



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Tese de doutorado

Avaliação do efeito da incorporação de nanocomponente inorgânico pró-oxidante no processamento, propriedades e comportamento frente ao envelhecimento acelerado de blendas de polipropileno e poli(β -hidroxibutirato).

Flávio Magno de Carvalho Fonseca

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Dezembro/2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Flávio Magno de Carvalho Fonseca

Avaliação do efeito da incorporação de nanocomponente inorgânico pró-oxidante no processamento, propriedades e comportamento frente ao envelhecimento acelerado de blendas de polipropileno e poli(β -hidroxibutirato)

Tese de doutorado apresentada ao Curso de
Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da
Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Escola de Engenharia da UFMG

Belo Horizonte, 2010

Folha de aprovação

”... De fato, aquele que se reconhece possuidor de uma árvore e te é grato pelo uso que dela pode fazer, ainda que não saiba qual a altura ou largura dela, é melhor do que aquele que a mede, lhe conta os galhos, mas não a possui e não conhece nem ama o Criador dela.”

Santo Agostinho (398)

Dedico este trabalho a minha amada esposa Glau e ao nosso primeiro filho que esta sendo esperado.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante em todos os momentos da minha vida, sempre oferecendo um descanso seguro após cada batalha vencida.

À minha esposa, Glau, pelo amor, demonstrando principalmente na relação de amizade e no incentivo nos momentos de desânimo.

À minha família que tanto amo, sem exceções, mas em particular, aos meus Pais, que souberam ser meus primeiros mestres.

Ao professor Rodrigo Lambert Oréface que durante estes anos que trabalhos juntos sempre esteve disposto a ajudar, incentivando e achando alternativas para quando o caminho parecia intransponível, se tornando um exemplo do que é ser PROFESSOR.

Aos professores, Lincoln Cambraia Teixeira, Kátia Monteiro Novack, Eliane Ayres, Maria Elisa Scarpelli R. Silva e Marivalda de Magalhães Pereira que ajudaram na correção e pela participação na minha banca.

Aos meus colegas do Laboratório de Polímeros e Compósitos – LEPCom, pela colaboração e principalmente pelo ambiente acolhedor.

À Patrícia pela colaboração nos ensaios que foram fundamentais neste trabalho e a Agda me que ajudou nas análises de FTIR.

E finalmente, a todos que contribuíram, de forma direta ou indiretamente, e que por motivos técnicos não estão declarados.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	x
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS	xvi
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	19
CAPÍTULO II	
OBJETIVOS	23
CAPÍTULO III	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 RESÍDUO SÓLIDO E IMPACTO AMBIENTAL	26
3.1.1 Problema ambiental causado pelos polímeros	29
3.2 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	34
3.2.1 Fatores que afetam a biodegradação	37
3.2.2 Métodos de avaliação de biodegradação de polímeros	40
3.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	41
3.3.1 Polímeros de fontes renováveis	42
3.3.2 Poli(hidroxicbutirato) – PHB	43
3.3.2.1 Degradação Térmica do PHB	48
3.3.2.2 Degradação Hidrolítica do PHB	50

3.4 POLIPROPILENO (PP)	50
3.4.1 Aditivos pró-oxidantes	52
3.5 BLENDDAS POLIMÉRICAS	61
3.5.1 Miscibilidade em blendas	62
CAPÍTULO IV	
MATERIAIS E MÉTODOS	66
4.1 Fluxograma da metodologia	67
4.2 MATERIAIS	68
4.2.1 Polipropileno (PP)	68
4.2.2 Poli(hidroxibutirato) (PHB)	69
4.2.3 Aditivos pró-oxidantes	69
4.2.4 Aditivos compatibilizantes	70
4.3 MÉTODOS	70
4.3.1 Delineamento experimental	70
4.3.2 Determinação da massa e dosagem	72
4.3.3 Extrusão	72
4.3.4 Injeção	73
4.3.5 Caracterização mecânica	74
4.3.6 Caracterização morfológica	75
4.3.7 Caracterização térmica	75
4.3.8 Espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho (FTIR)	76
4.3.9 Envelhecimento acelerado em câmara	76
4.3.10 Ensaio de extração	78

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5.1 Caracterização morfológica	80
5.2 Influência do processamento nas blendas	92
5.3 Caracterização mecânica	96
5.4 Espectrofotometria de absorção molecular na região do infravermelho (FTIR)	103
5.5 Análise térmica	112
5.6 Ensaio de extração	119

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES	121
-------------------------	-----

CAPÍTULO VII

RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	123
--	-----

CAPÍTULO VIII

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	125
--	-----

CAPÍTULO IX

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
---	-----

CAPÍTULO X

PUBLICAÇÕES RELACIONADAS	137
---------------------------------------	-----

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – Descarte de resíduos não controlados	27
Figura 3.2 – Consumo (per capita) de resinas plásticas no mundo.....	30
Figura 3.3 – Destino das resinas plásticas em 2009	30
Figura 3.4 – Percentual de cada material no lixo brasileiro	31
Figura 3.5 – Percentual de reciclagem de cada material no lixo brasileiro	32
Figura 3.6 – Percentual de resíduo plástico consumido pelas recicladoras	33
Figura 3.7 – Etapas de degradação por hidrólise	35
Figura 3.8 – Ciclo de auto-catalítico representando o processo de auto-oxidação de poliolefinas.....	36
Figura 3.9 – Etapas de degradação microbológica anaeróbica.	36
Figura 3.10 – Unidade de repetição do poli(tereftalato de etileno) – PET	37
Figura 3.11 – Estrutura dos cristalitos, evidenciando as partes amorfas e cristalinas.	38
Figura 3.12 – <i>Alcaligenes eutrophus</i> com inclusões de PHB.	44
Figura 3.13 – Unidade de repetição do PHB.	44
Figura 3.14 – Unidade de repetição do PHBV.	45
Figura 3.15 – Processo de produção do PHB.	47
Figura 3.16 – Mecanismo de degradação térmica de poliésteres.	49
Figura 3.17 – Mecanismo de degradação hidrolítica do PHB	50
Figura 3.18 – Unidade de repetição do PP.	51
Figura 3.19 – Mecanismo de foto-degradação do PP	54
Figura 3.20 – Degradação do polipropileno na ausência de oxigênio	55
Figura 3.21 – Degradação oxidativa do polipropileno na presença de oxigênio.....	55
Figura 3.22 – Caminho de biodegradação de polímeros oxi e hidro biodegradáveis.	56

Figura 3.23 – Ciclo de oxidação do polímero.....	59
Figura 3.24 – Estrutura cristalina do óxido de titânio do tipo anatase e rutilo	60
Figura 3.25 – Desenho esquemático de uma blenda imiscível	63
Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia a ser utilizada	67
Figura 4.2 – Consumo aparente de resinas plásticas em 2009.....	68
Figura 4.3 – Esquema explicativo da nomenclatura das blends	70
Figura 4.4 – Foto da extrusora utilizada	73
Figura 4.5 – Foto da injetora e corpos de prova	74
Figura 4.6 – Foto da máquina universal de ensaios a ser utilizada	75
Figura 4.7 – Comprimento de onda utilizado simulando efeito da luz solar	77
Figura 4.8 – Equipamento utilizado para envelhecimento acelerado	78
Figura 5.1 – Amostra 1000 resolução de 1000 e 5000X	82
Figura 5.2 – Amostra 1010 resolução de 1000 e 5000X	83
Figura 5.3 – Influência do compatibilizante na fase rica em PHB	84
Figura 5.4 – Amostra 1010 resolução de 1000 e 5000X	85
Figura 5.5 – Amostra 1011 resolução de 1000 e 5000X	86
Figura 5.6 – Amostra 1013 resolução de 1000 e 5000X	87
Figura 5.7 – Influência do TiO ₂ no tamanho da fase rica em PHB	88
Figura 5.8 – Amostra 1010D resolução de 1000 e 5000X	89
Figura 5.9 – Amostra 1011D resolução de 1000 e 5000X	90
Figura 5.10 – Amostra 1013D resolução de 1000 e 5000X	91
Figura 5.11 – Concentração de TiO ₂ em função da fase e método de processamento.	96
Figura 5.12 – Curvas Tensão X Deformação das amostras obtidas pelo método de processamento P1	98

Figura 5.13 – – Curvas Tensão X Deformação das amostras obtidas pelo método de processamento P2	98
Figura 5.14 – Gráfico comparativo da tensão máxima em função do processo de produção	99
Figura 5.15 – Gráfico comparativo da tensão máxima em função do uso de TiO ₂ .	101
Figura 5.16 – Gráfico comparativo da tensão máxima em função do uso compatibilizante	102
Figura 5.17 – Gráfico comparativo do nódulo de Yong em função do uso de compatibilizante e do TiO ₂	102
Figura 5.18 – Espectros FTIR-ATR de PP, PHB e amostra 1000	103
Figura 5.19 – Espectros FTIR-ATR de PP/PHB na proporção de 90/10 m/m, da amostra 1000	105
Figura 5.20 – Espectros da amostra 1000, região ampliada próxima 3000 cm ⁻¹	106
Figura 5.21 – Reações de cisões	107
Figura 5.22 – Espectros da amostra 1000, região ampliada próxima 1700 cm ⁻¹	108
Figura 5.23 – Espectros da amostra 1000, região ampliada próxima 1300 a 1500 cm ⁻¹	108
Figura 5.24 – Espectros FTIR-ATR de PP/PHB na proporção de 90/10 m/m, da amostra 1011	109
Figura 5.25 – Espectros FTIR-ATR de PP/PHB na proporção de 90/10 m/m, da amostra 1011 e 1011D, região ampliada próxima 1370cm ⁻¹	110
Figura 5.26 – Espectros FTIR-ATR de PP/PHB na proporção de 90/10 m/m, da amostra 1011 e 1011D, região ampliada próxima 1650 cm ⁻¹	110

Figura 5.27 – Espectros de amostras expostas a envelhecimento acelerado no período de 240 horas, região ampliada dos espectros de 1800 a 900 cm^{-1}	111
Figura 5.28 – Desenho esquemático da quebra de ramificação do CH_3 na estrutura do PHB.....	111
Figura 5.29 – Curvas TG do PP e PHB..	112
Figura 5.30 – Curvas TG das blendas	114
Figura 5.31 – Curvas TG das blendas com variação do TiO_2	115
Figura 5.32 – Curvas TG das blendas 1010 sem TiO_2 e com variação do tempo de degradação	116
Figura 5.33 – Curvas TG das blendas 1011 com TiO_2 e com variação do tempo de degradação	117
Figura 5.34 – Influência do tempo de envelhecimento (T_{50}) nas blendas 1010 e 1011 com e sem TiO_2	118
Figura 5.35 – Perda de massa (em %) das amostras após a extração de hidrocarbonetos com variação do TiO_2	119
Figura 5.36 – Perda de massa (em %) das amostras após a extração de hidrocarbonetos com variação do PP-g-AM	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Evolução da composição do lixo domiciliar na cidade de São Paulo ..	31
Tabela 3.2 – Consumo de plástico nos Estados Unidos, Europa, Japão e Brasil	48
Tabela 3.3 – Algumas propriedades do PHB.....	49
Tabela 3.4 – Algumas propriedades do dióxido de titânio	61
Tabela 3.5 – Comparação das propriedades de PHB e PP.....	64
Tabela 4.1 – Propriedades médias do PHB.....	69
Tabela 4.2 – Combinações utilizadas para preparação dos corpos de prova.....	71
Tabela 4.3 – Temperaturas utilizadas na extrusão	72
Tabela 4.4 – Parâmetros de injeção utilizado	73
Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados no envelhecimento acelerado	77
Tabela 5.1 – Relação entre o tamanho das fases e o método de processamento dos compósitos PP/PHB/TiO ₂	92
Tabela 5.2 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na matriz de PP da amostra 1011 com resolução 3000X	93
Tabela 5.3 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na matriz de PHB da amostra 1011 com resolução 3000X	94
Tabela 5.4 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na matriz de PP da amostra 1011D com resolução 3000X.....	94
Tabela 5.5 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na matriz de PHB da amostra 1011D com resolução 3000X	94
Tabela 5.6 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na matriz de PP da amostra 1013 com resolução 3000X	94

Tabela 5.7 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na matriz de PHB da amostra 1013 com resolução 3000X	95
Tabela 5.8 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na matriz de PP da amostra 1013D com resolução 3000X.....	95
Tabela 5.9 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na matriz de PHB da amostra 1013D com resolução 3000X	95
Tabela 5.10 – Concentração do TiO ₂ nas diferentes fases dos compósitos PP/PHB/TiO ₂ contendo variações da porcentagem de dióxido (1 e 3% <i>m/m</i>) e do método de processamento (P1 e P2) obtidas por EDS.....	95
Tabela 5.11 – Resultado dos ensaios de resistência a tração de amostras obtidas pelo método P1.	99
Tabela 5.12 – Resultado dos ensaios de resistência a tração de amostras obtidas pelo método P2.	99
Tabela 5.13 – Principais picos observados nos espectros FTIR - ATR de PP e PHB	103
Tabela 5.14 – Resultados obtidos nas análises TG com e sem TiO ₂	115
Tabela 5.15 – Resultados obtidos nas análises TG das amostras sem TiO ₂ variando o tempo de degradação	118
Tabela 5.16 – Resultados obtidos nas análises TG das amostras com 1 % TiO ₂ variando o tempo de degradação	118

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

ABIQUIM	Associação Brasileira de Indústria Química
ABRE	Associação Brasileira de Embalagens
ABREMLAST	Associação Brasileira de Recicladores de Materiais Plásticos
ASTM	American Standards for Testing and Materials
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PBA	Poli(butileno glicol adipato)
PHB	Poli(β -hidroxibutirato)
PHBV	Poli(hidroxibutirato-valerato)
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PP	Polipropileno
PPi	Polipropileno isotático
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
P1	Método de preparação de amostras 1
P2	Método de preparação de amostras 2

RESUMO

A geração de resíduos no mundo tem crescido quase que exponencialmente, e, entre os diversos tipos de resíduos, os poliméricos têm importante participação. Com isso, estima-se que em 2015 não haverá aterros disponíveis para estes resíduos. O polipropileno (PP) tem um importante papel no gerenciamento dos resíduos poliméricos porém sua degradação é lenta. Existe uma preocupação em se desenvolver processos oxidativos avançados para que se possa acelerar esta degradação utilizando aditivos pró-oxidantes. O poli(hidroxibutirato) (PHB) é altamente biodegradável, o que o torna muito atraente como substituto de polímeros tradicionais. O PHB possui características físicas e mecânicas semelhantes às do PP, porém possui as desvantagens do custo e dificuldade de processamento. Neste contexto, objetivamos a avaliação do efeito da incorporação de nanocomponentes inorgânico pró-oxidante no processamento, propriedades e comportamento frente ao envelhecimento acelerado de blendas de PP e PHB. Para verificar as modificações causadas nas blendas, foram produzidos corpos de prova para caracterização mecânica, morfológica e térmica, além de espectrofotometria no infravermelho (FTIR) e envelhecimento acelerado segundo normas específicas. Foi demonstrada a viabilidade de se processar blendas de PP com 10% m/m de PHB por métodos de processamento tradicionais. A adição de compatibilizante foi eficaz em reduzir o tamanho médio da fase dispersa e ampliar a adesão entre as fases. A incorporação de até 3% de nanopartículas de TiO_2 levou a um aumento do tamanho médio da fase dispersa, indicando que sua incorporação nas fases ricas em PHB. A alteração na sequência de adição das nanopartículas de TiO_2 permitiu guiar a incorporação desses nanocomponentes para a fase rica em PP. As propriedades mecânicas das blendas se mostraram similares às do PP puro, com tendências para aumento do módulo e resistência mecânica, além da redução da deformação na ruptura quando da incorporação de PHB e nanopartículas de TiO_2 em PP. As blendas PP/PHB produzidas são termicamente mais estáveis que o PHB. A adição de nanopartículas de TiO_2 se mostrou efetiva para ampliar a estabilidade térmica das blendas. Resultados de FTIR e termogravimetria mostraram que blendas contendo nanopartículas de TiO_2 tiveram sua degradação mais afetada nos ensaios de envelhecimento acelerado do que blendas sem a presença dos nanocomponentes. O ensaio de extração evidenciou o aumento da presença de moléculas lixiviáveis com a adição de TiO_2 e redução desta presença com a adição do compatibilizante.

Palavras-Chave: *Poli(β -hidroxibutirato) (PHB), Polipropileno (PP), Blendas, Aditivos pró-oxidantes, Fotodegradação.*

ABSTRACT

The generation of waste in the world has grown almost exponentially, and between different types of waste, the polymer has an important participation. Thus, it is estimated that by 2015 there will be no landfill sites available for these wastes. Polypropylene (PP) has an important role in waste management but polymer degradation is slow. There is a concern to develop advanced oxidation processes so that we can accelerate this degradation using a pro-oxidant additives. Poly (hydroxybutyrate) (PHB) is highly biodegradable, making it very attractive as a substitute for traditional polymers. PHB has physical and mechanical characteristics similar to those of PP, but has the disadvantages of cost and difficulty of processing. In this context, we aimed to evaluate the effect of incorporation of inorganic nanocomponents pro-oxidant in the processing, properties and behavior regarding the accelerated aging of blends of PP and PHB. To verify the modifications in the blends were produced specimens for mechanical characterization, morphological and thermal, and infrared spectroscopy (FTIR) and accelerated aging second specific standards. It was demonstrated the feasibility of processing blends of PP with 10% w/w of PHB by traditional processing methods. The addition of compatibilizer was effective in reducing the average size of the dispersed phase and enhance the adhesion between the phases. The incorporation of up to 3% TiO₂ nanoparticles led to an increase in the average size of the dispersed phase, indicating its incorporation in the phases rich in PHB. The change following the addition of TiO₂ nanoparticles allowed the incorporation of these nanocomponents guide for the PP-rich phase. The mechanical properties of the blends proved similar to those of pure PP, tending to increase in modulus and strength, and reduced the fracture strain to the incorporation of PHB and TiO₂ nanoparticles in PP. The blends of PP / PHB produced are more thermally stable than PHB. The addition of TiO₂ nanoparticles was effective to increase the thermal stability of the blends. FTIR and thermogravimetric analysis showed that blends containing TiO₂ nanoparticles were more affected in its degradation accelerated aging tests than blends without the presence of nanocomponents. The extraction test showed the increased presence of leachable molecules with the addition of TiO₂ and reduction of this presence with the addition of compatibilizer.

Keywords: Poly (hydroxybutyrate) (PHB), polypropylene (PP), blends, additives pro-oxidants, Photodegradation.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os polímeros que ocorrem naturalmente, aqueles que são derivados de plantas e de animais, têm sido usados por muitos séculos. Estes materiais incluem a madeira, a borracha, o algodão, a lã, o couro e a seda. Outros polímeros naturais, como as proteínas e polissacarídeos, são importantes em processos biológicos e fisiológicos, nas plantas e nos animais. Desde o fim da Segunda Guerra Mundial, o campo dos materiais foi virtualmente revolucionado com o advento dos polímeros sintéticos. Estes materiais possibilitaram a fabricação de produtos com leveza, durabilidade e custo reduzido, que podem substituir materiais como o aço, o vidro e a madeira, em algumas aplicações (CALLISTER, 2002).

O sistema atual de produção dos materiais poliméricos, que tem no petróleo sua principal matéria-prima, desenvolveu-se como uma indústria de base nos países industrializados a partir de meados do século 20. Este sistema possibilitou a produção de polímeros em larga escala, mas por outro lado, ajudou a ocasionar dois sérios problemas: a exaustão do petróleo como produto natural e a degradação ambiental do planeta.

A partir da década de 80, com o advento da conscientização ambiental, os aspectos negativos do material polimérico inerte começaram a ser percebidos. Assim, características desejáveis durante o uso, como de alta resistência e estabilidade, são indicadas como inconvenientes no descarte ou liberação na natureza, já que tais materiais podem levar centenas de anos para serem totalmente degradados. Encontrou-se, assim, na incineração uma alternativa de gerenciamento deste lixo polimérico (principalmente em países como o Japão, de pequenos espaços territoriais para aterros sanitários). Entretanto, tornaram-se também evidentes os problemas ambientais consequentes da incineração. A destruição ambiental causada pela queima de recursos fósseis tem um efeito composto, de aquecimento global gerado pelo dióxido de carbono e poluição causada pela liberação de agentes químicos agressivos na atmosfera, com estes efeitos danosos ao meio ambiente não se restringindo somente ao local ou país poluídos, mas se difundido pelo mundo (BAUMANN *et al.*, 1998).

Em aterros sanitários, a presença de resíduos plásticos prejudica as trocas líquidas e gasosas necessárias à decomposição da matéria orgânica. Devido à baixa densidade aparente do material plástico e à forma de muitos artefatos, ocorre uma migração desses refugos para a superfície causando poluição visual e principalmente diminuindo o tempo de vida útil do aterro. No Brasil, em algumas das principais cidades, já se identificam problemas relacionados com a falta de áreas disponíveis para a instalação de aterros sanitários, que a cada dia ficam mais distantes e, em alguns casos, a total inexistência dessas áreas, criando uma situação alarmante (FONSECA, 2005).

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico amplamente usado por diversos segmentos da indústria. A sua aplicabilidade se deve ao fato do PP apresentar excelentes propriedades mecânicas e um baixo custo de produção. Segundo estudos do Banco Nacional de Desenvolvimento, BNDES, o 3º plástico mais produzido no mundo na década de 1990 (MONTENEGRO e KAPORSKI, 1996) e segundo dados da Associação Brasileira de Plásticos, apenas o PP, representa 25% do total de plásticos consumidos no Brasil (ABIPLAST, 2008).

Visando atender a necessidade de materiais que causem menor impacto ambiental, na década de 90, várias empresas começaram a investir em pesquisa, buscando novas alternativas tecnológicas e novas sínteses a partir de matérias primas oriundas ou não da indústria petroquímica. Em 1995, a Basf desenvolveu o Ecoflex, um plástico biodegradável para ser utilizado na confecção de sacos de lixo orgânicos, filmes agrícolas, revestimentos e materiais descartáveis, que representam na Europa, um consumo de 200 mil toneladas/ano (CAZARIN, 2004).

No Brasil, as pesquisas nesta área começaram em 1992, com o convênio do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo – IPT e a Copersucar. A transferência de tecnologia possibilitou a criação da PHB Industrial S/A, em Serrana – SP, que está produzindo em escala industrial o poli(hidroxibutirato) (PHB), a partir da sacarose da cana de açúcar.

Nos últimos anos tem havido um interesse crescente, em nível mundial, em relação aos polímeros biodegradáveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de novos produtos que provoquem menor impacto ambiental. No entanto, devido a seu alto custo quando comparados a polímeros convencionais, a utilização de tais polímeros ainda é inviável. Atualmente o mercado dos plásticos biodegradáveis está limitado às aplicações específicas. No entanto, a partir de 2003, entrou em vigor um conjunto de leis agrícolas (Farm Bill) nos Estados Unidos na qual determina que as agências federais do governo dêem preferência aos produtos de origem biológica. Na indústria química estadunidense atribuiu-se o objetivo de aumentar o uso de recursos renováveis, desde o nível atual, que é de 10%, para 25% em 2020. Na Europa, com seus poucos recursos de petróleo e gás natural, o uso crescente de biomassa como combustível e matéria-prima provavelmente será essencial a longo prazo (KAEB, 2007).

Como uma solução para a questão de alto custo destas resinas biodegradáveis adicionado às propriedades mecânicas ainda inferiores à das resinas sintéticas, surge a estratégia de desenvolvimento de blendas poliméricas biodegradáveis. O preparo de blendas e compósitos usando esses dois tipos de polímeros apresenta-se como uma abordagem útil para minimizar esses problemas (HUANG *et al*, 2005 e MARANI *et al*, 2007).

Neste contexto, este trabalho possibilitou o desenvolvimento de blendas biodegradáveis utilizando o polipropileno (PP) e poli(hidroxibutirato) (PHB) com aditivos pró-oxidantes para substituição das resinas sintéticas atualmente utilizadas em embalagens.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

2.1 – Objetivo geral

Avaliação do efeito da incorporação de nanocomponentes inorgânicos pró-oxidantes no processamento, propriedades e comportamento frente ao envelhecimento acelerado de blendas de polipropileno e poli(β -hidroxibutirato).

2.2 – Objetivos específicos

- Preparar blendas empregando polipropileno (PP) e poli(β -hidroxibutirato) (PHB), usando métodos convencionais de processamento de polímeros como a extrusão e moldagem por injeção.
- Estudar o efeito de diferentes condições de processamento e adição de agentes compatibilizantes na estrutura e propriedades das blendas.
- Incorporar nanopartículas de óxido de titânio como potencial aditivo pró-oxidante e investigar o efeito deste nanocomponente na estrutura e propriedades das blendas produzidas.
- Avaliar o efeito do pró-oxidante na degradação das blendas durante envelhecimento acelerado.

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESÍDUO SÓLIDO E IMPACTO AMBIENTAL

No passado, os resíduos sólidos urbanos praticamente não constituíam um problema, já que a quase totalidade dos objetos utilizados era feita de materiais de origem animal ou vegetal, que, uma vez regressados à terra, se decompunham naturalmente nos seus constituintes elementares, reintegrando-se ao ciclo de vida. A densidade populacional era, em geral, suficientemente pequena, de maneira que se houvesse acúmulo desses resíduos, as conseqüências não seriam graves.

Sobretudo ao longo do último século, todo este panorama se alterou com o desenvolvimento de um potencial tecnológico/científico que permitiu a síntese de uma grande variedade de novos materiais. Todavia, a utilização desse potencial em larga escala ocorre sem avaliar as conseqüências em longo prazo. Algumas vezes avaliou-se, mas ignoraram-se os resultados, em nome de interesses imediatos (FONSECA, 2004).

De acordo com o dicionário de Aurélio Buarque de Holanda, *lixo é tudo aquilo que não se quer mais e se joga fora; coisas inúteis, velhas e sem valor*. Segundo a ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – na NBR 10004-87 define o resíduo sólido como: *os restos das atividades humanas, considerados pelos geradores como inúteis, indesejáveis ou descartáveis, podendo-se apresentar no estado sólido, semi-sólido ou líquido, desde que não seja passível de tratamento convencional*.

Normalmente os autores de publicações sobre resíduos sólidos se utilizam indistintamente dos termos *lixo* e *resíduos sólidos*. Resíduo sólido ou simplesmente lixo é todo material sólido ou semi-sólido indesejável e que necessita ser removido por ter sido considerado inútil por quem o descarta em qualquer recipiente destinado a este ato (Figura 3.1).



Figura 3.1 – Descarte de resíduos não controlados.

Há de se destacar, no entanto, a relatividade da característica inservível do lixo, pois aquilo que já não apresenta nenhum valor para quem o descarta, para outro pode se tornar matéria-prima para um novo produto ou processo. Nesse sentido, a idéia do reaproveitamento do lixo é um convite à reflexão do próprio conceito clássico de resíduos sólidos. É como se o lixo pudesse ser conceituado como tal, somente quando a inexistência de alguém para reivindicar uma nova utilização dos elementos então descartados.

Segundo Matoski (2002), a geração de resíduos no mundo tem crescido quase que exponencialmente, e, entre os diversos tipos de resíduos, os sólidos têm importante participação. A composição e a quantidade de resíduos produzidos estão diretamente relacionados com o modo de vida dos povos, sendo que, nos países mais industrializados as quantidades envolvidas são maiores e a composição é mais problemática. As características do lixo podem variar em função de aspectos sociais, econômicos, culturais, geográficos e climáticos, ou seja, os mesmos fatores que também diferenciam as comunidades entre si e as próprias cidades.

O Brasil gerou mais de 61,5 milhões toneladas de resíduos sólidos em 2009, crescimento de 7,7% em relação ao volume do ano anterior. Só as capitais e as cidades com mais de 500 mil habitantes foram responsáveis por quase 23 milhões de toneladas deste resíduo (ABRELPE, 2009).

O decréscimo do volume disponível nos vazadouros é um problema mundial, o que torna a diminuição da taxa de utilização desses espaços uma meta a ser atingida. Nos EUA, dois dos maiores vazadouros do país, segundo Myers (1994), têm as maiores porcentagens de seus volumes ocupadas com plástico (7%) e papel (20%).

Um dos compromissos firmados na Conferência Mundial do Meio-Ambiente realizada no Rio de Janeiro em 1992 - ECO 92 - foi a Agenda 21, que propõe diretrizes para o tratamento do lixo pela população mundial, divididas em três pontos básicos conhecidos como os *3 Rs*:

1. *Reduzir* a produção;
2. *Reutilizar*;
3. *Reciclar*.

Dados da organização norte-americana EPA - Environmental Protection Agency - mostram que a taxa de geração de lixo nos EUA tem diminuído desde 1994. Isto pode ser atribuído a uma renovação de esforços para a reciclagem, relacionados a programas de compostagem de resíduos orgânicos nas comunidades e à busca da diminuição da geração do lixo em sua fonte. Entre 1990 e 1996, estes esforços foram responsáveis por um decréscimo de 17% no volume de lixo destinado aos vazadores daquele país. Em dez anos, o volume total dos resíduos sólidos urbanos americanos com esta mesma destinação diminuiu de 83% em 1986 para 55,4% em 1996 (GUADAGNINE, 2001).

No Brasil, em algumas das principais cidades se identificam problemas relacionados com a falta de áreas disponíveis para a instalação de aterros sanitários. As prefeituras devem criar incentivos (fiscais, estruturais etc.) para motivar e conscientizar os cidadãos e as empresas a participarem ativamente do processo, bem como incentivar a utilização de produtos reciclados.

Considerando-se esses fatores, acrescidos do fato de que o aumento do poder aquisitivo da população acarreta maior consumo, contribuindo para a geração de mais lixo, torna-se necessário uma tomada de posição urgente por parte dos governantes, para que

estudos e projetos visando à resolução de um problema tão crítico e desafiador sejam iniciados.

Sendo assim, a produção de materiais que utilizem matérias primas recicladas e/ou biodegradáveis, constituem um importante passo para sustentabilidade da sociedade contemporânea, assim como a amenização de problemas relativos aos insumos gerados pela população.

3.1.1 Problema ambiental causado pelos polímeros

Segundo Ávila *et al.* (2003), a geração de resíduos plásticos nas cidades está aumentando em torno de 25%/ano, enquanto, neste mesmo período, as ampliações dos aterros municipais cresceram somente 7,5%. Com isso, estima-se que em 2015 não haverá aterros disponíveis para estes resíduos. O estudo elaborado pela Abiplast, em 2009, evidenciou o aumento previsto de consumo de plástico por habitante (Figura 3.2). Grande parte das resinas plásticas produzidas em 2009 foi destinada à produção de embalagens plásticas que se transformaram em curto prazo em resíduos e, com isso, em um grave problema social, como visualizado na Figura 3.3.

A gestão dos resíduos plásticos é uma condição essencial para o gerenciamento do lixo devido ao crescimento deste resíduo evidenciado na cidade de São Paulo e que pode ser visto na Tabela 3.1. Segundo Furtado (2000), o plástico representa um volume de aproximadamente 19% de todo o lixo urbano (Figura 3.4), sua biodegradabilidade no aterro contribuirá significativamente para o melhor aproveitamento dos recursos e consequente melhoria da qualidade de vida dos cidadãos. Segundo dados da Associação Brasileira de Plásticos, apenas o PP, representa 25% do total de plásticos consumidos no Brasil (ABIPLAST, 2008).

O percentual de reciclagem de cada material no lixo brasileiro está exposto na Figura 3.5, sendo latas de alumínio (87%), papel ondulado (77,3%), pneus (57%), latas de aço (45%), vidro (44%), papel de escritório (41%), garrafas PET (35%), óleo lubrificante

(23%), plástico rígido (17,5%), plástico filme (17,5%), embalagens longa vida (15%) e matéria orgânica (1,5%).

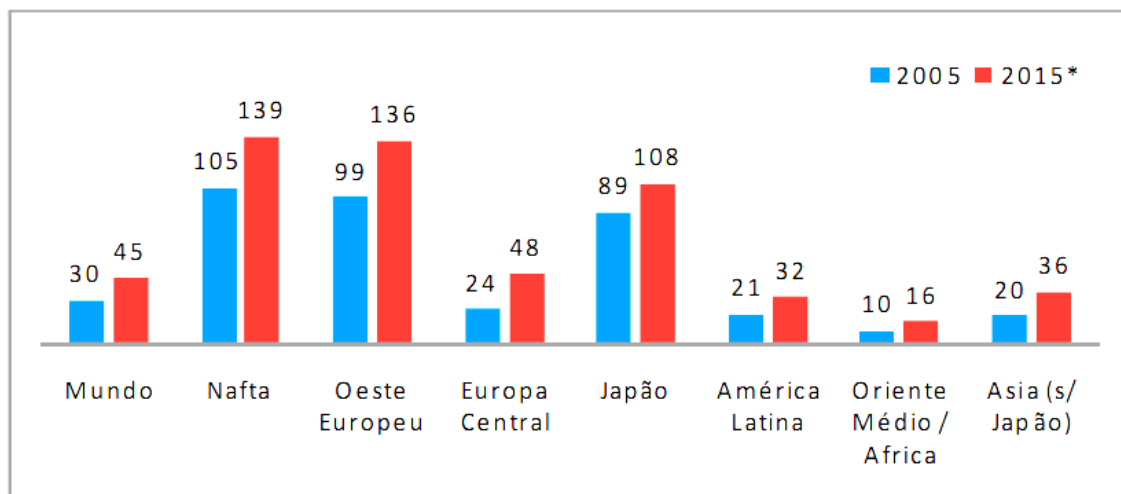


Figura 3.2 – Consumo (per capita) de resinas plásticas no mundo (ABIPLAST, 2009).

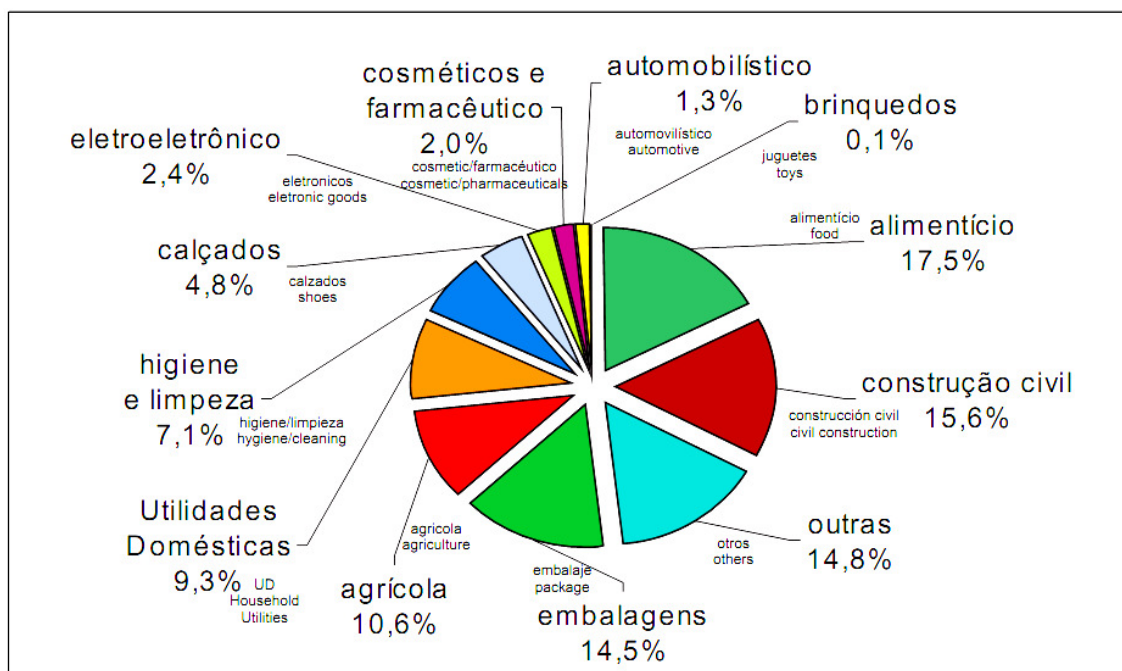
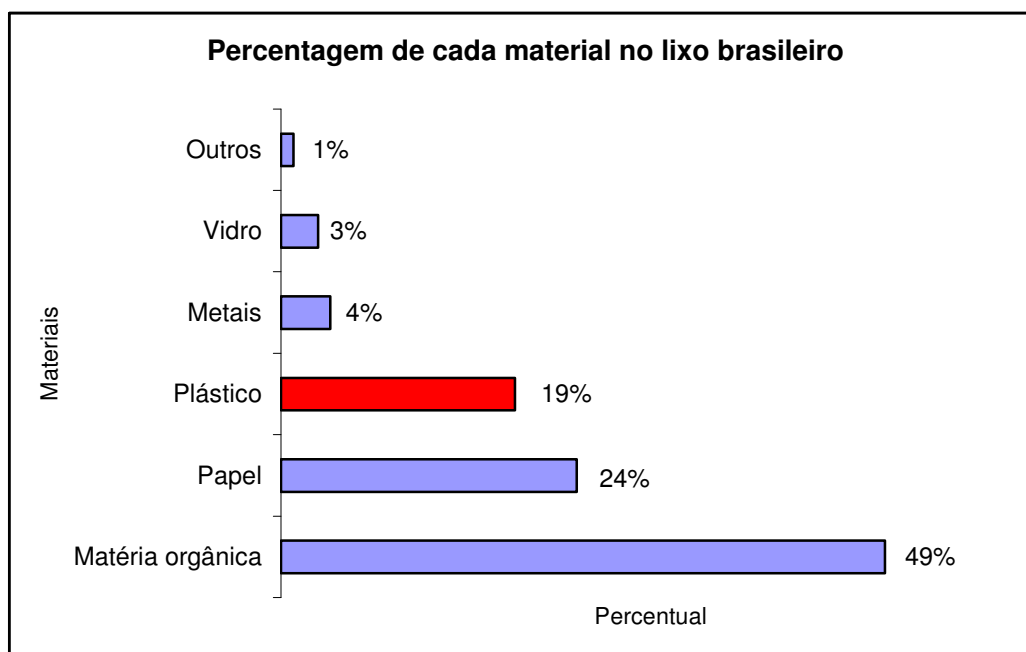


Figura 3.3 – Destino das resinas plásticas em 2009. Fonte: ABIQUIM, 2009.

Tabela 3.1 – Evolução da composição do lixo domiciliar na cidade de São Paulo (dados em %).

	1927	1957	1969	1976	1991	1996	1998	2000
Matéria orgânica	82,5	76	52,2	62,7	60,6	55,7	49,5	48,2
Papel	13,4	16,7	19,2	21,4	13,9	16,6	18,8	16,4
Plásticos			1,9	5	11,5	14,3	22,9	16,8
Metais ferrosos	1,7	2,2	5,8	3,9	2,8	2,1	2	2,6
Alumínio				0,1	0,7	0,7	0,9	0,7
Vidros	0,9	1,4	2,6	1,7	1,7	2,3	1,5	1,3
Madeira			2,4	1,6	0,7		1,3	2

Fonte: Tenório, 2003.

**Figura 3.4** – Percentual de cada material no lixo brasileiro. Fonte: Guadagnine, 2001.

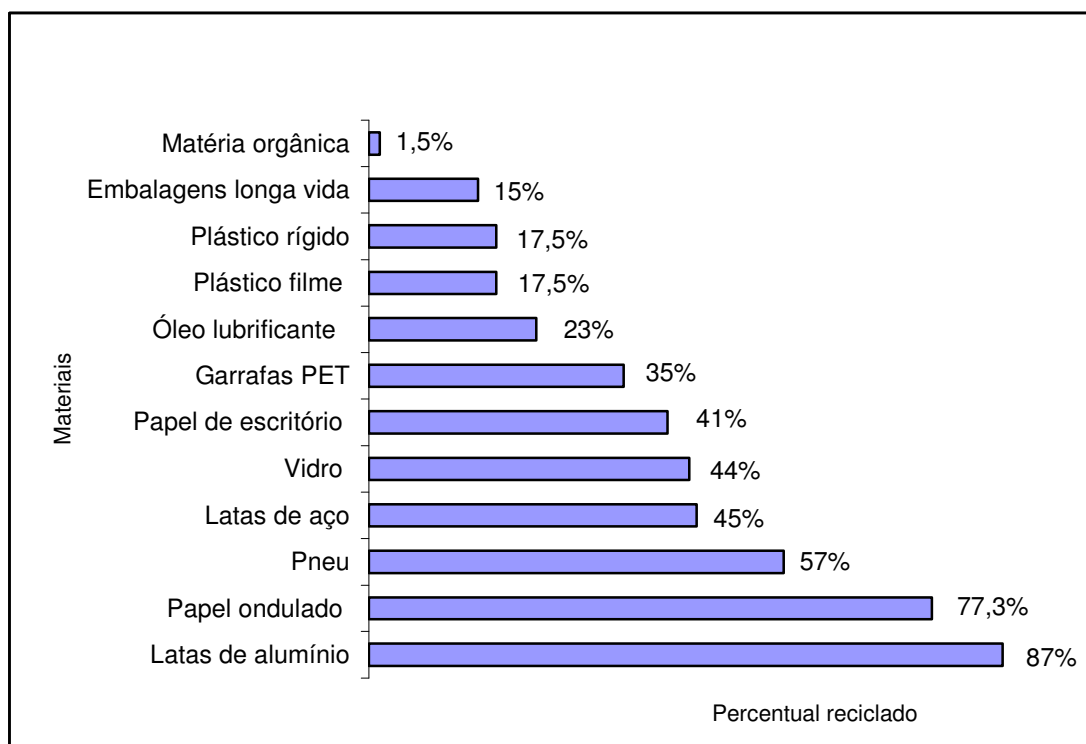


Figura 3.5 – Percentual de reciclagem de cada material no lixo brasileiro. Fonte: CEMPRE, 2002.

De acordo com informações da Associação Brasileira de Embalagens – ABRE (2003) – o Brasil, mesmo quando comparados com alguns países desenvolvidos, apresenta elevados índices de reciclagem. Por exemplo, são reciclados hoje no Brasil 21% dos plásticos rígidos e filmes consumidos no país, equivalendo a 200 mil toneladas ano.

No Brasil, 17,5% dos plásticos rígidos e filmes consumidos retornam a produção como matéria-prima. Deste total, 60% provêm de resíduos industriais e 40% do lixo urbano, segundo estimativa da Associação Brasileira de Recicladores de Materiais Plásticos (ABREMPLAST).

No ano de 1999, foram produzidos cerca de 3,5 milhões de toneladas de resinas termoplásticas, no Brasil; desse total, mais de 65% foram destinados às indústrias de embalagens plásticas. Depois de absorvidas pelo mercado consumidor, tais embalagens são descartadas como resíduo pós-consumo e se tornam um sério problema ambiental, por não serem biodegradáveis (MACIEL, 2003).

Como pode ser notado na Figura 3.6, o percentual de resíduo plástico consumido pelas empresas recicladoras em 2002, apresenta o polipropileno como o segundo material polimérico mais reciclado e, com isso, a redução deste tipo de resíduo se torna importante para a questão de gerenciamento de resíduos (CORRÊA, 2004).

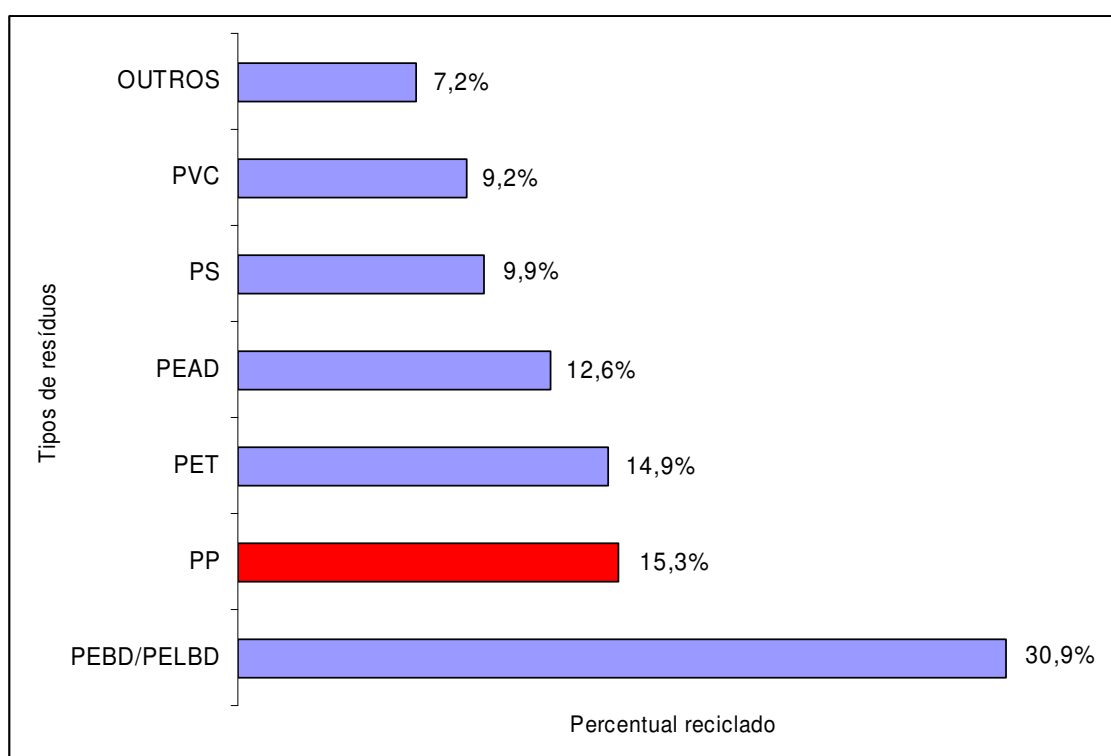


Figura 3.6 – Percentual de resíduo plástico consumido pelas empresas recicladoras. Fonte: Corrêa, 2004.

3.2 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação de polímeros é um processo irreversível ocasionado por vários fatores. Neste processo, em geral, ocorre a cisão da cadeia polimérica e também a alteração estrutural causada por outros mecanismos. Os fatores que podem provocar a degradação de um polímero podem ser decorrentes do processamento ou dos efeitos ambientais sobre os mesmo.

Certas características dos polímeros podem influenciar o processo de degradação. Além da estrutura química dos polímeros, há outros fatores que também influenciam a velocidade de degradação. Na celulose, a alta porcentagem de cristalinidade determina uma velocidade de degradação menor se comparada à do amido, que apresenta baixa cristalinidade. Polímeros amorfos tendem a degradar mais rapidamente, pelo menor empacotamento das cadeias (ROSA, 2003).

A ação de microrganismos sobre os polímeros pode determinar sua degradação. Como há maiores dificuldades para a ação dos microrganismos sobre os polímeros sintéticos, o uso de blendas de polímeros naturais com polímeros sintéticos vem crescendo, uma vez que a ação dos microrganismos sobre os polímeros de origem natural tende a ser mais eficaz (ROSA, 2003).

Os principais tipos de degradação de um polímero são:

- Fotodegradação, degradação termo-oxidativa, microbiológica e hidrólise.
- Fotodegradação

A fotodegradação de polímeros ocorre sob a ação de luz visível e ultravioleta, para a qual é necessária a existência de grupos cromóforos na cadeia polimérica, capazes de absorver luz UV-visível.

- Degradação por hidrólise;

Ataque hidrolítico em um determinado grupo químico do polímero, que pode ser acelerado em meio ácido, como pode ser verificado na Figura 3.7.

Hidrólise da celulose

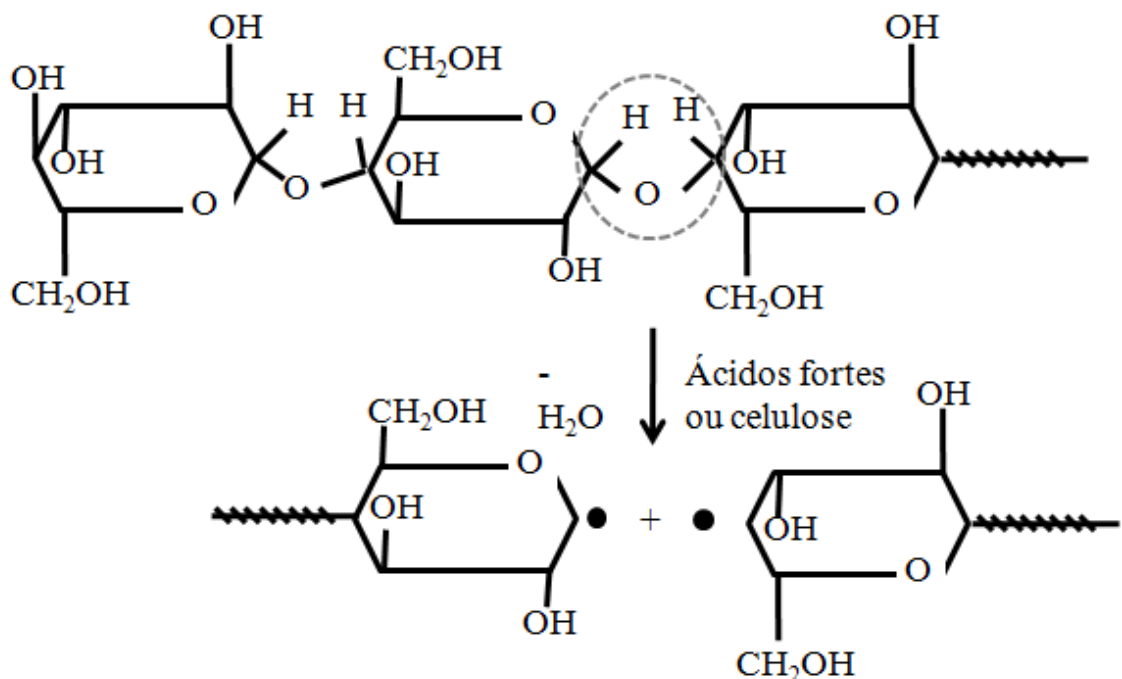


Figura 3.7 – Etapas de degradação por hidrólise.

- Degradação por oxidação;

A oxidação de polímeros é usualmente um processo auto-catalítico. Como outros processos auto-catalíticos, ele ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação pode ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica ou contaminações geradas no processo de polimerização. Ocorre na presença de O_2 (Figura 3.8).

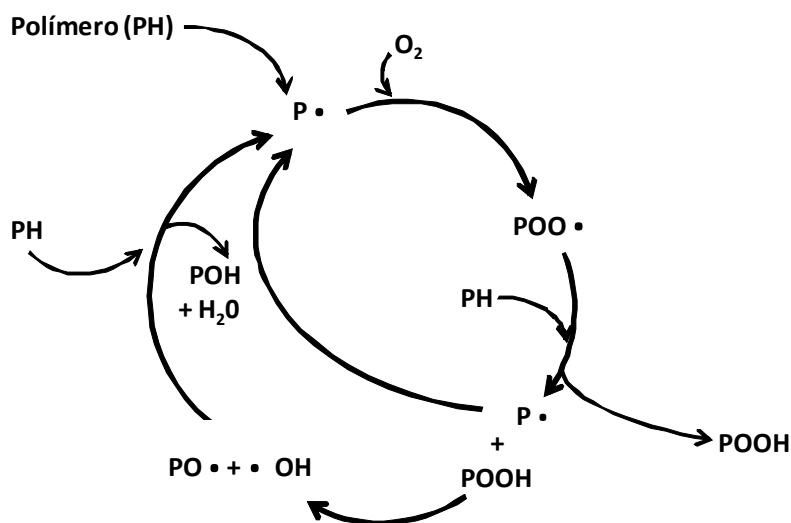


Figura 3.8 – Ciclo de auto-catalítico representando o processo de auto-oxidação de poliolefinas, onde PH significa um poliolefina e P um macrorradical.

- Degradação microbiológica.

Pode ser aeróbica (presença oxigênio) e anaeróbica (ausência de oxigênio). Em uma degradação microbiológica aeróbica as substâncias orgânicas são transformadas pela oxidação em H₂O e CO₂. Enquanto na degradação microbiológica anaeróbica as substâncias são transformadas por redução em CH₄, H₂S e H₂ entre outros. A Figura 3.9 exibe as etapas da degradação microbiológica anaeróbica.

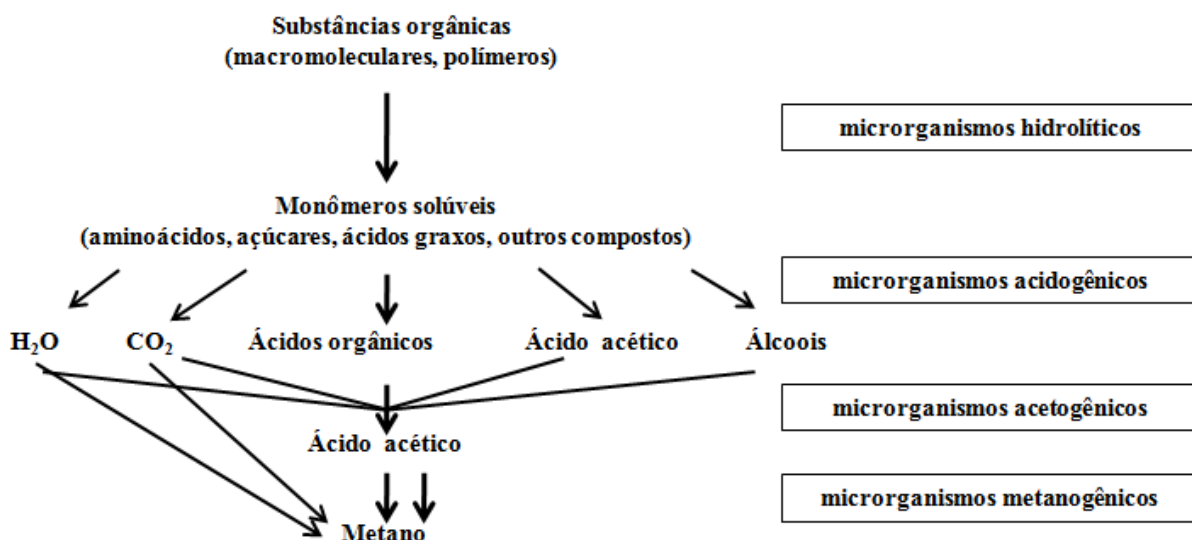


Figura 3.9 – Etapas de degradação microbiológica anaeróbica.

3.2.1 Fatores que afetam a biodegradação

Efeito da estrutura

Macromoléculas naturais, como proteína, celulose e amido são geralmente degradadas em sistemas biológicos por hidrólises. Muitos polímeros biodegradáveis sintéticos estudados possuem grupos hidrolisáveis ao longo da sua cadeia, como exemplo dos ésteres e uréias.

Polímeros que apresentam grupos hidrofílicos possuem maior capacidade de serem biodegradados em relação aos polímeros que apresentam em sua estrutura somente segmentos hidrofóbicos, estas características estruturais influenciam muito em sua biodegradabilidade. Para que polímeros sintéticos sejam degradáveis, sua cadeia deve ser flexível o suficiente para atuação da enzima, isso é ilustrado pelo fato que poliésteres flexíveis são rapidamente degradados por sistemas biológicos enquanto o poli(tereftalato de etileno) – PET, com anéis aromáticos que tornam sua estrutura mais rígida são considerados bioinertes (Figura 3.10).

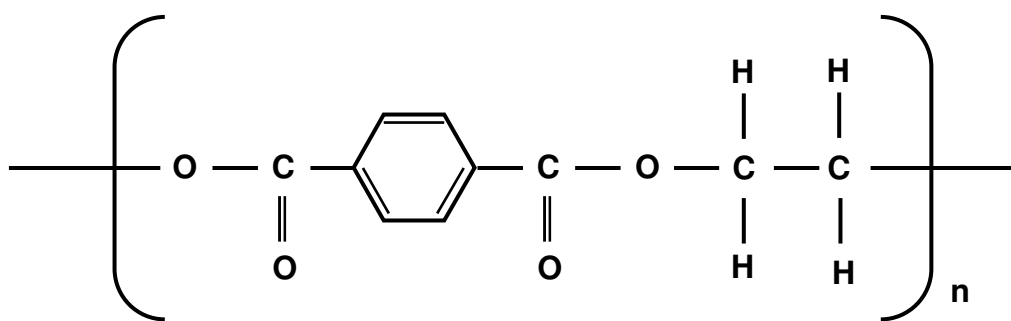


Figura 3.10 – Unidade de repetição do poli(tereftalato de etileno) – PET

Efeito da morfologia

Uma das principais diferenças entre as proteínas e os polímeros sintéticos é que a proteína não tem unidades repetidas ao longo de sua cadeia como os polímeros sintéticos o que dificulta sua cristalização. É provável que esta característica contribua para sua rápida biodegradação, por outro lado, polímeros sintéticos possuem unidades pequenas que se reproduzem ao longo da cadeia e esta regularidade aumenta a possibilidade de uma cristalização, tornando o grupo hidrolisável inacessível para as enzimas e ataque hidrolítico.

Estudos demonstram uma degradação química seletiva de polímeros semicristalinos mostrando uma transformação característica. Durante a degradação, a cristalinidade do material cresce rapidamente até próximo de totalmente cristalino, isto é atribuído ao consumo da porção amorfa deste material que tem um acesso facilitado pelas enzimas, veja Figura 3.11 (KHAMBATTA, 1972; BLUNDELL, 1973).

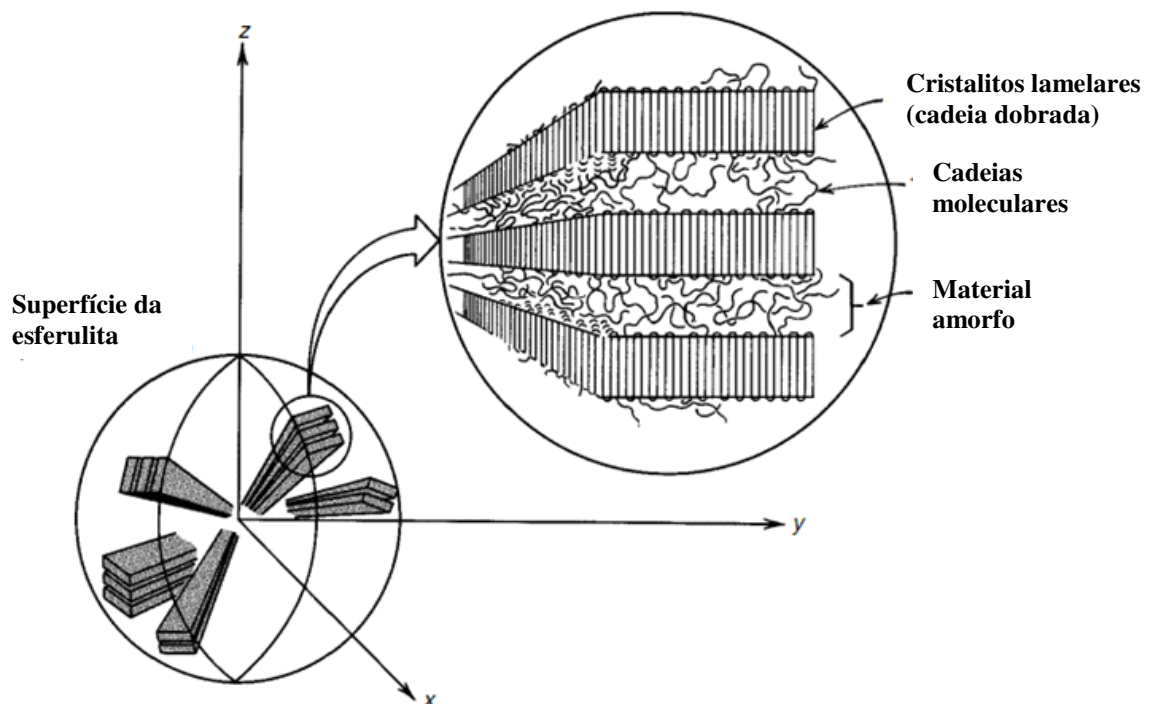


Figura 3.11 – Estrutura dos cristallitos, evidenciando as partes amorfas e cristalinas (MITCHELL, 2004).

O tamanho, a forma e o número de cristalitos influenciam decisivamente na mobilidade da cadeia polimérica na região amorfa e, com isso, na sua taxa de degradação. Isso foi demonstrado em estudos sobre o efeito da orientação por estiramento na degradação (COOK, 1981; BENEDICT, 1983).

Efeito da radiação e tratamentos químicos

Fotólise com luz ultravioleta (UV) e irradiação de raios- γ de polímeros frequentemente libera radicais e/ou íons da cadeia polimérica. Nesta exposição à luz ocorre também oxidação que normalmente acontece na presença de oxigênio. Geralmente esta transformação deixa o material mais susceptível a biodegradação. Estudos feitos por Huang (1986) observaram que a taxa de degradação aumenta até que a quantidade do polímero fragmentada pela irradiação seja consumida. Após esta etapa, a taxa de degradação torna-se lenta no restante do material. Este estudo mostrou os efeitos da irradiação UV em polímeros hidrolisáveis. Estudos semelhantes de Albertsson (1994) evidenciaram a foto-oxidação em polialquenos promovendo a biodegradação. A formação de grupos ésteres e carbonila são responsáveis por estas mudanças.

Processos têm sido desenvolvidos para preparar copolímeros de alquenos contendo grupos carbonila para que eles possam ser mais susceptíveis à quebra da cadeia por fotólise para facilitar a biodegradação. A desvantagem deste processo está no fato de que a degradação somente ocorre no período de dois anos após o material enterrado. A menos que se desenvolva uma fotólise anterior, o problema da eliminação dos resíduos plásticos permanece sério, já que é inadequado ter uma eliminação a céu aberto, exposto à luz solar constante. Como esperado, irradiação com raios- γ aumenta a taxa de degradação de poliésteres *in vitro*.

Efeito da massa molecular

Existem muitos estudos que reportam os efeitos da massa molecular no processo de biodegradação. A maioria das diferenças observadas pode ser atribuída a diferença na morfologia e hidrofília – hidrofobia de corpos poliméricos que variam a massa molar.

Microrganismos produzem exoenzimas (úteis na degradação polimérica por grupos terminais) e endoenzimas (degradação polimérica indiscriminada ao longo da cadeia). Plásticos permanecem imunes a ataques microbianos em situações em que sua massa molar permanece alta. Muitos plásticos como os polietilenos, polipropilenos e poliestirenos não apresentam crescimento microbiano. Hidrocarbonetos de baixa massa molar, entretanto, podem ser degradados por microrganismos. Fotodegradação ou degradação química pode reduzir a massa molar até que o material possa ser atacado por microrganismos.

3.2.2 Métodos de avaliação de biodegradação de polímeros

Um problema que surge com o uso e comercialização de polímeros biodegradáveis é a ausência de métodos padronizados que avaliem a biodegradação deste tipo de material e que sejam reconhecidos nos diversos países e comunidades (ROSA, 2003).

Para um polímero biodegradável ser utilizado para certa aplicação, ele deve degradar no meio em que terá o seu destino final, após descarte, e não necessariamente degradar em qualquer outro meio. Desta forma, um bom método para se avaliar a biodegradabilidade de um polímero deve levar em consideração a destinação final do polímero, ou seja, o ambiente a que esse será encaminhado após descarte (RAGHAVAN, 1995).

Vários métodos de avaliação e medição da biodegradação de polímeros têm sido utilizados para avaliar a mudança estrutural do material. A ASTM, através de seu comitê para plásticos biodegradáveis, tem proposto vários métodos de análise e acompanhamento da biodegradação de polímeros. Para cada um destes métodos propostos, normas têm sido estabelecidas visando à padronização de procedimentos relacionados à biodegradação. Alguns destes métodos são:

- Exposição de plásticos a ambientes compostos simuladamente;
- Degradação *in situ* dos plásticos;
- Degradação dos plásticos em um ambiente simulado de “aterro”;
- Degradação dos plásticos em um ambiente simulado marítimo;
- Determinação de biodegradação aeróbica dos plásticos (Teste de Sturm);
- Determinação de biodegradação anaeróbica dos plásticos;
- Exposição dos plásticos a um ambiente simulado de solo;
- Determinação da biodegradação de plásticos por microrganismos.

Nestes métodos, diferentes métodos de medição podem ser utilizados, tais como: consumo de O₂, produção de CO₂, análise de superfície e perda de massa entre outros (ROSA, 2003).

3.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Polímeros biodegradáveis são uma nova classe de um campo emergente. Um vasto número de polímeros biodegradáveis tem sido sintetizado recentemente e alguns microrganismos e enzimas capazes de degradá-los têm sido identificados. Nos países em desenvolvimento, a poluição ambiental causada pelos polímeros sintéticos tem assumido proporções perigosas. Como resultado, têm sido feitas tentativas para resolver estes problemas incluindo a biodegradabilidade em polímeros por meio de ligeiras modificações de suas estruturas (CHANDRA, 1998).

Segundo ASTM 6400-04, polímeros biodegradáveis são aqueles no qual sua degradação é resultada pela ação de microrganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas.

Biodegradação é um processo natural pelo qual produtos químicos orgânicos no ambiente são convertidos a compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares, tais como o do carbono, do nitrogênio e do enxofre (CHANDRA, 1998).

Um polímero ideal seria aquele que tivesse excelentes propriedades químicas e físicas, não apresentando qualquer alteração de suas propriedades durante o uso e quando descartado degradasse em produtos inertes não provocando qualquer dano ao meio ambiente. O estudo da degradação de polímeros tem como objetivo avaliar o desempenho dos materiais poliméricos frente a determinadas situações similares às encontradas durante sua aplicação prática (SARON, 2001).

Segundo a American Standards for Testing and Materials (ASTM), proposta D20.96 do subcomitê, polímeros biodegradáveis são materiais que sofrem cisão de ligação no esqueleto da cadeia do polímero através de forças químicas, físicas e/ou biológicas no ambiente, a uma taxa que leva à fragmentação ou desintegração dos polímeros. A Sociedade Japonesa de Polímeros Biodegradáveis conceitua polímeros biodegradáveis como sendo materiais que se transformam em compostos moleculares de baixa massa molar, onde, no mínimo, uma etapa do processo de degradação ocorre através de metabolismo deste material pelos organismos que ocorrem na natureza. Estas definições ainda estão sendo discutidas e podem ser modificadas, porém elas são um ponto de partida para uma definição de consenso.

3.3.1 Polímeros de fontes renováveis

Durante as últimas duas décadas, polímeros de fontes renováveis têm atraído crescente interesse da comunidade científica por duas principais razões: a exaustão do petróleo como produto natural e a degradação ambiental do planeta. Os polímeros de fontes renováveis podem ser classificados em três grupos, segundo Yu *et al.* (2006):

- Polímeros naturais: como amido, proteína e celulose;
- Polímeros sintéticos de monômeros naturais: como poli(ácido láctico);
- Polímeros de fermentação microbiana: como o poli(hidroxibutirato) (PHB).

Como os polímeros provenientes do petróleo, muitas propriedades dos polímeros de fontes renováveis podem também ser melhoradas através misturas e formação de compósitos. Modernas tecnologias fornecem poderosas ferramentas para o esclarecimento da microestrutura em diferentes níveis e o melhor entendimento da

relação entre estrutura e propriedade. Este novo nível de entendimento fornece oportunidades para desenvolver materiais para novas aplicações. A inerente biodegradabilidade de polímeros naturais também significa que é importante controlar o ambiente que o polímero será utilizado, prevenindo prematura degradação. Por exemplo, a elevada afinidade com a água de muitos polímeros naturais aumenta sua degradabilidade e a velocidade de degradação, portanto, esta característica limita sua aplicação. Outra limitação de muitos polímeros naturais é sua baixa estabilidade térmica (YU *et al.*, 2006).

A produção de blendas poliméricas é uma técnica muito utilizada sempre que a modificação das propriedades do polímero em questão é necessária, sendo que esta técnica usa tecnologia convencional e, com isso, apresenta baixo custo. Normalmente, o objetivo de desenvolvimento de novas blendas não é a mudança radical das propriedades de seus constituintes, mas a busca da otimização de suas propriedades. Na década de 80, numerosas blendas de amido com várias poliolefinas foram desenvolvidas. Entretanto, estas blendas não eram biodegradáveis e, com isso, perdiam a propriedade de biodegradação do amido (YU *et al.*, 2006).

3.3.2 Poli(hidroxibutirato) – PHB

É um polímero biodegradável natural da família dos polihidroxialcanoatos (PHAs) constituindo um grupo especial de poliéster, sintetizado e acumulado, como substância de reserva, por uma grande quantidade de microrganismos, como na bactéria *Alcaligenis eutrophus*, onde em condições ótimas, acima de 80% do peso seco é de PHB, a Figura 3.12 apresenta a bactéria com inclusões de PHB

Este polímero foi mencionado pela primeira vez na literatura científica em 1901 e detalhado em estudos em Paris pelo Instituto Pasteur por Lemognie, em 1925, onde se classificou suas propriedades físicas e características. Encontraram dificuldades na estabilidade térmica, na fragilidade e na fabricação do homopolímero, poli(hidroxibutirato) – PHB, cuja estrutura química está ilustrada na Figura 3.13.

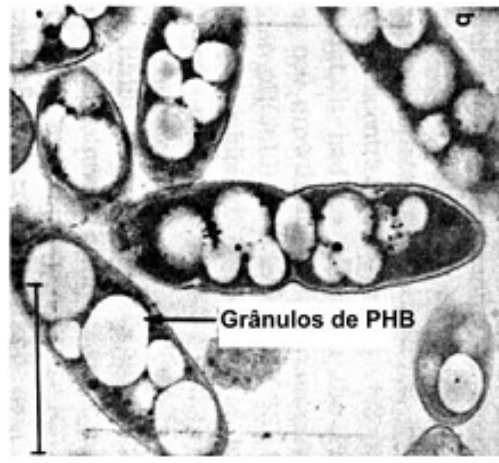


Figura 3.12 – *Alcaligenis eutrophus* com inclusões de PHB (SCOTT, 1995)

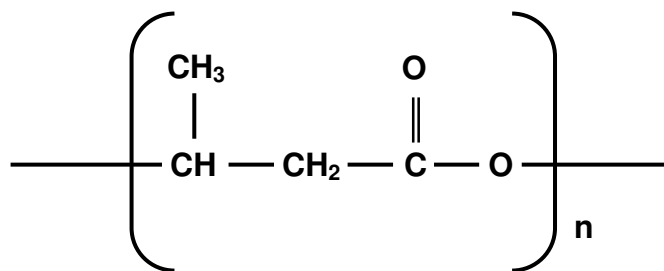


Figura 3.13 – Unidade de repetição do poli(hidroxibutirato) – PHB.

Sendo pertencente quimicamente à classe dos poliésteres de ácidos alcanóicos (PHAs), o PHB possui propriedades termoplásticas e características físicas e mecânicas semelhantes às do polipropileno, porém, mais duro e quebradiço, exibe uma estrutura semicristalina com aproximadamente 55% de cristalinidade. (POIRIER *et al.*, 1995; ANTUNES, 2003; QUENTAL *et al.*, 2010). Apresenta, porém, a particularidade de ser altamente biodegradável quando exposto a ambientes biologicamente ativos, o que o torna muito atraente como substituto de plásticos tradicionais em situações de descarte no meio ambiente.

Além do mercado associado a sua biodegradabilidade, o PHB tem um amplo mercado a ser explorado, decorrente de sua biocompatibilidade, alta regularidade da cadeia polimérica linear a elevada massa molar. Inúmeras aplicações industriais já proposta ou

ainda em estudo, indicam um futuro promissor para este material junto a engenharia de produtos e processos na área de materiais poliméricos.

Apesar de diversos PHAs, incluindo-se PHB, poderem ser sintetizados quimicamente, a alternativa de produção biotecnológica, empregando recursos renováveis, certamente se impõe, principalmente em situações onde a matéria-prima para o processo fermentativo esteja disponível a um custo reduzido. Partindo-se de cana-de-açúcar, a síntese fermentativa de PHB, a extração e purificação de solventes naturais, a moldagem do produto final, o descarte, a compostagem e o retorno do composto ao campo representam um ciclo completo, permitindo classificar o PHB como um produto natural, com características únicas entre os termoplásticos.

No Brasil e em toda América Latina, a empresa pioneira no desenvolvimento da tecnologia para produção do homopolímero PHB e do copolímero poli(ácido 3-hidroxibutírico – co – ácido 3-hidroxivalérico) – PHBV, que tem sua estrutura química representada na Figura 3.14, foi a Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo), a qual realizou um trabalho conjunto com o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) para obter tais polímeros por fermentação bacteriana de *Alcaligenes eutrophus*.

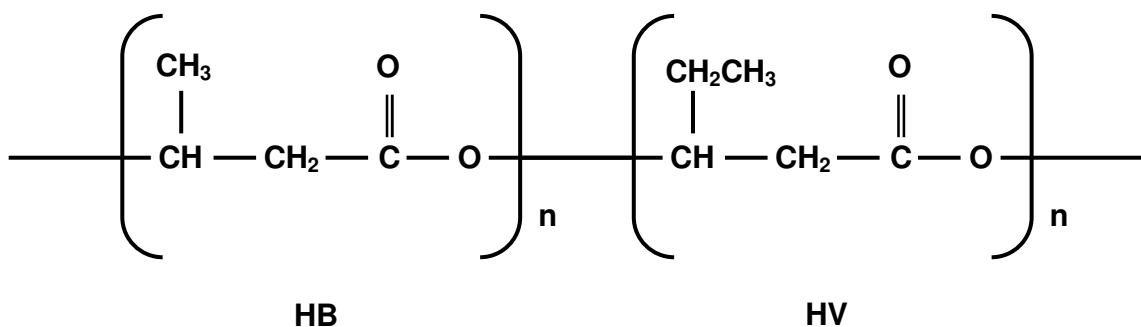


Figura 3.14 – Unidade de repetição do poli(hidroxibutirato-covalerato) – PHBV.

Processo de produção de Poli(hidroxibutirato) – PHB

No Brasil, o PHB é produzido pela PHB Industrial S/A, única empresa da América Latina que produz PHAs de fonte renováveis. O processo de produção do PHB constitui-se basicamente de duas etapas: uma etapa fermentativa, onde o microrganismo metaboliza o açúcar disponível no meio e acumula o PHB no interior da célula, como fonte de reserva; e uma etapa posterior, onde o polímero acumulado no interior da célula do microrganismo é extraído e purificado até a obtenção do produto sólido e seco, pronto para ser utilizado em processos convencionais de transformação de termoplásticos.

O projeto desenvolvido pela Coopersucar, em parceria com a PHB Industrial S/A, permitiu utilizar o açúcar e/ou melaço como constituinte básico do meio fermentativo; o óleo fusel (solvente orgânico – subproduto da fabricação do álcool) como sistema de extração do polímero sintetizado pelos microrganismos e permitiu também o aproveitamento do excedente de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de energia (geração de vapor) para estes processos. Este desenho de projeto permitiu uma perfeita integração vertical com a máxima utilização de subprodutos gerados na fabricação de açúcar e álcool, gerando processos que utilizam as chamadas tecnologias limpas e ecologicamente corretas. O processo de produção do PHB (Tecnologia Coopersucar) pode ser melhor visualizado através da Figura 3.15.

Dentre as várias etapas que compõem o processo de produção do PHB, destaca-se a etapa de fermentação, que determina a massa molar final do polímero obtido, e a etapa de extração, onde muitas propriedades do produto final são obtidas. Esta última etapa é crítica para a processabilidade do material, uma vez que ela é responsável pelo grau de pureza do polímero obtido.

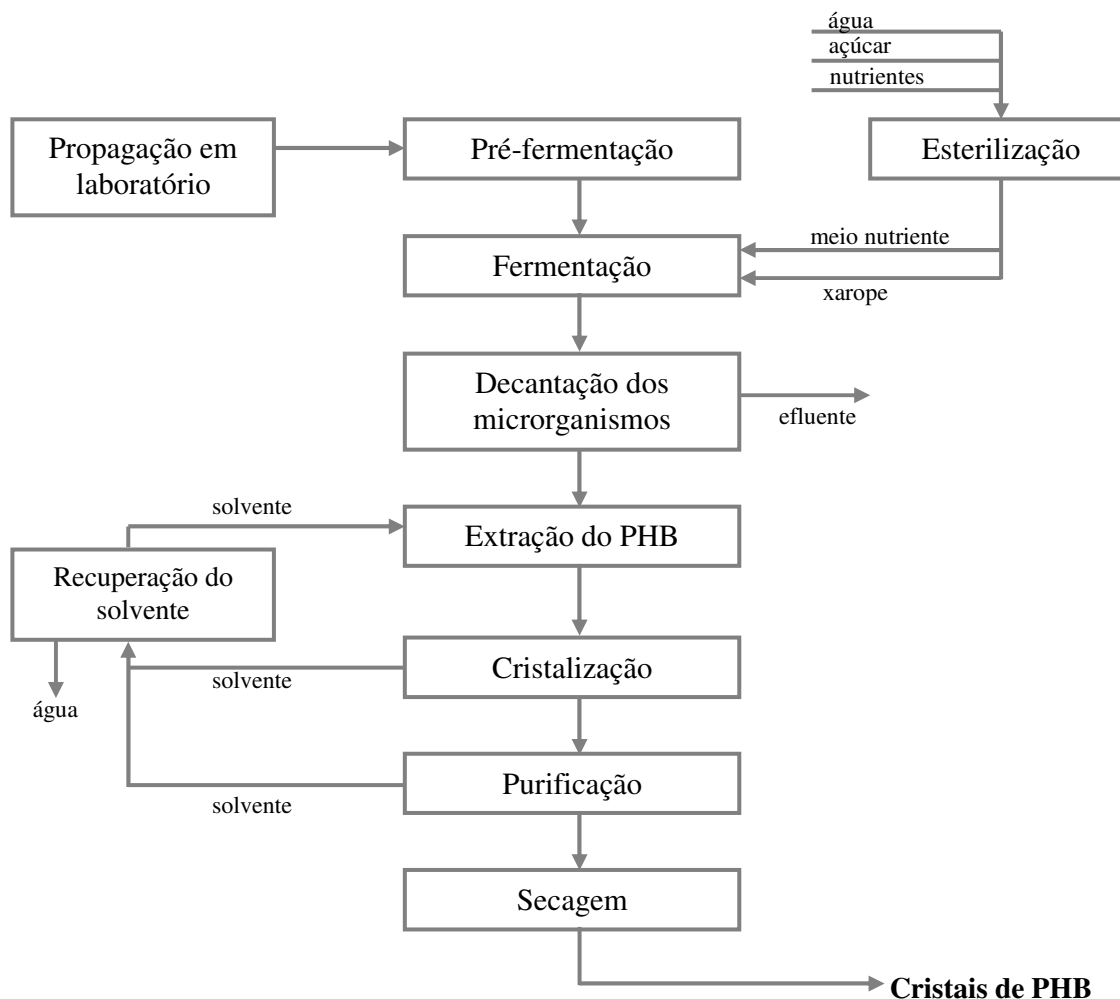


Figura 3.15 – Processo de produção do poli(hidroxibutirato) – PHB (CAZARIN, 2004).

No mercado, encontram-se disponíveis para aplicação industrial, formulações para processamento em injeção e extrusão. Os campos de aplicação em desenvolvimento para PHB envolvem:

- Embalagens para defensivos agrícolas;
- Embalagens e filmes para alimentos;
- Produtos injetados;
- Materiais descartáveis;
- Recobrimentos agrícolas, entre outros.

O consumo mundial de resinas termoplásticas situa-se em torno de 150-200 toneladas/ano, com consumo característico de 70kg/ano por habitante no Estados Unidos e 54kg/ano por habitante no Japão e no Brasil, 10kg/ano por habitante, como pode ser visto na Tabela 3.2 (CEZARIN, 2004).

Tabela 3.2 – Consumo de plástico nos Estados Unidos, Europa, Japão e Brasil.

PAÍS	CONSUMO (Kg/hab)
Estados Unidos	70
Europa	46
Japão	54
Brasil	10

Fonte: (CAZARIN, 2004).

Comparado aos plásticos de origem petroquímica, o PHB tem um maior preço, considerando-se que sua produção envolve um numero maior de etapas complexas e o uso de matéria-prima de custo elevado (açúcar) (CAZARIN, 2004). Tendo em vista este cenário, medidas são necessárias para equilibrar esta complicada equação, entre as vantagens da biodegradabilidade e as desvantagens do custo e propriedades do PHB. A Tabela 3.3 exhibe algumas propriedades do PHB.

3.3.2.1 Degradação Térmica do PHB

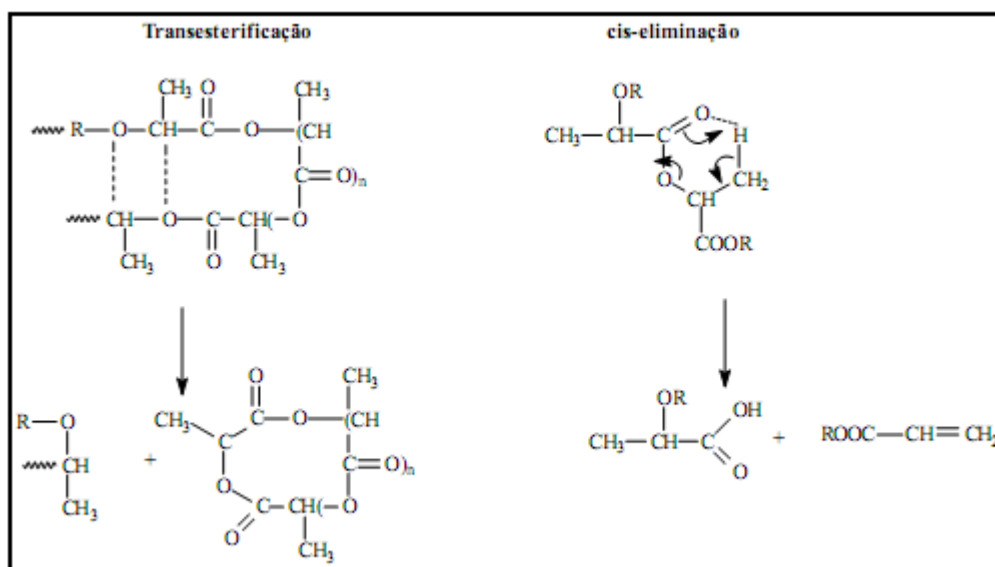
Poliésteres basicamente degradam-se termicamente através de dois mecanismos principais: a trans-esterificação e a cis-eliminação, como pode ser visto na Figura 3.16. Estudos de Kopinke (1996) e Yoon (1998) evidenciaram que a principal decomposição térmica do PHB ocorre em uma temperatura de 250°C, com a energia de ativação de 109±13KJ/mol, onde o principal mecanismo de degradação térmica é o de cis-eliminação.

Tabela 3.3 – Algumas propriedades do PHB.

	PHB
% de cristalinidade	80
Massa molar média (g/mol)	4×10^5
Temperatura de fusão (°C)	175
Temperatura de transição vítrea (°C)	-5
Densidade (g/cm ³)	1,2
Módulo de flexão (GPa)	1,4 – 3,5
Resistência à tração (MPa)	40 - 15
% de alongamento	4 - 10
Resistência ao UV	boa
Resistência a solventes	pobre

Fonte: (HOWEL, 1982)

O PHB, decomposto termicamente, apresenta, na cromatografia de exclusão por tamanho, uma série de picos que caracteriza os diferentes produtos da degradação, como o ácido crotônico, ácido pentanóico e oligômeros desidratados de PHB. O espectro de massa mostra uma série de picos dubletes e tripletes, caracterizando o produto de decomposição originado de unidades repetitivas.

**Figura 3.16** – Mecanismos de degradação térmica de poliésteres.

3.3.2.2 Degradação Hidrolítica do PHB

O PHB pode ser tanto hidrolisado em condições ácidas quanto alcalinas como um éster comum. A hidrólise por uma base, também conhecida como saponificação, foi primeiramente reportada por Limognie (1995), que usou tal reação para provar a estrutura da cadeia polimérica do PHB, pois o produto final resultante é o ácido β -hidroxibutírico. A Figura 3.17 apresenta a degradação hidrolítica do PHB.

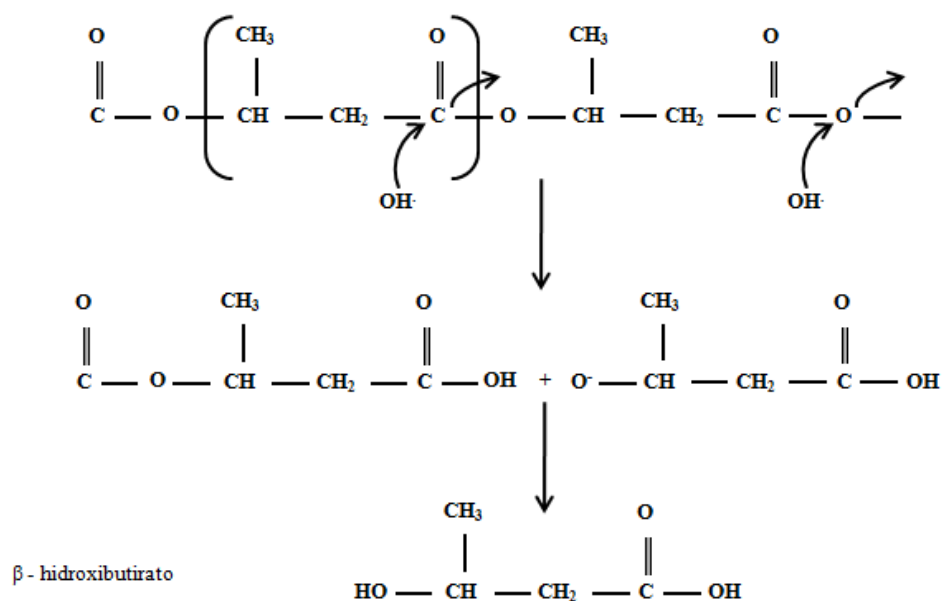


Figura 3.17– Mecanismos de degradação hidrolítica do PHB.

3.4 POLIPROPILENO (PP)

O polipropileno é uma resina termoplástica, pertencente ao grupo das poliolefinas que inclui os polietilenos e polibutenos, com ampla faixa de propriedades e grande facilidade de processamento. Pode ser reproduzido por meio de vários processos que lhe conferem características próprias de densidade, massa molar e distribuição da massa molar. O PP é obtido pela polimerização do monômero gasoso propeno ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$) em reator sob determinadas condições de temperatura e pressão (MANO E MENDES, 1999).

A maior parte do polipropileno comercial é do tipo "isotático", em que a maioria das unidades de propeno está com a "cabeça" unida à "cauda", formando uma cadeia com todos os grupos metila orientados para o mesmo lado. Esta estrutura estereoregular favorece o desenvolvimento de regiões cristalinas, que, dependendo das condições de processamento, permite obter uma cristalinidade entre 60 a 70%.

O PP é um polímero parcialmente cristalino, com densidade da ordem de $0,905\text{g/cm}^3$ e massa molar entre 10^4 e 10^5 g/mol, apresenta características de elevada rigidez, alta resistência ao impacto, baixa condutividade elétrica, alta dureza superficial, elevada resistência química e não é considerado tóxico. Apresenta boa processabilidade com T_g que varia de 4 a 12°C e T_m de 165 a 175°C . É um polímero com baixa permeabilidade a água e é pouco solúvel em solventes polares. A Figura 3.18 ilustra estrutura química do mero que forma as macromoléculas do polipropileno (PP)

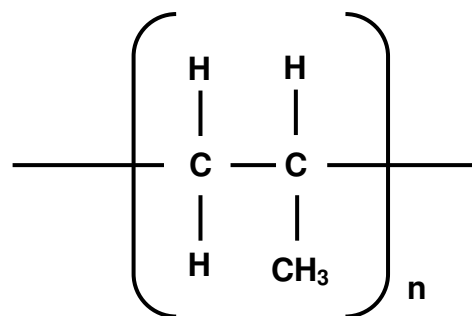


Figura 3.18 – Unidade de repetição do polipropileno (PP).

Atualmente as poliolefinas são os plásticos mais vendidos no mundo, principalmente pela grande versatilidade e pelo seu baixo custo. São facilmente processados por extrusão, moldagem por sopro ou por injeção sendo utilizados em filmes para embalagens industriais e agrícolas, embalagens para alimentos líquidos e sólidos, embalagens de produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos, utilidades domésticas, revestimento de fios, cabos, tubos e mangueiras. Grande parte dos produtos utilizados nas indústrias e na agricultura é constituída pelas poliolefinas. Um fator que é

responsável pelo grande descarte desse plástico é o seu uso em produtos que apresentam ciclo de vida curto (KOUTNY *et al.*, 2006). Apesar de suas boas propriedades e do baixo custo, o PP é considerado recalcitrante ao ataque microbiano levando muito tempo para se degradar no meio ambiente.

3.4.1 Aditivos pró-oxidantes

Os polímeros sintéticos mais utilizados, como as poliolefinas, normalmente apresentam, em sua formulação, aditivos antioxidantes. Estes aditivos ajudam a proteger a estrutura do material contra a ação oxidativa do meio, com isso, aumentam consideravelmente a vida útil destes materiais, evitando que haja perda rápida das suas propriedades. Esta adição de antioxidantes, que é satisfatória em algumas ocasiões, pode se tornar prejudicial, pois em determinadas situações, como no caso de embalagens, o seu tempo de utilização é muito curto, enquanto sua formulação é para um tempo prolongado o que gera um problema ambiental.

Existem duas alternativas para a gestão dos resíduos poliméricos: a separação e classificação destes resíduos para posterior reciclagem e/ou a utilização de materiais biodegradáveis. Ambas alternativas trazem problemas econômicos e de processamento, com isso, atualmente a produção de materiais para embalagens não utiliza em grande escala nenhuma destas alternativas.

Na década de 70, foram desenvolvidas duas novas alternativas para tentar resolver este problema. A primeira é baseada na introdução de um grupo carbonila na cadeia principal do polietileno ou sobre posição α de ramificações curtas (processo Guillet), durante a produção de polietileno por copolimerização com um composto apropriado. Grupos carbonila eram utilizados como centros reativos para a quebra fotolítica da cadeia polimérica (KOUTNY *et al.*, 2006).

No entanto, a alternativa que mais foi utilizada na produção e processamento destes materiais consiste no uso de um aditivo especial denominado pró-oxidante. Estes compostos normalmente possuem metais reativos, como Fe, Co (WEILAND *et al.*,

1995) e Mn (JAKUBOWICZ, 2003), que podem aumentar a taxa de oxidação do material na presença do oxigênio do ar e/ou com a influencia da luz ou calor, quebrando assim a cadeia polimérica. Este processo, segundo Koutny *et al.* (2006), resulta na fragmentação do polietileno e resolve o problema da poluição visível causada por estes materiais. Mas a questão a ser esclarecida é se este polietileno oxidado pode ser consumido por microrganismos. Além disso, há uma preocupação relacionada com a toxicidade dos pró-oxidantes baseados em metais pesados.

Existe uma preocupação em se desenvolver processos oxidativos avançados, ou seja; oxidar compostos orgânicos complexos a moléculas simples ou até mesmo mineralizá-las. Na degradação foto-oxidativa que pode ser vista na Figura 3.19, a energia para o processo provém de uma fonte luminosa. Os produtos formados para este tipo de degradação são, na maioria, os mesmos da degradação termo-oxidativa, porém a velocidade da degradação é bem maior (MAILHOT *et al.*, 1992).

Um desses processos é por fotocatalise de óxido de titânio, que pode ser usado como um aditivo para a degradação de polímeros. Pelo fato de interagir diretamente com a radiação luminosa que incide sobre o material, o óxido de titânio pode influenciar diretamente na fotodegradação dos polímeros, estabilizando ou acelerando o processo. Os corantes (óxido de titânio) também podem atuar como catalisadores do processo degradativo em processos térmicos.

Sabe-se que tanto o polietileno (PE) como o polipropileno (PP) não absorvem radiação UV em valores superiores a 250nm. Como a radiação solar que alcança a superfície terrestre possui comprimentos de onda superiores a 290nm, a iniciação da fotodegradação desses polímeros é atribuída à absorção de radiação UV por impurezas cromóforas, como resíduos de catalisadores e hidroperóxidos gerados durante o processamento. A absorção da radiação UV por esses cromóforos inicia uma série de reações químicas foto-oxidativas, que geram grupos químicos como carbonila e hidroperóxidos e provocam reações de cisão de cadeia e/ou de reticulação.

A degradação de polímeros está relacionada com diversos fatores, incluindo consumo de aditivos estabilizantes, difusão de oxigênio para o produto, geração de hidroperóxidos e outras espécies reativas e condições de exposição como temperatura, intensidade de radiação ultravioleta, etc.

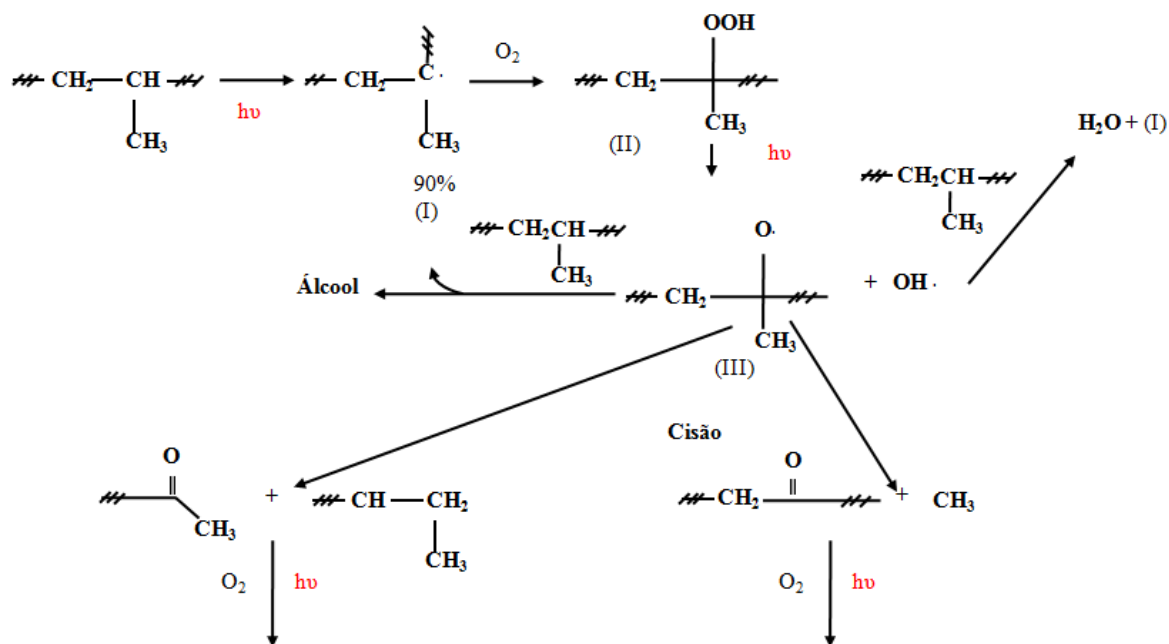


Figura 3.19 – Mecanismo de foto-oxidação do polipropileno. BOCCHINI (2008).

Os efeitos da radiação ultravioleta no comportamento mecânico dos polímeros têm sido relatados por Kuzina (1998), Fachine (2002) e Leroux (2005). Observa-se, em geral, uma redução drástica nas propriedades mecânicas, fato atribuído às reações oxidativas, que podem ser vistas nas Figuras 3.20 e 3.21, levam à cisão de cadeias principalmente na região das moléculas que participam de mais de uma lamela cristalina (as chamadas moléculas atadoras), que, juntamente com a formação de fissuras superficiais, provoca grande deterioração na resistência.

As reações de cisão de cadeia reduzem a massa molar do polímero, como pode ser observado indiretamente pelo aumento significativo do índice de fluidez e geração de grupos carbonila. Em relação às curvas tensão-deformação do PP virgem e do fotodegradado, observa-se que o polímero não exposto possui um comportamento altamente dúctil, com estrição e escoamento extensivo do corpo de prova, e ocorrência da ruptura após uma grande deformação. Ao se comparar com o material exposto por 70 dias no ambiente natural, nota-se a ocorrência de fratura frágil com pouca ou nenhuma deformação permanente e que a ruptura ocorreu em tensões consideravelmente menores.

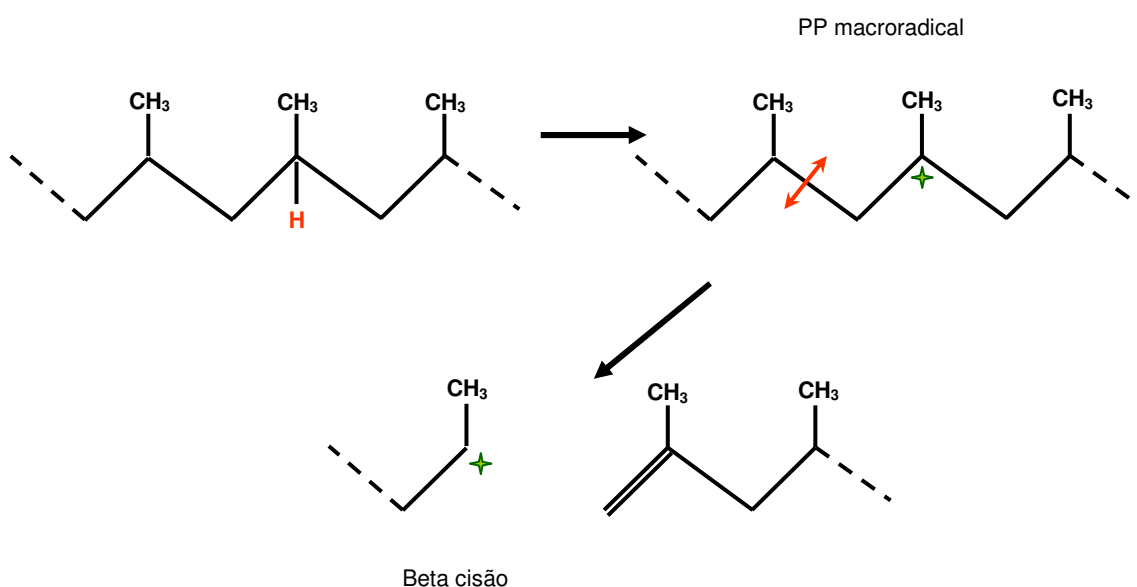


Figura 3.20 – Degradação do polipropileno na ausência de oxigênio (ORÉFICE, 2006).

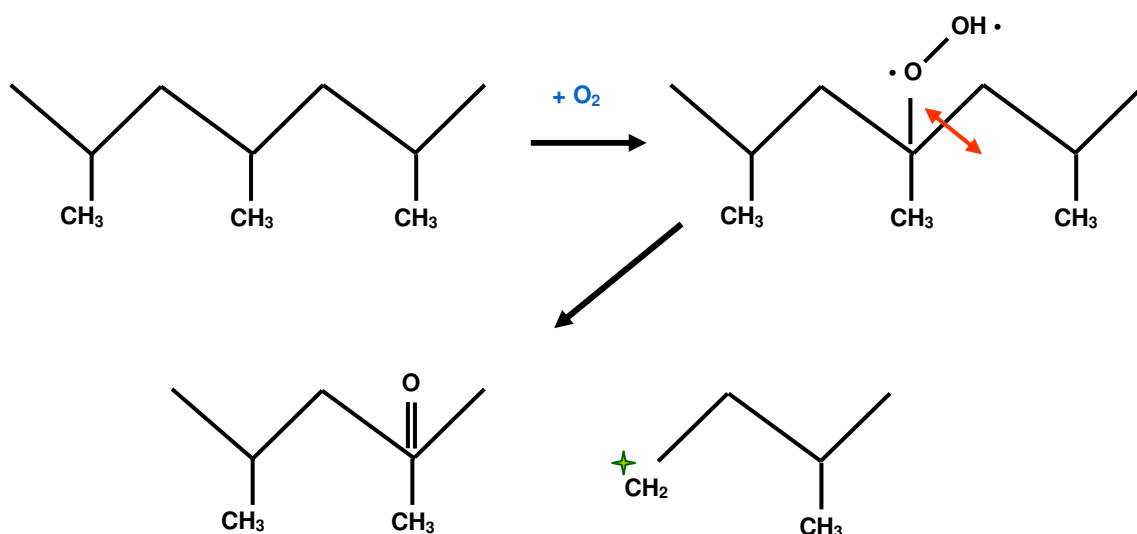


Figura 3.21 – Degradação oxidativa do polipropileno na presença de oxigênio (ORÉFICE, 2006).

Os aditivos pró-oxidantes agem acelerando a formação de hidroperóxidos que, quando decompostos sob a influência de luz, temperatura ou catálise do metal de transição, produzem radicais livres que entram na reação de cadeia com o oxigênio nas ligações C-H do polímero. As cadeias quebradas são mais frequentemente terminadas em grupos carboxílicos, grupos ésteres, cetonas, álcoois e ligações duplas que tornam o material mais susceptível a biodegradação. Polímeros que sofrem a degradação oxidativa são chamados oxibiodegradáveis (Figura 3.22).

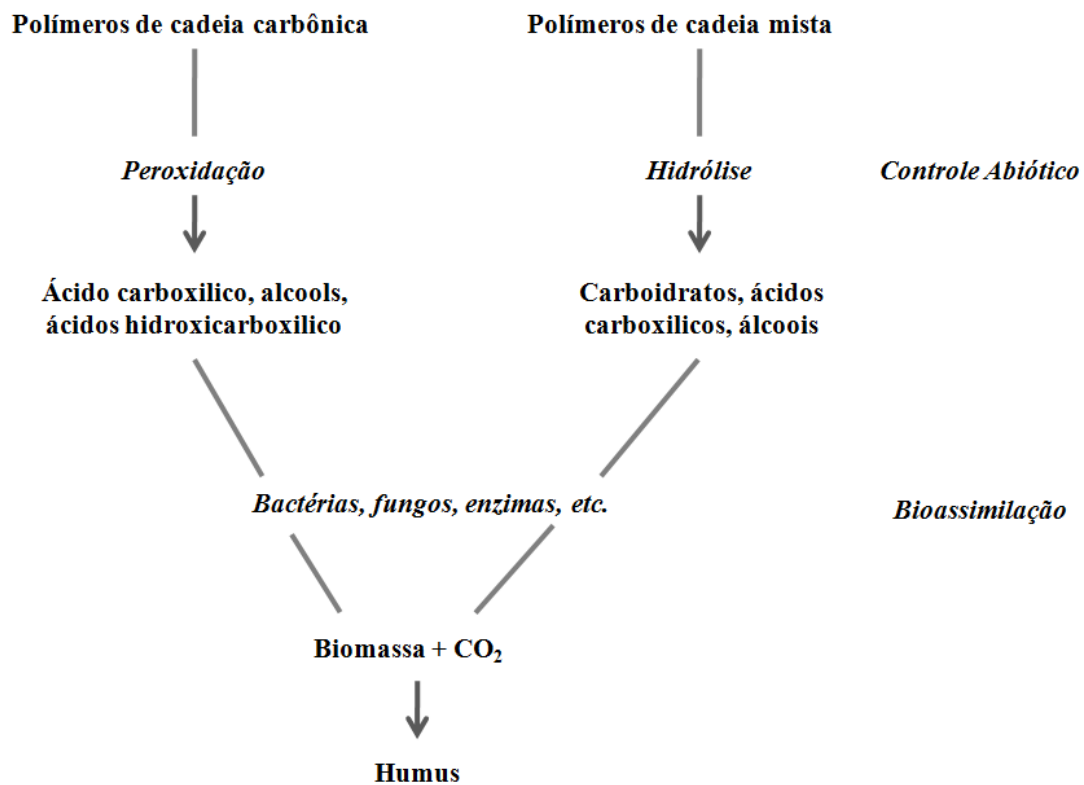


Figura 3.22 – Caminho de biodegradação de polímeros oxibiodegradáveis (BILLINGHAM *apud* SCOTT, 1999).

Aditivos oxidantes podem ser classificados em fosfatos, desativadores metálicos, absorvedores de luz, modificadores de superfície, ativadores térmicos, entre outros. Eelandsson *et al.* (1997) propõem a necessidade de uma oxidação inicial para as poliolefinas como um dos mecanismos da degradação por fatores abióticos no polietileno, sendo considerado o principal passo para que ocorra a biodegradação.

No estado sólido, moléculas de polipropileno (PP) exibem alinhamento que favorece sua densificação. A sua estrutura é semicristalina e sendo altamente hidrofóbico, têm, em suas superfícies, limitadas cadeias livres para reagirem com as enzimas. Assim a difusão de água e possíveis moléculas reativas produzidas por microrganismos são muito limitadas. Praticamente não acontece difusão de água e oxigênio na região cristalina, por isso é considerado um material não biodegradável.

Segundo Arnaud (1994), mesmo em algumas composições onde o polietileno é utilizado como matriz para um compósito contendo materiais degradáveis, normalmente o amido, embora este amido seja degradado rapidamente, é conhecido que esta adição de material degradável não acelera a degradação do polietileno.

Tidjani *et al.* (1993) cita fator de aceleração com o valor da absorbância do grupo carbonila gerado durante o processo fotodegradativo do PP e do PEBD. O uso do “fator de aceleração” para quantificar a correlação entre os dois tipos de exposição baseado em apenas uma propriedade confere uma visão parcial que pode ser útil em algumas situações e para alguns tipos de polímeros.

Os processos degradativos no polipropileno e no polietileno de baixa densidade são diferentes, com predomínio de reações de cisão de cadeia no PP, enquanto que no PEBD ocorrem também reticulações (MIYAZAKI e NAKATAMI, 2009). Em ambos, a taxa de reação fotodegradativa foi acelerada nas exposições em laboratório, com a ocorrência das transformações físicas e químicas em tempos menores. A determinação do fator de aceleração da degradação em laboratório em relação à degradação ambiental mostrou que este parâmetro varia consideravelmente conforme o tipo de polímero e o critério utilizado na sua determinação (TIDJANI *et al.*, 1993).

Grande interesse tem sido voltado para a degradação de PP em condição moderada de exposição à radiação UV e à radiação solar (MIYAZAKI e NAKATAMI, 2009). A fotodegradação do PP acelerada pela presença de óxido de titânio como catalisador tem sido investigada em diversos trabalhos (TURTON E WHITE, 2001, MINA *et al.*, 2009).

O estudo da degradação de polímeros é imprescindível para que se possa avaliar o desempenho desses materiais quando submetidos a determinadas condições de uso. O envelhecimento fotoquímico artificial procura simular, de maneira acelerada, situações que provocam a degradação dos polímeros, cuja causa principal do processo é a incidência luminosa. Apenas as radiações mais energéticas na região do ultra-violeta são capazes de iniciar o processo degradativo. Uma variedade de lâmpadas pode ser usada como fontes de UV. Comprimentos de onda na faixa de 280-315nm produzem rápida degradação em polímeros.

Óxido de titânio (TiO₂)

Para compreender a ação do pró-oxidante na degradação dos polímeros é necessário conhecer os mecanismos envolvidos na degradação dos polímeros. O mecanismo mais aceito é a propagação de reações via radical livre. Em presença de oxigênio, estas reações ocorrem em ciclos autocatalíticos que uma vez iniciados, progredem a uma velocidade cada vez maior até a completa decomposição do material.

Existe ainda outro mecanismo proposto, o qual prevê que as etapas de iniciação do processo fotodegradativo ocorrem com abstração de um átomo de hidrogênio da molécula de água pelo aditivo fotoativo, gerando dois radicais livres. Este mecanismo explica a aceleração do processo degradativo em presença de umidade, bem como a desativação do pró-oxidante durante o processo, veja Figura 3.23.

Existem alguns mecanismos destinados a explicar a oxidação fotossensibilizada de polímeros por TiO₂, como, por exemplo, a formação de um radical aniônico pela transferência de elétrons do TiO₂ fotoexcitado para o oxigênio molecular. A etapa seguinte envolve um processo de aniquilação de íons para formar o oxigênio singlete, o qual posteriormente ataca o polímero. Outro mecanismo refere-se à formação de radicais hidroxílicos por transferência de elétrons da água, catalisada por TiO₂ fotoexcitado para os íons Ti⁴⁺.

O TiO_2 reage com H_2O presente no ambiente sob ação da luz solar formando um radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). O radical hidroxila apresenta uma reatividade acentuada e é capaz de iniciar a degradação do PP sob condições moderadas, porém esse tipo de reação é consideravelmente lenta devido à falta de água disponível no *bulk* na matriz polimérica, fazendo com que o efeito da adição de TiO_2 ao PP em termos da fotodegradação seja pequeno (MIYAZAKI e NAKATAMI, 2009). Um fator importante observado por Mina e colaboradores (2009) foi que a utilização de óxido de titânio com o PP isotático apresentou boa adesão entre as fases, apesar de apresentarem distribuição não homogênea na matriz.

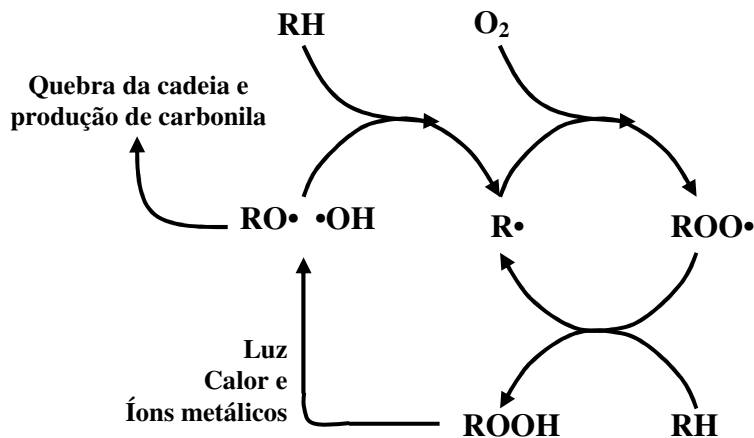


Figura 3.23 – Ciclo de oxidação do polímero (BILLINGHAM, 1999).

Em outro mecanismo proposto, a irradiação de TiO_2 cria um éxciton (p), o qual reage com grupos hidroxilas presentes no composto para formar um radical hidroxílico. Ânions oxigênio também são produzidos e são absorvidos na superfície da partícula do óxido. Eles produzem radicais hidroxílicos ativos. A fotoatividade do óxido de titânio depende de sua estrutura morfológica. Existem em duas formas cristalinas principais, anatase e rutilo, como pode ser vistos na Figura 3.24, as quais exibem diferentes fotoatividades quando incorporadas a diversos polímeros comerciais (SARON *et al.*, 2001).

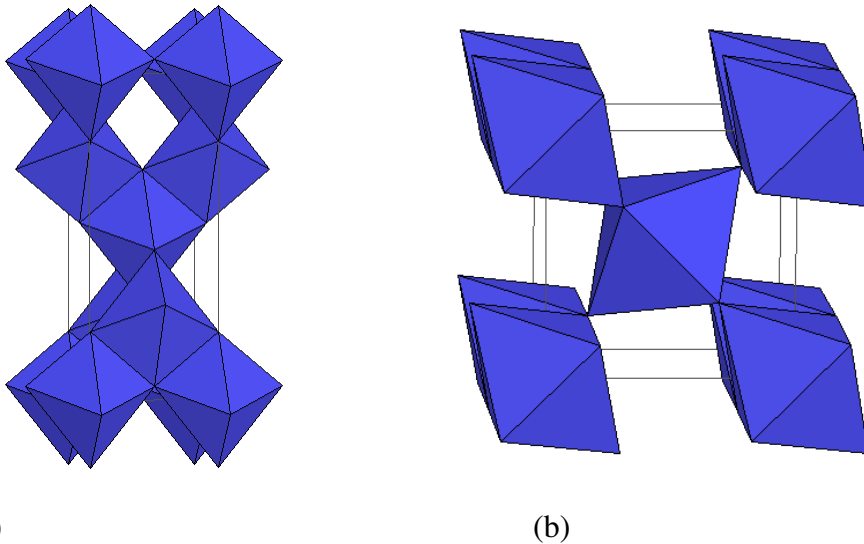
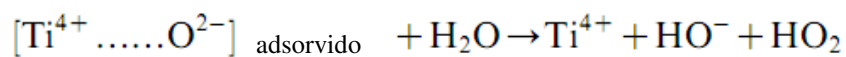
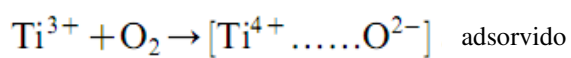
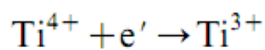
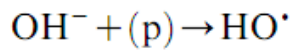
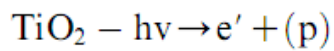


Figura 3.24 – Estrutura cristalina do óxido de titânio do tipo anatase (a) e rutilo (b).

Pode-se ver abaixo o mecanismo de fotooxidação de polímeros por TiO_2 .



Dióxido de titânio fotocatalisado tem tido sucesso quando usado para purificar água, degradar poluentes orgânicos e na quebra de bactérias. Degradação de polímeros com dióxido de titânio tem também sido relatada (ZAN *et al.*, 2006).

A literatura menciona vários catalisadores semicondutores como Fe, Co (WEILAND *et al.*, 1995) e Mn (JAKUBOWICZ, 2003) e TiO₂ (ZAN *et al.*, 2006). Entretanto, de todos eles, o dióxido de titânio (TiO₂) é um catalisador muito ativo, além disso, é utilizado na redução de metais pesados, na degradação de cianotoxinas e diminuição da formação de trihalometanos (GRACIA *et al.*, 2000). A Tabela 3.4 mostra algumas propriedades do óxido de titânio.

Tabela 3.4 – Algumas propriedades do dióxido de titânio.

Fase	Densidade (g.cm ⁻³)	Índice de refração	Estrutura cristalina
Anatase	3,84	2,49	tetragonal
rutilo	4,26	2,9	tetragonal

3.5 BLENDA POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros sem elevado grau de reação química entre eles, com objetivo de melhoria das propriedades do material e diminuição de custos (DERVAL, 2003).

Normalmente, as propriedades resultantes da misturas são associações entre as propriedades dos polímeros puros, e por isso, normalmente o preparo de uma blenda pode atender a diferentes propósitos, tais como associar propriedades apresentadas por diferentes polímeros ou reduzir custo de um material sem alterar de forma crítica as propriedades de interesse para uma determinada aplicação (MARSON, 1976).

Do ponto de vista de desenvolvimento e aplicações comerciais, as blendas poliméricas representam um crescente segmento da tecnologia de polímeros. Uma vez que o desenvolvimento de novos polímeros tornou-se um processo dispendioso, e, tendo em

vista a gama de homopolímeros e copolímeros já existentes, muita atenção tem sido dispensada à preparação de blendas como técnica para modificação de propriedades de materiais poliméricos (CAZARIN, 2004).

Normalmente, a escolha de um par polimérico para a constituição de uma blenda deve obedecer a critérios de custo, processabilidade, estabilidade térmica, entre outras propriedades. Além destes, é importante que sejam analisados aspectos relacionados à estrutura molecular, morfologia, condições de mistura, processabilidade, necessidade de aditivos e equipamentos. Quanto ao estado de mistura entre os polímeros envolvidos, as blendas poliméricas podem ser classificadas como: totalmente miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis.

3.5.1 Miscibilidade em blendas

Para qualquer sistema de multicomponentes, a propriedade mais importante é a miscibilidade. Isso porque todas as outras propriedades do sistema dependem do número de fases, de sua morfologia e da adesão entre elas. O termo miscibilidade está diretamente relacionado com solubilidade. Polímeros serem miscíveis significa que eles se dissolvem mutuamente, portanto os termos miscíveis e imiscíveis referem-se a um estado termodinâmico. A Figura 3.25 mostra um desenho esquemático de uma blenda imiscível.

A miscibilidade de uma mistura é influenciada por vários fatores como temperatura, pressão, composição, etc. Misturas de substâncias de baixa massa molar que são heterogêneas à temperatura ambiente apresentam a tendência a se tornarem homogêneas com o aumento da temperatura. Todavia, misturas envolvendo macromoléculas que são homogêneas à temperatura ambiente, quando aquecidas podem apresentar separação de fase. Dependendo das condições de aquecimento e da temperatura máxima atingida, o mecanismo de separação de fases pode ser diferente, variando entre espinodal, que apresenta interface suave ou difusa, gerando uma nova fase à partir de flutuações que irão se expandindo e nucleação e crescimento que ocorre para frações ricas em um

componente, gerando interfaces distintas sendo desde o começo uma fase distinta em uma matriz homogênea.

Quanto à morfologia das fases, nas originadas via nucleação e crescimento, há formação de esferas na matriz, enquanto na espinodal leva a formação de fases não esféricas sendo mais interconectadas que ocupam proporções relativamente iguais. A separação de fases através destes dois mecanismos origina materiais com morfologias diferentes.

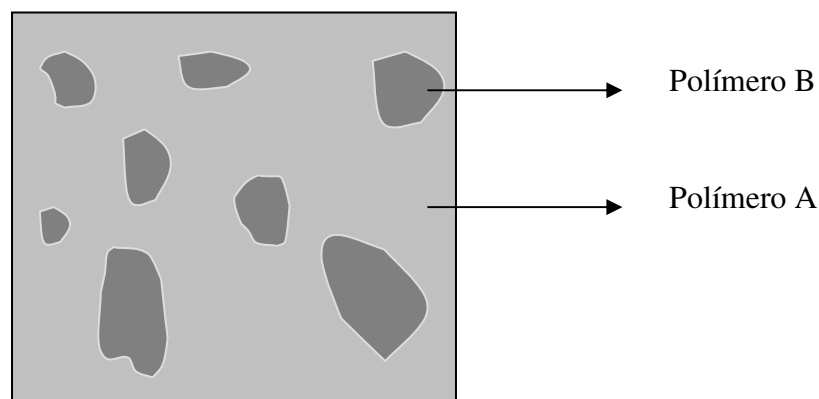


Figura 3.25 – Desenho esquemático de uma blenda imiscível.

Uma tentativa para melhorar a aplicação de polímeros biodegradáveis é a formação de blendas entre estes e outros que tenham propriedades semelhantes e grande aceitação do mercado, como é o caso do polipropileno. Um dos candidatos a ser usado associado ao PP é o poli(3-hidroxi-butirato), PHB, por apresentar propriedades físico-químicas similares ao PP. A Tabela 3.5 exibe algumas propriedades do PP e do PHB (POIRIER *et al.*, 1995; VOGELSANGER *et al.*, 2003). As principais diferenças consistem na maior dureza, tenacidade do PHB (SINHA RAY e BOUSMINA, 2005), além das maiores dificuldades no processamento.

Entretanto, o uso de polímeros biodegradáveis em uma gama de aplicações ainda é restrita, principalmente em empregos que seja interessante a não degradabilidade, como a indústria automobilística e na construção civil. Porém segmentos que utilizam materiais descartáveis necessitam de matérias primas com menor impacto ambiental, como no caso da indústria de embalagens ou mesmo na produção de brinquedos.

Estudos mostram que blendas PP/PHB são incompatíveis com grandes frações de PHB. As propriedades mecânicas e cristalinidade apresentam um máximo nas blendas contendo 10% m/m de PHB sintético. As blendas PP/PHB são menos biodegradáveis quando comparadas ao PHB de origem microbiana e sintético. O aumento da porção de PHB nos sistemas leva à formação de blendas fortemente incompatíveis e a estrutura do PP se mantém praticamente inalterada quando a blenda é submetida ao ensaio de degradação (ARCANA, 2006).

Tabela 3.5 – Comparação das propriedades do PHB e do PP.

	PHB	PP
% de cristalinidade	80	70
Massa molar média (g/mol)	4×10^5	2×10^5
Temperatura de fusão (°C)	175	176
Temperatura de transição vítrea (°C)	-5	-10
Densidade (g/cm ³)	1,2	0,905
Módulo de flexão (GPa)	1,4 – 3,5	1,7
Resistência à tração (MPa)	40 - 15	38
% de alongamento	4 - 10	400
Resistência ao UV	boa	pobre
Resistência a solventes	pobre	boa

Fonte: (HOWEL, 1982)

Segundo Quental e colaboradores (2010), blendas PP e PHB são completamente imiscíveis e incompatíveis. Porém para Arcana e colaboradores (2006), blendas produzidas com quantidades maiores que 10% m/m de PHB são completamente incompatíveis.

Uma das alternativas para melhorar a compatibilização desse tipo de sistema é o uso de polímeros funcionalizados com grupos reativos, como o anidrido maléico. O anidrido maléico tem sido utilizado com muito eficácia na compatibilização com as poliamidas

(QUENTAL *et al.*, 2010). O anidrido maléico pode vir a reagir com os grupos hidroxilas terminais de um poliéster, como no caso do PHB.

Para o PHB e o polipropileno com anidrido maléico foi observada boa adesão entre as diferentes fases, quando processadas em um misturador interno (QUENTAL *et al.*, 2010).

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA

A Figura 4.1 mostra, de forma simplificada, as etapas realizadas:

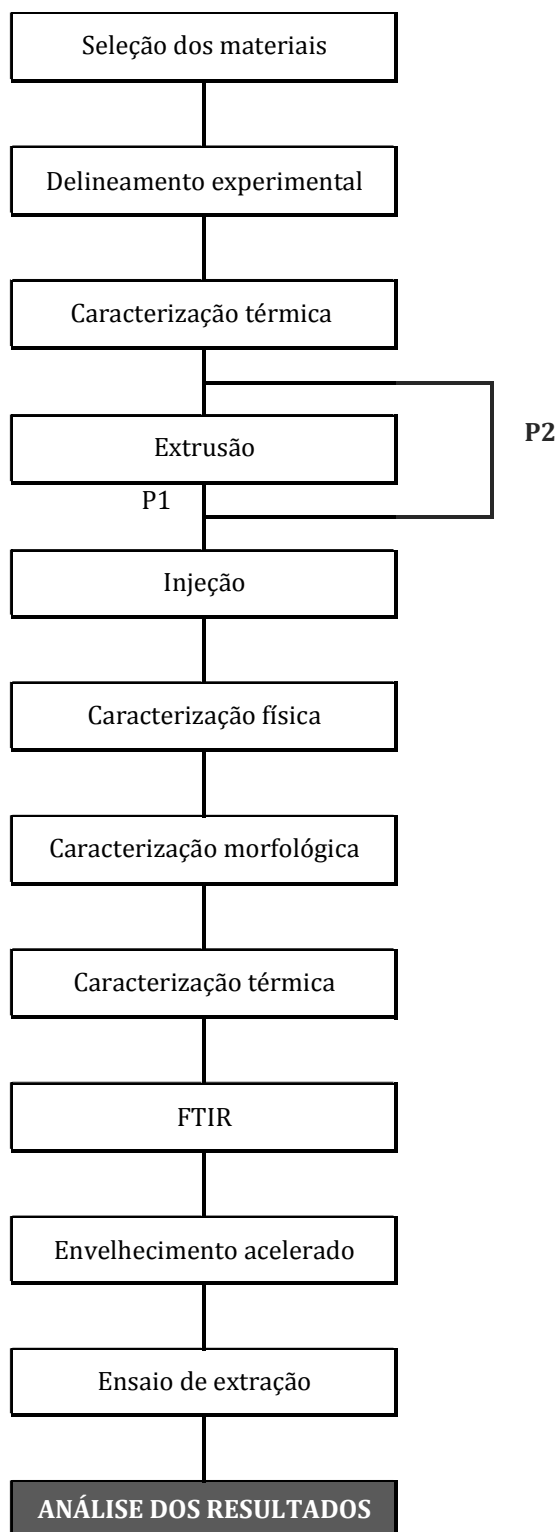


Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia utilizada.

4.2 MATERIAIS

4.2.1 Polipropileno (PP)

Para a seleção do termoplástico, utilizou-se basicamente o critério do mais consumidos e que tem perfil térmico próximo ao polímero biodegradável para otimizar o processamento.

Entre os termoplásticos mais consumidos, de acordo com informações citadas (Figura 4.2), e que agrega os critérios utilizados na escolha, está o polipropileno isotático (PPi).

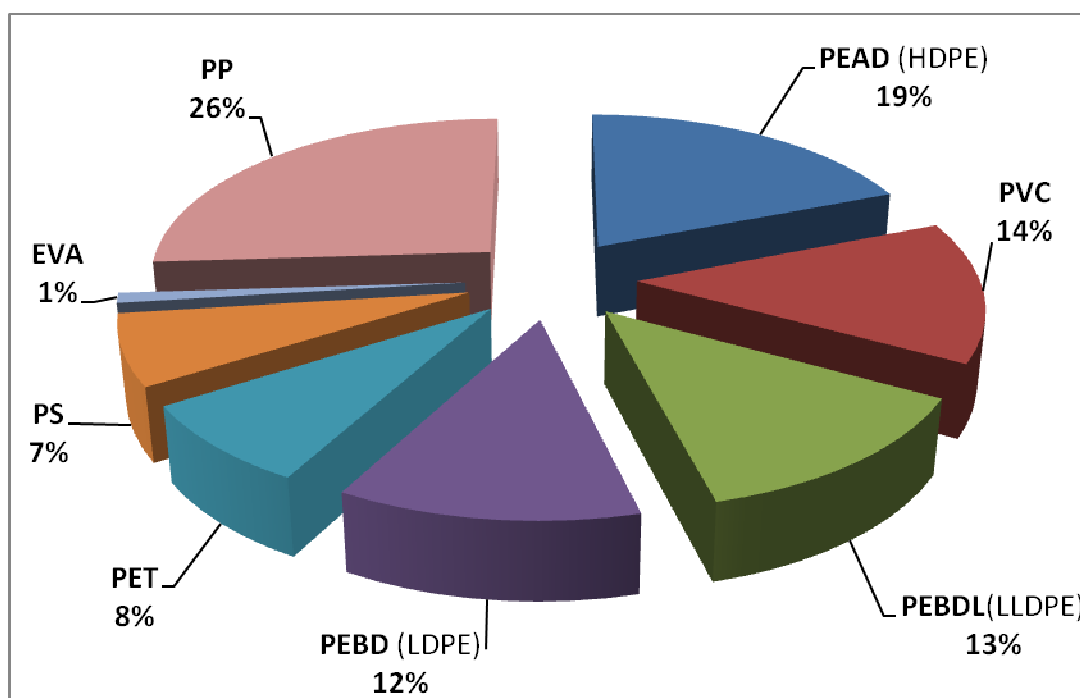


Figura 4.2 – Consumo aparente de resinas plásticas em 2009 (ABIPLAST, 2009).

4.2.2 Poli(hidroxibutirato) – PHB

O PHB foi selecionado devido às suas boas propriedades de biodegradação, sendo um dos mais promissores entre os poliésteres biodegradáveis e com propriedades mecânicas que necessitam ser melhoradas. Exibe perfil térmico próximo ao do polipropileno, o que poderia ajudar na processabilidade da blenda que será produzida. Foi fornecido pela PHB Industrial S/A com o nome de Biocycle[®], tendo a massa molar = 600.000 g/mol. A concentração desse polímero na blenda com PP foi de 10% m/m. A Tabela 4.1 exibe características do PHB utilizado, lembrando que, por se tratar de um material de fermentação bacteriana, suas propriedades podem variar ligeiramente.

Tabela 4.1 – Propriedades médias do PHB

Propriedades	Valores
Densidade (ASTM D 1238, 190°C / 2.160g)	1,23 g/cm ³
Índice de Fluidez (MFI) Condição para PE: 190°/ 2.160g)	40 g/10 min
Resistência à tração na ruptura (ASTM D 638)	34 ± 1 MPa
Alongamento na ruptura em tração (ASTM D 638)	2,5 ± 0,5 %
Módulo de elasticidade em tração (ASTM D 638)	2,8 ± 0,3 GPa
Resistência ao impacto Izod, com entalhe (ASTM D 256, 23°C)	21 ± 1,5 J/m
% cristalinidade medida por DSC (padrão: $\Delta H_{\text{fusão PHB 100\% cristalino}}=146 \text{ J/g}$)	55%
Temperatura de fusão (medida por DSC)	170°C

4.2.3 Aditivo pró-oxidante

O dióxido de titânio TiO₂ (anatase) nanoparticulado com tamanho de partículas menores que 25 nm, foi adquirido da Sigma-Aldrich e selecionado em virtude de suas boas propriedades foto-oxidativas como foi mencionado anteriormente.

4.2.4 Aditivo compatibilizante

O aditivo compatibilizante utilizado neste trabalho foi o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-AM) adquirido pela Sigma-Aldrich.

4.3 MÉTODOS

4.3.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para verificar a estrutura e propriedades das blendas de PP/PHB, assim como para analisar o efeito do TiO_2 e do PP-g-AM nestas blendas, definiu-se quais seriam as misturas, porcentagem de cada polímero e aditivos a serem incluídos no delineamento experimental, assim como quais rotas de produção seriam seguidas (Tabela 4.2).

Com o objetivo de facilitar a leitura e identificação das amostras, as blendas foram nomeadas conforme a proporção em massa de PHB, TiO_2 e do PP-g-AM na matriz de PP da seguinte forma:

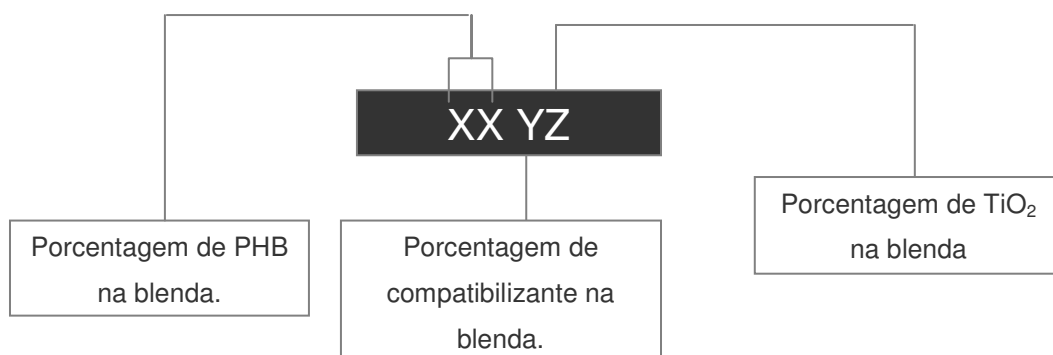


Figura 4.3: Esquema explicativo da nomenclatura das blendas PP/PHB.

Método P1

Os polímeros PP, PHB e PP-g-AM e o dióxido de titânio nanoparticulado (TiO₂) foram inseridos juntos na extrusora monorosca e passaram por um único ciclo de extrusão.

Método P2

O dióxido de titânio e o PP-g-AM foram inicialmente dispersados no polipropileno via extrusão. A mistura foi novamente alimentada na extrusora monorosca e acrescentado o PHB. Todas as demais condições de processamento foram similares às do método P1.

Tabela 4.2 – Combinações (em %) utilizadas para preparação dos corpos de prova.

	Amostras	PP	PHB	PP-g-AM	TiO ₂
1	0000	100	-	-	-
2	1000	90	10	-	-
3	1010	89	10	1	-
4	1030	87	10	3	-
5	1031	86	10	3	1
6	1011	88	10	1	1
7	1013	86	10	1	3
8	1010-D	89	10	1	-
9	1030-D	87	10	3	-
10	1031-D	86	10	3	1
11	1011-D	88	10	1	1
12	1013-D	86	10	1	3

Obs.: as amostras contendo letra D foram produzidas pelo método P2.

4.3.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA E DOSAGEM

O material foi pesado em uma balança eletrônica de capacidade máxima de 2200g, de acordo com delineamento experimental, e as composições, produzidas através de uma mistura distributiva manual dos componentes, foram extrudadas.

4.3.3 EXTRUSÃO

O objetivo da extrusão das misturas é a homogeneização das mesmas para que, ao confeccionar os corpos de prova, obtenha-se estes os mais homogêneos possíveis. A temperatura de extrusão foi determinada considerando termogravimetria realizada, onde procurou-se trabalhar abaixo da temperatura de degradação dos constituintes.

Após a homogeneização das misturas, as mesmas seguiram para o processamento do material em extrusora modelo LAB 25-30 de fabricação da AX Plásticos, com rosca de diâmetro igual a 25mm e relação de L/D (comprimento/diâmetro) igual a 30 (Figura 4.4). O perfil térmico foi composto por quatro zonas de aquecimento que foram programadas para trabalharem nas temperaturas indicadas na Tabela 4.3. A rotação da rosca foi mantida em 40 RPM.

Tabela 4.3 – Temperaturas utilizadas na extrusão.

Temperatura de extrusão (°C)			
Bico	Zona 1	Zona 2	Zona 3
175	175	170	165

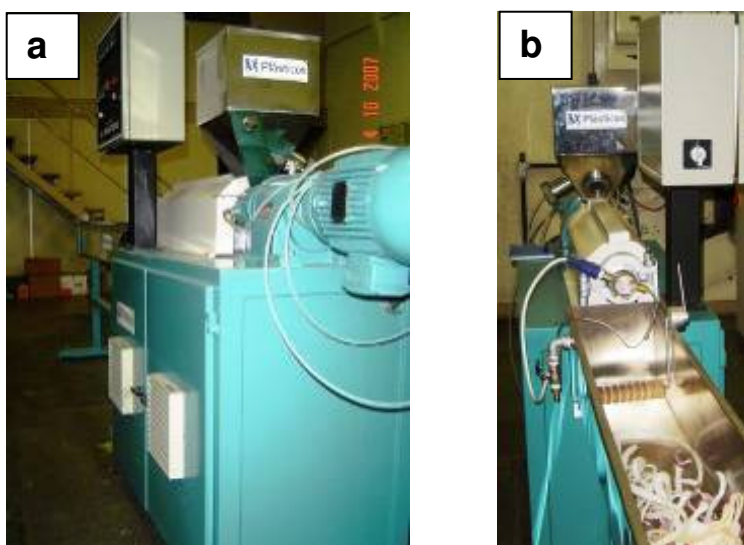


Figura 4.4 – Extrusora utilizada: a) vista posterior e b) vista frontal.

4.3.4 INJEÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVAS (CPS)

Posterior à extrusão, os pellets foram processados em uma injetora de 35 toneladas, produzida pela Jetmaster modelo JN35-E com L/D igual a 20, (Figura 4.5a). A injetora operou com os parâmetros que podem ser vistos na Tabela 4.4 que foram desenvolvidos experimentalmente. Os corpos-de-prova injetados podem ser vistos na Figura 4.5b.

Tabela 4.4 – Parâmetros de injeção utilizados.

Parâmetro de Processo	Unidade	
L/D da Rosca	-	20/1
Tempo de Residência	min	6
Rotação da Rosca	rpm	50
Zona Traseira	°C	165
Zona Intermediária	°C	180
Zona Frontal	°C	180
Bico	°C	175

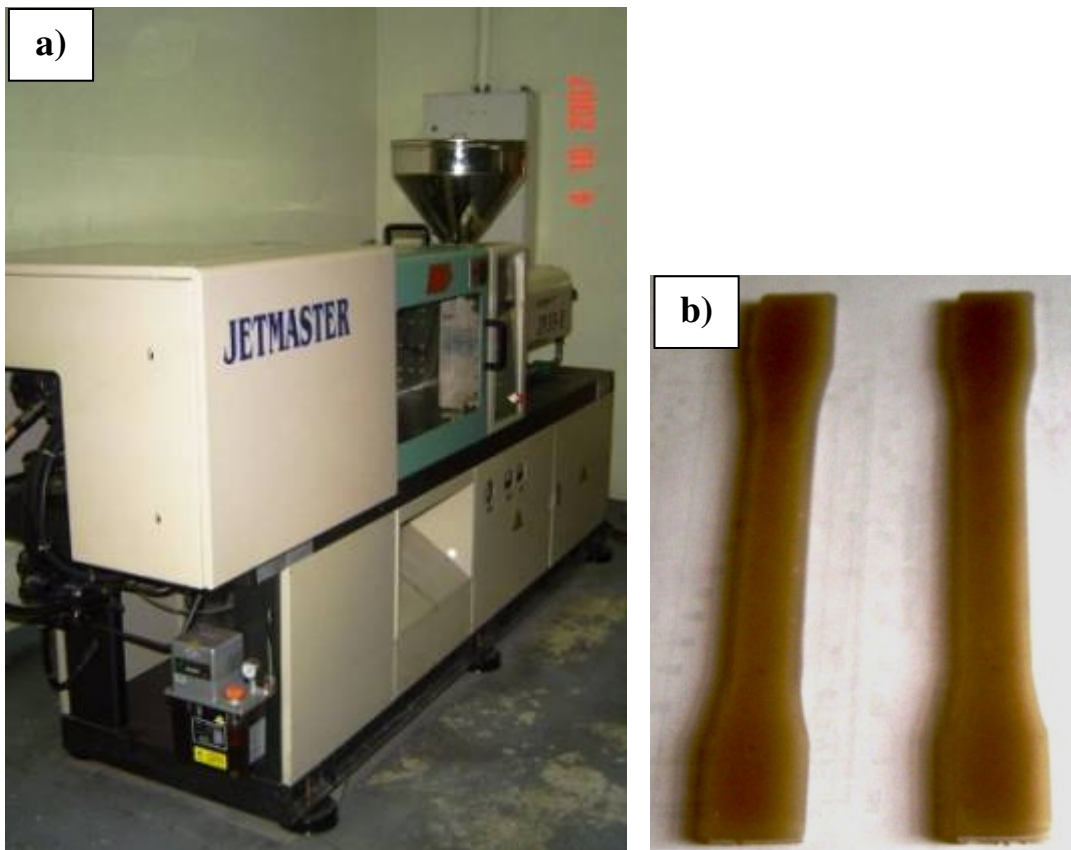


Figura 4.5 – a) Foto da injetora utilizada e b) corpos de prova produzidos na injetora.

4.3.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica foi realizada através de ensaios de tração realizados na Máquina Universal de Ensaio, modelo EMIC-DL3000 (Figura 4.6), com célula de carga de 2kN e a velocidade de separação das garras utilizadas foi de 50 mm/min. Foram obtidos resultados de uma média de dez corpos de prova ensaiados para cada composição, de acordo com as normas ASTM D638.



Figura 4.6 – Foto da máquina universal de ensaios utilizada.

4.3.6 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Os estudos morfológicos foram realizados por análise micro-estrutural dos corpos-de-prova por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento utilizado foi da marca JEOL Modelo JMS 6360 LV e a espectrometria de energia dispersiva de Raio-X (EDS) da marca Thermo Noran Quest. As amostras foram criofraturadas e recobertas com ouro.

4.3.7 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Termogravimetria

A estabilidade térmica das amostras de PP, PHB e aditivos foi avaliada através de termogravimetria (TG). Foram realizadas medidas em um termoanalisador SHIMADZU TG/DTA 60H, com amostras entre 4 e 6 mg de massa em temperaturas de ambiente até 500°C à taxa de 20°C.min⁻¹ sob atmosfera de ar sintético.

4.3.8 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

As amostras de PP/PHB, com e sem aditivo, obtidas foram caracterizadas por análise na região do infravermelho. Os espectros de FTIR foram obtidos por reflectância total atenuada, ATR, no intervalo de número de onda entre 370 e 4000 cm^{-1} em um espectrofotômetro IRPrestige-21 com acessório ATR. As medidas foram feitas à temperatura ambiente com resolução de 4 cm^{-1} e 45 varreduras.

4.3.9 ENVELHECIMENTO ACELERADO EM CÂMARA

Para se poder avaliar a estabilidade ou mesmo avaliar a eficiência de um polímero é necessário submetê-lo a ensaios que simulem as condições de uso às quais ele estaria exposto durante a sua vida útil. Estes ensaios devem ser realizados em estações de exposição ambiental, em *outdoors* ou em laboratório com a utilização de equipamento de envelhecimento acelerado (DE PAOLI, 2008).

O equipamento utilizado foi uma câmara UV para ensaio de envelhecimento acelerado tipo EQUV da Equilam. Este equipamento utiliza lâmpadas fluorescentes Phillips FS-40 que reproduzem atmosferas com irradiação UVA/UVB e condensação/choque térmico, simulando os efeitos sobre corpos de prova expostos a luz solar, chuva e orvalho. A Figura 4.7 mostra comprimento de onda utilizado que simula o comprimento de onda da luz solar e a Figura 4.8 as fotos do equipamento utilizado.

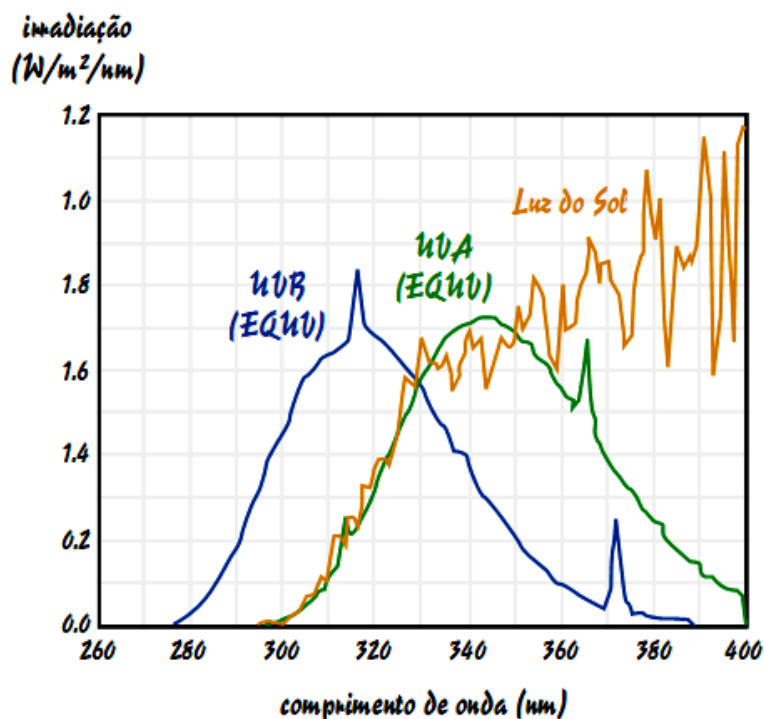


Figura 4.7 – Comprimento de onda utilizado simulando o efeito da luz solar.

As condições de ensaio de acordo com a ASTM G154-2005 podem ser vista na Tabela 4.5. As amostras foram retiradas com 120 horas e 240 horas de ensaio.

Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados no envelhecimento acelerado.

Tipo	Irradiação	Comprimento de onda	Programa	Tempo total
UV-A	1,55W/m ³ /nm	340nm	8h UV à 70°C	120h
			4h condensação à 50°C	240h



Figura 4.8 – Equipamento utilizado para envelhecimento acelerado.

4.3.10 ENSAIO DE EXTRAÇÃO

Os ensaios de extração foram feitos medindo a massa de amostras antes e após a imersão em um solvente extrator de hidrocarbonetos. Neste trabalho foi utilizada acetona e após a imersão estas amostras foram submetidas à estufa para secagem no período de 8 horas à 60 °C. Esta extração visou remover as moléculas fragmentadas durante o envelhecimento acelerado.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Os materiais obtidos se mostraram opacos e de coloração levemente amarelada. A introdução de TiO_2 conferiu uma cor mais clara às amostras (Figura 4.5b). Segundo Scotch e Sharma (1995), este escurecimento apresentado em amostras contendo PHB pode ser resultado de resíduos bacterianos ou de solventes de extração.

Segundo Pachekoski (2005) o PHB purificado e com remoção total de solventes orgânicos apresenta escurecimento. Assim, sugere-se que tal degradação possa ser resultante de um processo termodegradativo do PHB, sendo a intensidade de escurecimento proporcional ao grau de degradação.

Os materiais obtidos após processamento apresentaram-se homogêneos macroscopicamente. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível avaliar a eficiência do processo de dispersão da blenda e a capacidade de interação entre as fases como forma de avaliar a eficiência do agente compatibilizante e o comportamento do dióxido de titânio na morfologia.

A Figura 5.1 apresenta micrografias das amostras 1000, com resolução de 1000x e 5000x. A Figura 5.2 apresenta micrografias das amostras 1010, com resolução de 1000x e 5000x com medidas, respectivamente. A Figura 5.3 mostra um gráfico da influência do compatibilizante no tamanho da fase rica em PHB. As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam micrografias das amostras 1010, 1011 e 1013 com resolução de 1000 e 5000x. As Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam micrografias das amostras 1010D, 1011D e 1013D com resolução de 1000 e 5000x, obtidas pelo método de processamento P2.

Nas micrografias, pode-se observar a presença de duas fases distintas: a fase contínua em que a fratura apresenta camadas semelhante à do polipropileno puro e uma fase dispersa, esferoidal considerada a fase rica em PHB. Pelo fato do PHB se apresentar em menor proporção em todos os sistemas, sua fase rica assume o formato esférico, forma de maior estabilidade em função da menor tensão superficial, se mantendo dispersa na

matriz (fase rica em PP). A atribuição das fases foi baseada nas concentrações de partida dos polímeros, já que as fases esferoidais estão presentes em menor quantidade.

Com o aumento de 1000x, é possível observar uma superfície heterogênea, evidenciando a presença de duas fases distintas, uma matriz contínua, domínios esféricos dispersos ao longo da superfície e pequenas cavitações. Com o aumento maior (5000x), nota-se que as blendas que foram processadas pelo método P2, apresentam domínios esféricos maiores, o que dá indícios que neste método houve menor dispersão do PHB na matriz de PP. Nota-se também a presença de uma fina camada cobrindo os domínios esféricos, que pode estar relacionada ao agente compatibilizante PP-g-AM, visando aumentar a adesão entre as fases.

A fim de avaliar o desempenho do compatibilizante na blenda, foram feitas imagens das amostras com e sem compatibilizante (1% m/m) mostrado pelas Figuras 5.1, com aumento de 1000x, e 5.2, com aumento de 5000x, respectivamente, sendo então estimado o tamanho das partículas que representam a fase rica em PHB

O acréscimo de compatibilizante às blendas aponta que houve diminuição do tamanho da fase rica em PHB, como observado nas Figuras 5.1 e 5.2. O gráfico apresentado na Figura 5.3 mostra a variação do tamanho da fase rica em PHB em função da quantidade de compatibilizante. Os resultados obtidos mostram que a adição de compatibilizante às blendas provoca uma diminuição significativa do tamanho da fase rica em PHB, que passa de 3 μ m na blenda sem compatibilizante para 1 μ m com a adição de 1% m/m de compatibilizante. Essa diminuição indica uma queda de 3 vezes no tamanho da fase rica em PHB.

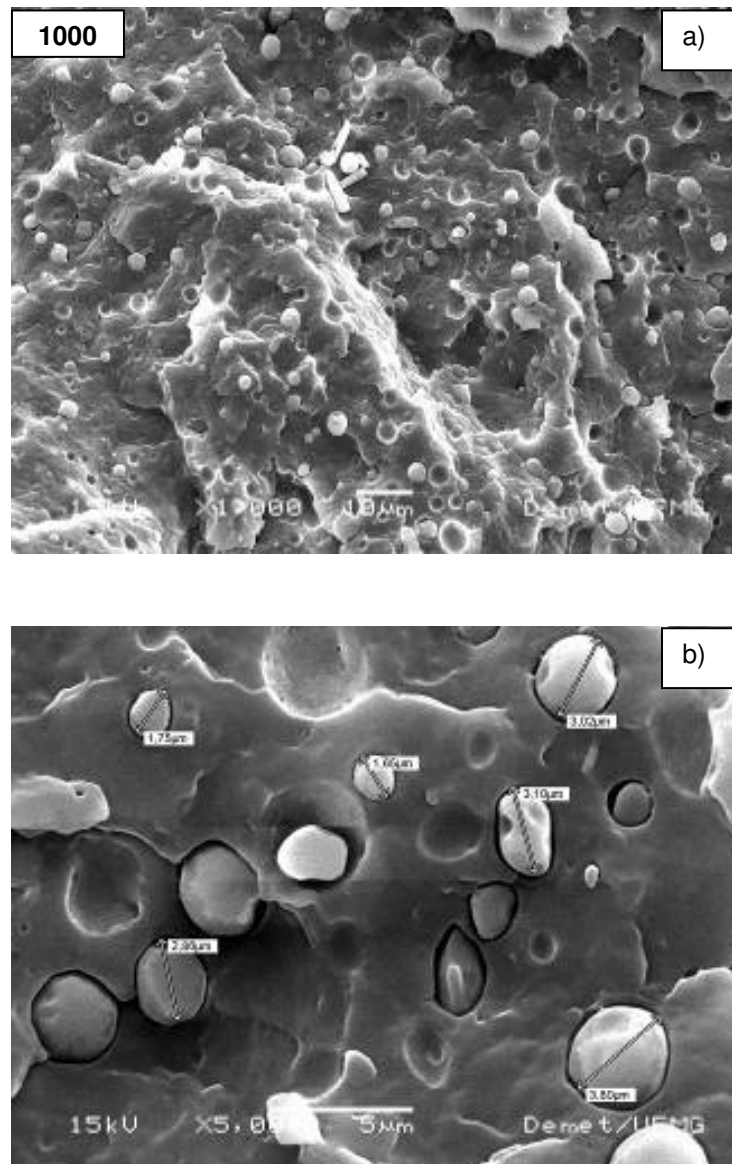


Figura 5.1 –Amostra 1000. Resolução: a) 1000x e b) 5000x.

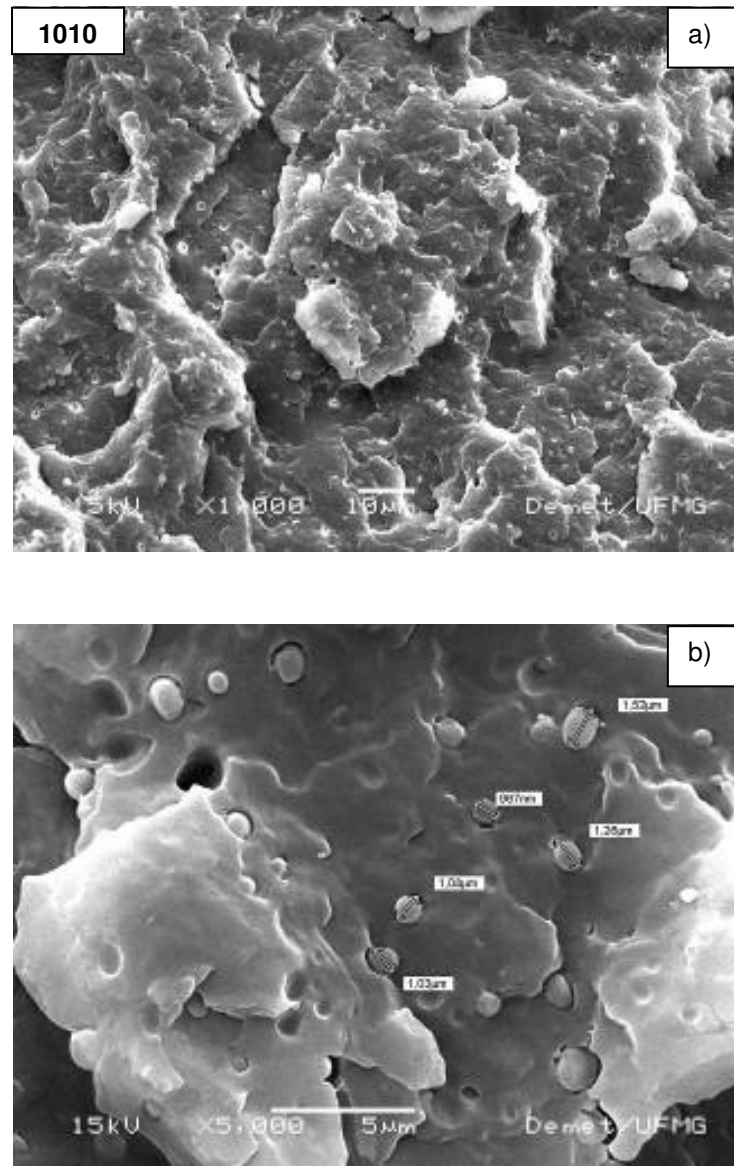


Figura 5.2 Amostra 1010. Resolução: a) 1000x e b) 5000x.

A medida do tamanho médio da fase rica em PHB se deu por amostragem das medidas existentes na imagem obtida por MEV, levando em consideração o diâmetro médio das partículas, como observado nas Figuras 5.1 e 5.2 para as blendas com 10% em massa de PHB. O compatibilizante atuou melhorando a adesão entre as fases da blenda, proporcionando a diminuição do tamanho da fase rica em PHB e controlando a distribuição dos tamanhos da fase dispersa.

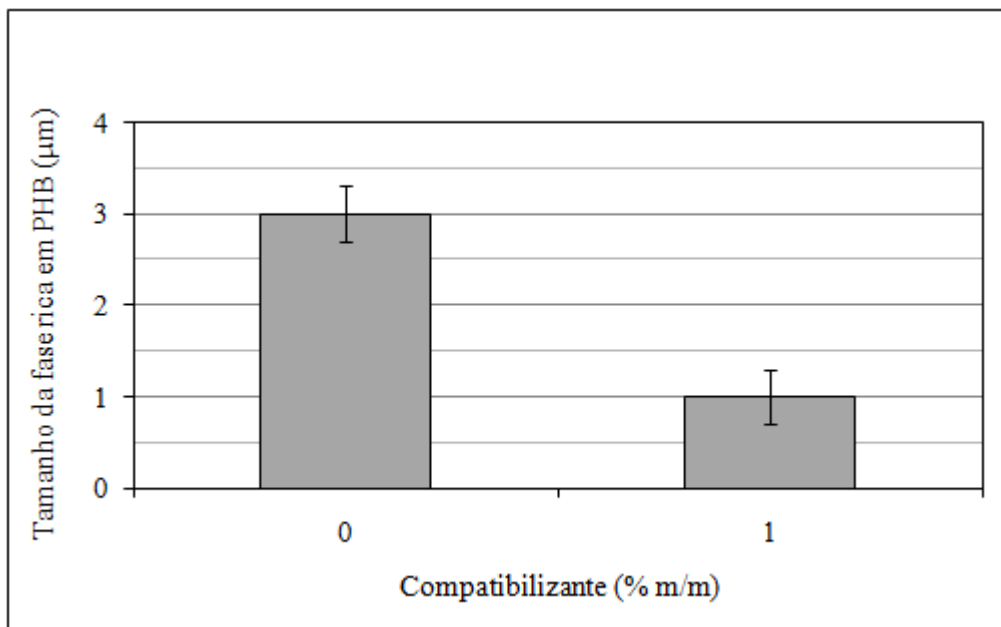


Figura 5.3 – Influência do compatibilizante no tamanho da fase rica em PHB.

A fim de avaliar o desempenho do dióxido de titânio na blenda, foram feitas imagens de amostras com diferentes quantidades de TiO_2 , variando de 0 a 3 % m/m. As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam micrografias das amostras 1010, 1011 e 1013 com resolução de 1000 e 5000x sendo, então, estimado o tamanho das partículas que representam a fase rica em PHB

A adição de dióxido de titânio às blendas com compatibilizante sugere o aumento do tamanho da fase rica em PHB, como pode ser observado na Figura 5.7, e ainda causando um empobrecimento da interface.

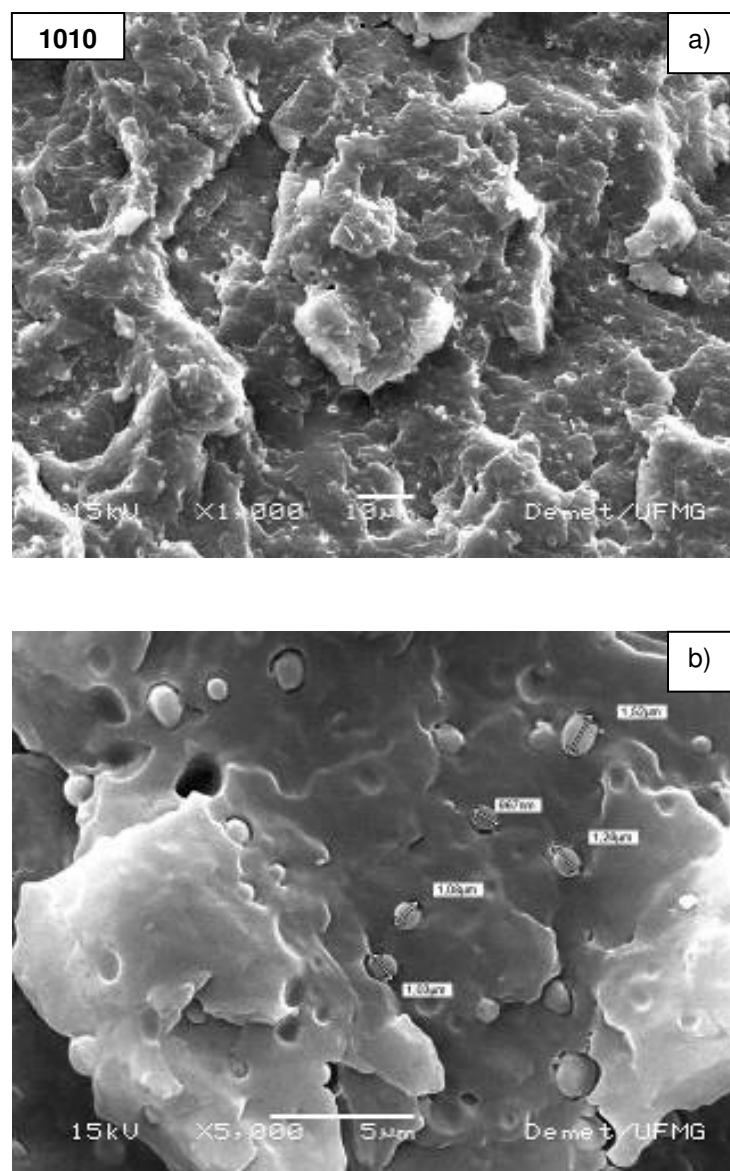


Figura 5.4 – Amostra 1010. Resolução: a) 1000x e b) 5000x.

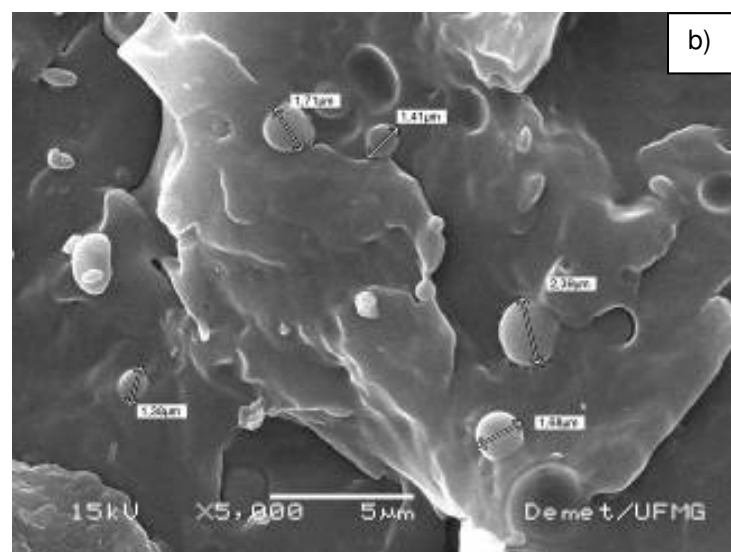
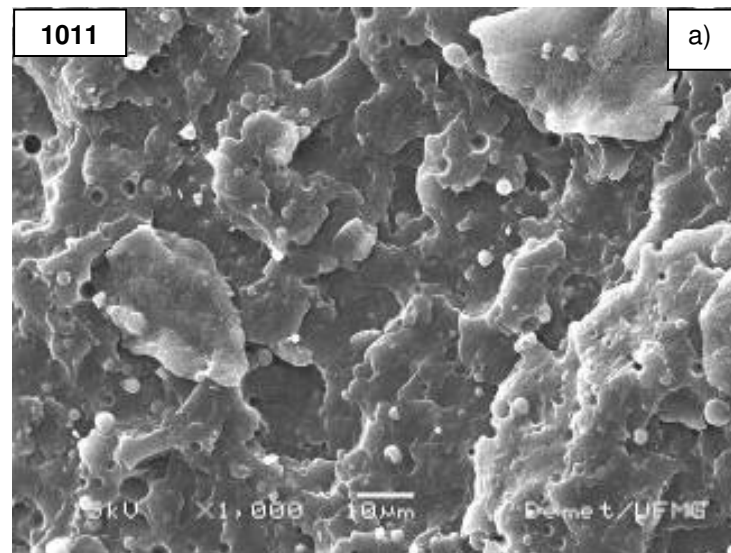


Figura 5.5 – Amostra 1011. Resolução: a) 1000x e b) 5000x.

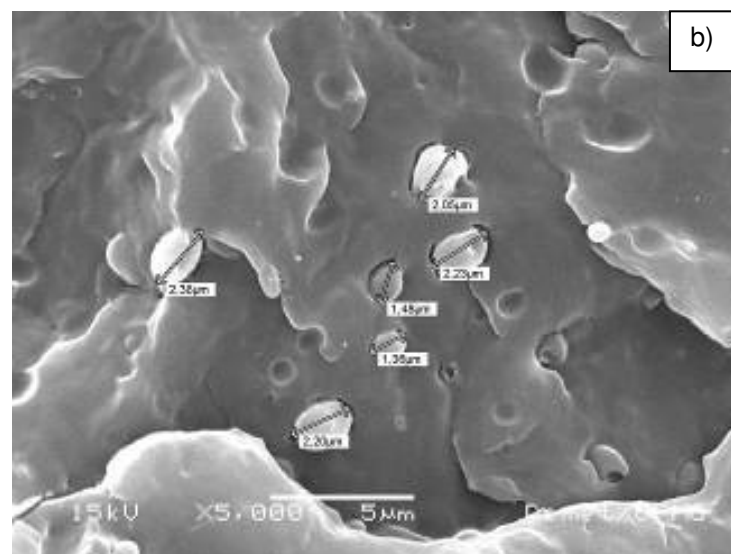
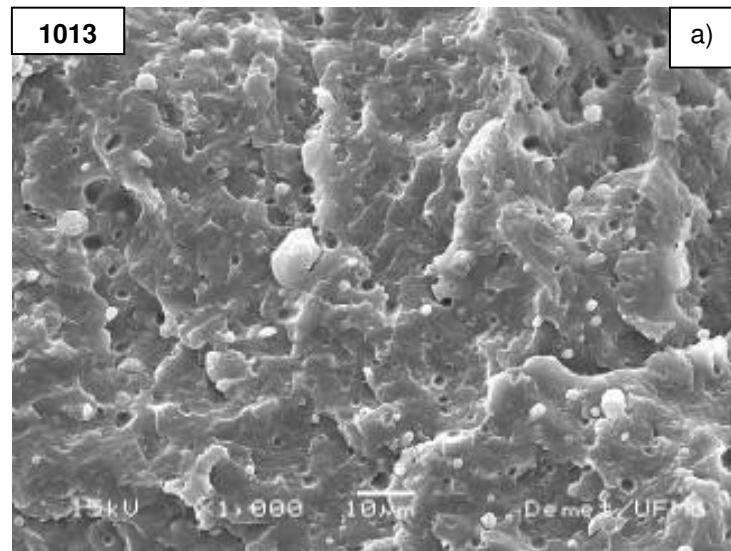


Figura 5.6 – Amostra 1013. Resolução: a) 1000X e b) 5000X.

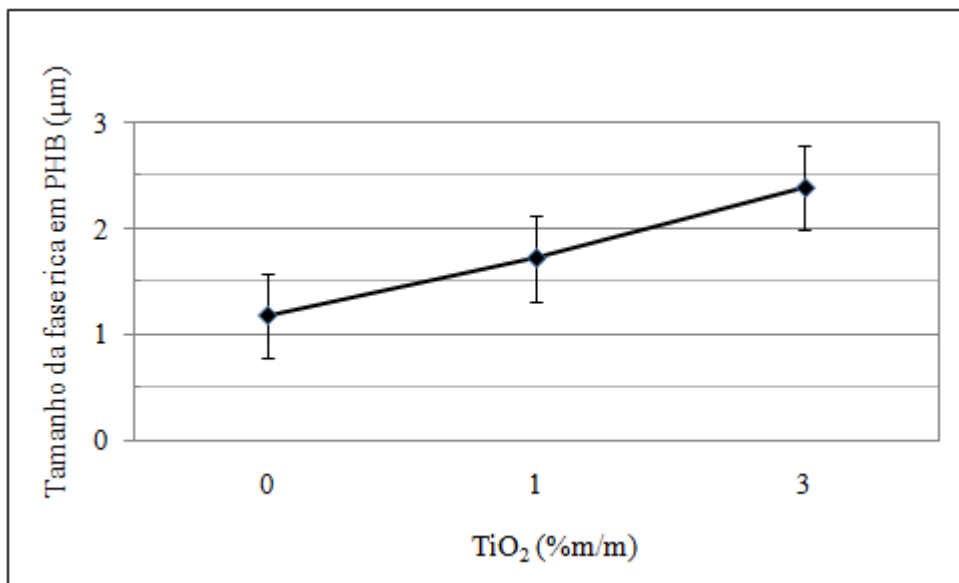


Figura 5.7 – Influência do TiO₂ no tamanho da fase rica em PHB.

A fim de avaliar o efeito do método de preparação da blenda, foram feitas imagens das amostras obtidas pelo método P1 e pelo método P2 (Figuras 5.8, 5.9 e 5.10), sendo, então, estimado o tamanho das partículas que representam a fase rica em PHB

As amostras obtidas pelo método de processamento P1 mostraram melhor interação entre fase dispersa e fase contínua que pode ser vista com menor tamanho da fase dispersa. As amostras obtidas pelo método de processamento P2 apresentaram cavidades deixadas pelo desprendimento de domínios esféricos ricos em PHB que sugere uma fraca interação entre os constituintes.

A adição de TiO₂ na fase contínua sugere uma tendência à melhor interação entre as fases agindo como um agente de nucleação do PHB possivelmente reduzindo a velocidade de nucleação.

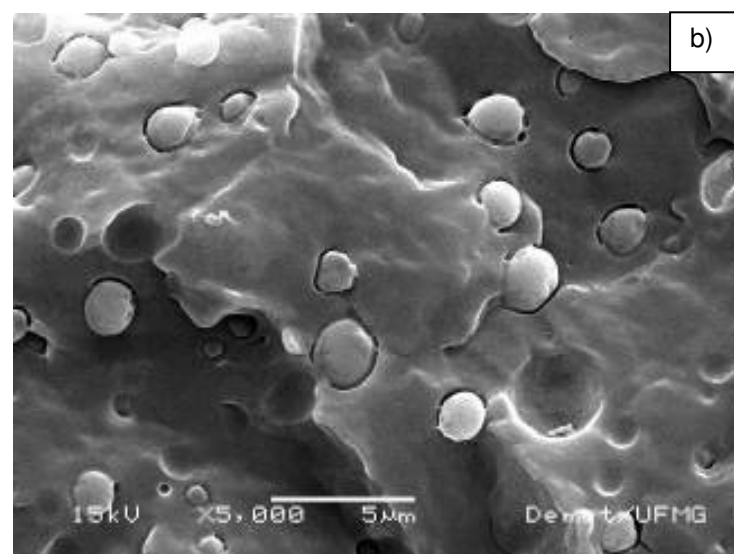
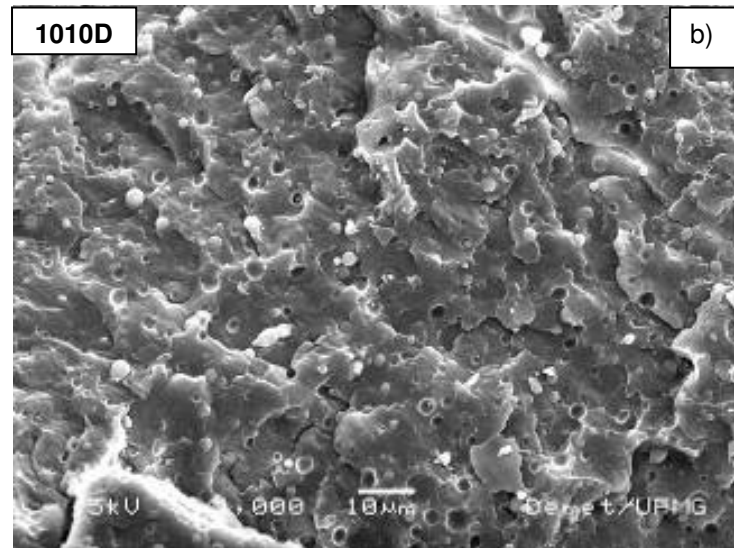


Figura 5.8 – Amostra 1010D. Resolução: a) 1000x e b) 5000x.

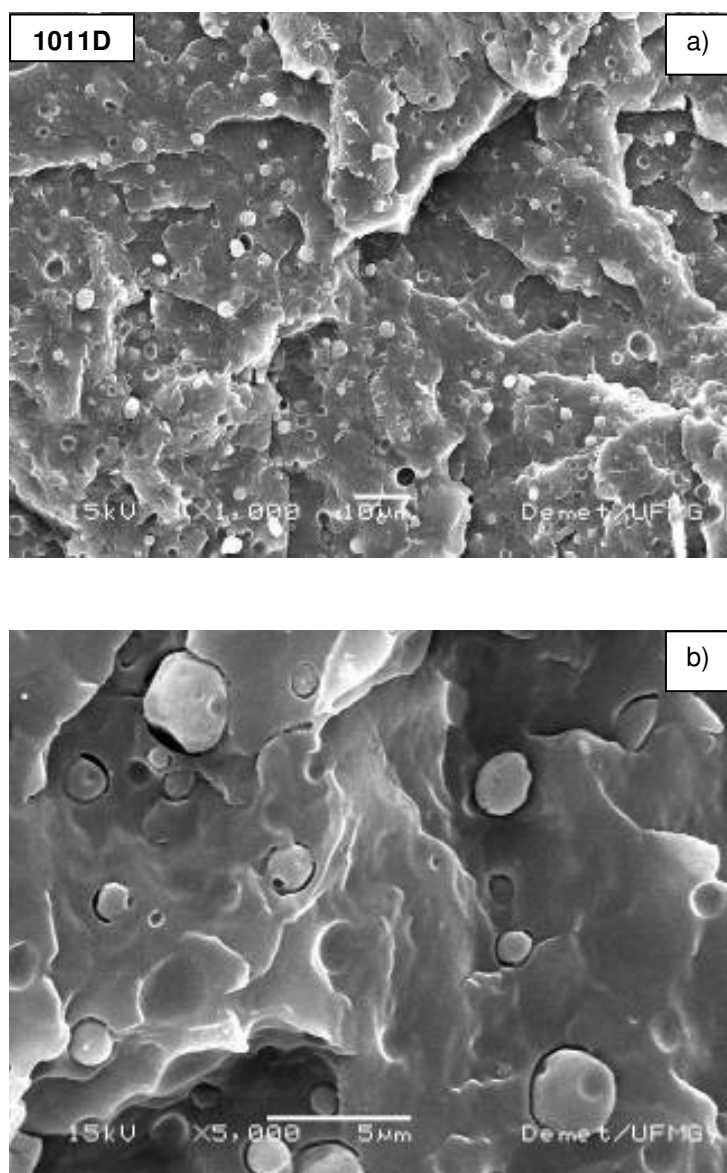


Figura 5.9 – Amostra 1011D. Resolução: a) 1000x e b) 5000x.

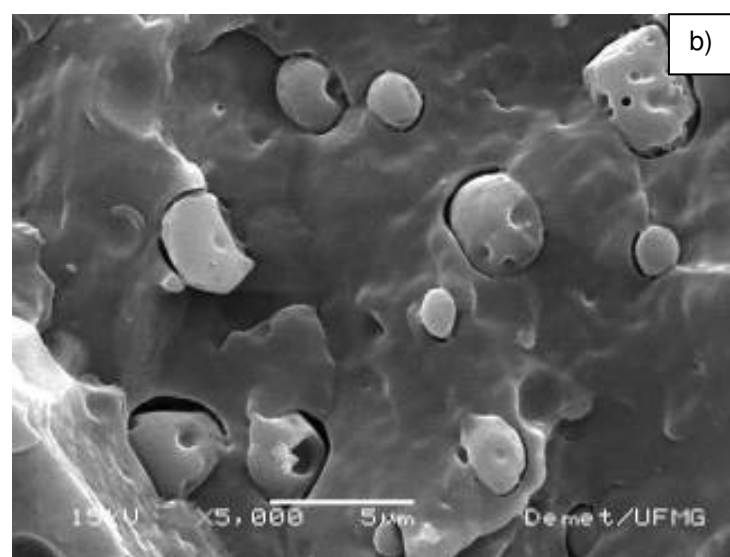
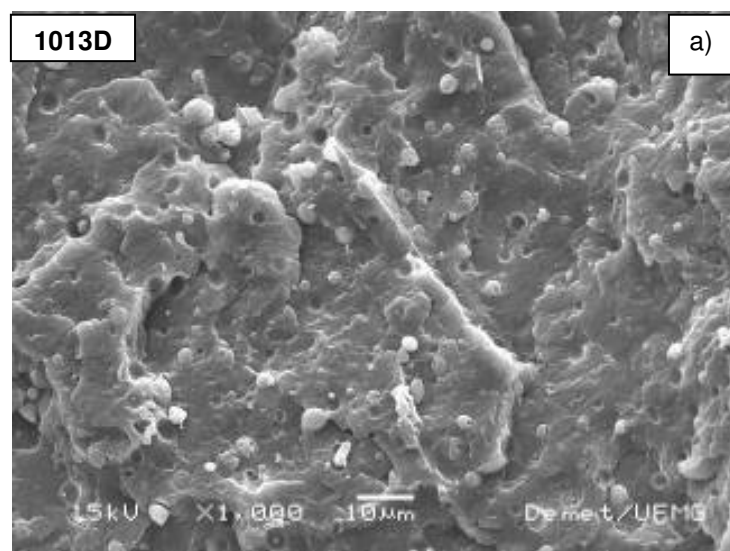


Figura 5.10 – Amostra 1013D. Resolução: a) 1000x e b) 5000x.

5.2 INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO NAS BLENIDAS

A análise das imagens de MEV permitiu verificar que a fase dispersa apresenta tamanhos menores nos compósitos preparados pelo método de processamento P1 em relação ao P2 (identificadas com a letra D na codificação das amostras). Para o compósito com 1%*m/m* de TiO₂ preparado pelo método P1, amostra 1011, o tamanho médio da fase esferoidal é em torno de 1,71μm e para o compósito semelhante preparado pelo método P2, amostra 1011-D, o tamanho médio das fase dispersa é em torno de 2,25μm.

Uma relação semelhante pode ser observada na Tabela 5.1 para as amostras contendo 3%*m/m* de TiO₂, amostras 1013 e 1013-D. Também há um indicativo de empobrecimento na interface das amostras, ou seja, há variação da interação entre as fases com a variação do método de processamento de P1 para P2.

As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam análises de EDS realizadas nas fases ricas em PP e no PHB na amostra 1011 obtida pelo método P1. As Tabelas 5.4 e 5.5 mostram análises de EDS realizadas nas fases ricas em PP e PHB na amostra 1011-D geradas pelo método P2. As Tabelas 5.6 e 5.7 apresentam análises de EDS realizadas nas fases ricas em PP e PHB na amostra 1013 produzida pelo método P1. As Tabelas 5.8 e 5.9 reportam análises de EDS realizadas nas fases ricas em PP e PHB na amostra 1013-D obtida pelo método P2.

Tabela 5.1 – Relação entre o tamanho das fases e o método de processamento dos compósitos PP/PHB/TiO₂.

Amostras	Tamanho médio das fases (μm)
1011	1,75 ± 0,18
1011-D	2,25 ± 0,44
1013	2,38 ± 0,17
1013-D	2,89 ± 0,19

A Tabela 5.10 e a Figura 5.11 apresentam a análise destes resultados de EDS para as diferentes amostras, evidenciando a migração do dióxido de titânio nanoparticulado para as diferentes fases do material de acordo com as variações realizadas durante o processamento dos materiais.

Os valores obtidos por EDS para a concentração de TiO_2 encontram-se em boa concordância com os usados durante a preparação dos compósitos. Deve-se ressaltar que as análises EDS, além de serem semi-quantitativas, não incluem átomos como H nas quantificações. Também foi possível observar uma distribuição homogênea do óxido de titânio no *bulk* das amostras.

Pode-se observar que a obtenção do material pelo método P1 direciona o óxido de titânio para a fase rica em PHB, desequilibrando a concentração do óxido na mistura e apresentando valores em discordância com o objetivado na preparação das misturas. A obtenção do material pelo método P2 induziu a obtenção de um material com maior concentração na fase contínua, rica em PP, equilibrando os valores em toda a mistura e ajustando a concentração do óxido para teores objetivados na preparação das misturas (a utilidade do pró-oxidante é mais vinculada a sua ação frente à degradação do PP).

O fato da migração preferencial da TiO_2 ocorrer para a fase rica em PHB quando os materiais de partida são introduzidos na extrusora de uma única vez, pelo método P1 se deve provavelmente a maior polaridade do PHB frente ao PP.

Tabela 5.2 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na matriz de PP da amostra 1011 (3000X).

Elt	% em massa
C	94.40±4
O	4.82±0,5
Ti	0.78±0,5

Tabela 5.3 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na fase de PHB da amostra 1011 (3000X).

Elt	% em massa
C	93.62±4
O	5.34±0,5
Ti	1.04±0,5

Tabela 5.4 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na matriz de PP da amostra 1011-D (3000X).

Elt	% em massa
C	93.45±2,8
O	5.24±0,3
Ti	1.30±0,4

Tabela 5.5 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na fase de PHB da Amostra 1011-D (3000X).

Elt	% em massa
C	93.06±2,3
O	6.17±0,3
Ti	0.77±0,2

Tabela 5.6 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na matriz de PP da amostra 1013 (3000X).

Elt	% em massa
C	92.92±2,8
O	6.43±0,3
Ti	0.66±0,3

Tabela 5.7 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na fase de PHB da amostra 1013 (3000X).

Elt	% em massa
C	84.95±2,4
O	6.31±0,4
Ti	8.74±0,9

Tabela 5.8 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na matriz de PP da amostra 1013-D (3000X).

Elt	% em massa
C	88.49±1,8
O	8.02±0,3
Ti	3.50±0,4

Tabela 5.9 – Análise de EDS apresentando porcentagem dos elementos presentes na fase de PHB da amostra 1013-D (3000X).

Elt	% em massa
C	91.68±1,9
O	5.36±0,2
Ti	2.96±0,4

Tabela 5.10 – Concentração do TiO₂ nas diferentes fases dos compósitos PP/PHB/TiO₂ contendo variações da porcentagem de dióxido (1 e 3%*m/m*) e do método de processamento (P1 e P2) obtidas por EDS.

Amostras	% Ti PHB	% Ti PP
1011	1,04±0,5	0,78±0,5
1011-D	0,77±0,2	1,30±0,4
1013	8,74±0,9	0,66±0,3
1013-D	2,96±0,4	3,50±0,4

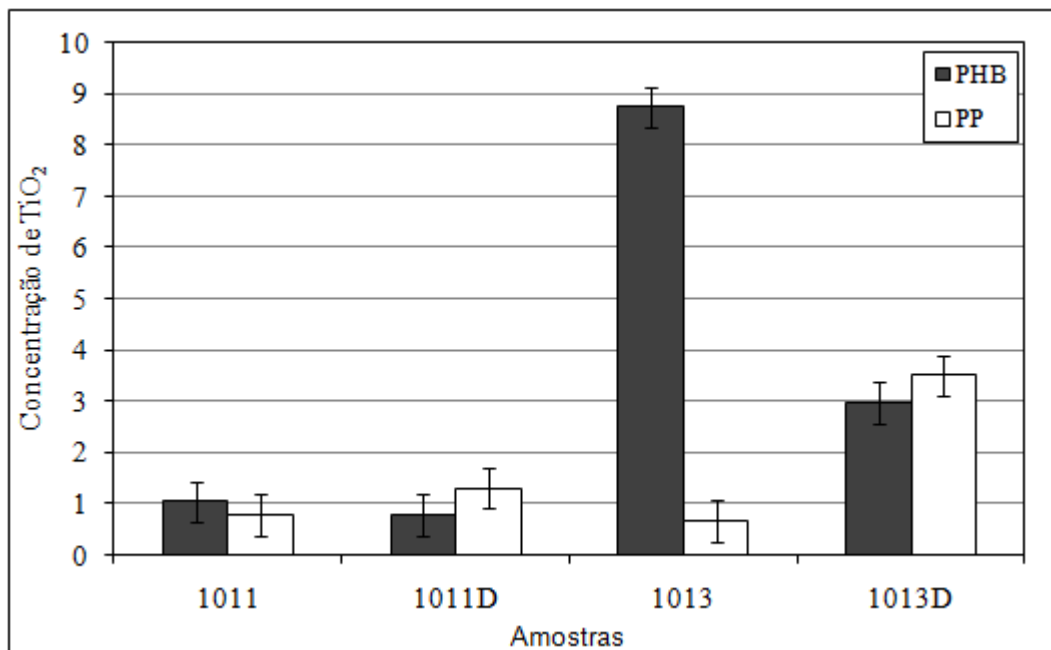


Figura 5.11 – Concentração de TiO_2 em função da fase e do método de processamento.

5.3 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização das propriedades mecânicas dos materiais é extremamente importante porque praticamente todas as condições de serviço e a maioria das aplicações dos materiais poliméricos envolvem algum grau de carga ou solicitação mecânica. As propriedades mecânicas avaliadas neste trabalho foram resistência à tração e módulo de Young, segundo norma ASTM 638.

Foram realizados testes de tração em corpos de prova moldados por injeção para polipropileno e suas misturas por dois métodos de processamento conforme Tabela 4.2. As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam as curvas tensão-deformação para os materiais produzidos (foi escolhida a curva mais representativa de cada material). Os valores médios são apresentados nas Tabelas 5.11 e 5.12, enquanto as Figuras 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17 mostram gráficos comparativos destes resultados.

De acordo com a Figura 5.12, observa-se o caráter rígido e frágil do poli(hidroxibutirato), caracterizado pela baixa deformação do material, sua repentina ruptura e alto módulo de elasticidade. Estas propriedades são associadas à alta cristalização do poli(hidroxibutirato) (SHARMA, 1995). A fragilização do PHB pode ser enfatizada em função do tempo após sua completa cristalização (cerca de 3 dias). Este fenômeno, denominado envelhecimento do PHB, foi atribuído por Aref-Azar (1983) e Biddlestone (1996) às cristalizações secundárias da matriz polimérica de PHB.

Pode-se observar nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14, que resistência à tração das amostras reprocessadas, método de processamento P2, apresentaram redução de aproximadamente 15% em relação às amostras processadas pelo método de processamento P1. Este comportamento também foi observado por outros estudos (MARTINS e DE PAOLI, 2001, FARIA, 2002, ÁVILA *et al.* 2003) e pode estar relacionado com a redução da massa molecular e degradação térmica inerentes ao processo de conformação das misturas.

Estudo de Santos *et al.* (2002) evidenciou a tendência a cisão de cadeias de blendas poliméricas com vários ciclos de processamento na presença de aditivos pró-oxidantes que pode corroborar com os resultados encontrados. Todavia Wacharawichanant colaboradores (2009) conseguiram melhores resultados em uma segunda extrusão de polipropileno com TiO_2 variando parâmetros de processamento.

Como pode ser observado na Figura 5.14, a incorporação de TiO_2 sugeriu a tendência ao aumento da tensão na ruptura observada pelo ensaio de tração. Este aumento foi proporcional à adição de dióxido de titânio nas blendas. Huang *et al.* (2004) mostraram este mesmo comportamento para um sistema utilizando a incorporação de argilas em polímeros.

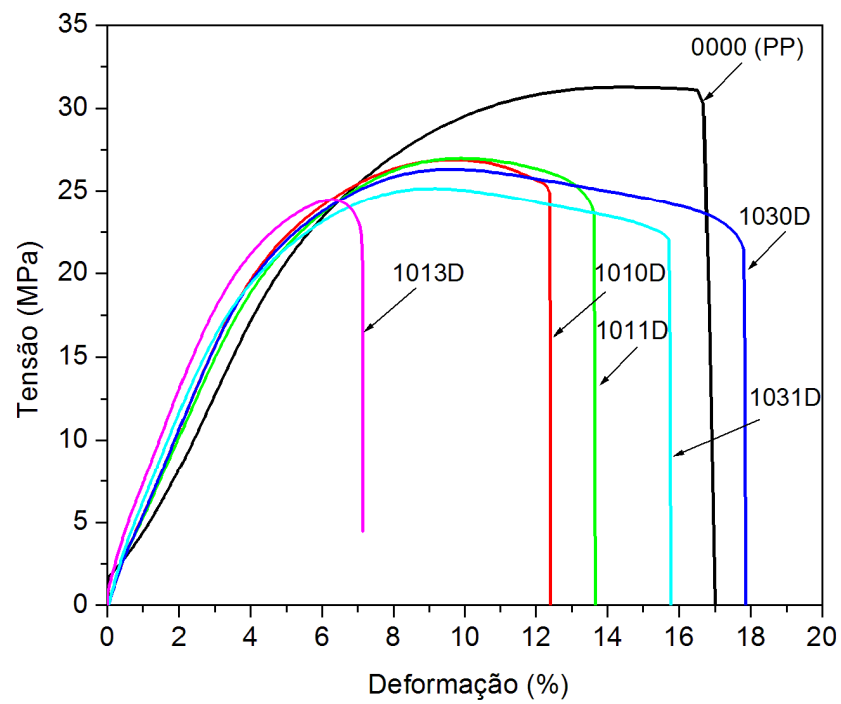


Figura 5.12 – Curvas de Tensão x Deformação das amostras obtidas pelo processamento P1.

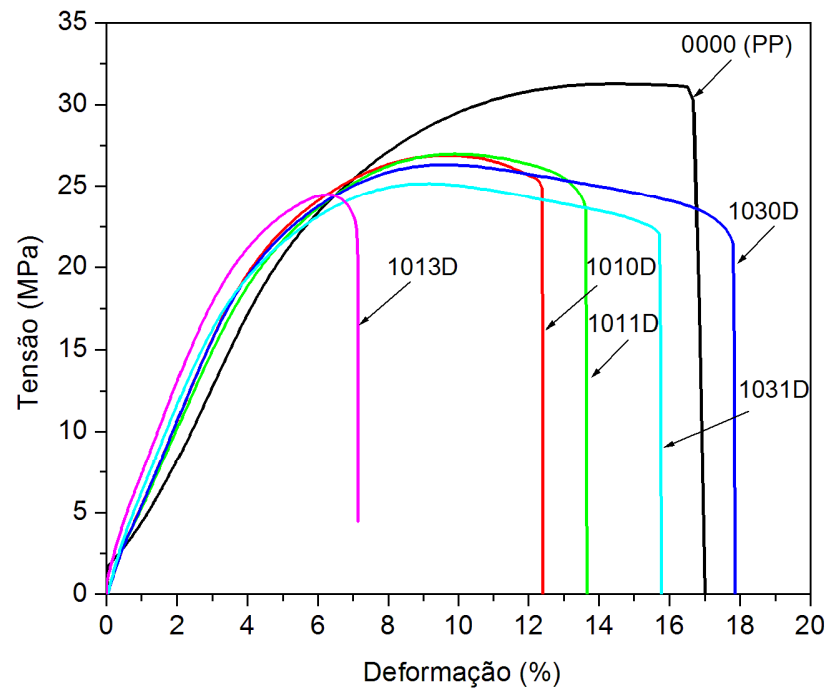


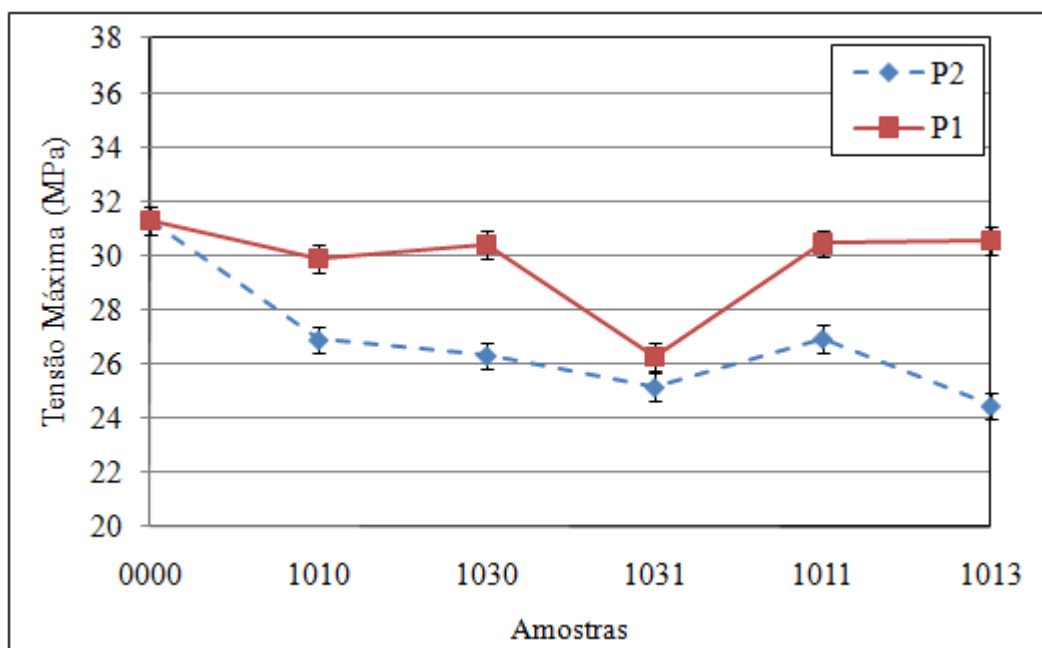
Figura 5.13 – Curvas de Tensão x Deformação das amostras obtidas pelo processamento P2.

Tabela 5.11 – Resultado dos ensaios de resistência a tração de amostras obtidas pelo método P1.

Amostras	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa)	$\epsilon(\%)$	E (GPa)
0000	31,28 \pm 0,4	19,84 \pm 0,1	1,58 \pm 0,5
1000	29,88 \pm 0,5	16,30 \pm 0,1	1,83 \pm 0,5
1010	29,90 \pm 0,5	16,13 \pm 0,1	1,85 \pm 0,5
1030	30,40 \pm 0,5	18,93 \pm 0,1	1,61 \pm 0,5
1011	30,44 \pm 0,5	13,50 \pm 0,1	2,25 \pm 0,5
1013	30,55 \pm 0,7	13,39 \pm 0,1	2,28 \pm 0,5

Tabela 5.12 Resultado dos ensaios de resistência a tração de amostras obtidas pelo método P2.

Amostras	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa)	$\epsilon(\%)$	E (GPa)
1010-D	26,94 \pm 0,5	12,41 \pm 0,1	2,17 \pm 0,5
1030-D	26,32 \pm 0,6	17,86 \pm 0,1	1,47 \pm 0,5
1031-D	25,16 \pm 0,5	15,77 \pm 0,1	1,60 \pm 0,5
1011-D	26,98 \pm 0,5	13,66 \pm 0,1	1,98 \pm 0,5
1013-D	24,47 \pm 0,8	7,14 \pm 0,1	3,43 \pm 0,5

**Figura 5.14** – Gráfico comparativo das curvas Tensão x Deformação em função do processo de preparação P1 e P2.

Zhao e Li (2005) observaram um comportamento semelhante para um compósito utilizando incorporação de nanopartículas de Al_2O_3 em uma matriz de polipropileno, esclarecendo que este aumento pode ser observado melhor em sistemas em que ocorre boa interação entre os componentes do compósito. Chan e colaboradores (2002) observaram que compósitos de matriz polimérica exibiram melhores resultados de resistência mecânica com a incorporação de nanopartículas de óxidos que reduzem o tamanho das esferulitas no polipropileno e agem como agente de nucleação, e que corrobora com as análises morfológicas feitas por MEV.

Todavia estes valores de tensão na fratura com adição de dióxido de titânio foram menores que os valores encontrados para o polipropileno puro. Estudos de Wacharawichanant e colaboradores (2009) encontraram o mesmo resultado para um sistema de polipropileno com adição de TiO_2 , comportamento segundo o autor pode estar relacionado a baixa cristalinidade do compósito PP/ TiO_2 com relação ao PP puro. Outro fator de relevância seria pela fraca interação entre os componentes.

O módulo de Young foi aumentado com adição de TiO_2 (Figura 5.16), comportamento observado também por estudos de Wacharawichanant e colaboradores (2009) que creditaram isso à característica de resistência do TiO_2 . Mina e colaboradores (2009) sugeriram que este aumento está ligado, entre outros fatores, ao aumento da área interfacial do compósito contendo fibras, que promove eficiente transferência de tensão em pequenas tensões. O aumento do módulo de Young com a adição de fibras foi observado também por outros em estudos de polipropileno com outros tipos de fibras. (RUKSAKULPIWAT, 2007; MACHADO, 2005; ISMAIL, 2002 e MWAIKAMBO, 2000)

Na Tabela 5.11, verifica-se que a incorporação de TiO_2 sugeriu a tendência à redução da ductilidade das amostras produzidas pelo método P1. Segundo estudos de Noll e Knoer (2010) as nanopartículas de TiO_2 atuam como agente de nucleação na matriz de PP, sendo assim sua adição provoca o aumento da cristalinidade do sistema, comportamento que pode explicar este comportamento observado nas misturas de redução de ductilidade com a adição de nanopartículas de dióxido de titânio.

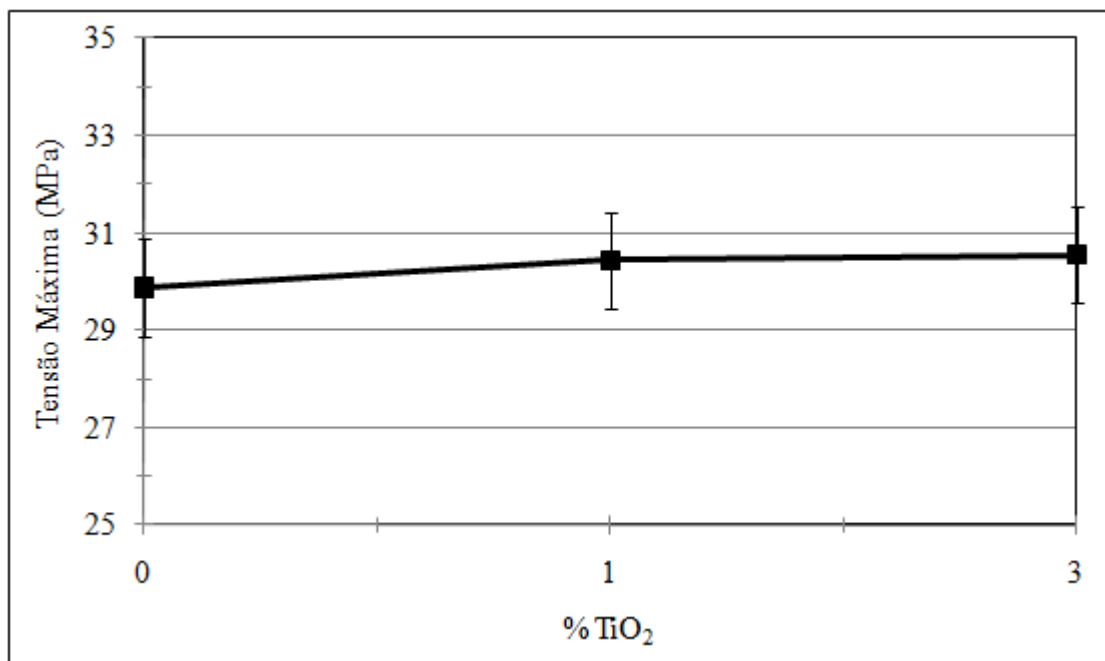


Figura 5.15 – Gráfico comparativo da tensão máxima em função do uso do TiO_2 .

A adição de agente compatibilizante (PP-g-AM) não apresentou diferença relevante em comparação com as misturas sem aditivo. Este comportamento também pode ser observado pela irrelevância nas amostras com adição de óxido de titânio, confirmando alguns estudos encontrados na literatura. Estes resultados podem ser visualizados nas Figuras 5.16 e 5.17, que demonstram a influência do agente compatibilizante na resistência à tração e no módulo de elasticidade das amostras estudadas.

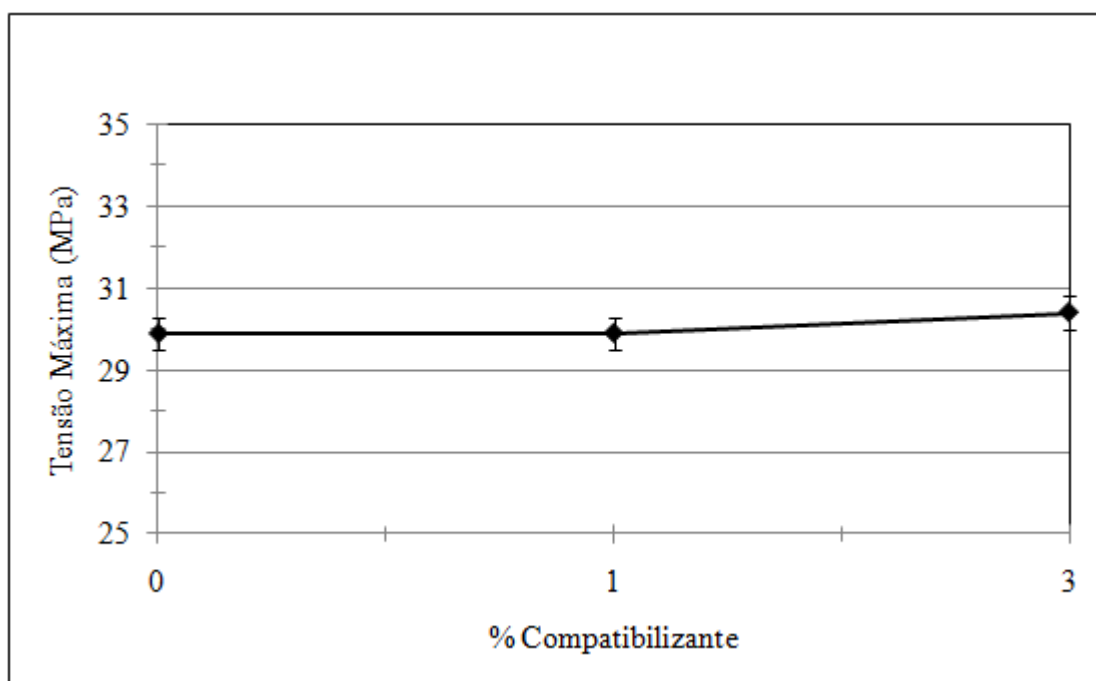


Figura 5.16 – Gráfico comparativo da tensão máxima em função do uso do compatibilizante.

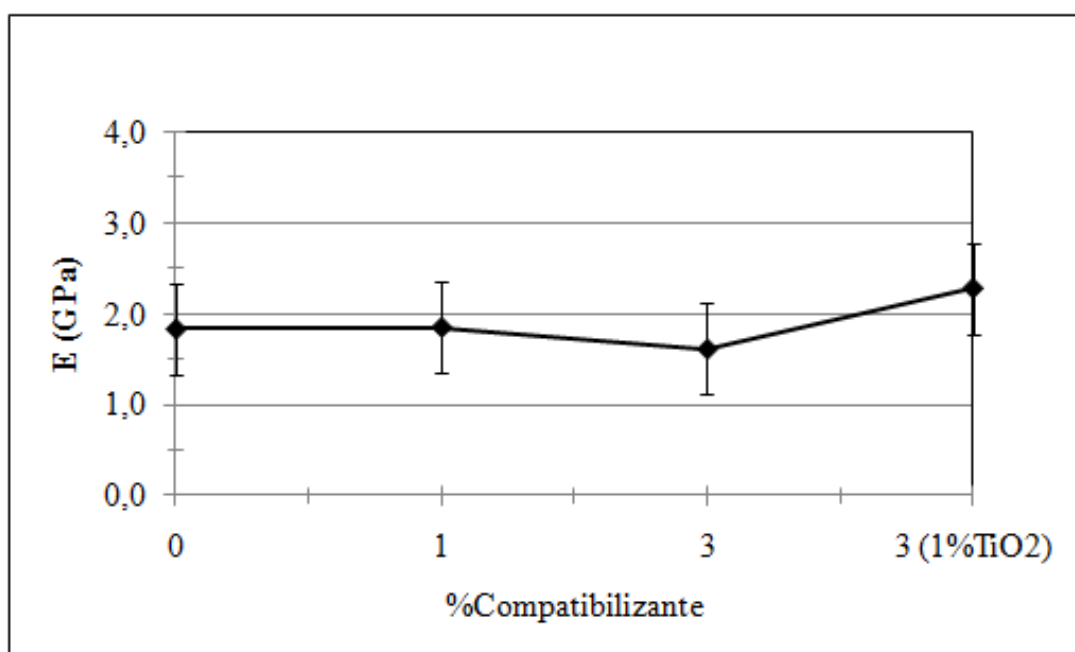


Figura 5.17 – Gráfico comparativo do módulo de Young em função do uso do compatibilizante e do TiO_2 .

5.4 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A interação entre as fases foi investigada por FTIR-ATR. Os espectros do PP, PHB e da amostra 1000 são mostrados na Figura 5.18. Absorções próximas a 3000 cm^{-1} são características de estiramento de alcanos. Carbonos do tipo sp^3 , segundo PAVIA e colaboradores (1996), apresentam absorção em valores menores que 3000 cm^{-1} . As poliolefinas apresentam grande absorção na região entre 2800 e 3000 cm^{-1} , relativo aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H, de grande intensidade (PAVIA, 1996).

Uma diferença evidente entre os espectros de PHB e amostra 1000 para o PP, Figura 5.18, é a presença da banda típica do estiramento do grupo carbonila presente em 1716 cm^{-1} , e o estiramento C-O do grupo éster apresenta uma absorção bastante intensa em 1178 cm^{-1} , típica de ésteres saturados o que caracteriza os grupos ésteres, enquanto o PP apresenta apenas absorções típicas de alcanos. A Tabela 5.13 mostra as principais bandas presentes nos espectros do PP e do PHB.

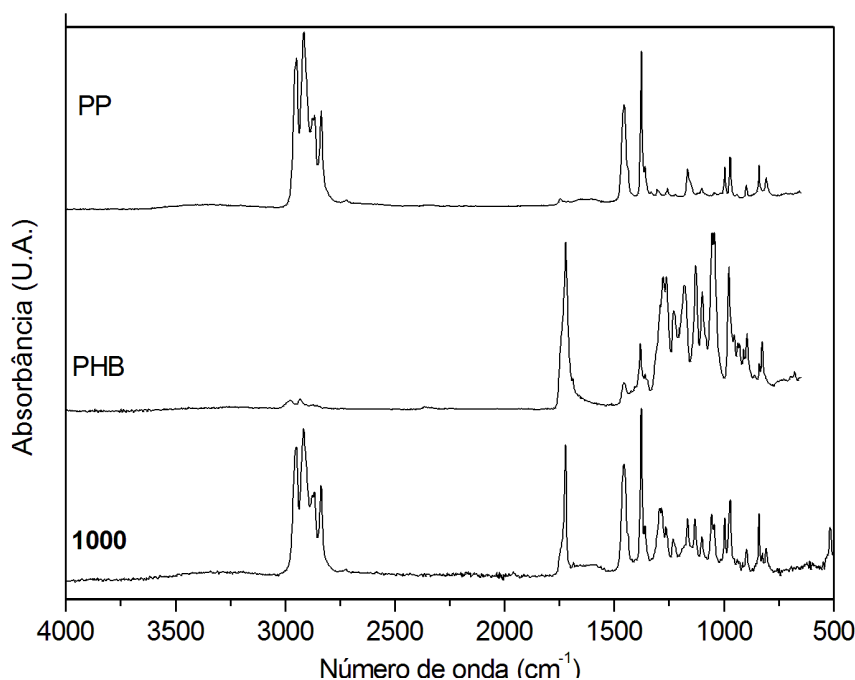


Figura 5.18 – Espectros FTIR-ATR do PP, PHB e amostra 1000.

Tabela 5.13 - Principais picos observados nos espectros FTIR - ATR de PP e PHB.

Tipo de absorção	Nº de onda / cm ⁻¹	
	PHB	PP
Estiramento C-H de CH ₃	2974	2950 (simétrico) 2868 (assimétrico)
Estiramento C-H de CH ₂	2931	2915 (simétrico) 2837 (assimétrico)
Estiramento C-H de CH	NO ^a	2721
Estiramento C=O de éster	1718	NO ^a
Deformação CH ₂	1454	1455
Deformação CH ₃ - angular	1379	1375
Deformação CH (C)*	1289	NO ^a
Estiramento C-O-C (C)*	1276	NO ^a
Estiramento C-O-C (A)*	1271	NO ^a
Estiramento C-O-C (C)*	1227	NO ^a

^a NO – Não observado

Os espectros das blendas em todas as composições são bastante parecidos, mantendo-se semelhante ao espectro do PP. A Figura 5.19 mostra os espectros FTIR-ATR do PP/PHB na proporção de 90/10 (amostra 1000). Estas amostras foram expostas ao envelhecimento acelerado conforme descrito na Tabela 4.5. Como as blendas compatibilizadas apresentaram-se bastante semelhantes foram apresentados apenas os espectros das amostras 1000 (Figuras 5.19, 5.20, 5.22 e 5.23), 1011 e 1011D (Figuras 5.24, 5.25 e 5.26) e algumas amostras envelhecidas no período de 240h na Figura 5.27 que são semelhantes às demais.

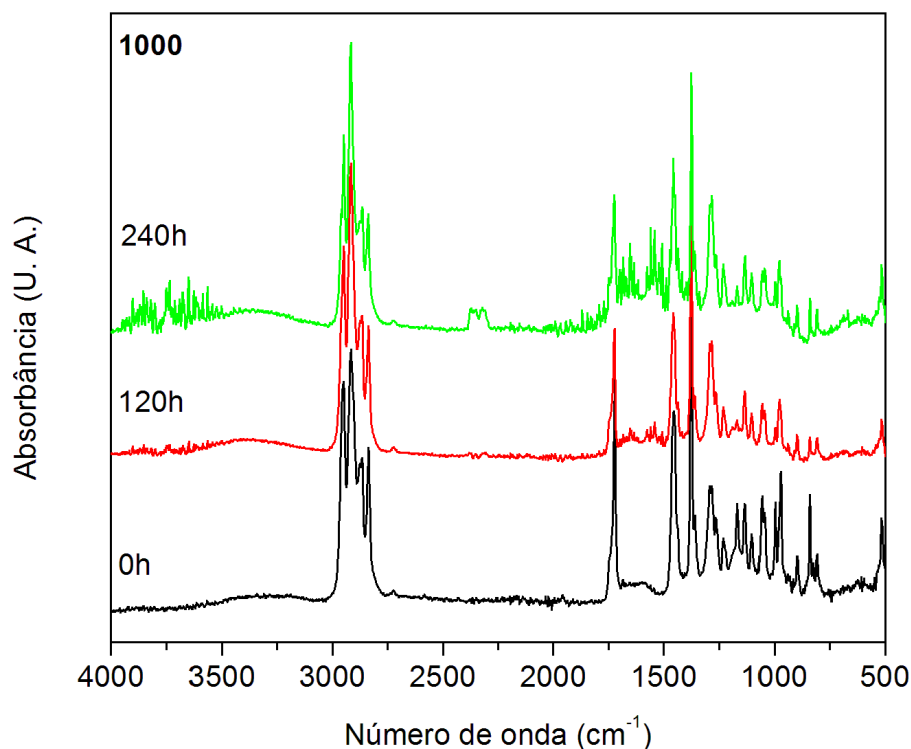


Figura 5.19 – Espectros FTIR-ATR do PP/PHB na proporção de 90/10, amostra 1000.

Na Figura 5.20, observa-se, na região entre 2700-3000 cm⁻¹, diminuição da intensidade relativa ao estiramento C-H, que pode indicar aparecimento de quebra de ligações da cadeia com o aumento do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado (Figura 5.21), observamos os picos de 2950 e 2868 cm⁻¹ que é estiramento simétrico e assimétrico do C-H do CH₃, também observamos os picos 2915 e 2837 cm⁻¹, que é estiramento simétrico e assimétrico do C-H do CH₂.

Na região ampliada próxima a 1700 cm⁻¹, na Figura 5.22, pode-se observar o aumento na absorção da banda correspondente ao estiramento da ligação C=O em 1722 cm⁻¹ com o aumento do tempo de degradação nas amostras analisadas.

A formação de grupos carbonílicos ocorre principalmente através da cisão- β de radicais peroxílicos e alcoxílicos conforme as reações apresentadas na Figura 5.21 (TIDJANI, 1997). Os ácidos carboxílicos e ésteres podem ser produzidos através de reações de cisão conforme descrito por Tidjani (1997). Estudos de Muthukumar *et al.* (2010), analisando degradação de blendas poliolefinicas com amido e aditivos pró-oxidantes observou que o aumento da intensidade dos picos característicos dos grupos carbonila e ésteres mostra claramente que esta acontecendo foto-oxidação.

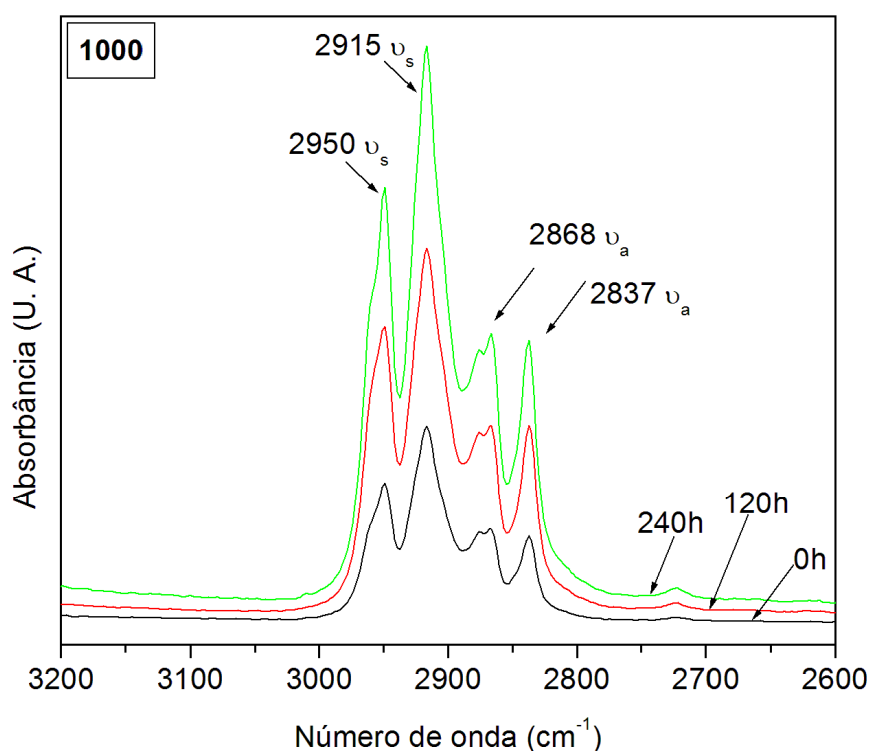


Figura 5.20 – Espectros amostra 1000, região ampliada próxima 3000 cm^{-1} .

Foi observado, na Figura 5.22, a formação de bandas de absorção em 1722 cm^{-1} que é acentuada com o aumento do tempo de exposição à degradação acelerada de 120 para 240 horas. A formação de bandas de absorção na região de 1700–1780 cm^{-1} confirma que grupos contendo carbonila (C=O) são os principais produtos da foto-oxidação do PP conforme descrito por Muthukumar (2010), Miyazaki (2009) e Tidjani e Vaillant (1997).

Estudo de Oliani *et al.* (2010) atribuíram, para o C=O, aumento da absorção na região 1705–1730 cm^{-1} para oxidação da cadeia terminal e produto da oxidação do polipropileno exposto a uma fotodegradação acelerada de 240 h, corroborando com os resultados encontrados neste trabalho.

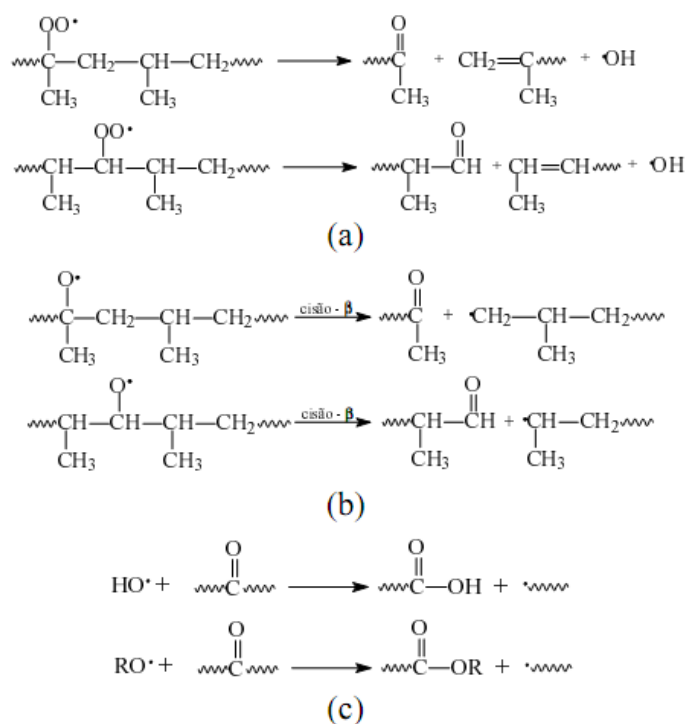


Figura 5.21. a) Reações de cisão- β de radicais peroxílicos, b) Reações de cisão- β de radicais alcoxílicos e c) Reações de cisão com formação de ácidos carboxílicos e ésteres.

Na Figura 5.23 verifica-se, na ampliação da região de 1300 a 1500 cm^{-1} , que em 1455 cm^{-1} são reforçadas as bandas característica da deformação CH_2 e em 1375 cm^{-1} da deformação CH_3 – angular. Segundo estudo de Nagai *et al.* (2005), bandas em 1380 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de deformação $-\text{C}-\text{C}-$, por outro lado PP com irradiação UV exibe a geração de grupos carbonílicos à 1720 cm^{-1} .

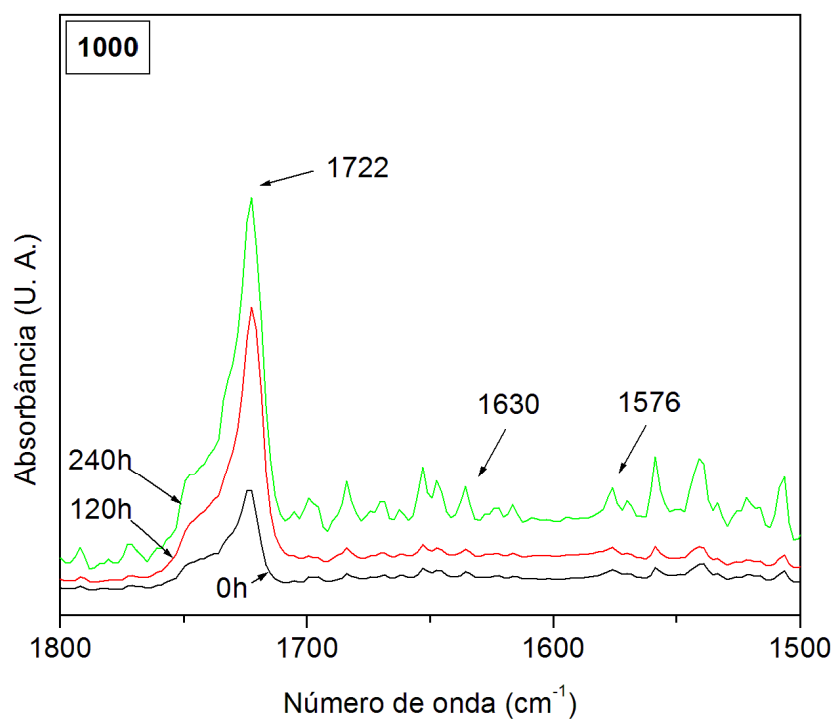


Figura 5.22 – Espectros amostra 1000, região ampliada próxima a 1700 cm⁻¹.

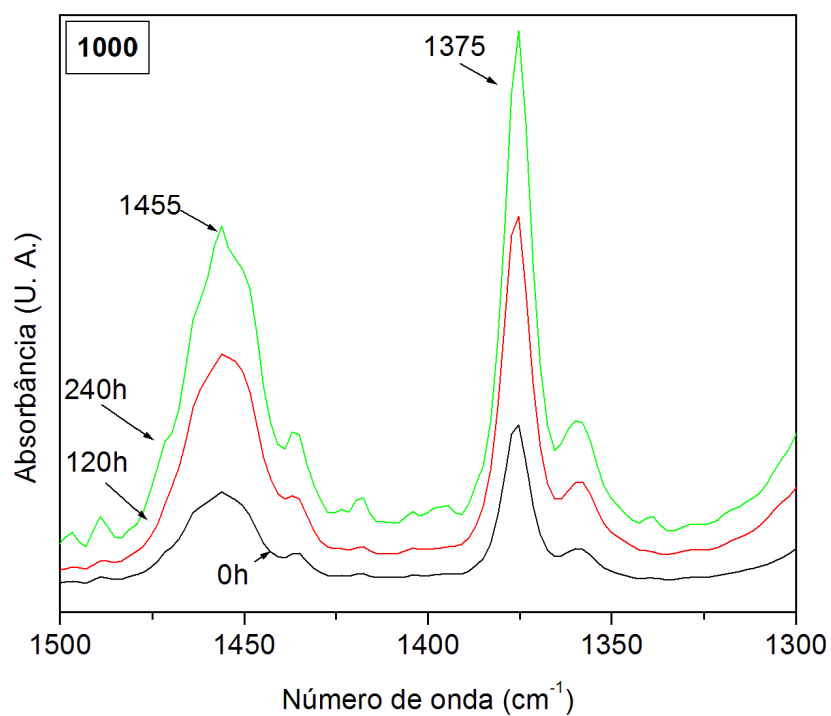


Figura 5.23 – Espectros da amostra 1000, região ampliada 1300 a 1500 cm⁻¹.

São mostrados na Figura 5.24 e 5.25, os espectros da amostra 1011 que contém 1% de compatibilizante e dióxido de titânio. Na Figura 5.25, observa-se na região próxima a 1375 cm^{-1} a deformação simétrica do CH_3 ramificado, evidenciando amplitude maior de absorbância para banda de deformação simétrica do CH_3 (δ_s) em comparação com a deformação simétrica do CH_2 (δ_s). Que sugere que esta ocorrendo quebra de CH_3 ramificado do PHB (Figura 5.28) que sugere ser mais eficiente na amostra 1011D.

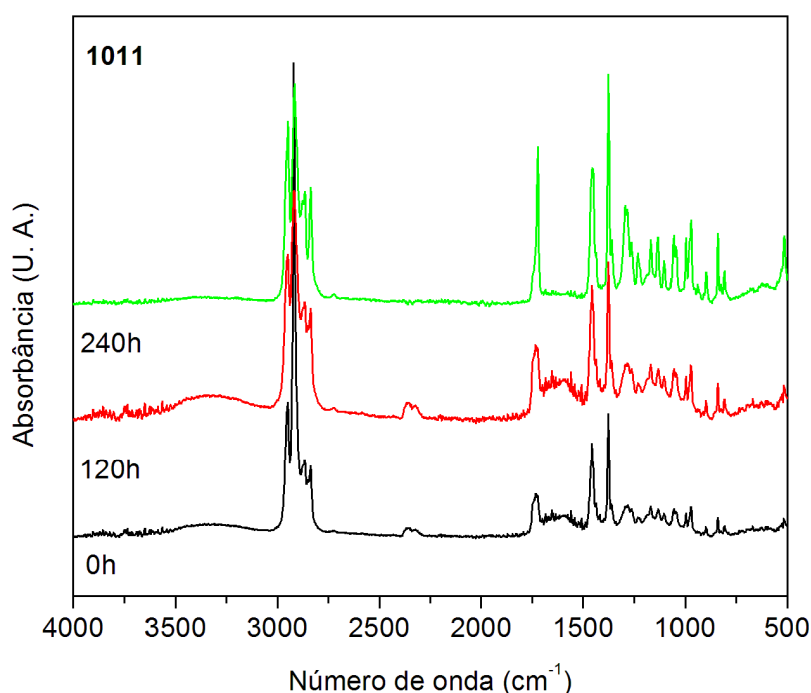


Figura 5.24 – Espectros FTIR-ATR do PP/PHB na proporção de 90/10, amostra 1011.

Pode-se constatar também na Figura 5.25 que houve melhor eficiência na quebra da ramificação do CH_3 nas amostras que foram produzidas pela metodologia P2, onde, conforme já discutido, houve melhor distribuição na matriz de PP do agente pró-oxidante. Os resultados de FTIR indicam que a presença mais acentuada do TiO_2 na matriz de PP (método 2) pode favorecer a degradação via fotolítica. Isso pode ser observado também na Figura 5.26, na região do espectro de 1650 cm^{-1} , onde aparece mudança no pico característico da carbonila, sendo esta mudança mais acentuada nas amostras obtidas pelo método 2.

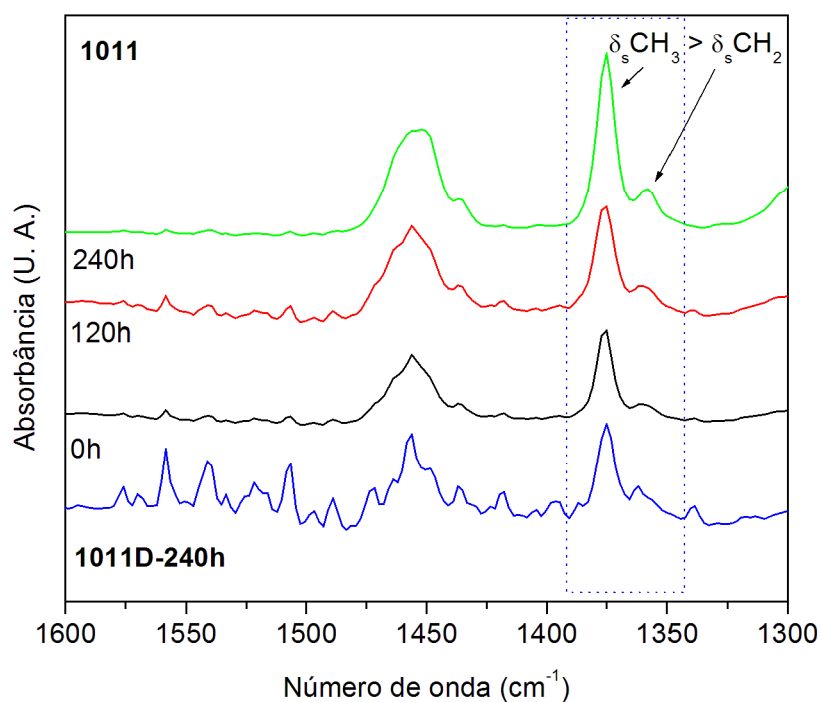


Figura 5.25 – Espectros amostras 1011 e 1011D, região ampliada dos espectros próximos a 1370 cm⁻¹

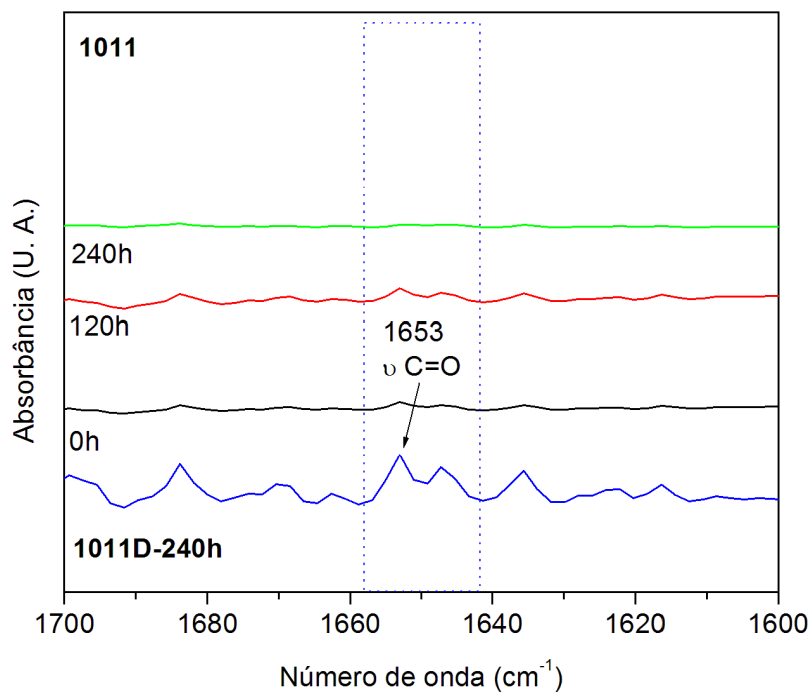


Figura 5.26 – Espectros amostras 1011 e 1011D, região ampliada dos espectros próximos a 1650 cm⁻¹

A Figura 5.27, os espectros de varias amostras expostas ao envelhecimento acelerado de 240 horas, onde observamos a relação das absorvâncias dos picos de 1454 e 1722 cm^{-1} , onde a incorporação de 1% de TiO_2 sugeriu o aumento da intensidade dos picos e com o aumento da incorporação para 3%, estes picos apresentaram alargamento das bandas o que indica a formação de outros grupos e consequentemente o aumento da oxidação da cadeia.

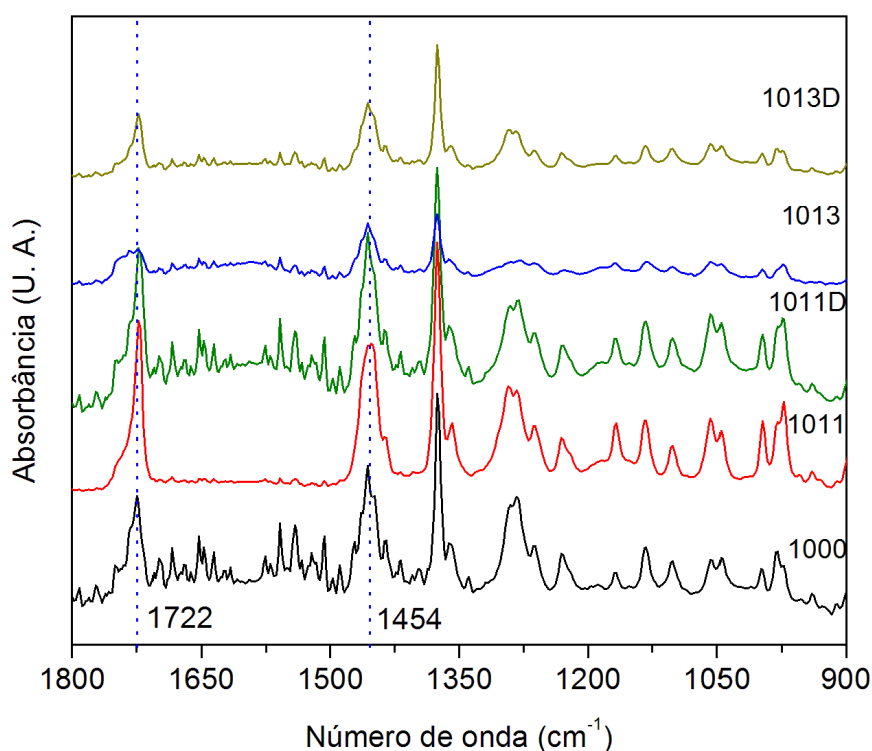


Figura 5.27 – Espectros de amostras expostas a envelhecimento acelerado no período de 240 horas, região ampliada dos espectros de 1800 a 900 cm^{-1} .

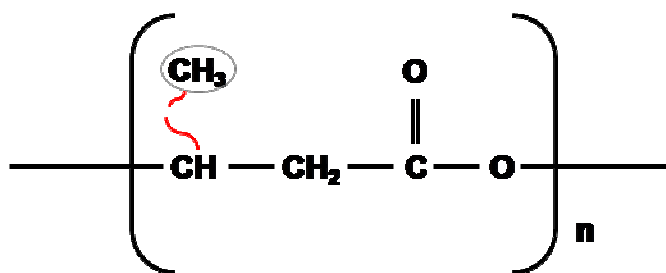


Figura 5.28 – Desenho esquemático da quebra da ramificação de CH_3 na estrutura do PHB.

5.5 ANÁLISE TÉRMICA

As termogravimetrias (TG) dos materiais foram realizadas no sentido de verificar a estabilidade das blendas PP/PHB. A Figura 5.29 mostra as curvas TG para os homopolímeros de partida.

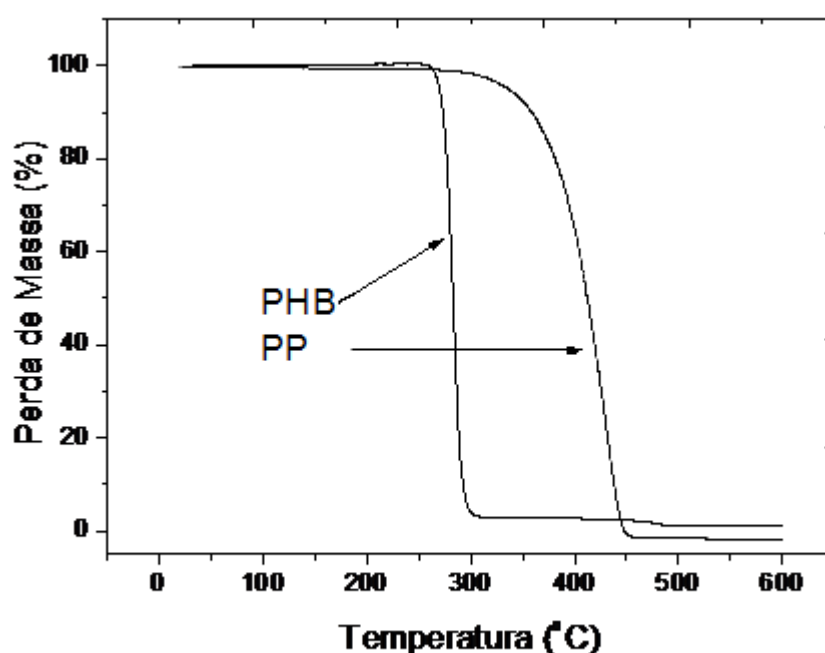


Figura 5.29 – Curvas de TG do PP e do PHB em atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tanto o PP quanto o PHB apresentam perda de massa próxima a 100%, ambos com apenas um estágio de degradação. O PP é mais estável termicamente que o PHB, como mostrado na Figura 5.29, com estabilidade superior em mais de 100°C quando comparadas suas temperaturas de degradação máxima.

As blendas PP/PHB são mais estáveis que o PHB em todas as composições, apresentando dois estágios de perda de massa. As curvas para todas as blendas mostradas na Figura 5.30 indicaram que o primeiro estágio de perda de massa é relativo à degradação das cadeias do PHB, enquanto o segundo estágio é relativo às do PP.

Na temperatura inicial de degradação (T_i), considerada como a temperatura na qual a perda de massa de cada sistema foi igual a 3% em relação à massa inicial de cada amostra analisada, verifica-se um ganho em estabilidade térmica para as blendas em relação ao PHB puro. Essa evidência aponta que o PP e o PHB interagem, alterando a degradação de ambos levando o sistema a uma estabilidade térmica superior às encontradas para o PHB puro.

As curvas TG das blendas mostradas na Figura 5.30 evidenciam que estas blendas preparadas pelos dois métodos de processamento apresentam perdas de massa, nos dois estágios, em regiões de temperatura bastante semelhantes, o que sugere para esses sistemas que não houve diferença significativa no comportamento térmico das blendas em função do método de processamento. As curvas para todas as blendas indicaram que o primeiro estágio de perda de massa (aproximadamente 275°C) é relativo à degradação das cadeias do PHB, enquanto o segundo estágio (aproximadamente 350°C) é relativo à do PP.

Nas blendas com a variação da porcentagem de TiO_2 , Figura 5.31, se observa que a perda de massa aumenta em temperaturas maiores de 350°C, em seu segundo estágio de degradação. Segundo Mina e colaboradores (2009) e Kumer e colaboradores (2002) é comum utilizar como temperatura de degradação a perda em massa de 50% (T_{50}) das amostras para desestabilização estrutural. Utilizando este método pode-se notar, na Tabela 5.14, que a adição de dióxido de titânio promoveu aumento na estabilidade térmica das blendas, sendo este aumento de 10°C para a adição de 1% e 5°C para a adição de 3%, totalizando um total de 15°C da blenda com 3% em relação às blendas sem adição do dióxido de Ti. Comportamento observado também por Giraldo e colaboradores para um sistema de poliamida com adição de sílica nanoparticulada (2007).

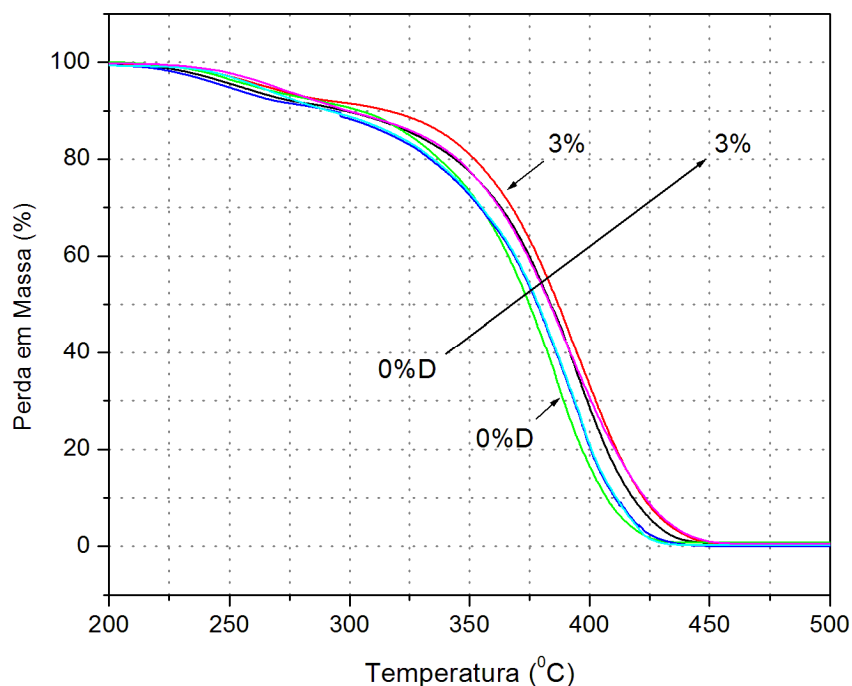
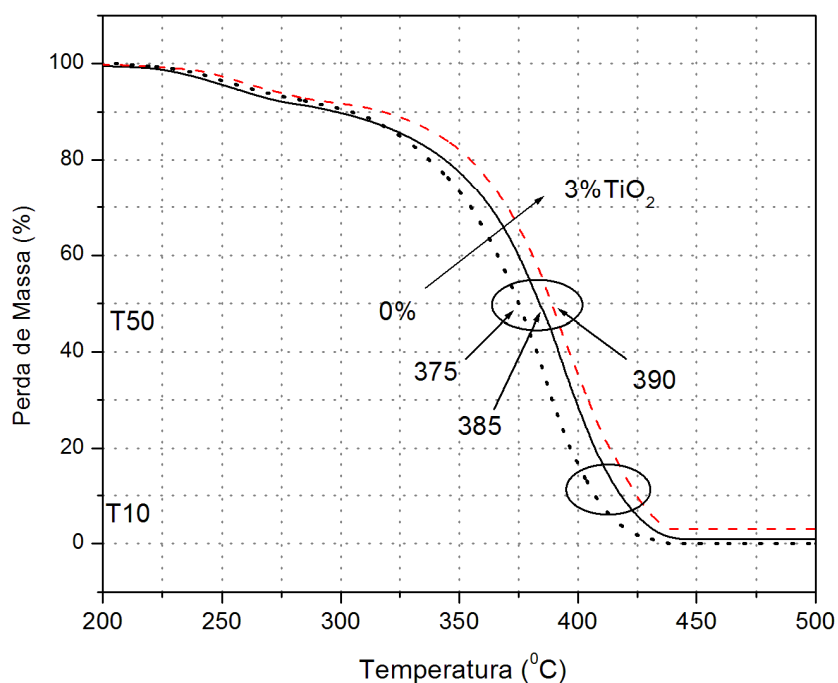


Figura 5.30 – Curvas TG das blendas. As amostras com letra D foram produzidas pelo método de processamento P2, conforme já descrito anteriormente.

Mina e colaboradores (2009) observaram comportamento semelhante para um sistema de polipropileno com adição de 10, 20 e 40 % em massa de TiO_2 . Laachachi e colaboradores (2008) estudando a degradação por termo-oxidação de nanocompósitos poli(metacrilato de metila)-PMMA com 5, 10, 15 e 20 % TiO_2 , constatou também aumento da estabilidade térmica com a adição de TiO_2 , sendo esta estabilidade maior para menores tamanho de partícula que pode ser atribuído, segundo o autor, à restrição da mobilidade da cadeia polimérica do nanocompósito. Outros estudos como Luyt e Krump (2006), observaram o aumento da estabilidade térmica em um sistema de polietileno de baixa densidade com cobre e Zhou e colaboradores (2005) observaram o mesmo comportamento para um sistema de polipropileno com adição de talco.

Tabela 5.14 – Resultados obtidos nas análises TG com e sem TiO₂.

Amostra	% TiO ₂ (em peso)	T ₅₀ (°C)	T ₉₅ (°C)	Resíduo 500°C (em peso)
1010	0	375	415	0
1011	1	385	426	1
1013	3	390	433	3

**Figura 5.31** – Curvas TG das blendas, variando a porcentagem de TiO₂.

A Figura 5.32, apresenta as curvas TGs das amostras 1010, sem adição de TiO₂, que foram expostas ao envelhecimento acelerado com ação de temperatura e umidade, conforme descrito na Tabela 4.5, com três períodos distintos. Pode-se observar que para estas amostras não se verificou perda de massa significativa com a alteração do tempo de exposição, sugerindo que para este sistema de PP/PHB não ocorre degradação em um curto período de tempo de exposição.

Em contrapartida pode-se verificar na Figura 5.33, que apresenta as curvas de TG da amostras 1011, que tem 1% de TiO_2 com variação do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado um comportamento diferente. As Tabelas 5.15 e 5.16 exibem os valores de temperatura para 50 e 90 % de perda de massa (T_{50} e T_{90}) obtidos nos ensaios de TG das amostras 1010 e 1011 com e sem óxido de titânio e com variação do tempo de envelhecimento acelerado.

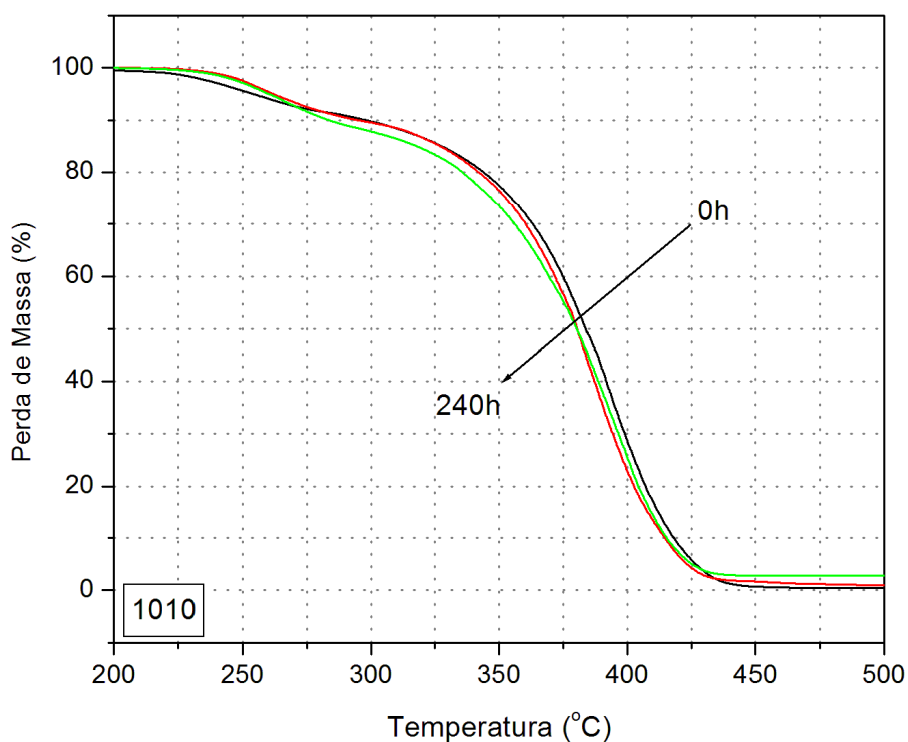


Figura 5.32 – Curvas TG das blendas 1010 sem TiO_2 e com variação do tempo de degradação.

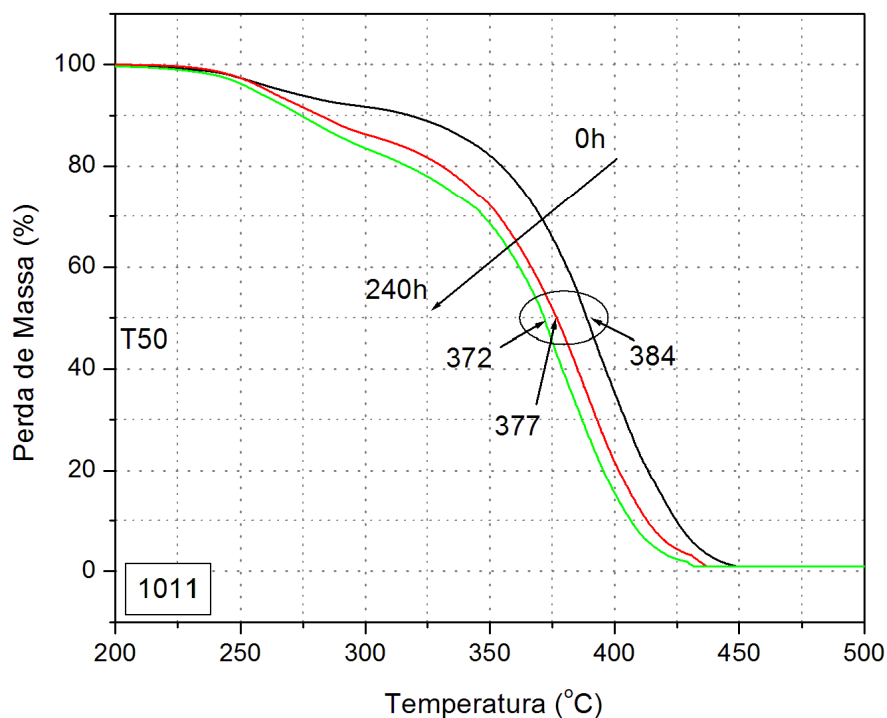


Figura 5.33 – Curvas TG das blendas com TiO₂ e com variação do tempo de degradação.

Neste caso, observa-se que a adição de TiO₂, exibiu uma mudança no comportamento térmico das blendas, causando a redução da temperatura proporcional ao tempo de exposição ao envelhecimento acelerado. Na exposição ao envelhecimento de 120 horas, esta redução da temperatura resultante é de 7°C, com o aumento do tempo de envelhecimento para 240 horas esta redução é de 5°C, resultando em uma redução total de 12°C em relação à amostra não envelhecida. Estes resultados, mostrados na Figura 5.33, sugerem que a adição de TiO₂ favorecem à degradação das blendas, gerando, após envelhecimento acelerado, novas moléculas dotadas de arquiteturas químicas diferentes das originais.

Tabela 5.15 – Resultados obtidos nas análises TG das amostras sem TiO_2 , variando a tempo de degradação.

Tempo (horas)	% TiO_2 (em peso)	T_{50} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{95} ($^{\circ}\text{C}$)	Resíduo 500°C (em peso)
0	0	384	427	0
120	0	380	425	0
240	0	380	423	0

Tabela 5.16 – Resultados obtidos nas análises TG das amostras com 1% TiO_2 , variando a tempo de degradação.

Tempo (horas)	% TiO_2 (em peso)	T_{50} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{95} ($^{\circ}\text{C}$)	Resíduo 500°C (em peso)
0	1	384	415	1
120	1	377	413	1
240	1	372	407	1

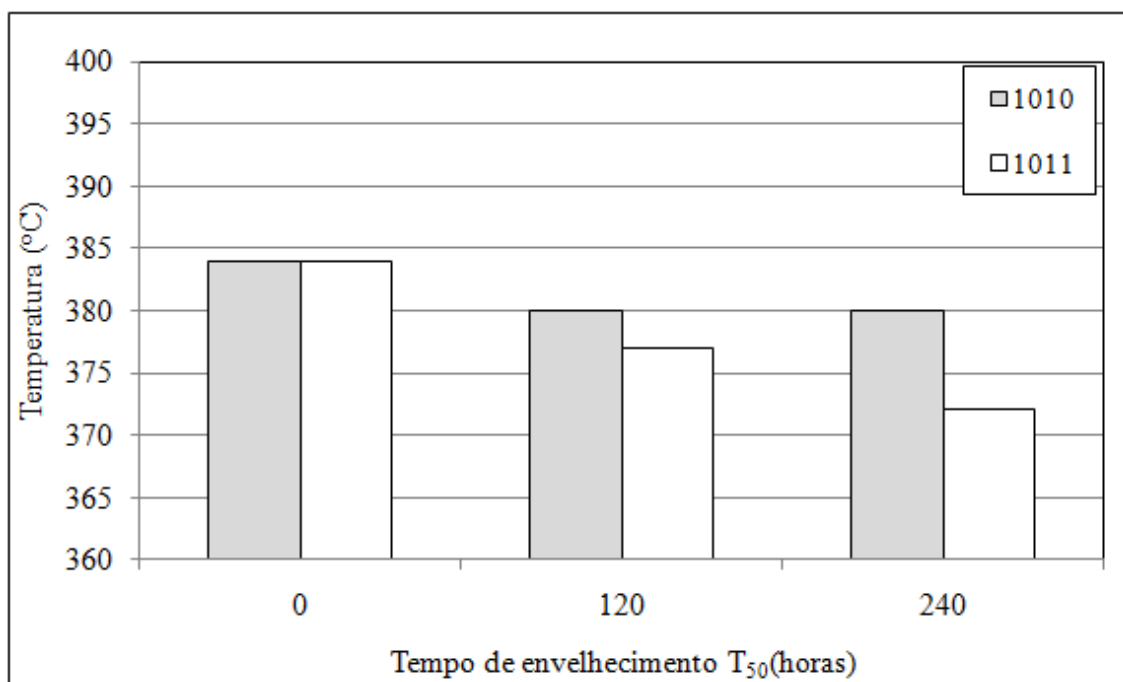


Figura 5.34 – Influência do tempo de envelhecimento (T_{50}) nas blendas 1010 e 1011 com e sem TiO_2 .

5.6 ENSAIO DE EXTRAÇÃO

Através do ensaio de extração de hidrocarbonetos em um solvente adequado, que neste trabalho foi a acetona, podemos avaliar a formação de hidrocarbonetos medindo a perda de massas das amostras estudadas submetidas durante os ensaios de envelhecimento acelerado antes e após a imersão no solvente.

A Figura 5.35, mostra a perda de massa (em %) das amostras após a extração de hidrocarbonetos em amostras envelhecidas durante 240 horas, exibindo a influência do dióxido de titânio na sua perda de massa.

Pode-se observar que com a adição de TiO_2 houve aumento da perda de massa das amostras proporcional ao aumento da porcentagem de TiO_2 evidenciando assim a influência deste componente no sistema. Este resultado sugere o aumento da formação de hidrocarbonetos com esta adição que poderia estar relacionado à degradação do material proporcionalmente à adição de TiO_2 .

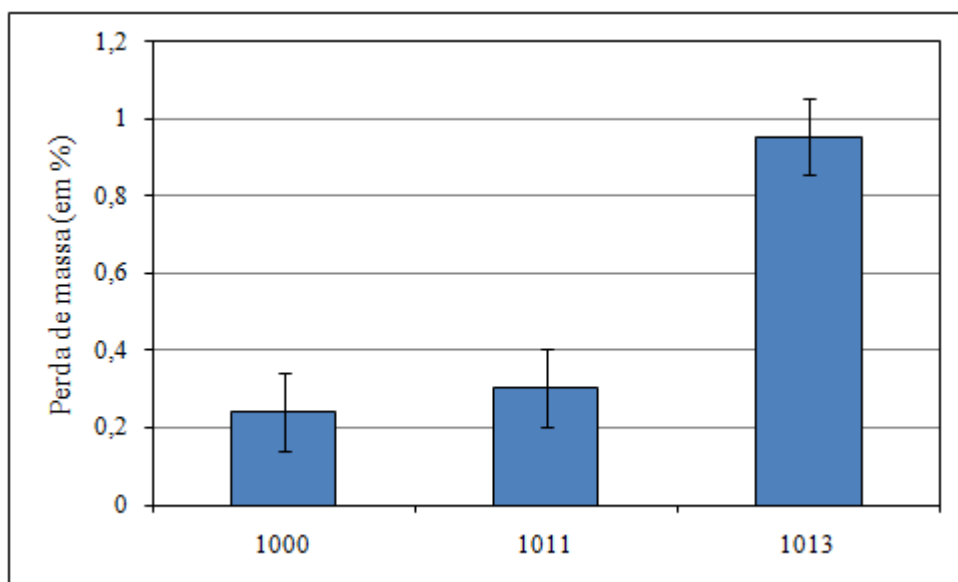


Figura 5.35 – Perda de massa (em %) das amostras após a extração de hidrocarbonetos em amostras envelhecidas no período de 240 horas e variando a porcentagem de TiO_2 .

A Figura 5.36, mostra a perda de massa (em %) das amostras após a extração de hidrocarbonetos em amostras envelhecidas durante 240 horas, exibindo a influência do PP-g-AM na sua perda de massa.

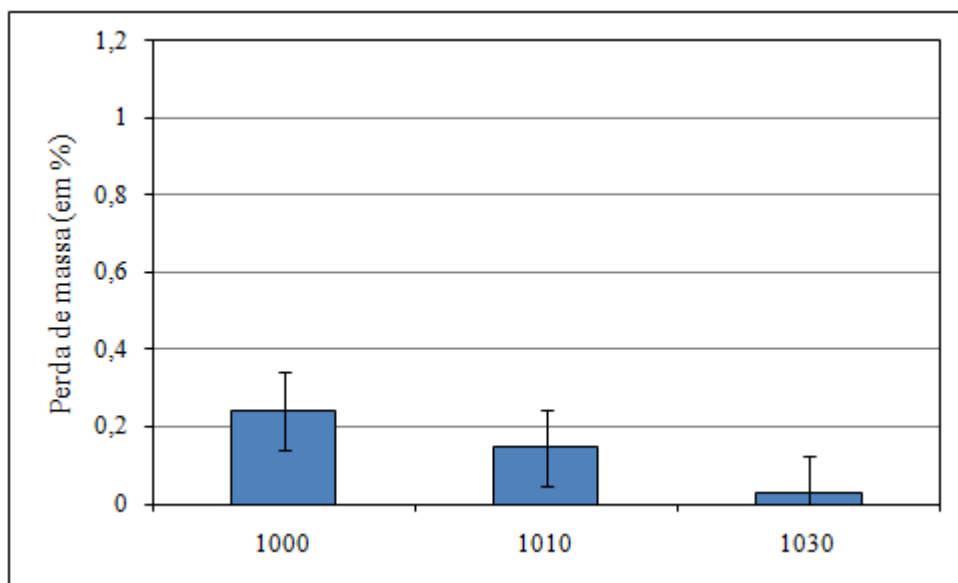


Figura 5.36 – Perda de massa (em %) das amostras após a extração de hidrocarbonetos em amostras envelhecidas em 240 horas e variando a porcentagem de PP-g-AM.

Podemos observar que com a adição de PP-g-AM houve redução da perda de massa das amostras proporcional ao aumento da PP-g-AM evidenciando assim a influência deste componente no sistema. Este resultado sugere a redução da formação de hidrocarbonetos com esta adição que poderia estar relacionado à melhor interação entre PP/PHB provocada pelo aditivo compatibilizante reduzindo assim a eficiência da degradação com a adição do PP-g-AM.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Foi demonstrada a viabilidade de se processar blendas de PP com 10% m/m de PHB por métodos de processamento tradicionais como extrusão e moldagem por injeção sem que a processabilidade do PP tenha sido drasticamente alterada.

As blendas se mostraram imiscíveis com a formação clara de domínios esféricos ricos em PHB distribuídos uniformemente em uma matriz de PP para composições contendo 10% de PHB em PP. A adição de 1% do copolímero poli(propileno-co-anidrido maleico) como compatibilizante foi eficaz em reduzir o tamanho médio da fase dispersa e ampliar a adesão entre as fases.

Foi obtida com sucesso a incorporação de até 3% de nanopartículas de TiO_2 . Tais nanopartículas levaram a um aumento do tamanho médio da fase dispersa, indicando que sua incorporação nas fases ricas em PHB gera uma ampliação na incompatibilidade das blendas e aumento na tensão interfacial.

A alteração na seqüência de adição das nanopartículas de TiO_2 permitiu guiar a incorporação desses nanocomponentes para a fase rica em PP. Por outro lado, observou-se um aumento no diâmetro médio da fase dispersa com o reprocessamento, possivelmente devido a processos de degradação térmica que reduzem viscosidade e favorecem crescimento de domínios.

As propriedades mecânicas das blendas se mostraram similares às do PP puro, com tendências para aumento do módulo e da resistência mecânica e redução da deformação na ruptura quando da incorporação de PHB e nanopartículas de TiO_2 em PP.

As blendas PP/PHB produzidas são termicamente mais estáveis que o PHB. A adição de nanopartículas de TiO_2 se mostrou efetiva para ampliar a estabilidade térmica das blendas.

Resultados de FTIR e análise termogravimetria mostraram que blendas contendo nanopartículas de TiO_2 tiveram sua degradação mais afetada nos ensaios de envelhecimento acelerado do que blendas sem a presença dos nanocomponentes. O ensaio de extração evidenciou o aumento da degradação com a adição de TiO_2 e redução desta com a adição do compatibilizante.

CAPÍTULO VII

RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Este trabalho foi fundamental para o melhor entendimento desta blenda potencialmente biodegradável onde foram alterados vários fatores. Conseguimos observar no decorrer deste estudo que em função da alteração na seqüência de adição das nanopartículas de TiO_2 permitiu guiar a incorporação desses nanocomponentes para a fase rica em PP, permitindo planejar melhor o processamento do sistema em função da necessidade.

CAPÍTULO VIII

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar outras composições destes compósitos;
- Diferenciar parâmetros objetivando entender melhor o sistema.
- Aumentar o tempo de envelhecimento acelerado objetivando avaliar o perfil de degradação.
- Avaliar as propriedades mecânicas dos materiais degradados.
- Comparar os resultados obtidos neste trabalho com outros processos de processamento, como obtenção da blenda utilizando extrusora dupla rosca.
- Estudar a biodegradação deste sistema em solo compostado.

CAPÍTULO IX

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. (S.I. 2008). *Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico*. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/index.php?page=conteudo&id=00038&cat=men&sub=00038>>. Acesso em: 10 Jul. 2009.

ABRELPE. Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. *Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil - 2009*. Disponível em: <http://homologa.ambiente.sp.gov.br/biogas/reuniao/quarta_reuniao/downloads/silvia.pdf>. Acesso em: 07 Fev. 2010.

AGOSTINHO, SANTO. *Confissões*. São Paulo, Editora Paulinas, 1984, p.111.

ALBERTSSON, A. C. *et al. Spectroscopic and mechanical changes in irradiated starch-filled LDPE*. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 45, p. 173-178, 1994

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. Standard Specification for Compostable Plastics: ASTM D 6400-04-99, Annual Book of ASTM Standards, v. 08.03, 1993.

ANTUNES, M. C. M., Transesterificação do poli(3-hidróxibutirato) com etilenoglicol via catálise ácida – Influência nas propriedades finais e morfologia., Dissertação de Mestrado, IQ/UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2003.

ARCANA, I.M.; SULAEMAN, A.; PANDIANGAN, K.D.; HANDOKO, A.; LEDYASTUTI, M. *Polymer Internacional*, vol. 55, p. 435, 2006.

AREF-AZAR, A. A. *et al. Polymer*, vol. 24, p.1245, 1983.

ARNAUD, R. *et al. Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes*. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 46, p. 211-224, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004. *Resíduos sólidos – Classificação*. 1987.

ÁVILA, A. F.; DUARTE, M. V. *A Mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites*. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 80, p. 373-382, 2003.

ÁVILA, A. F. *et al. A dual analysis for recycled particulate composites: linking micro- and macro-mechanics*. *Materials Characterization*. v. 50, p. 281-291, July 2003.

BAUMANN, M. G. et al. *Plastics solid waste management – the role of source reduction, re-use, biodegradability and incineration in future*. Antec'98, v.2, Conference Proceedings, SPE, Atlanta, USA, 1998.

BENEDICT, C. V. et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1983, 28, 327

BIDDLES, F; HARRIS, A.; HAY, J. N. *Pol. Int.*, 39, 221-229, 1996.

BILLINGHAM, N.C. et al. *Environmentally degradable plastics based on oxo-biodegradation of conventional polyolefins*. Disponível em <<http://www.oxobio.org/Cologne%20paper.pdf>>. Acesso em: 16 Jul. 2007.

BLOEMBERGEN, S. et al. *Studies of composition and crystallinity of bacterial poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)*. *Macromolecules*. Vol.19, p. 2865-2871, 1986.

BLUNDELL, D. J. et al. *Composites formed by interstitial polymerization of vinyl monomers in polyurethane elastomers: 2. Morphology and relaxation processes in methyl methacrylate based composites*. *Polymer*. Vol. 14, p. 604-616, 1973.

BOCCHINI, S.; THERIAS, S. M.; GARDETTE, J. L. and CAMINO, G. *European Polymer Journal*, 2008, 44, 3473-3481.

CALLISTER, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589p.

CASARIN, S. A. *Desenvolvimento e caracterização de blendas e de compostos empregando polímeros biodegradáveis*. 2004. 112f. Dissertação de Mestrado. UFSCar, São Carlos, 2004.

CHAN, CM et al. *Polypropylene/ calcium carbonate nanocomposites*. *Polymer*. Vol. 43, p.2981-2992, 2002.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. *Biodegradable Polymers*. *Progress in Polymer Science*. Vol. 23, 1273-1335, 1998.

COOK, W. J. et al. *J. Polym. Lett*, Vol.19, p.159, 1981.

DE PAOLI, M. A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo: Editora Artliber, 2008. 286p.

ERLANDSSON, B. et al. *Molecular weight determination in degraded oxidizable and hydrolyzable polymers giving deviation from accurate using calibration and the Mark-Houwink-Sakaruda (MHS) equation*. Polymer Degradation and Stability, Vol. 57, p. 15-23, 1997.

FARIA, A. C. A. *Análise macromecânica de compósitos poliméricos reciclados* 2002. 158f. Dissertação de Mestrado. UFMG, Belo Horizonte, 2002.

FECHINE, G. J. M., RABELLO, M. S., SOUTO-MAIOR, R. M. *The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate)*. Polymer Degradation and Stability. Vol. 75, p. 153-159, 2002.

FONSECA, F. M. C. *Desenvolvimento e Caracterização da Madeira Plástica obtida pelo Processo de Extrusão*. In: Congresso de Estudantes de Ciência e Engenharia de Materiais do Mercosul, 6º, 2004, Ipatinga. Apresentação oral. Ipatinga: Unileste, Jul. 2004.

FONSECA, F. M. C. *Desenvolvimento e caracterização de compósitos à base de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) reciclado e fibras vegetais*. 2005. 133f. Dissertação de Mestrado. Redemat, UFOP/CETEC/UEMG, Ouro Preto, 2005.

FONSECA, F. M. C., PATRÍCIO, P. S. O; ORÉRICE, R. L. *Influência da incorporação de nanopartículas de TiO₂ na morfologia e propriedades mecânicas de compósito potencialmente biodegradável*. In: Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPol , 10º, 2009, Foz do Iguaçu - PR. Out. 2009.

FURTADO, M. *Destino limpo para o lixo industrial*. Química e Derivados: out. 2000. p. 10-25.

GIRALDO, L. F., ECHEVERRI M., LOPEZ, B. L.: *Macromol. Symp.* Vol. 258, p. 119, 2007

GRACIA, R., CORTES. S., SARASA, J. ORMAD, P., OVELERIRO, J.L. *TiO₂-Catalized Ozonation of Raw Ebro River Water*. *Wat. Res.*, v.34, n 5., p. 1525- 1532, 2000.

GUADAGNINE, M. A. *Madeiras Plásticas como materiais alternativos para madeiras naturais*. 2001. 117f. Dissertação de mestrado. IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

HUANG, C.-Y.; ROAN, M.-L.; KUO, M.-C.; LU, W.-L. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 95. 2005

HOWEL, E. R.; *Chem. Ind.*, p.508, 1982.

HUANG, MF.; YU, JG.; Ma, XF. *Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites*. *Polym*. Vol. 45, p. 7017-7023, 2004.

HUANG, X. et al. *Effect of radiofrequency power on laser induced fluorescence and emission spectrometry with an extended-sleeve inductively-coupled plasma torch*. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 184, p. 299-306, 1986.

HOLANDA, A. B. *Novo Dicionário da Língua Portuguesa*._Editora Nova Fornteira, 2ª edição. Rio de Janeiro, 1987.

ISMAIL H, EDYHAM M. R., WIRJOSENTONO B. *Bamboofibre filled natural rubber composites: the effects of filler loading and bonding agent*, *Polym Test*, vol. 21, p. 139-144, 2002.

JAKUBOWICZ, I. *Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE)*. *Degradation and Stability*. Vol. 80, p. 39-43, 2003.

KAEB, H. *Plásticos biodegradáveis de origem vegetal tornam-se economicamente viáveis*. *Plástico industrial*, nº106, p.74-89, Jun. 2007.

KHAMBATTA, F. B. et al. *Initial thermal model of the flame fusion crystal growth process*. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 13-14, p. 710-717, 1972.

KOPINKE, F. D.; REMMLER, M.; MACKENZIE, K.; *Polymer Degradation and Stability*, 52, 1996, p.25-38.

KOUTNY, M., LEMAIRE, J., DELORT, A. *Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives*. *Chemosphere*, Vol. 64, p. 1243-1252, 2006.

KUMER, R. V., KOLTYPIN, Y., GEDANKEN A. *Preparation and characterization of nickel-polystyrene nanocomposite by ultrasound irradiation*. *J Appl Polym Sci*, vol. 86, p. 160, 2002.

KUZINA, S. I. and MIKHAILOV, A. I. *Photo-oxidation of polymers – Photo-chain reaction of peroxide radicals in polystyrene*. Eur. Polym. J., Vol. 34, p. 291-299, 1998.

LAACHACHI, A. et al. *The catalytic role of oxide in the thermooxidative degradation of poly(methyl methacrylate)-TiO₂ nanocomposites*. Polym Degrad Stab, vol. 93, p. 1131-37, 2008.

LEROUX, F., MEDDAR, L., MAILHOT, B., MORLAT-THÉRIAS, S., GARDETTE, J. *Characterization and photooxidative behaviour of nanocomposites formed with polystyrene and LDHs organo-modified by monomer surfactant*. Polymer, Vol. 46, p. 3571-3578, 2005.

LEMOGNIE, M., Ann. Inst. Past., 39, p.144, in: SCOTT, G., GILLEAD, D.; *Degradable Polymers*, First Edition, Chapman & Hall, London, 1995, 271p.

LUYT, A. S., MOLEFI, J. A., KRUMP, H. *Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites*. Polym Degrad Stab, vol. 91, p. 1629-36, 2006.

MACIEL, A. S. et al. *Produção de chapas de partículas aglomeradas de madeira-plástico*. Viçosa, UFV. 2000.

MAILHOT, B; GARDETE, J.L.; *Polystyrene photooxidation. 2. A pseudo wavelength effect*. Macromolecules. Vol. 2, p. 4127-4133, 1992.

MANCHADO M. A. L., VALENTINI L., BIAGIOTTI J., KENNY, J. M., *Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing*. Carbon. Vol. 43, p. 1499-1505, 2005.

MANO, E. B. e MENDES, L. C. *Polímeros*. 2^a edição. São Paulo: Editora Edgar Blücher Ltda, 1999. 191p.

MARANI, P. D.; NETO, A. P. V.; SILVA, J. P.; CARDOSO, E. J. B. N.; ESPOSITO, E.; MEI, L. H. I. *J. of Polymers and the Environment*, 15, 19, 2007.

MARSON, J. A. *Polymers blends and composites*. New York. Plenum Press, 1976. 515p.

MARTINS, M. H. and DE PAOLI M-A. *Polypropylene compounding with recycled material: I. Statistical response surface*. Polymer Degradation and Stability. vol. 71, p. 293-298, 2001.

MATOSKI, S. L. S.; SILVA, D. A.; MATOSKI, A. *Análise da geração de resíduos dentro de uma indústria de móveis e esquadrias: um estudo de caso*. In: Congresso Ibero-americano de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos Florestais, 2º, Curitiba, Setembro 2002. 259k. Disponível em: <www.remade.com.br>. Acesso em: Out. 2003.

MINA, F. *et al. Improved performance of isotactic polypropylene/titanium dioxide composites: Effect of processing conditions and filler content*. Polymer Degradation and Stability. vol. 94, p. 183-188, 2009.

MIRABELLA JR, F.M. Simultaneous Differential Scanning Calorimetry and infrared spectroscopy. In: Polymer Characterization: Physical property, spectroscopy and chromatography methods. Craver, C.D.; Provder, T. Ed. Advances in Chemistry series 227. New York: ACS. (1992).

MITCHELL, B. S. *An Introduction to Materials e Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. 968p.

MIYAZAKI, K. & NAKATANI, H. *Preparation of degradable polypropylene by an addition of poly(ethylene oxide) microcapsule containing TiO₂*. Polymer Degradation and Stability. vol. 94, p. 2114-2120, 2009.

MONTENEGRO, R.; KAPORSKI, J. 1996, *A situação atual e futura da indústria de polipropileno*, BNDES. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/Bnset/polipr2a.pdf>> Acesso em 24 Mar. 2009.

MUTHUKUMAR, T., ARAVINTHAN, A., MUKESH, D. *Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins*. Polymer Degradation and Stability. vol. 95, p. 1988-1993, 2010.

MWAIKAMBO L. Y., MARTUSCELLI E., MAURIZIO A. *Kapok/cotton fabric-polypropylene composites*. Polym Test, vol. 19, p. 905-918, 2000.

MYERS, C. *Moisture effects on compounded recyclable high density polyethylene and post-consumer paper wastes*. In: SPE Antec'94. p. 2861-2864.

NAGAI, N; MATSUNOBE, T.; IMAI, T. *Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers*. Polymer Degradation and Stability. Vol. 88, p. 224-233, 2005.

NOLL, A & KNOER, N. *Crystallization Behaviour of TiO₂ Nanoparticle Reinforced Polypropylene*. Materials Science Forum, vols. 636-637, p. 688-696, 2010.

ORÉFICE, R. L. *Processamento de polímeros*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia. Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas – CPGEM-UFMG, 460p, 2006.

OLIANI, W.L., PARRA, D.F., LUGÃO A.B. *UV stability of HMS-PP (high melt strength polypropylene) obtained by radiation process*. Radiation Physics and Chemistry, vol. 79, p. 383–387, 2010.

PACHEKOSKI, W. M. *Desenvolvimento de blendas biodegradáveis constituídas de Poli(Hidroxibutirato) - PHB e Poli(Ácido Lático) - PLA para a fabricação de filmes..* 2006. 158f. Tese de doutorado. UFSCar, São Carlos-SP, 2006.

PATRÍCIO, P. S. O.; FONSECA, F. M. C.; ORÉFICE, R. L. *Influência do processamento na morfologia de compósitos de PP/PHB com TiO₂ nanoparticulado*. In: Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPol, 10^o, 2009, Foz do Iguaçu - PR. Out. 2009.

POIRIER, Y.; NAWRATH, C.; SOMERVILLE, C. *Production of polyhydroxyalkanoates, a family of biodegradable plastics and elastomers, in bacteria and plants*. Biotechnology, v.13, p.142, 1995.

QUENTAL, A.C.; CARVALHO, F.P.; TADA, E.S.; FELISBERTI, M.I. *Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade*. Quim. Nova. Vol. 33, p.438-446, 2010.

RAGHAVAN, D. *Characterization of biodegradable plastics*. Polymers plast. Technol. Eng. London, Vol. 34, p. 41-63, 1995.

ROSA, D. S. e PANTANO FILHO, R. *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. Itatiba, São Paulo: Moara Editora, 2003.

RUKSAKULPIWAT Y, SUPPAKARN N, SUTAPUN W, THOMTHONG W, *Vetiver-polypropylene composites: physical and mechanical properties*. Composites A, vol. 38, p. 590-601, 2007.

SANTOS. A. S. F. *et al. Degradation and stabilization of polyolefins from municipal plastic waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions*. Polymer Degradation and Stability. Vol. 77, p. 441-447, 2002.

SARON, C. *Estudo da degradação térmica e fotoquímica das blendas PPO/HIPS*. 2001. 110f. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, São Paulo, 2001.

SCOTT, G., GILLEAD, D.; *Degradable Polymers*, First Edition, Chapman & Hall, London, 1995, 271p.

SHARMA, R.; RAY, A. R.; J. M. S. – *Rev. Macromol. Chem. Phys.*,35, p.327-359, 1995.

SINHA RAY, S.; BOUSMINA, M. *Prog. Mater. Sci.*, 50, 962 (2005).

SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer science*. 2ª edição. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992. 594p.

TENÓRIO, J. A. S. *Processos de Reciclagem de Materiais*. Ouro Preto: Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT da UFOP, 120p, 2003. (Manual).

TIDJANI, A. *Photooxidation of polypropylene under natural and accelerated weathering conditions*. J. Appl. Polym. Sci., v. 64, p.2497-2502, 1997.

TIDJANI, A and ARNOUD, R. *Photo-oxidation of linear low density polyethylene: A comparison of photoproducts formation under natural and accelerated exposure*. Polymer Degradation and Stability. v.39, p.285-292, 1993.

TIDJANI, A. *Photooxidation of polypropylene under natural and accelerated weathering conditions*. J. Appl. Polym. Sci., v. 64, p.2497-2502, 1997.

TURTON, T. J. & WHITE, J. R. *Effect of stabilizer and pigment on photo-degradation depth profiles in polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, vol. 74, p. 559-568, 2001,

VAILLANT, D.; LACOSTE, J. & LEMAIRE, *Stabilization of isotactic polypropylene. Problems bound to the interactions of stabilizers with pigments and fillers*.J. Appl. Polym. Sci., v. 65, p.609-615, 1997.

VOGELSANGER *et al*. *Blendas Biodegradáveis de Poli(3-Hidroxibutirato)/Poli(ϵ -Caprolactona):Obtenção e Estudo da Miscibilidade*. Materials Research, Vol. 6, No. 3, 359-365, 2003.

WACHARAWICHANANT, S. *et al*. *Effect of Mixing Conditions and Particle Sizes of Titanium Dioxide on Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene/Titanium Dioxide Composites*. Iranian Polymer Journal, vol. 18, p. 607-616, 2009.

WEILAND et al. *Biodegradation of thermally oxidized polyethylene*. Polymer Degradation and Stability. vol. 48, p. 275-289, 1995.

YOON, J.; OH, S.; KIM, M. *Polymer*, 39, 12, 1998, p.2479-2487.

YU, L. et al. *Polymer blends and composites from renewable resources*. Progress in Polymer Science. Vol. 31, p. 576-602, 2006.

ZAN, L., WANG, S., FA, W., HU, Y., TIAN, L., DENG, K. *Soli-phase photocatalytic degradation of polystyrene with modified nano-TiO₂ caralyst*. Polymer. Vol. 47, p. 8155-8162, 2006.

ZAO, H.; LI, R. K. Y. *Mechanical Properties and Fracture Mechanisms of Al₂O₃/Polypropylene Nanocomposites*. 11th International Conference on Fratura, Turin, 2005

ZAO, H. et al. *Influence of surface-modified TiO₂ nanoparticles on fracture behavior of injection molded polypropylene*. Mater. Sci. China. vol. 2, p. 9-15, 2008.

ZHOU, Y., RANGARI, V., MAHFUZ, H., JEELANI, S., MALLICK, P. K. *Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites*. Mater Sci Eng, vol. 402, p. 109–17, 2005.

CAPÍTULO X

PUBLICAÇÕES RELACIONADAS

FONSECA, F. M. C.; PATRICIO, P. S. O.; ORÉFICE, R. L.; Influência da incorporação de nanopartículas de TiO_2 na morfologia e nas propriedades mecânicas de compósito potencialmente biodegradável. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 10^oCBPol, 2009, Foz do Iguaçu-PR. Anais. Foz do Iguaçu: Rafain Palace Hotel & Convention Center, Out. 2009.

PATRICIO, P. S. O.; FONSECA, F. M. C.; ORÉFICE, R. L.; Influência do processamento na morfologia de compósito de PHB/PP com TiO_2 nanoparticulado. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 10^oCBPol, 2009, Foz do Iguaçu-PR. Anais. Foz do Iguaçu: Rafain Palace Hotel & Convention Center, Out. 2009.

FONSECA, F. M. C. Desenvolvimento e caracterização de blendas potencialmente biodegradáveis empregando poli(β -hidroxibutirato) (PHB) e polipropileno (PP). In: Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 18^oCBCIMAT, 2008, Porto de Galinhas. Apresentação em poster. Hotel Summerville Resort - PE: Porto de Galinhas Nov. 2008.