prof<sup>o</sup> Pessan, Prof<sup>o</sup> Helio e a Prof<sup>a</sup> Sandra por participarem da banca de defesa.

À Universidade Federal do ABC (UFABC) e a Capes pelo apoio financeiro, facilitando a realização deste trabalho.

### Trabalhos gerados e relacionados a partir desta tese

1. Carvalho, C. L., Silveira, A. F., Rosa, D. S. Um estudo da degradação controlada do polipropileno com a incorporação de poliacetal. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, **20° CBECiMat**, Joinville, SC, Brasil, 2012.
2. Carvalho, C. L., Rosa, D. S. Determinação da energia de ativação por termogravimetria em polipropileno com diferentes agentes pró-oxidantes. Congresso Brasileiro de Polímeros, **12° CBPol**, Florianópolis, SC, Brasil, 2013.
3. Carvalho, C. L., Rosa, D. S. Thermal oxidative degradation of polypropylene-containing pro-oxidants. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2013. DOI 10.1007/s10973-013-3490-8.
4. Carvalho, C. L., Silveira, A. F., Rosa, D. S. A study of the controlled degradation of polypropylene containing pro-oxidant agents. **SpringerPlus**, 2013, 2:623. <http://www.springerplus.com/content/2/1/623>.
5. Carvalho, C. L., Rosa, D. S. Study of the effect of pro-oxidant in the polypropylene without the presence of metal. **1° Annual Multiuser Experimental Center Meeting**, Santo André, SP, Brasil, 2013.

### *Dedicatória*

*Dedico este trabalho a minha família, o sal de minha vida.*

*Maria Ângela e meu filho Lucas.*

## RESUMO

Cada vez mais tem sido crescente o uso de materiais poliméricos, porém após o uso e descarte inadequado destes materiais os mesmos têm provocado sérios impactos ambientais. Buscando ir ao encontro de uma solução ambiental, este trabalho tem como objetivo, investigar a possibilidade da introdução do polipropileno (PP) no ciclo de vida natural (berço ao berço), por meio de estudo do efeito da degradação controlada do polipropileno com a incorporação de poliacetal, aditivo denominado comercialmente  $d_2w^{\text{®}}$  e amido termoplástico (TPS). A investigação iniciou com a preparação de misturas de polipropileno virgem com teores de 1, 2, 3 e 10%, em massa, de poliacetal (POM) e 1, 2 e 3% do aditivo  $d_2w^{\text{®}}$ . As composições foram extrudadas, em extrusora monorosca e os corpos-de-prova foram injetados. As misturas foram caracterizadas por índice de fluidez (IF), propriedades mecânicas (PM), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR), calorimetria diferencial por varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), tempo de indução oxidativa (OIT) e ressonância magnética nuclear (RMN). Após os resultados iniciais foi selecionada a composição contendo 1% em massa de  $d_2w^{\text{®}}$  (PP3) e a composição contendo 10% em massa de POM (PP8) para ser incorporado o Amido Termoplástico (TPS). Este amido foi preparado por processo mecânico de mistura. Após a obtenção do TPS, o mesmo foi adicionado às misturas selecionadas (PP/POM e PP/ $d_2w^{\text{®}}$ ) nos teores de 10, 20 e 30%, em massa, de TPS. As misturas iniciais de PP com os aditivos (POM e  $d_2w^{\text{®}}$ ) foram extrudadas com TPS. As caracterizações nesta etapa foram as mesmas utilizadas na fase de seleção do material, acrescidas de envelhecimentos térmico e em solo simulado (biodegradação), ângulo de contato (AC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que ambos aditivos promovem a degradação termo-oxidativa do PP, no entanto, o POM apresentou comportamento de indução controlável por meio de sua concentração no PP. O processo oxidativo com a incorporação de POM conduz ao aumento da desordem estrutural permitindo assim, a difusão de novos agentes de decomposição durante o ciclo de vida do PP.

Palavras-chave: Polipropileno, Poliacetal, pró-oxidação, degradação e biodegradação.

## THE EFFECT OF OXIDIZING AND THERMOPLASTIC STARCH IN (BIO) DEGRADATION OF POLYPROPYLENE

### **ABSTRACT**

Increasingly there is an increased use of polymeric materials, but after use and improper disposal of these materials they have caused serious environmental impacts. Seeking to meet an environmental solution, this work aims to investigate the possibility of the introduction of polypropylene (PP) in the natural life cycle (cradle to cradle), by studying the effect of controlled degradation of polypropylene by the incorporation polyacetal, additive d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> and thermoplastic starch (TPS). The investigation began with the preparation of mixtures of virgin polypropylene at levels of 1, 2, 3 and 10% by weight of POM and 1, 2 and 3% of the additive d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>. The compositions were extruded in single screw extruder, and the specimens were prepared by injection. The blends were characterized by melt flow index (MI), mechanical properties (MP), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analysis (TGA), oxidative induction time (OIT) and nuclear magnetic resonance (NMR). After the initial results was selected a composition containing d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> (PP3), and a composition containing POM (PP8) to be incorporated into the thermoplastic starch (TPS). This starch was prepared by mechanical mixing. After obtaining the TPS, it was added to the selected blends (PP/POM and PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) in contents of 10, 20 and 30% by weight of TPS. Initial mixtures of PP with additives (POM and d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) were extruded with TPS. The characterizations in this phase were the same used during the selection of material, plus thermal aging methods and simulated soil (biodegradation), contact angle (CA) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that both additives promote the oxidative thermal degradation of PP, however, had the POM behavior controllable induction by concentration in PP. Oxidative process with the incorporation of POM leads to increased structural disorder thus allowing the diffusion of new agents for decomposing the life cycle of the PP.

**Keywords:** Polypropylene, Polyacetal, pro-oxidation, degradation and biodegradation



## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>21</b>
<b>3 ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>22</b>
3.1 Aspectos ambientais	22
3.1.1 Geração de resíduos plásticos	26
3.1.2 Possíveis soluções dos impactos ambientais	30
3.2 Biodegradação de polímeros	34
3.2.1 Polímeros biodegradáveis	34
3.2.2 Aspectos teóricos da biodegradação	38
3.2.3 Biodegradação de polipropileno	53
3.2.4 Biodegradação de amido termoplástico	55
3.3 Degradação de polímeros	62
3.3.1 Aspectos teóricos da degradação	62
3.3.2 Degradação de polipropileno	69
3.3.3 Degradação de poliacetal	72
3.3.4 Degradação das misturas de polímeros	73
3.3.5 Degradação com pró-oxidante	75
3.3.6 Degradação controlada	77
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	
4.1 Materiais	80
4.2 Metodologias de preparação das composições	80
<b>4.3 Caracterização</b>	
4.3.1 Ensaio de Índice de Fluidez (IF)	83
4.3.2 Ensaio Mecânico	
4.3.3 Espectroscopia no infra-vermelho (FTIR)	83
4.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	83
4.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA) e energia de ativação da degradação ( $E_a$ )	
4.3.6 Temperatura de oxidação indutiva (OIT)	85
4.3.7 Ressonância magnética nuclear (RMN)	85
<b>4.4 Envelhecimento acelerado</b>	

4.4.1 Envelhecimento térmico	86
4.4.2 Biodegradação em solo simulado	86
4.4.3 Ângulo de contato (AC)	88
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	89

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

5.1 Indicativo macroscópico da degradação do PP induzido por POM	91
--	----

### **1ª Parte – Seleção dos teores de oxidantes**

5.2 Índice de fluidez	92
5.3 Propriedades mecânicas (PM)	94
5.4 Espectroscopia na região do IR com transformada de Fourier	98
5.5 Análises térmicas	
5.5.1 Calorimetria diferencial de varredura	107
5.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)	115
5.5.3 Energia de ativação ( $E_a$ )	124
5.5.4 Tempo de indução oxidativa (OIT)	127
5.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)	129
5.6 Degradação controlada de PP com POM	132

### **2ª Parte – Preparação com TPS**

5.7 Índice de fluidez	133
5.8 Propriedades mecânicas	134

### **3ª Parte – Biodegradação em solo simulado**

5.9 Envelhecimento de biodegradação	136
5.10 Propriedades mecânicas	138
5.11 Ângulo de contato (AC)	140
5.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	141

<b>6 CONCLUSÕES</b>	142
---------------------	-----

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	143
-----------------------------------	-----

<b>GLOSSÁRIO</b>	154
------------------	-----

<b>ANEXOS</b>	159
---------------	-----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estimativa da composição gravimétrica dos RSU coletados no Brasil

Tabela 2. Materiais biodegradáveis, fontes e obtenção

Tabela 3. Fatores intrínsecos e extrínsecos dos polímeros nas reações enzimáticas.

Tabela 4. Características do grânulo de amido nativo de diversas fontes botânica

Tabela 5. Composições e codificação utilizada na 1ª parte.

Tabela 6. Codificação das composições de PP1 (PP puro), PP3 (PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e PP8 (PP/POM) com diferentes teores de TPS.

Tabela 7. Organização de apresentação dos resultados

Tabela 8. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão do índice de fluidez das composições e materiais puros

Tabela 9. Valores médios e estimativas do desvio padrão das propriedades mecânicas do PP puro (PP1) e composições com d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e com POM antes do envelhecimento térmico

Tabela 10. Valores médios e estimativas do desvio padrão das propriedades mecânicas do PP puro (PP1) e composições com d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e com POM após o envelhecimento térmico de 7 dias-80C°.

Tabela 11. Valores dos Índices de Carbonila e Hidroxílas das composições (PP/POM e PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e material puro (PP1) antes e após o envelhecimento térmico.

Tabela 12. Propriedades térmicas dos materiais puros (PP1, POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e composições PP/ d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP/POM antes do envelhecimento

Tabela. 13 Propriedades térmicas dos materiais puros (PP1, POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e composições PP/ d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP/POM após envelhecimento

Tabela 14. Parâmetros ( $T_i$ ,  $T_{max}$  e  $\Delta T$ ) das composições e materiais puros

Tabela 15. Diferença entre o valor de  $T_{máx}$  e  $T_i$ , ( $\Delta T$ ) para PP puro (PP1) e composições PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP/POM em diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 16. Energia de ativação ( $E_a$ ) e coeficientes de correlação dos materiais puros e composições.

Tabela 17. Tempo de indução oxidativa das composições e materiais puros.

Tabela 18. Tempos ( $T_1(^1H)$ ) médios de Relaxação Longitudinal

Tabela 19. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão do índice de fluidez das composições PP1<sub>10,20 e 30</sub>/TPS, PP3<sub>10, 20 e 30</sub>/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>/TPS e PP8<sub>10, 20 e 30</sub>/POM/TPS

Tabela 20. Valores médios e estimativas do desvio padrão das propriedades mecânicas do PP puro (PP1), PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> (PP3), PP/POM (PP8) com 10, 20 e 30% de TPS.

Tabela 21. Valores médios e estimativas do desvio padrão das propriedades mecânicas do PP puro (PP1), PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> (PP3), PP/POM (PP8) com 10, 20 e 30% de TPS após 18 meses de envelhecimento em solo.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Fases da Análise do Ciclo de Vida (ACV).
- Figura 2. Visão holística do ciclo de vida dos materiais.
- Figura 3. Produção e consumo em milhares de toneladas nos anos de 1997, 1998 e 1999 de tipos de materiais plásticos na Europa.
- Figura 4. Valores médios das massas, em percentuais dos materiais encontrados em 3 PEVs.
- Figura 5. Porcentagem média das massas dos materiais plásticos encontrados nos RPDR'S, subdivididos por tipo de materiais.
- Figura 6. Demanda de plásticos na Europa por segmentos.
- Figura 7. Total de resíduo plástico em milhões de toneladas reciclado e recuperado na Europa no período 2006 – 2010.
- Figura 8. Esquema ilustrativo dos diferentes grupos de Biopolímeros e suas classificações quanto a degradabilidade.
- Figura 9. Processos de obtenção de materiais biodegradáveis.
- Figura 10. Representação esquemática dos processos e produtos da degradação e biodegradação dos materiais.
- Figura 11. Representação esquemática do processo mecânico-químico [31], adaptado para a degradação e biodegradação de polímeros por Carvalho, (2012).
- Figura 12. Curva de crescimento em processo descontínuo (sem alimentação de nutrientes)
- Figura 13. A dissolução pode ser considerada como a soma energética das quatro etapas: 1° molhamento; 2° destruição da rede cristalina (fusão); 3° solvatação da molécula do soluto; 4° difusão da fase líquida no interior do material.
- Figura 14. a) tensão superficial representada pelo ângulo ( $\theta$ ) de contato sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ), sólido-vapor ( $\gamma_{sv}$ ) e líquido-vapor ( $\gamma_{lv}$ ); b) diferenças das forças resultantes na interface entre vapor e líquido; c) ângulo aparente ( $\theta_{ap}$ ) e ângulo real ( $\theta_{re}$ ), de contato sólido-líquido em superfície áspera e d) em superfície sólida real.
- Figura 15. Ilustração esquemática de solubilização e dissolução de uma matriz polimérica.
- Figura 16. (1) Dependência da resistência de isolamento elétrica (R) de verniz industrial, (2) mudança de (R) na amostra de controle (temperatura 29°C, umidade relativa 98%); (3) quantidade de biomassa (m) de *Aspergillus Niger* versus tempo de crescimento do fungo no material.
- Figura 17. a) Cadeias dobradas, organização das lamelas; b) Relação entre hidrólise enzimática e porcentagem de cristalinidade de diferentes conteúdos de co-monômero no PHB.
- Figura 18. Ilustração da estrutura química da glicose: a) forma linear e b) forma cíclica.
- Figura 19. Estruturas: a) Amilose e b) Amilopectina.
- Figura 20. Estrutura do amido em multiescala: a) Grânulo de amido (30  $\mu$ m), b) Crescimento em anel amorfo e semicristalino (120-500 nm), c) Lamelas amorfo e cristalino (9nm), d) Bloquetes (20-50 nm), e) Dupla hélice de amilopectina, formando a lamela cristalina dos bloquetes, f) Nanocristal após a separação por hidrólise ácida, g) Estrutura molecular da amilopectina e h) Estrutura molecular da amilose (0,1-1 nm).
- Figura 23. Representação esquemática nas mudanças de organização no processo de gelatinização.

Figura 24. Comportamento ideal de degradação do material no meio ambiente.

Figura 25. Estratégias de abordagem da degradação de polímeros.

Figura 26. Diferentes hipóteses de “mecanismos” de degradação por hidrólise. a) Cisão das ligações cruzadas, b) Mudança na polaridade do grupo pendente da cadeia principal e c) Cisão das ligações da cadeia principal.

Figura 27. Processo de auto-oxidação [30].  $R_i$  e  $R^*$  representam um macro radical alquila.

Figura 28. a) decomposição de hidroperóxidos adjacentes; b) reação de propagação na cadeia de PP.

Figura 29. Energia livre de Gibbs calculada ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , fase gasosa, 298,15 K) para a reação de propagação (abstração de H, indicado por pontos nos desenhos) dos defeitos estruturais formado na síntese de polietileno de baixa densidade e polipropileno, valores circulados a reação é termodinamicamente favorecida.

Figura 30. a) método de degradação do poliacetal puro b) Mecanismo da etapa de iniciação e propagação da despolimerização a partir da quebra aleatória de uma ligação C-C ao longo da cadeia polimérica principal. As flechas representam a transferência de um elétron de uma ligação à outra ou a outro átomo.

Figura 31. Representação geral de degradação de poliolefinas, sendo PH representa uma poliolefina e  $P^*$  um macroradical alquila.

Figura 32. Interação durante a extrusão reativa. [121] Modelo adaptado para a extrusão reativa de PP com POM. Figura 33 Representação das etapas de preparação das composições e métodos utilizados.

Figura 34. Amido termoplástico após a extrusão: a) forma de fio e b) granulado.

Figura 35. Determinação da  $E_a$  de Arrhenius.

Figura 36. Imagem de montagem dos corpos-de-prova na estufa de ar circulante.

Figura 37. Dispositivo preparado para acondicionar os corpos-de-prova das composições PP1/TPS, PP/ $d_2w^{\text{®}}$ /TPS e PP/POM/TPS para o envelhecimento de biodegradação com solo simulado, a) caixa e suportes, b) Corpos-de-prova montados na vertical, c) controle e identificação das massas individuais, d) forma de acondicionamento durante o período de ensaio e) identificação dos corpos-de-prova, f) caixa preenchida com o solo simulado.

Figura 38. Componentes utilizados na preparação do solo simulado: a) terra, b) esterco de gado e c) areia.

Figura 39. Ilustração dos corpos de provas das amostras injetadas com diferentes temperaturas.

Figura 40. Resultados médios com seus respectivos estimativas do desvio padrão do IF das composições (PP/POM, PP/  $d_2w^{\text{®}}$ ) e materiais puros (PP,  $d_2w^{\text{®}}$  e POM).

Figura 41. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão da resistência à tração no escoamento do PP puro (PP1) e composições com  $d_2w^{\text{®}}$  e com POM **antes do envelhecimento térmico**.

Figura 42. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão do módulo de elasticidade do PP puro (PP1) e composições com  $d_2w^{\text{®}}$  e com POM **antes do envelhecimento térmico**.

Figura 43. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão da resistência à tração no escoamento do PP puro (PP1) e composições com  $d_2w^{\text{®}}$  (PP3) e com POM (PP8) **após o envelhecimento térmico** de 7 dias-80°C.

Figura 44. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão do módulo de elasticidade do PP puro (PP1) e composições com  $d_2w^{\text{®}}$  (PP3) e com POM (PP8) **após o envelhecimento térmico** de 7 dias-80°C.

Figura 45. Espectros de FTIR dos materiais puros (PP,  $d_2w^{\text{®}}$  e POM) no intervalo de comprimento de onda de ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ).

- Figura 46. Espectros de FT-IR das composições PP/POM e PP puro PP1 no intervalo de comprimento de onda de 450 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .
- Figura 47. Variações dos Índices de Carbonila das composições (PP/POM e PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e material puro (PP1) antes e após o envelhecimento térmico.
- Figura 48. Variações dos Índices de Hidroxila das composições (PP/POM e PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e material puro (PP1) antes e após o envelhecimento térmico.
- Figura 49. Espectros de FTIR das composições PP/POM e PP puro PP1 no intervalo de comprimento de onda de (1880-1650  $\text{cm}^{-1}$ ) **sem envelhecimento**.
- Figura 50. Espectros de FTIR das composições PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP puro PP1 no intervalo de comprimento de onda de (1880-1650  $\text{cm}^{-1}$ ) **sem envelhecimento**.
- Figura 51. Espectros de FTIR das composições PP/POM e PP puro PP1 no intervalo de comprimento de onda de (1880-1650  $\text{cm}^{-1}$ ) **com envelhecimento**.
- Figura 52. Espectros de FT-IR das composições PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP puro PP1 no intervalo de comprimento de onda de (1880-1650  $\text{cm}^{-1}$ ) **com envelhecimento**.
- Figura 53. Espectros de FT-IR das composições PP/POM e PP puro (PP1) sem envelhecimento no intervalo de comprimento de onda de (3600-3250  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Figura 54. Espectros de FT-IR das composições PP/d<sub>2</sub>w<sup>2</sup> e PP puro (PP1) sem envelhecimento no intervalo de comprimento de onda de (3600-3250  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Figura 55. Espectros de FT-IR das composições PP/POM e PP puro (PP1) com envelhecimento no intervalo de comprimento de onda de (3600-3250  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Figura 56. Espectros de FT-IR das composições PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP puro (PP1) com envelhecimento no intervalo de comprimento de onda de (3600-3250  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Figura 57. T<sub>m</sub> dos materiais puros (PP, POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e composições PP/POM.
- Figura 58. T<sub>m</sub> dos materiais puros (PP, POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e composições PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>.
- Figura 59. Representação esquemática entre dois polímeros. A camada superior de a e b representa o PP isotático (PPi): a) polímero com interface inerte (polietileno linear de baixa densidade) e b) polímero com interface ativa (estireno-etileno-butileno-estireno copolímero, SEBS).
- Figura 60. Temperaturas de fusão cristalina (T<sub>m</sub>) das composições (PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP/POM) e materiais puros (PP, POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) antes e após o envelhecimento térmico.
- Figura 61. Temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>) dos materiais puros (PP, POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e composições (PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP/POM) antes e após o envelhecimento térmico.
- Figura 62. Derivada do fluxo de calor na cristalização dos materiais puros (PP1 e POM) e composições PP/POM (PP2, PP4, PP6 e PP8) sem envelhecimento térmico.
- Figura 63. Derivada do fluxo de calor na cristalização dos materiais puros (PP1 e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e composições PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> (PP3, PP5 e PP7) sem envelhecimento térmico.
- Figura 64. Cristalinidade (%) dos materiais puros (PP e POM) e composições (PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP/POM) antes e após o envelhecimento térmico.
- Figura 65. Curvas termogravimétricas dos materiais puros, PP, POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>.
- Figura 66. Curvas termogravimétricas das composições de PP com diferentes teores de POM.
- Figura 67. Curvas termogravimétricas das composições de PP com diferentes teores de d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>.

Figura 68. Determinação dos parâmetros calculados ( $T_i$ ,  $T_{\max}$  e  $\Delta T$ ) por meio das curvas termogravimétricas de perda de massa e derivada primeira da perda de massa em função da temperatura (DTGA).

Figura 69. Temperatura início de degradação ( $T_i$ ) obtida a de taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  das composições e materiais puros.

Figura 70. Curvas experimentais do comportamento da massa em função do tempo da composição PP8, materiais puros (PP e POM) e curva calculada da composição PP8.

Figura 71. Diferença entre o valor de  $T_{\max}$  e  $T_i$ , ( $\Delta T$ ) para PP puro (PP1) e composições com POM em diferentes taxas de aquecimento.

Figura 72. Diferença entre o valor de  $T_{\max}$  e  $T_i$ , ( $\Delta T$ ) para PP puro (PP1) e composições com  $d_2w^{\text{®}}$  em diferentes taxas de aquecimento.

Figura 73. Temperatura máxima de perda de massa ( $T_{\max}$ ) das composições e materiais puros.

Figura 74. Curvas da equação de *Arrhenius* ajustada para os materiais puros e composições.

Figura 75. – Energia de ativação ( $E_a$ ) dos materiais puros (PP e  $d_2w^{\text{®}}$ ) e composições PP/ $d_2w^{\text{®}}$  e PP/POM.

Figura 76. Tempo de indução oxidativa das composições e materiais puros

Figura 77. Possíveis reações e rotas na formação de produtos pela degradação de perácido.

Figura 78. Curvas de distribuição de domínios sobrepostas PP1 e PP3

Figura 79. Curvas de distribuição de domínios sobrepostas PP1 e PP8

Figura 80. Proposta de reações do POM com o PP em diferentes concentrações

Figura 81. Resultados médios com seus respectivos estimativas do desvio padrão do IF e as estimativas do desvio padrão das composições PP1<sub>10,20 e 30</sub>/TPS, PP3<sub>10,20 e 30</sub>/ $d_2w^{\text{®}}$ /TPS e PP8<sub>10, 20 e 30</sub>/POM/TPS.

Figura 82. Resultados médios com seus respectivos estimativas do desvio padrão da resistência à tração no escoamento e as estimativas do desvio padrão das composições PP1<sub>10,20 e 30</sub>/TPS, PP3<sub>10,20 e 30</sub>/ $d_2w^{\text{®}}$ /TPS e PP8<sub>10, 20 e 30</sub>/POM/TPS.

Figura 83. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão do módulo de elasticidade do PP puro (PP1), PP/ $d_2w^{\text{®}}$  (PP3), PP/POM (PP8) com 10, 20 e 30% de TPS, antes do ensaio de biodegradação.

Figura 84. Corpos-de-prova envelhecidos em solo simulado pelo período de 135 dias: a) PP1<sub>10</sub>, b) PP1<sub>30</sub>, c) PP3<sub>20</sub> e d) PP8<sub>30</sub>.

Figura 85. Resultados médios com seus respectivos estimativas do desvio padrão da resistência à tração no escoamento e as estimativas do desvio padrão das composições PP1<sub>10,20 e 30</sub>/TPS, PP3<sub>10,20 e 30</sub>/ $d_2w^{\text{®}}$ /TPS e PP8<sub>10, 20 e 30</sub>/POM/TPS após 18 meses de envelhecimento em solo.

Figura 86. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão do módulo de elasticidade do PP puro (PP1), PP/ $d_2w^{\text{®}}$  (PP3), PP/POM (PP8) com 10, 20 e 30% de TPS, após 18 meses de envelhecimento em solo.

Figura 87. Ângulo de contato e volume da gota do PP puro (PP1), PP/ $d_2w^{\text{®}}$  (PP3), PP/POM (PP8) com 10, 20 e 30% de TPS, após 18 meses de envelhecimento em solo.

Figura 88. Fotomicrografias obtidas de MEV da superfície fraturada das composições do PP puro (PP1), PP/ $d_2w^{\text{®}}$  (PP3), PP/POM (PP8) com 10, 20 e 30% de TPS, após 18 meses de envelhecimento em solo.

## 1 INTRODUÇÃO

Provavelmente a associação da manifestação extrema de mudança do clima com o aumento da população, poluição e o consumo de recursos naturais, tenha originado o termo crise ambiental. O tripé no qual esta apoiada à crise ambiental é indissolúvel, pois pressupõe a existência humana. Por isso, a diminuição da velocidade das mudanças deve ser perseguida por meio de escolhas adequadas, induzidas pelo conhecimento e conscientização. Neste contexto, a contribuição da ciência e engenharia de materiais, mediante a arte de aplicar conhecimentos científicos e empíricos às estruturas, dispositivos e processos que se utilizam para converter recursos naturais em formas adequadas ao atendimento das necessidades humanas, reduzindo a poluição e o consumo de recursos, é o desafio.

Os materiais sólidos gerados pelas atividades humanas, sem utilidades ou perigosos, são denominados atualmente de Resíduos Sólidos (RS) e ocupam um espaço de destaque e crescente no nosso cotidiano em função da elevada geração e consequentes impactos ambientais .

A Política Nacional de Resíduos Sólidos foi aprovada em 2010, após vinte e um anos de discussão no Brasil, envolvendo União, Estados, Municípios, setor produtivo e sociedade civil. A discussão buscou soluções para os graves problemas causados pelos resíduos que interferem na qualidade de vida atual e de futuras gerações. O principal instrumento do processo de construção da Política Nacional de Resíduos Sólidos é o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) que contempla os diversos tipos de RS gerados, as alternativas de gestão e o gerenciamento passíveis de implantação. O plano mantém estreita relação com o clima, recursos hídricos, saneamento básico, produção e consumo sustentável.

O gerenciamento integrado de RS é de responsabilidade do município e destacam-se as atividades de coleta e transporte, bem como os diferentes tipos de tratamento e tecnologias adotadas na recuperação do RS como: separação, reciclagem, compostagem, incineração e disposição final em aterro sanitário. Dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, entre 2000 e 2008, tabulados no PNRS, mostram que houve uma redução na disposição final do RS em céu aberto (lixão), no entanto, em 2008 a soma de disposição inadequada de RS em solo, lixão e aterro controlado, representa aproximadamente 40%, em massa, do total da disposição final de RS, contra 60% em aterro sanitário.



No Brasil, a matéria orgânica representa aproximadamente a metade da composição do Resíduo Sólido Urbano (RSU), avaliada pela estimativa da composição gravimétrica no PNRS e o restante é constituído de plásticos (13,5%), papel, papelão e tetrapack (13,1%), metais (2,9%), vidro (2,4%), aço (2,3%), alumínio (0,6%) e outros materiais (16,7%). O diagnóstico do PNRS mostrou que as maiores deficiências na gestão dos RSUs encontram-se nos municípios de pequeno porte (até 100 mil habitantes), principalmente pela ausência de disposição final adequada, independente de região e população. O PNRS também recomenda aprimorar os sistemas de coleta de dados, desenvolver e consolidar a coleta seletiva e implantar o processo de tratamento por compostagem, para todo país, ou seja, considerando o Brasil como unidade de análise.

Sustentados nas recomendações do PNRS, a reciclagem de materiais que se entende como o reaproveitamento de materiais beneficiados como matéria-prima para um novo produto, deve ser estimulada e aperfeiçoada sob o ponto de vista científico e tecnológico para todos os materiais (polímero, metal e cerâmico), contribuindo assim para a minimização da utilização de fontes naturais, muitas vezes não renováveis; e a minimização da quantidade de resíduos que necessita de tratamento final, como aterramento, ou incineração. A reciclagem mecânica dos materiais é justificada pela redução da demanda de recursos naturais e consumo de energia, principalmente para os metais, no entanto, para os polímeros (plásticos) destacam-se os interesses ambiental e principalmente o social, pois permite a ação de inclusão de catadores formais e autônomos. A recuperação do conteúdo energético do material por meio da incineração ou reciclagem química, também deve ser considerada, avaliando-se o volume de resíduos, análise econômica e disposição dos rejeitos gerados.

A biodegradação dos materiais também é uma forma de recuperação dos materiais, pois a sua completa mineralização, por meio do solo e da água, resulta na disponibilidade dos elementos químicos que constituem o material e não interrompe o fluxo de energia para o meio ambiente. Existe um pensamento contrário em classificar a biodegradação como uma forma de recuperação de materiais, argumenta-se que a biodegradação de materiais não valoriza o conteúdo energético do material e não incentiva o seu reuso ou descarte responsável. Podemos diminuir este conflito de idéias, considerando que a biodegradação não deve substituir os processos de reciclagem já consagrados na

sociedade ou não valorizar o descarte planejado, pois os materiais denominados de biodegradáveis também podem ser compostado ou recuperado pelos processos de reciclagem (mecânica, química, energética) já estabelecidos, principalmente em conjunto com o resíduo pós-industrial.

Os materiais poliméricos, mais especificamente os plásticos, não constituem a maior parte dos resíduos sólidos, como já relatado, no entanto a trajetória crescente do consumo de produtos com o ciclo de vida curto e longevidade após o descarte exige um gerenciamento diferenciado. Dessa forma, podemos considerar a poluição macroscópica causada pelos plásticos no meio ambiente como componente relevante, pois embora a sua característica inerte não provoque efeitos tóxicos, a falta de interação com o meio ambiente, produz efeitos físicos macroscópicos indesejáveis como a poluição visual e o impedimento de fluxo de líquidos em ambiente externo (solo) e interno quando ingeridos por animais.

Em 25 de janeiro de 2012, aniversário da cidade de São Paulo, proibiu-se a distribuição gratuita de sacolas plásticas no comércio, tendência essa observada em outras cidades no mundo. Questões para reflexão: O material utilizado em sacolas plásticas, não está preparado para esta aplicação?; O homem não está preparado para utilizar este material?; A discussão dessa dicotomia enriquece o tema, mas não será objeto de estudo desse trabalho, no entanto, reflexões sobre este tema devem acompanhar o trabalho de pesquisadores, pois este fenômeno desafia as escolhas de pesquisadores e especialistas na área de materiais poliméricos, ou seja, boa parte do investimento econômico e intelectual da ciência e tecnologia desenvolvida neste material na forma de filme nos últimos anos, atualmente deixa de retornar para a sociedade na forma de utilidade, sendo assim, a proposta na utilização de qualquer novo material deve ser acompanhado da descrição do ciclo de vida, do berço ao berço.

A utilização de materiais biodegradáveis vem sendo adotada em muitos países, inclusive no Brasil, como solução para os problemas ambientais, no entanto, o baixo desempenho funcional e o elevado custo destes materiais em comparação com os plásticos de uso comum, como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), oriundos de fonte fóssil não renovável (petróleo), somente é justificado para aplicações onde a tecnologia de reciclagem mecânica e química atual não atende aos interesses ambiental e econômico, como o caso de filmes com matéria orgânica ou outros contaminados e dispersos no meio urbano e rural.

Recentemente, tem sido aplicado em materiais plásticos de uso comum, um aditivo em pequena concentração com o objetivo de acelerar o processo de degradação. O pró-oxidante, denominado comercialmente por  $d_2w^{\text{®}}$ , promove a fragmentação do material plástico induzido pela ação de luz e calor, entretanto, até o momento sabe-se que os fragmentos não evoluem para uma mineralização completa em um espaço de tempo comparável aos dos polímeros naturais biodegradáveis como o Polihidroxibutirato (PHB) e o Políácido láctico (PLA). A composição do aditivo  $d_2w^{\text{®}}$  contém metais de transição como ferro, manganês, cobalto, dentre outros, que são responsáveis pela oxi-degradação. Vale destacar que, após a incorporação do aditivo ( $d_2w^{\text{®}}$ ) ao material, o mecanismo de degradação entra em ação e isto independe do seu estágio de serviço como estocagem, transporte e tempo de prateleira, portanto, o material passa a possuir prazo de validade.

A pesquisa em sistemas poliméricos constituídos principalmente por blendas destaca-se em alternativa de controlar a longevidade dos polímeros sintéticos não biodegradáveis, por meio da mistura mecânica com polímeros naturais biodegradáveis. De uma maneira geral, o mecanismo de biodegradação do polímero natural em uma matriz sintética, não altera o mecanismo de degradação do polímero sintético, limitando-se apenas em modificação físico-química de superfície na interface do polímero sintético com o polímero biodegradável, ou seja, a mineralização do material somente ocorre no material biodegradável e o restante do material é apenas fragmentado em menor espaço de tempo comparando-se ao polímero sintético original.

Os polímeros denominados de poliolefinas como o polipropileno (PP), que são constituídos apenas por carbono e hidrogênio representam a metade de todo o volume de polímero sintético produzido no mundo. O PP destaca-se pelo tipo de poliolefina com maior taxa de crescimento de produção nos últimos anos e dentre as pesquisas de interesse ambiental, a obtenção do monômero de propileno (matéria-prima para obtenção de polipropileno) a partir de fonte renovável como a glicerina, está em consonância com a sustentabilidade, pois reduz a dependência de recurso fóssil, no entanto, a longevidade do material permanece inalterada quanto ao seu uso.

Recentemente outra vertente abriu-se na investigação dos fenômenos físicos e químicos em escala nanométrica referentes à interação do material com o meio ambiente. Por meio da nanociência e nanotecnologia, pode-se investigar e

produzir o efeito de nanopartículas incorporadas ao polímero (nanocompósitos). Os chamados nanocompósitos são caracterizados por conter uma fase inorgânica em escala nanométrica imobilizada em uma matriz polimérica. A possibilidade de combinação de entidades orgânica e inorgânica em níveis nanométricos e molecular possibilita a abertura de uma série de novos nanocompósitos com propriedades e funcionalidades controláveis como a degradação.

Este trabalho propõe investigar a degradação controlada do polipropileno com a incorporação de diferentes concentrações em massa de agentes pró-oxidantes. Na literatura, encontram-se diversas publicações com este estudo, destacando o uso com o aditivo pró-oxidante denominado comercialmente de  $d_2w^{\text{®}}$  que contém diversos metais de transição na sua composição, no entanto, não existe nenhum estudo com agente pró-oxidante sem metal. A proposta é investigar a oxidação do PP com a incorporação de poliacetal (POM). Este material é constituído por carbono, oxigênio e hidrogênio. O POM apresenta como mecanismo principal de degradação a despolimerização, liberando um agente nucleófilo orgânico, o formaldeído. Para o estudo, será incorporado separadamente o POM no PP em diversas concentrações (0, 1, 2, 3 e 10%) e como comparativo o aditivo  $d_2w^{\text{®}}$  (0, 1, 2 e 3%). Para o acompanhamento da degradação das composições e materiais puros foram adotadas as técnicas de índice de fluidez (IF), propriedades mecânicas (PM), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e ressonância nuclear magnética (RMN). A pós-utilização das composições e materiais puros foi avaliada por meio de envelhecimento térmico e envelhecimento por biodegradação em solo simulado, caracterizadas por IF, PM, DSC, TGA. Com o objetivo também de facilitar o acesso de micro-organismos encontrados em solo ao interior da estrutura polimérica sintética do PP, foi adicionado amido termoplástico (TPS) em diferentes concentrações (10, 20 e 30%). Este polímero natural biodegradável, atóxico e de baixo custo foi utilizado na mistura com PP puro e em conjunto com o POM e o aditivo  $d_2w^{\text{®}}$ . A avaliação da pós-utilização foi por ângulo de contato (AC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## 2 OBJETIVOS

### GERAIS

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o efeito da degradação controlada do PP com a incorporação de diferentes concentrações de agente pró-oxidante orgânico POM, quando comparado com um pró-oxidante de mercado d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e acompanhar o efeito do POM em misturas de PP com amido termoplástico (TPS).

### ESPECÍFICOS

Avaliar o efeito de um aditivo pró-oxidante orgânico (POM), buscando que esse atue na degradação controlada do PP;

Determinar as concentrações adequadas dos “aditivos” POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> para provocar a degradação do PP;

Realizar um estudo cinético na degradação térmica do PP com os aditivos oxidantes.

### 3 ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

Para facilitar a leitura e a compreensão desta tese, as palavras apresentadas em *itálico*, que não forem da língua inglesa, no decorrer do estudo foram conceituadas no glossário, presente no final do documento.

#### 3.1 Aspectos ambientais

O crescimento demográfico e o prolongamento da vida humana estão interferindo na velocidade de mudanças no meio ambiente. As alterações climáticas e a perda da biodiversidade são indicações claras deste fenômeno [1]. A introdução de substâncias ou energia, pelo homem no ambiente, tem provocado desequilíbrio em ecossistemas e nos seres vivos, modificando o delicado equilíbrio da vida no nosso planeta. O aumento da poluição é gerado a partir da transformação dos recursos naturais que são úteis ao homem no processo de desenvolvimento da civilização, sobrevivência e conforto da sociedade em geral.

A retirada contínua de materiais do ambiente natural e a possibilidade de seu esgotamento induziram a sociedade a questionar o limite de extração dos recursos naturais e o impacto da poluição gerada tanto da sua retirada do meio ambiente, quanto no descarte inadequado dos resíduos gerados nos processos de obtenção das matérias-primas. Nos anos 60 com a crise do petróleo e com o expressivo aumento da população mundial, foi proposta uma metodologia denominada de *Análise do Ciclo de Vida* (ACV), de avaliação ambiental voltada ao processo do uso de energia e matérias-primas. Posteriormente, outras categorias foram incluídas como as emissões para o ar e água, bem como os resíduos sólidos [2]. A Sociedade de Toxicologia Ambiental e Química (SETAC) propôs que os protocolos de avaliação do ciclo de vida devem ser baseadas em três fases fundamentais:

a) fase de Inventário - os dados que descrevem o sistema, são coletados e convertidos para um formato padrão proporcionando uma descrição do sistema físico;

b) fase de interpretação - os dados físicos do inventário estão relacionadas ao meio ambiente, a partir de problemas observáveis;

c) fase de melhoria - o sistema é modificado para reduzir o impacto negativo, ou melhorar impactos ambientais positivos (Figura 1).

O SETAC-LCA (*Life Cycle Analysis*), grupo consultivo, definiu avaliação do ciclo de vida como um processo para avaliar os encargos ambientais associados com um produto, processo ou atividade, por meio da identificação e quantificação da energia e dos materiais utilizados e de as emissões de resíduos libertados para o ambiente [3].

Somente na década de 80, surgiu o conceito de *desenvolvimento sustentável*, formalmente apresentada pela Comissão Mundial para o Meio Ambiente e Desenvolvimento, da Organização das Nações Unidas, em 1987. *Desenvolvimento sustentável* foi conceituado como o desenvolvimento que satisfaz as necessidades da geração presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras em satisfazerem as suas próprias necessidades [4].

A ACV é uma ferramenta que permite uma mudança de paradigma de uma visão fragmentada do meio ambiente, com ênfase em uma fase do ciclo de vida, para uma abordagem *holística* do ciclo de vida. A Figura 2 apresenta uma ampliação desse horizonte.

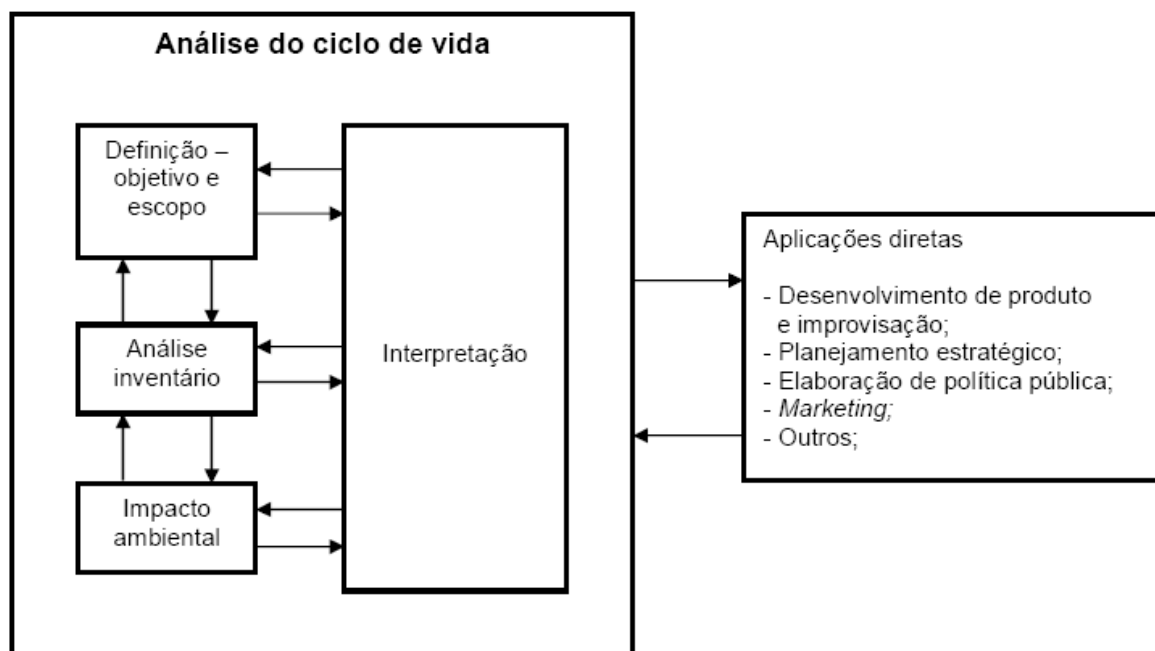


Figura 1. Fases da Análise do Ciclo de Vida (ACV).

O conhecimento do ciclo de vida de um produto é o primeiro passo na busca do desenvolvimento sustentável. Sob o ponto de vista da análise, o ciclo de vida inicia-se quando os recursos são removidos de sua origem, a natureza – o

*berço*, e finalizam-se quando o material retorna para a terra, *o túmulo*. A Figura 2 apresenta uma visão holística do ciclo de vida dos materiais do berço ao berço. A linha cheia representa o potencial de desempenho do material no ambiente em função do tempo de utilização. Observa-se que o caminho da sustentabilidade dos materiais somente é alcançado no final do período de biodegradação, ou seja, com o processo de mineralização do material. Na etapa de biodegradação, o tempo decorrido deve ser inferior ao tempo da existência humana, caso contrário, o passivo ambiental identificado na forma de *rejeito* é transferido para a geração futura. Embora a ACV termine com a disposição final adequada do *rejeito*, a investigação da evolução do processo de biodegradação é necessário para se propor soluções que reduza o tempo de disposição. Um bom exemplo para esta afirmação são os estudos em solo oriundo de terra preta de índio [5]. Estes solos apresentam elevada fertilidade e resistência à degradação e são resultados da disposição final de *rejeitos* incinerados, produzidos pelos índios, datados em até 4000 anos, distribuídos na bacia amazônica em locais com forte evidência de antigas aldeias e próximas a rios. Estes locais hoje permitem a prática da agricultura não mecanizada para a população que utilizam os rios como meio de transporte. Outro campo promissor para a investigação da evolução da biodegradação são os *bioplásticos* e *biopolímeros*, que por meio da biodegradação pode-se obter a liberação controlada de fertilizantes e de drogas, respectivamente [6].

Conforme demonstrado na Figura 2, o deslocamento da linha tracejada em direção ao berço diminui o consumo de energia e aditivos na síntese ou biossíntese do material, por meio da aplicação da engenharia de síntese e genética, respectivamente, entretanto, esta estratégia pode reduzir o desempenho do material no ambiente, desta forma, deve-se conhecer a solicitação máxima de desempenho do produto durante o uso.



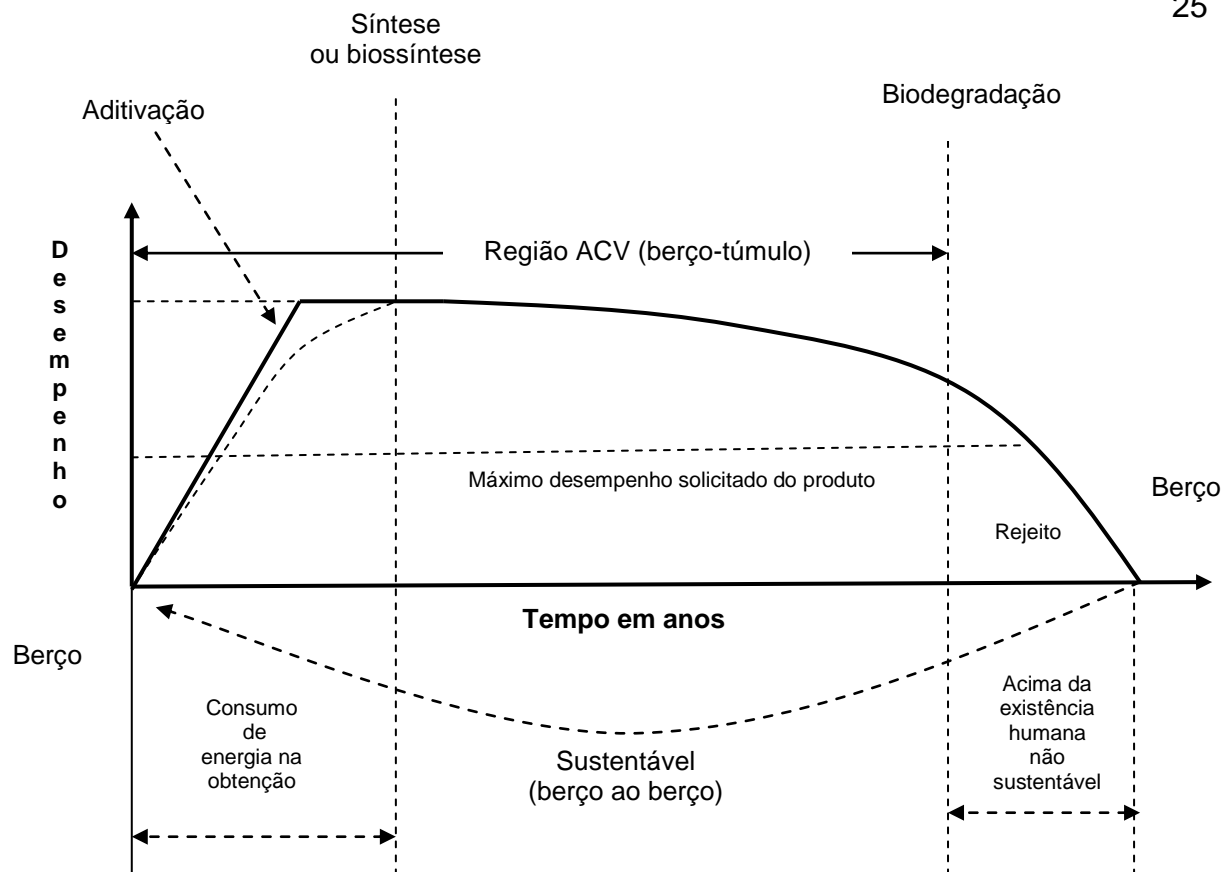


Figura 2. Visão holística do ciclo de vida dos materiais.

A caracterização dos *resíduos sólidos* não utiliza a classificação científica na separação do resíduo, no entanto, o entendimento das diferenças entre os grupos de materiais contribui para o gerenciamento adequado dos materiais após o uso. A ciência dos materiais classifica os materiais sólidos em *metais*, *cerâmicas* e *polímeros*. Essa classificação é baseada principalmente na composição química e na estrutura atômica, entretanto, existem materiais intermediários e outros grupos de materiais de engenharia como os *compósitos*, *semicondutores* e os *biomateriais*. Os *materiais funcionais* possuem propriedades, com aplicações tecnológicas, que podem ser facilmente controladas por parâmetros externos.

### 3.1.1 Geração de resíduos plásticos

A produção mundial de plásticos no período de 2009 a 2010, aumentou em 15 milhões de toneladas (6%), alcançando a marca histórica de 265 milhões de toneladas. A China ultrapassou a Europa neste mesmo período e respondeu por 23,5% da produção mundial, seguida pela Europa (21,5%), Nafta (20,5%), Ásia (15,0%), Oriente Médio e África (6,5%), Japão (5,0%) e América Latina (5,0%), empatados [7]. Embora as “famílias” de materiais plásticos sejam numerosas, apenas cinco tipos de materiais termoplásticos (*commodities*), polietilenos (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS) e polietileno tereftalato (PET), representaram em 1999 na Europa, 79% do consumo de polímeros, incluindo *termoplásticos* e *termofixos* e 90% de *termoplásticos* [7]. A Figura 3 mostra a demanda de materiais poliméricos na Europa Ocidental de 2011 e 2012. Observa-se em todos os *commodities* isoladamente, elevada demanda, destacando a maior do polipropileno.

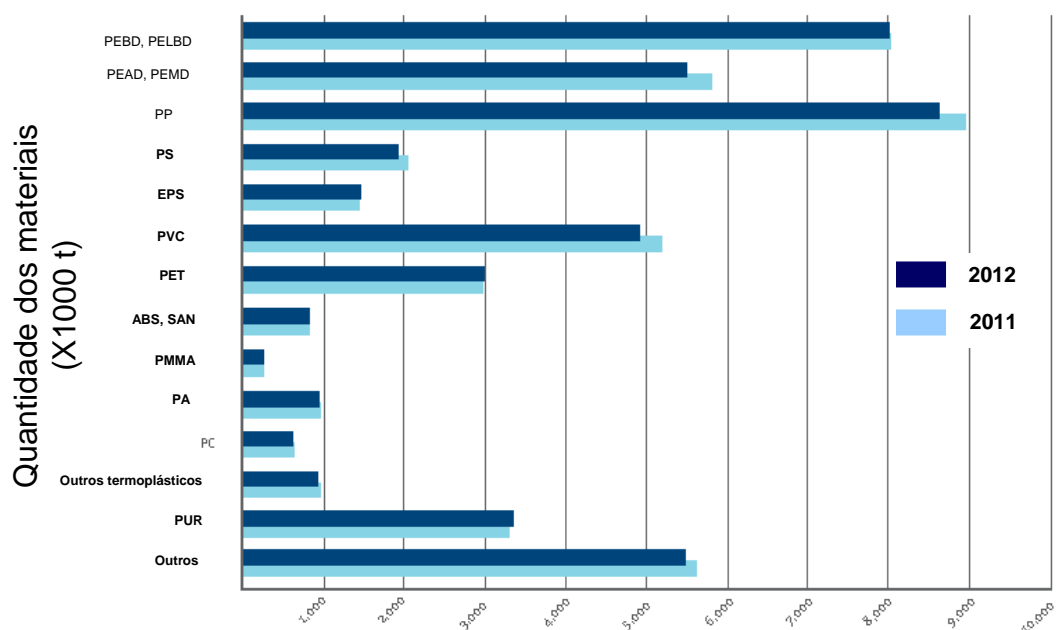


Figura 3. Demanda em milhares de toneladas nos anos de 2011 e 2012 de tipos de materiais plásticos na Europa [7].

No Brasil o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) apresenta o diagnóstico da situação dos resíduos sólidos, por meio da classificação destes quanto a fonte geradora ou origem, como segue: resíduo urbano, da construção civil, da logística reversa, da indústria, de transporte aéreo e aquaviário, de portos e aeroportos, de rodoviário e ferroviário, de serviços de saúde, de mineração e *agrosilvopastoris* I (orgânico) e II (inorgânico). Embora os resíduos plásticos possam ser encontrados nas diversas fontes geradoras citadas,

somente os *Resíduos Sólidos Urbanos* (RSU) são descritos em nível de sua composição.

A Tabela 1, apresenta a estimativa da composição gravimétrica dos resíduos urbanos coletados no Brasil em 2008.

Tabela 1. Estimativa da composição gravimétrica dos RSU coletados no Brasil

<b>Resíduos</b>	<b>Participação (%)</b>	<b>Quantidade (t/dia)</b>
Material reciclável	<b>31,9</b>	<b>58.527,40</b>
Metais	2,9	5.293,50
Aço	2,3	4.213,70
Alumínio	0,6	1.079,90
Papel, papelão e tetrapack	13,1	23.997,40
Plástico total	13,5	24.847,90
Plástico filme	8,9	16.399,60
Plástico rígido	4,6	8.448,30
Vidro	2,4	4.388,60
Matéria orgânica	<b>51,4</b>	<b>94.335,10</b>
Outros	<b>16,7</b>	<b>30.618,90</b>
Total	100,0	183.481,50

Fonte: Plano Nacional de Resíduos Sólidos, Brasília, setembro de 2011.

Observa-se na Tabela 1 que os plásticos representam aproximadamente 27,8% do total de participação nos RSU excluindo a matéria orgânica que representa a maior participação (51,4%).

A definição de RSU é ampla e inclui os resíduos domésticos (RSD) e resíduos oriundo de atividade comercial varejista, como supermercados. Dados publicados em 1999 e formatados em 2003 da Europa ocidental, apontam a categoria dos RSD como o maior volume de resíduos plásticos, entretanto, os polímeros representam em fração de peso, apenas 7-8% da movimentação total de RSU [8].

Materiais de embalagem constituem a maior contribuição de polímero de resíduos em RSU no Brasil. Além dos plásticos já citados (PE, PP, PVC, PS e PET), outras categorias de plásticos podem ser encontradas no resíduo sólido doméstico e isto representa um dos principais problemas para a indústria de embalagem e de reciclagem.

A Figura 4, apresenta os resultados da massa total dos materiais encontrados em três Postos de Entrega Voluntária (PEV) na cidade de São Paulo entre os anos de 2003 e 2004 [9]. Os PEV's recebem resíduos doméstico e do comércio e estão espalhados por toda a cidade em equipamentos públicos, condomínios e igrejas.

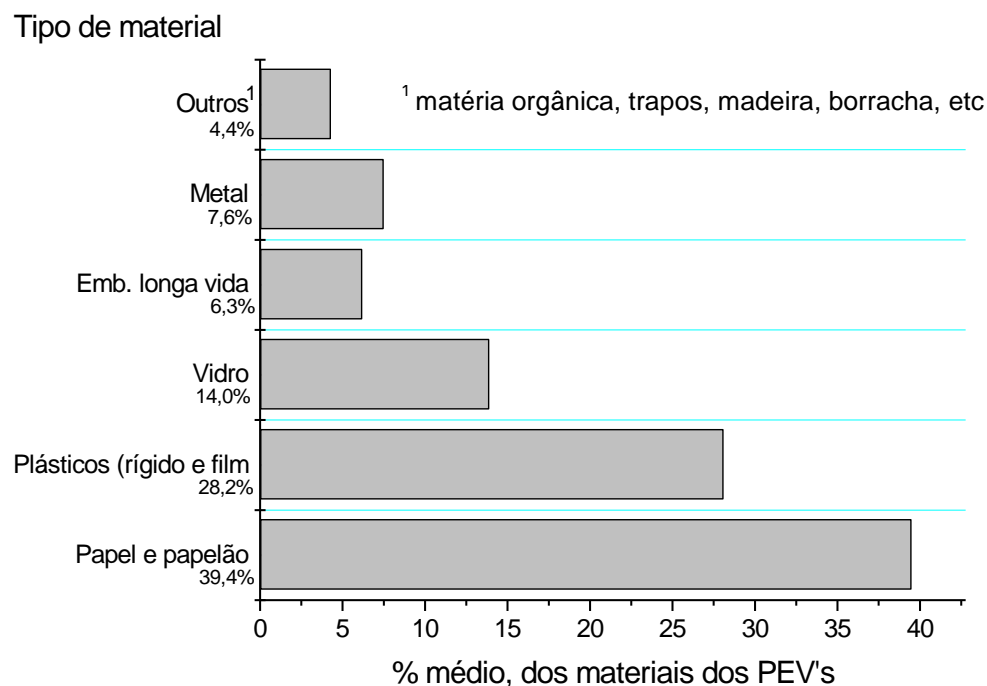


Figura 4. Valores médios das massas, em percentuais dos materiais encontrados em 3 PEVs [9].

Comparando os resultados apresentados na Tabela 1, com a exclusão da matéria orgânica (27,8%), praticamente o mesmo resultado de plásticos no RSU da Figura 2 (28,2%), obtidos na cidade de São Paulo em PEV. Entretanto para os outros materiais como papel e papelão o resultado é diferente, provavelmente por maior influência de variações de consumo, induzidos pela renda e educação da população.

A Figura 5 apresenta a subdivisão dos plásticos encontrados em PEV na cidade de São Paulo denominado de Resíduo Plástico Doméstico Reciclável (RPDR) entre os anos de 2003 e 2004.

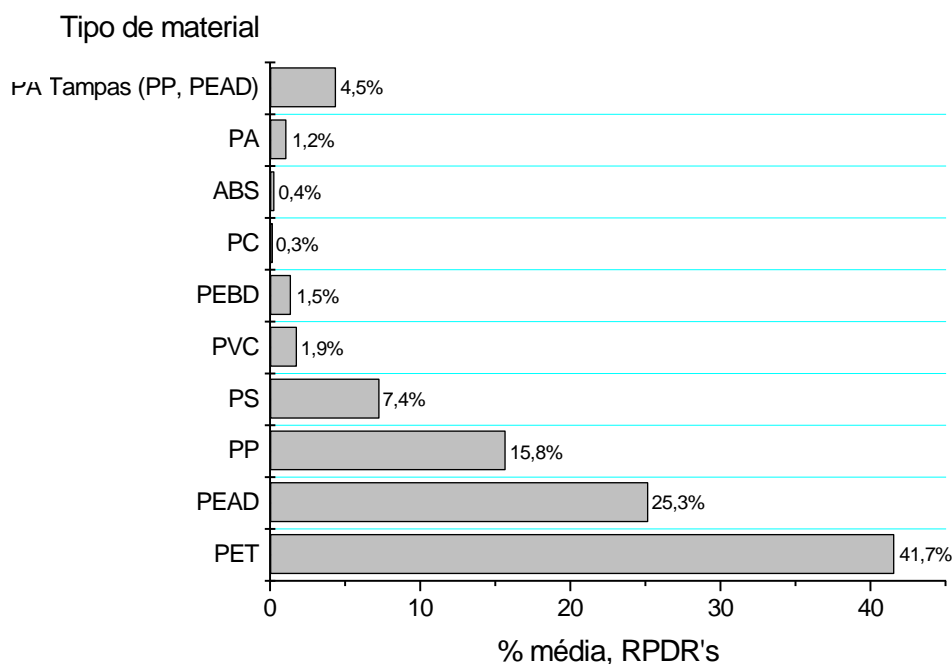


Figura 5. Porcentagem média das massas dos materiais plásticos encontrados nos RPDR'S, subdivididos por tipo de materiais [9].

O PET e as *poliolefinas* (PEAD e PP) juntos representam mais de 80%, em massa, na composição do RSDR na forma de plásticos rígidos. A versatilidade, baixo custo, aliado a boa processabilidade, justifica a ocorrência das poliolefinas nos RSDR.

Os produtos na forma de filme oriundos do pós-consumo é outro obstáculo no gerenciamento dos plásticos reciclados. Quando comparada, a elevada área superficial a ser limpo dos filmes, ao resultado em massa, de material limpo, o custo da remoção das impurezas dos filmes é elevado. A dificuldade de separação dos filmes por tipo de material, também, aumenta o desinteresse comercial na sua recuperação.

Outro aspecto relevante na geração de resíduos plásticos é a classificação quanto ao segmento de demanda, ilustrado na Figura 6. Esta classificação contribui na avaliação de diagnóstico do RS.

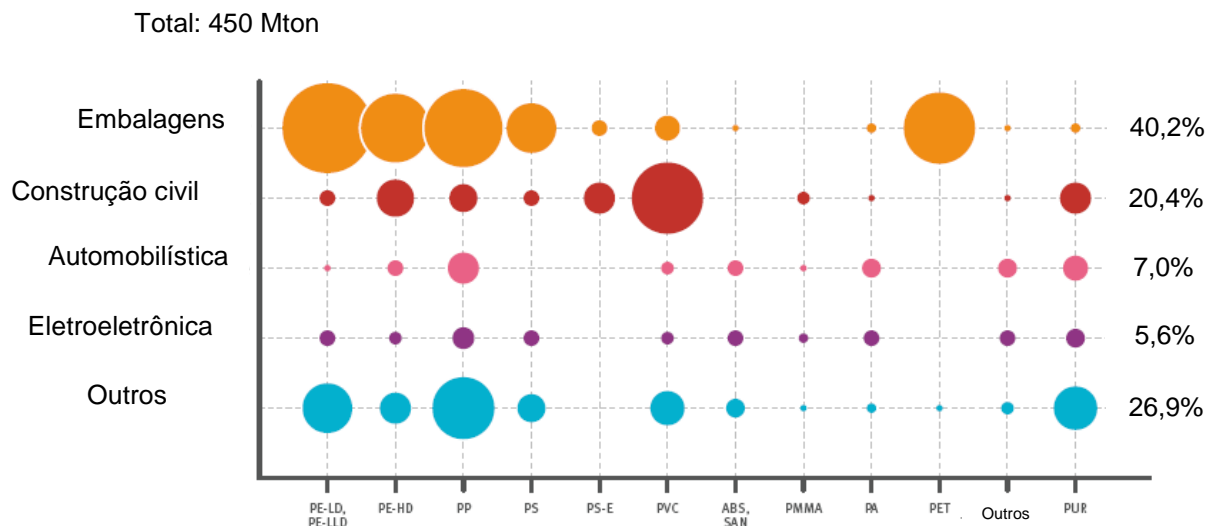


Figura 6. Demanda de plásticos na Europa por segmentos 2009 [7].

Conforme já mencionado os chamados *commodities* (PE, PP, PS, PVC e PET) prevalecem em aplicações de embalagens (Figura 6), no entanto, o PVC apresenta maior interesse em aplicações de uso na construção civil. O poliprolileno (PP) é o tipo de *commodity* que apresenta maior dispersão de aplicações, portanto a sua ocorrência não se limita ao RSU, como ocorre com o PET, que possui elevadas aplicações no segmento de embalagem descartável.

### 3.1.2 Possíveis soluções dos impactos ambientais

Apenas 4% das reservas de petróleo são utilizadas para a produção de polímeros, no entanto, os resíduos e poluição associados à sua longevidade são percebidos no nosso cotidiano. Segundo as leis da termodinâmica em processos de transformações sempre sobrarão resíduos, desta forma, o gerenciamento adequado deve ser aperfeiçoado, estimulado e principalmente divulgado para toda população que consome bens e serviços. A Figura 7 apresenta a hierarquia na gestão integrada de resíduos sólidos, por meio da pirâmide invertida [10].

Observa-se na hierarquia de resíduos que a redução, reuso e reciclagem dos resíduos, são ações sustentáveis e somente após o esgotamento destas estratégias os rejeitos gerados devem ser incinerados e aterrados, pois estas são consideradas ações insustentáveis [10].

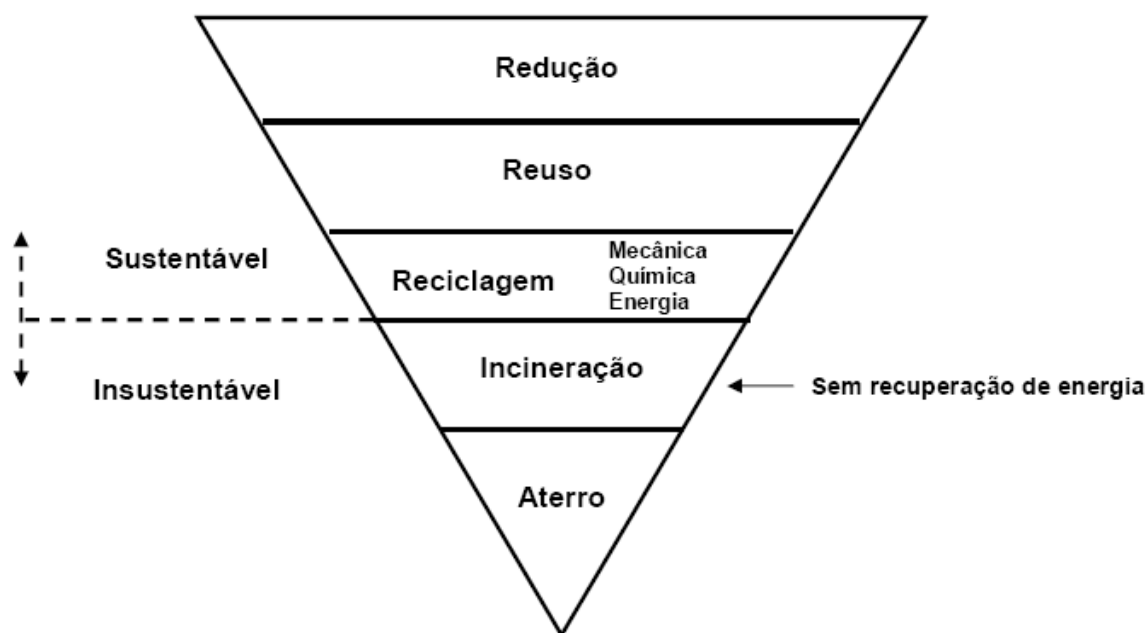


Figura 7. Hierarquia de gestão de resíduos sólidos urbanos [10].

Segue considerações sobre as ações de cada etapa da hierarquia apresentada:

A **redução** sob o ponto de vista analítico do consumo de materiais pode ser perseguida pela aplicação da ACV. No entanto sob o ponto de vista holístico, isto é, com a inclusão do fator de geração de resíduos, a redução do consumo de materiais torna-se complexa pois envolve o desenvolvimento humano. Sob este aspecto existe um conflito entre o Índice de Desenvolvimento Humano (IDH), criado em 1990 pelo Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD) e o Interesse Ambiental. Atualmente, na composição do cálculo do IDH é considerado apenas aspectos quantitativos como a expectativa de vida, educação e renda média da população do país, no entanto, não inclui-se nenhum componente qualitativo ecológico do desenvolvimento humano [11], desta forma a metodologia utilizada não induz o desenvolvimento para que a quantidade de crescimento deve ser substituído pela qualidade de crescimento.

As políticas de redução de consumo de materiais podem induzir a ações de **reuso** como: recuperar produtos de clientes, substituir a venda de produto por aluguel ou venda de serviço, facilidade de desmontagem para nova utilização, consumir produtos remanufaturados, como por exemplo, garrafas, sacolas.

A **reciclagem mecânica** utiliza meios físicos e mecânicos, tais como lavagem, moagem, aquecimento e extrusão para processar resíduos plásticos e

transformar em novos produtos. A reciclagem mecânica inclui produtos de pré-consumo oriundo da indústria de transformação e produtos do pós-consumo oriundo de lixões, usinas de compostagem e sistema de coleta seletiva. Normalmente a reciclagem de produtos de pré-consumo é realizada pela própria fonte geradora ou o serviço é terceirizado. O material pode retornar ao processamento na indústria geradora adicionando-o ao material virgem ou utilizado na sua totalidade na produção de produtos que não solicita características inerentes de material virgem como ausência de cor e caracterização de impurezas. A reciclagem de materiais oriundo do pós-consumo é constituída por diferentes tipos de materiais, o que exige uma boa separação, para poderem ser aproveitados. Devido à mistura com outros materiais como restos de alimentos, terra, trapos, metais, vidros, papel e outros contaminantes, a energia e água consumida na limpeza pode inviabilizar o processo sob o ponto de vista ambiental econômico, como no caso de filme contaminado com matéria orgânica.

A **reciclagem química** é a conversão de resíduos plásticos em produtos químicos e combustíveis, através de processos termoquímicos (*pirólise, conversão catalítica*). Por meio desse processo, os materiais plásticos sofrem redução na massa molar e são convertidos em matérias-primas que podem originar novamente as resinas virgens ou outras substâncias de interesse para a indústria, como gases e óleos combustíveis. Os novos processos desenvolvidos de reciclagem química permitem a reciclagem de misturas de plásticos diferentes, com aceitação de determinado grau de contaminantes como, por exemplo, tintas, papéis, entre outros materiais. A reciclagem química ainda não está sendo utilizada em grande escala devido ao custo elevado. No Brasil, as outras reciclagens normalmente são empregadas e a escolha por uma ou outra depende de estudos específicos, porém, quase sempre, os investimentos necessários às reciclagens pré-consumo e pós-consumo são menores [12].

A recuperação de **energia** é justificada com a inviabilidade de reciclagem de rejeitos gerados na reciclagem mecânica ou com elevada contaminação. O conteúdo energético do material pode ser recuperado por meio da utilização dos resíduos plásticos, como combustível na geração de energia elétrica ou pode ser usado diretamente nos processos de produção para substituir outros combustíveis (por exemplo em fornos de cimento). A reciclagem energética é realizada em diversos países da Europa, EUA e Japão e utiliza equipamentos



da mais alta tecnologia, cujos controles de emissão são rigidamente seguros, anulando riscos à saúde ou ao meio ambiente [13].

Na Europa Ocidental apenas 30% dos resíduos oriundo de polímero, é reciclado e o resto vai para aterro sanitário. A Figura 7, apresenta o total de resíduo plástico reciclado e recuperado na Europa em 2006 – 2010. Observa-se na Figura 7, elevada quantidade de resíduo encaminhada para aterro, no entanto, a partir do ano de 2008 reduziu-se o aterramento e aumentou as quantidades de resíduo plástico tratado e recuperado.

A **incineração** sem recuperação de energia somente reduz o volume de resíduos sólidos e é assim considerada como uma opção de eliminação de resíduos, pois não aproveita o valor dos recursos, portanto, a eliminação por incineração é considerada insustentável. Ela também levanta um número de problemas de saúde e no meio ambiente, devido ao potencial para as emissões tóxicas da combustão (por exemplo, dioxinas e metais pesados). Um exemplo de utilização do processo de incineração sem a recuperação de energia é o utilizado em resíduos de serviço de saúde (RSS) que oferecem risco de contaminação.

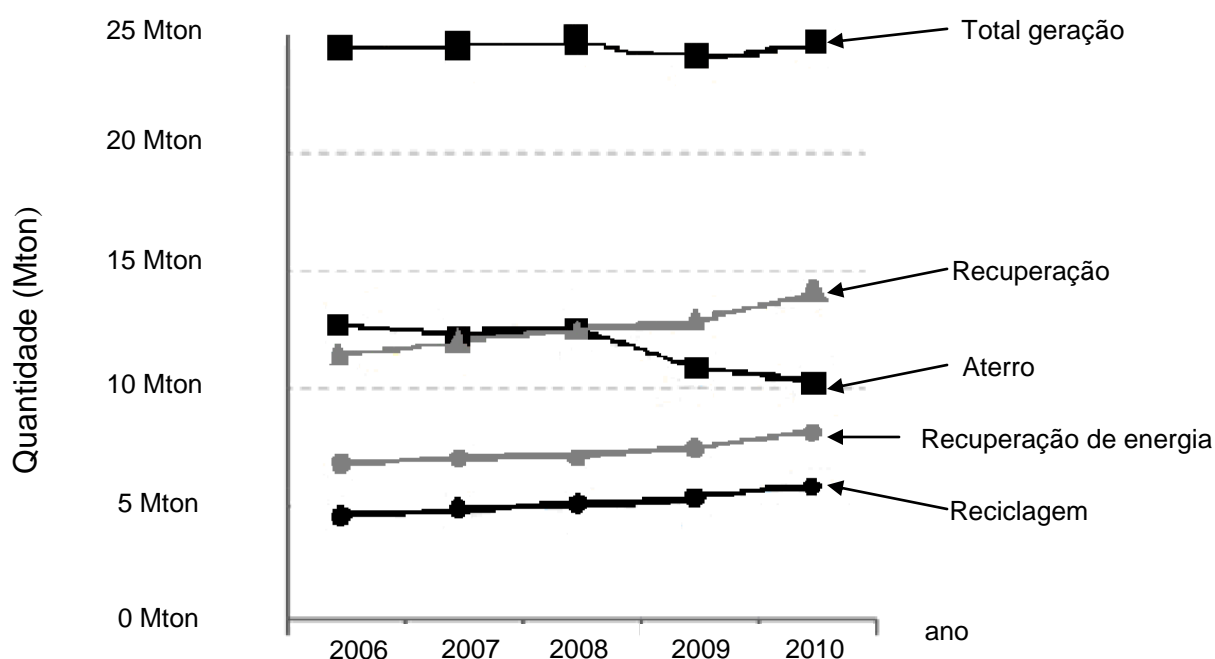


Figura 7. Total de resíduo plástico em milhões de toneladas reciclado e recuperado na Europa no período 2006 – 2010.

O processo de **aterramento** é considerado insustentável, porque não aproveita os recursos em curto prazo e consequentemente aumenta a escassez de área para implantação e longevidade no gerenciamento do fim de vida, ou

seja, a área de superfície e principalmente sob o aterro permanece em constante monitoramento por prazo indeterminado, mesmo após o esgotamento da capacidade do aterro. Assim, as políticas de gestão de resíduos atualmente desenvolvidas em todo do mundo não contempla subsídio para eliminação de resíduos em aterro.

## 3.2 Biodegradação de polímeros

### 3.2.1 Polímeros biodegradáveis

Atualmente, a busca por funcionalidade em “novos” materiais em escala nanométrica e a proximidade dessa escala em materiais biológicos, produz novos fenômenos nos materiais que são exclusivos da biologia, com efeito, a utilização do prefixo *Bio* na nomenclatura de novos materiais têm sido registrado na literatura. Este entendimento, não pode ser aplicado para todas denominações encontrada no mercado, ou seja, é comum associar a denominação *Bioplásticos* ou *Biopolímeros* com a propriedade de biodegradação. A Figura 8 mostra as diferentes leituras do termo *Biopolímeros* quanto a origem (eixo vertical) e propriedade de degradação (eixo horizontal). No 1º quadrante da Figura 8, situam-se os polímeros convencionais de origem fóssil (petróleo, gás e carvão) e são considerados não biodegradáveis, isto é, durante o processo de degradação apenas fenômenos físico e químico promovem após um longo período, a despolimerização e somente na etapa final do processo, o material é biodegradado por ação de organismos vivos, elevando-se assim o tempo total de decomposição. A grande maioria dos polímeros sintéticos são considerados não biodegradáveis destacando-se as *commodities* (PE, PP, PVC, PS, PET) presentes em alta concentração nos resíduos sólidos domésticos [9]. O 2º quadrante classifica os *Biopolímeros* oriundo também de fonte fóssil, porém, são biodegradáveis. Geralmente poliésteres lineares como a poli(ε-caprolactona) (PCL) e o poli(álcool vinílico) (PVOH), são polímeros sintéticos biodegradáveis, neste caso, a despolimerização inicial é governada por hidrólise *abiótica* do grupo éster na PCL e por dissolução em água no PVOH. No 3º quadrante os *Biopolímeros*, classificados como base-Bio (*Bio-based*), são de origem renovável, oriundo de plantas, ou seja, a síntese de polimerização ocorre á partir de monômeros obtidos de fonte renovável, como o polipropileno sintetizado da polimerização do monômero produzido de glicerina (ex: sub produto do biodiesel) ou polietileno obtido do monômero produzido do álcool, oriundo da cana de

açúcar. O comportamento de degradação destes *Biopolímeros* equivale aos polímeros convencionais, entretanto, além da sustentabilidade inerente, estes *Biopolímeros* apresentam a assinatura da idade do Carbono favorável ao controle do efeito estufa. Os *Biopolímeros* situados no 4º quadrante, são biodegradáveis, no entanto, diferem dos demais por serem obtidos por *biossíntese*, podendo ser obtido diretamente de plantas, por ação microbiana ou por combinação de plantas e fermentação - *biotecnologia*. Atualmente, os principais *Biopolímeros* de interesse industrial deste grupo, são os polissacarídeos, destacando o amido obtido de diversos cereais, tubérculos e com potencial de obtenção de resíduos vegetais oriundo de processamento industrial [12], poli(ácido láctico)(PLA) obtido por *biotecnologia* e poli(3-hidróxi-butirato)(PHB) ou o poli(3-hidróxi-butirato-3-valerato) (PHBv), obtidos por ação microbiana.

Embora a ciência e tecnologia dos novos materiais poliméricos, sob o ponto de vista da sustentabilidade, tenha herdado todo o conhecimento gerado no desenvolvimento da produção e desempenho dos polímeros convencionais, ainda há um longo caminho a ser percorrido, principalmente no desempenho de novas aplicações em coexistência com os materiais de origem fóssil.

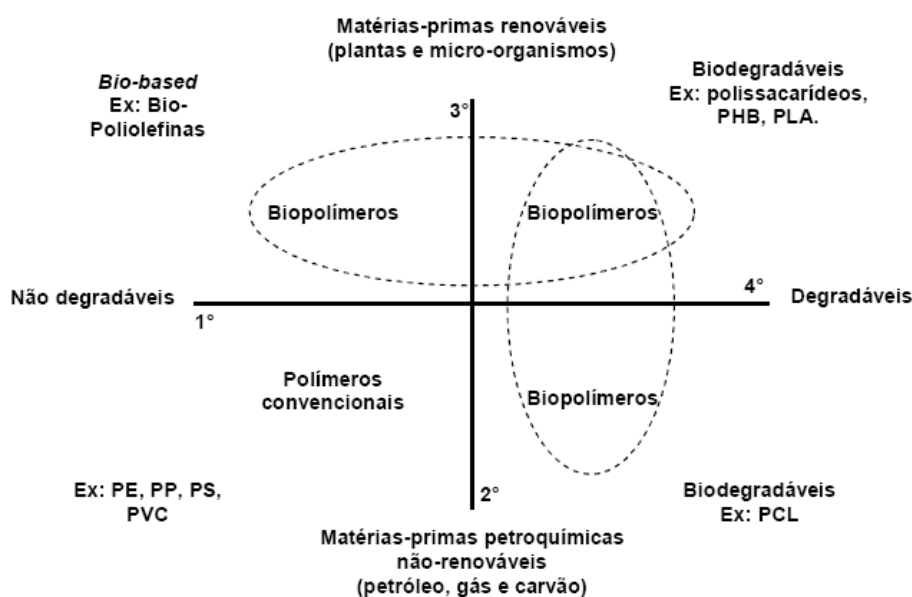


Figura 8. Esquema ilustrativo dos diferentes grupos de Biopolímeros e suas classificações quanto a degradabilidade [14].

Polímeros biodegradáveis são relativamente novos e começaram a surgir na década de 60, primeiramente na parte de aplicações medicinais do tipo suturas cirúrgicas de poliésteres alifático, confeccionados a partir de monômeros, como ácido glicólico a ácido láctico, presentes normalmente no corpo humano [15,16,17].

Os polímeros biodegradáveis podem ser preparados e produzidos por uma variedade de tecnologias, como sintética, biossintética, biotecnológica e por ação microbiana, tanto a partir de recursos renováveis de origem animal ou vegetal, bem como a partir de recursos fósseis não renováveis, já relatados. A Tabela 2 é uma tentativa de resumir os polímeros biodegradáveis produzidos em escala comercial ou escala piloto de ocorrência natural [18], subdivididos em vegetal e animal, bem como os métodos de obtenção ou preparação, baseado em suas respectivas fontes.

Tabela 2. Materiais biodegradáveis, fontes e obtenção [19].

Métodos de obtenção	Fontes	Materiais biodegradáveis	
Ocorrência Natural - Biossíntese	Vegetal	Carboidratos	Polissacarídeos Celulose Amido Pectina
			Ligninas
	Animal	Proteínas	Quitina Quitosana
Biossíntese por ação microbiana Biotecnológica - fermentação e polimerização	Vegetal	Polissacarídeos (Goma Xantana, Destrana, Pululana, Gelana), Polihidroxialcanoatos (PHAs) <sup>1</sup>	
	Vegetal	Poli(ácido láctico) (PLA), Nylon 6, 6.6, 6.9, Poliuretano, Poliésteres alifáticos e aromáticos (PAA) <sup>2</sup>	
Sintético	Fóssil	Poliésteres alifáticos e aromáticos (PAA) <sup>2</sup> , Poli(alcool vinílico)(PVOH)	

<sup>1</sup> Homopolímero poli(3-hidroxibutirato)(PHB), copolímero poli(3-hidroxibutirato) e 3-hidroxivalerato (PHB/HV), copolímero poli(3-hidroxibutirato) e hidroxihexanoato (PHB/HHx).

<sup>2</sup> Monômeros de matéria-prima renovável ou petroquímica - Poli(trimetil tereftalato)(PTT), Poli(butileno tereftalato)(PBT), Poli(butileno adpato tereftalato)(PBAT), Poli(butileno succinato tereftalato)(PBST).

### Métodos de Obtenção e Fontes

Somente os restos ou vestígios de organismos com mais de 11.000 anos são considerados fósseis, portanto, a fonte fóssil é considerada não renovável, isto é, a velocidade de reposição de fonte fóssil nos reservatórios, é inferior a

velocidade de consumo, na escala de tempo humana. Fontes de energia fósseis são o petróleo (óleo bruto), carvão, betumes, gás natural, xisto de petróleo, e areias de alcatrão. Cerca de 98% das emissões de carbono são provenientes da queima de combustíveis fósseis [20, 21].

A evolução dos sistemas de classificação dos reinos em biologia, pode ser escrita a partir de 1753 com a divisão em dois reinos, animal e vegetal. No entanto, recentemente, à partir 1998, a classificação pode ser feita a partir de dois impérios subdivididos em seis reinos: Império - Procariontes ( Bactéria) e Império Eucariontes (Protozoário, Fungos, Plantas, Algas, Animal). O Império Procariontes caracteriza-se em organismos unicelulares que não apresentam seu material genético delimitado por uma membrana e não formam organismos pluricelulares, ou seja, tecidos. O Império Eucariontes inclui todos os seres vivos com células eucarióticas, ou seja, com um núcleo celular rodeado por uma membrana (DNA compartimentado, consequentemente separado por citoplasma) e com vários *organelos*. A Figura 9 esquematiza as principais diferenças entre os processos de síntese, biossíntese e biotecnologia para a obtenção de materiais biodegradáveis oriundo de fontes renovável (animal e vegetal) e fóssil.

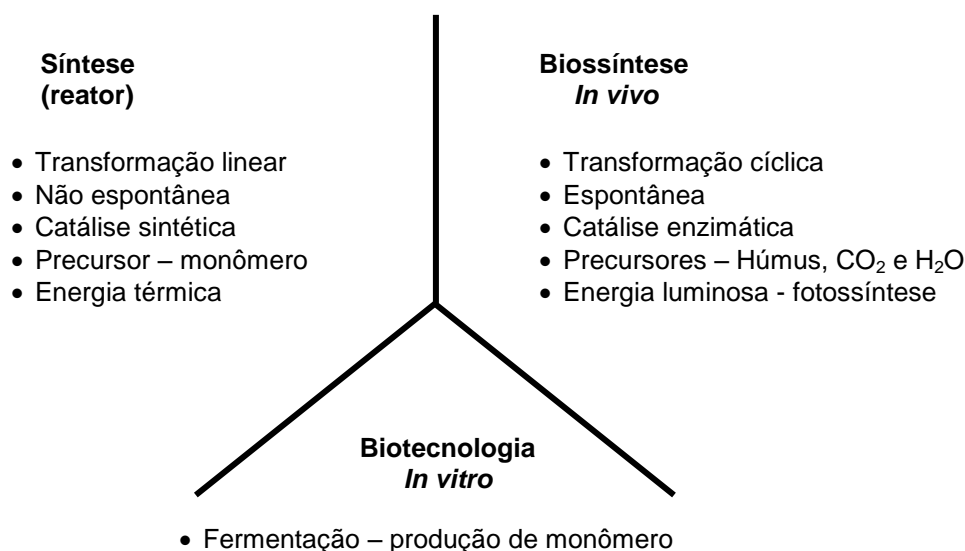


Figura 9. Esquema dos processos de obtenção de materiais biodegradáveis.

### **Vegetal**

Os *carboidratos*, que podem ser monossacarídeos, dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos, são compostos que, em geral, apresentam a fórmula empírica (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>. São poliidroxialdeídos, poliidroxicetonas, ou

substâncias que, hidrolisadas, liberam esses compostos [22]. Entre os carboidratos pode-se citar, entre outros: a celulose, acetato de celulose, amido e pectina. Entre estes, o amido será brevemente discutido a seguir e no capítulo 3.2.4 na forma de termoplástico.

O amido é um polissacarídeo de reserva e compreende duas frações: a amilose, uma cadeia linear e cristalina, solúvel em água fervente, com massa molar média da ordem de 500.000 g/mol; é composta de unidades de glicose ligadas por ligações  $\alpha(1\rightarrow4)$  glicosídicas e na maioria das vezes, apresenta-se com uma porcentagem em massa da ordem de 20%, variando da fonte botânica. A segunda fração do amido é denominada amilopectina, também composta de unidade de glicose, contendo um alto nível de ligações cruzadas 1-6 entre um grupo hidroxila de uma cadeia de glicose e o carbono 6 da glicose de outra cadeia e representa aproximadamente 80% da composição em massa. A amilopectina é um polímero ramificado, insolúvel em água fria e apresenta massa molar no intervalo de 1.108 à 4.108 g/mol [18].

Na sua produção inclui-se produtos agrícolas como batata, milho e arroz. A produção mundial de amido estimada em 2012 foi de 75 milhões de toneladas e se respeitados os percentuais de 2008, foram 73% de milho, 15% de mandioca, 8% de trigo e 4% oriundos de batata. O amido é produzido na forma de grânulos que variam de tamanho e composição, dependendo do tipo de planta. Esses grânulos do amido nativo possuem propriedades hidrofílicas, no entanto, seu processamento é prejudicado, uma vez que sua temperatura de degradação é inferior a sua temperatura de fusão [23]. O total de amido produzido, na Europa em 2008, 14% foi destinado à área de fermentação química, 27% à área de alimentos, 28% de papel e corrugados, 30% confeitarias e bebidas e 1% outros.

### **3.2.2 Aspectos teóricos da biodegradação**

A biodegradação dos materiais têm sido definida de diversas formas por pesquisadores. Pode ser entendida a partir de mudanças de propriedades de superfície e mecânica do material, conduzida pela ação de micro-organismo, por meio de cisão da cadeia principal e consequente redução da massa molar, oriunda de atividade enzimática [21,24].

De acordo com a norma ASTM D-5488-94d, biodegradação é definido como um “processo capaz de decompor materiais em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos e biomassa ou em que o mecanismo

predominante é a ação enzimática de micro-organismos, que pode ser medido por testes padrão, em um determinado período de tempo, refletindo as condições de escoamento existentes” [25]. A abordagem pela literatura da degradação do material sem a presença de organismo vivo é denominada abiótica e com a presença de organismo vivo, biótica. A análise é feita separadamente para melhor entendimento dos fenômenos envolvidos, embora, muitas vezes, a evolução da fase biótica dependa do início e continuidade de parte das reações ocorridas na fase abiótica [26].

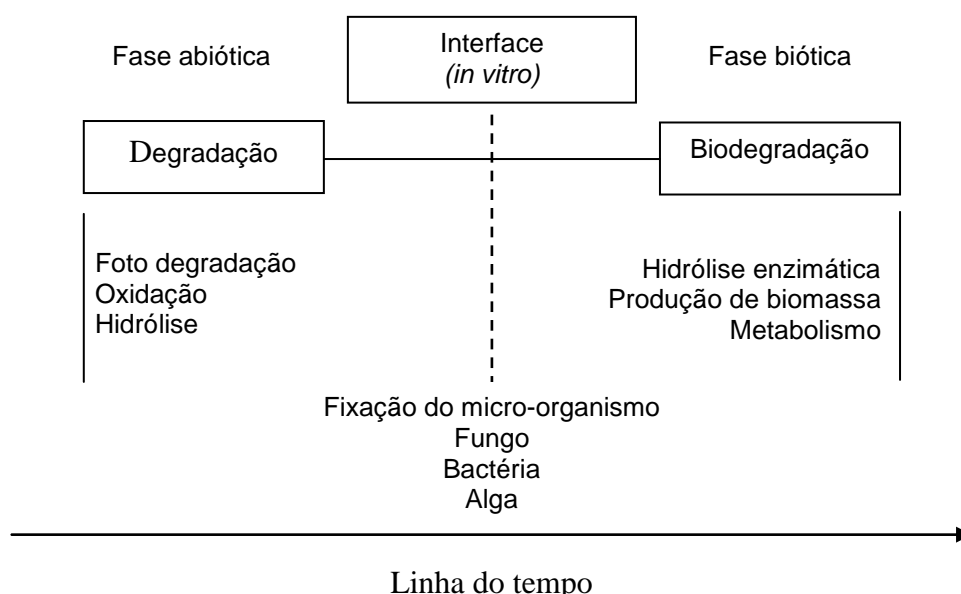


Figura 10. Representação esquemática dos processos e produtos da degradação e biodegradação dos materiais.

Independente do ambiente da (bio)degradação *in vitro* (solo, aterro, aquático e compostagem), a Figura 10 esquematiza as etapas envolvidas durante a evolução nas mudanças de características do material provocado pela degradação e biodegradação. A Figura 10 mostra, o limiar entre as duas fases, abiótica e biótica, a partir da fixação do micro-organismo no material. Cabe ressaltar que a determinação do início da transição entre as condições das fases abiótica e biótica é de difícil identificação quando o processo ocorre *in vivo*. Outra consideração na evolução envolve a reversão da (bio)degradação, ou seja, a mudança de propriedade provocada por indução abiótica (ex: mecânica) pode ser reversível ou irreversível e a mudança provocada por alteração química é sempre irreversível, independentes das fases abiótica ou biótica.

As duas etapas de degradação apresentada, também são úteis no entendimento do processo de biodegradação dos plásticos denominados de oxi-

biodegradáveis. Segundo a *Oxo-Biodegradable Plastics Association* (2010), “oxi-degradação é definida como degradação resultante da cisão oxidativa de macromoléculas e oxi-biodegradação como degradação resultante da oxidação mediada por células, simultaneamente ou sucessivamente” [27]. Os plásticos oxo-biodegradáveis consistem de um polímero contendo aditivo que acelera a sua degradação oxidativa na presença de luz ou de calor. Estes aditivos são compostos de metais de transição; Ferro, Níquel ou Cobalto. Portanto, considerando que a foto-oxidação e o calor na fase abiótica provocam a desintegração física do polímero, e isto aumenta a área de superfície e contato para a colonização microbiana [21], podemos inferir que, para materiais oxi-biodegradáveis, a taxa de biodegradação depende da história de degradação abiótica, dependência esta, não verificada em polímeros biodegradáveis.

O entendimento do processo de (bio)degradação de polímeros a partir das mudanças provocada por energia mecânica sem ultrapassar os limites de energia química (ligação covalente), alcança os interesses de aplicações de *biomateriais*, permitindo incluir e aprofundar no acompanhamento do processo de redução da massa molar, aspectos como: método de preparação do material [28], processo de transformação de obtenção do produto, cristalização, morfologia, tempo de vida e a degradação inerente do material, ou seja, sem a exposição a nenhuma forma de degradação, como, luz, calor, radiação ou agente químico. Segundo Murakami [29], o conceito de degradação mecânico-química, leva em conta a alteração das estruturas poliméricas resultantes da divisão dos limites das ligações não covalente, sob estresse mecânico, como mudança de conformação acompanhada por variação de energia livre do sistema. Em última instância, o processo mecânico-químico supõe dois aspectos: a) a conversão de energia mecânica em química ou química em mecânica, consistindo na geração de trabalho mecânico, como resultado de uma reação química; b) O processo mecânico-químico consiste em uma seqüência de fenômenos físicos e químicos intercalados que regula a mudança de estrutura, propriedades/funções do suporte macromolecular em que ocorre. O processo afeta todos os níveis de organização estrutural e a sua complexidade aumenta tanto quanto o aumento da complexidade das interações macromoleculares de suporte. Desta forma, as mudanças de disposição espacial (conformação) das macromoléculas (átomos e grupos funcionais) e formações *supramolecular* organizadas do material proteico oriundas do processo mecânico-químico, são reversíveis no meio biológico



(Figura 11). As reações, especialmente do tipo fermentativa, em ambiente biológico com pressão e temperatura constante, permitem o trabalho mecânico em nível macroscópico. A contração muscular é um dos mais representativos processos biomecânico-químicos. Na observação da degradação mecânico-química, o polímero é submetido a tensões mecânicas através de alta velocidade, como agitação, moagem e processamento. O fenômeno é avaliado submetendo o polímero a elevada força de cisalhamento que promove a quebra da molécula [30].

	Degradação	Biodegradação	
<b>Energia mecânica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Força de impacto</li> <li>• Dilatação</li> <li>• Compressão, etc.</li> </ul>	Trabalho mecânico (cisão de ligações)	
↓ <b>Material</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Material insolúvel (polímero semi-cristalino)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Material protéico supramolecular organizado em atividade mecânica (estado excitado)</li> </ul>	Meio Biológico "in vivo"
↓ <b>Energia Química</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alteração do centro ativo aparente</li> <li>• Deformação da ligação</li> <li>• Vibração da ligação química</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Energia química (fermentação)</li> </ul>	
↓ <b>Efeitos</b>	<div>Químico</div> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidação</li> <li>• Intercâmbio de reações</li> </ul> <div>Físico</div> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Orientação</li> <li>• Cristalização</li> <li>• Deformação</li> <li>• Fragmentação</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mudança de posição relativa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Átomos</li> <li>• Grupo funcional</li> <li>• Conformação da macromolécula de formação protéica supramolecular</li> </ul>
↓ <b>Mudança de estrutura e propriedades (irreversível)</b>		Trabalho mecânico (reversível)	

Figura 11. Representação esquemática do processo mecânico-químico [31], adaptado para a degradação e biodegradação de polímeros por Carvalho, (2012).

Segundo Semenov e colaboradores [32], a evolução da biodegradação em materiais pode ser avaliada por: interação dos micro-organismos com o material, crescimento dos micro-organismos no material e pela variação das propriedades dos materiais por ação dos micro-organismos. Os principais fatores são apresentados abaixo:

a) interação do micro-organismo

- A força de adesão depende dos diferentes tipos de superfície e da área de contato do objeto aderente;
- A força de adesão depende da dispersão dos raios dos *esporos*;
- A força de adesão aumenta com o tempo de contato dos esporos com a superfície;
- A interconexão entre a absorção de água dos materiais poliméricos, rugosidade da superfície e o raio dos *esporos* podem ser detectados quantitativamente.

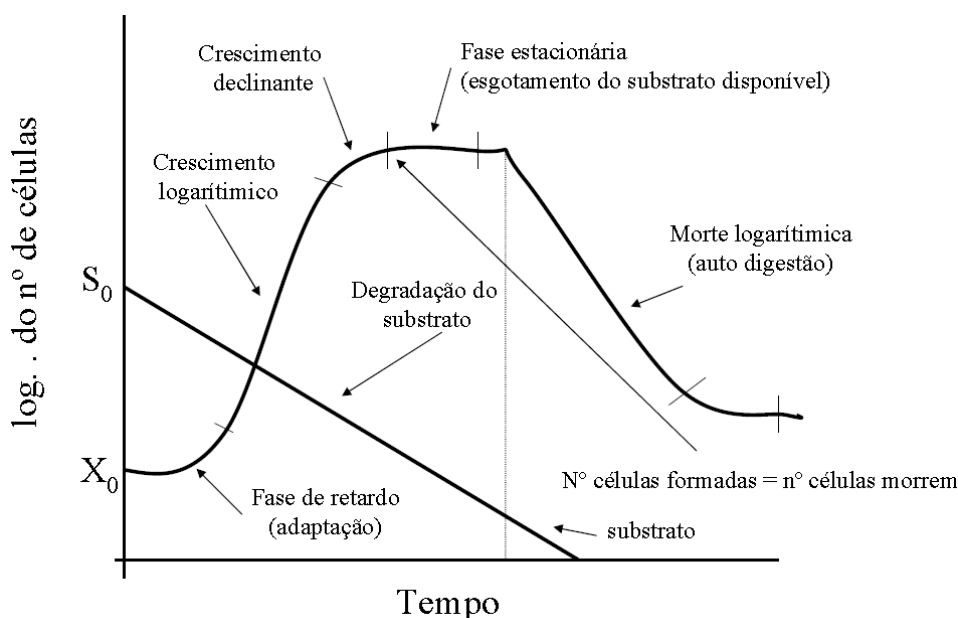


Figura 12. Curva de crescimento em processo descontínuo (sem alimentação de nutrientes) [33].

b) Crescimento do micro-organismo (Figura 12).

- O crescimento é caracterizado por uma sequência de estágios – *Lag fase* (adaptação), estágio exponencial e estacionário – que interferem na evolução sequencial;
- As durações dos estágios são determinadas pelo material, características dos micro-organismos e meio ambiente;
- A relação quantitativa entre absorção de água, temperatura do material e atividade enzimática dos fungos é fortemente dependente da temperatura;
- Substâncias que possuem propriedades biocidas induzem ao aumento da etapa de adaptação e reduzem a taxa de crescimento da biomassa;

c) Variação das propriedades dos materiais

- Mudanças das propriedades dos materiais obedecem a regularidades típicas e dependem do tipo de interação entre o meio (líquido ou sólido) e o material;
- As mudanças podem ser induzidas por processos físicos (sorção de metabólicos, de sorção de componentes de baixa massa molar) e químicos (degradação química);

Biodegradação de polímeros ocorre por meio de quatro diferentes mecanismos: solubilização/dissolução, formação de carga, degradação hidrolítica e enzimática (catalisador biológico) [30].

### **Solubilização/Dissolução**

A solubilização se inicia com a absorção de água do polímero, o que depende de sua característica hidrofílica, aumentando o processo de dissolução. O processo de dissolução é um processo complexo determinado por inúmeras propriedades físico-químicas do soluto e do solvente, podendo ser considerado como um processo consecutivo de etapas, impulsionado por alterações de energia como ilustrado na Figura 13 [34]. A **primeira etapa** do processo (molhamento) depende das propriedades de superfície na região de interface, podendo ocorrer entre vapor-líquido, vapor-sólido, líquido-líquido, líquido-sólido e sólido-sólido. A variação de energia fornecida nesta etapa é denominada de tensão superficial e pode ser determinada pelo ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície sólida (Figura14a), no entanto, a Figura 14b destaca por

meio da maior seta, as diferenças do efeito resultante de força interfacial na interface vapor-líquido e da distribuição de forças na fase líquida [34].

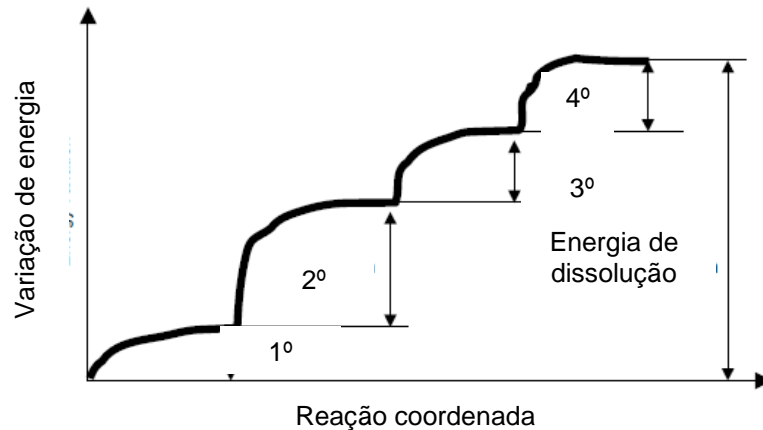


Figura 13. A dissolução pode ser considerada como a soma energética das quatro etapas: 1º molhamento; 2º destruição da rede cristalina (fusão); 3º solvatação da molécula do soluto; 4º difusão da fase líquida no interior do material. [34]

A equação de *Young's* representa o equilíbrio das três tensões superficiais na região da interface e a condição para um completo molhamento de uma superfície sólida corresponde ao ângulo  $\theta = 0$ , ou seja, as forças de atração entre o líquido e a fase sólida é igual ou maior do que as forças de coesão das moléculas dentro do líquido, Figuras 14a e 14b.

$$\gamma_{lv} \cos(\theta) = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad \text{Eq. (1)}$$

sendo:

$\gamma_{lv}$  = ângulo de contato líquido-vapor

$\gamma_{sv}$  = ângulo de contato sólido-vapor

$\gamma_{sl}$  = ângulo de contato sólido-líquido

As considerações apresentadas de molhamento são válidas para uma superfície sólida ideal, ou seja, sem imperfeições e homogênea, no entanto, as Figuras 14c e 14d, mostram a existência de novos ângulos de contatos entre a interface sólido-líquido em superfícies áspera e sólida real, portanto, a equação 1, deve sofrer aproximações na determinação da tensão superficial.

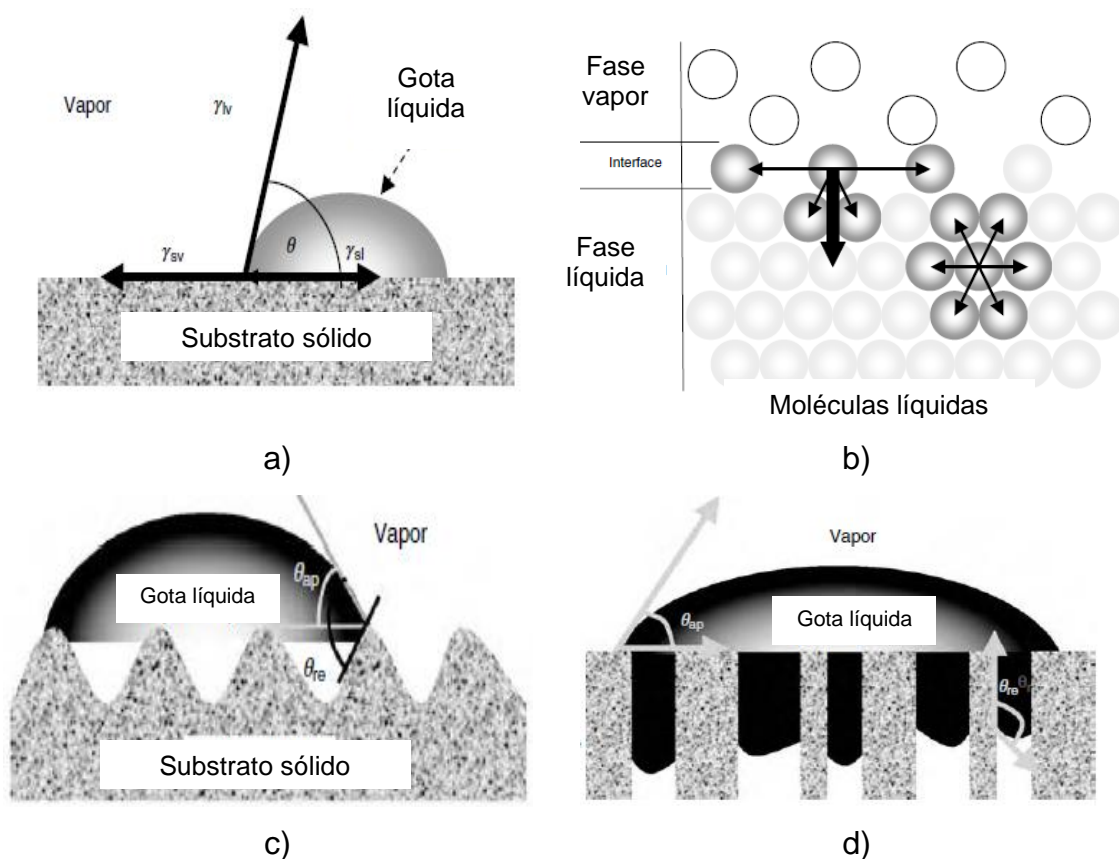


Figura 14. a) tensão superficial representada pelo ângulo ( $\theta$ ) de contato sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ), sólido-vapor ( $\gamma_{sv}$ ) e líquido-vapor ( $\gamma_{lv}$ ); b) diferenças das forças resultantes na interface entre vapor e líquido; c) ângulo aparente ( $\theta_{ap}$ ) e ângulo real ( $\theta_{re}$ ), de contato sólido-líquido em superfície áspera e d) em superfície sólida real.

A **segunda etapa** da dissolução consiste na permeação do soluto na fase amorfa e a destruição da fase cristalina para os polímeros semicristalinos, esta etapa é responsável por maior consumo de energia (Figura 13). O líquido ou o soluto se difunde para o interior e é absorvido no interior do polímero; as pequenas moléculas de soluto se ajustam e ocupam posições entre as macromoléculas do polímero, forçando a separação das mesmas e produzindo o fenômeno de inchamento [35]. O afastamento entre as macromoléculas diminui as forças das ligações secundárias e conseqüentemente um conjunto de propriedades físicas relacionados com a redução da *temperatura de transição vítrea* ( $T_g$ ), são modificadas. Portanto, o inchamento ou também denominado de plastificação, pode ser considerado um processo de dissolução parcial, onde existe apenas uma solubilidade limitada do polímero no solvente e a evolução desse processo conduz a solubilidade total. Como regra geral, quanto maior for a semelhança das estruturas químicas do solvente e do polímero, maior será a

tendência para haver um inchamento (plastificação) ou dissolução. Esta afirmação pode ser deduzida a partir da determinação do *parâmetro de solubilidade* do material ou soluto.

A energia necessária para remover uma molécula de seu meio e levá-la para longe de suas vizinhas, é denominada de Energia Coesiva (*EC*). A densidade de energia coesiva (*DEC*), dada pela Eq. (2). Assim, para líquidos, a energia de coesão das moléculas (forças secundárias intermoleculares) está associada à evaporação (solubilização do polímero)

$$DEC = \frac{\Delta H_v}{V} [\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3}] \quad \text{Eq. (2)}$$

sendo:

*DEC* = densidade de energia coesiva

$\Delta H_v$  = calor latente de vaporização a 25°C

*V* = volume molar

Materiais com a *temperatura de transição vítrea* (*Tg*) abaixo da temperatura ambiente e estrutura predominante amorfa (borrachas), apresentam valores de *DEC* abaixo de 80 cal.cm<sup>-3</sup>. Enquanto que materiais *semicristalinos* (constituídos por regiões amorfas e cristalinas), como o polipropileno, apresenta valor de *DEC* intermediário entre 80 < *DEC* < 100 cal.cm<sup>-3</sup>, os polímeros que apresentam característica fibrosa, isto é, com cadeias orientadas em uma direção preferencial, portanto maior cristalinidade, apresenta os mais elevados valores de *DEC*.

Para ocorrer solubilização de um soluto em um líquido, a variação de energia livre de Gibbs deve ser negativa ( $\Delta G < 0$ ). Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  e sendo a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) ambas positiva, então, para que haja dissolução, é necessária que a variação da entalpia seja a menor possível.

Hildebrand, em 1916, propôs que a entalpia fosse definida, segundo a Eq. (3), por:

$$\Delta H = \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{Eq. (3)}$$

sendo:

$\delta = \sqrt{DEC}$  = parâmetro de solubilidade em  $(\text{cal.cm}^{-3})^{1/2}$ , sendo índice 1 do polímero e 2 do solvente

$\phi_1$  = fração volumétrica do polímero

$\phi_2$  = fração volumétrica do solvente

Portanto, para que  $\Delta H$  seja pequeno, é necessário que o fator  $(\delta_1 - \delta_2)$ , seja o menor possível, isto é, a diferença em módulo entre o parâmetro de solubilidade do polímero e do solvente deve ser a menor possível, ou seja, que haja semelhança química e estrutural entre estes [36].

A Figura 15 ilustra de forma simplificada, o fenômeno denominado de (bio)erosão que pode ser dividida em dois tipos em função da taxa de penetração de fluido. **Erosão de superfície:** a taxa de penetração de fluidos < taxa de degradação em superfície. **Erosão de volume:** a taxa de penetração de fluidos > taxa de degradação em superfície [37]. A baixa coesão entre as camadas superficiais de material de menor massa molar, com as camadas sub-superficiais dos hidrocarbonetos com baixa tensão superficial, dificulta a ocorrência do fenômeno de erosão em poliolefinas [38]. Para que haja uma maior (bio)degradação deve haver uma maior área de contato, ou seja, uma maior área superficial entre micro-organismos e polímero. Barkay e colaboradores [39] estudaram a biodegradação de hidrocarbonetos poliaromáticos usando um bio-surfactante que melhora a solubilidade e biodegradação de hidrocarboneto hidrofóbicos.

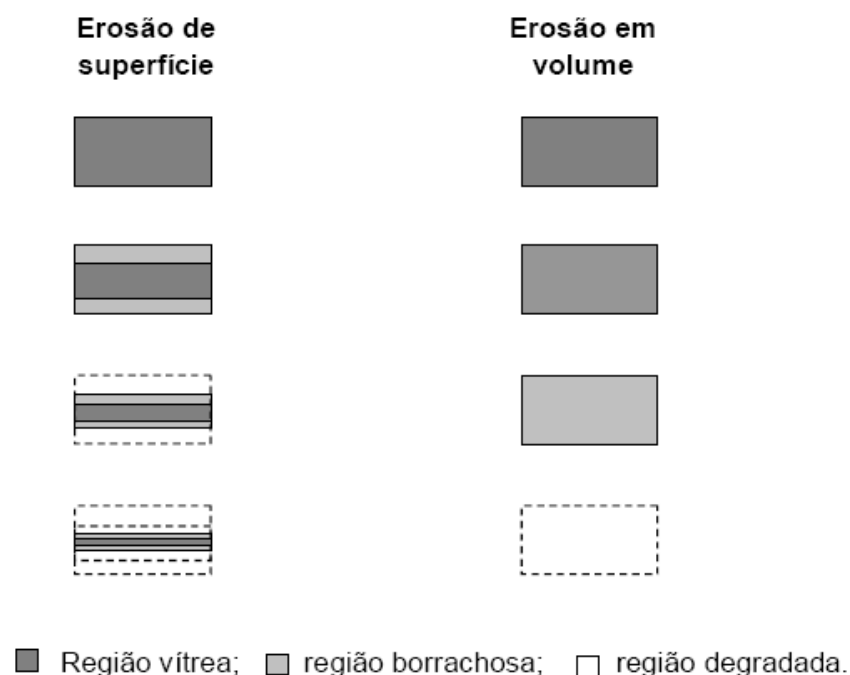


Figura 15. Ilustração esquemática de solubilização e dissolução de uma matriz polimérica.

Sob o aspecto de biodegradação, as mudanças nas propriedades dos materiais são induzidas por processos físicos como adsorção de *metabólicos* sobre a superfície do material, sorção dos *metabólicos* para o “volume” do material e desorção de componentes de baixa massa molar do material polimérico [32]. Portanto, a avaliação do fluxo de difusão ( $J$ ) de substâncias produzidas pela atuação de micro-organismos, dado pela Eq. (4), bem como os componentes de menor massa molar oriundos do material polimérico e formados com a evolução da biodegradação, se faz necessário no entendimento do processo. A descrição analítica do processo de difusão em estado estacionário, isto é, a quantidade de um elemento que é transportada para o interior de um outro elemento em função exclusiva do tempo, ao longo de uma única direção ( $x$ ), é relativamente simples pelo fato do fluxo de difusão ser proporcional ao gradiente de concentração segundo a expressão dada pela equação [4].

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde:

$J$  = fluxo de difusão

$D$  = coeficiente de difusão

$C$  = concentração dos metabólicos

$x$  = posição ou distância



Neste caso, o gradiente de concentração é a força motriz e algumas vezes chamada de primeira lei de Fick. Sob condições de estado não estacionário a Eq. (4), passa a não ser mais conveniente, em lugar disso a equação diferencial parcial simplificada, conhecida como segunda lei de Fick, pode ser aplicada Eq. (5).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. (5)}$$

Semenov e colaboradores [32], investigaram a evolução da biodegradação (Figura 16) por meio de um modelo de difusão, segundo a Equação 6, estabelecendo relação entre a formação de biomassa por micro-organismo e resistência de isolamento elétrica.

$$R_0 - R = \beta_R \cdot \overline{C_m} \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde:

$R_0 - R$  = Resistência de isolamento elétrica em dois momentos

$\beta_R$  = coeficiente de difusão

$\overline{C_m}$  = concentração média de metabólicos

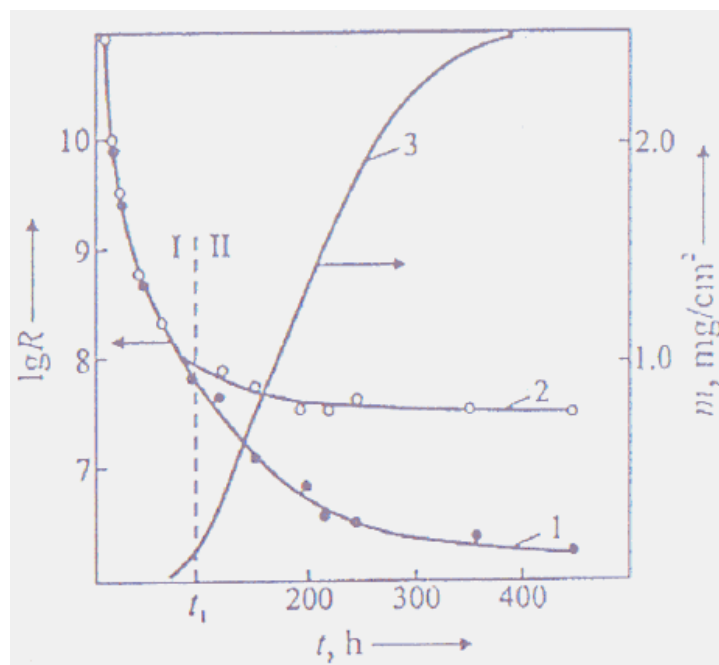


Figura 16. (1) Dependência da resistência de isolamento elétrica (R) de verniz industrial, (2) mudança de (R) na amostra de controle (temperatura 29°C, umidade relativa 98%); (3) quantidade de biomassa (m) de *Aspergillus Niger* versus tempo de crescimento do fungo no material.

Observa-se na Figura 16, o crescimento logarítmico de biomassa do fungo *Aspergillus Níger* a partir de  $t_1$  (aproximadamente 100 h), equivalente ao início da fase II, apresentado na curva 3. A resistência de isolamento elétrica (R) para ambas as curvas 1 e 2, diminuem com o tempo, expostas a mesma condição de temperatura e umidade relativa até o final da fase I (adaptação do micro-organismo), no entanto, com a continuidade de crescimento da biomassa do fungo na amostra do material (verniz industrial) a resistência de isolamento elétrica continua a diminuir, indicando a formação de cargas difundida no material.

### **Formação de cargas**

Alguns polímeros são inicialmente insolúveis em água mas tornam-se solúveis por ionização ou protonação de um grupo pendente. Poliacidos se tornam solúvel a pH elevado e tornar-se hidrófilo [30, 40]. Ftalato de Acetato de celulose tornam-se solúvel em água a um  $\text{pH} > 6$ , enquanto acetato de (polivinil ftalato) e Ftalato de propil hidroxi-metil celulose são ionizados a um pH mais baixo [30, 41]. A formação de cargas é mais evidenciada pelo estudo realizado por Semenov e colaboradores [32], como descrito anteriormente.

### **Degradação por hidrólise e enzimática**

A hidrólise da cadeia principal do polímero é mais desejável porque produz subprodutos de baixa massa molar. Polímeros naturais como o amido, sofrem degradação por hidrólise, no entanto, polímeros sintéticos geralmente são insolúveis em água, tendendo a ser mais cristalino e dificultando a solubilidade em água [42]. Para que ocorra a hidrólise, o polímero tem que conter grupos hidrofílicos instáveis acessíveis a água. Poliésteres são degradados principalmente por hidrólise simples. A primeira fase do processo de degradação não é enzimática, isto é, ocorre a clivagem hidrolítica aleatória do éster e sua duração é determinada pela massa molar do polímero, bem como a sua estrutura química [43, 44]. Entretanto, poliésteres obtidos à partir de diácidos contendo Carbonos no intervalo  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ , são mais facilmente degradados por fungos *Aspergillus Níger* e *Aspergillus flavus* do que diácidos mais longos. [37].

A degradação biológica é de natureza química, mas a fonte dos produtos químicos que atacam o material são dos micro-organismos. Estes produtos químicos são de natureza catalítica, por exemplo, *enzimas*. Estas são proteínas complexas capazes de catalisar reação específica. A susceptibilidade dos

polímeros ao ataque microbiano geralmente depende da disponibilidade da enzima, da disponibilidade de um sítio no polímero para a especificidade da enzima durante o ataque da enzima no polímero e da presença de *coenzima* se necessário [45].

É conhecido que as alterações na atividade da enzima dependerão não somente de variações da expressão do gene, mas também sobre as mudanças no ambiente e fatores que afetam a atividade destas enzimas [46, 47, 48]. Postula-se que a composição microbiana de um solo determina o seu potencial para a catálise do substrato uma vez que a maioria dos processos que ocorrem no solo são mediados por micro-organismos que produzem enzimas [47]. As enzimas catalisam as reações bioquímicas nas células de todos os organismos, estas reações constituem a base química da vida. A “mecânica” catalítica está localizado em um “pequeno” sítio ativo, onde substratos se ligam e são quimicamente transformados em produtos [49].

As enzimas podem ser classificadas por categorias como: *Hidrolase* – provocam hidrólise (ésteres, amidas, acetais, etc), *Esterase* ou *amidase* – produzem esterificação ou amidação · *Isomerase* ou *transferase* – busca a transferência de átomos de dentro da molécula · *Reductase* ou *oxidase* - causa reação de transferência de elétrons · *Hidrogenase* ou *desidrogenase* – promovem adição ou remoção de prótons, *Ligase* - geram reações de condensação (C-C, C-S, C-O, C-N) e clivagem do APT.

As enzimas podem funcionar somente sob certas (definidas) condições que incluem a concentração de substratos e produtos (tipicamente baixa), temperatura e pH. Condições específicas são necessárias para o crescimento de micro-organismos, estas condições também incluem nutrientes específicos e que também podem estimular o crescimento de micro-organismos. A reação enzimática é um processo em duas fases, a enzima deve formar um complexo (ES) que controla a taxa de transformação. A formação do produto é cineticamente uma reação unimolecular [46].

Os principais fatores que afetam a durabilidade e taxa de biodegradação dos polímeros, podem ser derivadas a partir dos estudos apresentados na Tabela 3 e parcialmente ilustrados na Figura 17.

Tabela 3. Fatores intrínsecos e extrínsecos dos polímeros nas reações enzimáticas [50].

Fatores	Observações estudadas
Uniformidade estrutural	unidades monoméricas com estruturas químicas diferentes requerem maior diversidade de enzimas para degradá-los;
Semelhança estrutural	grupos funcionais como amida, éster e éter, são mais susceptíveis de ser degradado pelos micro-organismos;
Massa molar	o aumento da massa molar diminui a taxa de biodegradação;
Reticulação	reduz a cristalinidade, no entanto, aumentando-se a densidade de reticulações inibi a penetração da enzima;
Flexibilidade da cadeia	Aumenta a probabilidade de formação de complexos de enzima-substrato que requerem uma certa configuração;
Grupos funcionais	grupos hidrofílicos aumentam a probabilidade de reações enzimáticas, pois tende a aumentar a solubilidade do polímero ou ao menos aumenta a interação com a água;
Cristalinidade	regiões amorfas são preferencialmente degradada, material cristalino pode ser apenas degradada sobre a superfície <i>lamelar</i> . As enzimas não podem penetrar facilmente em região de elevada densidade de <i>cristalitos</i> (Figura 17a);
Condições	temperatura, umidade, pH, oxigênio, luz. Condições específicas são necessárias para diversos micro-organismos;
Estrutura de porosidade	a maior área de superfície, aumenta a probabilidade de contato e concentração de complexos enzima-substrato;
Tempo	a probabilidade de reação aumenta com o aumento do tempo de adaptação do micro-organismo;
Tipo de contato	as melhores condições ocorrem em solução;
Concentração de substrato e produto	as enzimas são mais eficazes em soluções diluídas;

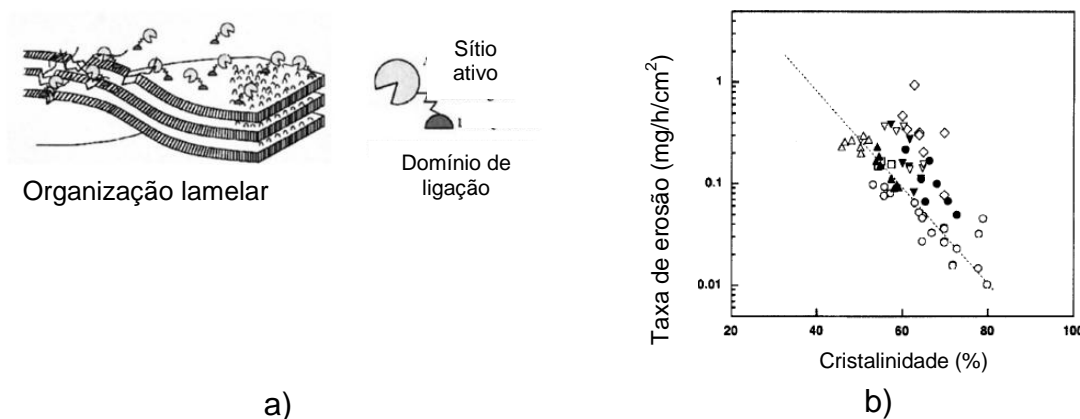


Figura 17. a) Cadeias dobradas, organização das lamelas; b) Relação entre hidrólise enzimática e porcentagem de cristalinidade de diferentes conteúdos de co-monômero no PHB [50].

### 3.2.3 Biodegradação de polipropileno

A dificuldade de *metabolização* por organismos vivos, confere ao polipropileno a característica de polímero não biodegradável, pois em função da sua elevada massa molar o polímero não permeia a membrana das células de micro-organismos, entretanto, alguns pesquisadores descreveram uma enzima extracelular fúngica que é capaz de degradar *poliolefinas* [51]. Diversos estudos [52-55], investigaram a degradação abiótica do polipropileno por fotodegradação e termodegradação do polipropileno.

Cacciari e colaboradores [56], concluíram em seus estudos, que espécies aeróbias e anaeróbias com diferentes capacidades *catabólicas* (fermentação, respiração celular e respiração aeróbica), pode atuar em estreita cooperação para degradar filmes de polipropileno isotático (PPI). A evidência que a biodegradação ocorreu vem de concentrações crescentes dos produtos removidos com cloreto de metileno (solvente adequado para a remoção de produtos apolares e ligeiramente polares a partir de estruturas poliméricas) e perda de 45% da massa do PPI após 175 dias, incubado em consórcio com diferentes micro-organismos, glicose e polietileno coextrudado com amido [56]. Fontes de carbono convencionais (carboidratos, amido, ácidos orgânicos) têm sido relatados para auxiliar o crescimento microbiano e ajudar no processo de degradação, especialmente sob condições anaeróbicas [57].

Morancho e colaboradores [58] estudaram a biodegradabilidade em solo de filmes de polipropileno misturado com compostos de amido (50% EVOH

etileno vinil álcool/50% amido) por meio da mudança de propriedades, avaliadas por DSC e TGA após exposição à radiação ultravioleta e compararam com amostras sem exposição à UV. Observaram-se mudanças na cristalinidade e na cinética de cristalização utilizando equação de Avrami. O processo de foto degradação diminuiu a cristalinidade, aumentando a biodegradação em solo, após diferentes tempos de degradação (até 6 meses). A estabilidade térmica do PP diminuiu após a irradiação e aumentou após o envelhecimento em solo, observados por TGA em amostras expostas há diferentes tempos (20 dias, 4 meses e 6 meses).

Pandey e Singh, [59] estudaram a extensão do efeito em curto prazo da foto irradiação sobre a biodegradabilidade de PPI, PEBD, e copolímeros de etileno-propileno copolímeros. Concluíram que grupos carbonila e hidroxila formados na irradiação, indicados pela diminuição da viscosidade intrínseca e cisão da cadeia, aumentaram a suscetibilidade da biodegradação, principalmente do PP, indicadas pela perda de peso da amostras incubadas em composto em diferentes tempos de exposição (até 6 meses). A foto-oxidação é um pre-cursor da *bioassimilação*.

Kaczmarek e colaboradores [60] estudaram o envelhecimento do PP com a incorporação de 5-30% de celulose após a irradiação de UV e envelhecimento em solo de jardim por 6 meses, retiradas em intervalos de 30 dias e as amostras foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (ATR-FTIR) e propriedades mecânicas (PM). As observações por MEV nas amostras irradiadas e envelhecidas em solo revelaram que não ocorreram mudanças na superfície do PP, entretanto, observou-se a formação de trincas e depressões nas composições formadas pela remoção da celulose do PP. As amostras com pré-irradiação antes do envelhecimento em solo foram avaliada por ATR-FTIR e revelaram a formação de grupos carbonilas que favoreceu a (bio)fragmentação.

Alariqi e colaboradores [61] estudaram o efeito da  $\gamma$ -esterilização biomédica na biodegradação do polietileno de alta densidade (PEAD), PP e copolímero de etileno propileno (EP) em compostagem e em cultura de micro-organismos. O aumento crescente nos índices de carbonila e hidroxila foram observados por FTIR após a exposição a diferentes doses de  $\gamma$ -esterilização. Em geral observou-se uma diminuição da viscosidade intrínseca em função do

aumento da cisão das cadeias em exposição a diferentes doses de  $\gamma$ -esterilização e tempo de incubação no composto. O PP foi mais suscetível ao ataque microbiano que os outros materiais avaliados e a degradação e biodegradação do EP depende da composição e distribuição dos monômeros na cadeia polimérica. O pré-tratamento de  $\gamma$ -esterilização pode acelerar a biodegradação em ambiente biótico.

### 3.2.4 Biodegradação de amido termoplástico (TPS)

O amido é um polímero natural, renovável, não tóxico e 100% biodegradável, oriundo de tubérculos, raízes e cereais, tais como: arroz, milho, mandioca, trigo, batata. É a segunda biomassa mais abundante na natureza, podendo ser transitório ou permanente, como as folhas ou grãos de cereais, respectivamente. Embora o amido apresente um forte apelo ambiental na sua utilização como recurso renovável para a substituição de polímeros sintéticos, o seu baixo desempenho mecânico, baixa propriedade de barreira e elevada afinidade com a água, limitam a sua utilização em embalagens descartáveis. Entretanto o amido possui regiões cristalinas que podem ser utilizadas como nanocristal (*whiskers*) [62]. O amido é composto por Carbono, Hidrogênio e Oxigênio, na proporção de 6:10:5 de fórmula geral ( $C_6H_{10}O_6$ ) e a glicose constitui a unidade repetidora (monômero) (Figura 18). A ligação de duas ou mais moléculas de glicose pelo  $C_1$  e  $C_4$  através do Oxigênio, denomina-se de ligações glicosídicas

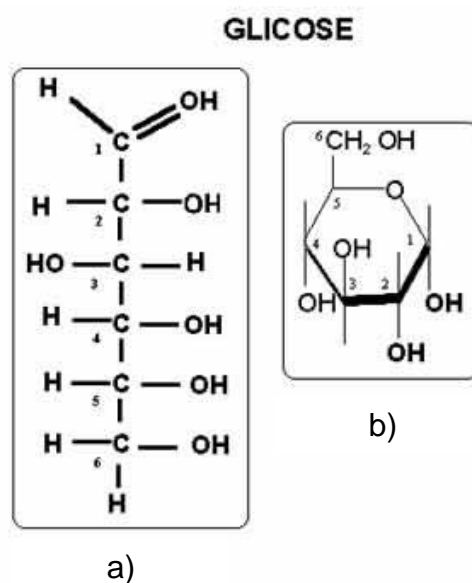


Figura 18. Ilustração da estrutura química da glicose: a) forma linear e b) forma cíclica.

A biossíntese do amido é realizada por enzimas e o crescimento da cadeia polimérica ocorre nos dois pontos reativos  $\alpha(1\rightarrow4)$ , originando o polímero denominado de Amilose, e com 5% a 6% de ligações  $\alpha(1\rightarrow6)$  revelando um polímero ramificado, denominado de Amilopectina (Figura 19).

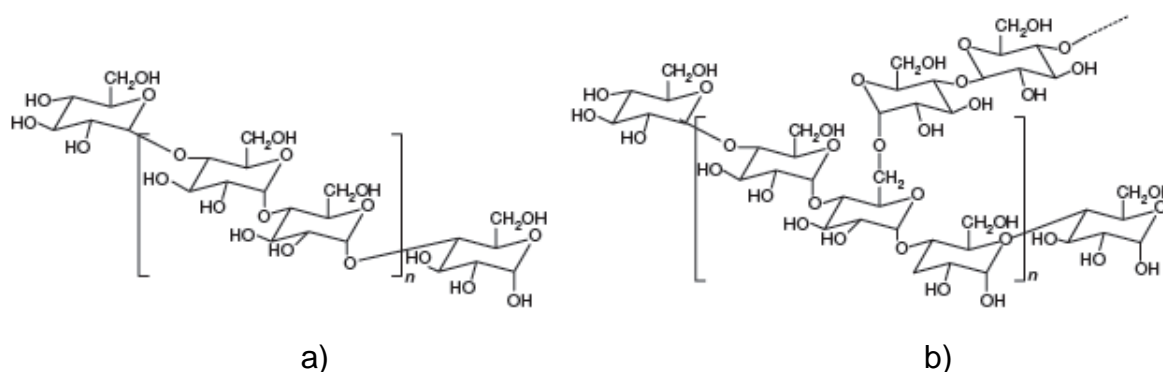


Figura 19. Estruturas: a) Amilose e b) Amilopectina.

O amido basicamente é formado por Amilose e Amilopectina e outros componentes em menor concentração, como lipídios e proteínas, estão presentes no material. Diferentes mecanismos de biossíntese, associados a diferentes fontes botânicas, modificam a proporção entre amilose e amilopectina e em escala macroscópica o amido apresenta-se em grânulos insolúveis em água fria (Tabela 4). A macromolécula de amilopectina é formada por uma cadeia principal C (denominação na Figura 22 que contém o grupo redutor e ramificações A e B. As ramificações A estão ligadas por meio de ligações  $\alpha(1\rightarrow6)$  e são cadeias que não apresentam ramificações. As cadeias B estão ligadas também em ligações  $\alpha(1\rightarrow6)$  e também possuem uma ou mais cadeias A e B, ligadas a elas por meio de ligações  $\alpha(1\rightarrow6)$ . Os *clusters* (cachos) são ramificações do tipo A e permitem a interação com a amilose, estabelecendo uma conexão entre as estruturas amorfa e cristalina do grânulo de amido. A funcionalidade do amido e sua organização física na estrutura granular são atribuídas a amilose e amilopectina [63]. A Tabela 4 apresenta as características do grânulo de amido de diferentes fontes botânicas [64-71]. Tang e colaboradores [72] sugeriram que as camadas semi-cristalina e amorfa da amilopectina são organizadas dentro de estruturas maiores chamadas de bloquetes.



Tabela 4. Características do grânulo de amido nativo de diversas fontes botânica [64].

<b>Características</b>	<b>Batata</b>	<b>Mandioca</b>	<b>Milho</b>	<b>Trigo</b>
<b>Tipo</b>	<b>Tubérculo</b>	<b>Raiz</b>	<b>Cereal</b>	<b>Cereal</b>
<b>Formato</b>	Oval, esférico	Truncado, oval	Redondo, poligonal	Redondo, lenticular
<b>Faixa de diâmetro (µm)</b>	5 a 100	4 a 35	2 a 30	2 a 45
<b>Diâmetro médio (µm)</b>	27	15	10	8
<b>Nº Grânulos/g amido x 10<sup>6</sup></b>	60	500	1300	2600

Os bloquetes crescem ao redor de um ponto chamado de hilo, sendo este, caracterizado pelo cruzamento dos braços da cruz de malta. A cristalinidade do grânulo de amido é responsável por este fenômeno quando observado em microscópio com luz polarizada. A Figura 20d identifica e ilustra os bloquetes na estrutura multiescala do amido, desde o grão de milho até a macromolécula.

O entendimento de como são suportados os bloquetos não é comumente mencionado na literatura, entretanto, Galland e colaboradores [73], sugerem que ambos os anéis, amorfo e cristalino, possuem dimensões no diâmetro de 20-500 nm, para o cereal trigo.

Acredita-se que a região cristalina é formada por região linear da cadeia compreendendo o espaçamento de 10 unidades de glicose na conformação helicoidal, formando os cristalitos e as regiões amorfas correspondem aos pontos de ramificação. A cristalização ou a formação de dupla hélice podem ocorrer também em amostras de *cluster* de amilopectina ramificada e é denominada estrutura de super hélice. Por meio deste modelo, Galland e colaboradores, conceberam a natureza fibrilar formado por lamelas de amilopectina [73].

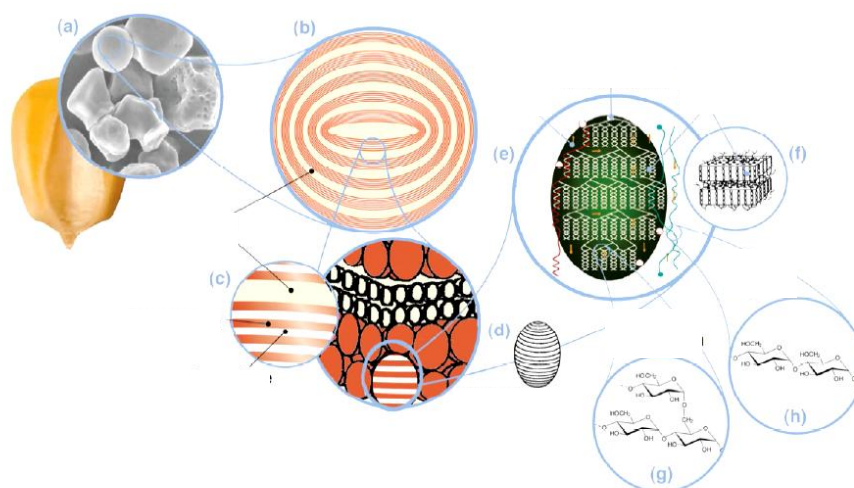


Figura 20. Estrutura do amido em multiescala: a) Grânulo de amido (30  $\mu\text{m}$ ), b) Crescimento em anel amorfo e semicristalino (120-500 nm), c) Lamelas amorfo e cristalino (9nm), d) Bloquetes (20-50 nm), e) Dupla hélice de amiopectina, formando a lamela cristalina dos bloquetes, f) Nanocristal após a separação por hidrólise ácida, g) Estrutura molecular da amilopectina e h) Estrutura molecular da amilose (0,1-1 nm). [62].

Dependendo da fonte botânica, a amilose é preferencialmente encontrada na região amorfa, como por exemplo, amido de trigo ou aquele co-cristalizado com amilopectina, amido de batata [74]. O amido nativo contém entre 15 e 45% de material cristalino e podem ser categorizados em três tipos, A, B e C. Hizukuri e colaboradores [75] postularam que o elevado comprimento das cadeias é o principal fator do polimorfismo da estrutura cristalina. Imberty e colaboradores propuseram um modelo de ordem de configuração de dupla hélice [76], para explicar as diferenças dos tipos de estrutura A e B, sendo a estrutura do tipo A, mais fechada (compacta) e a estrutura B mais aberta formando uma cavidade central oriunda da organização de seis hélices na forma de círculo. Figura 21.

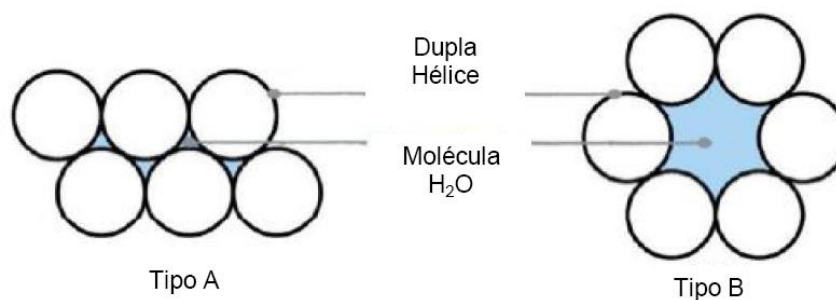


Figura 21. Configuração cristalina tipo A e tipo B.

Nos dois modelos, a água ocupa a região central. Foi sugerido que os pontos de amilopectina ramificado tipo B, são “cacheados”, formando pequenas lamelas amorfas e os pontos da amilopectina ramificada tipo A são dispersas em ambas as regiões, amorfa e cristalina, permitindo maior flexibilidade na organização fechada. Gérard e colaboradores [77], confirmaram que a distância entre duas ligações  $\alpha(1\rightarrow6)$  e a densidade de ramificações dentro do tipo dos cachos, são fatores determinantes para o desenvolvimento da cristalinidade no grânulo de amido. Cachos com numerosas cadeias curtas e pequena distância de ligações, produzem estruturas cristalizadas do tipo A. Longas cadeias e distância de ligações maiores produz o tipo B. O tipo C é um padrão resultante das misturas A e B. Bogracheva e colaboradores [78], sugerem a ocorrência do tipo B no centro e o tipo A circundante no grânulo. Essas descrições podem contribuir para uma maior compreensão a resistência à hidrólise ácida do amido e conseqüentemente na produção de nanocristal por este método.

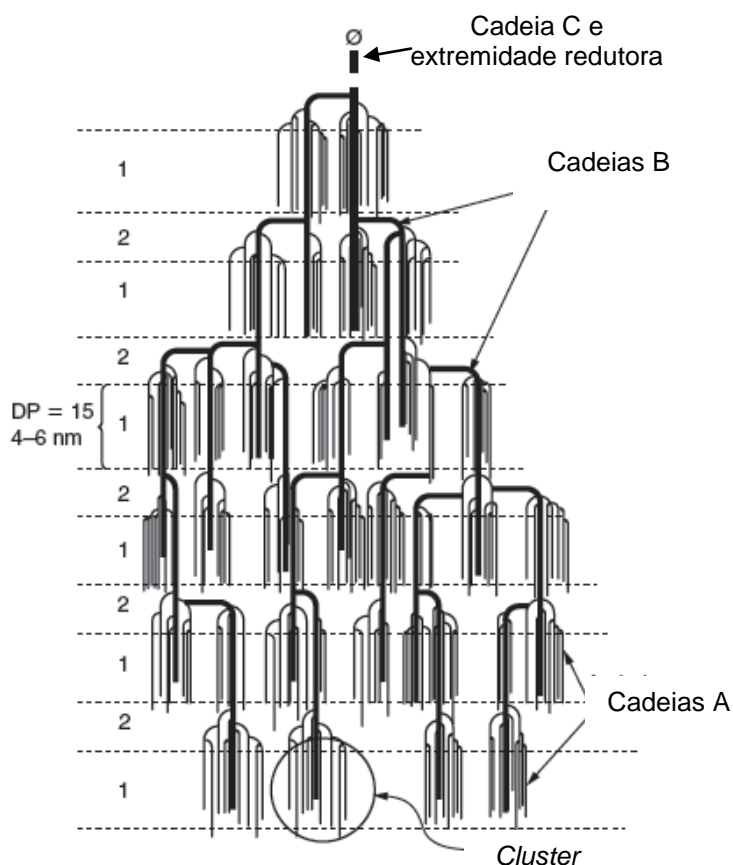


Figura 22. Modelo de amilopectina proposto por Gérard [77]. 1 = área compacta; 2 = área menos compacta e localização dos pontos de ramificação.

O amido não é um termoplástico no seu estado natural, portanto o comportamento de fluxo inerente do termoplástico deve ser adquirido com a

incorporação de um *plastificante*. Amido termoplástico (TPS) é obtido pela ruptura e plastificação dos grânulos de amido nativo, por meio de aquecimento, cisalhamento e com a incorporação de agentes plastificantes (água, glicerol, sorbitol, uréia, frutose, glicóis, folmalmida, etanolamida e outros polióis) isoladamente ou misturas [79]. A perda de ordem cristalina observada nos grânulos de amido nativos em TPS é denominada de gelatinização, (Figura 23), mas devido a mobilidade das cadeias, ocorre a recristalização, geralmente conduzindo à formação de estruturas cristalinas do tipo B, do tipo V e do tipo E. Na estrutura do tipo B aparece após o TPS ser armazenado acima da sua temperatura de transição vítrea ou em concentração elevada de plastificantes. [80].

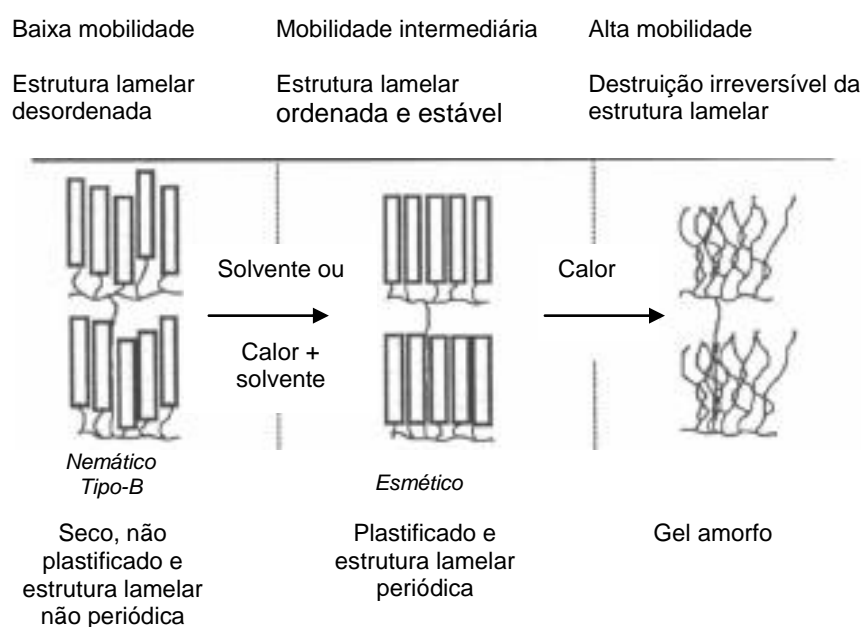


Figura 23. Representação esquemática nas mudanças de organização no processo de gelatinização. Fonte [81]

A temperatura de gelatinização é caracterizada pela transição de estado cristalino lamelar para o estado de gel amorfo e está associada com a perda da estrutura de duplas hélices na estrutura lamelar de longo alcance, bem como com a facilidade de difusão do solvente entre as macromoléculas do amido, desta forma, a gelatinização pode ser retardada com a adição e concentração de diferentes solventes [81].

### Biodegradação de amido

A gelificação é o primeiro passo para o processo de hidrólise do amido, pois as enzimas, atacam muito lentamente o amido granular. [82]. A hidrólise do amido tem por base o fato de que a ligação glicídica é estável em condições alcalinas, mas é hidrolisada em condições ácidas. Se o amido for exposto a enzimas específicas, oriundas de vegetal, animal ou microbiana, o resultado é um fracionamento do polímero com liberação de moléculas menores [83]. Esse processo é chamado de hidrólise e se for completa, dará origem apenas a glicose.

Rosa e colaboradores examinaram propriedade mecânica e morfológica de amido plastificado com diferentes concentrações de glicerol e avaliaram a extensão da degradação enzimática pela quantificação de glicose produzida durante a degradação enzimática [84].

Segundo Mouranche [85], a maximização do desempenho das enzimas depende de: especificidade da enzima, pH, temperatura e quantidade de unidade de atividade enzimática. As enzimas amilolíticas pertencem à categoria das enzimas que catalisam as reações de hidrólise (hidrolases) e especificamente reações do amido. A ação dos mecanismos dessas enzimas pode ser separada e controlada conforme relação abaixo:

- Quebrar ao acaso as ligações glicídicas no interior da molécula; Hidrolisar a molécula a partir de uma extremidade não redutora;
- Catalisar ao acaso as ligações  $\alpha(1\rightarrow4)$ ;
- Hidrolisar ao mesmo tempo ligações  $\alpha(1\rightarrow4)$  e  $\alpha(1\rightarrow6)$  a partir de uma extremidade redutora conduzindo a transformação total em unidades de glicose;
- Hidrolisar apenas as ligações  $\alpha(1\rightarrow6)$  do amido, ou seja, remover as ramificações;
- Diversos micro-organismos produzem enzimas capazes de ao mesmo tempo quebrar *dextrinas* de 7, 8 e 9 moléculas de glicose e promover a ciclização.

Devido às limitações de desempenho do amido, já citadas, a mistura com polímeros convencionais ou mesmo com outros polímeros biodegradáveis de maior custo tem sido fonte de pesquisa nos últimos anos e de produção comercial. Desta forma, os fatores apontados como gelatinização, hidrólise e degradação enzimática, não são suficientes para o entendimento de todo o processo de biodegradação envolvendo misturas de polímeros convencionais

com amido. Segundo Rosa e colaboradores, [86] os fatores que influenciam a biodegradação dessas misturas, deve incluir, a degradação térmica, fotodegradação, estrutura do polímero, morfologia, absorção de água, condição de pH e ação dos micro-organismos.

Wojtowicz denomina compósitos de amido [87] as misturas com outros polímeros a partir da concentração de 10%, 50% e 90% de amido.

Nas misturas de amido em polímeros convencionais, como por exemplo poliolefinas, em concentração em torno de 10%, ocorre aumento da taxa de fragmentação da mistura, mas não necessariamente a biodegradação da matriz (componente poliolefínico). A ação microbiana consome o amido, criando poros na matriz e conseqüente queda da resistência mecânica. Aumentando-se a concentração de amido para 40-80%, as misturas podem apresentar propriedades mecânicas semelhantes aos polímeros convencionais, tais como o polipropileno, resistentes a óleos e alcoóis, mas degradam quando expostos a água quente. Os compósitos com 90% de concentração de amido são estáveis em óleos e gorduras e a estabilidade a água quente e fria pode ser controlada. O Poli(álcool vinílico) (PVOH) misturado com amido, produz uma mistura biodegradável, pela solubilidade em água de ambos os materiais, seguido pela hidrólise e biodegradação das moléculas de açúcar.

### **3.3 Degradação de polímeros**

#### **3.3.1 Aspectos teóricos da degradação**

São várias as referências na literatura do conceito de degradação de polímeros e pode ser entendido como sendo qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Como “qualidade de interesse” entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza, etc [88, 89].

Em última análise, existem dois interesses em pesquisar este assunto: estender a vida útil dos materiais e desenvolver materiais que podem ser reabsorvido pelo ambiente depois de realizar as suas funções. Em ambos os casos, o objetivo principal é o mesmo, isto é, assegurar que a energia seja utilizada para um bom propósito e não permaneça estocada em resíduos [46].

Scott [90] propôs um comportamento ideal de plásticos no meio ambiente. A Figura 24 relaciona a *(bio)assimilação* do material no meio ambiente com o comportamento mecânico (alongamento na ruptura) para a aplicação de filmes na agricultura. As linhas tracejadas demarcam os pontos do período de indução de mudanças de propriedades físicas, químicas e mecânicas e os pontos na linha cheia, o declínio do alongamento na ruptura e início da fragmentação do filme.

O “período” de indução ( $Pi_a$  e  $Pi_b$ ) podem ser caracterizados pelo consumo dos aditivos destinado ao retardamento do envelhecimento, como os antioxidantes. A competição entre os aditivos que induzem a oxidação e os antioxidantes, também ocorre nesta região, ou seja, a formação de produtos por meio de peróxidos (ex:  $>C=O$  e  $POOH$ ) induzidos por termo e foto oxidação, podem ser controlados.

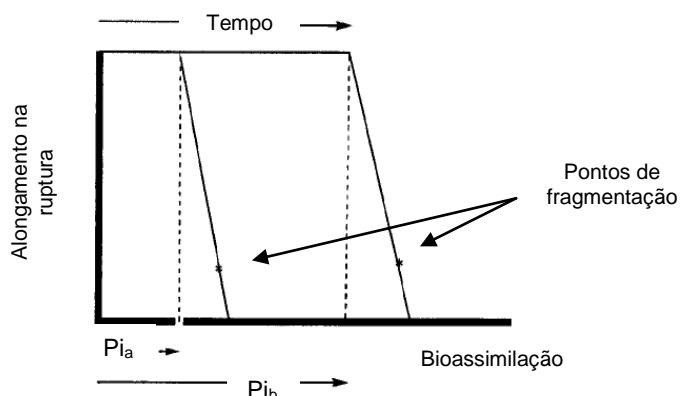


Figura 24. Comportamento ideal de degradação do material no meio ambiente.

Fonte: [90]

A degradação pode ser analisada a partir de diversos aspectos como: severidade da degradação, mecanismos das reações, locais e fatores de atuação dos agentes degradantes ou os processos responsáveis pela degradação dos polímeros. A degradação quase sempre ocorre simultaneamente por mais de uma forma de reação e ocorre no processamento, estocagem e durante a utilização do produto. [89]. Segundo De Paoli [88], a abordagem da degradação de polímeros pode ser dividida em duas estratégias: pelos tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação ou pelo processo de iniciação destas reações, Figura 25.

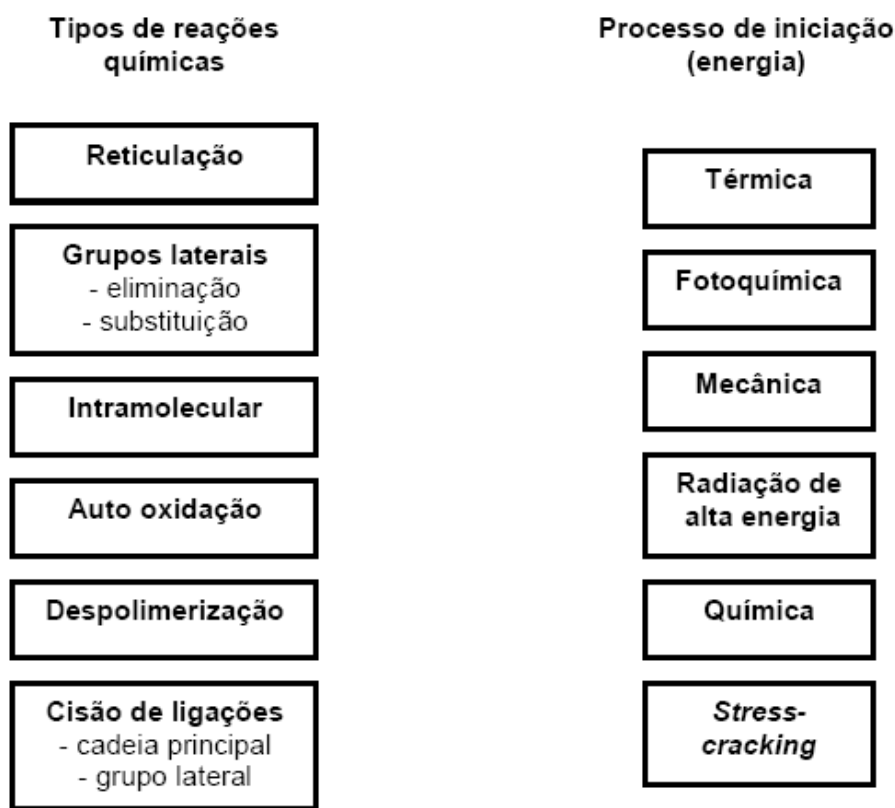


Figura 25. Estratégias de abordagem da degradação de polímeros [88].

No texto que segue, serão discutidos os tipos de reações químicas da degradação de polímeros sob o ponto de vista de acompanhamento do processo de degradação ao longo da vida do polímero com o objetivo de conduzi-lo a *mineralização*.

A reação de **reticulação** que pode ocorrer no processamento e na superfície do produto durante o serviço em alguns polímeros como as poliolefinas [88], deve ser analisada em dois momentos quanto ao interesse da biodegradação. A formação de ligações cruzadas se opõe a *mineralização* do material em função do aumento da insolubilidade do material e por aumentar a massa molar (Figura 26a), entretanto, este processo dificulta a recristalização das cadeias que sofreram cisão e posterior reticulação, favorecendo o acesso de líquidos como a água ao material e posterior fixação de micro-organismo. Por exemplo, a lignina, polímero natural de estrutura complexa e reticulada, é



*bioassimilada* pelo ambiente, por meio da degradação enzimática a partir da difusão da água na estrutura o que permite a fixação e crescimento de fungo branco [91]. A Figura 26 mostra as possíveis mudanças estruturais que favorecem a solubilidade do polímero.

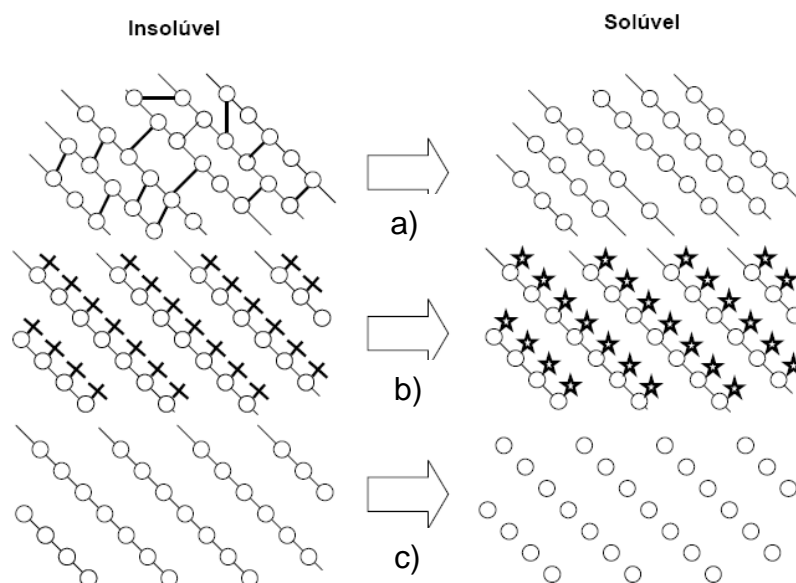


Figura 26. Diferentes hipóteses de “mecanismos” de degradação por hidrólise. a) Cisão das ligações cruzadas, b) Mudança na polaridade do grupo pendente da cadeia principal e c) Cisão das ligações da cadeia principal.

Os **grupos laterais** como a enxertia de monômeros (Figura 26b) de vários tipos para o polipropileno têm sido relatados por grupos [92], incluindo ácido acrílico (AA), 1,2 anidrido maleico (MAH), metacrilato de glicidilo (GMA). A degradação controlada [94], bem como o aumento da polaridade do material por meio de grupos hidrofílicos pendente a cadeia principal, são perseguidos pela enxertia, geralmente por extrusão reativa. A redução da fase cristalina e o tamanho dos *esferulitos* por heterogeneidade de cristalização com a incorporação ou modificações dos grupos laterais, também favorecem a degradação biótica.

As reações **intramoleculares** ou também denominadas de reação de eliminação, consistem no rompimento da ligação do carbono principal com um substituinte (-C-R), seguida da quebra da ligação C-H e formação de uma ligação dupla  $>C=C$ , ou seja, sem a cisão da cadeia principal, não observa-se redução da massa molar, no entanto, a localização e quantidade na cadeia, alteram propriedades como a mobilidade e conseqüente reatividade da cadeia [95]. Nakatami e colaboradores [96,97] investigaram o mecanismo de funcionamento da insaturação no final de cadeia de polipropileno isotático (PPI) e estabeleceram

uma correlação entre o conteúdo de grupos insaturados no final da cadeia com a taxa de degradação. A mistura física (blenda por solução) de polipropileno com insaturações, oriundas da síntese, no mesmo polímero sem insaturações, levou à aceleração da reação de degradação do PPI. Este resultado sugere que o grupo terminal da cadeia insaturada atua como um iniciador de radicais. Quanto ao desdobramento dessas possíveis reações no ciclo de vida do material, vale ressaltar que na reciclagem mecânica do pós-consumo a mistura de materiais de diferentes massas molares é de difícil controle, portanto, o fenômeno descrito é acelerado pela maior concentração de extremidades de cadeias oriundas da maior diversidade de massas molares presentes nos materiais poliméricos oriundo do pós-consumo.

A **auto-oxidação** de polímeros é um processo auto-catalítico. Como outros processos auto-catalíticos, ocorrem em três etapas: iniciação, propagação e terminação [30,88,98]. Como mostrado na Figura 27 é preciso que exista a formação de um macro radical ( $R_i^\bullet$ ) da cisão da cadeia principal ou parcial como a abstração de hidrogênio. Com o fornecimento de energia (Figura 27)  $R_i^\bullet$  é gerado em defeitos (insaturações e união desbalanceada de monômeros assimétricos) de formação da cadeia ou induzidos por contaminações (resíduos de catalisador) oriundas da síntese [99], portanto a auto-oxidação necessita de energia e  $O_2$ . A formação de  $R^*$  que realimenta o processo e origina da cisão provocada pelo radical peróxido ( $ROOH$ ) pode ser diferente de  $R_i$  em massa molar e conseqüente em mobilidade e reatividade.

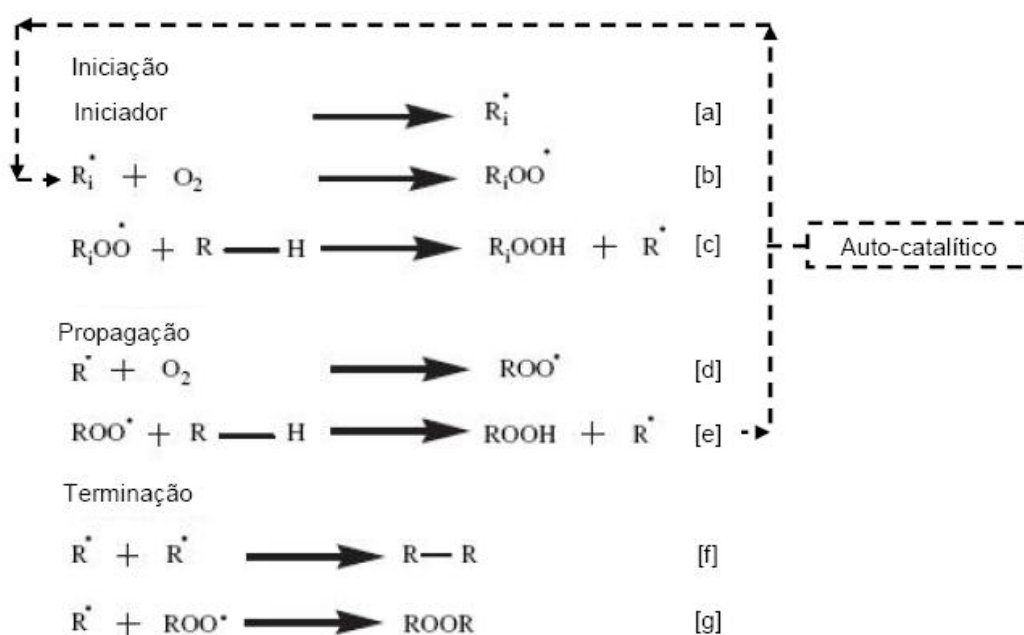


Figura 27. Processo de auto-oxidação [30].  $R_i$  e  $R^*$  representam um macro radical alquila.

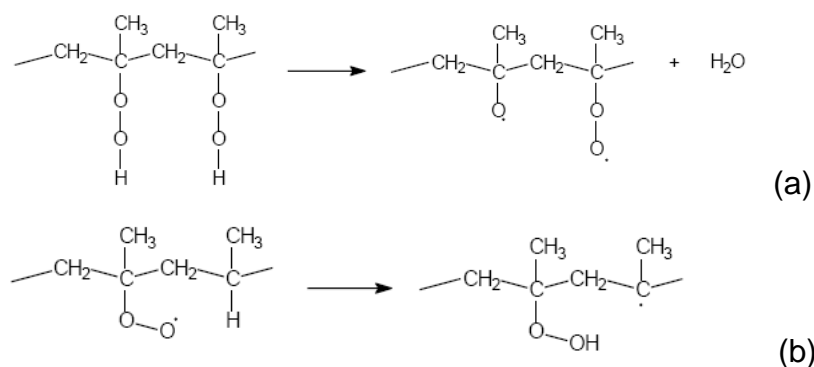


Figura 28. a) decomposição de hidroperóxidos adjacentes; b) reação de propagação na cadeia de PP [100].

A decomposição dos hidroperóxidos unimolecular tem energia de ativação elevada, o que torna esta reação menos provável a baixas temperaturas. Na oxidação de polipropileno, a propagação pode ter lugar de acordo com uma reação em cadeia Figura 27(a) e 27(e). Esta reação provoca a formação de hidroperóxidos adjacentes decompondo de acordo com uma reação bi-funcional (Figura 28a), que tem uma energia de ativação inferior do que a decomposição unimolecular (Figura 28b). Gryn'ova e colaboradores [101], estudaram por método *ab initio*, teoria do orbital molecular e funcional de densidade a abstração de Hidrogênio, por meio da energia livre de Gibbs na etapa de propagação do processo de auto-oxidação de diversos polímeros. Concluíram que mesmo em temperatura elevada, este processo é termodinamicamente desfavorável, exceto quando o radical formado está em dupla ligação adjacente ou “desestabilizado” (“captodativa”) por dois grupos funcionais adequados como a Carbonila, Oxigênio ou Nitrogênio (doadores de elétrons), entretanto, a simples presença de defeitos oriundos da polimerização (Figura 29) ou degradação de processamento e serviço, podem não ser favorecidas termodinamicamente.

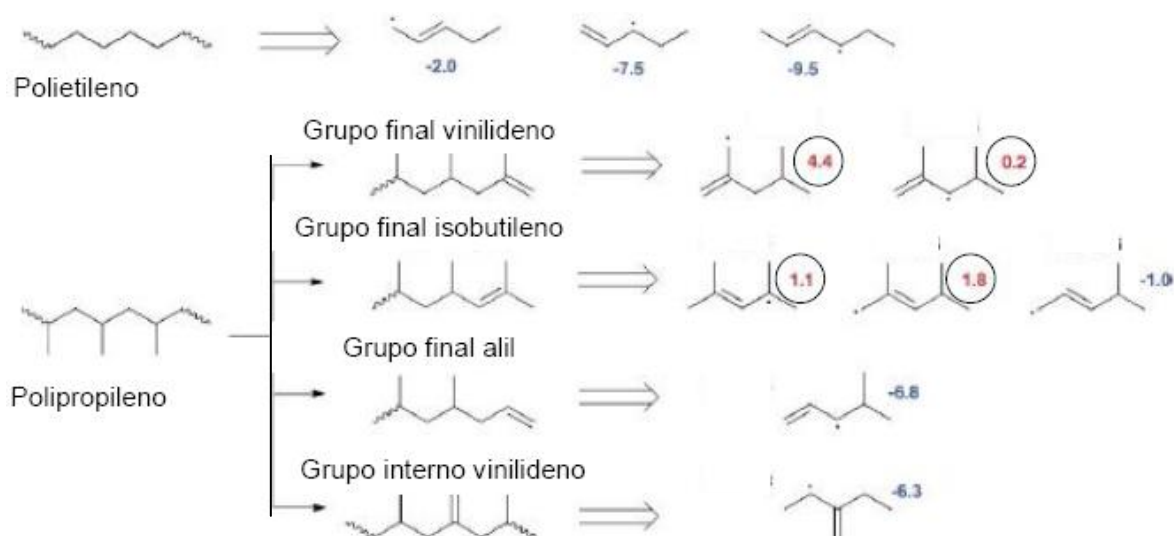
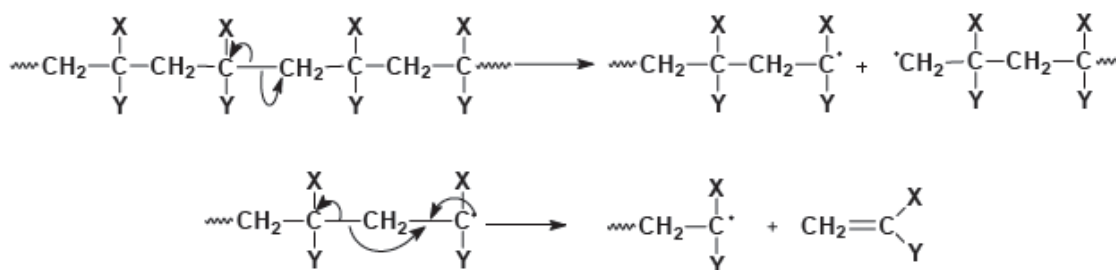


Figura 29. Energia livre de Gibbs calculada (kJ.mol<sup>-1</sup>, fase gasosa, 298,15 K) para a reação de propagação (abstração de H, indicado por pontos nos desenhos) dos defeitos estruturais formado na síntese de polietileno de baixa densidade e polipropileno, valores circutados a reação é termodinamicamente favorecida. [101].

A **despolimerização** é um processo auto-catalítico (iniciação, propagação e terminação) em que o polímero é degradado para o monômero ou comonômeros que constituem o copolímero. Vários polímeros degradam por este mecanismo, incluindo polimetacrilatos, poliestireno, policloreto de vinila e o **poliacetal** (POM). O mecanismo de despolimerização pode ocorrer sob temperatura elevada e a fragmentação estatística da cadeia gera radical livre que reage na cadeia principal (Figura 30a). A macromolécula de POM é composta por -CH<sub>2</sub>-O- ou com alguns segmentos de -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O (copolímero), sendo as ligações de óxido de metila lábeis sob calor e oxigênio, o que resulta na formação de formaldeído (monômero) que pode acelerar a reação de despolimerização, isso geralmente é denominado de mecanismo *zipper* [88, 102].





b)

Figura 30. a) reação de degradação do poliacetal puro b) Mecanismo da etapa de iniciação e propagação da despolimerização a partir da quebra aleatória de uma ligação C-C ao longo da cadeia polimérica principal. As flechas representam a transferência de um elétron de uma ligação à outra ou a outro átomo [88].

**Cisão de cadeias** pode predominar na superfície, no interior do material e ser aceleradas por fatores cinéticos e termodinâmicos. Esses fatores combinados com as diferentes formas de energias de exposição do material, provocam a dissociação dos elementos da cadeia polimérica e consequente degradação. Para o polipropileno, o carbono terciário possuiu a menor energia de ligação, sendo assim, a abstração do Hidrogênio deste Carbono seguido pela formação do radical é mais favorável.

### 3.3.2 Degradação de polipropileno

O Polipropileno (PP) é um material termoplástico obtido a partir do monômero de propileno. Os catalisadores mais utilizados na polimerização do polipropileno produzem um polímero semicristalino. O subproduto desta síntese é caracterizado por uma menor cristalização, o que confere ao material um conjunto de propriedades não utilizável em produtos comumente injetados e extrudados, mas um produto macio utilizado na indústria de vedação e adesivos. Os dois produtos citados são denominados de PP isotático (i-PP), cristalizável e PP atático (a-PP), não cristalizável. As duas principais ocorrências do PP é devido à assimetria geométrica do monômero o que possibilita diferente distribuição espacial dos mesmos, denominado de taticidade [103].

Suzuki e colaboradores [104, 105] investigaram e quantificaram a dependência da taticidade na auto-oxidação térmica do PP por análise termogravimétrica (TGA) e energia de ativação (Ea). Concluíram que a menor *fração meso pentana* (mmm) - medida esta obtida por RMN que quantifica a desordem de taticidade - aumenta a estabilidade térmica do PP em referência ao PP sindiotático (PPs),  $\text{mmm} = 0$ . A mudança de competição entre a

decomposição de hidroperóxidos unimolecular e bimolecular (Figura 28), proporcionados pela conformação helicoidal (dinâmica molecular), foi sugerido como fator de mudança na estabilidade térmica do PP [104, 105]. Nakatami [105] também atribui um aumento de predominância na decomposição do mecanismo unimolecular no POOH o qual consome mais energia do que o mecanismo bimolecular. O PP apresenta conformação helicoidal 7/2 ou 3,5/1 (3,5 unidades monoméricas de repetição são necessárias para uma rotação completa) [106]. He e colaboradores [107] compararam a estabilidade térmica do PP isotático (PPi) com o PP sindiotático (PPS) utilizando FTIR, TGA, DSC e parâmetros cinéticos (energia de ativação) e concluíram que devido a elevada flexibilidade da cadeia do PPS a sua estabilidade térmica é muito mais elevada que o PPi.

Hoyos e colaboradores [107], investigaram o efeito da microestrutura na termo-oxidação de PP isotático no estado sólido e de copolímero etileno-propileno, por RMN-C<sup>13</sup>. Verificou-se que ocorre a redução de *energia de ativação* e de estabilidade térmica do polipropileno copolimerizado a partir de 30 unidades de propileno associadas a curta interrupção isotática.

Neste momento, depois de relatado a dependência da auto-oxidação da configuração e microestrutura do PP, muitas vezes oriundas da síntese, pode-se relacionar a arquitetura da estrutura do PP aos interesses de desempenho em serviço e de (bio)degradação. A maior taticidade favorece a cristalização e propriedades térmicas e mecânica dependente desta microestrutura, com isto, a maior temperatura de amolecimento solicitada no desempenho de produtos de longa duração, é alcançada, embora isto aumente o consumo de antioxidantes, baseado nos resultados relatados. Por outro lado, a taticidade aumenta a cristalinidade de macromoléculas hidrofóbica como o PP, e isto aumenta o tempo de **biodegradação** e conseqüentemente os resíduos. Portanto, existe um conflito de interesse entre desempenho de serviço e resíduo. Atualmente parte do conteúdo energético do PP armazenada na ordem cristalina e em antioxidantes é encaminhada sem distinção de aplicação ao mercado, o que nos leva a concluir que o conteúdo energético do polipropileno em produtos descartáveis está acima da necessidade.

O polipropileno degrada de maneira muito semelhante ao Polietileno (PE) [108] (Figura 31), mas devido à presença de grupos metílicos laterais nas cadeias (carbono terciário), a transferência de hidrogênio intramolecular é mais preferível em degradação do PP que para o PE [88,108]. A remoção do átomo de

Hidrogênio pode ocorrer a partir do ataque direto de oxigênio molecular ou pela decomposição de peróxidos e hidroperóxidos presentes no polímero, formados durante a síntese, armazenamento ou no processamento [109].

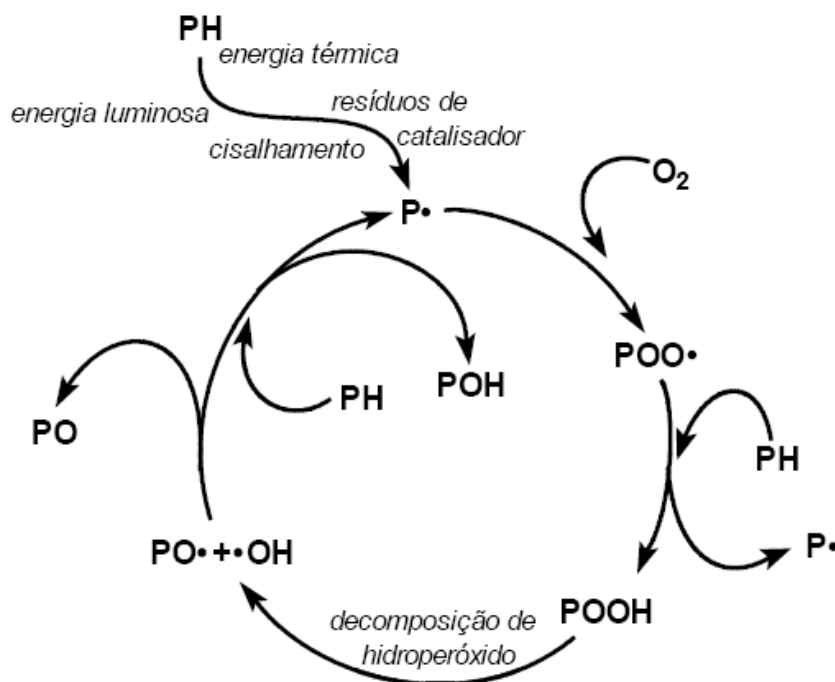


Figura 31. Representação geral de degradação de poliolefinas, sendo PH representa uma poliolefina e  $P\cdot$  um macroradical alquila.

Segundo Agnelli [109], a discussão de aspectos práticos para a estabilização de polipropileno, pode ser descrita a partir da termo-oxidação e foto-oxidação nos estados fundido e sólido, respectivamente. Os aspectos mais importantes que diferenciam os dois processos são:

- Acima da temperatura de fusão do polímero, a mobilidade dos radicais produzidos nas diferentes etapas envolvidas na termooxidação é suficientemente alta para diminuir a probabilidade de se recombinarem e consequentemente o ciclo exposto na Figura 31, pode se repetir muitas vezes até que ocorra uma terminação efetiva;
- Maior caráter auto-catalítico da fotooxidação (uma vez que os hidroperóxidos, responsáveis por esta característica, são resultados da etapa de síntese, armazenamento e processamento) e no menor número de ciclos dos radicais formados até a terminação, visto que, no estado sólido a mobilidade destes radicais é muito menor e, portanto a probabilidade de se recombinarem é maior;

- Heterogeneidade do grau de oxidação que ocorre em polímeros semicristalinos como é o caso do polipropileno. No estado sólido, estes processos ocorrem em sítios altamente reativos localizados em regiões amorfas do polímero, uma vez que nas regiões cristalinas o coeficiente de difusão do oxigênio molecular é baixo.

### 3.3.3 Degradação de poliacetal

O Poliacetal ou Polioximetileno (POM) é um importante plástico de engenharia caracterizado por apresentar cadeias formadas por carbono e oxigênio ligadas alternadamente, ou seja, é formado por unidades de oximetileno ( $\text{OCH}_2$ ). Oferece um excelente equilíbrio de alta resistência e rigidez, bem como boa resistência química. Embora o POM possua propriedades desejáveis, é inerentemente instável e sofre degradação térmica com pronta liberação de formaldeído. Para reduzir a tendência de degradação térmica, uma abordagem de copolimerização com a incorporação ocasional de ligações C-C na cadeia principal tem sido desenvolvido. Para uma estabilidade adicional, os produtos comerciais copolímeros de POM são submetidos a tratamento térmico para modificar a extremidade do grupo hemiformal instável ( $\text{OOCH}_2\text{OH}$ ) para um éter estável hidroxietil ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), e alguns aditivos necessários, tais como estabilizadores térmicos também estão em uso para assegurar uma maior estabilização [110].

Cottin e colaboradores [111], estudaram os mecanismos envolvidos na fotodegradação do POM, em comprimento de onda emitido de 122, 147 e 193 nm. As motivações na determinação quantitativa de degradação fotoquímica dos pesquisadores, reside na presença de moléculas orgânicas presente em cometas, sendo o formaldeído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), uma delas, detectada no cometa Halley. A identificação dos principais produtos de degradação gasoso de POM por fotodegradação na ausência de oxigênio molecular, foram obtidos por rendimentos quânticos de produção. Os produtos foram:  $\text{H}_2\text{CO}$  (formaldeído), CO (monóxido de carbono),  $\text{HCOOH}$  (ácido fórmico),  $\text{CO}_2$  (dióxido de carbono),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (metanol),  $\text{CH}_3\text{OCHO}$  (metanoato de metila) e  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (trioxano). A estimativa de produção em maior quantidade foi de formaldeído ( $\Phi_{122 \text{ nm}} = 0,75 \pm 0,21$ ),  $\Phi_{147 \text{ nm}} = 0,96 \pm 0,19$ ) e ácido fórmico ( $\Phi_{122 \text{ nm}} = 0,13 \pm 0,05$ ,  $\Phi_{147 \text{ nm}} = 0,26 \pm 0,10$ ). A produção de  $\text{H}_2\text{CO}$  de POM por fotodegradação representa 37% da



perda de massa total dos grãos por este processo, o restante 63% contribui para a produção de CO, HCOOH e CO<sub>2</sub>.

Archodoulaki e colaboradores [112] investigaram a estabilidade termo-oxidativa de dois tipos de polioximetileno (POM) em várias condições de envelhecimento e por Tempo de Indução de oxidação (OIT). Os resultados revelaram que o método proposto é adequado para caracterizar o consumo de estabilizantes em POM durante o envelhecimento térmico. Verificou-se que o evento do OIT é predominantemente com base em processos endotérmicos sob a aplicação de condições experimentais, que está em claro contraste com poliolefinas. Foi demonstrado que uma extrapolação dos dados do OIT à temperaturas elevadas (estado fundido) até à temperatura ambiente (estado sólido), não reflete o desempenho do antioxidante de forma eficaz. Assim, as medições próximas a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) não são representativas para o estado sólido e não são adequadas para estimativas confiáveis do tempo de vida.

Ping e colaboradores [113], investigaram a taxa de envelhecimento térmico de POM por ensaio de índice de fluidez (IF) e resistência à tração (RT), a fim de determinar um modelo de decomposição térmica. A morfologia da superfície e o tipo de função química da superfície do POM foram observados e analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). O valor do IF aumentou com o tempo de envelhecimento. Após 120 dias de envelhecimento apareceu rachaduras dispersas na superfície do POM identificadas por MEV e com 20 dias de envelhecimento a resistência à tração não sofreu alterações significativas. O teor de oxigênio na superfície do POM aumentou em 16% após o envelhecimento térmico e o envelhecimento oxidativo é principalmente na quebra da ligação C-C.

### **3.3.4 Degradação de misturas de polímeros**

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), blenda é “uma mistura homogênea de dois ou mais espécies diferentes de polímeros”. Geralmente busca-se por meio da homogeneidade, efeitos sinérgicos e que produzam propriedades diferentes dos materiais puros. Neste trabalho, embora se utilize da técnica de mistura de polímeros diferentes, não será usado o termo de blenda para as misturas de polipropileno com poliacetal, pois o objetivo

de aumentar o desempenho em serviço e conseqüentemente a longevidade do material, não será perseguido de forma direta.

Comercialmente, a preparação de misturas pelo processo mecânico em extrusora, é amplamente utilizada na indústria, no entanto, a investigação dos mecanismos de degradação e estabilidade das misturas, não acompanhou o desenvolvimento, devido ao grande número de variáveis envolvidas no processo e geralmente de difícil controle como: condições de preparação, composições da mistura, aditivação e exposição ambiental.

O que se pode afirmar com certo grau de certeza é que, os produtos de degradação do componente da mistura que se degrada a temperaturas mais baixas do que a temperatura de processamento da mistura, irão acelerar a degradação do outro componente.

Segundo De Paoli [88], considerando-se o início de degradação por processos térmico e químico, pode-se resumir em três formas, os efeitos de interação entre os componentes de uma blenda, em relação às reações de degradação:

- Migração de moléculas ou radicais livres de baixa massa molar de um componente da blenda para outro;
- Migração de aditivos ou de seus produtos de degradação de um componente da blenda para outro;
- Transferência de energia de um estado (eletrônico ou vibracional) localizado em um grupo químico de um dos componentes da blenda para um estado (eletrônico ou vibracional) de um grupo químico localizado em outro componente da blenda.

As três formas podem ocorrer isoladamente em etapas ou simultaneamente, dependendo das variáveis já citadas, no entanto, a ação dos produtos de degradação vai depender fortemente do nível de *miscibilidade* dos componentes da mistura. Na região miscível a migração dos produtos de degradação é direta, enquanto que em misturas com formação de fases, a migração depende da relação de superfície/volume dos domínios formados.

Waldman e De Paoli [114] relataram a termomecânica degradação de PPI e de PEBD, e o efeito dos processos de degradação específicas de cada polímero na composição 1:1 na mistura dos polímeros, utilizando uma extrusora de dupla rosca co-rotante acoplado a um reômetro de torque. Os produtos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

(FTIR) e Termogravimetria (TGA) sob atmosferas, inertes e oxidativa. O polietileno de baixa densidade (PEBD) mostrou três a quatro vezes maior teor de carbonila que o PPI nas condições de processamento utilizadas na preparação das misturas. A principal razão para esta diferença, foi a adição de estabilizantes para PPI pelo produtor antes da granulação. A mistura com PEBD estabiliza PPI, mesmo em temperaturas acima do seu ponto de fusão.

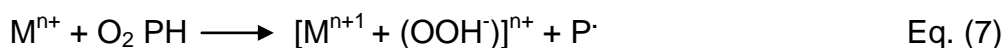
Miyazaki e Nakatani [115], prepararam uma mistura de polipropileno com poli(óxido de etileno)(PEO) na forma de micro cápsula contendo  $\text{TiO}_2$ , com o objetivo de induzir a fotodegradação do polipropileno a partir da adsorção de água pelo PEO. O  $\text{TiO}_2$  encapsulado pelo PEO sofre fotodegradação e catalisa a formação de  $\text{OH}^\cdot$  a partir da água adsorvida no PEO, ou seja, torna-se um pró-oxidante. A formação de compostos ácidos e aldeídos são formados a partir da degradação do PEO, promovendo a decomposição de hidroperóxidos presentes no polipropileno. O efeito aditivo da micro cápsula sobre a taxa de degradação do polipropileno foi avaliado por um infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), teste de tração e microscopia ótica. Além disso, um controle na taxa de degradação foi investigada por *Hindered Amine Ligth Stabilizer* (HALS), (estabilizantes à luz do tipo aminas estericamente impedidas) e um antioxidante fenólico. Os pesquisadores concluíram que a micro cápsula PEO/ $\text{TiO}_2$  facilitou o efeito da degradação do polipropileno. Além disso, a adição do HALS tem a função de retardar a degradação do polipropileno iniciada pela da micro cápsula, embora, o efeito de retardamento foi aumentando pela adição simultânea do antioxidante fenólico na fase inicial de degradação do polipropileno. No entanto, a adição simultânea mostrou efeito contrário após 4 h de degradação.

### 3.3.5 Degradação com pró-oxidante

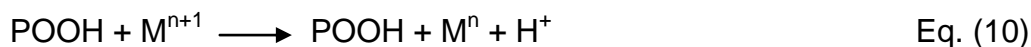
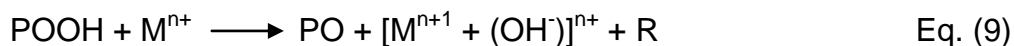
A pró-oxidação em polímeros consiste da inibição de sistemas antioxidante e na criação de espécies reativas de oxigênio, por meio da presença de oxigênio e de metais de transição, como Ferro, Cobalto e Níquel. O oxigênio possui dois elétrons não compartilhados na última camada, desta forma, espera-se que o oxigênio reaja espontaneamente e muito rapidamente com qualquer radical livre que houver no meio, formando um radical peroxila.

A liberação de cátions dos metais de transição pode iniciar as reações de degradação oxidativa de duas formas [116]:

Oxidação (7) e redução (8):



Decomposição hidroperóxidos, Oxidação (9) e redução (10):



Os chamados plásticos oxo-biodegradáveis consistem de um polímero contendo um aditivo (pró-oxidante) que acelera a sua degradação oxidativa na presença de luz ou de calor. Os produtos aditivados com pró-oxidante são “alicerçados” nos seguintes princípios:

- O controle de vida útil ou a utilização do material pode variar entre alguns meses e vários anos, dependendo da formulação do aditivo;
- Os produtos resultantes da degradação das *poliolefinas* são biodegradáveis;
- A combinação de oxidação abiótica e biodegradação determinam o tempo de estocagem e utilização do produto;
- Os subprodutos oriundos da degradação abiótica e biótica devem ser atóxicos.

Embora os polímeros aditivados com pró-oxidante “preconizem” o controle da degradação abiótica de plásticos, estes materiais não podem ser considerados como materiais funcionais, pois o controle da degradação é dependente de parâmetros externos (meio ambiente) alheio ao controle humano.

Muthukumar e colaboradores [117] investigaram a porcentagem de degradação de filmes de polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP), misturados com amido e pró-oxidante, expostos a três ambientes diferentes: solo, ambiente marinho e luz solar direta. A medição de degradação foi por contagem de colônias nos filmes, perda de massa, análise termogravimétrica (TGA), medição do ângulo de contato, imagens da morfologia obtidas por microscopia eletrônica por varredura (MEV), espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e fragmentos misturados ao filme de PEAD foram determinados por fluorescência de raios X. Os resultados mais relevantes mostraram maior degradação do PP misturado com amido exposto sob luz direta (perda de massa de 10% em 60 dias de exposição) em comparação com PP e PEAD misturados com pró-oxidante. Observou-se uma correlação direta entre redução do ângulo de contato com perda de massa, indicando um critério qualitativo na avaliação de degradação.

Pablos e colaboradores [118] estudaram o efeito de metal e estearato de cálcio na degradação do polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD), sob exposição natural e artificial. A atividade do estearato foi avaliada por quimioluminescência (CL) e FTIR. A cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa (GC-MS) determinou as alterações da massa molar e conteúdo de produtos na degradação. Observou-se a decomposição de hidroperóxidos com a incorporação do complexo estearato-Fe mostrados na diminuição de intensidade de CL. Para as amostras contendo estearato-Ca, observou-se um deslocamento do pico de peróxidos para temperatura mais baixa, corroborando com os resultados obtidos em TGA. As amostras degradadas em ambiente artificial seguiram a mesma tendência descrita para amostras expostas ao ambiente natural. A concentração de produtos extraídos e identificados por GC-MS, bem como a redução da massa molar, foi mais significativos em polietilenos contendo o complexo estearato-Fe, do que polietileno contendo estearato-Ca e polietileno puro, respectivamente.

Burman, e Albertsson [118], avaliaram a eficiência de estabilização de diferentes antioxidantes em polímeros a baixa temperatura. Em tempo relativamente curto, foi realizada a avaliação utilizando a incorporação de pró-oxidantes para a oxidação catalítica. As comparações foram feitas entre filmes de polipropileno estabilizados com antioxidantes primário, com e sem o estearato de manganês (pró-oxidante) em diferentes temperaturas. Ao final do tempo de envelhecimento a quantidade residual de antioxidante foi removida por extração assistida por micro ondas (MAE). Concluiu-se que em menor tempo, é possível comparar a eficiência de antioxidantes primário em filmes de polipropileno, quando os filmes contendo pró-oxidante como catalisador foi envelhecido a 40°C. Além disso, uma melhor correlação foi obtida no consumo de antioxidantes e acumulação de hidroperóxidos, comparando com ensaio acelerado tradicional, a temperatura 120-150°C.

### 3.3.6 Degradação controlada

A degradação controlada de polipropileno é um método pós-reator, utilizado para a produção de resinas com propriedades pré-determinadas [119, 120]. Este método também pode ser denominado de *extrusão reativa* que descreve um processo especial na tecnologia de extrusão em que componentes individuais participam de reações químicas dentro da extrusora. Reações de

polimerização, enxerto, compatibilização e controle reológico, podem ser conduzidos por extrusão reativa.

Neste método, polipropileno e um peróxido orgânico são alimentados a uma extrusora (mono rosca ou dupla rosca) onde a reação de degradação ocorre, dando origem a um produto com baixa massa molar e distribuição de massa molar estreita, conhecido como polipropileno com reologia controlada [119]. Na Figura 32 observa-se a dinâmica da extrusão reativa para a síntese do polímero (polimerização) e adaptada para a extrusão reativa do polipropileno com poliacetal.

Segundo Janssen [121], um bom entendimento dos fatores que determinam a estabilidade do processo de extrusão reativa, é importante para o controle da reação. O fator mais importante na instabilidade é a alteração no comprimento da rosca e cilindro da extrusora, que determinam uma interação complexa, envolvendo tempo de residência, conversão e viscosidade dos materiais. Outros fatores de origem térmica ou química, também influenciam essas interações, bem como, características inerente dos materiais como a massa molar, distribuição da massa molar e concentração de aditivos.

O índice de fluidez (IF) é um método de caracterização que pode ser utilizado para avaliar o processo de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa, entretanto, correlações desse parâmetro com propriedades dos polímeros devem ser efetuadas de forma cuidadosa, pois o IF é afetado por um grande número de variáveis [122].

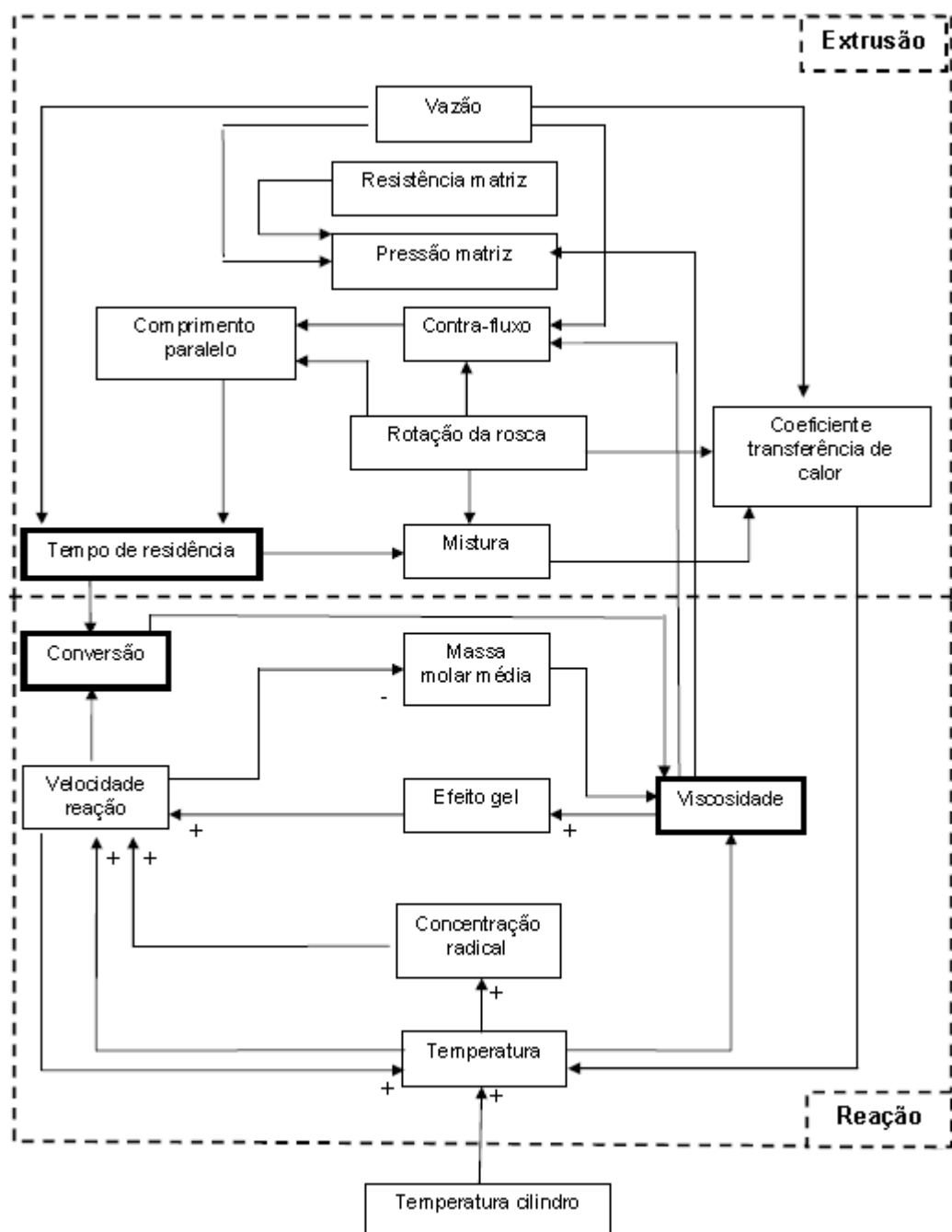


Figura 32. Interação durante a extrusão reativa. [121] Modelo adaptado para a extrusão reativa de PP com POM.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

O **polipropileno isotático** (PPi) usado foi o H603 (densidade  $0,905 \text{ g.cm}^{-3}$  e MFI de  $1,5 \text{ g.10 min}^{-1}$ ) na forma granulada, como fornecido pela Braskem (Triunfo/RS). O **poliacetal** usado foi o copolímero (densidade  $1,41 \text{ g.cm}^{-3}$  e MFI de  $14,0 \text{ g.10 min}^{-1}$ ) na forma de pó, como fornecido pela empresa Ticona. O aditivo pró-oxidante da marca **d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>** foi fornecido pela empresa RES Brasil.

O **amido de milho** usado foi o TR-1061 na forma de pó, como fornecido pela Petroflex, Indústria e Comércio S/A (Triunfo/RS). A **Glicerina** é do tipo bidestilada U.S.P., com massa molar de  $92,09 \text{ g.mol}^{-1}$ , lote 58878, fornecida pela Labsynth Produtos para Laboratório Ltda.

Todos os materiais foram utilizados conforme recebidos, com o pacote de estabilização usual característico de cada material, exceto o poliacetal foi fornecido sem estabilizante.

### 4.2 Metodologias de preparação das composições

As etapas e métodos utilizados na preparação das composições são apresentados na Figura 33 ilustrando as duas partes da fase de preparação. O aditivo d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> foi incorporado como fornecido, em grânulos e o POM na forma de pó com dimensão irregular. A incorporação do aditivo e do POM no polipropileno (PP) foi inicialmente homogeneizada em *Drais* com capacidade carga aproximada de 100g de material. Este equipamento consiste de uma câmara bipartida refrigerada contendo um rotor de movimento horizontal que gira a 5250 rpm no seu último estágio. A mistura de PP com POM ou o aditivo d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> foi feita manualmente em saco plástico na proporção de 1:1 e a alimentação na câmara do equipamento foi feita no limite da capacidade máxima de carga (100g) até consumir toda a mistura. O tempo de mistura foi de aproximadamente 30s. As porções de aproximadamente 100g foram então adicionadas ao PP granulado após serem fragmentadas em um misturador.

As misturas de PP com POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> estão organizadas na Tabela 5 e foram preparadas em uma extrusora de rosca única, contendo rosca ( $\phi$ ) 25 mm, cilindro de aquecimento com L/D = 25:1 e quatro telas metálicas em série, uma de 60, uma de 100 e duas de 150 mesh, para a maximização da homogeneização.



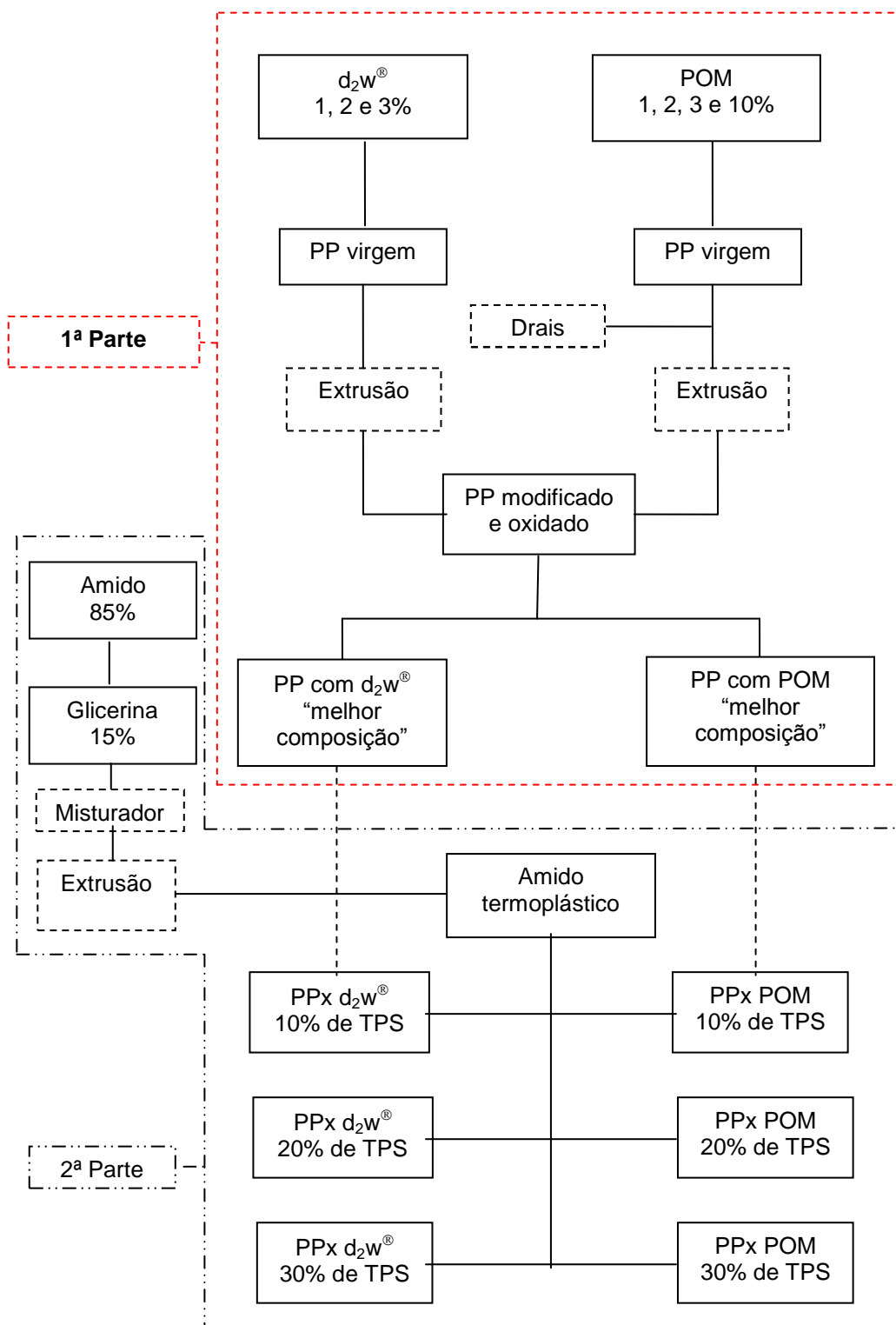
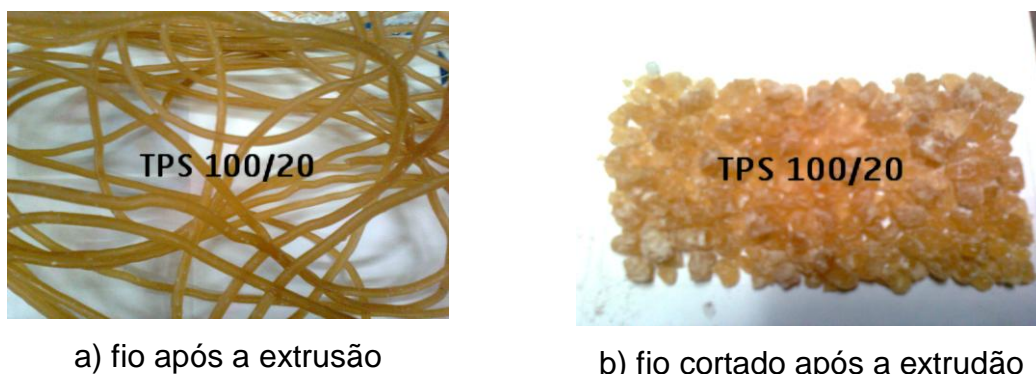


Figura 33 Representação das etapas de preparação das composições e métodos utilizados.

As condições de extrusão foram 220°C, 250°C e 250°C, 1ª zona, 2ª zona e 3ª zona, respectivamente e matriz para fio (um orifício de saída de  $\varnothing = 3$  mm). O perfil da rosca de plastificação foi convencional (zona de alimentação, compressão e mistura), ou seja, variação (crescente ou decrescente) da altura do filete da rosca ao longo do comprimento da mesma. Na saída da extrusora, o fio obtido foi puxado por um sistema puxador/picotador, passando em calha imerso

em água à temperatura ambiente. A velocidade de rotação da rosca foi de 66 rpm (28Hz) e do puxador/ picotador foi de 720 rpm (240 Hz). Os materiais foram extrudados apenas uma vez.

A preparação do amido termoplástico (TPS) foi feita em misturador intensivo a partir do amido de milho na forma de pó e glicerina na forma líquida. A proporção de mistura foi de 80% de amido e 20% de glicerina. Primeiro foi introduzido a carga de 2 kg de amido no misturador e o pó foi agitado por aproximadamente 2 min. O calor gerado na agitação aqueceu o pó e a retirada da maior parte de umidade contida no amido. A glicerina foi adicionada com o amido em movimento, lentamente. A mistura foi então, extrudada e misturada ao PP/POM (PP8) e PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> (PP3) e novamente extrudados. O TPS é apresentado na forma de fio e pós a extrusão e granulada após o corte na Figura 34. A Tabela 6 apresenta as composições preparadas utilizando as técnicas de misturas mecânicas (Drais, misturados e extrusão).



a) fio após a extrusão

b) fio cortado após a extrusão

Figura 34. Amido termoplástico após a extrusão: a) forma de fio e b) granulado.

Tabela 5. Composições e codificação utilizada na 1ª parte.

Codificação	Polipropileno*	Poliacetal*	d <sub>2</sub> w <sup>®</sup> *	Massa total em g
PP1	100	0	0	2000
PP2	100	1	0	2020
PP3	100	0	1	2020
PP4	100	2	0	2040
PP5	100	0	2	2040
PP6	100	3	0	2060
PP7	100	0	3	2060
PP8	100	10	0	2200

(\*) Quantidade expressas em phr (parte por cem); 100 phr= 2000g

Tabela 6. Codificação das composições de PP1 (PP puro), PP3 (PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e PP8 (PP/POM) com diferentes teores de TPS

Composições com amido termoplástico (TPS)									
Codificação	PP1 <sub>10</sub>	PP1 <sub>20</sub>	PP1 <sub>30</sub>	PP3 <sub>10</sub>	PP3 <sub>20</sub>	PP3 <sub>30</sub>	PP8 <sub>10</sub>	PP8 <sub>20</sub>	PP8 <sub>30</sub>
Teor de TPS*	10	20	30	10	20	30	10	20	30

(\*) Quantidade expressas em phr (parte por cem)

## 4.3 Caracterização

### 4.3.1 Ensaio de Índice de Fluidez

O ensaio de IF foi realizado em um Plastômetro da marca CEAST modelo 7023.000, segundo a norma ASTM D-1238 [123]. As condições de ensaio para as formulações foram 2,160 kg de carga e temperatura de 230°C para todas as composições.

### 4.3.2 Ensaio Mecânico

Os corpos de prova do tipo IV (ASTM D-638-10) [124], para o ensaio mecânico foram injetados em uma máquina modelo PIC-BOY 22, do fabricante Petersen & Cia Ltda, com uma capacidade de injeção de 22g de Poliestireno. O tempo total do ciclo foi de 30s. As temperaturas utilizadas nas zonas 1 (bico de injeção), 2 e 3 foram de 220 °C, 220°C e 180 °C, respectivamente. O ensaio de tração foi realizado em uma Máquina Universal de ensaios Instron, modelo 5569. Este ensaio está de acordo com a norma ASTM D638-10 [124]. A distância entre garras (l<sub>0</sub>) foi 115 mm, a velocidade de ensaio foi de 25 mm/min, a célula de carga de 50 kN e os corpos de prova apresentam as seguintes dimensões: comprimento igual a 115 mm; espessura igual a 3,28 mm; comprimento útil igual a 57,0 mm e largura da seção estreita igual a 13,0. Foram utilizados cinco corpos de prova para cada formulação e obtidos os resultados de resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade.

### 4.3.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os filmes foram obtidos em prensa PRENMAR, nas condições de 190°C de temperatura, pressão de compressão de 2000 PSI e tempo de compressão de 80 segundos. Para as medidas de FTIR selecionaram-se os filmes que apresentaram espessura média de 30 ± 2 µm. As medidas de

espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em equipamento Varian 660-IR FT-IR *Spectrometer* no modo transmitância. Foram feitas 32 varreduras, de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  de cada amostra. Os experimentos foram realizados em duplicata.

#### 4.3.4 Calorimetria diferencial de varredura

As análises de DSC da TA Instruments foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min), utilizando-se aproximadamente 10 mg de cada amostra. As amostras foram inicialmente aquecidas, resfriadas e aquecidas novamente no intervalo de temperatura de 25 a 250 °C, a taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. O valor da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) foi extraído da segunda curva de aquecimento. O grau de cristalinidade das amostras foi calculado a partir do pico endotérmico de fusão, por meio da seguinte relação:

$$\% X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde:  $X_c$  é a porcentagem de cristalinidade,  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão da amostra e  $\Delta H_{100\%}$  é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino, 209  $\text{J.g}^{-1}$  e 306  $\text{J.g}^{-1}$ , para o polipropileno e o poliacetal, respectivamente [125, 126].

#### 4.3.5 Análise Termogravimétrica e energia de ativação ( $E_a$ )

Foi realizada em equipamento TGA da TA Instruments em atmosfera de Nitrogênio com taxas de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>, 10°C.min<sup>-1</sup>, 20°C.min<sup>-1</sup> e 40°C.min<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura de 25 a 550°C. O fluxo de Nitrogênio para a cela de medida foi de 50 ml.min<sup>-1</sup>. A massa média de amostra usada foi de 10,0 ± 0,1 mg. Os resultados obtidos foram utilizados para calcular a energia de ativação de degradação ( $E_a$ ), por meio da norma ASTM E1641 [127].

A energia de ativação é conhecida como energia aparente de ativação ( $E_a$ ) por ser uma somatória de fenômenos físicos e químicos que ocorrem simultaneamente no decorrer de um determinado fenômeno. O método de Teste Padrão para Cinética de decomposição termogravimétrica – ASTM E1641 – 07 [127] consiste em aquecer uma série de quatro ou mais amostras, sendo cada um em uma taxa de aquecimento diferente. Utilizou-se quatro taxas de aquecimento, 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min e 40°C/min. A  $E_a$  de Arrhenius é então determinada

a partir de um gráfico do logaritmo da taxa de aquecimento *versus* o recíproco da temperatura (Figura 35). Esta  $E_a$  pode ser então usado para calcular resistência térmica e uma estimativa do tempo de vida do material a uma determinada temperatura.

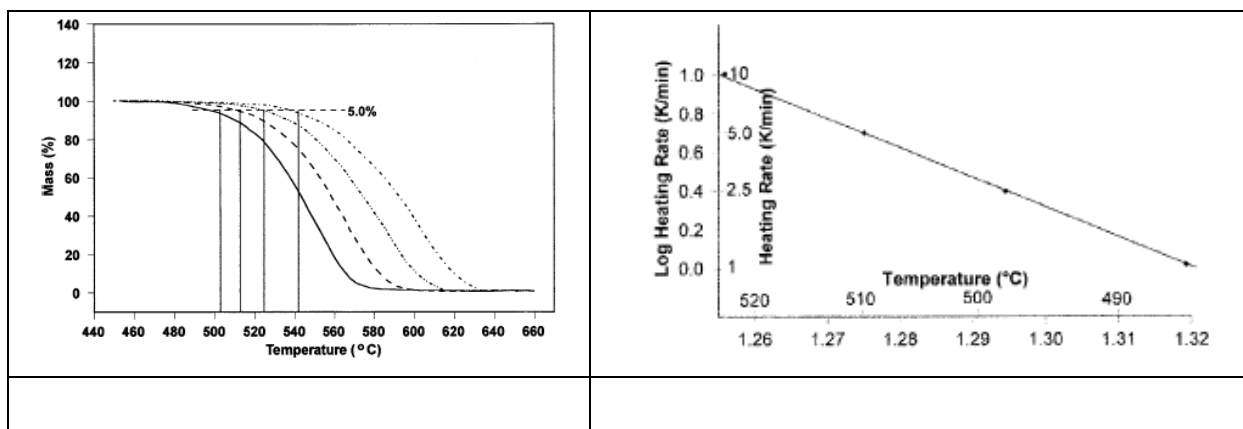


Figura 35. Exemplo da determinação da  $E_a$  de Arrhenius.

#### 4.3.6 Tempo de oxidação indutiva (OIT)

Foi realizado em equipamento universal V4.OC TA Instruments. Massa da amostra de 10 mg (aproximadamente), fluxo de Nitrogênio de 50 ml.min<sup>-1</sup>, taxa de aquecimento 20°C.min<sup>-1</sup>, temperatura de comutação de Nitrogênio para Oxigênio em 200°C e fluxo de Oxigênio de 50 ml.min<sup>-1</sup>.

#### 4.3.7 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Foi utilizado o equipamento MARAN ultra-23, fabricado pela Oxford Instruments. A aplicação de baixo campo magnético foi de 0,54T e medido o tempo de relaxação longitudinal do hidrogênio de spin-rede e determinados diretamente pelo pulso de inversão-recuperação tradicional em sequência (180° -  $\tau$  - 90°) e pulso de 90° a 7,6  $\mu$ s, calibrado automaticamente pelo software do aparelho. A faixa de intervalo de tempo entre os pulsos ( $\tau$ ) foi de 100-5e6  $\mu$ s e tempo de espera de cada medida 1s. O número de escaneamentos para cada medida foi de 4 varreduras e repetida duas vezes para cada amostra a 28°C. A distribuição de domínios de relaxação longitudinal foi obtida variando de 0,1 a 10000 ms ( $T_1H$ ). Os valores de relaxamento e intensidades relativas foram obtidos ajustando os dados exponenciais com a ajuda do programa.

## 4.4 Envelhecimento acelerado

### 4.4.1 Envelhecimento térmico

O envelhecimento térmico foi realizado em estufa de ar circulante e as amostras foram submetidas ao envelhecimento térmico por 7 dias ininterruptos a uma temperatura de 80°C. Figura 36.



Figura 36. Imagem de montagem dos corpos-de-prova na estufa de ar circulante.

### 4.4.2 Biodegradação em solo simulado

A biodegradação dos corpos-de-prova foi realizada em ensaio em solo ASTM D6003 e ASTM G160, onde é simulado um ambiente favorável ao crescimento de micro-organismos responsáveis pelo processo de biodegradação.

A Figura 37 mostra o dispositivo construído para a realização do ensaio de biodegradação em solo simulado, bem como as diferentes etapas de montagem e forma de controle. Este dispositivo permitiu montar os corpos-de-prova na vertical de forma que uma pequena parte do corpo-de-prova não seja enterrada, ou seja, exposta a ação de micro-organismo. Esta estratégia permitirá investigar a evolução do processo de biodegradação ao longo da extensão do corpo-de-prova, incluindo a região não enterrada. Este dispositivo também elimina a necessidade de reposição de água destilada ao longo do ensaio por ocorrer a evaporação da água. A reposição de água durante o ensaio pode interferir na taxa de biodegradação dos corpos-de-prova.





a)



b)



c)



d)



e)



f)

Figura 37. Dispositivo preparado para acondicionar os corpos-de-prova das composições PP1/TPS, PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>/TPS e PP/POM/TPS para o envelhecimento de biodegradação com solo simulado, a) caixa e suportes, b) Corpos-de-prova montados na vertical, c) controle e identificação das massas individuais, d) forma de acondicionamento durante o período de ensaio e) identificação dos corpos-de-prova, f) caixa preenchida com o solo simulado.

Foram enterrados 6 corpos-de-prova de cada formulação (Tabela 6) nas caixas contendo solo simulado. O solo simulado foi preparado com 23% de terra, 23% de material orgânico (estrupe de gado), 23% de areia e 31% de água destilada, os percentuais expressos em massa. O estrupe de gado moído foi homogeneizado junto com a terra, a areia e a água. A Figura 38 mostra as

imagens dos três componentes usados na preparação (terra, esterco de gado e areia).



a)



b)



c)

Figura 38. Componentes utilizados na preparação do solo simulado: a) terra, b) esterco de gado e c) areia.

A cada 45 dias, seis amostras foram retiradas, lavadas, secas em temperatura ambiente, pesadas e submetidas ao ensaio de IF, PM, AC e MEV. Foram realizadas análises antes e após o ensaio em solo simulado.

#### 4.4.3 Ângulo de contato

Para a realização do ensaio utilizou-se um tensiômetro DCAT e estágio trifásico ar/água/amostra para determinação do ângulo de contato pelo método de gota d'água tipo séssil, obtendo o ângulo estático ( $AC_{est}$ ) e dinâmico ( $AC_{din}$ ) pela equação de Young-Laplace (Eq. 12) com gotas de 4,00 $\mu$ l, acompanhamento temporal de 300s, e água deionizada com 5 corpos de prova por avaliação. O



método consta com a medição do ângulo formado entre o plano tangente a gota e o plano que contem a superfície de repouso.

O método da gota tipo sésil é realizado pelo traço do perfil da gota sobre a superfície do material ajustada pela equação de Young-Laplace. Este método não promove a degradação do material e é de rápida leitura, mas necessita do conhecimento das tensões superficiais dos componentes isolados e requer boa limpeza da superfície.

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos\theta + 1) \quad (\text{Eq.13})$$

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

A morfologia das amostras obtidas por injeção foi analisada utilizando a microscopia eletrônica de varredura. As fotomicrografias das superfícies fraturadas dos fragmentos foram obtidas com o microscópio eletrônico de varredura modelo compacto da Jeol modelo JSM 6010 LA. As amostras foram fraturadas em imersão de N<sub>2</sub> líquido, fixados em suporte metálico e submetidos à câmara de vácuo. Não houve a necessidade de metalização das superfícies fraturadas para a obtenção das fotomicrografias, devido ao uso de baixa voltagem (1 kV), baixa magnificação e imagem de elétrons secundários. A distância de leitura foi de 14 mm.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A organização estabelecida na apresentação dos resultados esta apresentada na Tabela 7.

A **1ª parte** do trabalho mostra a investigação da utilização do PP puro com diferentes teores de POM e do aditivo d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>, bem como as caracterizações utilizadas, sendo que esta etapa foi denominada de *Seleção dos teores de oxidantes*. Estas composições (PP1, PP2, PP3, PP4, PP5, PP6, PP7 e PP8) foram caracterizadas por Índice de fluidez (IF), propriedades mecânicas (PM), espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), tempo de oxidação indutiva (OIT) e ressonância magnética nuclear (RMN). Ainda nesta etapa, as mesmas formulações foram submetidas ao envelhecimento térmico, por meio da exposição em estufa com ar circulante aquecido e posteriormente foram novamente caracterizadas por PM, FTIR e DSC.

A **2ª parte** do trabalho iniciada a partir da escolha das composições (PP3 e PP8) de melhor desempenho quanto aos objetivos do estudo, foi denominada de *Preparação com TPS*. Essa etapa consistiu em reproduzir a preparação das composições PP1 (referência), PP3 (PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e PP8 (PP/POM) com diferentes teores (10, 20 e 30%, em massa) de amido termoplástico (TPS). As caracterizações utilizadas foram IF, PM e DSC.

A **3ª parte** consistiu em submeter às composições com TPS utilizadas na 2ª etapa em solo simulado para observar a evolução do processo de biodegradação em solo simulado. A perda de massa destas composições foi caracterizada por PM, AC e MEV.

Tabela 7. Organização de apresentação dos resultados

1ª Parte – Seleção dos teores de oxidantes									
Amostras			Composições						
Materiais puros			Composições PP/POM				Composições PP/d <sub>2</sub> w <sup>®</sup>		
PP	POM	d <sub>2</sub> w <sup>®</sup>	PP2	PP4	PP6	PP8	PP3	PP5	PP7
Caracterizações									
IF	PM	FTIR	DSC	TGA	OIT	RMN			
Envelhecimento térmico									
PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6	PP7	PP8		
Caracterizações									
			PM	FTIR	DSC				
2ª Parte – Preparação com TPS									
Amostras			Composições						
Materiais puros			PP1 com TPS		PP3 com TPS			PP8 com TPS	
PP1 e TPS	PP1 <sub>10</sub>	PP1 <sub>20</sub>	PP1 <sub>30</sub>	PP1 <sub>10</sub>	PP1 <sub>20</sub>	PP1 <sub>30</sub>	PP8 <sub>10</sub>	PP8 <sub>20</sub>	PP8 <sub>30</sub>
Caracterizações									
			IF	PM	DSC				
3ª Parte – Biodegradação em solo simulado									
PP1 <sub>10</sub> PP1 <sub>20</sub> PP1 <sub>30</sub> PP1 <sub>10</sub> PP1 <sub>20</sub> PP1 <sub>30</sub> PP8 <sub>10</sub> PP8 <sub>20</sub> PP8 <sub>30</sub>									
Caracterizações									
Perda de massa, AC e MEV									

### 5.1 Indicativo macroscópico da degradação do PP induzido por POM

Inicialmente procurou-se observar o efeito de pró-oxidação provocado pela mistura de PP com POM e também identificar os “limites” das condições (temperatura) de processamento das composições contendo POM.

Apenas para ilustrar, a Figura 39 mostra a imagem de corpos de prova de PP puro (PP1), POM puro e composições (PP2, PP6 e PP8), obtidos com diferentes temperaturas (180°C, 210°C e 250°C) pelo processo de injeção. Observam-se diferentes resultados de coloração dos corpos de prova em função das diferentes temperaturas de processo. A coloração inerente do PP e POM são reveladas a temperatura de injeção de 210°C. A diferença de coloração do PP e POM puros podem ser atribuídas a menor cristalinidade do PP e maior susceptibilidade a oxidação e em relação ao POM, no entanto, a injeção de PP com diferentes concentrações de POM (1, 3 e 10%, em massa) a temperatura mais baixa (180°C), revela pequena diferença de coloração em relação aos

materiais puros (PP1 e POM), indicando mudança no processo de transformação. Esta mudança é acentuada com a elevação da temperatura para 250°C. A literatura [88, 89] atribui à formação de cor à presença de grupos cromóforos, sendo neste caso, a possível formação de grupos contendo carbonila ( $>C=O$ ) e as insaturações ( $>C=C<$ ) alternadas por ligações simples na cadeia principal do PP.

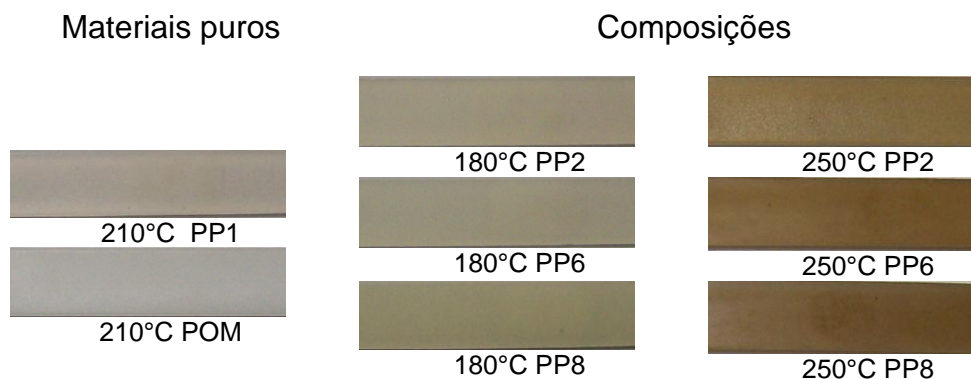


Figura 39. Ilustração dos corpos de provas das amostras injetadas com diferentes temperaturas.

Por meio da análise dos comportamentos das amostras nas diferentes condições de temperaturas em que foram utilizadas para a obtenção dos corpos-de-provas, foi possível identificar que na temperatura de 180°C há indícios de degradação do POM (mudança de coloração) e que o aumento da temperatura para 250°C, a mudança é mais intensa. Assim, este resultado preliminar sugere que na preparação das composições da 1ª etapa, que foram preparadas por extrusão, pelo menos em alguma das zonas de aquecimento, fosse utilizada a temperatura de 250°C. Isso poderá favorecer a degradação do POM que por sua vez pode provocar alguma oxidação do PP.

## 5.2 Índice de fluidez

O Índice de fluidez pode ser relacionado à medida inversa da viscosidade e pode ser utilizado para estimar, nos casos de misturas, a interação entre as fases nas composições [128]. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 8 e ilustrados na Figura 40. O PP puro apresenta o menor IF de todas as amostras, indicando que possui a maior viscosidade sob as condições de teste. O aumento de concentração de POM aumentou o IF das composições (PP2, PP4, PP6 e PP8), indicando provavelmente imiscibilidade entre as fases (PP/POM), pois as variações das medições obtidas é proporcional à concentração em massa do POM na matriz de PP.[128]. Entretanto, com a adição de d2w<sup>®</sup> no PP, composições PP3, PP5 e PP7, o comportamento de fluxo foi invertido, ou seja, a tendência mostra claramente a diminuição do IF com o

correspondente aumento de concentração de  $d_2w^{\text{®}}$  no PP. Uma parcial miscibilidade entre o material veículo do aditivo e a matriz de PP pode justificar este resultado, mas a possibilidade de degradação das fases matriz e dispersa, gerando reticulação do material veículo do aditivo (fase dispersa) e PP (matriz), também devem ser consideradas. [114, 129].

Tabela 8. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão do índice de fluidez das composições e materiais puros.

Composições	IF (g/10min)
PP1 – PP 100/0	$1,53 \pm 0,01$
PP2 – PP/POM 100/1	$1,70 \pm 0,01$
PP3 – PP/ $d_2w^{\text{®}}$ 100/1	$2,67 \pm 0,06$
PP4 – PP/POM 100/2	$1,74 \pm 0,02$
PP5 – PP/ $d_2w^{\text{®}}$ 100/2	$2,57 \pm 0,06$
PP6 – PP/POM 100/3	$1,86 \pm 0,01$
PP7 – PP/ $d_2w^{\text{®}}$ 100/3	$2,08 \pm 0,02$
PP8 – PP/POM 100/10	$2,12 \pm 0,01$
$d_2w^{\text{®}}$	$41,82 \pm 0,11$
POM	$7,39 \pm 0,01$

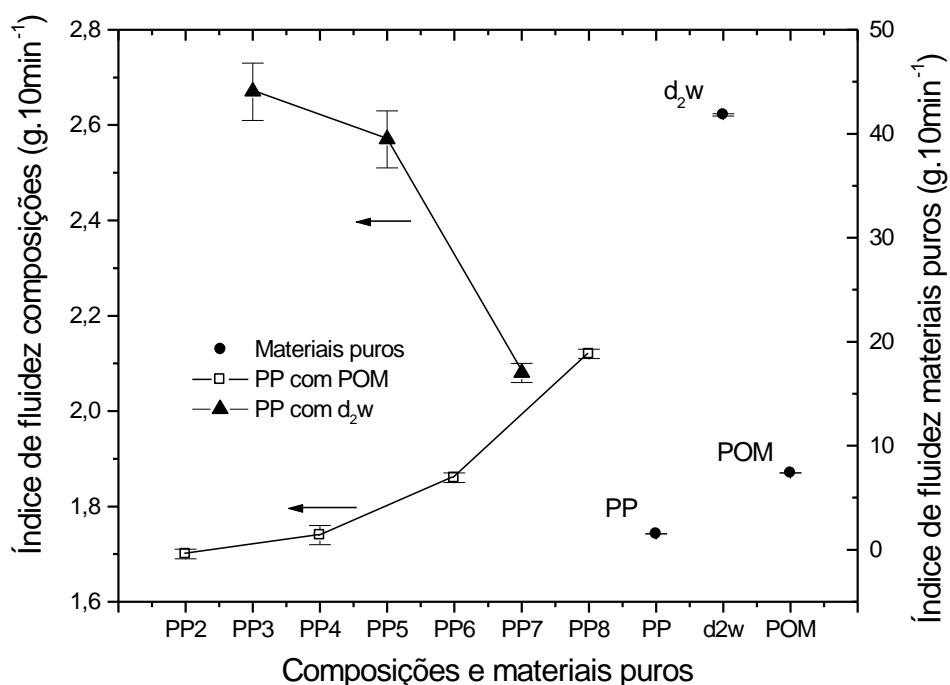


Figura 40. Resultados médios com seus respectivos estimativas do desvio padrão do IF das composições (PP/POM, PP/  $d_2w^{\text{®}}$ ) e materiais puros (PP,  $d_2w^{\text{®}}$  e POM).

### 5.3 Propriedades mecânicas

Os principais parâmetros que influem no comportamento mecânico de polímeros são: estrutura química, grau de cristalinidade, massa molar, presença de plastificante, teor de umidade, presença de co-monômeros, presença de agentes de reforço ou de elastômeros. A variação das propriedades mecânicas fornece evidências indiretas do processo de degradação, mas não há como detectá-las diretamente. Por meio das propriedades de interface das misturas ocorre não somente a transferência de tensão como também interação entre os processos degradativos de difusão dos voláteis liberados da menor fase (fase de POM e  $d_2w^{\text{®}}$ ) dispersas no PP. Os resultados da resistência à tração no escoamento e módulo de elasticidade dos corpos-de-prova sem envelhecimento de PP1 e composições com POM e  $d_2w^{\text{®}}$ , estão organizados na Tabela 9 e são apresentados nas Figuras 41 e 42.

Observa-se na Figura 38 maior estimativas do desvio padrão das composições contendo  $d_2w^{\text{®}}$  em comparação ao POM. Provavelmente esta diferença esta relacionada com a dispersão do aditivo na matriz de PP, pois o  $d_2w^{\text{®}}$  foi incorporado ao PP na forma granular enquanto que o POM na forma de pó. Esta hipótese favorece a interação dos processos degradativos entre PP/POM, durante a fase de preparação das amostras. Quanto às diferenças dos valores de resistência à tração das duas composições, pode-se atribuir as diferenças de resistência mecânica inerente do material veículo do aditivo  $d_2w^{\text{®}}$  e do POM. As diferenças nos valores do módulo de elasticidade também revelam as diferenças de rigidez do aditivo  $d_2w^{\text{®}}$  e do POM [128]. Entretanto observa-se elevada estimativa do desvio padrão no PP1 (puro) e na composição PP8 nos resultados do módulo de elasticidade. Na obtenção dos corpos-de-prova foi observado o aparecimento aleatório de pequenas bolhas, incluindo o PP puro. Provavelmente a elevada estimativa do desvio no módulo de elasticidade seja resultado destas bolhas, mas o resultado não se pode atribuir as diferentes composições dos corpos-de-prova.

Tabela 9. Valores médios e estimativas do desvio padrão das propriedades mecânicas do PP puro (PP1) e composições com d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e com POM antes do envelhecimento térmico

Composições	Resistência à tração no escoamento (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
PP1	31 ±1	646 ±48
PP2	31 ±2	622 ±42
PP3	23 ±7	595 ±26
PP4	31 ±1	663 ±15
PP5	26 ±7	583 ±20
PP6	32 ±2	604 ±48
PP7	30 ±2	601 ±13
PP8	29 ±3	627 ±86

Os resultados da resistência à tração no escoamento e módulo de elasticidade dos corpos-de-prova com envelhecimento de PP1 e composições com POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>, estão organizados na Tabela 10 e são ilustrados nas Figuras 41 e 42. Observa-se a tendência de redução da resistência à tração (Figura 43) em todas as composições à medida que se aumenta a concentração dos aditivos nas composições. No entanto, a redução da propriedade é mais acentuada com a adição do aditivo d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> no PP. O módulo de elasticidade (Figura 44) indicou perda em todas as composições e também foi mais acentuada com a incorporação do aditivo d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>. A condição de envelhecimento térmico utilizada produziu maior degradação mecânica nas composições com d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>. Entretanto, Gröning e colaboradores [130] observaram e estabeleceram correlação entre a formação de produtos de degradação e a redução da resistência à tração durante a termo-oxidação de material virgem e reciclado. Esta correlação corrobora com o comportamento de resistência à tração da composição PP8 antes e após o envelhecimento, pois é conhecido na literatura que a resistência a tração do POM puro é maior que o PP puro [128]. Provavelmente a permanência dos voláteis formados em proximidade as cadeias, atuem como lubrificantes.

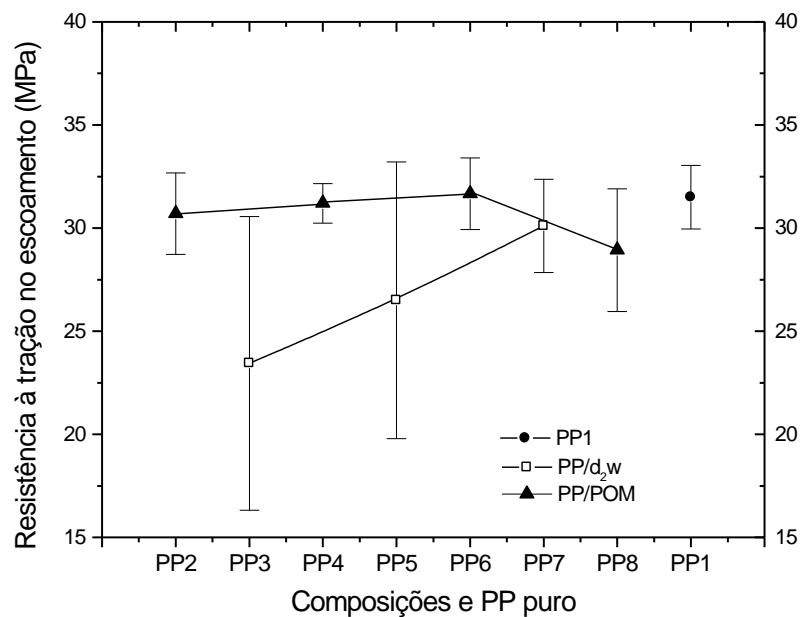


Figura 41. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão da resistência à tração no escoamento do PP puro (PP1) e composições com d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e com POM antes do envelhecimento térmico.

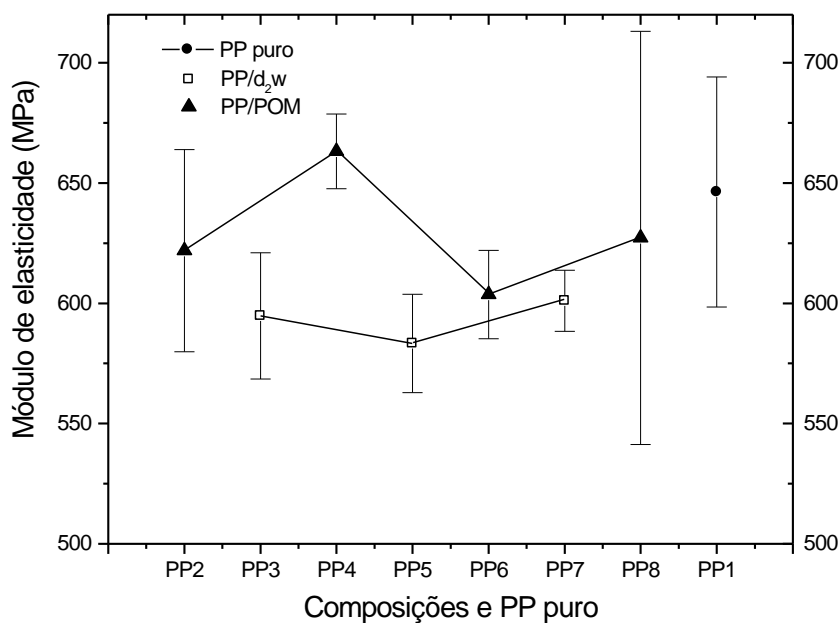


Figura 42. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão do módulo de elasticidade do PP puro (PP1) e composições com d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e com POM antes do envelhecimento térmico.



Tabela 10. Valores médios e estimativas do desvio padrão das propriedades mecânicas do PP puro (PP1) e composições com  $d_2w^{\text{®}}$  e com POM após o envelhecimento térmico de 7 dias-80C°.

Composições	Resistência à tração no escoamento (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
PP1	35,7 $\pm$ 0,7	738 $\pm$ 28
PP2	35,4 $\pm$ 0,7	750 $\pm$ 28
PP3	25,4 $\pm$ 0,6	642 $\pm$ 16
PP4	34,4 $\pm$ 0,3	689 $\pm$ 27
PP5	24,1 $\pm$ 0,2	574 $\pm$ 19
PP6	34,1 $\pm$ 0,3	664 $\pm$ 33
PP7	23,9 $\pm$ 0,3	522 $\pm$ 8
PP8	32,5 $\pm$ 0,9	675 $\pm$ 23

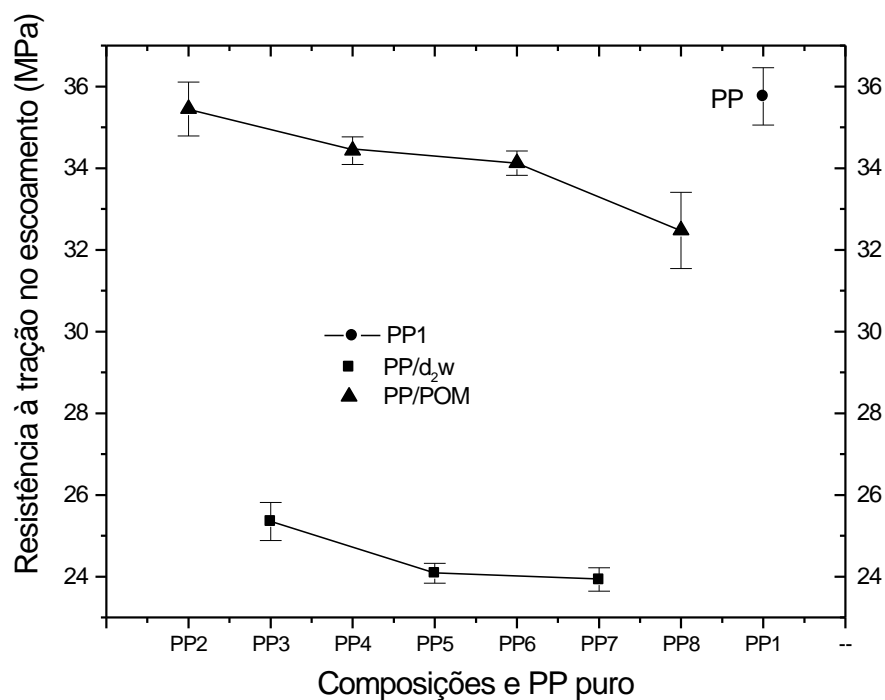


Figura 43. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão da resistência à tração no escoamento do PP puro (PP1) e composições com  $d_2w^{\text{®}}$  (PP3) e com POM (PP8) após o envelhecimento térmico de 7 dias-80C°.

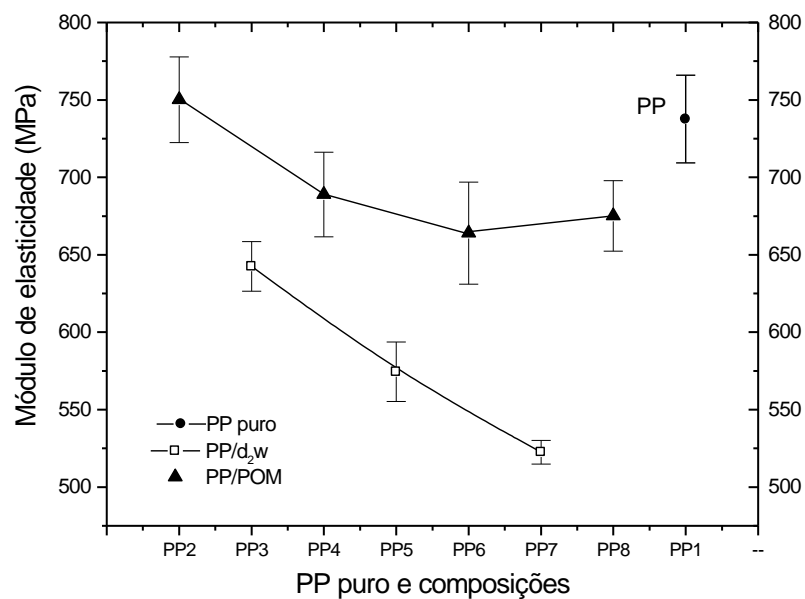


Figura 44. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão do módulo de elasticidade do PP puro (PP1) e composições com d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> (PP3) e com POM (PP8) após o envelhecimento térmico de 7 dias-80°C.

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

Os espectros de absorção característicos da região do infravermelho para os materiais puros (PP, POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) são apresentadas na Figura 45. Os espectros apresentam semelhanças, principalmente o espectro do PP e do d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>, no entanto, a imagem ampliada da região de 830-500 cm<sup>-1</sup> mostra a presença do grupo -CH<sub>2</sub> em sequência n= 4, característico do PE [129]. Isso sugere que o aditivo d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> utiliza uma matriz de PE.

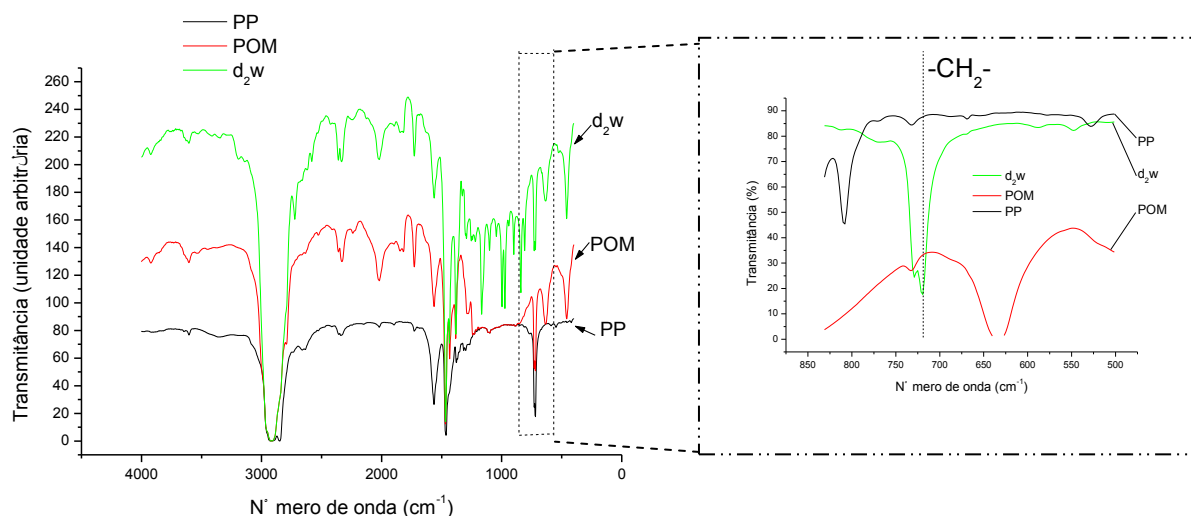


Figura 45. Espectros de FTIR dos materiais puros (PP, d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e POM) no intervalo de comprimento de onda de (4000-400 cm<sup>-1</sup>).

A cristalização do POM tem sido amplamente estudada e sabe-se que é comum a presença de cristais hexagonais formados por cadeias com conformação helicoidal. Estes cristais são formados por cadeias dobradas (FCC) e por cadeias estendidas (ECC). A formação híbrida do cristal FCC e ECC é revelada na banda de  $632\text{ cm}^{-1}$  (Figura 46) [131] em diferentes concentrações de POM no PP. Segundo estudos [131], a formação de FCC apresenta velocidade de cristalização superior à estrutura ECC, no entanto, o processo de resfriamento não isotérmico produz a formação híbrida e a distribuição destas estruturas são dependentes da massa molar do polímero e como consequência do processo de degradação do POM. Por meio da Figura 46 é possível observar um aumento da absorção da banda  $632\text{ cm}^{-1}$  proporcionalmente a concentração de POM. Provavelmente a mudança de absorção da banda  $632\text{ cm}^{-1}$  no reprocessamento (reciclagem mecânica) das misturas com PP/POM revele a quantidade de POM degradado na mistura.

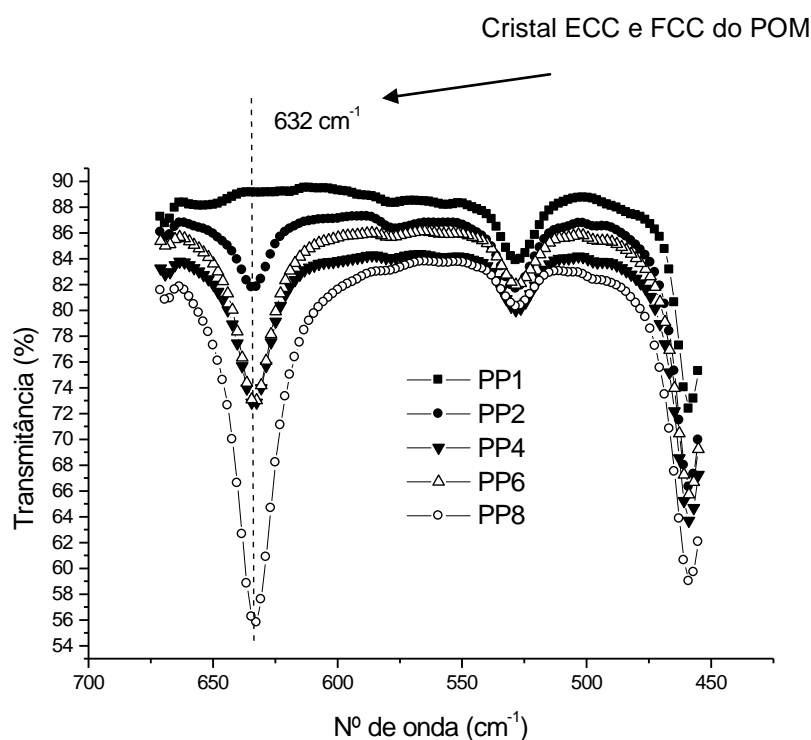


Figura 46. Espectros de FT-IR das composições PP/POM e PP puro PP1 no intervalo de comprimento de onda de  $450$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ .

As reações de oxidação levam a formação de diferentes grupos químicos ligados à cadeia polimérica, os principais, considerando as poliolefinas, são os hidroperóxidos e as cetonas. Os grupos carbonila se formam a partir dos grupos hidroperóxido [132].

Os compostos contendo carbonila ( $>C=O$ ) são os produtos resultantes na sua maior parte da oxidação e eles são observados nos espectros de FTIR na região entre 1680 e 1780  $\text{cm}^{-1}$  como bandas sobrepostas correspondentes principalmente aos ácidos (1712  $\text{cm}^{-1}$ ), cetonas (1720  $\text{cm}^{-1}$ ), aldeídos (1730  $\text{cm}^{-1}$ ), ésteres (1743  $\text{cm}^{-1}$ ) e lactonas (1785  $\text{cm}^{-1}$ ) [133]. A referência [132] sugere os intervalos de comprimento de onda de 1880-1650  $\text{cm}^{-1}$  e no intervalo de comprimento de onda de 3600-3250  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à ocorrência de compostos contendo carbonila e grupos hidroperóxidos, respectivamente. Nas Figuras 47-56, são apresentados os índices de carbonila e hidroxila das composições antes e após o envelhecimento.

Para avaliar o efeito do envelhecimento térmico do PP com a incorporação de  $d_2w^{\circledR}$  e POM por FTIR, foram calculados a partir dos espectros obtidos, o Índice de Carbonila (IC) e o Índice de Hidroxila (IH), segundo a relação a seguir:

$$IC = \frac{Abs_{1725}}{Abs_{2722}} \quad \text{Eq. (12)}$$

$$IH = \frac{Abs_{3500}}{Abs_{2722}} \quad \text{Eq. (13)}$$

Sendo:

IC = Índice de Carbonila

$Abs_{1725}$  = Absorbância em 1725  $\text{cm}^{-1}$

$Abs_{2722}$  = Absorbância em 2722  $\text{cm}^{-1}$

IH = Índice de Hidroxila

$Abs_{3500}$  = Absorbância em 3500  $\text{cm}^{-1}$

O valor de absorbância na região de 1725  $\text{cm}^{-1}$  e 3500  $\text{cm}^{-1}$  revela a presença de carbonilas e hidroxilas [88, 134], respectivamente e o valor de absorbância do pico 2722  $\text{cm}^{-1}$  relaciona às vibrações moleculares angulares do grupo CH e axial do grupo  $CH_3$  sugerido em outras referências [135, 136, 137] para normalizar os espectros de IR por meio da comparação de absorções de outros picos, que é insensível à degradação oxidativa do PP homopolímero [132]. Na Tabela 11 estão apresentados os resultados dos cálculos do IC e IH das composições e materiais puros, antes e após o envelhecimento térmico. Nas Figuras 49 a 56, são ilustrados os resultados e suas variações. Observa-se na Figura 47 o aumento do IC após o envelhecimento para as composições contendo

$d_2w^{\text{®}}$  e POM em relação ao PP1 (PP puro). Destaca-se o aumento do IC da composição PP3 (PP/ $d_2w^{\text{®}}$ ) e a composição PP8 (PP/POM) após o envelhecimento, entretanto o PP8 apresenta comportamento degradante mesmo antes do envelhecimento, enquanto o PP3, bem como as outras composições contendo  $d_2w^{\text{®}}$  (PP5 e PP7), apresentou certa estabilidade antes do envelhecimento. A Figura 51 evidencia a degradação da composição PP8 após o envelhecimento térmico, destacado pela presença da banda próximo a  $1743\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a formação de formaldeído [138]. Na composição PP2 observa-se efeito estabilizante, ou seja, o IC após o envelhecimento é menor que antes do envelhecimento. Esta exceção na formação de Carbonilas (Figura 47), sugere que na concentração investigada (1%, em massa, de POM), os radicais formados, por exemplo, na decomposição dos hidroperóxidos, ocorre a eliminação dos compostos voláteis formados do POM e que com o aumento da concentração deste não há efeito adicional de estabilização, mas sim o efeito pró-degradante, conforme observado na composição PP8.

O Índice de Hidroxila (Figura 48) apresenta comportamento semelhante ao IC observado na Figura 47, mas a composição PP8 apresentou degradação elevada antes do envelhecimento térmico, indicando provavelmente maior susceptibilidade na formação de nOH (ácido acético) [111] no processamento, com ausência ou menor oferta de Oxigênio nos processos de extrusão das composições e também na injeção dos corpos-de-prova. Pode-se resumir que o aumento da concentração do aditivo  $d_2w^{\text{®}}$  não houve aumento adicional de degradação, enquanto com o aumento da concentração do POM no PP há um aumento da degradação térmica acima da concentração da composição PP6 (3%, em massa).

Tabela 11. Valores dos Índices de Carbonila e Hidroxila das composições (PP/POM e PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e material puro (PP1) antes e após o envelhecimento térmico.

Composições e materiais puros	Sem envelhecimento		Com envelhecimento	
	Índice de Carbonila	Índice de Hidroxila	Índice de Carbonila	Índice de Hidroxila
PP1	0,28	0,20	0,28	0,28
PP2	0,30	0,23	0,27	0,24
PP3	0,30	0,21	0,48	0,37
PP4	0,28	0,22	0,34	0,29
PP5	0,31	0,23	0,35	0,27
PP6	0,27	0,21	0,32	0,30
PP7	0,28	0,21	0,37	0,31
PP8	0,36	0,35	0,57	0,39
d <sub>2</sub> w <sup>®</sup>	0,60	0,58	-	-
POM	1,47	1,16	-	-

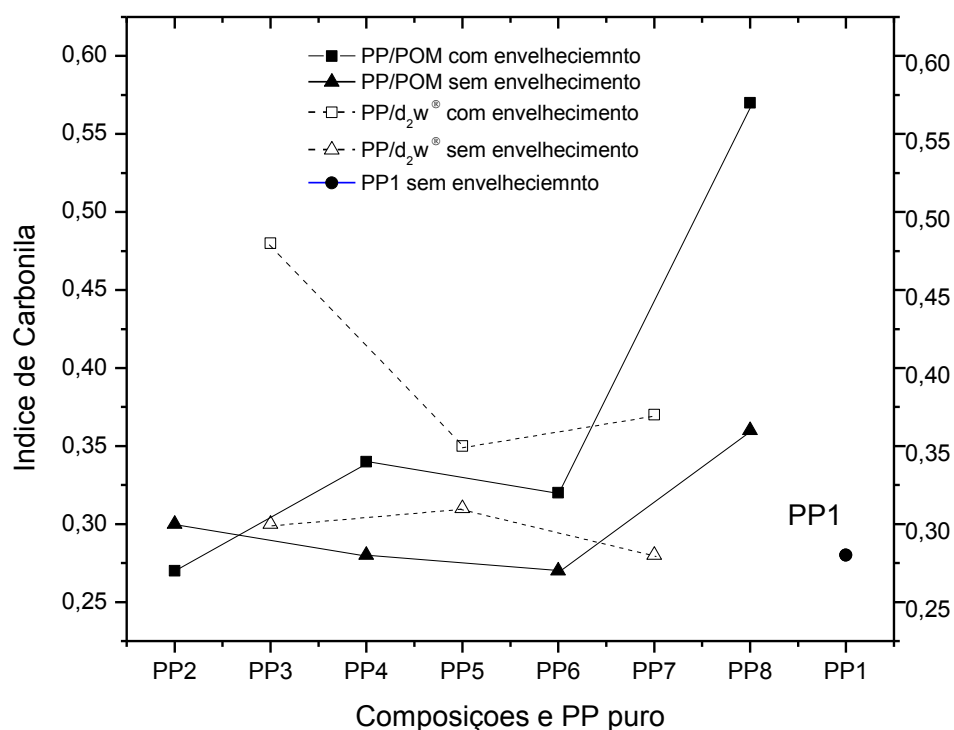


Figura 47. Variações dos Índices de Carbonila das composições (PP/POM e PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e material puro (PP1) antes e após o envelhecimento térmico.

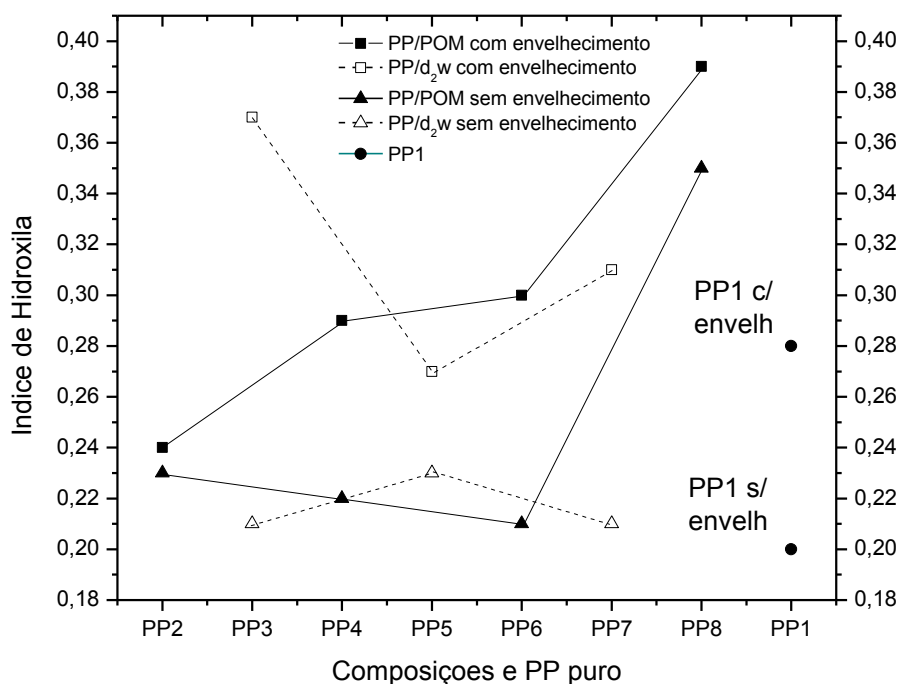


Figura 48. Variações dos Índices de Hidroxila das composições (PP/POM e PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e material puro (PP1) antes e após o envelhecimento térmico.

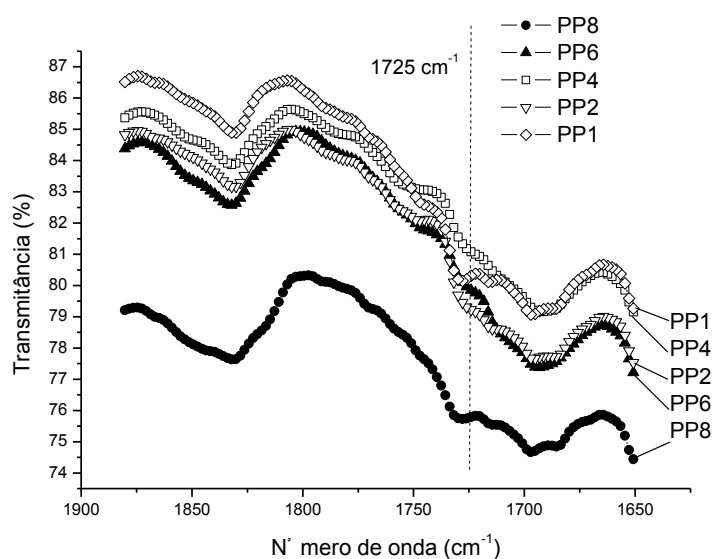


Figura 49. Espectros de FTIR das composições PP/POM e PP puro PP1 no intervalo de comprimento de onda de (1880-1650 cm<sup>-1</sup>) sem envelhecimento.

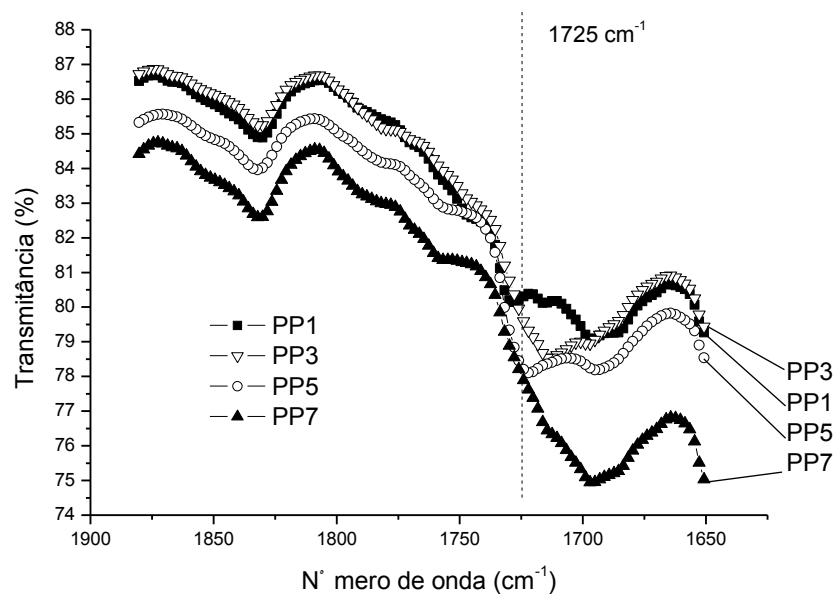


Figura 50. Espectros de FTIR das composições PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP puro PP1 no intervalo de comprimento de onda de (1880-1650 cm<sup>-1</sup>) sem envelhecimento.

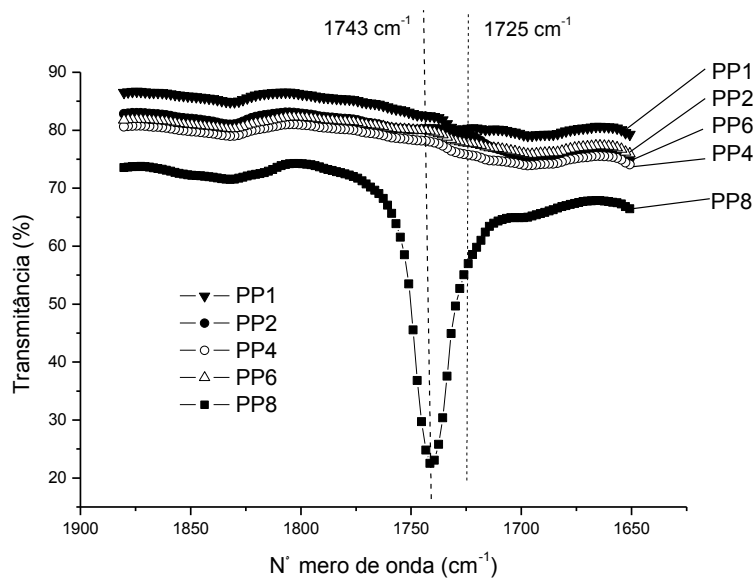


Figura 51. Espectros de FTIR das composições PP/POM e PP puro PP1 no intervalo de comprimento de onda de (1880-1650 cm<sup>-1</sup>) com envelhecimento.



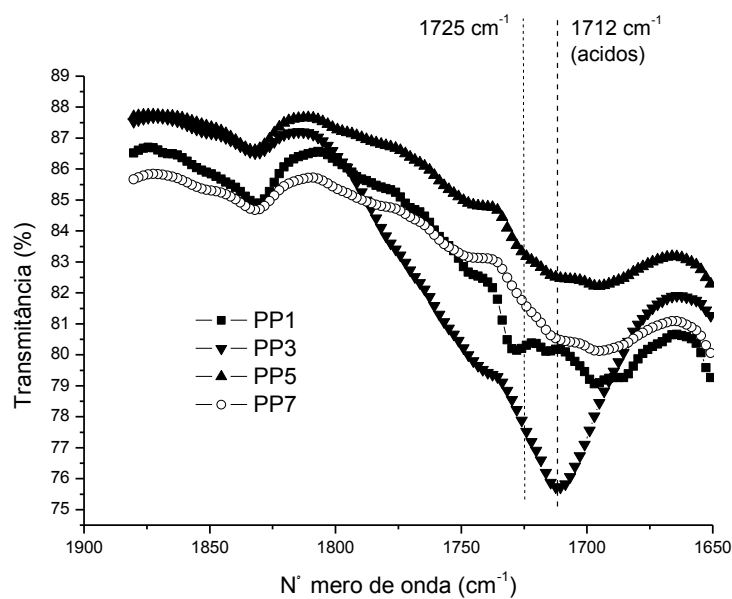


Figura 52. Espectros de FT-IR das composições PP/ $\text{d}_2\text{w}^{\text{®}}$  e PP puro PP1 no intervalo de comprimento de onda de ( $1880\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ ) com envelhecimento.

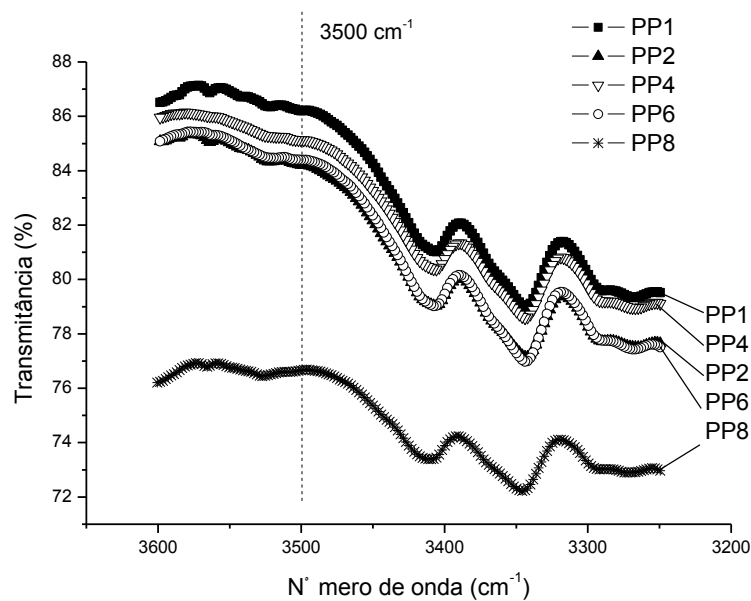


Figura 53. Espectros de FT-IR das composições PP/POM e PP puro (PP1) sem envelhecimento no intervalo de comprimento de onda de ( $3600\text{-}3250 \text{ cm}^{-1}$ ).

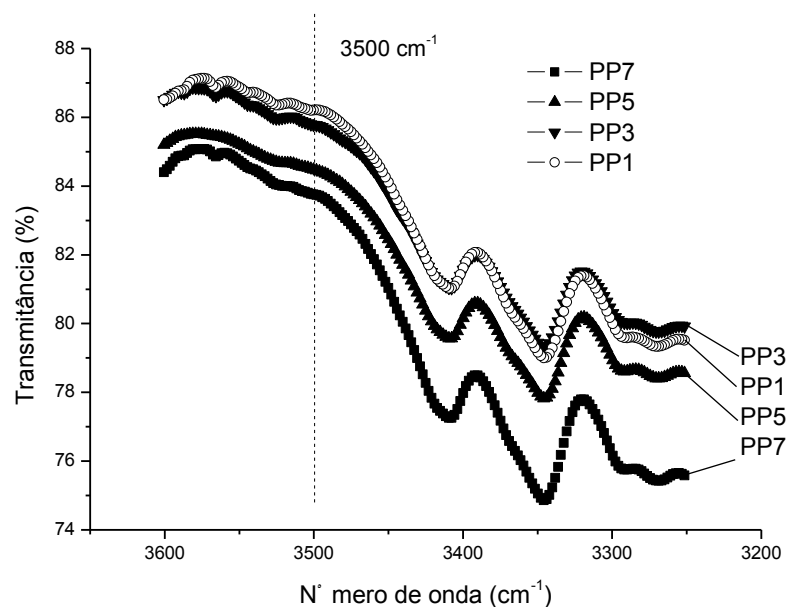


Figura 54. Espectros de FT-IR das composições PP/ $\text{d}_2\text{w}^2$  e PP puro (PP1) sem envelhecimento no intervalo de comprimento de onda de ( $3600\text{-}3250 \text{ cm}^{-1}$ ).

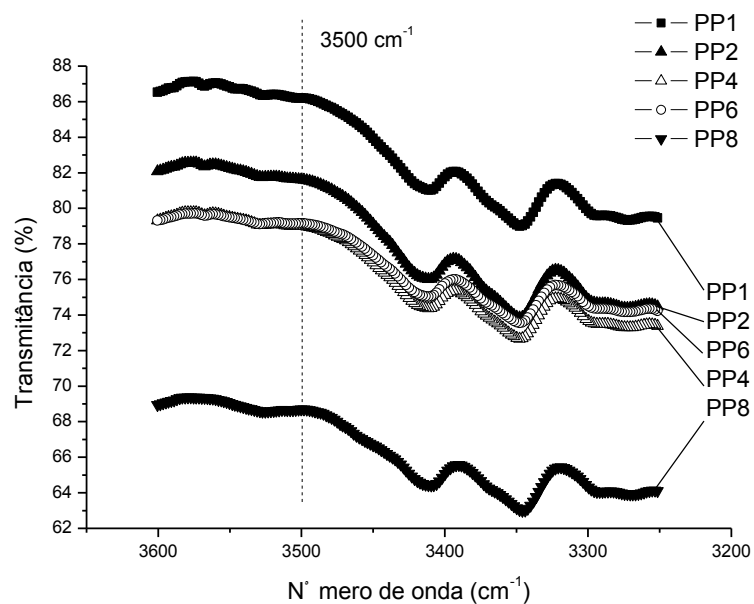


Figura 55. Espectros de FT-IR das composições PP/POM e PP puro (PP1) com envelhecimento no intervalo de comprimento de onda de ( $3600\text{-}3250 \text{ cm}^{-1}$ ).

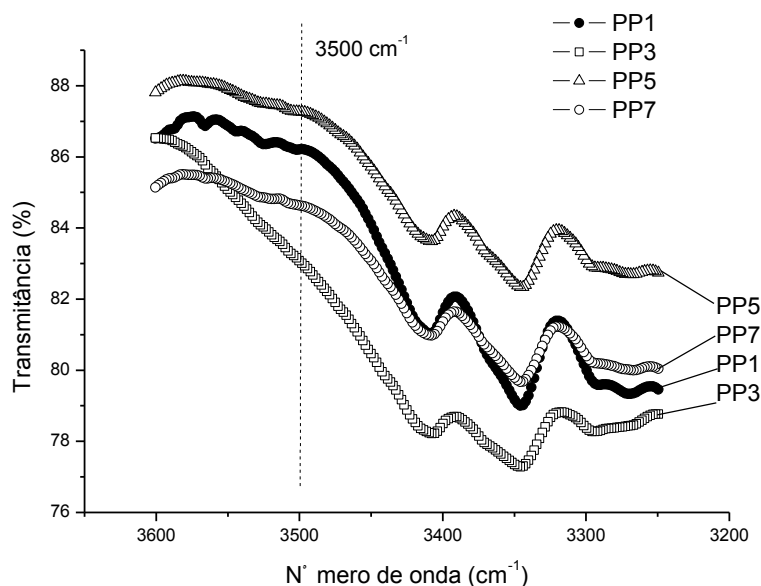


Figura 56. Espectros de FT-IR das composições PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP puro (PP1) com envelhecimento no intervalo de comprimento de onda de (3600-3250 cm<sup>-1</sup>).

## 5.5 Análises térmicas

### 5.5.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Como já apresentado na revisão bibliográfica no capítulo denominado de *Degradação da mistura de polímeros*, a degradação vai depender fortemente do nível de *miscibilidade* dos componentes da mistura. Na região miscível a migração dos produtos de degradação é direta, enquanto que em misturas com formação de fases, a migração depende da relação de superfície/volume dos domínios formados. As Figuras 57 e 58 mostram as curvas endotérmicas dos pares de materiais puros PP e POM, PP e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>, respectivamente com as curvas das composições (PP8 e PP5) resultantes das misturas. Destaca-se nas Figuras os respectivos valores dos picos referente a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ). O deslocamento do valor da  $T_m$  em direção ao valor da  $T_m$  da fase dispersa indica miscibilidade parcial entre as fases [125].

Além da relação de superfície/volume dos domínios formados em misturas não miscíveis, o efeito de interface, modificado pela nucleação e crescimento dos *esferulitos* foi abordado por Long [139] e colaboradores em seu trabalho de revisão da cinética de cristalização de polímeros (Figura 59).

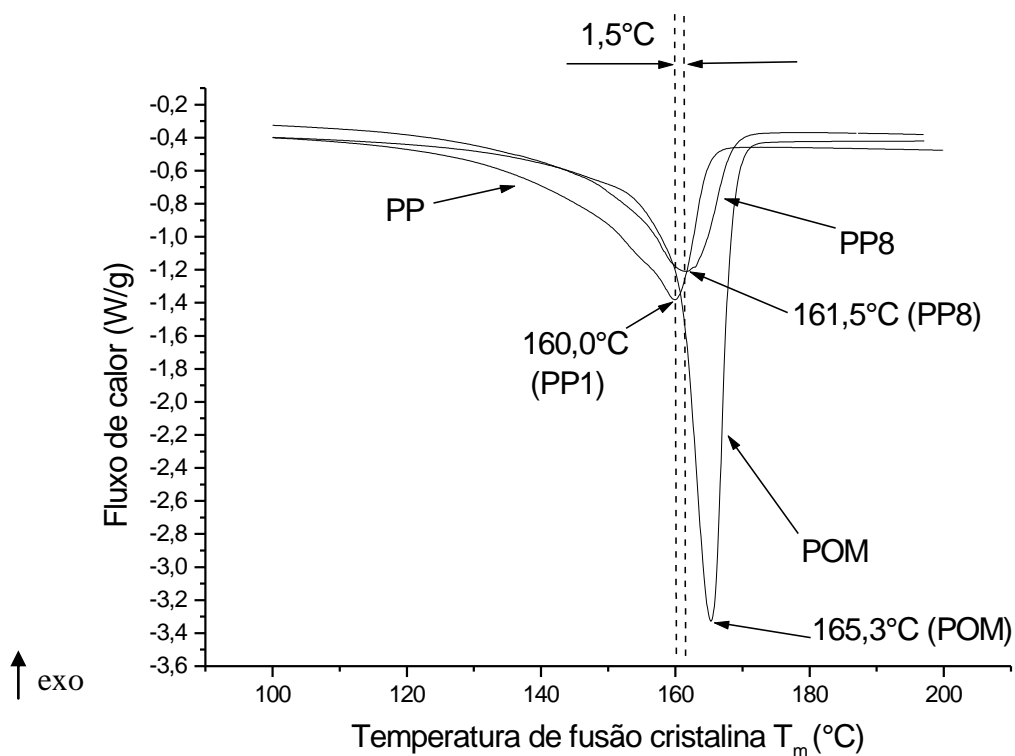


Figura 57. Ilustração do comportamento da  $T_m$  dos materiais puros (PP, POM e  $d_2w^{\text{®}}$ ) e composições PP/POM.

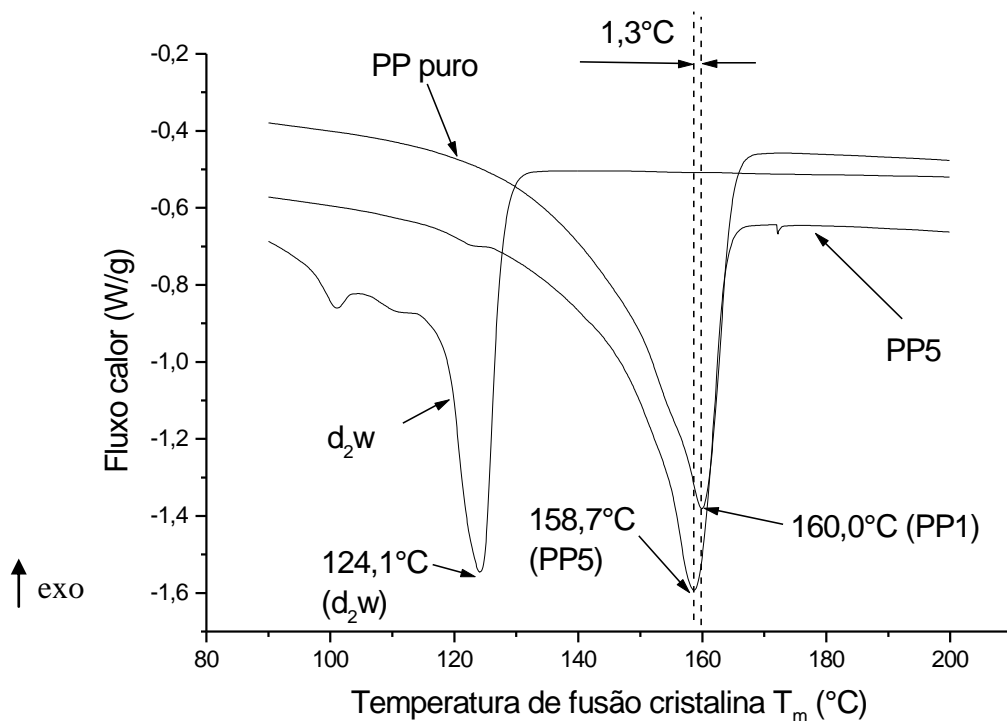


Figura 58. Ilustração do comportamento da  $T_m$  dos materiais puros (PP, POM e  $d_2w^{\text{®}}$ ) e composições PP/ $d_2w^{\text{®}}$ .

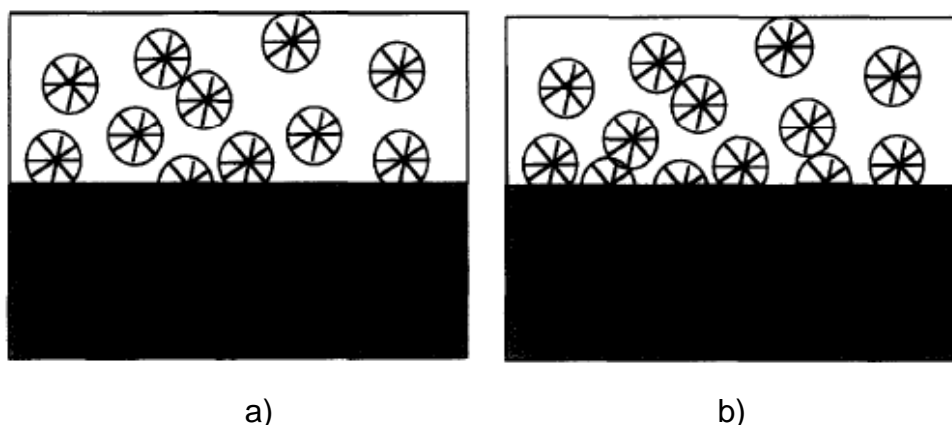


Figura 59. Representação esquemática entre da interface de dois polímeros. A camada superior de a e b representa o PP isotático (PPi): a) polímero com interface inerte (polietileno linear de baixa densidade) e b) polímero com interface ativa (estireno-etileno-butileno-estireno copolímero, SEBS) [139].

Os compatibilizantes podem afetar significativamente a nucleação através de sua interface compatível. Para a mistura de PPi/SEBS, o número de núcleos por unidade de área, aumentou após a mistura com SEBS (Figura 59b). Sendo assim pode-se formular duas hipóteses para o aumento no número de núcleos: (i) a interface entre PPi/SEBS atua como um centro de nucleação ou (ii) a atividade dos núcleos em SEBS migrou para o PPi durante o processo de mistura, neste caso, a diferença de viscosidade entre fases matriz e dispersa sob fluxo cisalhante (processamento) deve ser considerada. Portanto os resultados obtidos em DSC com vistas ao entendimento da degradação pode indicar novos caminhos no complexo processo de investigação de degradação de misturas, principalmente no seu reprocessamento (reciclagem). As hipóteses formuladas por Long e colaboradores [139], não foram objeto de estudo desta caracterização, no entanto, provavelmente houve mudança na cinética de cristalização das composições PP6 e PP8, mostrada na Figura 62 com a mudança do fluxo de calor na cristalização destas composições.

As Tabelas 12 e 13 apresentam os dados organizados das propriedades térmicas dos materiais puros (PP1, POM e  $d_2w^{\text{®}}$ ) e composições (PP/  $d_2w^{\text{®}}$  e PP/POM) antes e após o envelhecimento térmico, respectivamente. Os valores de  $T_m$  e as variações desta propriedade são mostradas nas Figuras 60 e 61.

Observa-se na Figura 60 a redução da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) para todas as composições contendo POM e  $d_2w^{\text{®}}$  após o envelhecimento térmico comparado as mesmas composições sem o envelhecimento, exceto a

composição PP2 (PP/POM) e a composição PP4 que não apresentou redução da  $T_m$ . As composições com  $d_2w^{\text{®}}$  (PP3, PP5 e PP7) e a composição PP6 (PP/POM), além da redução da  $T_m$ , surgiu novos picos endotérmicos (Figura 62), o que sugere que o processo de degradação térmica no estado sólido destas composições provocados pelos aditivos modificou a morfologia dos cristais.

As mudanças das temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) apresentada na Figura 61 das composições contendo  $d_2w^{\text{®}}$  (PP3, PP5 e PP7), mostram redução da  $T_c$  proporcional ao aumento de concentração do  $d_2w^{\text{®}}$  que apresenta  $T_c$  inferior ao PP puro. O valor de  $T_c$  das composições PP/ $d_2w^{\text{®}}$  após o envelhecimento apresentou pouca variação da  $T_c$ , apenas pequena redução na composição intermediária PP5. O mesmo não é observado nas composições PP/POM (PP2, PP4, PP6 e PP8), ou seja, a  $T_c$  das composições PP2, PP4 e PP6 permanecem estáveis antes do envelhecimento térmico em aproximadamente 5°C acima da  $T_c$  do PP puro. Vale destacar que este resultado é desejado no processamento por injeção, pois permite redução no tempo de resfriamento. A composição PP8 diminuiu a  $T_c$  em relação as outras composições e principalmente em comparação ao POM puro. Este resultado sugere mudança morfológica do POM provavelmente devido a sua degradação térmica.

Tabela 12. Propriedades térmicas dos materiais puros (PP1, POM e  $d_2w^{\text{®}}$ ) e composições PP/  $d_2w^{\text{®}}$  e PP/POM antes do envelhecimento

Composições	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	% Crist.
PP 100%	160,0	89,7	124,9	96,7	42,9
PP2 100/1	160,1	93,6	125,4	90,7	44,8
PP3 100/1	158,8	85,8	122,2	94,3	41,1
PP4 100/2	160,2	96,9	125,3	93,6	46,4
PP5 100/2	158,7	87,2	119,7	94,8	41,7
PP6 100/3	160,1	97,8	125,4	93,9	46,8
PP7 100/3	160,2	80,8	117,4	86,7	38,7
PP8 100/10	161,5	89,3	118,6	95,6	42,7
POM 100%	165,3	138,5	142,2	136,5	42,5
$d_2w^{\text{®}}$ 100%	124,1	114,3	107,5	116,5	-

Tabela 13. Propriedades térmicas dos materiais puros (PP1, POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e composições PP/ d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP/POM após envelhecimento

Composições	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	% Crist.
PP 100%	160,3	90,2	124,2	92,7	43,2
PP2 100/1	160,5	93,6	124,3	89,3	44,8
PP3 100/1	158,4/147,9/138,8	78,8	122,1/105,9	88,1/22,7	37,7
PP4 100/2	160,1	85,4	136,6/124,6	88,35	40,9
PP5 100/2	157,9/146,5/137,5	3,5/79,2	117,2/104,5	14,6/81,7	39,6
PP6 100/3	155,1/147,9/138,3	64,7	112,9/104,8	1,9/67,56	31,0
PP7 100/3	158,4/137,3	196,1	117,4/104,3	187,0	90,1
PP8 100/10	160,9	88,9	119,7	86,5	42,5

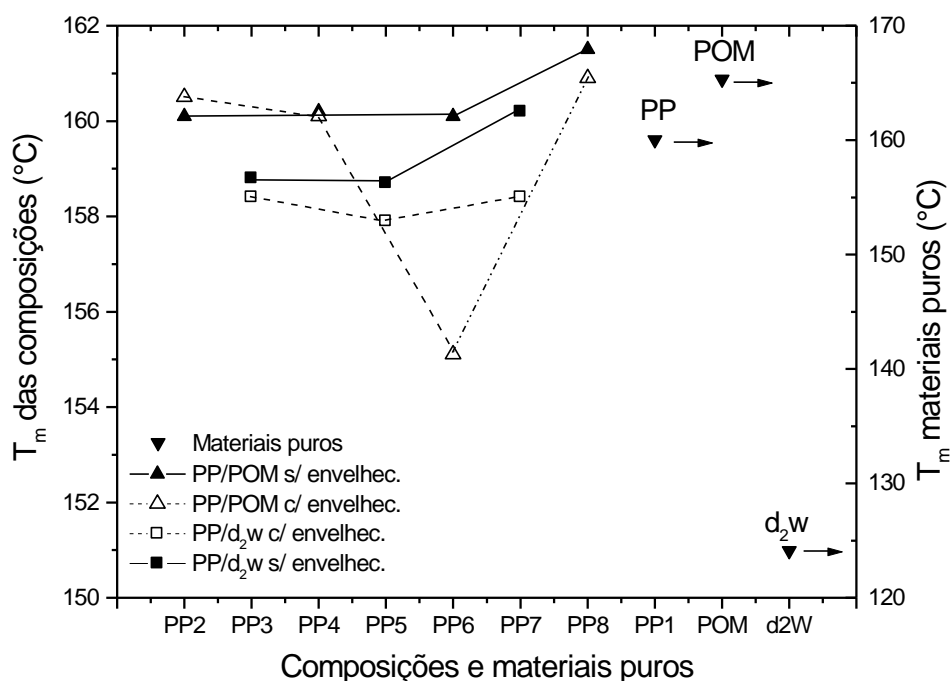


Figura 60. Temperaturas de fusão cristalina ( $T_m$ ) das composições (PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP/POM) e materiais puros (PP, POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) antes e após o envelhecimento térmico.

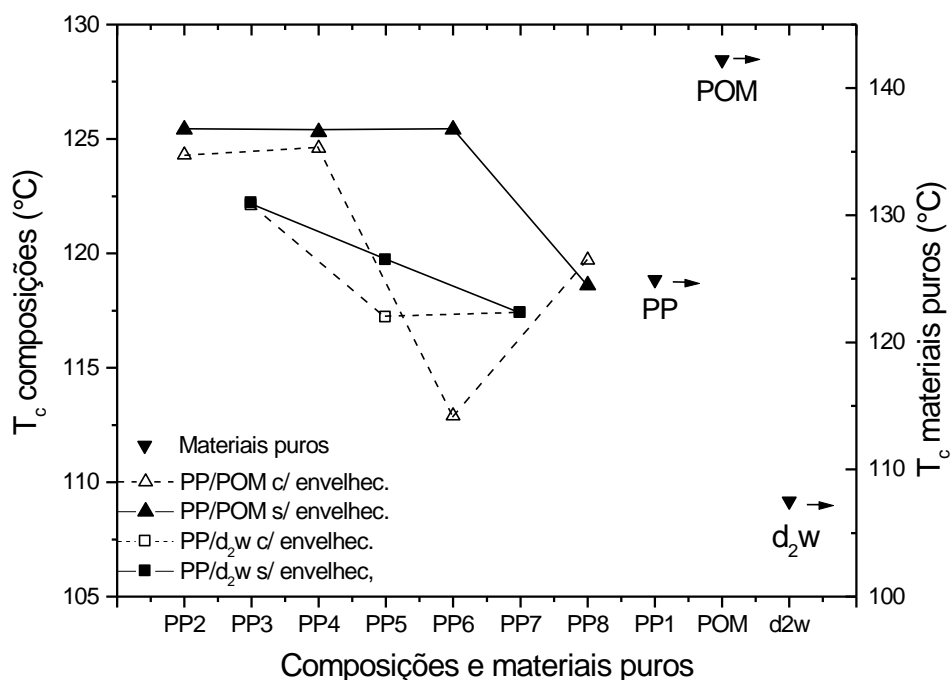


Figura 61. Temperatura de cristalização ( $T_c$ ) dos materiais puros (PP, POM e  $d_2w^{\text{®}}$ ) e composições (PP/ $d_2w^{\text{®}}$  e PP/POM) antes e após o envelhecimento térmico.

As Figuras 62 e 63 apresentam a derivada do fluxo de calor do processo de cristalização das composições PP/POM (PP2, PP4, PP6 e PP8) e PP/ $d_2w^{\text{®}}$  (PP3, PP5 e PP7), ambas sem envelhecimento térmico, respectivamente. Para as composições contendo POM observa-se o aparecimento de novos picos entre os picos do POM puro e do PP puro. Segundo referências [88, 125], as reações de degradação geralmente aparecem como processos exotérmicos e o comportamento endotérmico é uma resposta da despolimerização. Na curva da derivada do fluxo de calor na cristalização do POM puro (Figura 60), observa-se uma resposta endotérmica. A coexistência destes dois processos nas misturas PP/POM sugere mudança na temperatura de cristalização e formação de voláteis que são de difícil detecção por análise termogravimétrica (TGA) a temperaturas abaixo de 200°C. O processo de cristalização das composições PP/ $d_2w^{\text{®}}$  (Figura 63) não é observado picos de fluxo de calor na cristalização entre os picos dos materiais puros (PP e  $d_2w^{\text{®}}$ ).



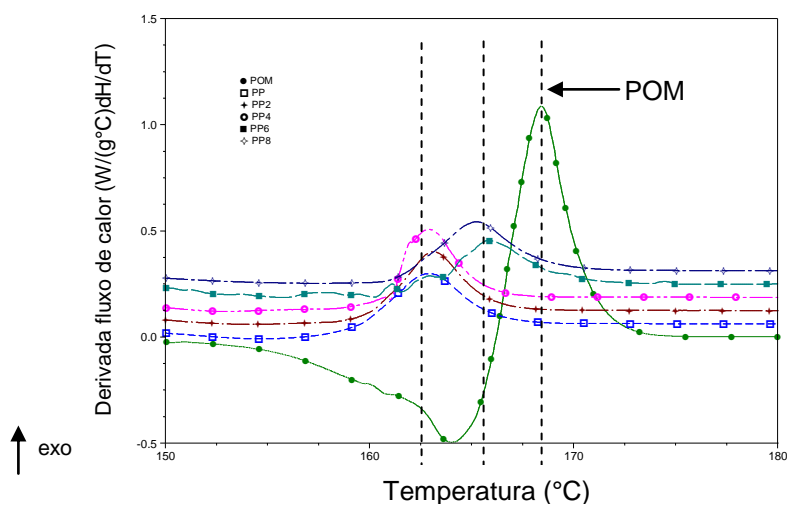


Figura 62. Derivada do fluxo de calor na cristalização dos materiais puros (PP1 e POM) e composições PP/POM (PP2, PP4, PP6 e PP8) sem envelhecimento térmico.

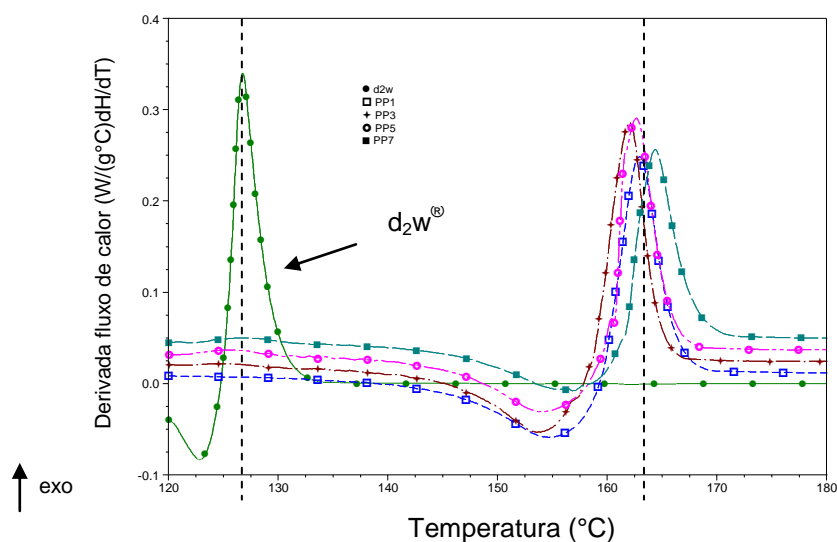


Figura 63. Derivada do fluxo de calor na cristalização dos materiais puros (PP1 e  $d_2w^{\text{®}}$ ) e composições PP/ $d_2w^{\text{®}}$  (PP3, PP5 e PP7) sem envelhecimento térmico.

Na Figura 64 são mostrados os valores da porcentagem de cristalinidade dos polímeros puros (POM e  $d_2w^{\text{®}}$ ) e composições (PP/POM e PP/ $d_2w^{\text{®}}$ ) antes e após o envelhecimento térmico. Observa-se para as

composições PP/POM, relativo aumento de cristalinidade (PP2, PP4 e PP6) e estabilidade do valor de cristalinidade antes do envelhecimento para a composição PP8. Nas composições de PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>, todas diminuíram a cristalinidade em comparação ao PP puro (PP1). A tendência de redução de cristalinidade antes do envelhecimento térmico ocorreu somente nas composições PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>. Este quadro sugere que o processo de degradação provocado por d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> no PP é mais susceptível à degradação mecânico-química exposta no processamento. As variações da cristalinidade observadas nas composições PP/POM, após o envelhecimento, variaram entre os limites de mudanças (PP2 e PP8) sem o envelhecimento, com tendência a diminuição da cristalinidade. Estas oscilações nos valores sugerem dependência da cinética de cristalização do PP em função da concentração do POM [139]. O mesmo comportamento não foi observado nas composições com diferentes teores do aditivo d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>, isto é, o aumento da cristalinidade acompanhou o aumento do teor de d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> no PP. O destaque é a composição com 3%, em massa, do aditivo d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> (PP7) que praticamente dobrou a porcentagem de cristalinidade. A referência [89] denomina de quimicristalização o aumento de cristalização gerado por maior aproximação das cadeias, provocado por cisões de segmentos moleculares nos emaranhados das fases amorfas e aumento da concentração de grupos polares.

Estes resultados com o aditivo d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> evidenciam o comportamento característico de fragmentação do material, ou seja, destruição inicial das regiões amorfas do polímero promovendo a recristalização das mesmas durante o período de degradação abiótica. Foi discutida na revisão no capítulo, *Aspectos teóricos de biodegradação* (Tabela 3 e Figura 17) a redução da taxa de biodegradação em regiões cristalinas do polímero, mesmo este sendo biodegradável. Este prolongamento no tempo de biodegradação, somados a outras características do PP como a elevada hidrofobicidade, produz um resíduo com prazo indeterminado de *mineralização* (condução ao “berço”). Portanto a “estratégia” de fragmentar e posteriormente biodegradar, produz incertezas.

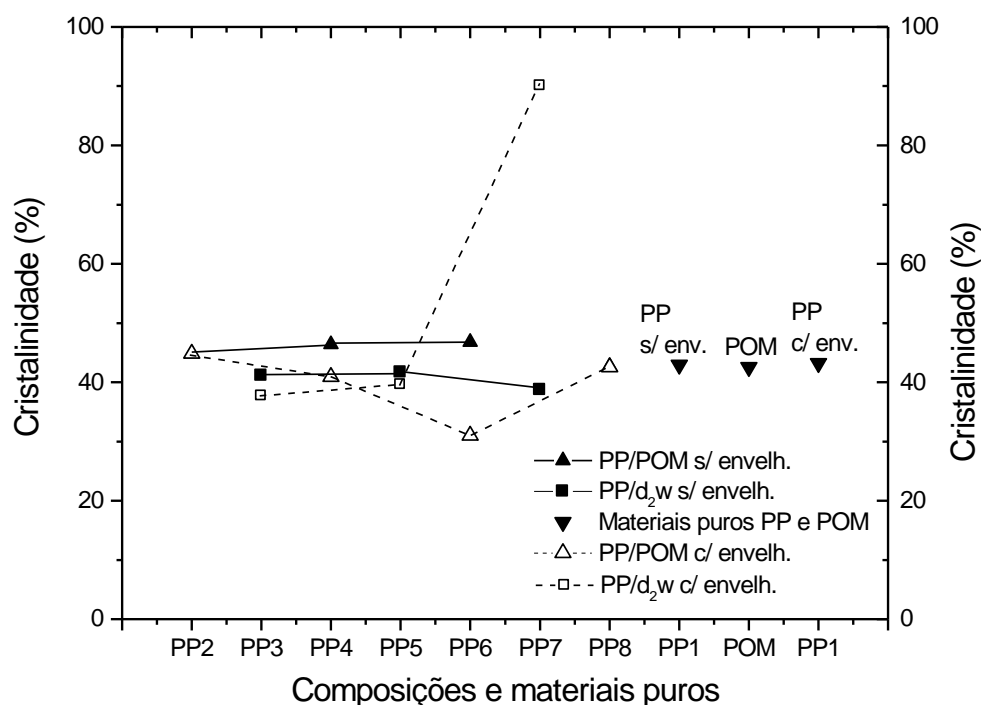


Figura 64. Cristalinidade (%) dos materiais puros (PP e POM) e composições (PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP/POM) antes e após o envelhecimento térmico.

### 5.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Termogravimetria (TG) é um método de análise térmica em que a perda de massa de uma amostra submetida a um programa de temperatura controlada é medida. A Figura 65 mostra as curvas termogravimétricas dos materiais puros (PP, POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>). Observa-se diferenças na estabilidade térmica relativa do d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e do POM em relação ao PP. O POM apresenta menor estabilidade térmica dos materiais, enquanto o d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> apresenta maior estabilidade térmica, quando comparado com o PP, mas somente após perder aproximadamente 10% de sua massa, indicando que um componente sofre uma degradação térmica e parte da composição apresenta uma maior estabilidade térmica (Figura 65). Essa análise é feita considerando o início de decomposição dos componentes. Pode-se afirmar a partir destes resultados que o POM apresenta menor estabilidade térmica que o PP em todas as etapas da cinética de degradação térmica. Esta evidência contribui para o controle no processo de degradação abiótica do PP.

A cinética de reações de decomposição térmica de materiais carbonosos é complexa e a decomposição destes materiais envolve um grande número de reações em paralelo e em série. A TGA fornece informações gerais que podem dar informações sobre a cinética da reação global, em vez de reações individuais, mas pode ser utilizada como ferramenta para fornecer comparação dos dados cinéticos de vários parâmetros da reação tais como temperatura e velocidade de aquecimento.

Segundo De Paoli [88], a avaliação de degradação de mistura de polímeros pode ter dois comportamentos distintos: aditivo ou não aditivo. No caso aditivo os processos de perda de massa dos componentes se adicionarão proporcionalmente à sua concentração na mistura e a curva de perda de massa será a média ponderada das curvas de perda de massa dos componentes da mistura, ou seja, o processo de decomposição térmica de um componente não afeta a decomposição térmica do outro. Desta forma, no comportamento não aditivo à curva de perda de massa não corresponde à média ponderada das curvas de perda de massa dos componentes, evidenciando interação entre os processos de degradação térmica dos componentes da mistura, podendo ser sinérgico ou antagônico.

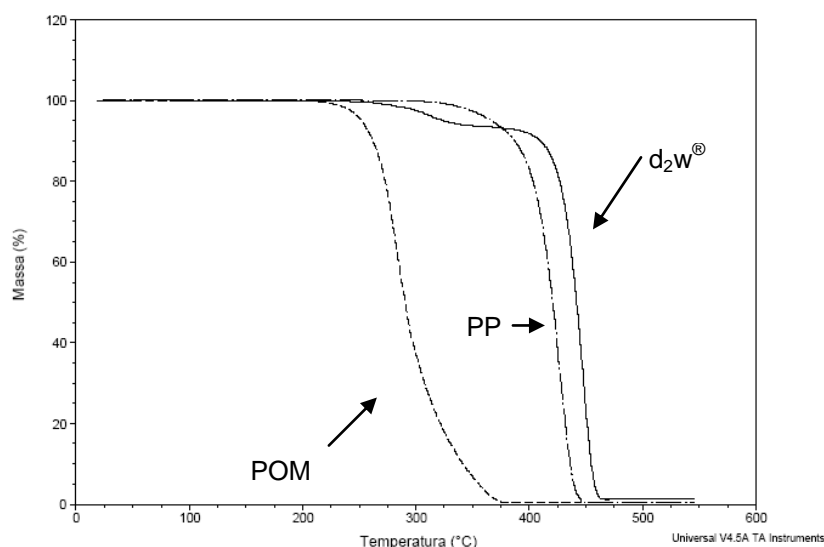


Figura 65. Curvas termogravimétricas dos materiais puros, PP, POM e  $d_2w^{\circledR}$ .

As Figuras 66 e 67 mostram as curvas termogravimétricas das composições de PP/POM e PP/ $d_2w^{\circledR}$ , respectivamente. Observa-se em todas as curvas evidências de interação sinérgica com efeito estabilizante no início de perda de massa, exceto na composição PP8, onde o efeito de degradação é

observado. Para as composições com  $d_2w^{\text{®}}$  a estabilidade observada, provavelmente é devido à maior estabilidade térmica do material veículo do aditivo ( $d_2w^{\text{®}}$ ) comparado ao PP, entretanto, o  $d_2w^{\text{®}}$  puro indica degradação inicial maior que o PP (Figura 65). O aumento na estabilidade térmica das composições com POM pode ser atribuído ao efeito de estabilização dos voláteis gerados em baixa concentração (PP2, PP4 e PP6), entretanto, a composição PP8 revela o efeito de degradação [138]. Provavelmente ocorra competição de reações de degradação e estabilização na matriz de PP com a formação de voláteis oriundo do POM e o equilíbrio desta competição pode ser deslocado em função da concentração da fase dispersa do POM no PP.

A Tabela 14 resume os principais parâmetros na avaliação da degradação térmica dos materiais puros e composições utilizadas no trabalho.

A Figura 68 exemplifica a determinação da temperatura de início de degradação ( $T_i$ ), temperatura em que ocorre a máxima velocidade de perda de massa ( $T_{\text{máx}}$ ) e o parâmetro da cinética do processo de degradação de perda de massa, a diferença entre os valores,  $T_i$  e  $T_{\text{máx}}$  ( $\Delta T$ ).

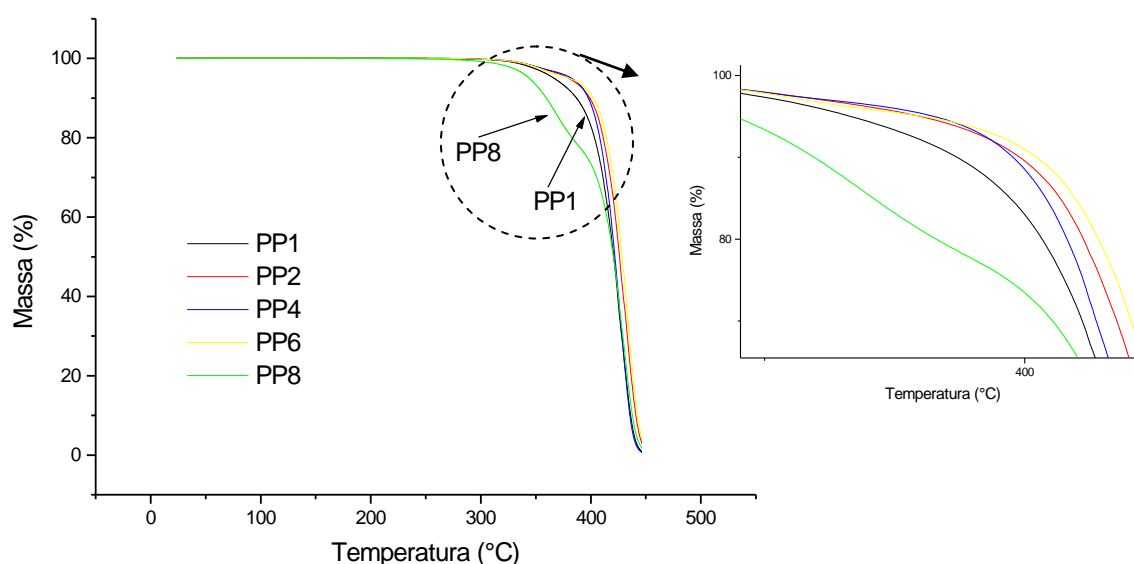


Figura 66. Curvas termogravimétricas das composições de PP com diferentes teores de POM.

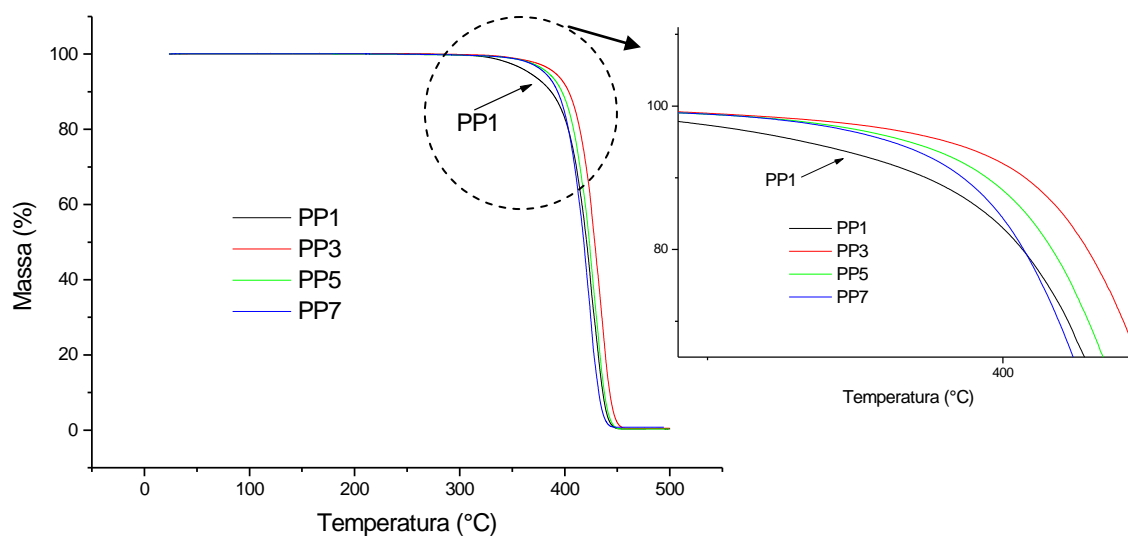


Figura 67. Curvas termogravimétricas das composições de PP com diferentes teores de  $d_2w^{\text{®}}$ .

Tabela 14. Parâmetros ( $T_i$ ,  $T_{\text{máx}}$  e  $\Delta T$ ) das composições e materiais puros

Composições	$T_i$ (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
PP1 – PP 100/0	343,3	424,3	81,0
PP2 – PP/POM 100/1	346,8	427,5	80,7
PP3 – PP/ $d_2w^{\text{®}}$ 100/1	363,5	427,5	64,0
PP4 – PP/POM 100/2	352,4	429,7	77,3
PP5 – PP/ $d_2w^{\text{®}}$ 100/2	364,6	427,6	81,6
PP6 – PP/POM 100/3	343,8	427,5	83,7
PP7 – PP/ $d_2w^{\text{®}}$ 100/3	368,8	428,6	59,8
PP8 – PP/POM 100/10	323,8	429,1	105,3
$d_2w^{\text{®}}$	293,6	447,8	154,2
POM	239,1	282,1	43,0

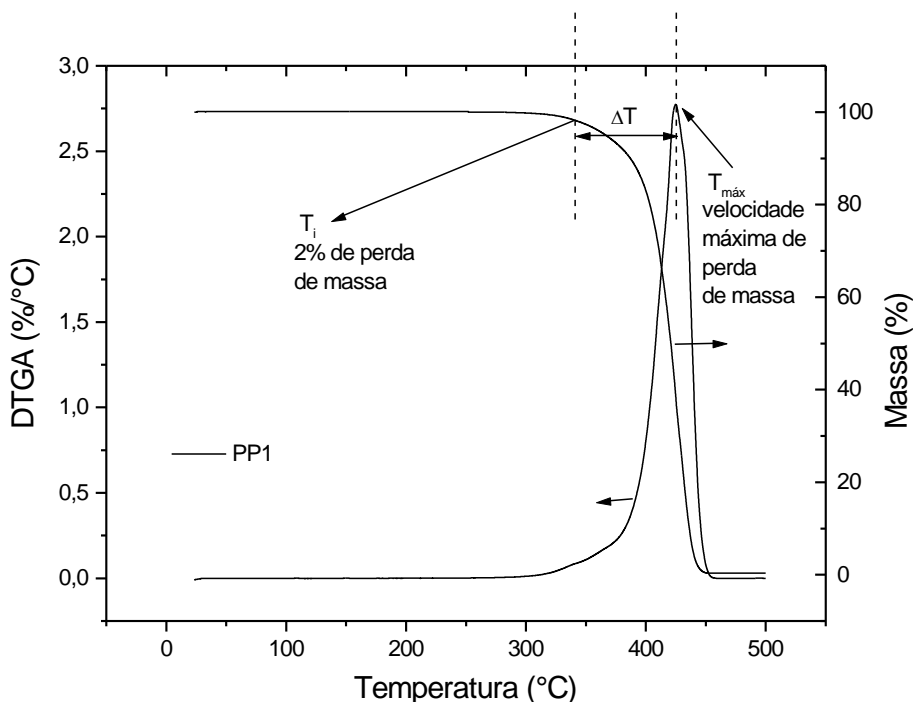


Figura 68. Determinação dos parâmetros calculados ( $T_i$ ,  $T_{max}$  e  $\Delta T$ ) por meio das curvas termogravimétricas de perda de massa e derivada primeira da perda de massa em função da temperatura (DTGA).

A variação da temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) (Tabela 14), em comparação ao PP puro, pode ser resultado da formação de voláteis e da difusão destes na massa polimérica. Os materiais puros (POM e o aditivo  $d_2w^{\text{®}}$ ) apresentam  $T_i$  mais baixas em relação ao PP, destacando o menor valor para o POM. Os resultados de  $T_i$  das composições não acompanham o menor valor de  $T_i$  dos materiais puros ( $d_2w^{\text{®}}$  e POM) (Tabela 14 e Figura 69), exceto a composição PP8. Verificam-se também diferenças nos resultados de  $T_i$  quanto à concentração de  $d_2w^{\text{®}}$  e POM no PP. Para o  $d_2w^{\text{®}}$  o aumento da concentração do aditivo aumenta também a  $T_i$ , portanto efeito de estabilização. Pode-se atribuir este efeito a maior estabilidade térmica do material veículo do aditivo  $d_2w^{\text{®}}$  em relação ao PP (Figura 65). O resultado do ensaio de índice de fluidez corrobora com este efeito de estabilização. Para o POM o aumento de concentração aumentou a  $T_i$  até a composição PP4 e a partir desta concentração o efeito de estabilização revelou estabilidade por meio da composição PP6 e degradação na composição PP8.

Pode-se resumir que nas composições estudadas, a adição de  $d_2w^{\text{®}}$  no PP aumenta a estabilidade térmica e esta é dependente da concentração do aditivo. Provavelmente a baixa produção de volátil e baixa mobilidade

(capacidade de difusão) do material veículo por apresentar elevada massa molar, justifique este resultado. Com a adição de POM no PP, observa-se efeito sinérgico e antagônico (estabilização e degradação). A competição das reações de estabilização e degradação depende da quantidade e reatividade dos voláteis produzidos (perda de massa).

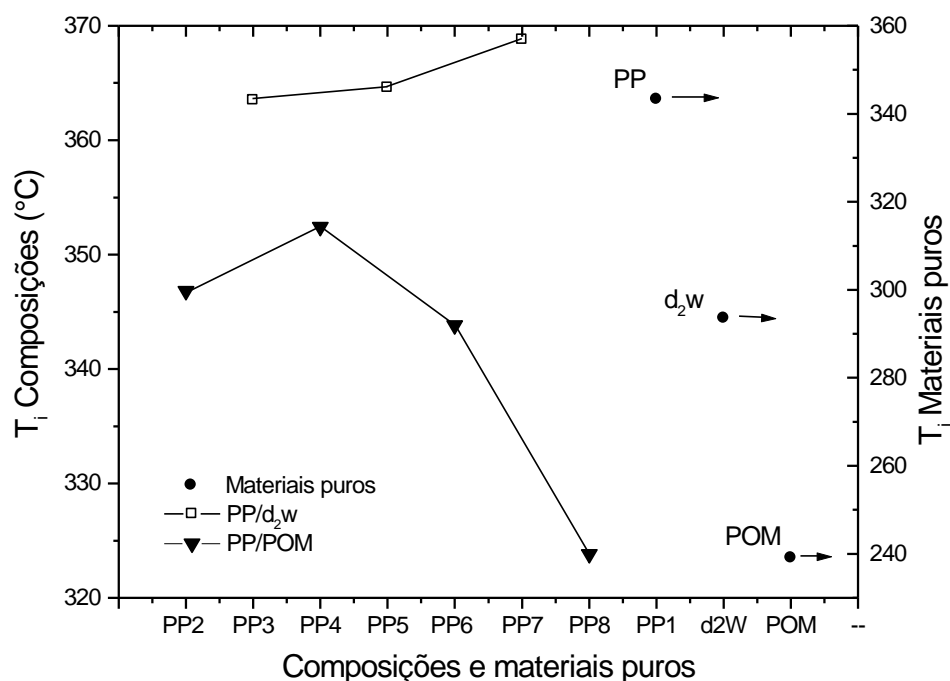


Figura 69. Temperatura início de degradação ( $T_i$ ) obtida a de taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  das composições e materiais puros.

A avaliação do efeito de interação sinérgica - estabilização e antagônica - degradação, pode ser discutida por meio da curva calculada obtida por média ponderada das curvas experimentais. A equação 15 descreve a obtenção da curva.

$$W_T = W_{PP} \cdot X_{PP} + W_{POM} \cdot X_{POM} \quad \text{Eq. (15)}$$

Sendo:

$W_T$  = perda de massa da curva calculada em uma dada temperatura

$W_{PP}$  = perda de massa da curva experimental para o PP

$W_{POM}$  = perda de massa da curva experimental para o POM

$X_{PP}$  = fração em massa do PP

$X_{POM}$  = fração em massa do POM



A Figura 70 mostra a curva experimental da composição PP8, curvas dos materiais puros (PP e POM) e curva calculada (Eq. 15) da composição PP8. A região da curva experimental da composição PP8 em proximidade da curva experimental do PP puro (PP1), pode-se atribuir a esta região maior efeito de estabilização do PP. Com a evolução da perda de massa e maior proximidade da curva calculada o efeito de estabilização diminui, provavelmente pela competição com reações de degradação. A região a partir do ponto de cruzamento das curvas experimental e calculada, identifica-se o acréscimo de degradação por meio de deslocamento do equilíbrio das reações de degradação da fase matriz (PP) induzida pela fase dispersa (POM).

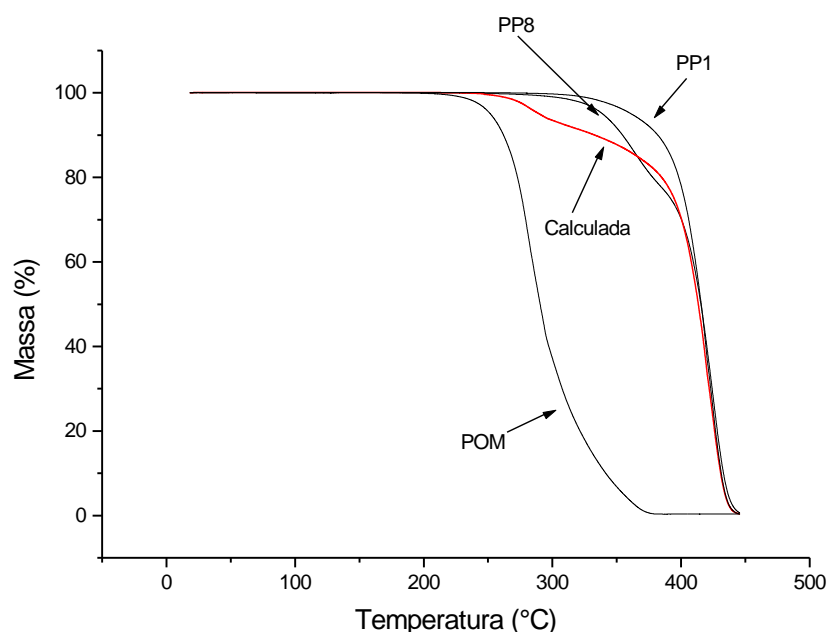


Figura 70. Curvas experimentais do comportamento da massa em função do tempo da composição PP8, materiais puros (PP e POM) e curva calculada da composição PP8.

A velocidade da cinética de perda de massa observada por meio do  $\Delta T$  na Tabela 14, indica que a adição de  $d_2w^{\text{®}}$  no PP, acelera a cinética de perda de massa no processo de degradação térmica comparativamente com a adição de POM, embora o  $\Delta T$  do aditivo  $d_2w^{\text{®}}$  é elevado comparado aos materiais puros (PP e POM) e composições, provavelmente devido maior estabilidade térmica do material veículo do aditivo. O efeito de estabilização é revelada neste parâmetro nas composições com POM. Esta condição favorece o processamento e será discutido no decorrer da apresentação dos outros resultados.

A Tabela 15 organiza os parâmetros da cinética do processo de degradação de perda de massa ( $\Delta T$ ) em diferentes taxas de aquecimento as e as Figuras 71 e 72, mostram as variações dos parâmetros. Os resultados evidenciam uma possível cinética do processo de degradação de perda de massa do PP puro (PP1) e composições de PP/POM e composições com PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>, respectivamente. Observa-se com a incorporação de POM em diversas taxas de aquecimento o aumento dos valores de  $\Delta T$ . Considerando que  $\Delta T$  evidencia um possível comportamento cinético de perda de massa desde o início até o instante em que a perda de massa ocorre com maior velocidade ( $T_{\text{máx}}$ ). Assim pode-se sugerir que quanto maior for o valor de  $\Delta T$  mais lenta é a cinética de perda de massa. As composições de PP com d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> apresentam maior velocidade na cinética de perda de massa, durante a exposição com a temperatura. A redução da cinética favorece ao controle de degradação no processamento do material.

Tabela 15. Diferença entre o valor de  $T_{\text{máx}}$  e  $T_i$ , ( $\Delta T$ ) para PP puro (PP1) e composições PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e PP/POM em diferentes taxas de aquecimento.

Composições	$\Delta T$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
	5°C/min	10°C/min	20°C/min	40°C/min
PP1 – PP 100/0	66,3	81,6	63,6	61,3
PP2 – PP/POM 100/1	66,8	80,4	77,1	72,6
PP3 – PP/ d <sub>2</sub> w <sup>®</sup> 100/1	72,9	63,7	94,5	74,0
PP4 – PP/POM 100/2	75,8	76,9	79,1	85,3
PP5 – PP/ d <sub>2</sub> w <sup>®</sup> 100/2	64,9	63,0	65,6	67,6
PP6 – PP/POM 100/3	86,7	83,8	88,9	83,4
PP7 – PP/ d <sub>2</sub> w <sup>®</sup> 100/3	57,6	60,0	67,3	59,7
PP8 – PP/POM 100/10	88,7	104,9	93,2	97,5

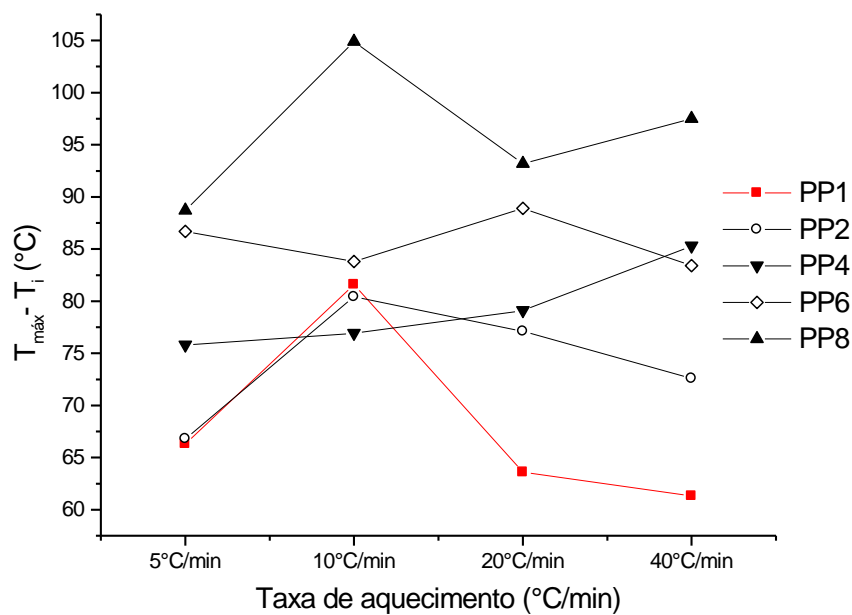


Figura 71. Diferença entre o valor de  $T_{\text{máx}}$  e  $T_i$ , ( $\Delta T$ ) para PP puro (PP1) e composições com POM em diferentes taxas de aquecimento.

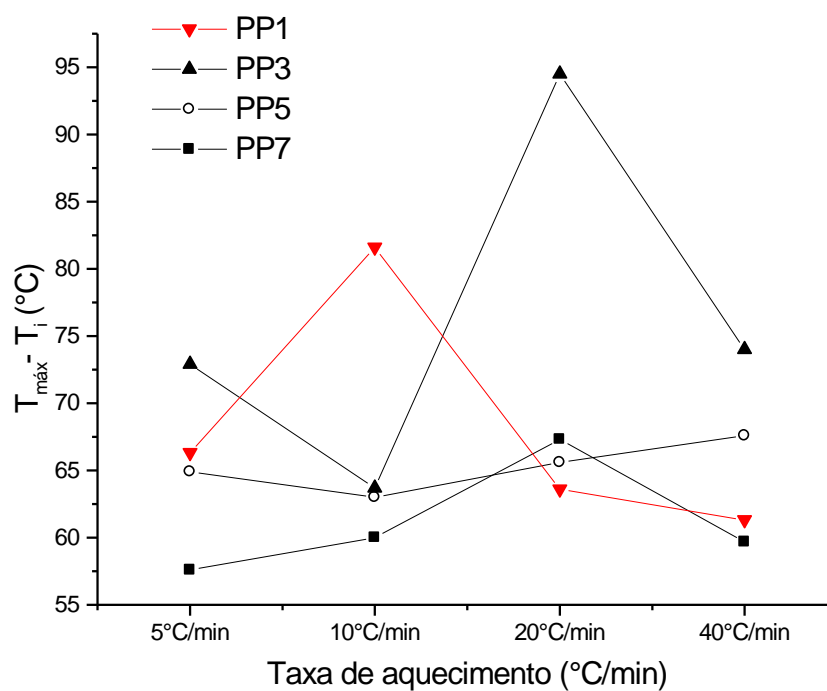


Figura 72. Diferença entre o valor de  $T_{\text{máx}}$  e  $T_i$ , ( $\Delta T$ ) para PP puro (PP1) e composições com  $d_2w^{\text{®}}$  em diferentes taxas de aquecimento.

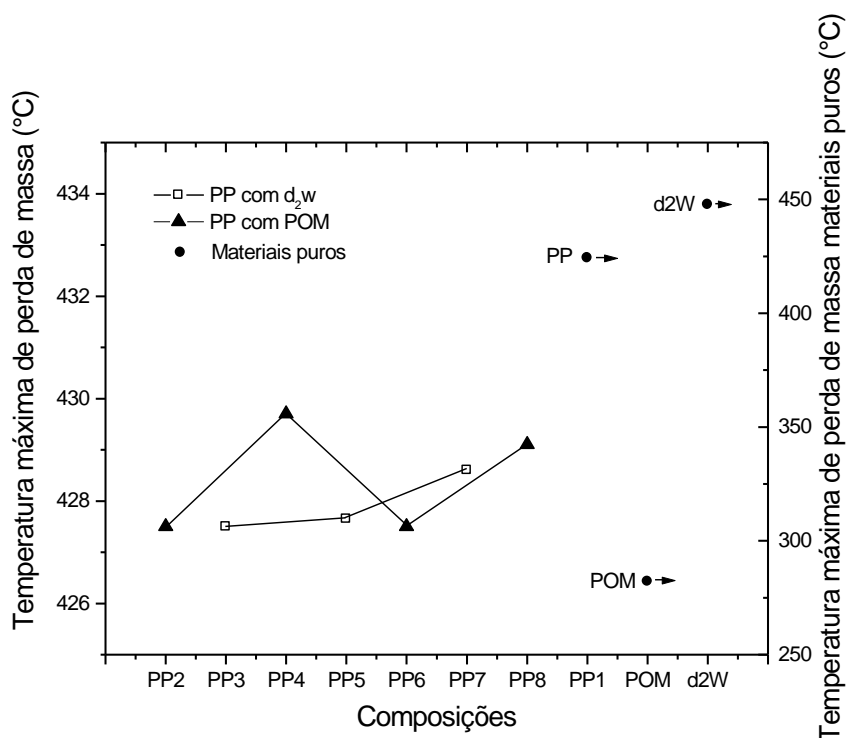


Figura 73. Temperatura máxima de perda de massa ( $T_{máx}$ ) das composições e materiais puros.

### 5.5.3 Energia de ativação ( $E_a$ )

A previsão do tempo de vida de materiais poliméricos depende das condições que estes estão submetidos e quando se pensa em degradação térmica, o envelhecimento térmico em função da exposição no uso do material é uma ferramenta extremamente importante. Os tempos de falha ou taxas de degradação são determinados pela medida em temperaturas elevadas, quando comparadas com as condições de uso e estes dados são usados para extrapolar o desempenho do material até à temperatura ambiente. A metodologia mais importante para estas extrapolações que é aplicada em estudos de envelhecimento do polímero, baseia-se na relação de *Arrhenius*. Extrapolações de *Arrhenius* consideram que um processo de degradação química é controlado por uma taxa de reação ( $k$ ) proporcional a exponencial ( $-E_a/RT$ ), onde  $E_a$  é a energia de ativação de *Arrhenius*,  $R$  a constante dos gases (8,314 J/mol-K),  $T$  a temperatura absoluta e  $A$  o fator pré-exponencial (Eq. 16). Portanto, o logaritmo da taxa de reações ( $k$ ) ou tempos de degradação ( $1/k$ ) versus o inverso da

temperatura ( $1/T$ ) é esperado resultar em uma linha reta, permitindo extrapolações simples (Figura 74).

$$\kappa = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \ln k = \ln A + \frac{-E_a}{RT} \quad \text{Eq. (16)}$$

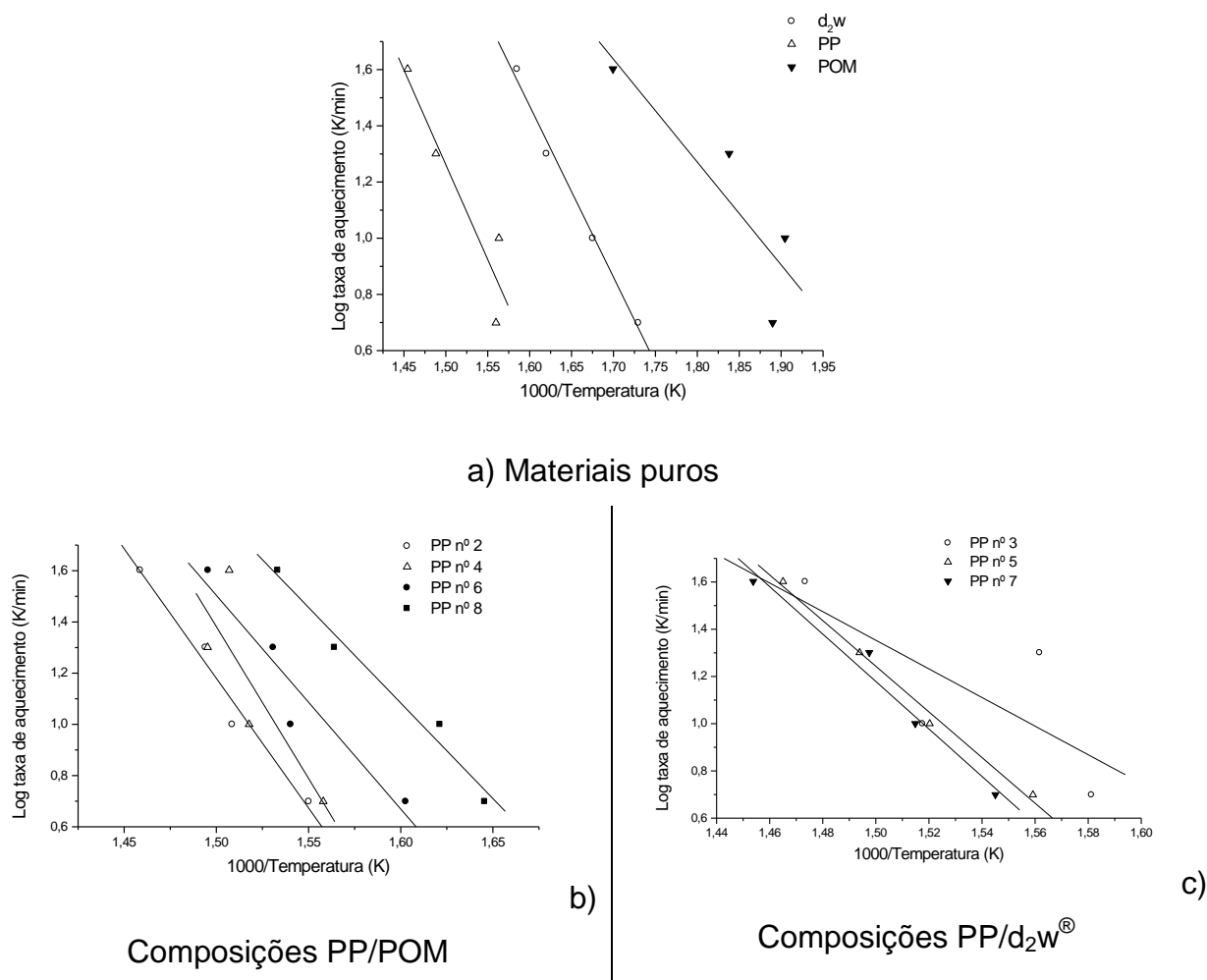


Figura 74. Curvas da equação de *Arrhenius* ajustada para os materiais puros e composições.

Os valores calculados da  $E_a$  dos materiais puros e composições estão organizados na Tabela 16 e ilustrados na Figura 75. Observa-se o comportamento oposto de mudança da  $E_a$  em função da concentração do aditivo d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e do polímero POM na matriz do PP. A energia de ativação ( $E_a$ ) pode ser considerada como sendo a energia necessária para produzir o movimento de difusão de um mol de átomos. A  $E_a$  elevada resulta em um coeficiente de difusão relativamente pequeno [35]. Provavelmente a baixa mobilidade dos elementos pró-oxidantes do aditivo d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> ligados a um material veículo polimérico promova o

aumento da  $E_a$  com o aumento da concentração do aditivo. Para as composições PP/POM, a formação de voláteis de baixa massa molar, principalmente o formaldeído oriundo do POM, justifica a diminuição da  $E_a$  com o aumento da concentração de POM. A literatura [140, 141, 142] mostra que a propagação de oxidação a altas temperaturas em PP estabilizado, ocorre por meio da fase gasosa. A fase gasosa é também a razão para o comportamento da aceleração oxidativa (propagação). Entretanto dentre outros produtos encontrados na degradação do PP como água, etileno, iso-butileno e ácido acético, o formaldeído é a substância mais provável que contribui na propagação de oxidação através da fase gasosa no PP estabilizado. Esta evidência observada por Eriksson [140], corrobora com o resultado revelado pela curva calculada da composição PP8 apresentado na Figura 70, ou seja, o efeito sinérgico de degradação. O sinergismo também pode ser observado no baixo valor de  $E_a$  da composição PP8, menor que o POM puro.

Tabela 16. Energia de ativação ( $E_a$ ) e coeficientes de correlação dos materiais puros e composições

Composição	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6	PP7	PP8
$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	152,6	110,3	145,5	175,9	128,8	182,8	58,2
r	-0,985	-0,750	-0,831	-0,996	-0,958	-0,985	-0,988
Materiais puros	PP		POM			d <sub>2</sub> w <sup>®</sup>	
$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	123,4		66,6			110,9	
r	-0,937		-0,880			-0,995	

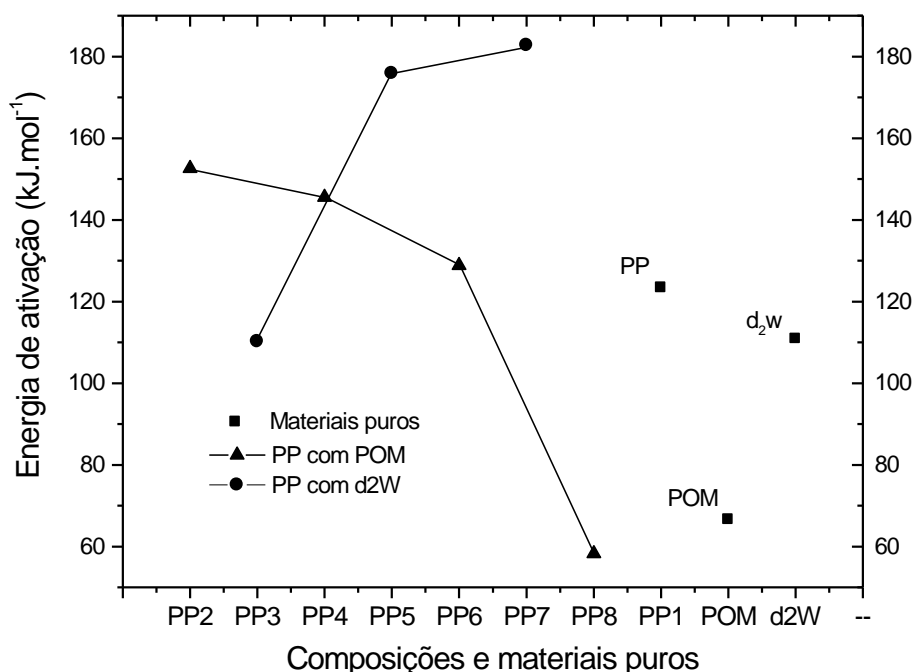


Figura 75. – Energia de ativação ( $E_a$ ) dos materiais puros (PP e  $d_2w^{\text{®}}$ ) e composições PP/  $d_2w^{\text{®}}$  e PP/POM.

#### 5.5.4 Tempo de indução oxidativa (OIT)

O *Oxidation Induction Time* ou OIT é um teste de envelhecimento acelerado que fornece uma comparação da resistência relativa de materiais à oxidação térmica. Os resultados obtidos neste trabalho foram realizados na temperatura de isoterma de 200°C. Os valores de OIT são apresentados na Tabela 17 e Figura 76. O aditivo  $d_2w^{\text{®}}$  acelera o processo de oxidação do PP na presença de oxigênio, entretanto, observa-se pouca mudança nos valores de OIT nas composições com diferentes teores de  $d_2w^{\text{®}}$  (PP3, PP5 e PP7), ou seja, o valor de OIT das composições praticamente reproduziu o valor de OIT do aditivo puro ( $d_2w^{\text{®}}$ ). Portanto este resultado evidencia pouca margem de controle na termo-oxidação do PP no seu processamento, visto que todas as amostras foram processadas na mesma condição e a mudança da morfologia oriunda do processamento interfere na difusão dos voláteis.

Para as composições de PP com POM observam-se acentuada queda dos valores de OIT a partir da composição PP6. Nas composições PP2 e PP4 ocorreu aumento no valor de OIT, ou seja, efeito de estabilização (antioxidante). O mesmo retardo da cinética de degradação foi observado na ausência de oxigênio (Figura 69) nos resultados de TGA (PP2 e PP4), ou seja, a  $T_i$  das

composições ficou acima do PP puro (PP1). Os resultados da TGA e do OIT indica que os teores do aditivo  $d_2w^{\text{®}}$  no PP aumentam a estabilidade térmica da composição em função da concentração do aditivo a partir de 2% do aditivo. Enquanto para o POM observa-se diminuição do efeito sinérgico de estabilização até a concentração de 3%, acima desta concentração o POM revela efeito oxidante no PP.

A oxidação de um polímero é uma reação complexa em cadeia, a qual inclui muitos passos, desta forma, a  $E_a$  da reação complexa será a soma das energias de ativação dos passos elementares e podem-se observar faixas de temperaturas nas quais desvios da lei de *Arrhenius* podem ser negligenciados (composições PP2 e PP4). No entanto, a literatura [143] denomina como cinética não homogênea (heterogênea), caracterizada por quimioluminescência, a oxidação do PP no estado sólido (pó) a partir de um modelo que contém pequenos números de zonas localizadas (região amorfa) no qual a oxidação ocorre a uma taxa elevada e a partir do qual se espalha. A presença de estabilizantes retarda a difusão dos voláteis produzidos, por um breve período de tempo, denominado período de indução. Mesmo utilizando técnica sensível de emissão de fótons como a quimiolescência a investigação do fenômeno neste breve período é de difícil tarefa, no entanto sabe-se que a  $E_a$  neste período é mais elevada [144]. Diversos trabalhos [129, 130, 132, 133] mostram que a partir da decomposição de hidroperóxidos no PP, ocorre a formação de produtos voláteis e a água foi demonstrada ser o principal componente dentre uma série de outros produtos, mas a mesma não interfere no espalhamento da oxidação, e durante este período, apenas a diminuição da massa molar do polímero pode ser observada e a formação de produtos voláteis de baixa massa molar. Eriksson sugere [140] que a partir da formação de perácidos (Figura 77) por oxidação do formaldeído, o espalhamento da oxidação é favorecido através da fase gasosa e pode-se considerar também que a relativa baixa reatividade do formaldeído permite alcançar maior região em difusão.

Tabela 17. Tempo de indução oxidativa das composições e materiais puros

Composições e materiais puros										
Amostras	PP 1	PP 2	PP 3	PP 4	PP 5	PP 6	PP 7	PP 8	$d_2w^{\text{®}}$	POM
Tempo (min)	4,55	5,47	1,09	5,58	1,04	4,52	1,03	1,67	1,27	< 1



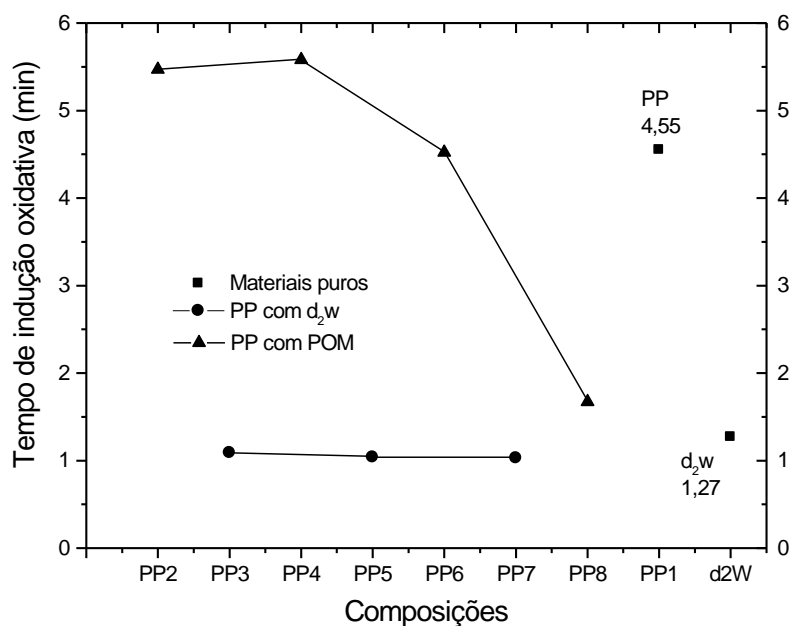


Figura 76. Tempo de indução oxidativa das composições e materiais puros

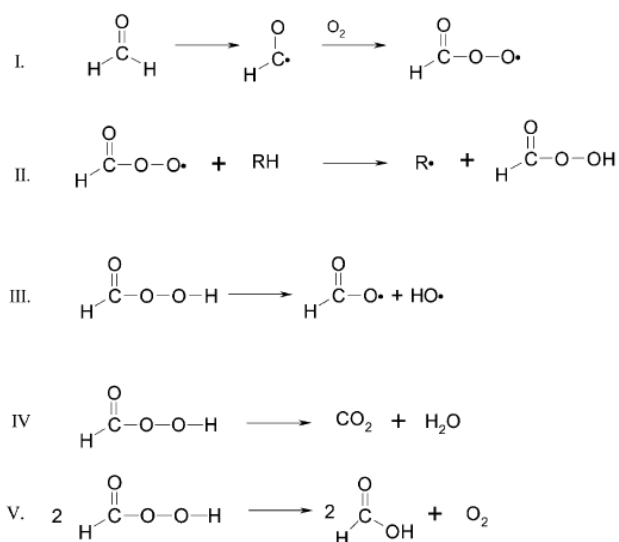


Figura 77. Possíveis reações e rotas na formação de produtos pela degradação de perácido [140].

### 5.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)

O tempo de relaxação spin-rede ou longitudinal com constante de tempo ( $T_1$ ) ocorre ao longo do eixo Z (sentido do campo magnético), pela liberação de energia térmica. Isto, no geral, ocorre devido interações entre os núcleos de interesse e os núcleos não excitados no meio, bem como, com campos elétricos no meio (denominado de forma genérica como a 'rede'). Portanto,  $T_1$  é medido como o tempo requerido para que o vetor

de magnetização  $M$  recupere um valor igual a 63% da sua magnitude inicial. Seu valor varia segundo a densidade de campo magnético. O tempo médio  $T_1(^1\text{H})$  é um valor médio de todos os tempos de relaxação dos hidrogênios da amostra, tantos os que se encontram na fase amorfa, quanto os da fase cristalina ou rígida. Os valores de  $T_1(^1\text{H})$  do PP1 (PP puro) e composições são apresentados na Tab. 18. As Figuras 78 e 79 mostram as curvas de distribuição de domínios dos valores de  $T_1(^1\text{H})$ , comparando o PP1 com as composições PP3 e PP8, respectivamente. As curvas de distribuição de domínios é o detalhamento dos tempos de relaxação  $T_1(^1\text{H})$ , mostrando a organização da matriz. Domínio é uma região onde as cadeias se organizam de uma forma característica. Domínios em tempos menores (eixo X) são regiões de maior mobilidade molecular (relaxam mais rapidamente). Domínios em tempos maiores são regiões de maior rigidez (relaxam mais lentamente). Bases mais estreitas das curvas de domínio do tempo de relaxação indicam um número menor de conformações distintas das cadeias (material mais homogêneo). Bases mais alargadas indicam um número maior de conformações distintas das cadeias (material mais heterogêneo).

Tabela 18. Tempos ( $T_1(^1\text{H})$ ) médios de relaxação longitudinal

Composições	$T_1(^1\text{H})$ ( $\mu\text{s}$ )
PP1	263
PP2	261
PP3	252
PP5	258
PP6	264
PP7	263
PP8	251

Observa-se na Figura 78, maior redução do tempo de relaxação dos domínios de menor amplitude do PP3 comparado ao PP puro e pouca modificação de ordem nos domínios de maior amplitude. Provavelmente ocorreu diminuição das “conexões” entre regiões de diferentes tempos de relaxação (como por exemplo, regiões amorfa e cristalina). Observa-se também um estreitamento das curvas com menor tempo de relaxação, indicando aumento de ordem (recristalização) destas regiões após adquirirem maior mobilidade

provocada pelo aditivo  $d_2w$ . Na Figura 79, observa-se alargamento das bases dos diferentes domínios e pequena redução do tempo de relaxação dos domínios de menor amplitude. As modificações químicas nas cadeias do PP provocadas com a incorporação do POM, aumentaram a mobilidade das cadeias nos domínios de menor amplitude e nos domínios de interface de diferentes tempos de relaxação (amorfo e cristalino).

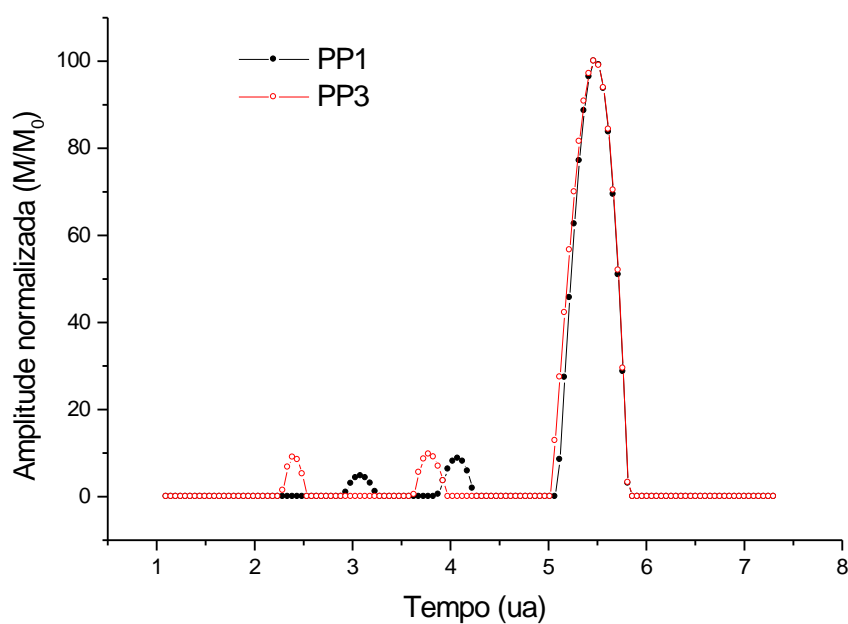


Figura 78. Curvas de distribuição de domínios sobrepostas PP1 e PP3.

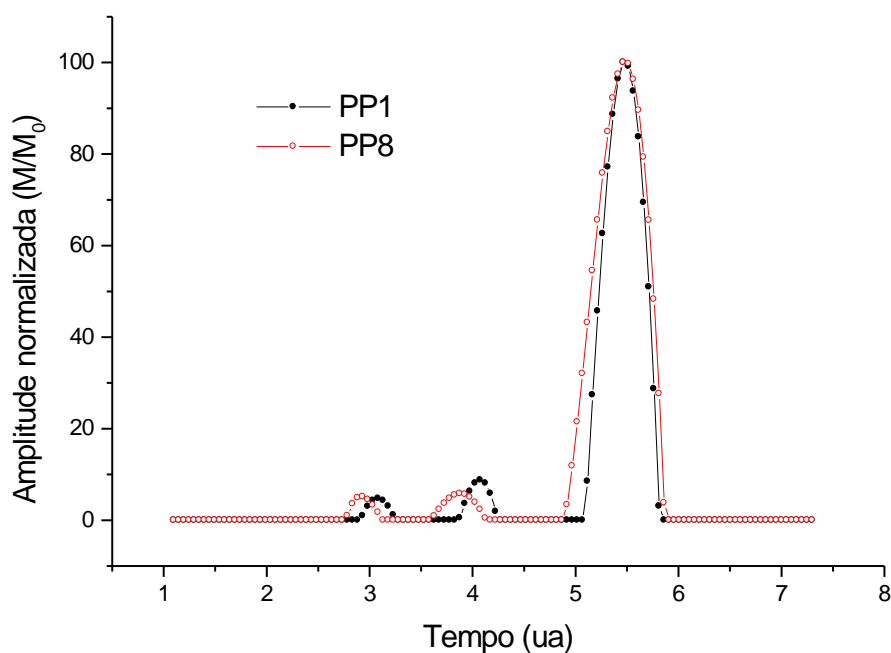


Figura 79. Curvas de distribuição de domínios sobrepostas PP1 e PP8.

## 5.6 Degradação controlada de PP com POM

Para este estudo podemos propor a combinação e co-existência de duas reações na auto-oxidação do PP à partir da formação de perácido do formaldeído liberado na degradação do POM (Figura 80):

a) para baixas concentrações de POM no PP (< 3%), a reação de terminação de oxidação do PP é predominante, combinando-se o radical perácido formado na decomposição do formaldeído com o macroradical de PP.

b) para concentração >3% de POM no PP a reação de propagação de oxidação do PP é favorecida com o aumento da concentração de perácido.

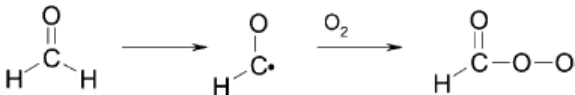
Oxidação do PP	Degradação do formaldeído
$R_1\dot{O}O + R \xrightarrow{-H} R_1OOH + R'$ <p>Iniciação</p>	
$ROO' + R \xrightarrow{-H} ROOH + R'$ <p>Propagação</p>	
$R' + ROO' \xrightarrow{-} ROOR$ <p>Terminação</p>	
a) reação proposta <3% de POM no PP	
$R^* + \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}\cdot \xrightarrow{-} \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ <p>Reação de terminação de oxidação do PP com o produto da reação do formaldeído</p>	
b) reação proposta >3% de POM no PP	
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}\cdot + \text{RH} \xrightarrow{-} \text{R}\cdot + \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{OH}$ <p>Reação de propagação de oxidação do PP com o produto da reação do formaldeído</p>	

Figura 80. Proposta de reações do POM com o PP em diferentes concentrações.

## 2ª Parte – Preparação com TPS

Foram escolhidas duas composições para a incorporação de TPS. A composição PP3 (1%, em massa, de d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) por apresentar resultados de pró-oxidação semelhantes às composições com maior concentração de d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>. A composição PP8 (10%, em massa, de POM) foi escolhida por apresentar maior

pró-oxidação comparada as outras composições de POM com menor porcentagem em massa de POM.

### 5.7 Índice de fluidez

Os resultados do índice de fluidez dos corpos-de-prova do PP1 (puro), PP3 (PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e PP8 (PP/POM) com diferentes teores de TPS, estão organizados na Tabela 19 e são apresentados na Figura 81. Observa-se tendência crescente no valor de índice de fluidez com a incorporação do TPS nas composições contendo o aditivo d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e o POM, no entanto o aumento da fluidez é maior para as composições PP/POM. A realização do ensaio para medir do índice de fluidez do TPS puro não foi possível devido a elevada viscosidade do material, utilizando as mesmas condições do ensaio para as composições PP/POM e PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>. Provavelmente o aumento da fluidez nas composições com maior concentração do TPS seja justificado pelo comportamento pseudoplástico do TPS, ou seja, elevada dependência da viscosidade em função do cisalhamento. O comportamento decrescente do índice de fluidez na composição PP/POM (PP8) sinaliza a ocorrência de outros fenômenos envolvidos como degradação e miscibilidade entre as fases.

Tabela 19. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão do índice de fluidez das composições PP1<sub>10,20 e 30</sub>/TPS, PP3<sub>10, 20 e 30</sub>/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>/TPS e PP8<sub>10, 20 e 30</sub>/POM/TPS.

Composições	IF (g/10min)
PP1 <sub>10</sub>	0,29 ± 0,03
PP1 <sub>20</sub>	0,34 ± 0,03
PP1 <sub>30</sub>	0,33 ± 0,04
PP3 <sub>10</sub>	0,36 ± 0,02
PP3 <sub>20</sub>	0,40 ± 0,03
PP3 <sub>30</sub>	0,39 ± 0,06
PP8 <sub>10</sub>	0,55 ± 0,06
PP8 <sub>20</sub>	0,47 ± 0,03
PP8 <sub>30</sub>	0,46 ± 0,05

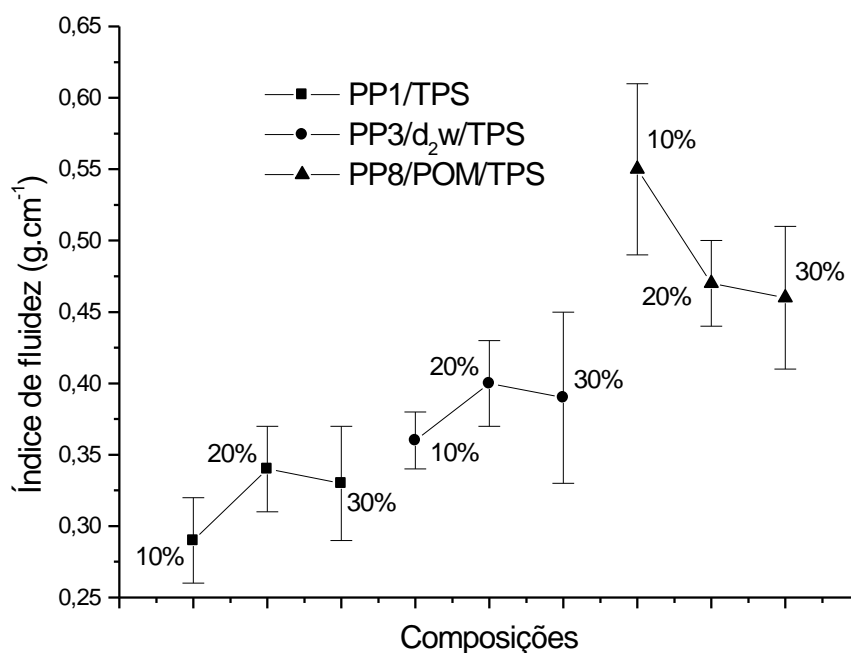


Figura 81. Resultados médios com seus respectivos estimativas do desvio padrão do IF e as estimativas do desvio padrão das composições PP1<sub>10,20 e 30</sub>/TPS, PP3<sub>10,20 e 30</sub>/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>/TPS e PP8<sub>10, 20 e 30</sub>/POM/TPS.

## 5.8 Propriedades mecânicas

Os resultados da resistência à tração no escoamento e módulo de elasticidade dos corpos-de-prova do PP1 (puro), PP3 (PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e PP8 (PP/POM) com diferentes teores de TPS, estão organizados na Tabela 20 e são apresentados nas Figuras 82 e 83.

Observa-se em todas as composições diminuição da resistência à tração no escoamento com a incorporação de TPS. A elevada hidrofiliabilidade do amido misturado em polímero sintético hidrofóbico, produz mistura incompatível (redução das propriedades) [145]. Para as composições PP/POM a diminuição foi maior que as composições PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>, indicando fenômenos envolvendo o TPS e o POM, pois comportamento divergente foi observado nos corpos-de-prova de todas composições PP/POM sem o TPS (Figura 41), ou seja, a resistência à tração no escoamento sem o TPS manteve o mesmo valor médio comparado ao PP puro e superior as composições com d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>. Não existem trabalhos na literatura sobre misturas de POM com amido, mas o estudo [146] da mistura do poli(óxido de etileno), POE e amido concluiu que existe uma “janela” de miscibilidade, atribuído a formação de ponte de hidrogênio da hidroxila do amido com o oxigênio da ligação éter do POE.

Tabela 20. Valores médios e estimativas do desvio padrão das propriedades mecânicas do PP puro (PP1), PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> (PP3), PP/POM (PP8) com 10, 20 e 30% de TPS

Composições	Resistência à tração no escoamento (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
PP1 <sub>10</sub>	34,1 ±0,7	854 ±24
PP1 <sub>20</sub>	32,2 ±0,4	827 ±38
PP1 <sub>30</sub>	31,1 ±0,5	829 ±19
PP3 <sub>10</sub>	33,4 ±0,4	774 ±28
PP3 <sub>20</sub>	32,1 ±0,6	796 ±39
PP3 <sub>30</sub>	29,3 ±0,8	802 ±23
PP8 <sub>10</sub>	29,5 ±0,7	716 ±36
PP8 <sub>20</sub>	28,2 ±0,6	713 ±32
PP8 <sub>30</sub>	26,8 ±0,8	792 ±10

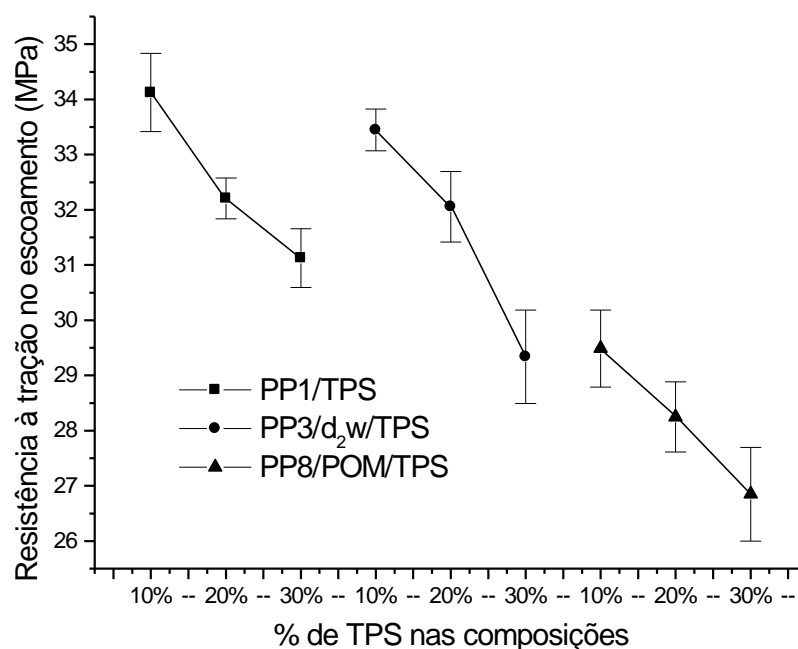


Figura 82. Resultados médios com seus respectivos estimativas do desvio padrão da resistência à tração no escoamento e as estimativas do desvio padrão das composições PP1<sub>10,20 e 30</sub>/TPS, PP3<sub>10,20 e 30</sub>/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>/TPS e PP8<sub>10, 20 e 30</sub>/POM/TPS.

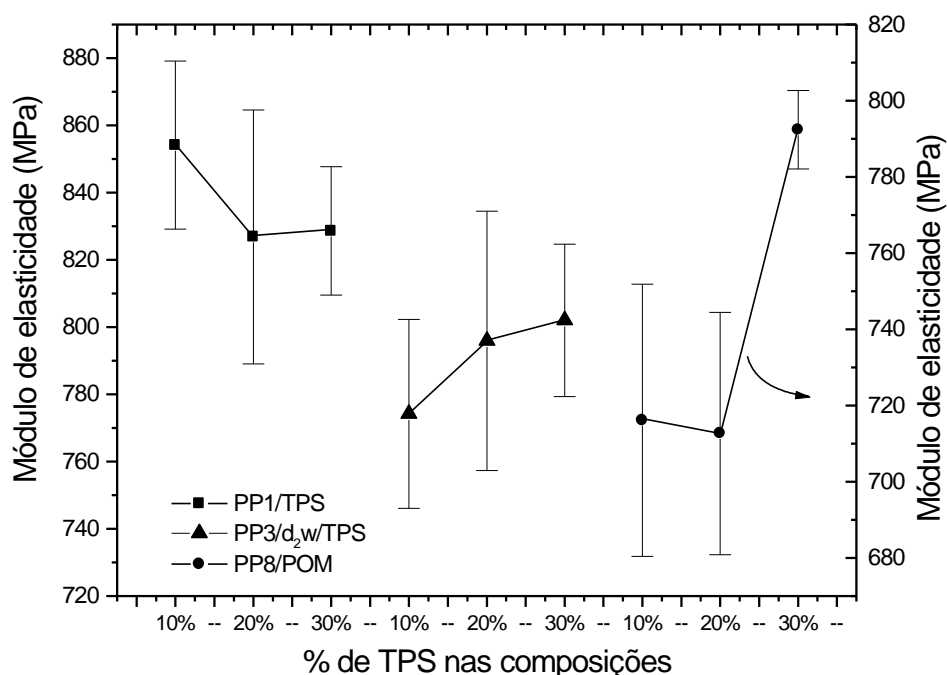


Figura 83. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão do módulo de elasticidade do PP puro (PP1), PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> (PP3), PP/POM (PP8) com 10, 20 e 30% de TPS, antes do ensaio de biodegradação.

### 3ª Parte – Biodegradação em solo simulado

#### 5.9 Envelhecimento de biodegradação

A Figura 84 mostra resultados dos corpos-de-prova retirados do ensaio envelhecidos durante 135 dias. A análise preliminar visual mostra que o PP1<sub>10</sub>/TPS (Figura 84a) sofreu pouca mudança superficial. Enquanto que o PP1<sub>30</sub>/TPS apresenta descoloração generalizada, incluindo a parte enterrada do corpo-de-prova, mas das 6 amostras enterradas desta composição, a metade delas ainda não atingiu o mesmo estágio de descoloração.

Os corpos-de-prova PP3<sub>20</sub> da Figura 84c apresentam descoloração intermediária, no entanto observa-se uma maior descoloração de superfície na extremidade que não foi enterrada em relação aos outros corpos-de-prova.



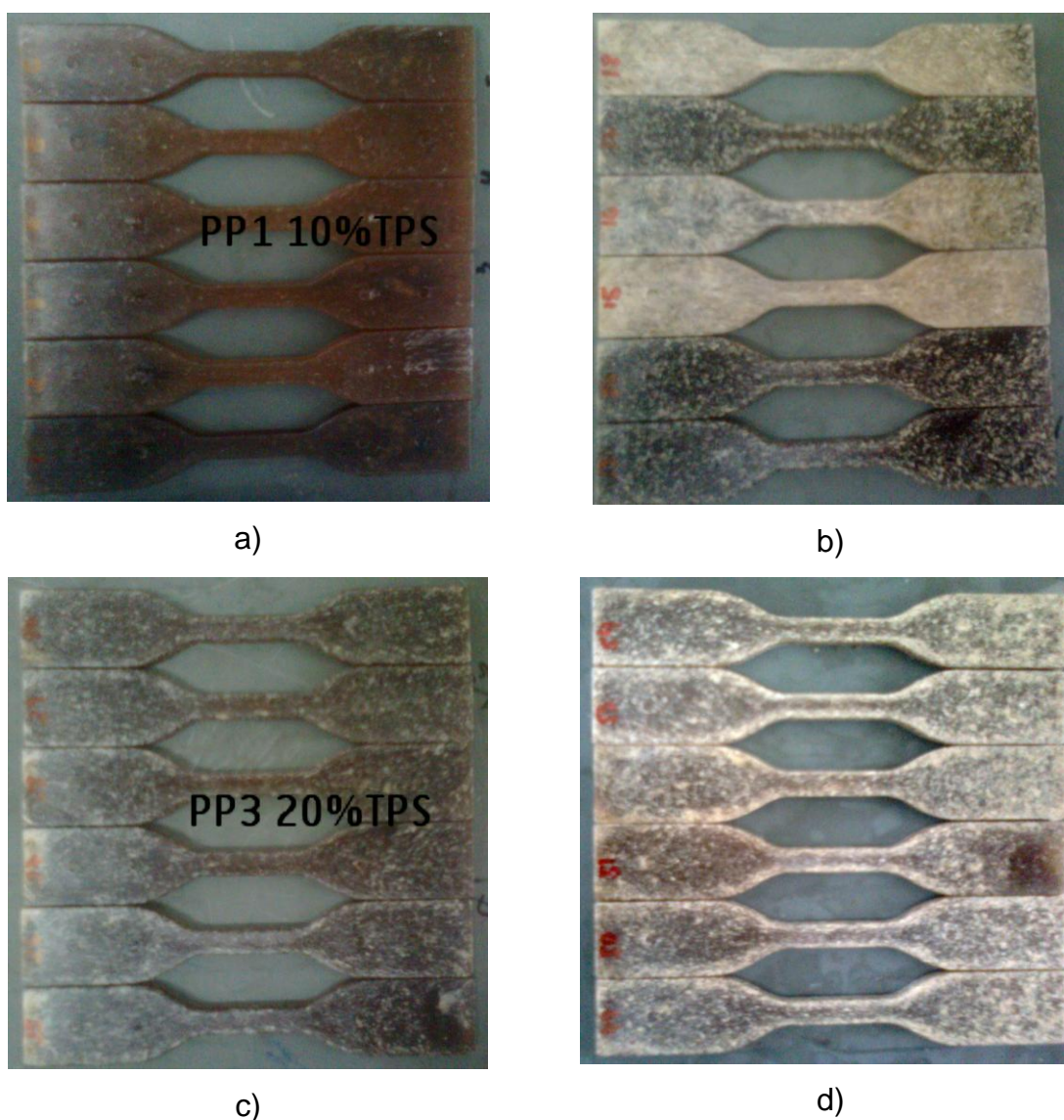


Figura 84. Corpos-de-prova envelhecidos em solo simulado pelo período de 135 dias: a) PP1<sub>10</sub>, b) PP1<sub>30</sub>, c) PP3<sub>20</sub> e d) PP8<sub>30</sub>.

Os corpos-de-prova da composição PP8<sub>30</sub> apresentados na Figura 84d, também apresentam descoloração avançada, no entanto, a evolução do acabamento da superfície difere dos corpos-de-prova PP1<sub>30</sub>.

Os corpos-de-provas das composições PP1, PP3 e PP8 com diferentes teores de TPS (10%, 20% e 30%) caracterizados por propriedades mecânicas, ângulo de contato e MEV, foram enterrados 5 corpos-de-prova de cada composição no solo simulado e permanecem pelo período de 18 meses. Após a retirada, foram lavados com água destilada e acondicionados em temperatura ambiente por 24 horas e pesados. As massas dos corpos-de-prova praticamente não alteraram. Apenas foi observado mudança de superfície já relatada.

### 5.10 Propriedades mecânicas

Os resultados da resistência à tração no escoamento e módulo de elasticidade dos corpos-de-prova do PP1 (puro), PP3 (PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>) e PP8 (PP/POM) com diferentes teores de TPS, após 18 meses de envelhecimento em solo estão organizados na Tabela 21 e são apresentados nas Figuras 85 e 86.

Observa-se pouca diferença nos resultados de resistência à tração das composições antes e após o envelhecimento em solo. Somente nas composições com maior teor de TPS (30%) apresentaram ligeira redução. O módulo de elasticidade diminuiu para todas as composições após o envelhecimento e para as composições contendo POM e d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> o módulo inverteu os resultados com maior teor de TPS sem envelhecimento, ou seja, diminuiu o módulo de elasticidade com o aumento da concentração de TPS. Provavelmente durante o envelhecimento o TPS absorveu umidade.

Tabela 21. Valores médios e estimativas do desvio padrão das propriedades mecânicas do PP puro (PP1), PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> (PP3), PP/POM (PP8) com 10, 20 e 30% de TPS após 18 meses de envelhecimento em solo.

Composições	Resistência à tração no escoamento (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
PP1 <sub>10</sub>	33,2 ±1	658 ±43
PP1 <sub>20</sub>	32,4 ±1	662 ±71
PP1 <sub>30</sub>	30 ±1	666 ±32
PP3 <sub>10</sub>	34,8 ±0,4	747 ±27
PP3 <sub>20</sub>	31,8 ±0,2	684 ±22
PP3 <sub>30</sub>	29,5 ±0,6	663 ±27
PP8 <sub>10</sub>	30,7 ±0,4	684 ±21
PP8 <sub>20</sub>	28,8 ±0,5	604 ±40
PP8 <sub>30</sub>	27,1 ±0,5	613 ±27

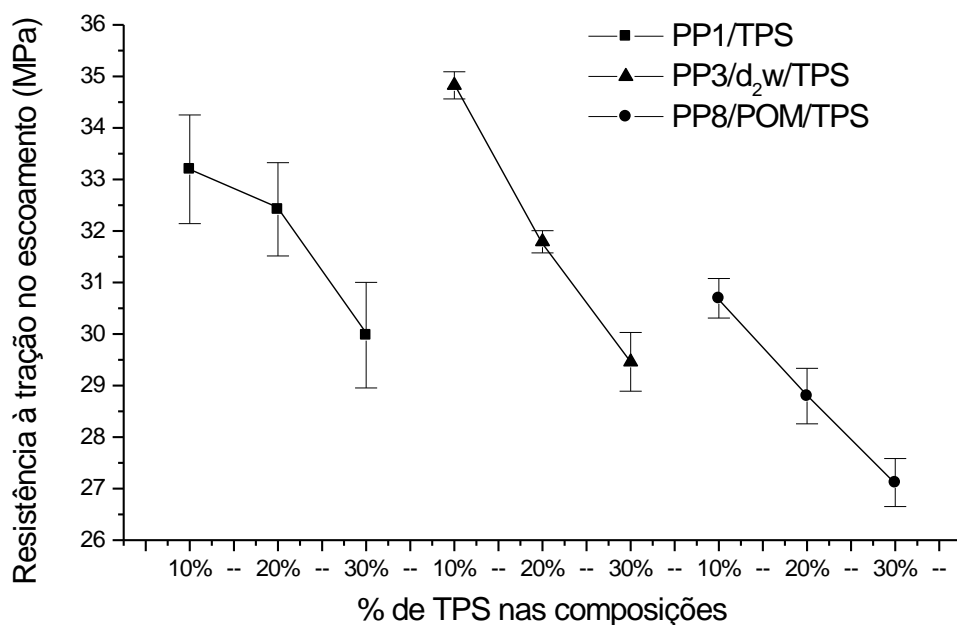


Figura 85. Resultados médios com seus respectivos estimativas do desvio padrão da resistência à tração no escoamento e as estimativas do desvio padrão das composições PP1<sub>10,20 e 30</sub>/TPS, PP3<sub>10,20 e 30</sub>/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>/TPS e PP8<sub>10, 20 e 30</sub>/POM/TPS após 18 meses de envelhecimento em solo.

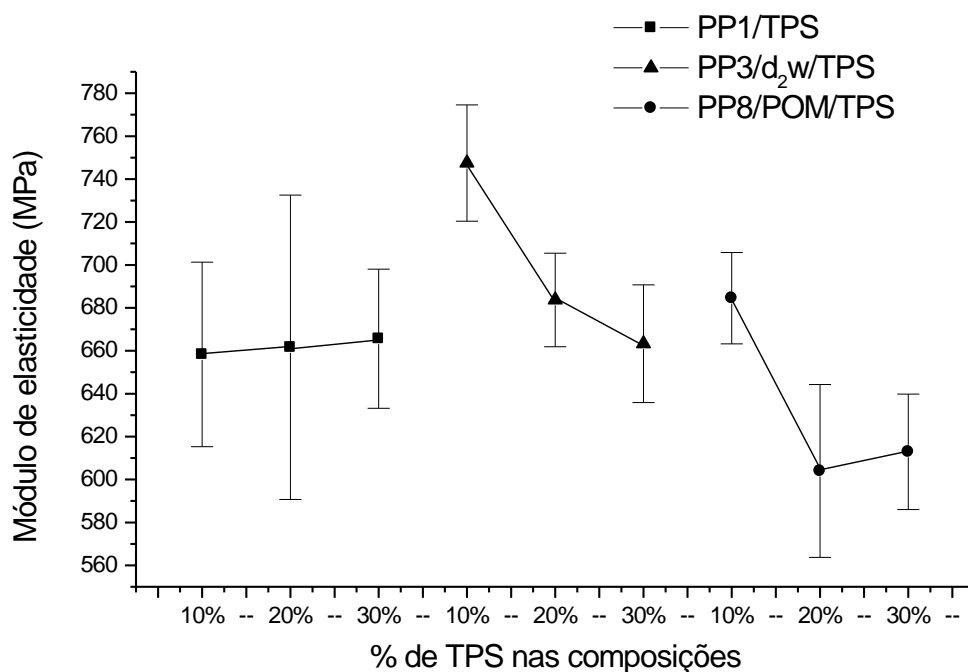


Figura 86. Resultados médios e suas respectivas estimativas do desvio padrão do módulo de elasticidade do PP puro (PP1), PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> (PP3), PP/POM (PP8) com 10, 20 e 30% de TPS, após 18 meses de envelhecimento em solo.

### 5.11 Ângulo de contato

A Figura 87 mostra a variação do volume da gota depositada na superfície das amostras com os respectivos ângulos de contatos das composições PPI, PP3 e PP8 com diferentes teores de TPS. A composição PP8 com 30% de TPS apresenta o menor ângulo, seguida pela composição PP3 com 30% de TPS. Segundo Muthukumar [117] medidas de ângulo de contato podem ser usadas como critérios qualitativos para estudar a degradação dos polímeros. A diminuição do ângulo de contato indica que a superfície polimérica tornou-se mais hidrofílica, devido à ação microbiana (adesão e erosão) [147].

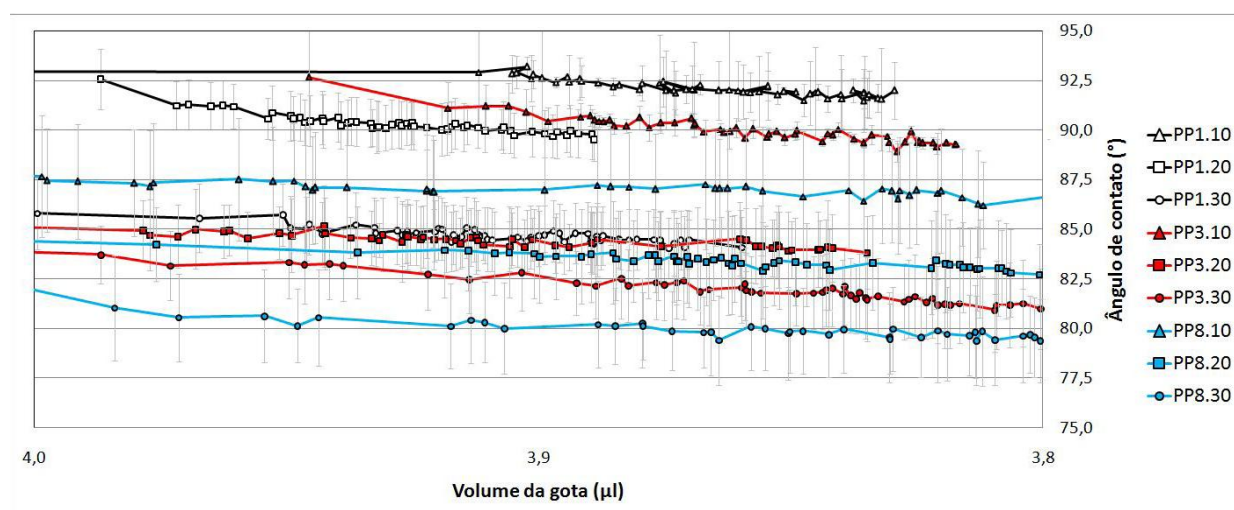


Figura 87. Ângulo de contato e volume da gota do PP puro (PP1), PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> (PP3), PP/POM (PP8) com 10, 20 e 30% de TPS, após 18 meses de envelhecimento em solo.

### 5.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 88 apresenta as imagens obtidas de MEV após o envelhecimento em solo das composições PP1, PP3 e PP8 contendo 10%, 20% e 30% em massa de TPS. Em todas as composições observa-se separação de fases da matriz de PP com a fase dispersa de TPS. O deslocamento da fase de TPS e formação de vazios, também são observados em todas as composições. Todas as imagens mostram diferentes morfologias de encapsulamento do TPS pelo PP, corroborando com o resultado de perda de massa.

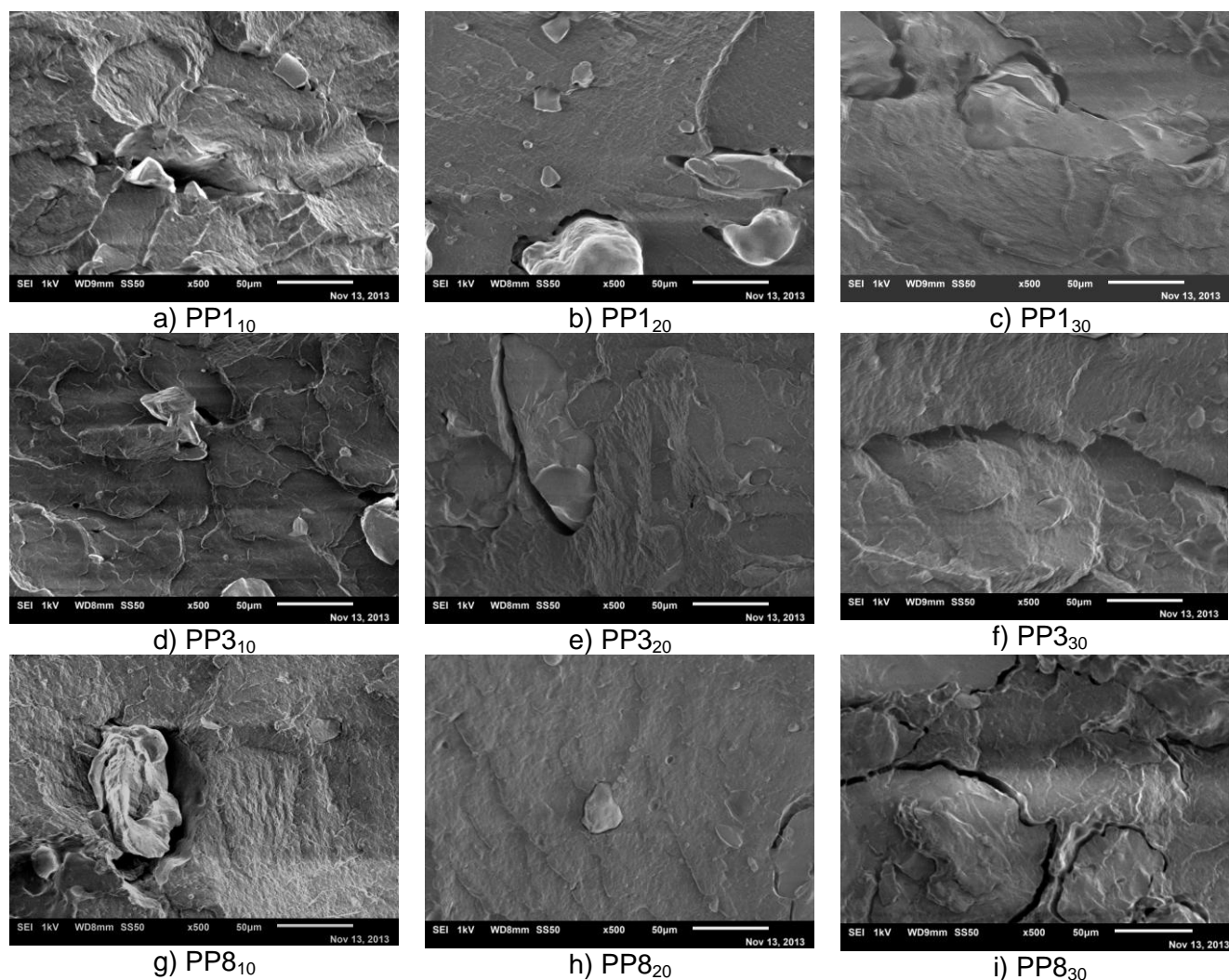


Figura 88. Fotomicrografias obtidas de MEV da superfície fraturada das composições do PP puro (PP1), PP/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> (PP3), PP/POM (PP8) com 10, 20 e 30% de TPS, após 18 meses de envelhecimento em solo.

## 6. Conclusões

Os dois “aditivos” (POM e  $d_2w^{\text{®}}$ ) promoveram a degradação térmica oxidativa do polipropileno (PP), sendo que, o POM apresentou comportamento de indução degradativa controlável por meio de sua concentração no PP.

O efeito de pró-oxidação do POM no PP a baixa temperatura (estado sólido) não aumentou a cristalinidade das composições nas condições utilizadas com e sem envelhecimento térmico, favorecendo assim a degradação biótica;

A concentração abaixo de 3%, em massa, do POM pode aumentar a estabilização térmica do PP nas condições investigadas, no entanto, em concentrações acima de 3%, em massa, o POM provocou a oxidação do PP e o efeito sinérgico de degradação pode ser maximizado aumentando-se a miscibilidade do POM com o PP na região de interface.

A concentração mais adequada do aditivo  $d_2w^{\text{®}}$  nas condições investigadas foi de 1%, em massa, em função da perda do efeito adicional de degradação com o aumento da concentração.

A redução da energia de ativação na degradação térmica do PP pode ser controlada variando-se a concentração do “aditivo” POM enquanto que no aditivo  $d_2w^{\text{®}}$  permanece sem alteração.

O processo de degradação oxidativa do polipropileno com a incorporação do agente  $d_2w^{\text{®}}$  evolui para a formação de novos domínios organizados na estrutura do PP, enquanto que o processo oxidativo com a incorporação de POM conduz ao aumento da desordem estrutural permitindo assim, a difusão de novos agentes de decomposição durante o ciclo de vida do PP.

Os resultados com a adição de TPS nas composições contendo os “aditivos” (POM e  $d_2w^{\text{®}}$ ) mostrou perda de propriedades mecânicas das misturas, no entanto, com a adição de TPS em composições PP/POM observaram-se comportamentos divergentes de fluidez e propriedades mecânicas das outras composições.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE – UNFCCC. Consulta geral a home page. Disponível em: <http://unfccc.int/2860.php>. Acesso em: 12/03/2012.
- [2] T.J. O'NEILL. *Life Cycle Assessment and Environmental Impact of Polymeric Products*, Rapra review reports volume 13, Number 12, 2003.
- [3] SETAC - Society of Environmental Toxicology and Chemistry, *Guidelines for Life-Cycle Assessment: A 'Code of Practice'*, SETAC, Brussels, 1993.
- [4] WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT, 27 february, 1987, Tokyo, Japan.
- [5] NOVOTNY, E.H.; AZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J.; CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V.M.; HAYES, M.H.B. 2007. Studies of the Compositions of Humic Acids from Amazonian Dark Earth Soils, *Environ. Sci. Technol.* **41**, 400-405.
- [6] JULIAN, B.J.; *Agricultural growth management tool, useful for plant identification, comprises a biodegradable polymer body including a synthetic polymer and a biodegradability enhancement additive including a microbial attractant*, Patent Number(s): US2010115836-A1, Number: 2010-F12809.
- [7] An analysis of European latest plastics production, demand and waste data, <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2013.aspx?Page=DOCUMENT&FolID=2>, acesso em 21/10/2013.
- [8] AZAPAGIC, A.; EMSLEY, A.; Hamerton, I. *Polymers, the Environment and Sustainable Development*, University of Surrey, Guildford, UK, pág. 62, 2003.
- [9] CARVALHO, C.L.; ROSA, D.S. Gestão e caracterização dos resíduos plásticos domésticos recicláveis oriundos de posto de entrega voluntária, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, n. 1, 43-48, 2005.
- [10] AZAPAGIC, A.; EMSLEY, A.; HAMERTON, I. *Polymers, the Environment and Sustainable Development*, University of Surrey, Guildford, UK, 2003.
- [11] WYPYCH, G. *Handbook of material weathering*, Canadá, 2nd ed, 1995.
- [12] ELNASHAR, MAGDY, *Biotechnology of Biopolymers*, Croácia, junho, 2011, capítulo 3.
- [13] ECKE, H.; SAKANAKURA, H.; MATSUTO, T.; TANAKA, N.; LAGERKVIST, A. State-of-the-art treatment processes for municipal solid waste incineration residues in Japan. V. 18, Issue 1, p. 41-51, Fev/2000.

- [14] ENDRES, H.J.; SIEBERT-RATHS. **A, Technische Biopolimere: Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften**, Carl Hanser Verlag: München, 2009.
- [15] INNOCENTINI-MEI, L.H.; MARIANI, P.D.S.C. **Visão Geral sobre Polímeros ou Plásticos Ambientalmente Degradáveis** (PADs), Campinas, p. 29, 2005.
- [16] CHARLES, E.L. (1954). US patent 2,668,162.
- [17] FRAZZA, E.J.; AND SCHMIDT, E.E. (1971). **J. Biomed. Mater. Res. Symp.**, 1: 43–58.
- [18] PRADELLA, J.G.C. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (cgEE), **Biopolímeros e Intermediários Químicos**, Relatório técnico nº 84 396-205, São Paulo, Março, 2006.
- [19] ROSA, D.S. **“Novos” ou “Antigos” polímeros biodegradáveis?**, Congresso PlastShow 2012, São Paulo.
- [20] POTTS J.E.; CLENDINNING, R.A.; ACKART, W.B.; NEIGISCH, W.D. **The biodegradability of synthetic polymers**. In: Guillet J, editor. *Polymers and ecological problems. Polymer science and technology series*, vol. 3. New York, NY: Plenum Press; 1973. p. 61-79.
- [21] SWIFT G. Biodegradable polymers in the environment: are they really biodegradable, *Proc ACS Div Polym Mater Sci Eng* 1992; 66: 403-404.
- [22] MARZZOCO, A.; TORRES, B.B. *Bioquímica Básica*, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, 2ª edição, p. 91-94, 1999.
- [23] MESTRES, C. **Los estados físicos Del almidon**. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL DE ALMIDON, 1996, Quito. *Resumenes* Quito:Escuela Politécnica Nacional, Instituto de Investigacion Tecnológica, 1996. p. 1-16.
- [24] POTTS, J.E.; CLENDINNING, R.A.; ACKART, W.B.; NEIGISCH WD. The biodegradability of synthetic polymers. In: Guillet J, editor. *Polymers and ecological problems. Polymer science and technology series*, vol. 3. New York, NY: Plenum Press; 1973. p. 61e79.
- [25] ASTM D5488-94de1 Standard Terminology of Environmental Labeling of Packaging Materials and Packages. 2002.
- [26] PALMISANO, A.C.; PETTIGREW, C.A. Biodegradability of plastics. **Bioscience** 1992, 42, (9), 680-5.
- [27] OXO-BIODEGRADABLE PLASTICS ASSOCIATION (2010). <http://www.biodeg.org/certification/?domain=biodeg.org>, acesso em 20/10/2012.
- [28] KUMAR, P.; K, PANDEY, J. K.; KUMAR, B.; SINGH, R.P. Photo-/Bio-degradability of Agro Waste and Ethylene–Propylene Copolymers Composites Under Abiotic and Biotic Environments, **J Polym Environ**, 2006, 14, 203–212.



- [29] MURAKAMI, K. Mechanical Degradation in H.H.G. Jellenik (Ed.), Aspects of Degradation and Stabilisation of Polymers, **Elsevier Sci. Publish.** Company 1975, pp. 296-392.
- [30] SINGH, B.; SHARMA, N. Mechanistic implications of plastic degradation, **Polymer Degradation and Stability**, 93, 2008, 561-584.
- [31] OPREA, V.O.; DAN, F. **Macromolecular Mechanochemistry**, Volume 1, Part 1, Cambridge international science publishing, first published 2006, p. 3 e 4.
- [32] SEMENOV, A.; GUMARGALIEVA; ZAIKOV, G.E. **Biodegradation and durability of materials under the effect of microorganisms**, 2003, 256 p.
- [33] VIDELA, H.A. **Biocorrosão, Biofouling e Biodeterioração de Materiais**, Editora Edfard Blücher Ltda, São Paulo, 147 p., 2003.
- [34] GRASSI, M.; GRASSI, G.; LAPASIN, R.; COLOMBO, I. **Understanding drug release and absorption mechanisms: a physical and mathematical approach**, 2007, 627p.
- [35] CALLISTER, W.D.Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006, pag. 125.
- [36] CANEVAROLO Jr, S.V. **Ciência dos polímeros: um texto para tecnólogos e engenheiros** - São Paulo, Artliber Editora, 2002.
- [37] ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H, S. **Biomateriais, Fundamentos & Aplicações**, Rio de Janeiro, Cultura Médica, 2006.
- [38] GALEMBECK, F. Superfícies de Polietileno, suas Características e sua Adesão, **Polímeros Ciência e Tecnologia**, 1991 – Vol. 1, Nº 1.
- [39] BARKAY, T.; NAVON-VENEZIA, S.; RON, E.Z.; ROSENBERG, E. Enhancement of solubilization and biodegradation of polyaromatic hydrocarbons by the bioemulsifier alasan. **Appl Environ Microbiol**, 1999, 65, (6),697-702.
- [40] CHAMBLISS, W.G. The forgotten dosage form: enteric-coated tablets. **J Pharm Technol** 1983;7:124e40.
- [41] GENNARO, A.R. editor. **Pharmaceutical sciences**. 17th ed. Easton, PA: Mack Publ. Co.; 1985. p. 1633e43.
- [42] PIERRE, S.T.; CHIELLINI, E. Biodegradability of synthetic polymers used for medical and pharmaceutical applications: Part 1 e principles of hydrolysis mechanisms. **J Bioact Compat Polym** 1986; 1:467-97.
- [43] PITT, C.G.; GRATZL, M.M.; KIMMEL, G.L.; SURLES, J.; SCHINDLER, A. Aliphatic polyesters II. The degradation of poly(DL-lactide), poly(3-caprolactone), and their copolymer in vivo. **Biomaterials** 1981;2:215-20.

- [44] PITT, C.G.; CHASALOW, F.I.; HIBIONADA, Y.M.; KLIMAS, D.M.; SCHINDLER, A. The degradation of poly(3-caprolactone) in vivo. **J Appl Polym Sci** 1981; 26:3779-87.
- [45] REICH, L.; STIVALA, S.S. **Elements of polymer degradation**. New York: McGraw-Hill Book Company; 1971.
- [46] WYPYCH, G. **Handbook of material weathering**, Canadá, 2nd Ed, 1995.
- [47] DAVE, R.A.; GROSS, C.; BRUCATO, S.; WONG, S.P.; MCCARTHY. **Polym. Mater. Sci. Eng.**, 62(1990)231.
- [48] BROWN, R.P. **Polym. Test.**, 19 (1991) 3.
- [49] FREY, P.A.; HEGEMAN, A.D. **Enzymatic reaction mechanisms**, Oxford New York, 2007.
- [50] SUDESH, K. **Practical Guide to Microbial Polyhydroxyalkanoates**, Smithers Rapra, 2010.
- [51] MIYAZAKI, K.; NAKATANI, H. Preparation of degradable polypropylene by an addition of poly(ethylene oxide) microcapsule containing TiO<sub>2</sub>, **Polymer Degradation and Stability** 94, 2009, 2114–2120.
- [52] KATO, Y.; CARLSSON, D.J.; WILES, D.M. The photo-oxidation of polypropylene: some effects of molecular order. **J Appl Polym Sci** 1969; 13(7):1447–58.
- [53] CARLSSON, D.J.; WILES, D.M. The photodegradation of polypropylene films. III. Photolysis of polypropylene hydroperoxides. **Macromolecules** 1969;6 (2): 597–606.
- [54] ADAMS, J.H.; Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation. **J Polym Sci A** 1970;8(5):1077–90.
- [55] AUDOUIN, L.; GUEGUEN, V.; TCHARKHTCHI, A.; VERDU, J. “Close loop” mechanistic schemes for hydrocarbon polymer oxidation. **J Polym Sci A** 1995;33(6):921–7.
- [56] CACCIARI, I.; QUATRINI, P.; ZIRLETTA, G.; MINCIONE, E.; VINCIGUERRA, V.; LUPATTELLI, P.; SERMANI, G.G. Isotactic Polypropylene Biodegradation by a Microbial Community: Physicochemical Characterization of Metabolites Produced, **Applied and Environmental Microbiology**, Nov. 1993, p. 3695-3700.
- [57] HENDRIKSEN, H.V.; LARSEN, S; AHRING, B.K. Influence of a supplemental carbon source on anaerobic dechlorination of pentachlorophenol in granular sludge. **Appl. Environ. Microbiol.** 58:365-370. [resgatar]
- [58] MORANCHO, J.M.; RAMIS,; FERNÁNDEZ, X.; CADENATO, A.; SALLA, J. M. VALLÉS, A.; CONTAT, L.; RIBES, A. Calorimetric and thermogravimetric studies of UV-irradiated polypropylene/starch-based materials aged in soil, **Polymer Degradation and Stability**, 91, (2006), 44-51.

- [59] PANDEY, P.J.; SINGH, R.P. UV-Irradiated Biodegradability of Ethylene-Propylene Copolymers, LDPE, and I-PP in Composting and Culture Environments, **Biomacromolecules**, 2001, 2, 880-885.
- [60] KACZMAREK, H.; OLDAK, D.; MALANOWSKI, P.; CHABERSKA, H. Effect of short wavelength Uv-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions, **Polymer Degradation and Stability**, 88, (2005), 189-198.
- [61] ALARIQI, S,A,S, KUMAR, A,P, RAO, B,SM, SINGH, R,P, Biodegradation of  $\gamma$ -sterilised biomedical polyolefins under composting and fungal culture environments, **Polymer Degradation and Stability**, 91, (2006), 1105-1116.
- [62] CORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE. Starch Nanoparticles: A Review, **Biomacromolecules**, 2010, 11. 1139-1153.
- [63] FRENCH, D. 1984. *Organization of starch granules*. Pages 183-247 in **Starch: Chemistry and Technology**, 2<sup>nd</sup> ed. R. L. Whistler, J. N. BeMiller, and E. F. Paschall, Eds. Academic Press, New York.
- [64] CEREDA, M.P. Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, Volume 1, **Propriedades Gerais do Amido**, Fundação Cargill, São Paulo, 2001, 185p.
- [65] WASSERMAN, B.P.; HARN, C.; MU-FORSTER, C.; AND HUANG, R. 1995. **Biotechnology**: Progress toward genetically modified starches. *Cereal Foods World* 40:810-817.
- [66] BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **Int. J. Biol. Macromol.**, v.23, p.85-112, 1998.
- [67] ROBIN, J.P.; MERCIER, C.; CHARBONNIERE, R.; AND GUILBOT, A. 1974. Lintnerized starches: Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. **Cereal Chem.** 51:389-406.
- [68] HIZUKURI, S. 1986. POLYMODAL DISTRIBUTION OF THE CHAIN LENGTHS OF AMYLOPECTINS, AND ITS SIGNIFICANCE. **Carbohydr. Res.** 147:342-347.
- [69] BILIADERIS, C.J.; PAGE, C.M.; MAURICE, T.J. 1986. On the multiple melting transitions of starch/monoglyceride systems. **Food Chem.** 22:279-295.
- [70] FRENCH, D. 1984. **Organization of starch granules**. Pages 183-247 in **Starch: Chemistry and Technology**, 2<sup>nd</sup> ed. R. L. Whistler, J. N. BeMiller, and E. F. Paschall, Eds. Academic Press, New York.
- [71] ZOBEL, H.F. 1992. Starch granule structure. Pages 1-36 in: **Developments in Carbohydrate Chemistry**. R.J. Alexander and H. F. Zobel, Eds. American Association of Cereal Chemists, St Paul, Mn.
- [72] TANG, H.; MITSUNAGA, T.; KAWAMURA, Y.; CARBOHYDR. **Polym**, 2006 63 (4), 555-560.

- [73] GALLANT, D.J.; BOUCHET, B.; BALDWIN, P.M.; CARBOHYDR. *Polym.*, 1997, 32 (3-4), 177-191.
- [74] DHITAL, S.; SHRESTHA, A.K.; HASJIM, J.; GIDLEY, M.J. Physicochemical and Structural Properties of Maize and Potato Starches as a Function of Granule Size, *J. Agric. Food Chem*, 2011, 59, 10151–10161.
- [75] HIZUKURI, S.; KANEKO, T.; TAKEDA, Y. Measurement of the chain length of amylopectin and its *relevance to* the origin of crystalline polymorphism of starch granules, *Biochimica et Biophysica Acta*, 760, (1983), 188-191.
- [76] IMBERTY, A.; CHANZY, H.; PEREZ, S. The Double-helical Nature of the Crystalline Part of A-Starch, *J. Mol. Bio.* (1988), 201, 365-378.
- [77] GÉRARD, C.; PLANCHOT, V.; COLONNA, P.; BERTOFT, E. Relationship between branching density and crystalline structure of A- and B-type maize mutant starches, *Carbohydrate Research*, 326, (2000), 130–144.
- [78] WANG, T.L.; BOGRACHEVA, T.Y.; HEDLEY, C.L. Starch: as simple as A, B, C. *Journal of Experimental Botany*, Vol. 49, No. 320, pp. 481–502, March 1998.
- [79] BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, First edition 2008, 552 p.
- [80] MUCHA M.; *Rheological characteristics of semi-dilute chitosan solutions*, *Macromol. Chem. Phys.* **198** ( 2 ), 1997, 471 – 484. Resgatar
- [81] BARSBY, T.L.; DONALD, A.M.; FRAZIER, P.J. *Starch Advances in Structure and Function*, March 2000, Churchill College, Cambridge.
- [82] SURMELY, R.; ALVAREZ, H.; CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. *Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas*, capítulo 15, Hidrólise do amido, 2000.
- [83] FRENCH, D. 1984. Organization of starch granules. Pages 183-247 in *Starch: Chemistry and Technology*, 2<sup>nd</sup> ed. R. L. Whistler, J. N. BeMiller, and E. F. Paschall, Eds. Academic Press, New York.
- [84] ROSA, D.S.; CARVALHO C.L.; GABOARDI F.; REZENDE M.L.; TAVARES M.I.B.; PETRO, M.S.M.; CALIL, M.R. Evaluation of enzymatic degradation based on the quantification of glucose in thermoplastic starch and its characterization by mechanical and morphological properties and NMR measurements, *Polymer Testing*, v. 27, (2008), p. 827–834.
- [85] MOURANCHE, A.; COSTES, C. Mechanism And Enzymes In Morphine Biosynthesis – Review. *Annales De Technologie Agricole*, v.27, in. 3, p. 715-737, 1978.
- [86] ROSA, D.; GUEDES, G.F. *Biodegradation of starch blends, chapter tem, Starches Characterization*, Properties and applications, edited by Bertolini, A, C, 2010, 276 p.

- [87] WOJTOWICZ, A. **Thermoplastic Starch A Green Material for Various Industries**, capítulo 3, Wiley-VCH, 2009, 242 p.
- [88] DE PAOLI, M.A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**, Chemkeys, 2008.
- [89] RABELLO, M.S. **Aditivação de Polímeros**, Artliber – ABPol, 2000, 242 p.
- [90] SCOTT, G.W.; DAVID, M. Programmed-Life Plastics from Polyolefins: A New Look at Sustainability. **Bio Macromolecules, American Chemical Society**, v. 2, n. 3, p. 615 – 622, 2001.
- [91] HEITNER, C.; DIMMEL, D.; SCHMIDT, J. A. **Lignin and lignans : advances in chemistry**, 2010, CRC Press Taylor & Francis Group, USA.
- [92] WANG, S.; WANG, N.; MENG, L.; ZHAO, J.; FENG, Y. Multi Functionalization of Polypropylene with Controlled Degradation and Its Structure Characterization, **Macromolecular Research**, Vol. 19, No. 9, pp 951-964 (2011).
- [93] WANG, S, WANG, N, MENG, L, ZHAO, J, FENG, Y, Multi Functionalization of Polypropylene with Controlled Degradation and Its Structure Characterization, **Macromolecular Research**, Vol. 19, No. 9, pp 951-964 (2011).
- [94] BOUHELAL S.; CAGIAO, M,E.; BARTOLOTTA, A.; DI MARCO, G.; GARRIDO, L.; Benachour, D.; Calleja, F.J.B. On Polyethylene Chain Generation Through Chemical Crosslinking of Isotactic Polypropylene, **Journal of Applied Polymer Science**, 2009, p. 394-403.
- [95] Oprea, V.O.; Dan, F. **Macromolecular Mechanochemistry**, Volume 1, Part 1, Cambridge international science publishing, first published 2006, p. 202.
- [96] NAKATANI, H.; KURNIAWAN, D.; TANIKE, T.; TERANO, M. Degradation behavior of polymer blend of isotactic polypropylenes with and without unsaturated chain end group, **Sci. Technol. Adv. Mater.** **9** (2008) 024401 (5pp).
- [97] NAKATANI, H.; SUZUKI, S.; TANAKA, T.; TERANO, M. Effect of unsaturated chain end-group on thermal oxidative behavior of polypropylene, **Polym Int** 56:1147–1151, (2007).
- [98] GIJSMAN, P.; KROONB, M.; OORSCHOTB, M. The role of peroxides in the thermooxidative degradation of polypropylene, **Polymer Degradation and Stability** **51**, (1996) 3-13.
- [99] GUGUMUS F. IN: ZWEIFEL H, editor. **Plastics additives handbook**. 5th ed. Cincinnati: Hanser; 2001. p. 141-425.
- [100] GIJSMAN, P. Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service, **e-Polymer**, 2008, nº 065.
- [101] GRYN'OVA, G.; HODGSON, J.L.; COOTE, M.L. Revising the mechanism of polymer autooxidation, **Org. Biomol. Chem**, 2011, 9, 480.

- [102] SHI, J.; JING, B.; ZOU, X.; LUO, H.; DAI, W. Investigation on thermo-stabilization effect and nonisothermal degradation kinetics of the new compound additives on polyoxymethylene, **J Mater Sci** (2009), 44,1251–1257.
- [103] KARIAN, H.G.; **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**, second edition, 2003, Michigan, USA.
- [104] SUZUKI, S.; LIU, B.; TERANO, M.; MANABE, N.; KAWAMURA, K.; ISHIKAWA, M. **Polym Bull** 2005;54:311–9.
- [105] NAKATANI, H.; SUZUKI, S.; TANAKA, T.; TERANO, M. **New kinetic aspects on the mechanism of thermal oxidative degradation of polypropylenes with various tacticities**, **Polymer** 46 (2005) 12366–12371.
- [106] BELFIORE, L, A. **Physical Properties of Macromolecules**, Department of Chemical and Biological Engineering, Colorado State University Fort Collins, 2010.
- [107] HOYOS, M.; TIEMBLO, P.; GÓMEZ-ELVIRA, J.M. Effect of microstructure on the thermo-oxidation of solid isotactic polypropylene-based polyolefins, **Science And Technology Of Advancedmaterials**, 2008, p. 1-13.
- [107] HE, P.; XIAO, Y.; ZHANG, P.; XING, C.; ZHU, N.; ZHU, X.; YAN, D.; Thermal degradation of syndiotactic polypropylene and the influence of stereoregularity on the thermal degradation behaviour by in situ FTIR spectroscopy, **Polymer Degradation and Stability**, 88, (2005), 473-479.
- [108] Lattimer, R.P. **J Anal Appl Pyrolysis** 1995;31:203.
- [109] AGNELLI, J.A.M.; CHINELATTO, M.; A. Degradação de polipropileno: Aspectos teóricos e recentes avanços em sua estabilização, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jul/Set, 1992.
- [110] DUAN, Y.; LI, H.; YE, L.; LIU, X. Study on the Thermal Degradation of Polyoxymethylene by Thermogravimetry–Fourier Transform Infrared Spectroscopy (TG–FTIR), **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 99, 3085–3092 (2006).
- [111] COTTIN, H.; GAZEAU, M-C.; DOUSSIN, J-F.; RAULIN, F. An experimental study of the photodegradation of polyoxymethylene at 122, 147 and 193 nm, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 135, (2000), 53–64.
- [112] ARCHODOULAKI, V-M.; LÜFTL, S.; SEIDLER, S. Oxidation induction time studies on the thermal degradation behaviour of polyoxymethylene, **Polymer Testing** 25, (2006), 83–90.
- [113] PING, H.; TING, S.; MING, J.; MENG, C. Investigation of the Thermal Decomposition Properties of Polyoxymethylene, **Journal of Wuhan University of Technology-Mater**, Sci.,Ed. Feb. 2007.
- [114] WALDMAN, W.R.; DE PAOLI, M.A. Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend, **Polymer Degradation and Stability**, 60 (1998), 301-308.

- [115] MIYAZAKI, K.; NAKATANI, H. Preparation of degradable polypropylene by an addition of poly(ethylene oxide) microcapsule containing TiO<sub>2</sub>, ***Polymer Degradation and Stability***, 2009, 2114-2120.
- [116] SCOTT, G. ***Degradable polymers – principles and applications***, 2<sup>nd</sup> ed. Dordrech/Boston/London: Kluwer, 2002, 493
- [117] MUTHUKUMAR, T.; ARAVINTHAN, A.; MUKESH, D. Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins, ***Polymer Degradation and Stability***, 95, (2010), 1988-1993.
- [118] PABLOS, J.L.; ABRUSCI, C.; MARÍN, I.; LÓPEZ-MARÍN, J.; CATALINA, F.; ESPÍ, E.; CORRALES, T. Photodegradation of polyethylenes: Comparative effect of Fe and Ca-stearates as pro-oxidant additives, ***Polymer Degradation and Stability***, 95, (2010), 2057-2064.
- [118] BURMAN, L.; ALBERTSSON, A-C. Evaluation of Long-Term Performance of Antioxidants Using Prooxidants Instead of Thermal Acceleration, ***Published online in Wiley InterScience***, May, 2005, DOI: 10.1002/pola.20936.
- [119] MARISA, C.G.; ROCHA, M.C.G. COUTINHO, F, M, B, BALKE, S, Degradação Controlada de Polipropileno. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, abr/jun, 1994, p. 16-22.
- [120] KIM, B.K. Reactive Extrusion of Polyolefins and their Blends, ***Korea Polymer Journal***, V. 4, n° 2, pp 215-226, 1996.
- [121] JANSSEN, L.P.B.M. On the Stability of Reactive Extrusion, ***Polymer Engineering and Science***, December, 1998, Vol. 38, No. 12.
- [122] MARISA,C.G.; ROCHA, M.C.G.; COUTINHO, F.M.B.; BALKE. Índice de Fluidez: Uma Variável de Controle de Processos de Degradação Controlada de Polipropileno por Extrusão Reativa, ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, jul/set, 1994, p. 33-37.
- [123] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Philadelphia. ***Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer***. ASTM D-1238-04, Annual Book of ASTM Standards, v. 08. 01, 2004.
- [124] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ***Standard test method for tensile properties of plastics***, ASTM D638-10, junho, 2010, PA 19428-2959, United States.
- [125] CANEVAROLO, SV.J. ***Técnicas de caracterização de polímeros***, coordenação Sebastião V., São Paulo: Artliber Editora, 2003.
- [126] KUMAR, G.; NEELAKANTAN, N.R.; SUBRAMANIAN, N.; Polyacetal and thermoplastic polyurethane elastomer toughened polyacetal: crystallinity and fracture mechanics, ***Journal Materials Science***, 30, 1995, 1480-1486.

- [127] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry**, ASTM E1641 – 07, Pennsylvania 19428-2959, United States.
- [128] HUANG, J-M.; CHENG, H-J.; WU, J-S.; CHANG, F-C. Blends of Poly(propylene) and Polyacetal Compatibilized by Ethylene Vinyl Alcohol Copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 89, 1471–1477 (2003).
- [129] BOUHELAL, S.M.; CAGIAO, M.E.; BARTOLOTTA, A.; MARCO, G.D.; GARRIDO, L.; BENACHOUR, D.; CALLEJA, F.J.B. On Polyethylene Chain Generation Through Chemical Crosslinking of Isotactic Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 116, 394–403 (2010).
- [130] GRÖNING, M.; HAKKARAINEN, M. **J Appl Polym Sci**. (2002), 86:3396.
- [131] LI, Y.; ZHOU, T.; CHEN, Z.; HUI, J.; LI, L.; ZHANG, A. Non-isothermal crystallization process of polyoxymethylene studied by two-dimensional correlation infrared spectroscopy, **Polymer** 52, (2011), 2059-2069.
- [132] WANG, X.; YU, W.; NIE, Q.; GUO, Y.; DU, J. A Real-Time Study on the Evolution of the Degradation of Polypropylene During Mixing Process **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 121, 1220–1243 (2011).
- [133] ALBERTSSON, A-C.; HAKKARAINEN, M. **Chromatography for Sustainable Polymeric Materials Renewable, Degradable and Recyclable**, Volume Editors: Ann-Christine Albertsson · Minna Hakkarainen, 2008.
- [134] CÁCERES, C.A.; CANEVAROLO, S.V. Degradação do polipropileno durante a extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 1, p. 79-84, 2009.
- [135] BABETTO, A.C.; CANEVAROLO, S.V. Efeito do tipo de elemento de rosca da degradação de polipropileno durante múltiplas extrusões. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 10, nº 2, p. 90-99, 2000.
- [136] RABELLO, M.S.; WHITE, J.R. **Polym. Degrad. Stab.**, vol 56, (1997), 55-73.
- [137] GARTON, A.; CARLSSON, D.J.; WILES, D.M. **J. Polym. Sci.** Polym. Chem. Ed, Vol. 16, 33-40 (1978).
- [138] DUAN, Y.; LI, H.; YE, L.; LIU, X. Study on the Thermal Degradation of Polyoxymethylene by Thermogravimetry–Fourier Transform Infrared Spectroscopy (TG–FTIR), **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 99, 3085–3092 (2006).
- [139] LONG, Y.; SHANKS, R.A.; STACHURSKI, Z, H. Kinetics of Polymer Crystallisation, **Prog. Polym. Sci.**, Vol. 20, 651-701, 1995.
- [140] ERIKSSON, P.; REITBERGERB, T.; STENBERGA, B. Gas-phase contribution to the spreading of oxidation in polypropylene as studied by imaging hemiluminescence, **Polymer Degradation and Stability**, 78 (2002), 183–189.



- [141] ERIKSSON, P.; REITBERGER, T.; AHLBLAD, G.; STENBERG, B. Oxidation fronts in polypropylene as studied by imaging chemiluminescence, ***Polym Degrad Stab*** 2001;73:177.
- [142] CELINA, M.; CLOUGH, R.L.; JONES, G.L. Initiation of polymer degradation via transfer of infectious species, ***Polymer Degradation and Stability***, 91 (2006) 1036-1044.
- [143] CELINA, M.; GEORGE, G.A. Heterogeneous and homogeneous kinetic analyses of the thermal oxidation of polypropylene, ***Polymer Degradation and Stability***, 50 (1995) 89-99.
- [144] CELINA, M.; GEORGE, G.A. ***Polymer Degradation and Stability***, 40, (1993), 323.
- [145] RAHMAT, A.R.; RAHMAN, W.A.; SIN, L.T.; YUSSUF, A.A. Approaches to improve compatibility of starch filled polymer system: A review. ***Materials Science and Engineering***, C 29 (2009), 2370-2377.
- [146] PEREIRA, A.G.B.; GOUVEIA, R.F.; CARVALHO, G.M.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C. Polymer blends based on POE and starch: Miscibility and spherulite growth rate evaluated through DSC and optical microscopy. ***Materials Science and Engineering***, c 29, (2009), 499-504.
- [147] CAMPO, A.; MARCONATO, J.C.; FRANCHETTI, S.M.M. Biodegradação de filmes PP/PCL em solo e solo com chorume. ***Polímeros***, v20, (2010), 295-300.

## Glossário

### *Agrosilvopastoris*

Uma abordagem ecológica para a agricultura que vê áreas agrícolas como ecossistemas e está preocupado com o impacto ecológico das práticas agrícolas.

### *Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)*

"Análise ambiental do ciclo de vida" é uma ferramenta que permite a quantificação das emissões ambientais ou a análise do impacto ambiental de um produto, sistema, ou processo.

### *Berço ao berço*

Desenho (projeto) de produtos e dos respectivos processos produtivos de modo que todas as partes (componentes e matérias primas) envolvidas na produção desses produtos possam ser totalmente reutilizadas em novos processos produtivos depois que estes produtos forem descartados. É uma abordagem biomimética para a concepção de produtos e sistemas. Ele modela a indústria nos processos de materiais naturais como os nutrientes que circulam no metabolismo natural.

### *Berço ao túmulo*

É uma técnica para avaliar os impactos ambientais associados a todas as fases da vida de um produto a partir do berço ao túmulo (ou seja, desde a extração da matéria-prima através de processamento de materiais, fabricação, distribuição, utilização, reparação e manutenção, eliminação ou reciclagem).

### *Biomateriais*

Qualquer matéria, superfície ou construção que interage com sistemas biológicos.

### *Bioplásticos*

Forma de plásticos derivados de recursos renováveis de biomassa, tais como: gorduras e óleos vegetais, amido de milho, amido de ervilha microbiota.

### *Biopolímeros*

Esta terminologia pode assumir dois significados: polímeros biologicamente ativos, como, por exemplo, as proteínas, ou polímeros sintéticos utilizados em aplicações biológicas ou biomédicas, como, por exemplo, o silicone, o Teflon.

### *Biossíntese*

Processo catalisado por enzimas em células vivas de organismos, através da qual os substratos são convertidos em mais complexas de produtos. O processo de biossíntese muitas vezes consiste em vários passos enzimáticos em que o produto de um passo é utilizado como substrato na etapa seguinte.

### *Biotecnologia*

Utilização de organismos vivos em sistemas e para desenvolver ou fazer produtos úteis, e é geralmente usado em agricultura, produção de alimentos e produção de medicamentos.

*Cerâmicas*

Composto formado por elementos metálicos e não-metálico para o qual a ligação interatômica é predominantemente iônica.

*Coenzima*

É um composto químico não-proteína que é ligado a uma proteína e é necessário para a atividade biológica da proteína.

*Compósitos*

São chamados de engenharia ou de ocorrência natural e materiais feitos a partir de dois ou mais materiais constituintes com significativamente diferenças físicas ou propriedades químicas que permanecem separadas e distintas no interior da estrutura acabada.

*Cristalitos*

São pequenos e muitas vezes microscópicos cristais que unidos por meio altamente defeituoso, constituem um sólido policristalino.

*Desenvolvimento sustentável*

O desenvolvimento que procura satisfazer as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazerem as suas próprias necessidades, significa possibilitar que as pessoas, agora e no futuro, atinjam um nível satisfatório de desenvolvimento social e econômico e de realização humana e cultural, fazendo, ao mesmo tempo, um uso razoável dos recursos da terra e preservando as espécies e os habitats naturais.

*Dextrinas*

Classe de polissacarídeos de baixa massa molar. As dextrinas são misturas de polímeros de D-glucose ( $\alpha$ -1,4). Na produção industrial, é obtido através da hidrólise ácida de amido.

*Enzimas*

São moléculas biológicas que catalisam, ou seja, aumentam as taxas de reações químicas.

*Esferulitos*

São regiões semicristalinas com forma esférica em polímeros não ramificados. A sua formação é associada com a cristalização de polímeros a partir da massa fundida e é controlado por vários parâmetros, tais como: número de locais de nucleação, estrutura das macromoléculas e velocidade de resfriamento, dentre outros.

*Fração meso pentana (mmm)*

Medições de taticidade obtidos por RMN de  $^{13}\text{C}$  são tipicamente expressos em termos de abundância relativa de vários pentadas (ex:  $\text{CH}_3$  para o PP) no interior da molécula de polímero, por exemplo, mmmm, mrrm.

*Holística*

É a ideia de que as propriedades de um sistema, quer se trate de seres humanos ou outros organismos, não podem ser explicadas apenas pela soma dos seus componentes. O sistema como um todo determina como se comportam as partes.

*In vivo*

É a experimentação usando um todo, organismo vivo.

*Metabólicos*

São produtos oriundos de um conjunto de reações químicas que ocorrem nas células vivas de organismos para sustentar a vida..

*Metabolização*

É o conjunto de reações químicas que ocorrem nas células vivas de organismos para sustentar a vida, tais como a realização de trabalho mecânico, o transporte ativo de moléculas e a biossíntese de moléculas complexas.

*Metais*

Elementos eletropositivos e ligas baseadas nestes elementos.

*Mineralização*

Processo de digestão em que as bactérias utilizam a parte orgânica da matéria, deixando para trás os minerais.

*Miscibilidade*

Característica termoclinâmica que duas macromoléculas podem ter, quando a mistura entre elas chega ao grau molecular, ou seja, é possível misturar tão bem a ponto de suas cadeias estarem em contato íntimo. Isso gera uma única fase com comportamento físico-químico intermediário ao comportamento de cada componente individualmente. Uma forma de comprovação experimental da miscibilidade de dois polímeros é a observação de apenas uma temperatura de transição vítrea  $T_g$  intermediária aos valores característicos e conhecidos de cada componente individualmente. Além dos componentes, a miscibilidade depende também da temperatura, presença e tipo de solvente, etc. Quando os polímeros são semicristalinos, este conceito deve ser estendido, considerando-se a presença da fase cristalina, se ocorre co-cristalização ou se a miscibilidade apenas acontece na fase amorfa.

*Organelas*

É uma subunidade especializada na célula de tem uma função específica, normalmente fechado e separado na sua própria bicamada lipídica.

*Parâmetro de solubilidade*

Fornece uma estimativa numérica do grau de interação entre os materiais, e pode ser uma boa indicação da solubilidade em particular para materiais não polares, tais como muitos polímeros.

*Polímeros*

Material de elevada massa molar, orgânica, natural ou sintética, cuja estrutura pode ser representada por uma unidade repetidora de baixa massa molar (mero).

*Poliolefinas*

Polímero preparado por polimerização de uma olefina como o único monômero.

### *Pirólise*

Decomposição termoquímica de material orgânico a temperaturas elevadas, sem a participação de oxigênio.

### *Plastificante*

Normalmente são líquidos usados para aumentar a flexibilidade do composto na temperatura de utilização do produto. Exemplo: Dioctil ftalato (DOP) para o PVC, resulta no PVC plastificado.

### *Rejeito*

Parte do resíduo que não pode ser reciclado.

### *Resíduos sólidos*

Constituem aquilo que genericamente se chama lixo: materiais sólidos considerados sem utilidade, supérfluos ou perigosos, gerados pela atividade humana e que devem ser descartados ou eliminados.

### *Semicondutores*

Material não-metálico que possui uma banda de valência preenchida a temperatura de 0 K e cujo espaçamento entre as bandas de energia é relativamente estreito.

### *Semicristalinos*

Materiais formados por regiões amorfas e cristalinas

### *Supramolecular*

Refere-se ao domínio da química que além das moléculas, concentra-se nos sistemas químicos formados por um número discreto de montados subunidades moleculares ou componentes.

### *Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )*

Temperatura de transição reversível de materiais amorfos (ou em regiões amorfas dentro de materiais semicristalinos). Estado duro rígido, relativamente frágil, fundido ou borracha.

### *Termofixos*

Termorrígido ou termoendurecido - polímeros que amolece uma vez com o aquecimento, sofre o processo de cura no qual se tem uma transformação química irreversível, com a formação de ligações cruzadas, tornando-se rígido. Posteriores aquecimentos não mais alteram seu estado físico, ou seja, não amolece mais, tornando se infusível e insolúvel. Exemplos: baquelite, resina epóxi.

### *Termoplásticos*

Plásticos com a capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão. Quando estes são retirados, o polímero solidifica-se em um produto com formas definidas. Novas aplicações de temperatura e pressão produzem o mesmo efeito de amolecimento e fluxo. Esta alteração é uma transformação física, reversível. Quando o polímero é sernicristalino, o

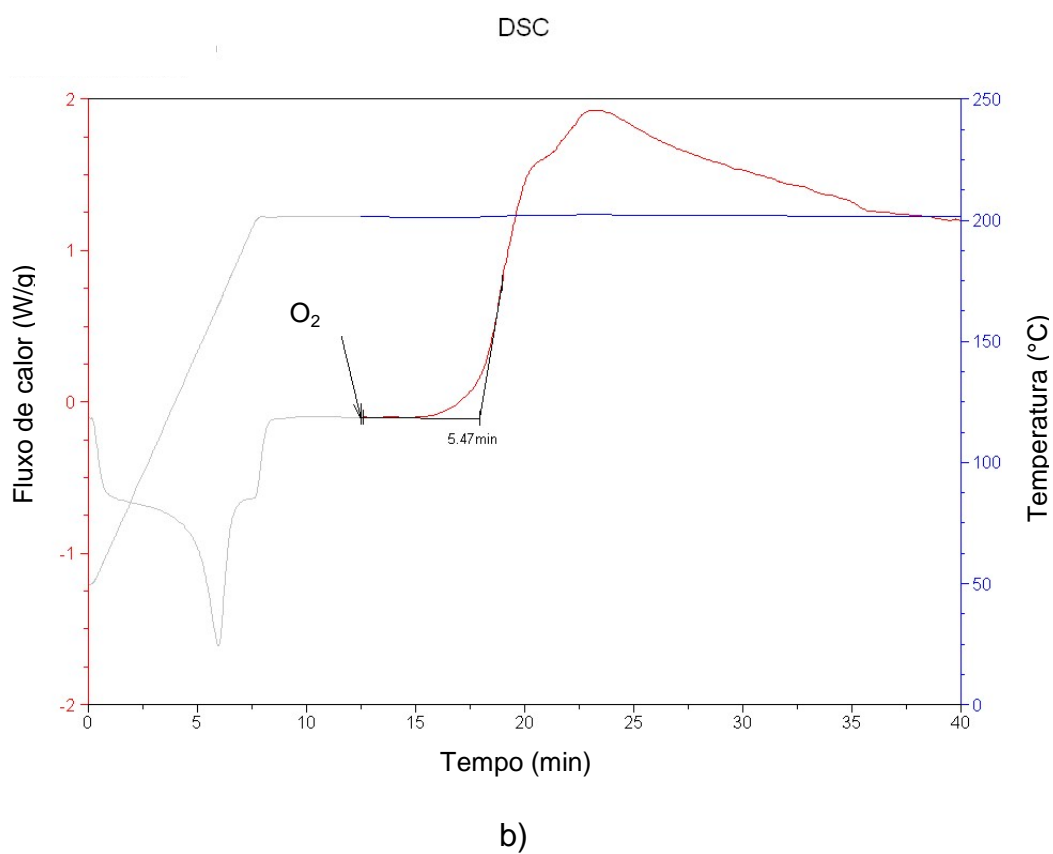
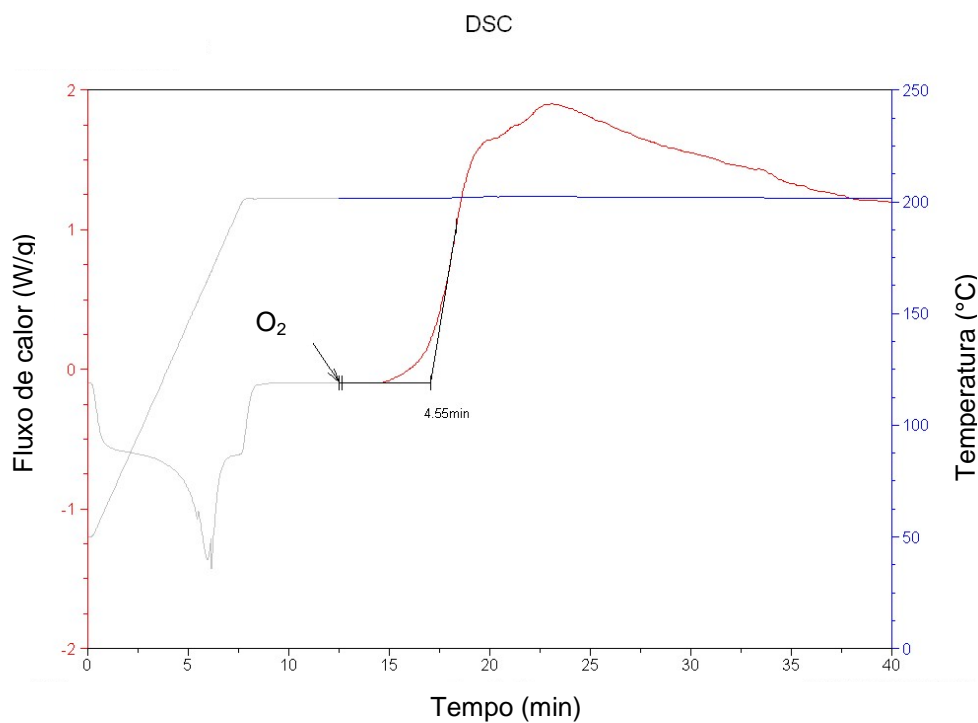
amolecimento se dá com a fusão da fase cristalina. São fusíveis, solúveis, recicláveis. Exemplos: polietileno (PE), poliestireno, poliamida (Náilon), etc.

#### *Vitro*

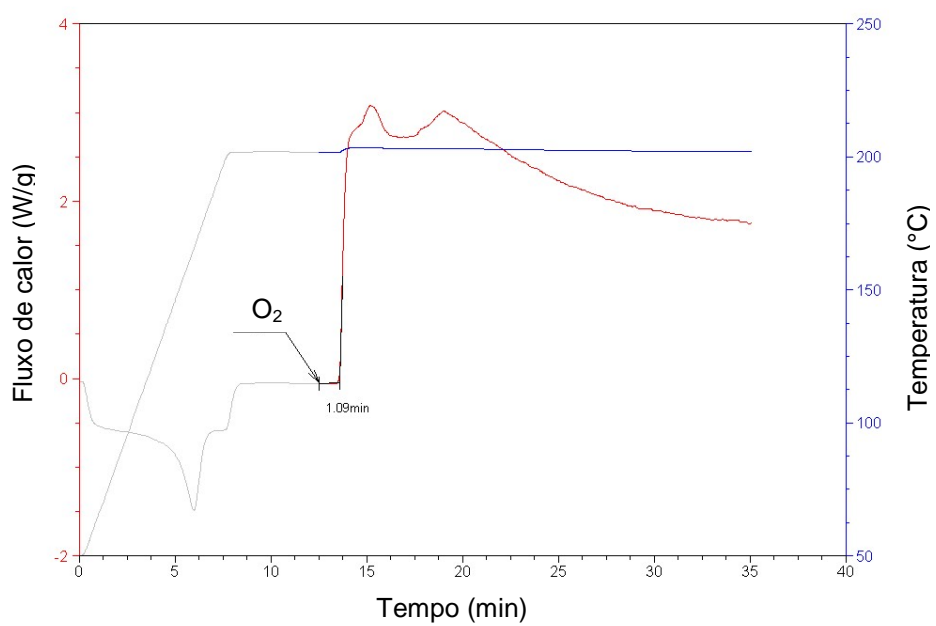
Estudos em vitro em biologia experimental são aqueles que são realizados utilizando componentes de um organismo que tenham sido isolados a partir de seu habitual ambiente biológico.

## ANEXO A

Ilustrações das curvas de OIT, obtidas por DSC: a) PP 1, b) PP 2, c) PP 3, d) PP4, e) PP 5, f) PP 6, g) PP 7, h) PP 8, i) d<sub>2</sub>w<sup>®</sup> e j) POM.

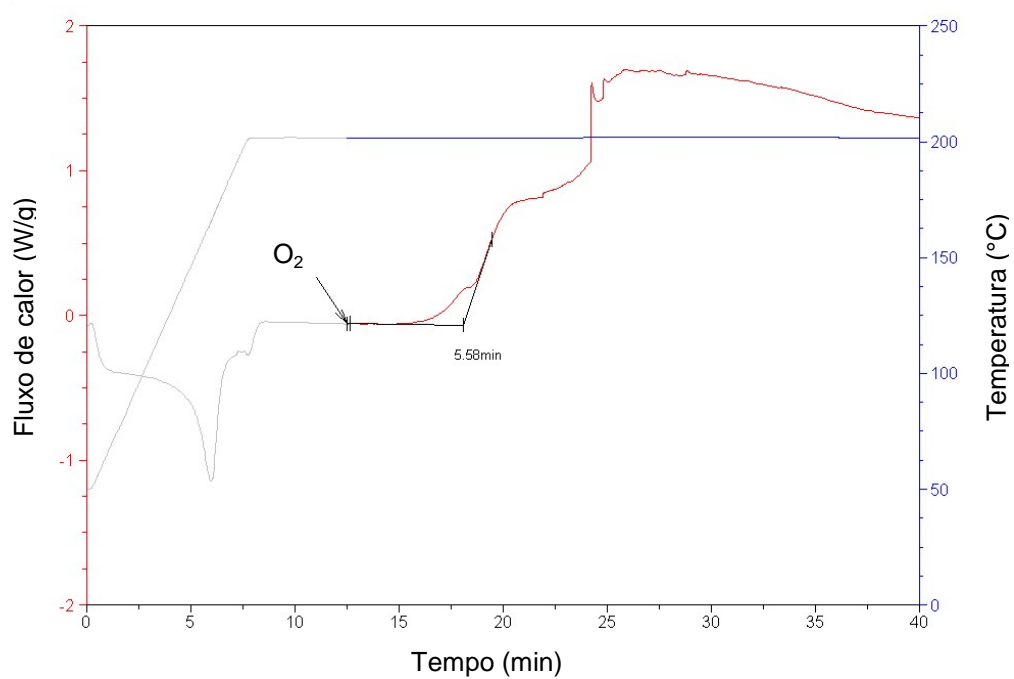


DSC



c)

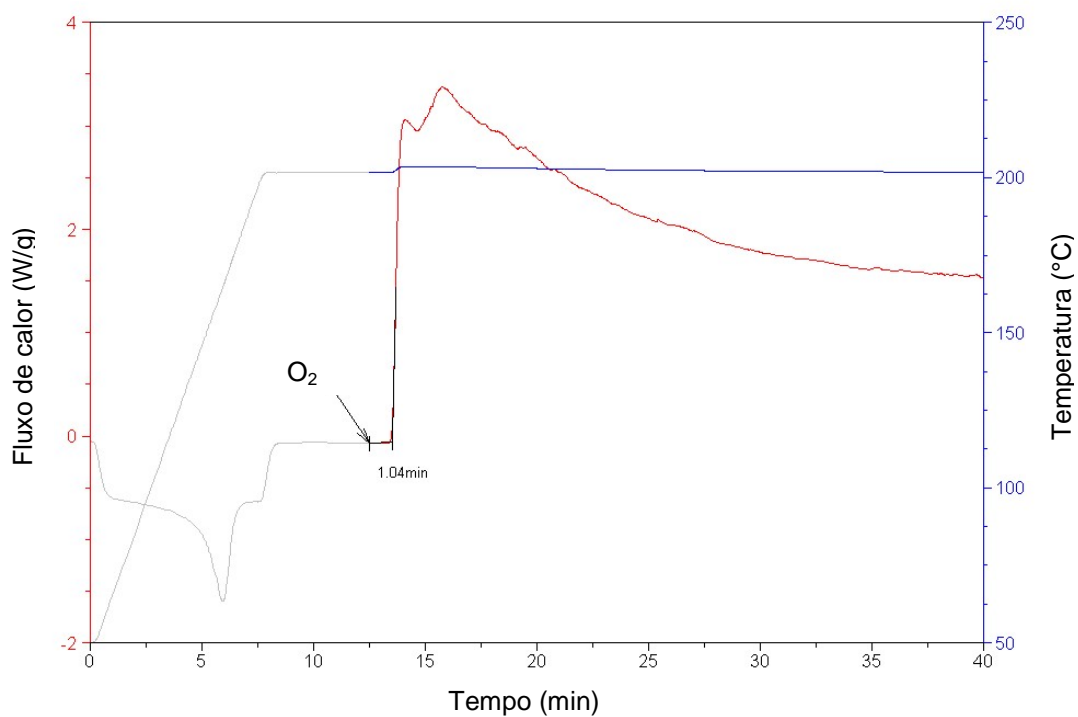
DSC



d)

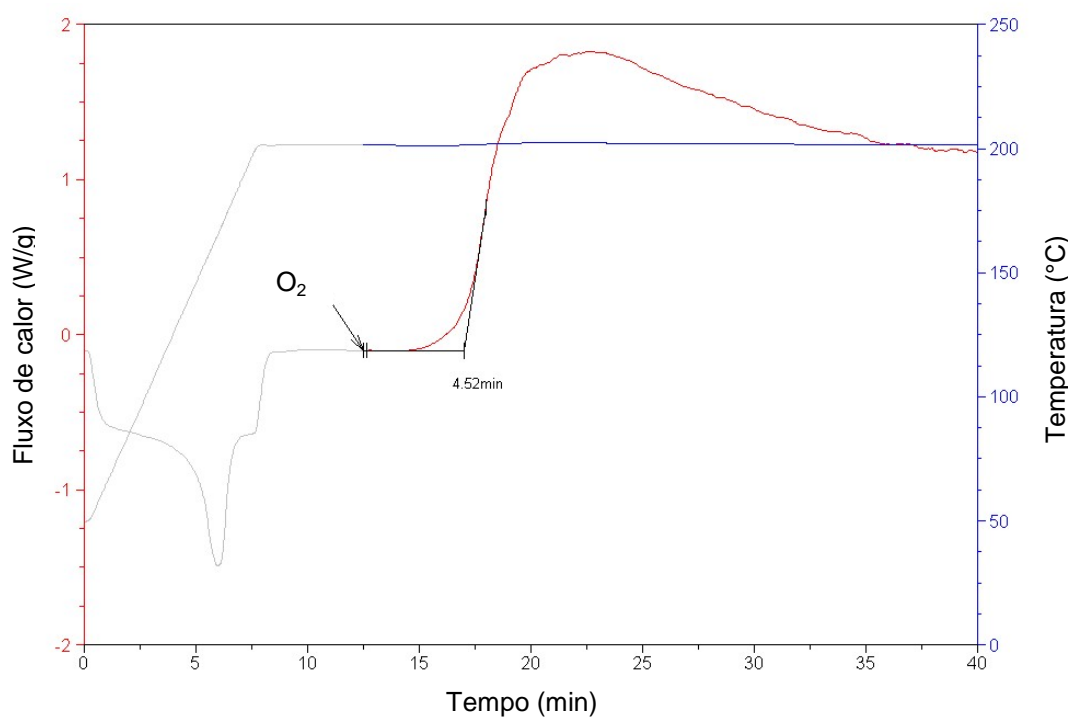


DSC



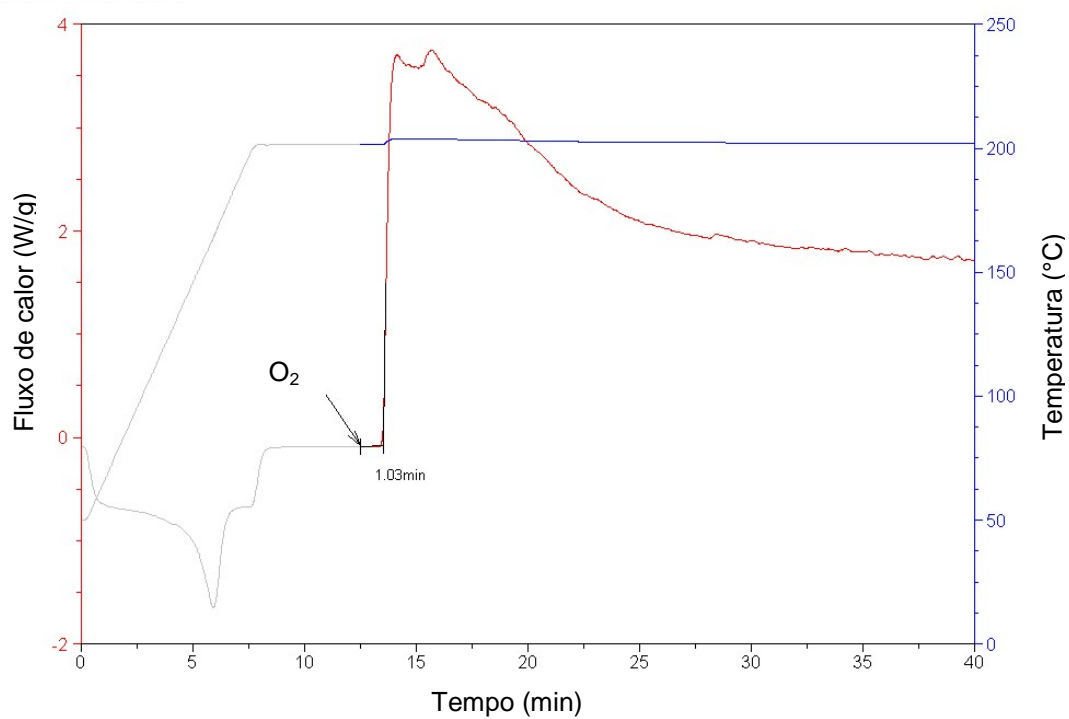
e)

DSC



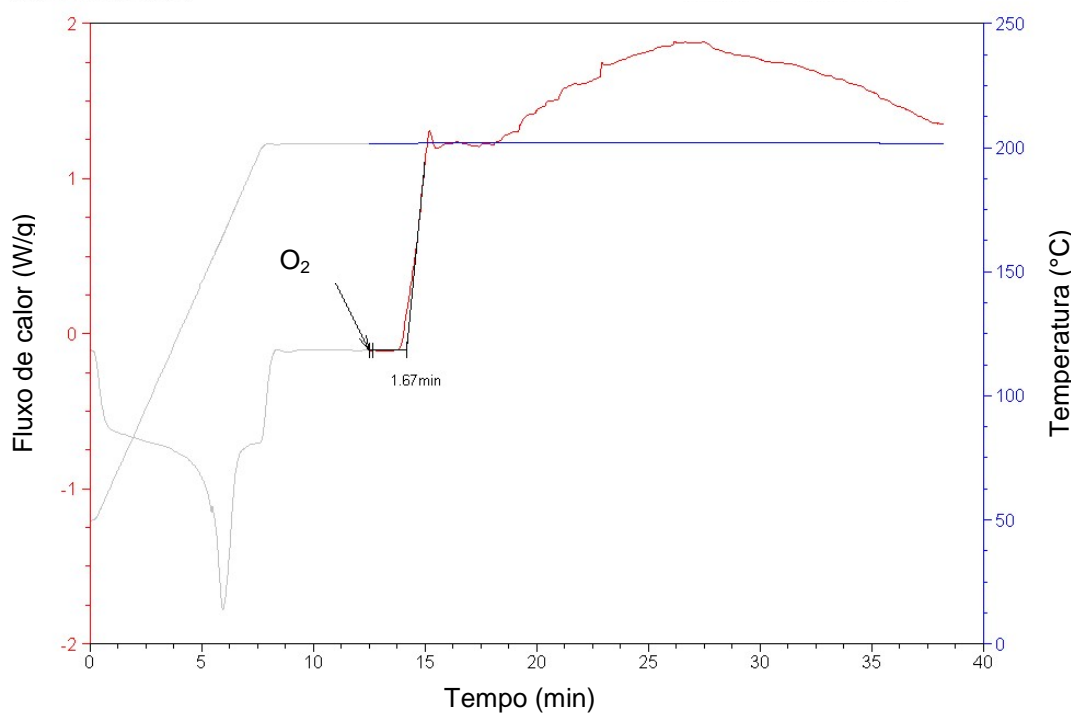
f)

DSC

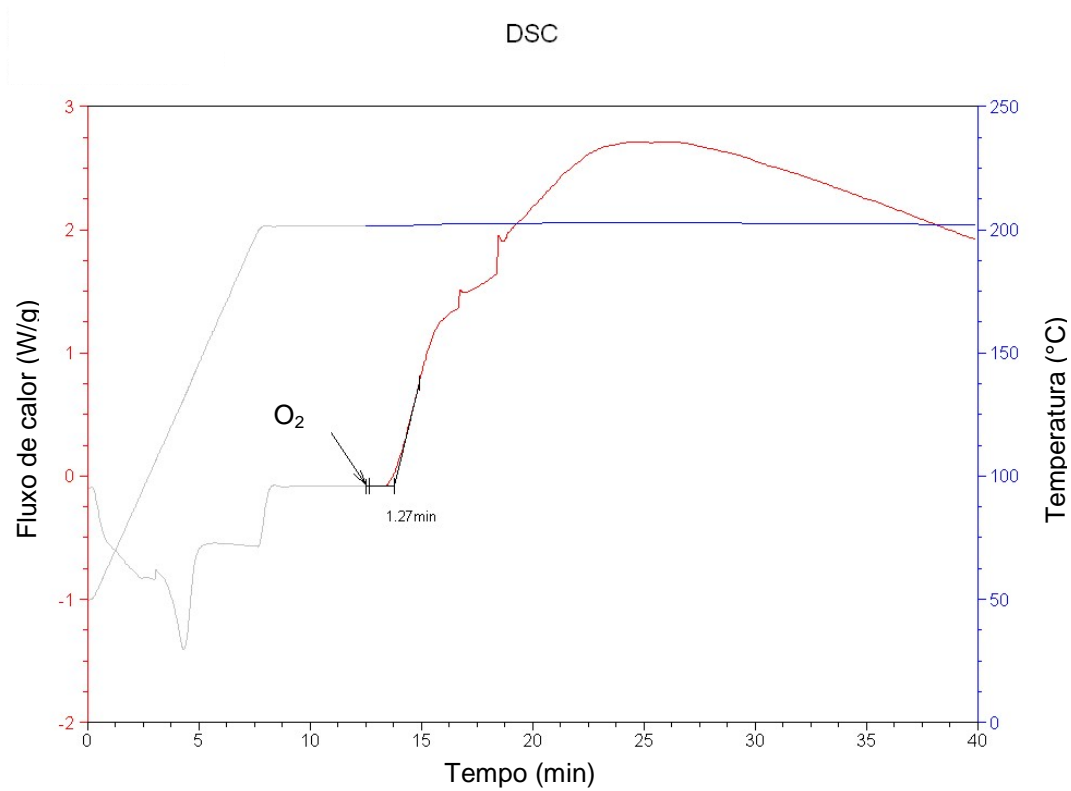


g)

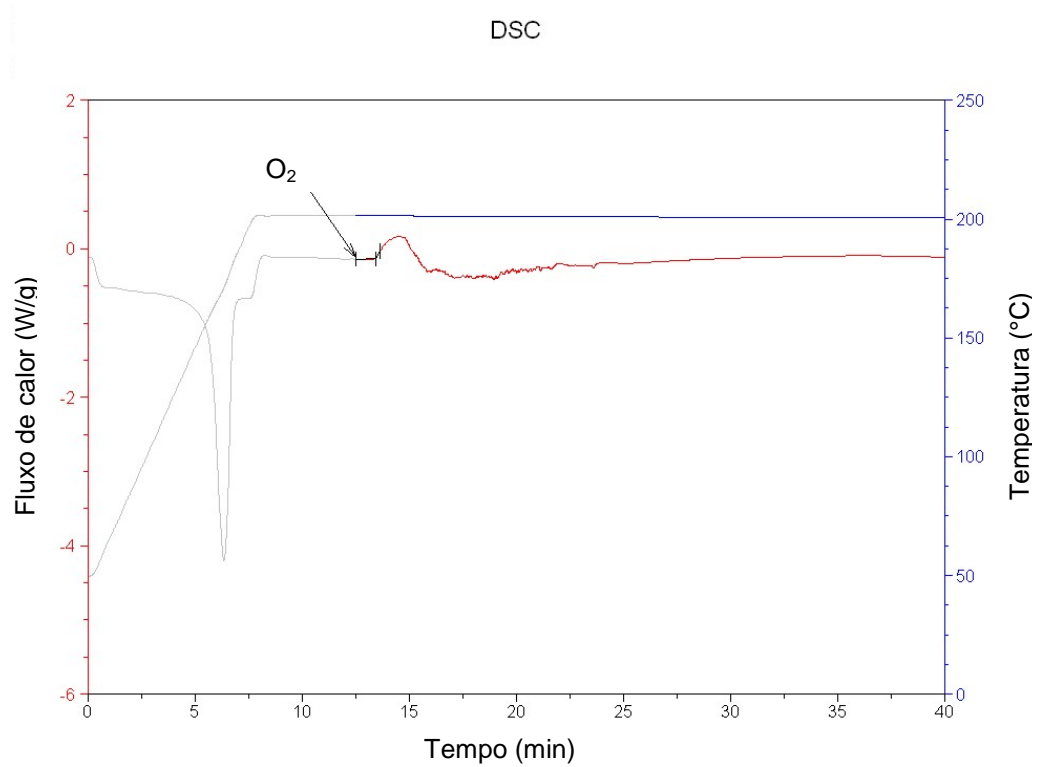
DSC



h)



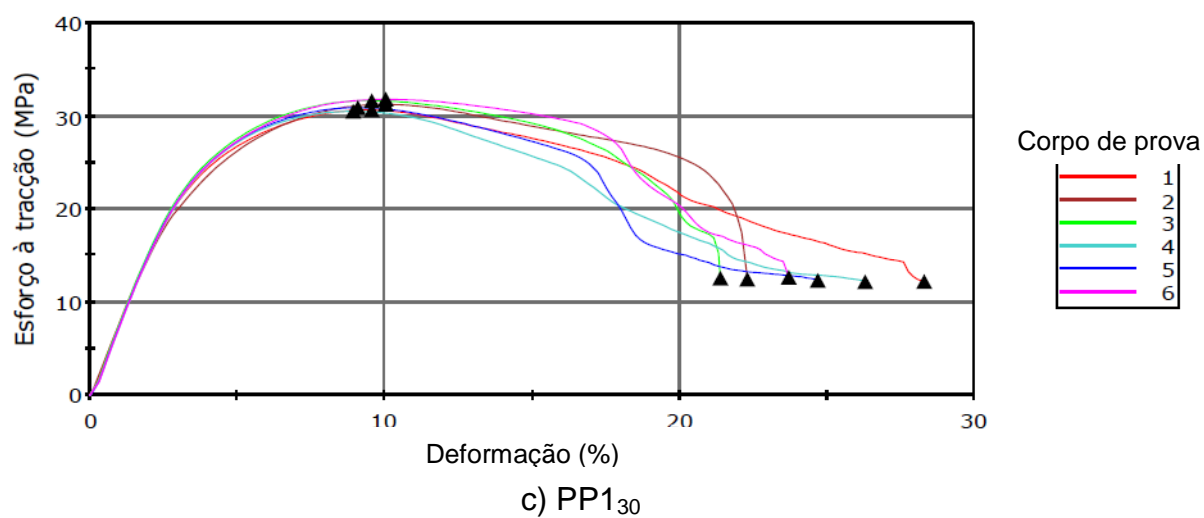
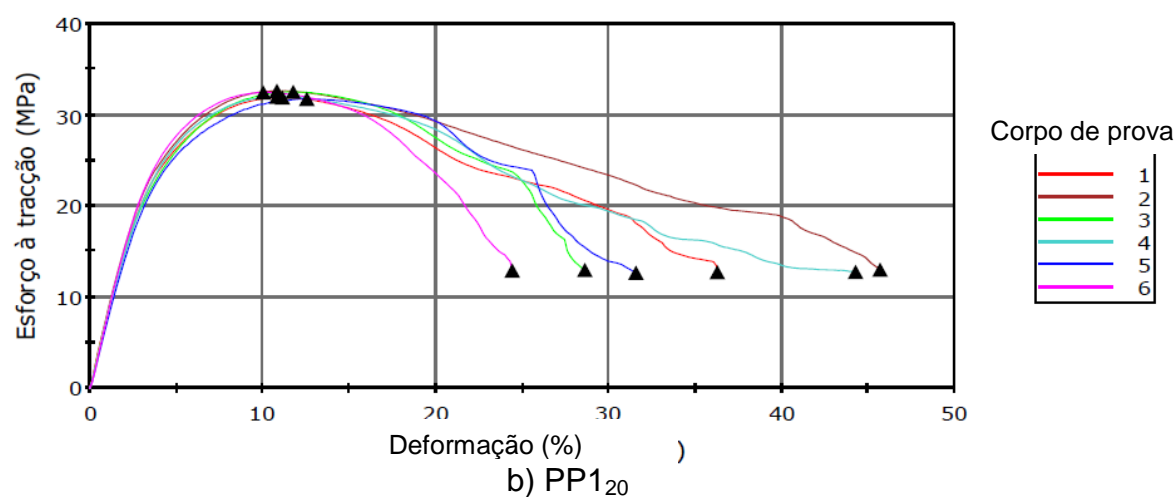
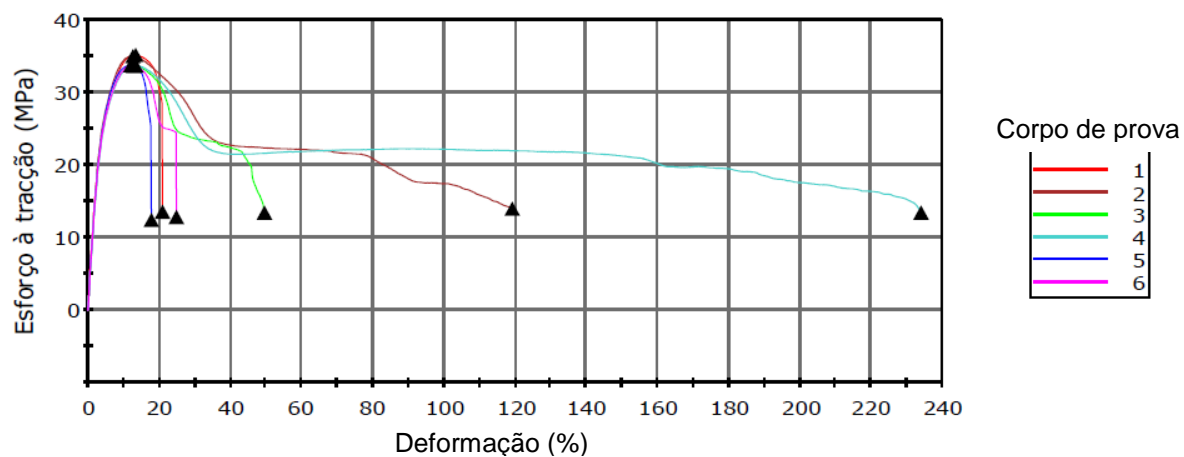
i)

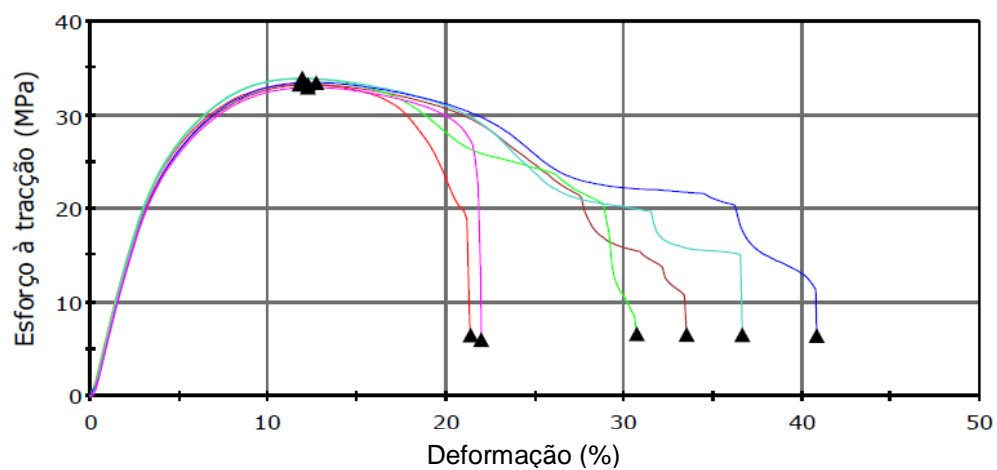
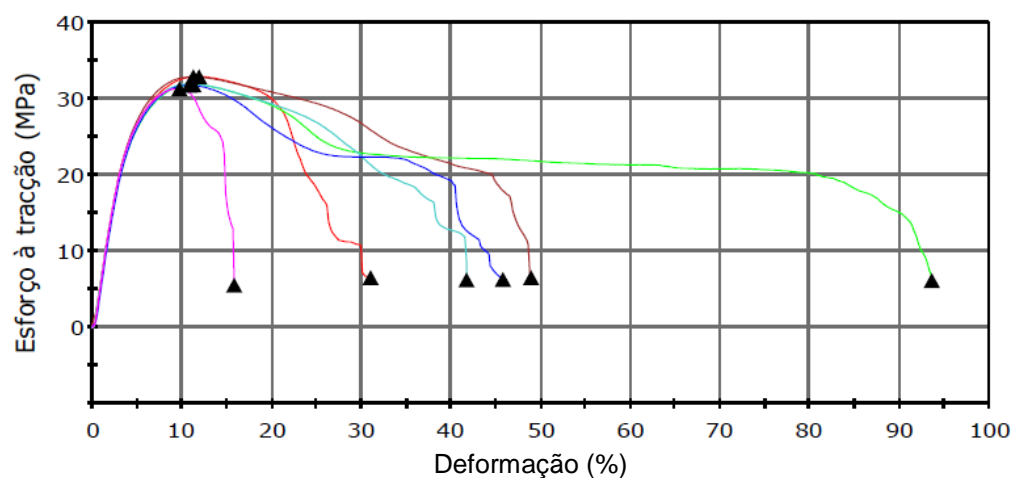
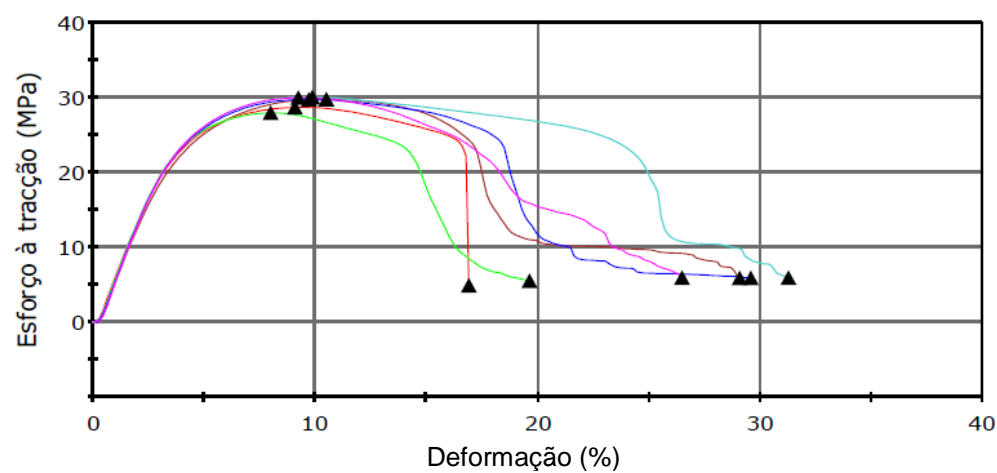


j)

## ANEXO B

Ilustração típica das curvas de tensão x deformação das amostras PP1<sub>10,20 e 30</sub>/TPS, PP3<sub>10,20 e 30</sub>/d<sub>2</sub>w<sup>®</sup>/TPS e PP8<sub>10, 20 e 30</sub>/POM/TPS: (a) PP1<sub>10</sub>, (b) PP1<sub>20</sub>, c) PP1<sub>30</sub>, d) PP3<sub>10</sub>, e) PP3<sub>20</sub>, f) PP3<sub>30</sub>, g) PP8<sub>10</sub>, h) PP8<sub>20</sub> e i) PP8<sub>30</sub>.



d) PP3<sub>10</sub>e) PP3<sub>20</sub>f) PP3<sub>30</sub>

