KLEBER VACCIOLI

ESTUDO DA BLEND A PBAT/PLA COM CARGAS

São Paulo
2015

KLEBER VACCIOLI

ESTUDO DA BLEND A PBAT/PLA COM CARGAS

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção de título de Mestre em
Ciências.

São Paulo
2015

KLEBER VACCIOLI

ESTUDO DA BLEND A PBAT/PLA COM CARGAS

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção de título de Mestre em
Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof.^a. Dr.^a. Ticiane Sanches Valera

São Paulo
2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Vaccioli, Kleber

ESTUDO DA BLENDA PBAT/PLA COM CARGAS / K. Vaccioli -- versão
corr. -- São Paulo, 2015.
116 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Compósitos 2.Blendas 3.Polímeros I.Universidade de São Paulo. Escola
Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho à minha esposa Denyse, pelo apoio, incentivo, paciência, compreensão e acima de tudo, por seu amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela oportunidade de vivenciar a cada dia a dádiva da vida.

À minha família, meus pais Ari e Ana, minha irmã Karina e meu cunhado Rodrigo por todo apoio e incentivo em todos os momentos, durante minha trajetória acadêmica. E à minha esposa Denyse por sempre estar ao meu lado, incondicionalmente, auxiliando, apoiando e me incentivando em todos os momentos.

À Prof.^a Dra. Ticiane Sanches Valera pela orientação, apoio e incentivo ao longo de todo este trabalho. Por sua paciência e dedicação em me ensinar os verdadeiros valores da carreira acadêmica.

À Prof.^a Dra. Nicole Raymonde Demarquette pelo apoio e incentivo no início da minha carreira acadêmica, e por me fazer compreender que um dia, eu poderia ser muito mais do que técnico de laboratório.

Aos meus amigos do laboratório, que considero como minha segunda família: Natália, Carla, Fernanda, Eder, Douglas, Camila, Suellen, Anita e Letícia. Obrigado pelo carinho e amizade, pelo companheirismo e paciência e acima de tudo pelo respeito e admiração que desenvolvemos uns pelos outros.

Ao grande amigo Thiago, não somente por sua parceria e atuação neste trabalho, mas também por sua perseverança, paciência, compreensão, companheirismo e amizade.

À minha amiga Luciana, por sua amizade, incentivo e ajuda em diversos momentos durante essa trajetória.

Ao Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fechine, por sua amizade ao longo de todos esses anos, pelo incentivo e auxílio em diversos momentos da minha trajetória acadêmica.

À Prof.^a Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza, pelo auxílio em diversos momentos deste trabalho e incentivo ao longo da minha trajetória acadêmica.

A todos os amigos, colegas, funcionários e professores que direta ou indiretamente foram essenciais para conclusão do meu trabalho.

À Capes pelo suporte financeiro.

Os dois dias mais importantes
da sua vida são: o dia em que você nasceu,
e o dia em que você descobre o porquê.
(Mark Twain)

RESUMO

Neste trabalho compósitos foram obtidos a partir da blenda comercial 100% biodegradável Ecovio® C2224 da BASF, uma blenda formada por 55% em massa de um copoliéster biodegradável, o Ecoflex® (poli[(adipato de butileno)-co-(tereftalato de butileno)]) e 45% em massa de PLA poli(ácido láctico). Como carga, utilizaram-se dois tipos de argilas comerciais do grupo das esmectitas, ambas predominantemente montmorilonitas: Cloisite Sódica® e Cloisite 30B®. Também foi utilizado como carga a sílica coloidal comercial Aerosil 200®, com área superficial de 200 m²/g e diâmetro médio de partícula 12nm. Os compósitos estudados, ambos contendo 5% e 10% em massa de cargas, foram preparados em uma extrusora de rosca dupla, acoplada a um reômetro de torque. O estudo foi dividido em três etapas: 1ª) etapa: Obtenção e caracterização dos compósitos de Ecovio®/ argila e Ecovio® / sílica; 2ª) etapa: Avaliação da fotodegradação do Ecovio® puro e dos compósitos obtidos; 3ª) etapa: Avaliação da biodegradabilidade do Ecovio® puro e dos compósitos após exposição em câmara de UV. As propriedades mecânicas dos compósitos antes e depois de serem submetidos à exposição em câmara de UV foram avaliadas por ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto Izod. Os resultados obtidos na 1ª etapa deste trabalho indicaram aumento nos valores de módulo de elasticidade de todos os compósitos, em relação à blenda pura. Destacam-se as composições com 5% e 10% em massa de sílica coloidal, que apresentaram aumentos de até 115% nos valores de módulo de elasticidade, sem perdas significativas em resistência à tração, alongamento e resistência ao impacto, quando comparadas à fase matriz. Na 2ª etapa, a partir de 20 dias de exposição, todas as composições (blendas e compósitos) apresentam redução nas propriedades mecânicas em função do aumento do tempo de exposição à radiação UV. Na 3ª etapa, independente do tipo ou teor de carga presente na blenda, todas as composições apresentaram índices de biodegradabilidade, depois de 120 dias, de 40 a 60%, devido à prévia exposição à radiação UV.

Palavras-Chave: Compósito, Biodegradável, blenda PBAT/PLA.

ABSTRACT

In this work, composites were prepared with 100% biodegradable commercial blend Ecovio[®] C2224 BASF, a polymer blend composed of 55 wt% of a biodegradable copolyester, the Ecoflex[®], poly [(butylene adipate) -co- (butylene terephthalate)], and 45 wt% of PLA poly(lactic acid). Two types of commercial clays of the smectite group, predominantly montmorillonites, were used as fillers: Cloisite Na⁺[®] and Cloisite 30B[®]. The commercial colloidal silica Aerosil 200[®], with a surface area of 200 m²/g and an average particle diameter of 12 nm, was also used as filler. The composites containing 5 and 10 wt% of filler were obtained in a twin screw extruder coupled to a torque rheometer. This study was divided in three steps: 1st) Preparation and characterization of Ecovio[®]/clay and Ecovio[®]/silica composites; 2nd) Evaluation of the photodegradation of pure Ecovio[®] and of the composites; 3rd) Biodegradability assessment of pure Ecovio[®] and composites after exposure to UV chamber. The mechanical properties of the composites before and after the exposition to UV were evaluated by tensile and Izod impact strength. The results obtained in the 1st step showed an increase in the tensile modulus of all blends, especially for the compositions with 5 and 10 wt% of colloidal silica, which presented an increase of 115% in their tensile modulus values without significant reduction in impact and tensile strength and elongation, when compared to the pure blend. In the 2nd step, from 20 UV exposure days, all compositions (blends and composites), presented a significant reduction in the mechanical properties as a function of the increase of the UV radiation exposure time. In step 3, regardless of the filler type or content, all blend compositions showed biodegradability index, after 120 days, of 40 to 60%, due to the prior UV exposure.

Keywords: composite, Biodegradable, PBAT / PLA blend.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da fórmula estrutural do mero do PLA.	15
Figura 2- Representação do mecanismo de dimerização do ácido láctico	16
Figura 3- Mecanismo de polimerização do PLA via abertura de anel.	17
Figura 4–Representação da unidade estrutural do mero do PBAT.....	18
Figura 5- Características do Ecoflex [®] , do PLA e do Ecovio [®]	20
Figura 6 - Representação esquemática da morfologia da blenda PBT/ABS compatibilizado pelo copolímero MMA-GMA.....	23
Figura 7- Unidades estruturais de argila: a) tetraedros de sílica, b) octaedros de hidróxido de alumínio.	26
Figura 8 - Estrutura cristalina de uma esmectita em vista estereoscópica.....	27
Figura 9 - Representação do crescimento de partículas de sílica.....	28
Figura 10 - Representação das três morfologias mais comum para compósitos poliméricos com argila. Microcompósito (a), Nanocompósito intercalado (b), Nanocompósito esfoliado (c).....	31
Figura 11 - Representação do mecanismo geral de foto-oxidação em polímeros.	35
Figura 12 - Mecanismo de reação fotoquímica Norrish tipo I e II em grupos carbonila na cadeia principal.	36
Figura 13 - Mecanismo Norrish II para foto-oxidação do PLA: (a) cadeia PLA sob irradiação UV, (b) estado de excitação fotofísica,(c) oxidação e reações de cisão de cadeia.	37
Figura 14- Mecanismo proposto por Bocchini et al para a foto-degradação do PLA.	38
Figura 15 - Principais selos internacionais de certificação da compostabilidade para polímeros.	45
Figura 16 - Aparato vibracional desenvolvido para adição de cargas na extrusora.	49
Figura 17 - Representação do processo de extrusão, resfriamento e pelletização dos compósitos.....	50
Figura 18 - Representação do aparelho respirômetro de Bartha.	52
Figura 19 - Gráfico ilustrativo da produção diária de CO ₂ (mg.g ⁻¹ de resíduo seco).	54

Figura 20 - Gráfico ilustrativo do somatório da produção diária de CO ₂ (mg.g ⁻¹ de resíduo seco).	54
Figura 21 - Resultados das propriedades mecânicas de resistência à tração.	61
Figura 22 - Resultados das propriedades mecânicas de módulo de elasticidade.....	61
Figura 23 - Resultados da propriedade de alongamento máximo na ruptura.	62
Figura 24 - Resultados das propriedades mecânicas obtidos em ensaio de resistência ao impacto Izod sem entalhe, para Ecovio® puro e para os compósitos de Ecovio®/ argila e Ecovio®/ sílica.....	62
Figura 25 - Micrografias da superfície de fratura das amostras de Ecovio® puro com aumento de 5.000 e 10.000 vezes.	65
Figura 26 - Micrografias da superfície de fratura das amostras de Ecovio® com 10% em massa de sílica coloidal com aumento de 5.000 e 10.000 vezes.	66
Figura 27- Micrografias da superfície de fratura das amostras de Ecovio® com 10% em massa de sílica coloidal com aumento de 80.000 e 120.000 vezes.	67
Figura 28- Gráfico da análise de EDS para as amostras de Ecovio®/sílica coloidal.	67
Figura 29 - Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 5% em massa de argila Cloisite Sódica, com aumento de 5.000 e 10.000 vezes.	68
Figura 30- Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 5% em massa de argila Cloisite Sódica, com aumento de 10.000 vezes.	69
Figura 31- Gráfico da análise de EDS para as amostras de Ecovio®/Cloisite sódica com 5% em massa.	69
Figura 32 - Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 10% em massa de argila Cloisite Sódica, com aumento de 5.000 e 10.000 vezes.	70
Figura 33- Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 10% em massa de argila Cloisite Sódica, com aumento de 10.000 vezes.	71
Figura 34- Gráfico da análise de EDS para as amostras de Ecovio®/Cloisite sódica com 10% em massa.	71
Figura 35 - Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 5% em massa de argila Cloisite 30B, com aumento de 5.000 e 10.000 vezes.	72
Figura 36- Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 5% em massa de argila Cloisite 30B, com aumento de 10.000 vezes.....	73

Figura 37- Gráfico da análise de EDS para as amostras de Ecovio®/Cloisite 30B com 5% em massa.	73
Figura 38 - Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 10% em massa de argila Cloisite 30B, com aumento de 5.000 e 10.000 vezes.	74
Figura 39- Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 10% em massa de argila Cloisite 30B, com aumento de 10.000 vezes.....	75
Figura 40- Gráfico da análise de EDS para as amostras de Ecovio®/Cloisite 30B com 10% em massa.	75
Figura 41 - Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra de Ecovio® puro.	77
Figura 42 - Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra de Ecoflex® puro.	78
Figura 43 - Fotografia de um lote de amostras de Ecovio® puro exposto à radiação UV por 40 dias.	80
Figura 44 - Fotografia das amostras de Ecovio® puro após 40 dias de exposição à radiação UV.	84
Figura 45 - Índice de carbonila da superfície das amostras expostas à radiação UV.	86
Figura 46 - Índice de carbonila do bulk das amostras expostas à radiação UV.	86
Figura 47 - Índice de hidroxila da superfície das amostras expostas à radiação UV.	88
Figura 48- Teores de turbidez obtidos em análise de UV-vis.	90
Figura 49- Amostras solubilizadas em THF para avaliação experimental de solubilidade.	92
Figura 50 - Gráfico da evolução do processo de biodegradação em função do tempo para os compósitos de Ecovio com argila Cloisite Sódica.	96
Figura 51 - Gráfico da evolução do processo de biodegradação em função do tempo para os compósitos de Ecovio com argila Cloisite 30B.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades do PLA	17
Tabela 2- Propriedades gerais do Ecoflex®	19
Tabela 3- Propriedades mecânicas do PLA, Ecoflex® e Ecovio®	20
Tabela 4- Propriedades mecânicas para os três grades do Ecovio® Fonte: [25,26,27].	21
Tabela 5 - Classificação do teste de biodegradação em função do crescimento de colônia.	41
Tabela 6- Tipos de micro-organismos e condições de proliferação.	41
Tabela 7 -Propriedades do Ecovio® F-BlendC2224.	47
Tabela 8 - Parâmetros de injeção utilizados na confecção dos corpos de prova.	51
Tabela 9 - Produção diária de CO ₂ (mg.g ⁻¹ de resíduo seco).	53
Tabela 10 - Somatório da produção diária de CO ₂ (mg.g ⁻¹ de resíduo seco).....	54
Tabela 11 - Temperaturas de transição vítrea, de cristalização a frio e de fusão obtidas através de análise de DSC.....	78
Tabela 12- Propriedades mecânicas do Ecovio® puro.	81
Tabela 13- Propriedades mecânicas do compósito de Ecovio®/Sílica com 5% em massa.	81
Tabela 14- Propriedades mecânicas do Ecovio®/Sílica com 10% em massa.	81
Tabela 15- Propriedades mecânicas do compósito de Ecovio®/Cloisite Sódica com 5% em massa.	82
Tabela 16- Propriedades mecânicas do Ecovio®/Cloisite Sódica com 10% em massa.	82
Tabela 17- Propriedades mecânicas do compósito de Ecovio®/Cloisite 30B com 5% em massa.	82
Tabela 18- Propriedades mecânicas do Ecovio®/Cloisite 30B com 10% em massa.	83
Tabela 19 - Nomenclatura abreviada utilizada para representar o Ecovio® puro e os compósitos.....	85
Tabela 20 - Valores de Mn, Mw e polidispersão (Mw/Mn) das amostras de Ecovio® puro e para os compósitos obtidos com 5% e 10% em massa e expostos à radiação UV por diferentes períodos.	89
Tabela 21-Valores em porcentagem mássica residual das composições solubilizadas avaliadas.....	91

Tabela 22-Percentual total de biodegradação em 120 dias para o Ecovio puro, Ecovio/ Cloisite sódica e Ecovio/ Cloisite 30B	94
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABICOM	Associação Brasileira de Biopolímeros Compostáveis e Compostagem
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ABS	Copolímero Acrilonitrila-co-Butadieno-co-Estireno
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Refletância Total Atenuada
CEN	European Committee for Standardisation
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DIN	Deutsches Institut für Normung
DRIFT	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho por Refletância Difusa
DRX	Difração de Raios-X
DS	Desenvolvimento Sustentável
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ESALQ	Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
IC	Índice de Carbonila
ISO	International Organisation for Standardization
JIS	Japanese Institute for Standardization
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA-GMA	Metacrilato de Metila-Metacrilato de Glicidila
MMT	Montmorilonita
NBR	Norma Brasileira aprovada pela ABNT
OH	Radical Hidróxi
PBAT	Poli(adipato de butileno)-co-(tereftalato de butileno)
PBS	Polibutileno succinato

PBT	Polibutileno tereftalato
PCL	Poli(caprolactona)
PDLA	Poli(ácido D-láctico-co-L-láctico)
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Polietileno tereftalato
PGA	Ácido poliglicólico
PHB	Poli(hidroxibutirato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PLLA	L-Poliácido láctico
PMMA	Polimetilmetacrilato
PO•	Radical Alcóxi
POOH	Hidroperóxidos
POOP	Peróxidos
PSM	Separação de gases por meio de membranas poliméricas
PVA	Acetato de polivinila
RSU	Resíduos sólidos urbanos
SAN	Estireno acrilonitrilo
TG	Termogravimetria
THF	Tetrahidrofurano

LISTA DE SÍMBOLOS

M	Molar
Meq	Miliequivalente
$\bar{M}_n$	Massa molar média numérica
$\bar{M}_w$	Massa molar média ponderada
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Polidispersão
ppm	Partes por milhão
®	Marca registrada
T_{cc}	Temperatura de cristalização à frio
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
UV	Ultravioleta
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1. Introdução	9
Generalidades	9
1.2.Objetivos	13
2. REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1. Polímeros Biodegradáveis	14
2.2. Poli (ácido láctico) - PLA	15
2.2.1 Polimerização do PLA	15
2.2.2 Propriedades do PLA	17
2.3. Poli[(adipato de butileno)-co-(tereftalato de butileno)]- PBAT	18
2.3.1 Características gerais do PBAT	19
2.4. Ecovio®	20
2.5. Blendas poliméricas	22
2.6. Argilas	24
2.6.1. Características das argilas	24
2.6.2. Argilominerais	25
2.6.3. Estrutura dos Argilominerais	25
2.6.4. Argilas Montmorilonitas	26
2.7. Sílica coloidal	27
2.8. Compósitos Poliméricos	28
2.8.1. Nanocompósitos poliméricos	29
2.8.2. Nanocompósitos poliméricos com argilas esmectitas	30
2.8.3. Nanocompósitos poliméricos de matriz PBAT/PLA	31
2.9. Degradação de polímeros	32
2.9.1. Fotodegradação	32
2.9.1.1.Fotólise e foto-hidrólise	34
2.9.1.2.Mecanismos de fotodegradação	34
2.9.1.3.Avaliação da Fotodegradação em polímeros	39
2.9.1.4. Mecanismos de fotoestabilização	39
2.9.2. Biodegradação	40

2.9.3.	Mecanismos de biodegradação	41
2.9.3.1.	Hidrólise enzimática	43
2.9.3.2.	Oxidação enzimática	43
2.9.3.3.	Biofilme	43
2.10.	Compostagem	44
2.11.	Avaliação da biodegradabilidade em polímeros	46
3.	Materiais e métodos	47
3.1.	ECOVIO®	47
3.2.	Cargas	48
3.2.1.	Argila Cloisite 30B®	48
3.2.2.	Argila Cloisite Sódica®	48
3.2.3.	Sílica coloidal Aerosil 200®	48
3.3.	Obtenção dos compósitos	48
3.3.1.	Processamento	48
3.3.2.	Obtenção dos corpos de prova	51
3.4.	Ensaio de fotodegradação	51
3.5.	Ensaio de biodegradação	52
3.5.1.	Respirômetro de Bartha	52
3.5.2.	Preparação das amostras	53
3.5.3.	Preparação e caracterização do inoculo	53
3.5.4.	Preparação dos respirômetros	55
3.5.5.	Procedimento analítico	55
3.5.6.	Avaliação da biodegradação	55
3.6.	Caracterização	56
3.6.1.	Ensaio de Resistência à tração	57
3.6.2.	Resistência ao impacto Izod sem entalhe	57
3.6.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
3.6.4.	Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)	57
3.6.5.	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho	58
3.6.6.	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	58
3.6.7.	Espectroscopia no UV-vis	58

3.6.8. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	59
4. Resultados e Discussão	60
4.1. 1ª Etapa: Caracterização dos compósitos de Ecovio®/ argila e Ecovio®/ sílica	60
4.1.1. Propriedades mecânicas	60
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
4.1.3. Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)	64
4.1.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	77
4.2. 2ª Etapa: Avaliação do efeito da fotodegradação do Ecovio® e dos compósitos de Ecovio®/ argila e Ecovio®/ sílica	79
4.2.1. Propriedades mecânicas	80
4.2.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho	85
4.2.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	88
4.2.4. Espectroscopia no UV-vis	90
4.3. 3ª Etapa: Avaliação do efeito da fotodegradação nas propriedades de biodegradação do Ecovio® puro e dos compósitos de Ecovio®/ Cloisite sódica e Ecovio®/ Cloisite 30B	93
5. Conclusão	100
6. Sugestão para trabalhos futuros	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
APÊNDICE a	110

1. INTRODUÇÃO

Generalidades

A incessante busca do ser humano por melhores condições de vida tem motivado o homem a explorar e desenvolver os recursos naturais ao seu redor. Ao longo dos séculos se aprimorou mecanismos de extração e transformação de matérias primas, tornando-as elementos indispensáveis para a sociedade como: o papel, gomas e resinas; o vidro e materiais cerâmicos e metais como o ferro, ouro, prata, cobre, dentre outros. ^[1,2] Com a evolução do conhecimento e da tecnologia, deixamos de nos limitar apenas à extração e transformação das substâncias naturais, passando a desenvolver nossa própria matéria prima, dando origem a uma Era de materiais sintéticos. Desde então, processos para a fabricação de materiais poliméricos sintéticos a base de petróleo se desenvolveram cada vez mais e em pouco tempo passou a existir uma grande variedade desses materiais com características atraentes como resistência mecânica e térmica, condutividade elétrica, translucidez e flexibilidade. ^[3,4]

Nos últimos cinquenta anos, diversos materiais poliméricos sintéticos têm sido desenvolvidos e aprimorados, sendo amplamente empregados em quase todas as áreas da indústria: peças automobilísticas, componentes de máquinas, carcaças de eletroeletrônicos, brinquedos, utensílios domésticos e embalagens, substituindo outros materiais como: metais, cerâmicos, borracha e madeira. Isso se deve não somente pelo seu baixo custo, mas também por características como baixa densidade, fácil moldagem, boa processabilidade, resistência à corrosão, resistência a ataques biológicos e intempéries, proporcionando ao produto final, menor preço e maior durabilidade. Por outro lado, características como estas podem se tornar um grande problema quando se pensa no descarte final desse material.

Por muito tempo, não se levou em consideração os problemas ambientais que poderiam ser gerados pelo descarte indevido dos materiais plásticos sintéticos, em sua maioria, na condição de lixo doméstico ou industrial e constantemente depositados em aterros ou lixões a céu aberto ou mesmo descartados indevidamente em sistemas fluviais ou terrenos abandonados.

A maioria dos polímeros sintéticos pode permanecer quimicamente inerte e sem sinais de degradação por muito tempo no meio ambiente, pois muitos desses polímeros ainda conservam suas propriedades físicas e químicas por muitos anos, mesmo expostos a intempéries ou em contato com micro-organismos.^[5]

Grande parte dos plásticos utilizados em larga escala, principalmente como embalagens e descartáveis, os denominados *commodities*, são termoplásticos, uma classe de polímeros que podem ser reciclados e reprocessados mais de uma vez sem apresentar grandes perdas em suas propriedades físico-químicas, desde que não estejam presentes outras substâncias que possam atuar como materiais contaminantes durante o reprocessamento.^[6] No entanto, o maior problema ambiental está relacionado ao destino final destes materiais plásticos, em virtude principalmente do descarte indevido e do alto custo agregado no processo de separação para reciclagem mecânica, neste caso, grande parte desses resíduos plásticos tem como destino final aterros ou lixões a céu aberto.

Em 2012, o consumo aparente (total produzido, acrescido do importado, menos o exportado) de plásticos no Brasil atingiu a marca de 7 milhões de toneladas, representando um crescimento de 4,5% em relação ao ano anterior e 44% em relação ao ano de 2000. Segundo a ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais), o volume de plásticos gerado pós consumo em 2012 foi de 3.262 toneladas sendo que apenas 21% desse resíduo foi destinado à reciclagem mecânica, esses dados apontam que aproximadamente 80% de todo material plástico produzido e ou consumido é utilizado apenas uma vez e depois descartado em aterros sanitários ou indevidamente em lixões, ruas e cursos d'água.^[7,8,9]

De acordo com a nova edição do Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, representando mais de 45% da população brasileira, no ano de 2013 foram gerados mais de 76 milhões de toneladas de RSU (Resíduos Sólidos Urbanos). Apenas 58,3% do RSU coletado têm destinação final adequada, outra parcela, que corresponde a 41,7% do que é coletado e totaliza 28,8 milhões de toneladas por ano, é depositada em lixões e aterros controlados, que pouco se diferenciam dos lixões a céu aberto, em termos de impacto ambiental.^[7]

Políticas ambientais foram criadas para combater esse problema, dentre elas destaca-se o ideal de desenvolvimento sustentável (DS) que visa entre outras coisas aliar o desenvolvimento econômico e tecnológico com políticas ambientais e sociais. Atualmente, as principais soluções para amenizar o impacto ambiental causado pelo descarte de resíduos plásticos são: reciclagem mecânica, incineração e utilização de polímeros biodegradáveis.

As principais motivações para pesquisas na área de biopolímeros e polímeros biodegradáveis estão relacionadas diretamente às políticas de sustentabilidade, tendo como base a preservação dos recursos naturais, a diminuição de impactos ambientais causados pelos processos de produção e refino de polímeros provenientes do petróleo e a escassez de combustíveis fósseis. Desse modo, a utilização de plásticos biodegradáveis representa uma solução viável e de curto prazo para amenizar grande parte dos problemas ambientais gerados principalmente pelo seu descarte, pois aliam um ciclo de vida curto quando devidamente descartados, a um processo atóxico de bioassimilação em solo.

Muito já foi desenvolvido com relação à melhoria das propriedades mecânicas e físico-químicas dos plásticos biodegradáveis, porém, apesar de uma variedade de materiais dessa classe já estarem disponíveis no mercado e alguns com ampla utilização, de acordo com estatísticas de mercado a produção mundial de bioplásticos em 2016 poderá atingir a marca de 6 milhões de toneladas, entretanto, se comparado à produção anual de plásticos convencionais que é de 280 milhões de toneladas, ainda há um longo caminho para que os polímeros biodegradáveis possam apresentar competitividade direta com a maioria dos polímeros sintéticos de larga utilização, principalmente no mercado de *commodities*, quando comparadas às suas propriedades e principalmente ao seu custo.^[9,10,11]

Diante deste cenário, blendas e compósitos poliméricos com matriz biodegradável vêm sendo cada vez mais, objeto de pesquisa e desenvolvimento por empresas e pela comunidade científica, pois apresentam uma alternativa eficiente e de baixo custo para melhorar principalmente as propriedades mecânicas da matriz polimérica biodegradável, resultando em materiais mais atraentes e competitivos para utilização na indústria.

Dentre inúmeras pesquisas na área de blendas e compósitos com matriz polimérica biodegradável, destacam-se trabalhos utilizando como matriz a blenda PBAT/PLA, um copoliéster totalmente biodegradável e semiflexível. Constituído em parte pelo poli[(adipato de butileno)-co-(tereftalato de butileno)] - PBAT, um polímero de origem fóssil, flexível e resistente, e em parte pelo Poli(ácido láctico) - PLA, um biopolímero rígido e frágil proveniente de fontes renováveis como o amido de milho e a cana de açúcar por exemplo. ^[9,10,11]

Diversos trabalhos sobre compósitos com polímeros biodegradáveis com adição de argilominerais como carga têm apresentado um efeito positivo com relação à estabilidade térmica, dimensional e melhor processabilidade em relação à matriz pura. ^[12,13,14] A utilização de nanopartículas de sílica coloidal como carga para compósitos dessa natureza, também vem sendo alvo de pesquisas por apresentar, em alguns trabalhos, aumento nas propriedades mecânicas de até 100% para nanocompósitos poliméricos com baixo teor de sílica (5% em massa) ^[15]. Em ambos os casos, a incorporação de cargas como argilominerais ou nanopartículas de sílica, apresentam uma alternativa viável e de baixo custo para melhorar as propriedades da matriz biodegradável, proporcionando um material mais atraente e competitivo para o mercado.

O presente trabalho propõe adicionar argilas comerciais do grupo das esmectitas e nanopartículas de sílica coloidal à mistura polimérica denominada Ecovio[®] (marca registrada BASF), formada por dois polímeros biodegradáveis, o poli[(adipato de butileno)-co-(tereftalato de butileno)] - PBAT ou Ecoflex[®] (também marca registrada BASF), e o Poli(ácido láctico) - PLA, um biopolímero totalmente biodegradável. O objetivo é que o compósito ou nanocompósito obtido possa trazer melhorias à mistura polimérica, e que as propriedades obtidas sejam comparáveis às dos polímeros que concorrem comercialmente com o Ecovio[®], ampliando sua aplicabilidade.

1.2.Objetivos

Este trabalho teve como objetivo a obtenção e o estudo sistemático de compósitos formados pela mistura ou blenda polimérica PBAT/ PLA, comercializada pela empresa BASF, com denominação comercial Ecovio[®], e três tipos de cargas, sendo estas: duas argilas comerciais, Cloisite 30B[®] e Cloisite Sódica[®] e um tipo específico de Sílica Coloidal comercializada como Aerosil 200[®].

O estudo e desenvolvimento destes compósitos visaram, entre outros aspectos:

- Melhorar as propriedades mecânicas da blenda PBAT/ PLA (módulo de elasticidade e resistência à tração), aumentando assim sua aplicabilidade;
- Avaliar a fotodegradação dos compósitos obtidos, por exposição à radiação UV dos mesmos em câmara de envelhecimento acelerado;
- Estudar o comportamento dos compósitos frente à biodegradação, após a fotodegradação.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são uma classe de polímeros que tem seu processo degradativo ativado por meio de síntese bioquímica enzimática ocasionada por micro-organismos como bactérias, fungos e algas, no qual consomem o material polimérico como alimento transformando-o em água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), energia e biomassa (húmus), podendo também ser susceptíveis a degradação não enzimática como a hidrólise e a fotólise.^[11,16]

Em se tratando de materiais poliméricos, o termo degradação, refere-se a qualquer mecanismo que leve a danos irreversíveis em algum tipo de propriedade do material. Os polímeros podem ser degradados por diversos mecanismos como fotodegradação, termodegradação, degradação mecânica, hidrólise, biodegradação, foto-oxidação e oxidação térmica.^[17] Podemos considerar então, que todos os polímeros são biodegradáveis, porém, em diferentes escalas de tempo. Os polímeros hoje considerados biodegradáveis são aqueles que conseguem se decompor rapidamente (de poucos meses até dois anos em média), enquanto a grande maioria dos polímeros (os ditos não biodegradáveis) leva centenas de anos para serem bioassimilados.

A origem dos plásticos biodegradáveis pode ser natural ou sintética, a partir de fontes renováveis ou de fonte fóssil. Em se tratando de polímeros biodegradáveis de origem natural, geralmente sua matéria-prima deriva de plantas, crustáceos, insetos, fungos e micro-organismos (celulose, amido, quitina, quitossana, ácidos algínicos, polipeptídeos e poliésteres bacterianos). No caso dos sintéticos, estes podem ser obtidos a partir de reações de polimerização gerando compostos como as policaprolactonas, as poliesteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos (PCL, PLA, PBAT, PGA e PVA).^[11,17]

Em relação ao descarte e destino final dos termoplásticos biodegradáveis, além da possibilidade de serem reciclados mecanicamente e reutilizados, por se tratar de materiais biodegradáveis, podem ser direcionados às unidades de compostagem ou

ambientes favoráveis a seu processo de biodegradação, o qual poderá ocorrer em semanas ou alguns meses.^[16]

2.2. Poli (ácido láctico) - PLA

O poli (ácido láctico) – PLA é um termoplástico biodegradável e biocompatível da família dos poliésteres alifáticos. Sintetizado a partir do ácido láctico, obtido de fontes renováveis através da fermentação bacteriana de produtos agrícolas que contenham carboidratos como o amido de milho, cana-de-açúcar, beterraba, trigo e batata.^[11,18,19]

Embora alguns copolímeros baseados em PLA já sejam utilizados há mais de quarenta anos em aplicações biomédicas, foi somente a partir da última década que despertou o interesse comercial em função da sua biodegradabilidade.^[20] A Figura 1 apresenta uma representação da fórmula estrutural do mero do PLA.

Figura 1 – Representação da fórmula estrutural do mero do PLA.

Fonte: [19]

2.2.1 Polimerização do PLA

O ácido láctico é uma molécula quiral, apresenta dois estéreo-isômeros, L- e D- ácido láctico, podendo ser biologicamente ou quimicamente sintetizado. Porém, o ácido láctico sintetizado biologicamente produz quase que exclusivamente o L-ácido láctico, gerando um produto com menor massa molecular, o L-poliácido láctico - PLLA.

Por outro lado, o processo químico leva a várias taxas de L- e D- ácido láctico, formando um diéster cíclico, o lactato, como um passo intermediário na produção do PLA. No entanto, o ácido láctico não pode ser diretamente polimerizado devido à formação de moléculas de água durante a reação de polimerização, ocorrendo degradação e formação de produtos de baixa massa molecular. Em vez disso, o ácido láctico é dimerizado cataliticamente formando então um lactídeo.^[10,11,19] Este mecanismo é ilustrado pela Figura 2.

Figura 2- Representação do mecanismo de dimerização do ácido láctico

Fonte: [10]

Neste caso, o PLA de alta massa molecular pode ser produzido por polimerização a partir da abertura do anel do lactídeo, utilizando catalisadores metálicos como o cloreto de estanho (II).^[10]

O processo de polimerização por abertura de anel do lactato, representado pela Figura 3, leva a formação de dois enantiômeros L- e D- ácido láctico, no qual tem a vantagem de produzir polímeros com maiores massas molares, permitindo o controle das propriedades finais do PLA por ajuste das proporções e sequências das unidades de L- e D- ácido láctico. Dependendo do lactídeo dimérico, o PLA obtido poderá ser amorfo ou altamente cristalino.

Devido a estereorregularidade dos lactídeos estar diretamente relacionada à cristalinidade do PLA, o poli(ácido D-láctico-co-L-láctico) - PDLA e o poli(ácido L-diláctico) - PLLA apresentam-se como polímeros semicristalinos, enquanto que o poli(mesodiláctico) torna-se amorfo.^[17,18,19,20]

Figura 3- Mecanismo de polimerização do PLA via abertura de anel.

Fonte:[10]

2.2.2 Propriedades do PLA

O PLA é um termoplástico que apresenta propriedades similares às de alguns dos polímeros provenientes de fontes fósseis,^[21] como o polietileno tereftalato (PET), pois apresenta elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, biocompatibilidade e facilidade de moldagem. Suas propriedades térmicas e mecânicas são superiores, se comparadas às de outros poliésteres alifáticos biodegradáveis, como o polibutileno succinato – PBS, o polihidroxibutirato – PHB e a policaprolactona – PCL.^[19,22] A Tabela 1 apresenta as principais propriedades do PLA

Tabela 1- Propriedades do PLA

Densidade (g/cm ³)	Índice de fluidez (g/10min)	Massa molar ponderada média $\overline{M}_w$	Temperatura de transição vítrea T _g (°C)	Temperatura de fusão T _m (°C)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência ao impacto Izod sem entalhe (J/m)
1,23-1,25	2,0-37	300.000	50-60	160-180	598-950	1,5 - 4	24-33

Fonte [10].

Devido sua elevada transparência e baixa taxa de cristalização, o PLA vem sendo utilizado na fabricação de filmes bi-orientados, embalagens termoformadas, garrafas moldadas por sopro, na confecção de fibras para indústria têxtil, sacolas plásticas e filmes para agricultura. Por ser um material biocompatível, o PLA também é

utilizado na área médica, como parafusos e próteses para implantes cirúrgicos, sistemas de administração controlada de medicamentos e fibras para sutura.^[11,17]

O principal mecanismo de degradação do PLA é a hidrólise, seguido pela biodegradação bacteriana.^[18] A taxa de degradação por hidrólise pode ser catalisada por ácidos ou bases fazendo com que o PLA se degrade em semanas ou meses, dependendo do teor de umidade e temperatura a que estiver submetido, tanto em condições aeróbias como anaeróbias. No entanto, em condições favoráveis ao uso, o PLA é um termoplástico muito estável, mantendo suas características e propriedades por anos.^[18,13,24]

2.3. Poli[(adipato de butileno)-co-(tereftalato de butileno)]- PBAT

O PBAT é um copolímero alifático/aromático aleatório totalmente biodegradável, quando submetido ao processo de compostagem. Proveniente de fontes fósseis, este polímero deve a sua biodegradabilidade ao grupo adipato de butileno e sua estabilidade e propriedades mecânicas ao grupo tereftalato, entretanto, devido à estrutura aleatória do copolímero, como representado na Figura 4, o PBAT não apresenta um alto grau de cristalinidade e, conseqüentemente, um menor módulo e rigidez, quando comparado aos homopolímeros alifáticos ou aromáticos poli(butileno adipato) e poli(tereftalato de butileno).^[18]

Figura 4—Representação da unidade estrutural do mero do PBAT.

Fonte: [18].

2.3.1 Características gerais do PBAT

O PBAT é um candidato em potencial para aplicação em produtos amplamente manufaturados em PEBD (polietileno de baixa densidade), principalmente filmes e embalagens nas áreas de: resíduos biológicos, horticultura, agricultura, produtos de higiene e aplicações domésticas. As principais características do PBAT em comparação ao PEBD são:^[10,25]

- Possibilidade de filmes com espessura mínima inferior a 15 µm;
- Propriedades mecânicas e aspecto similar ao PEBD;
- Maior resistência ao rasgo em relação ao PEBD;
- Alongamento na ruptura superior a 700%;
- Alta taxa de transmissão de vapor d'água;
- Excelentes soldabilidade e características de impressão.

A Tabela 2 apresenta as principais propriedades do PBAT comercializado pela empresa BASF, denominado Ecoflex®.

Tabela 2- Propriedades gerais do Ecoflex®.

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

Fonte: [25].

2.4. Ecovio®

Também produzido pela empresa BASF, o Ecovio® é uma blenda polimérica comercial, obtida pelo processo de extrusão entre o poli (adipato de butileno-co-tereftalato de butileno)- PBAT (proveniente de fontes fósseis) e o poli (ácido láctico) – PLA, obtido a partir de fontes renováveis.^[25]

Trata-se de uma blenda 100% biodegradável e completamente compostável. Seu processo de decomposição ocorre em poucas semanas, em ambientes propícios, como as centrais de compostagem, de acordo com as normas internacionais EN 13432 (europeia) e a ASTM D6400 (norte-americana).^[10,25,26]

Aliando as propriedades mecânicas de seus materiais constituintes, como mostra a Tabela 3, o Ecovio® apresenta-se como um termoplástico semiflexível e com boas propriedades mecânicas, indicado para a produção de filmes para agricultura, embalagens e sacolas plásticas em geral.^[26] A Figura 5 apresenta uma ilustração das propriedades da blenda Ecovio®, em função das características de seus constituintes.

Tabela 3- Propriedades mecânicas do PLA, Ecoflex® e Ecovio®.

Material	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento máx. (%)
PLA	~3500	~50
Ecoflex®	~100	~800
Ecovio®	~100-3500	~50-800

Fonte: [10].

Figura 5- Características do Ecoflex®, do PLA e do Ecovio®.

Fonte: [10].

O Ecovio[®] apresenta estrutura morfológica semicristalina e aspecto opaco. Por se tratar de uma blenda imiscível, apresenta dois pontos de fusão: 160-180°C (PLA) e 110-120°C (Ecoflex[®]), entretanto, é uma blenda estável termicamente até 230°C.^[27]

Devido às propriedades mecânicas distintas entre o Ecoflex[®] e o PLA, é possível obter uma blenda com diferentes características mecânicas em função da proporção dos seus componentes. Comercialmente, a BASF oferece três grades distintos para o Ecovio[®].^[25,26,27]

- Ecovio[®] F Blend C2224 (com 45% de PLA)
- Ecovio[®] F Film C2203 (com 32% de PLA)
- Ecovio[®] F Film C2332 (com 18% de PLA)

A Tabela 4 apresenta as principais propriedades mecânicas para os três grades do Ecovio[®] fornecido pela BASF.

Tabela 4- Propriedades mecânicas para os três grades do Ecovio[®] Fonte: [25,26,27].

Ecovio [®] (grade)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na ruptura %	Energia de falha (teste dyna) J/mm
C2224	520 - 750	27 - 35	250 - 320	38
C2203	280 - 840	30 - 39	330 - 430	42
C2332	180 - 300	15 - 30	420 - 480	55

Por se tratar de uma blenda constituída por dois polímeros termoplásticos, o Ecovio[®] pode ser reprocessado e reciclado, no qual seus produtos podem ser obtidos por extrusão, injeção, sopro ou termoformagem.

Dentre os principais produtos manufaturados que podem ser obtidos com Ecovio[®], pode-se citar: ^[10]

- Filmes e embalagens flexíveis em geral;
- Sacolas plásticas (compostáveis);
- Recobrimento de papel (*extrusion coating*);
- Tampas e embalagens semirrígidas;

2.5. Blendas poliméricas

Blendas poliméricas podem ser obtidas através da mistura de dois ou mais polímeros, resultando em um material que conjugue as propriedades funcionais de seus componentes. Desse modo, as blendas poliméricas tornaram-se uma alternativa de baixo custo para melhorar o desempenho dos polímeros convencionais sem que se tenha a necessidade de desenvolvimento de novos materiais ou aditivos. Atualmente, grande parte das pesquisas em blendas poliméricas está direcionada ao desenvolvimento de misturas contendo polímeros biodegradáveis e na compreensão de como controlar a morfologia desses materiais. ^[28,29]

Desse modo, as propriedades de uma blenda estão diretamente relacionadas à sua morfologia, que por sua vez, é determinada por fatores como:

- ✓ Propriedades reológicas dos polímeros formadores da blenda;
- ✓ Compatibilidade e miscibilidade dos componentes;
- ✓ Tensão interfacial entre os polímeros constituintes da blenda;
- ✓ Condições de processamento;
- ✓ Composição da mistura.

As blendas poliméricas podem ser classificadas em: miscíveis ou imiscíveis, no qual polímeros miscíveis termodinamicamente tendem a formar quando misturados, uma fase homogênea. No caso das blendas poliméricas imiscíveis, na presença de duas ou mais fases, é possível controlar melhor as propriedades da mistura. ^[30]

A morfologia de uma blenda polimérica está diretamente relacionada à razão de viscosidade dos polímeros constituintes, entretanto, quando os polímeros têm valores de viscosidade e concentração muito próximos é comum a formação da morfologia do tipo co-continua. ^[31,32] De maneira simplificada, pode-se definir que, para misturas poliméricas binárias formadas por polímeros A e B, por exemplo, existem três tipos de morfologia, dependendo da composição utilizada:

- Região onde a fase A encontra-se dispersa na matriz B;
- Região intermediária de inversão de fase onde A e B apresentam-se na forma contínua (morfologia co-continua ou lamelar);
- Região onde a fase B encontra-se dispersa na matriz A.

De uma forma geral, a maioria das blendas é constituída por polímeros termodinamicamente imiscíveis, porém, quando a miscibilidade entre os componentes da blenda é baixa, tem-se uma alta tensão interfacial, resultando em uma fraca adesão entre as fases, fragilizando a estrutura da blenda.

Em virtude disso, a presença de um agente compatibilizante pode reduzir a tensão interfacial entre os polímeros componentes, evitando o coalescimento das partículas, pois devido à habilidade do compatibilizante em permanecer na interface entre as fases é possível promover um aumento na área interfacial e consequentemente melhorar a transferência de tensões impostas ao sistema, resultando numa blenda com melhores propriedades mecânicas.^[29,30,33]

Uma representação da microestrutura esquemática da blenda polimérica PBT/ABS/MMA-GMA, é apresentada na Figura 6. Devido à imiscibilidade dos componentes, a blenda forma uma interface PBT/SAN, para compatibilizar essa blenda utilizou-se o copolímero aleatório MMA-GMA, sendo que o polímero PMMA é miscível no polímero SAN e o GMA possui um grupo epóxi funcional na sua estrutura que reage com os grupos carboxilas e hidroxilas dos finais de cadeias do PBT.^[34]

Figura 6 - Representação esquemática da morfologia da blenda PBT/ABS compatibilizado pelo copolímero MMA-GMA.

Fonte: Ito *et al*, 2004^[34]

No caso de misturas poliméricas ternárias, os principais fatores que afetam diretamente sua morfologia estão correlacionados à tensão interfacial entre os polímeros constituintes e a composição da mistura, no entanto, são estudados essencialmente quatro modelos fenomenológicos para prever a morfologia de blendas poliméricas ternárias:^[35]

- ✓ Coeficiente de espalhamento;
- ✓ Minimização da energia interfacial;
- ✓ Diferenças de tensões normais;
- ✓ Propriedades dos polímeros puros.

2.6. Argilas

Argila é uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo também conter outros minerais que não são considerados argilominerais (minerais acessórios), matéria-orgânica e outras impurezas. Quimicamente, os argilominerais, ou minerais característicos das argilas, são silicatos de alumínio hidratados, podendo conter outros elementos tais como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e lítio entre outros, ou por minerais não considerados argilosos como a calcita, a dolomita, o quartzo, carbonatos, óxidos metálicos e matéria orgânica.^[37,38]

O principal parâmetro adotado para definir argila, segundo as definições propostas, é o tamanho de partícula. Porém, essa questão causa divergências entre as áreas da engenharia, da geologia e da física. Um consenso adotado para essa questão estabelece que o termo argila seja usado para materiais com tamanho de partícula menor que $2\mu\text{m}$.^[39]

2.6.1. Características das argilas

Algumas das principais características das argilas: ^[39]

- Ocorrem naturalmente sob a forma de rochas;
- São compostas por materiais de granulometria muito fina;
- Constituídas basicamente por um conjunto de minerais chamados argilominerais;
- Adquirem dureza quando secas ou queimadas e plasticidade quando se adiciona uma quantidade mínima de água a sua composição.

2.6.2. Argilominerais

Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados e podem apresentar-se na forma de filossilicatos, ou seja, estrutura cristalinas em camadas por folhas contínuas de tetraedros de SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e di-valentes.^[14,38]

Os argilominerais são passíveis de troca catiônica, pois possuem íons fixados na superfície, entre as camadas e no interior dos canais do retículo cristalino. Essa capacidade de troca de cátions (CTC) se deve ao elevado potencial das argilas em reagir com cátions presentes em soluções, devido à presença de cargas negativas em sua superfície externa. Neste caso, as galerias passam a ser ocupadas por cátions inorgânicos que contrabalanceiam essas cargas negativas. Os cátions, quando hidratados, podem ser trocados por sais orgânicos, como, por exemplo, sais de amônio quaternário, tornando organofílica a superfície das camadas, permitindo a intercalação com moléculas poliméricas.^[14,40]

2.6.3. Estrutura dos Argilominerais

Os argilominerais mais utilizados na obtenção de compósitos poliméricos pertencem à família dos filossilicatos 2:1. Sua estrutura cristalina é constituída por duas folhas de tetraedros de sílica e uma folha central de octaedros de hidróxido de alumínio, unidas por oxigênios comuns às folhas, conforme representado na Figura 7. Este conjunto de três folhas compõem uma camada, com cerca de 1nm de altura, com dimensões laterais que variam de 30nm a até alguns micrometros, dependendo do tipo de argilomineral.^[41]

Figura 7- Unidades estruturais de argila: a) tetraedros de sílica, b) octaedros de hidróxido de alumínio.

Fonte: [41].

2.6.4. Argilas Montmorilonitas

Descoberta em 1847 na França (Montmorillon) por Damour e Savetat, a argila montmorilonita (MMT) pertence à família das esmectitas, sendo o tipo de argila mais utilizado para compósitos poliméricos.^[14]

Uma das principais propriedades das argilas esmectíticas é a capacidade de troca catiônica, no caso da montmorilonita, a maior parte dos cátions trocáveis está localizada no espaço interlamelar, resultando em elevada CTC.^[40,41]

Em geral, as argilas esmectitas têm essencialmente o mesmo arranjo estrutural, entretanto, diferem na composição química dos átomos substitucionais. A Figura 8 apresenta a estrutura genérica de uma esmectita, mostrando as folhas tetraédricas e a folha central octaédrica. Os cátions inorgânicos presentes nas galerias são normalmente Na^+ , Mg^{2+} ou Ca^{2+} .^[37]

Figura 8 - Estrutura cristalina de uma esmectita em vista estereoscópica.

Fonte: [41].

2.7. Sílica coloidal

Partículas de SiO_2 podem ser obtidas em dimensões nanométricas por meio da polimerização controlada de moléculas de $\text{Si}(\text{OH})_4$, a partir do ácido monosílico. Ao se supersaturar uma solução aquosa com ácido monosílico entre 100 e 200 ppm (solubilidade maior que a da sílica amorfa), na ausência de partículas sólidas de sílica, no qual esse excedente poderia ser depositado, ocorre a polimerização do ácido monosílico, formando espécies com maior massa molecular. ^[42]

Neste caso, a polimerização tende a formar moléculas esféricas com ligações silanol ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) no interior e grupos OH ligados às regiões periféricas. Essas moléculas iniciam a nucleação para o crescimento das partículas até o tamanho desejado. O tamanho das partículas está diretamente relacionado ao controle desse crescimento, pois a precipitação das moléculas na superfície induz tanto o crescimento quanto à aglomeração dessas partículas. Deste modo, o controle de crescimento de partículas versus aglomeração é feito por meio de temperatura, presença de sais e principalmente pelo pH da suspensão. ^[42,43] A Figura 9 apresenta um esquema de crescimento de partículas de sílica.

Figura 9 - Representação do crescimento de partículas de sílica.

Fonte: [43].

As sílicas coloidais comerciais podem ser encontradas na forma de pó ou suspensão. Na forma de pó, consistem em aglomerados de nanopartículas que em solução aquosa se dispersam em partículas individualizadas. A sílica coloidal em suspensão é mantida sob pH alcalino ($\text{pH} > 9$), no qual há uma grande quantidade de grupos hidroxila ligados à sua superfície, impedindo sua aglomeração por meio de repulsão elétrica.^[42,43]

2.8. Compósitos Poliméricos

Materiais compósitos podem ser definidos como sendo qualquer material multifásico com propriedades físicas e químicas distintas entre seus componentes, que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem.^[36] Desse modo, é imprescindível a combinação adequada das características dos materiais constituintes, pois um desses materiais deverá garantir a ligação entre eles por meio de uma fase contínua na estrutura (matriz) e outro

componente, (fase descontínua), denominada de reforço ou carga, com a função de gerar um material com melhores propriedades, principalmente mecânicas.

2.8.1. Nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais compósitos que têm como característica principal a presença de partículas dispersas na matriz com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica.^[44] Neste caso, o principal objetivo na obtenção dos nanocompósitos poliméricos é combinar as propriedades das partículas utilizadas como carga (em termos de propriedades mecânicas e térmicas), com a processabilidade e flexibilidade da matriz polimérica, utilizando baixos teores de carga (<10% em massa).^[45]

Nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos a partir de matrizes termoplásticas ou termofixas, no entanto, polímeros termoplásticos oferecem vantagens como: facilidade de processamento e moldagem, são reprocessáveis e recicláveis, apresentam maior resistência ao impacto e em alguns casos total biodegradabilidade.

Os nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos por quatro processos distintos:
[46,47]

- ✓ Delaminação e adsorção;
- ✓ polimerização in situ;
- ✓ Intercalação do polímero fundido;
- ✓ Síntese do próprio nanocompósito.

Em se tratando de nanocompósitos com cargas particuladas, estas podem ser de natureza metálica, cerâmica ou orgânica, apresentando geometria e ou morfologia cúbica, esférica ou lamelar. As propriedades mecânicas do compósito são diretamente influenciadas pela concentração, morfologia de dispersão e tamanho das partículas.^[48]

No caso da partícula dispersa possuir apenas uma das suas dimensões em escala nanométrica, o nanocompósito pode ser obtido através da intercalação de polímeros entre as camadas lamelares como, por exemplo, os argilominerais do grupo das esmectitas.

2.8.2. Nanocompósitos poliméricos com argilas esmectitas

As argilas esmectitas tem sido o tipo de argila mais utilizada para obtenção de compósitos poliméricos, com destaque para as argilas montmorilonitas comerciais. Essa família de argilominerais é composta por lamelas com espessura da ordem de 1 nm e comprimentos que variam de 100 a 1000 nm. Possuem elevada CTC, devido a maior parte dos cátions trocáveis estarem localizados no espaço interlamelar.^[14,40,41]

A inserção de argila em uma matriz polimérica pode resultar em um micro ou nanocompósito. Em ambos os casos, a morfologia de dispersão das cargas pode apresentar muitas variáveis de acordo com a natureza da argila, afinidade com a matriz polimérica e a metodologia de obtenção do compósito.

As morfologias mais comuns para compósitos poliméricos com argila são:

- Microcompósitos- Não há um afastamento das lamelas do filossilicato, impedindo assim a entrada do polímero na estrutura da argila. Nesse caso, a morfologia de dispersão pode ser fina e homogênea ou apresentar aglomerados de argila de acordo com a natureza química da argila e o método de obtenção do compósito.
- Nanocompósitos intercalados – Nesse caso ocorre uma interação interlamelar entre polímero e argila. Devido a um afastamento entre as lamelas de argila, macromoléculas de polímero conseguem interagir e entrar no espaço interlamelar da argila.
- Nanocompósitos esfoliados - Ocorre a separação total entre as lamelas de argila, resultando em uma distribuição uniforme das lamelas na matriz polimérica.

É importante ressaltar que, no caso dos nanocompósitos poliméricos, nunca temos um nanocompósito com morfologia totalmente intercalada ou esfoliada. Na prática, temos sempre uma mistura de morfologias com predominância de uma delas. A Figura 10 apresenta uma ilustração dos três tipos de compósitos citados:

Figura 10 - Representação das três morfologias mais comum para compósitos poliméricos com argila. Microcompósito (a), Nanocompósito intercalado (b), Nanocompósito esfoliado (c).

Fonte: [13].

2.8.3. Nanocompósitos poliméricos de matriz PBAT/PLA

Nanocompósitos poliméricos de matriz PBAT/PLA com adição cargas em escala nanométrica com teores inferiores a 10% em massa têm apresentado resultados positivos com relação à melhoria das propriedades mecânicas, estabilidade térmica e dimensional, propriedade de barreira a gases e melhor processabilidade em relação à matriz pura.

Segundo Mohapatra *et al*,^[12] com adição de argila Cloisite 30B[®] em teores de até 5% em massa, houve melhorias significativas da estabilidade térmica da blenda e melhor processabilidade. Dentre os trabalhos com adição de argilas esmectitas na matriz PBAT/PLA, destacam-se também pesquisas em processos de separação de gases por meio de membranas poliméricas (PSM). De acordo com Moraes *et al*,^[49] nanocompósitos de Ecovio[®] com teores de 1 e 3% de argila esmectita esfoliada e/ou parcialmente esfoliada, apresentaram um potencial para produção de membranas poliméricas planas com aplicações em separação de gases.

A utilização de nanopartículas de sílica coloidal como carga para compósitos dessa natureza, também vem sendo alvo de inúmeras pesquisas por apresentar

aumento da resistência à tração, sem grandes perdas no alongamento e na resistência ao impacto. Em Georgiopoulos *et al*,^[15] evidencia-se um aumento nas propriedades mecânicas de até 100% para nanocompósitos de matriz PBAT/PLA com baixo teor de sílica (5% em massa), enquanto que para compósitos com madeira esse efeito somente se reproduz à composições com 20% em massa.

2.9. Degradação de polímeros

O fenômeno de degradação em polímeros consiste em qualquer reação química capaz de alterar as características naturais ou inerentes ao seu uso e está diretamente relacionado à composição e estrutura química do material, forma de processamento e utilização.^[5] Os processos de degradação em polímeros podem ocasionar reações químicas intra ou intermoleculares como reações de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas, alterando, principalmente, suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas.^[5,17]

Em todos os tipos de degradação de polímeros, a primeira etapa, ou seja, o processo de iniciação está diretamente relacionado ao rompimento de uma ligação química covalente, seja na cadeia principal ou grupos laterais, gerando espécies reativas que propagarão o processo degradativo. Este processo de iniciação pode ser ocasionado por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica e ataque químico ou biológico.^[5]

2.9.1. Fotodegradação

Um dos processos degradativos mais comuns aos polímeros é o fenômeno da fotodegradação. Sob ação de luz solar, várias alterações químicas ocorrem na estrutura molecular dos polímeros em virtude da exposição à radiação ultravioleta emitida, ocasionando alterações físico-químicas aos materiais poliméricos.^[17]

A radiação ultravioleta situa-se na faixa de comprimentos de onda de 200 a 400 nm (luz não visível) e sua principal incidência está no espectro de luz irradiado pelo Sol

($\lambda > 290$ nm), porém, 95% da radiação UV que chega à superfície da Terra é do tipo UVA (320 – 400nm). Segundo Ranby e Rabick,^[50] esse tipo de radiação UV possui energia suficiente para romper as ligações covalentes presentes nas estruturas poliméricas e induzir à formação de novos grupos químicos e deste modo, iniciar o mecanismo degradativo do polímero, tendo como principais consequências: ^[51]

- ✓ Alterações de coloração;
- ✓ Perda de brilho;
- ✓ Diminuição da transparência;
- ✓ Fragilização mecânica;
- ✓ Formação de fissuras;
- ✓ Redução da massa molar;
- ✓ Cisão de cadeia e reticulação.

Os polímeros que possuem naturalmente em sua estrutura química grupos absorvedores de UV são susceptíveis à degradação fotoquímica. Exemplos típicos incluem o poliestireno e copolímeros de estireno, poliuretanos e poliésteres aromáticos e epóxidos. Alguns tipos de polímeros como o poli(metacrilato de metila), o polietileno e poliésteres alifáticos são fotoquimicamente estáveis entre 300 e 400 nm, pelo fato de não absorverem luz nestas faixas. Entretanto, a presença de agentes cromóforos como impurezas, resíduos de catalisadores, produtos da própria oxidação e substâncias adicionadas durante o processo de fabricação, fazem com que estes polímeros também sejam sensíveis à radiação UV. ^[5,17,52]

O processo de fotodegradação pode ser classificado em duas categorias: na ausência de oxigênio (fotodecomposição) e na presença de oxigênio (foto-oxidação). Segundo Fechine *et al.*^[52] todos os polímeros orgânicos não estabilizados são degradados sob exposição à luz solar na presença de oxigênio. Porém, a intensidade dessa foto-oxidação depende principalmente da natureza química do polímero, assim como, sua durabilidade varia de acordo com o tempo de exposição à radiação UV, profundidade da degradação, deterioração superficial e presença de aditivos estabilizantes na estrutura. ^[51,52]

2.9.1.1.Fotólise e foto-hidrólise

A cristalinidade do polímero é um fator determinante na possibilidade de ocorrência dessas duas reações. Como a difusão do oxigênio e água é bastante baixa nas regiões cristalinas, tanto a hidrólise como a oxidação normalmente ficam restritas às regiões amorfas do polímero, ou ocorrem com maior intensidade nestas regiões.^[5]

O termo fotólise destina-se às reações químicas de caráter degradativo ocasionados por exposição à radiação UV, no qual a cadeia polimérica principal é responsável pela absorção de luz. Já mecanismos de foto-hidrólise em condições de alta umidade, envolvem a degradação de polímeros hidrolisáveis, como no caso dos poliésteres. Neste caso, a exposição à radiação UV pode catalisar reações de esterificação, no qual, moléculas de água reagem com a ligação C-O-C do poliéster regenerando o ácido carboxílico e a hidroxila.^[53]

Grupos químicos cromóforos são passíveis de transição eletrônica ao absorver luz. No caso dos polímeros, os principais grupos cromóforos são as ligações duplas conjugadas, os anéis aromáticos e a ligação carbonila, agindo como iniciadores do processo fotoquímico.^[5]

É possível ocorrer um processo de degradação puramente por fotólise, desde que a energia contida na radiação UV seja suficiente para causar uma cisão de cadeia nos polímeros, porém, isto só ocorrerá em atmosfera inerte (vácuo, N₂ ou Ar). Na presença de atmosfera oxidativa (O₂ ou ar) ocorrerá, inevitavelmente, um processo de degradação foto-oxidativa, através da introdução de átomos de oxigênio nos radicais livres formados por cisão molecular, dando início a um processo cíclico de sucessivas reações autocatalíticas.^[54]

2.9.1.2.Mecanismos de fotodegradação

A seguir, o mecanismo geral da fotodegradação que ocorre para a maioria dos polímeros na presença de oxigênio é esquematicamente apresentado na Figura 11:

Figura 11 - Representação do mecanismo geral de foto-oxidação em polímeros.

Fonte: Batista *et al.*^[55]

Inicialmente, ocorre a absorção de luz UV pelo polímero (P), produzindo um estado excitado altamente energético (P^* - reação 1), podendo resultar na cisão homolítica de ligações, gerando os radicais livres ($P\cdot$ - reação 2). Durante a propagação, os radicais livres formados reagem com o O_2 (auto-oxidação – reação 3), iniciando o processo de degradação do polímero, com a formação de hidroperóxidos (POOH) e peróxidos (POOP). Entretanto, devido à instabilidade destes produtos formados, os mesmos podem se dissociar produzindo radicais alcóxi ($PO\cdot$) e hidroxí ($OH\cdot$), e desse modo, favorecendo reações autocatalíticas. Este tipo de radical é altamente reativo para a abstração de hidrogênio com formação de radicais poliméricos ($P\cdot$ – reação 4, 5 e 6), mantendo a continuidade da degradação do polímero.^[55,56] A terminação do processo de foto-oxidação pode ocorrer pela combinação dos radicais livres gerados na iniciação e durante a propagação, formando um produto estável. Essas reações são responsáveis pela auto-estabilização dos radicais livres, minimizando o processo de degradação do polímero.^[55,56]

Mecanismos Norrish tipo I e II são processos típicos de fotodegradação em poliésteres que podem ocorrer na presença de grupos carbonila em cadeias principais, laterais ou substituintes. A Figura 12 apresenta um exemplo de reação fotoquímica Norrish tipo I e II em grupos carbonila presentes na cadeia principal.

Figura 12 - Mecanismo de reação fotoquímica Norrish tipo I e II em grupos carbonila na cadeia principal.

Fonte: Rabek, J. F.^[54]

Ao observarmos os mecanismos de reação Norrish tipo I, nota-se a formação de radicais livres, que na presença de oxigênio tendem a uma reação oxidativa em cadeia; e em atmosfera inerte, poderão provocar a formação de reticulações ou iniciar um processo de cisão de cadeias. No caso da reação Norrish tipo II, ocorre a formação de uma ligação dupla, C=C, na extremidade da cadeia, favorecendo reações oxidativas ou cisão β. Em ambos os casos, a presença de grupos carbonila torna a macromolécula fotoquimicamente instável, mesmo em baixas concentrações podem iniciar processos auto-catalíticos reativos.^[5,17,57]

A Figura 13 apresenta esquematicamente, um mecanismo Norrish II para o processo de foto-oxidação do PLA, no qual ocorrem mudanças estruturais como cisão de cadeia, formação de ligações duplas e a formação de hidroperóxidos nos terminais da cadeia.^[57]

Figura 13 - Mecanismo Norrish II para foto-oxidação do PLA: (a) cadeia PLA sob irradiação UV, (b) estado de excitação fotofísica, (c) oxidação e reações de cisão de cadeia.

Fonte: Araújo, A.I.S.^[57]

A Figura 14 apresenta o mecanismo proposto por Bocchini *et al*^[58] para a foto-degradação do PLA com base na formação de grupos anidrido. Este mecanismo explica a formação de novos grupos carbonila como subprodutos da foto-degradação de poliésteres por meio de reações de cisão- β , resultando na formação de grupos anidrido.

A reação tem início com a abstração de um hidrogênio terciário da cadeia de PLA formando um radical $P \cdot$ terciário (1). Em seguida, ocorre a reação com oxigênio para formar um radical peróxido (2), que pode ser abstraído por outro hidrogênio a partir de um carbono terciário, formando um hidroperóxido e o radical $P \cdot$ inicial (3). Posteriormente, ocorre a reação de fotólise do hidroperóxido formado (4). Devido a formação de radicais $HO\cdot$ e $PO\cdot$ a reação pode continuar a evoluir por meio de cisão- β da cadeia, levando à formação de grupos anidrido(5).

Figura 14- Mecanismo proposto por Bocchini *et al* para a foto-degradação do PLA.

Fonte: Bocchini *et al.* ^[58]

Com relação ao mecanismo de fotodegradação e ou foto-oxidação do PBAT, por se tratar de um poliéster aromático alifático, o poli (butileno adipato-co-tereftalato) - PBAT apresenta dois diferentes grupos fotossensíveis: anéis de benzeno e grupos carbonila. Os anéis de benzeno presentes no domínio aromático podem inibir a fotodegradação por absorver e dissipar a energia UV. Entretanto, grupos carbonila presentes nas ligações éster absorvem a energia da radiação UV, podendo resultar em processos de cisão da cadeia principal via mecanismo de Norrish I e ou Norrish II. Neste caso, pode haver também reações de reticulação em virtude da recombinação de radicais livres (especialmente radicais fenil), gerados a partir do mecanismo de Norrish tipo I. ^[58,59]

2.9.1.3. Avaliação da Fotodegradação em polímeros

A maioria das técnicas de avaliação da fotodegradação em polímeros visa identificar a presença de grupos cromóforos, pois estes grupos são responsáveis pelo início dos processos fotoquímicos. No caso específico dos polímeros, há dois tipos de grupos cromóforos: intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são os grupos cromóforos naturalmente presentes no monômero ou estrutura polimérica. Os grupos cromóforos extrínsecos geralmente são contaminações ou defeitos na cadeia polimérica capazes de absorver luz na região do espectro solar e desse modo iniciar processos fotoquímicos.^[5,17]

A degradação fotoquímica é um processo decorrente na superfície do polímero, nesse caso, a profundidade de penetração da luz depende do seu comprimento de onda, porém, está limitada a uma camada de alguns micrometros de espessura.^[5] Uma técnica muito utilizada para determinar a profundidade das reações fotoquímicas ocorridas na superfície de um polímero é a espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, na qual pode-se empregar como modo de obtenção do espectro a Refletância Total Atenuada (ATR).^[54]

É importante salientar que, em processos de degradação fotoquímica, a energia fornecida ao sistema, que não for absorvida na forma de uma excitação eletrônica, não causará um efeito fotoquímico, ou seja, somente a luz absorvida por grupos cromóforos resulta em um efeito fotoquímico.^[5]

2.9.1.4. Mecanismos de fotoestabilização

A maioria dos processos foto-oxidativos em polímeros não podem ser evitados, no entanto, existem alguns tipos de aditivos que podem, por certo tempo, retardar o início da foto-oxidação, ou aditivos que consomem os produtos da reação de iniciação, impedindo a propagação da reação.^[5]

Os processos de fotodegradação em polímeros podem ser minimizados utilizando-se dois grupos de aditivos estabilizadores: os absorvedores de UVA e os bloqueadores de radicais livres. Os absorvedores de UVA atuam preferencialmente na

absorção da radiação incidida na superfície do polímero, convertendo esta energia em energia de caráter vibracional e rotacional das moléculas constituintes. Já os bloqueadores atuam nos radicais livres formados durante as reações de foto-oxidação, inibindo a propagação da reação e transformando-os em substâncias estáveis, interrompendo o ciclo de foto-oxidação.^[56,57]

2.9.2. Biodegradação

De acordo com as normas ASTM D-5488-94d e ABNT NBR 154481, biodegradação é um processo predominantemente enzimático capaz de promover a decomposição de materiais poliméricos, resultando em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos e biomassa.^[18,19]

A principal forma de ataque enzimático nos polímeros ocorre através de reações hidrolíticas, causando o rompimento das cadeias principais e, conseqüentemente, uma redução na massa molar.^[17] O processo de biodegradação de um determinado material ocorre quando ele é utilizado como fonte de alimento por micro-organismos (bactérias, fungos ou algas) existentes no meio ambiente no qual o material vai ser depositado. Para que uma colônia de micro-organismos cresça usando o material polimérico como nutriente é necessário que eles produzam as enzimas adequadas para quebrar algumas das ligações químicas da cadeia principal do polímero, convertendo-as em compostos mais simples, permitindo que estes sejam consumidos ou reintegrados a ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre.

Além disso, é necessário haver condições adequadas de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio, pois este tipo de degradação é um processo biótico, o qual necessita de seres vivos para ocorrer.^[6,17,18] Uma maior abordagem sobre mecanismos de biodegradação em polímeros será apresentada mais adiante neste texto, na seção Mecanismos de biodegradação.

A velocidade de crescimento das colônias de micro-organismos é uma das variáveis mais importantes no processo de biodegradação, pois está diretamente relacionada à velocidade com a qual o material está sendo biodegradado. Nesse caso, a biodegradação pode ocorrer em vários níveis, dependendo do grau de recobrimento

de um material. A Tabela 5 apresenta uma classificação por grau de recobrimento para o teste de biodegradação em função do crescimento de colônias de micro-organismos:

Tabela 5 - Classificação do teste de biodegradação em função do crescimento de colônia.

Grau 1	10% coberto
Grau 2	10 a 30% coberto
Grau 3	30 a 60% coberto
Grau 4	60 a 100% coberto

Fonte: [60]

A seguir, a Tabela 6 apresenta os micro-organismos típicos utilizados em testes de biodegradabilidade e as condições básicas para que se reproduzam.

Tabela 6- Tipos de micro-organismos e condições de proliferação.

Micro-organismos	Tipo de respiração	pH	Temperatura (°C)
Fungos	Aeróbicas	Entre 4,5 e 5,0	Até 45, sendo a faixa ótima de 30 a 37
Bactérias	Aeróbicas ou anaeróbicas	Entre 5,0 e 7,0	Ampla faixa
Actinomicetas	Aeróbicas	Entre 5,0 e 7,0	Ampla faixa

Fonte: [60].

2.9.3. Mecanismos de biodegradação

Diversos fatores influenciam no processo de biodegradação dos polímeros, dentre eles destacam-se sua morfologia, estrutura química, massa molar e exposição a algum tipo de radiação. Fatores externos como: meio de deposição, presença de oxigênio e nutrientes, pH adequado, umidade e temperatura também influem diretamente neste processo.^[1,17,18] As equações 1 e 2 apresentam de maneira

simplificada, os processos químicos de biodegradação de polímeros em condições aeróbias e anaeróbias, respectivamente.^[1,17]

A Biodegradação ocorre associada à ação de enzimas ou substâncias como ácidos e peróxidos, produzidas por microorganismos (bactérias, leveduras e fungos), por mecanismos de hidrólise biológica ou oxidação biológica, dependendo da estrutura química do polímero e do meio. Tanto fungos como as bactérias hidrolisam os substratos poliméricos através da segregação enzimática.

Os fungos atuam sempre em ambientes aeróbios e são responsáveis pela biodegradação de polímeros de origem natural. No caso das bactérias, estas podem atuar em ambientes com ou sem a presença de oxigênio e podem apresentar mobilidade.^[17]

As principais etapas no processo de biodegradação são: a despolimerização ou etapa de clivagem da cadeia seguida da mineralização do polímero. A primeira etapa ocorre geralmente fora do microrganismo, devido ao tamanho da cadeia polimérica e insolubilidade da maioria dos polímeros. As enzimas extracelulares são responsáveis por esta etapa, agindo de duas maneiras: clivagem aleatória das ligações internas das cadeias poliméricas ou clivagem sequencial sobre as unidades monoméricas terminais na cadeia principal. Quando fragmentos monoméricos estão com tamanhos suficientemente pequenos para serem absorvidos pelos microrganismos, são transportados para dentro das células, onde serão mineralizados. Os produtos deste processo são gases (CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2), água, sais minerais e biomassa.^[17,18]

Segundo Bastioli,^[18] no processo geral de biodegradação de polímeros, independente do meio ou dos microrganismos envolvidos, sempre haverá um estágio de ação enzimática, no qual a maioria das enzimas são constituídas de proteínas com cadeias peptídicas de complexa estrutura tridimensional e agem como catalisadores biológicos, acelerando as reações de biodegradação por redução da energia de ativação.

Há diferentes mecanismos de catálise enzimática em virtude dos inúmeros tipos de enzimas existentes, entretanto, o mecanismo geral de ação enzimática divide-se em duas rotas químicas: hidrólise enzimática e oxidação enzimática.^[1,17,18]

2.9.3.1. Hidrólise enzimática

A maioria das ligações peptídicas, as ligações glicosídicas e ligações de éster (proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos, e ácidos poli(hidroxialcanoatos), são clivadas por hidrólise. Dependendo do tipo de ligação a ser hidrolisada, uma classe específica de enzima atuará no processo de hidrólise, dentre as principais classes de enzimas destacam-se: as proteases, estérases e glicosidases.^[1,17,18]

No caso específico das estérases, sua ação ocorre por meio de ataque às ligações ésteres na presença de água, sendo que o grupo éster carboxílico hidrolase (Lípases), é responsável por hidrolisar os poliésteres e assim gerar oligômeros capazes de serem absorvidos e metabolizados pelas células.^[1,17]

2.9.3.2. Oxidação enzimática

O processo de oxidação biológica é catalisado por um grande grupo de enzimas denominadas oxirredutases, capazes de oxidar ou reduzir um substrato.^[17] Este mecanismo varia de acordo com o aceptor de elétrons e o produto formado, entretanto, a maioria das oxirredutases catalisam a oxidação do substrato por remoção de átomos de hidrogênio e ou elétrons através da participação de um aceptor.^[1,17]

2.9.3.3. Biofilme

A interação entre micro-organismos e o substrato polimérico conduz à formação de uma camada fina superficial denominada biofilme (espessura de 3 a 150 μm), formado por cerca de 95% de água, no qual encontra-se uma população diversificada de micro-organismos como: bactérias, fungos, protozoários e larvas.^[17,60,61]

De acordo com Costerton e Flemming,^[61,62] a adesão destes micro-organismos à superfície do polímero é uma estratégia de sobrevivência, pois para a formação do biofilme é necessário haver condições propícias como umidade e nutrientes, entretanto, a maior fonte de energia para os micro-organismos vem do substrato polimérico. Ainda segundo Fechine,^[17] para que haja alterações significativas nas propriedades mecânicas dos polímeros, os micro-organismos não precisam necessariamente penetrar nas camadas superficiais do polímero. Neste caso, micro-organismos presentes no biofilme podem alimentar-se por meio da lixiviação de aditivos e monômeros remanescentes.

Esse processo de lixiviação pode acarretar a fragilização e perda de propriedades mecânicas do polímero e no caso dos substratos poliméricos biodegradáveis, em condições adequadas de pH e concentrações favoráveis de sais e oxigênio, enzimas secretadas pelos micro-organismos presentes no biofilme podem interagir com o substrato ocasionando a corrosão microbiológica e, conseqüentemente, modificações físicas no polímero.^[1,17,18,61]

2.10. Compostagem

A compostagem é definida como a decomposição biológica e estabilização de substratos orgânicos sob condições controladas pela ação de micro-organismos, com objetivo de converter o material orgânico putrescível em uma forma estabilizada e destruir organismos patogênicos nocivos aos seres humanos, resultando num composto que serve como regulador de matéria orgânica para o solo.^[62]

A compostagem de polímeros é um processo aeróbio de ação microbiana resultando em CO₂, H₂O e biomassa (húmus) e de acordo com os requisitos de unidades de compostagem industrial limita-se normalmente ao período de 4-12 semanas, de acordo com a norma europeia padrão para a compostagem industrial de embalagens plásticas EN 13432, norma vigente em todos os países da União Europeia. No Brasil, uma norma equivalente foi aprovada pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), para o teste de compostabilidade de polímeros, a norma NBR 15.448-1 e 2.^[16]

Os polímeros comerciais só podem ser classificados como compostáveis após receberem aprovação de entidades certificadoras. A Figura 15 apresenta os principais selos de certificação da compostabilidade para polímeros.

Figura 15 - Principais selos internacionais de certificação da compostabilidade para polímeros.

Fonte: [16].

Segundo a ABICOM (Associação Brasileira de Biopolímeros Compostáveis e Compostagem),^[16] para que um determinado material receba a certificação de compostável, é necessário que este seja submetido a um teste dividido em quatro etapas:

- 1) Caracterização química do material: análise de metais pesados e sólidos voláteis presentes na composição;
- 2) Biodegradação: análise quantitativa e comparativa da emissão de CO₂ do material em condições de compostagem, num período de 45 dias, em relação a um padrão positivo de celulose nas mesmas condições. Neste caso, a porcentagem de biodegradação do material testado em relação à emissão de CO₂ deve ser de pelo menos 90% no total ou 90% da degradação máxima da amostra padrão de referência;
- 3) Desintegração: deve ocorrer a desintegração física do material, de modo que mais de 90% da área do material deva apresentar tamanho menor do que 2 mm, num período máximo de 90 dias;
- 4) Ecotoxicidade: avaliação da presença ou formação de substâncias tóxicas ao meio ambiente.

O principal impacto ambiental de uma operação de compostagem é o comprometimento da qualidade de vida e saúde dos moradores próximos, em virtude dos fortes odores liberados, afetando a qualidade do ar e atraindo insetos e roedores.

Tais impactos ocorrem apenas quando uma tecnologia imprópria é usada ou quando o processo não é devidamente realizado. Neste caso, é necessário um controle do processo como: temperatura interna, quantidade de oxigênio presente, teor de umidade, pH do composto, tamanho das partículas, etc. Estes parâmetros determinam a eficiência e a velocidade com que a ação dos micro-organismos ocorre.^[62]

Após o processo de compostagem, o produto obtido é denominado composto, rico em nutrientes minerais tais como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre, que podem ser assimilados em maior quantidade pelas raízes de plantas, além de fornecer micronutrientes como ferro, zinco, cobre, manganês e boro, que podem ser absorvidos em quantidades menores.^[63]

Quanto maior a diversidade dos materiais orgânicos com os quais o composto é feito, maior será a variedade de nutrientes que poderá fornecer, além de aumentar o número de minhocas, insetos e micro-organismos desejáveis ao solo.^[62,63]

2.11. Avaliação da biodegradabilidade em polímeros

Atualmente, existem vários institutos direcionados ao campo da normalização de materiais biodegradáveis, com o propósito de desenvolver métodos de análise e avaliação da biodegradação. Dentre as principais entidades, destacam-se:

- American Society for Testing and Materials (ASTM)
- European Committee for Standardisation (CEN)
- Deutsches Institut für Normung (DIN)
- International Organisation for Standardization (ISO)

Em relação aos métodos de avaliação da biodegradabilidade dos materiais utilizados, cada norma abrange parâmetros distintos com variáveis como: estado físico e composição química do meio, tipos de micro-organismos ou enzimas presentes no processo, análises de perda de massa ou da liberação de CO₂ entre outras.

A Tabela 21, localizada no Apêndice A deste trabalho, apresenta as principais normas para avaliar a biodegradabilidade dos materiais e suas características gerais.^[10,17]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais utilizados neste estudo, bem como, as metodologias adotadas para preparação dos compósitos de Ecovio[®]/argila e Ecovio[®]/sílica; para os ensaios de fotodegradação e biodegradação; e para a caracterização dos materiais obtidos.

3.1. ECOVIO[®]

Para a obtenção dos compósitos, foi utilizado como matriz polimérica o termoplástico 100% biodegradável Ecovio[®] F-Blend C2224 da BASF. Trata-se de uma blenda polimérica formada por um copoliéster biodegradável, o poli[(adipato de butileno)-co-(tereftalato de butileno)] - Ecoflex[®] e 45% em massa de PLA, poli(ácido láctico). A Tabela 7 apresenta as principais propriedades do Ecovio[®] F-Blend C2224.

Tabela 7 -Propriedades do Ecovio[®] F-BlendC2224.

Propriedade	Unidade	Método / Norma	Valor
Densidade	g/cm ³	ISO 1183	1,24 – 1,26
Índice de fluidez* (190°C,2,16kg)	g/10min	ISO 1183	2,5
Temperatura de fusão	°C	DSC	110 - 120
	°C	DSC	140 - 155
Amolecimento Vicat VST A/50	°C	ISO 306	68
Taxa de permeação a O ₂ **	cm ³ /(m ² .d.Bar)	ASTM D-3985	860
Taxa de permeação ao vapor d'água	[g/(m ² .d)]	ASTM F-1249	98
Opacidade	%	ASTM D-1003	85
* 23°C, seco** 23°C, 85% de umidade relativa			
Módulo de Elasticidade	MPa	ISO 527	750 / 520
Resistência à Tração	MPa	ISO 527	35 / 27
Alongamento na ruptura	%	ISO 527	320 / 250
Energia de falha (teste dyna)	J/mm	DIN 53373	38

Fonte: [25].

3.2. Cargas

3.2.1. Argila Cloisite 30B[®]

A argila Cloisite 30B[®] pertence ao grupo das esmectitas, predominantemente montmorilonita, tratada com sal quaternário de amônio (cloreto de metil-bis-2-hidroxietil), com CTC de 90 meq /100g. Trata-se de uma argila comercial, fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc.

3.2.2. Argila Cloisite Sódica[®]

Argila natural e comercial, do grupo das esmectitas, predominantemente montmorilonita, fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc. A argila possui como principal cátion interlamelar o sódio. Esta é a mesma argila utilizada no processo de organofilização, com sal quaternário, que dá origem à argila Cloisite 30B[®].

3.2.3. Sílica coloidal Aerosil 200[®]

Partículas de sílica coloidal hidrofílicas com área superficial de 200 m²/g, densidade de 2,2 g/cm³ e diâmetro médio de 12 nm, fornecida pela Degussa / Evonik Industries.

3.3. Obtenção dos compósitos

3.3.1. Processamento

Os compósitos de Ecovio[®]/argila e de Ecovio[®]/sílica, ambos contendo 5% e 10% em massa de carga, foram obtidos pelo método de intercalação no polímero fundido, [64] em extrusora de dupla rosca, acoplada a um reômetro de torque (Thermo-Haake polylab system PTW-16). O equipamento apresenta quatro zonas de aquecimento, nas quais foram utilizadas temperaturas na faixa de 160 a 175°C, com velocidade de rotação da rosca de 120 rpm. Como matriz, utilizou-se um modelo monofilamento com diâmetro de saída de 3,0 milímetros.

Antes de serem processados, o Ecovio® e todas as cargas passaram por um processo de secagem em estufa à vácuo a 70°C por um período de 4 horas.

Para obtenção dos compósitos de Ecovio®/argila e de Ecovio®/sílica, em virtude da natureza das cargas, foram utilizados dois métodos distintos de alimentação dos materiais na extrusora, com objetivo de assegurar a uniformidade da concentração das cargas na matriz polimérica.

Método I - Compósitos de Ecovio®/argila:

Para obtenção dos compósitos de Ecovio®/Cloisite Sódica® e Ecovio®/Cloisite 30B®, em concentrações de 5 e 10% em massa, as argilas foram incorporadas ao polímero, já em estado fundido, através de uma segunda zona de alimentação acoplada ao cilindro de plastificação da extrusora.

O transporte da argila até a zona de alimentação da extrusora foi realizado por meio de um aparato vibracional desenvolvido no Laboratório de Processamento de Materiais Poliméricos, como mostra a Figura 16. Para assegurar a concentração das cargas, foi realizado um estudo entre a vazão das cargas no aparato vibracional e do polímero na saída da extrusora. Deste modo, se estabeleceu uma relação de vazão entre os materiais.

Figura 16 - Aparato vibracional desenvolvido para adição de cargas na extrusora.

Fonte [65].

Método II - Compósitos de Ecovio®/Sílica coloidal:

O método desenvolvido para alimentação das argilas na extrusora não foi utilizado para a sílica coloidal. Por se tratar de um material extremamente leve e de difícil dispersão, os compósitos de sílica preparados pelo Método I não apresentaram uniformidade de vazão durante o processamento.

Para assegurar a eficiência de dispersão da sílica e garantir sua concentração na matriz polimérica, foi realizada, inicialmente, a moagem do Ecovio® em um moinho de facas de bancada fabricado pela empresa Catel.

O polímero moído e a sílica coloidal, nas concentrações desejadas, foram homogeneizados por agitação mecânica em um recipiente fechado, seguida de secagem em estufa a 70°C por 4 horas. A mistura foi, então, inserida diretamente no funil principal de alimentação da extrusora.

Em sequência ao processo de extrusão, os compósitos obtidos foram resfriados em água e *pelletizados* por um granulador de facas rotativas. A Figura 17 ilustra todo este processo.

Figura 17 - Representação do processo de extrusão, resfriamento e pelletização dos compósitos.

Fonte: [28]

3.3.2. Obtenção dos corpos de prova

Os corpos de prova para ensaios mecânicos de resistência à tração (ASTM D638) e de resistência ao impacto Izod (ASTM D-256) e para ensaios de biodegradação (3mm x12mm e com espessura de 0,75mm) foram moldados por injeção, utilizando-se uma máquina injetora Demag Ergotech modelo 35/115. Todas as composições foram secas em estufa à vácuo a 70°C por 4 horas, antes de serem injetadas.

A Tabela 8 apresenta os principais parâmetros de injeção utilizados na confecção dos corpos de prova.

Tabela 8 - Parâmetros de injeção utilizados na confecção dos corpos de prova.

Parâmetros	Valores
Temperatura do molde	35°C
Temperatura do cilindro	160 – 175°C
Pressão de injeção	85 Bar
2ª pressão de injeção	70 Bar
Tempo de resfriamento	20 s

3.4. Ensaio de fotodegradação

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de resistência à tração e ao impacto Izod e de biodegradação foram expostos numa câmara de envelhecimento acelerado QUV da Q-Panel, contendo oito lâmpadas fluorescentes UVA (intensidade máxima no comprimento de onda de 340 nm), com irradiância total de 0,89 W/m², características similares ao espectro solar incidente na superfície da Terra.^[66]

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM G-154, no qual, o ciclo de trabalho da câmara foi definido em: 8 horas de luz UV a 60 °C e 4 horas sem luz em condensação com água destilada a 50 °C. As amostras foram expostas por tempos de até 40 dias, fracionadas em retiradas periódicas, a cada 10 dias de exposição.

3.5. Ensaio de biodegradação

O ensaio de biodegradação foi realizado segundo a norma NBR 14283 “Resíduos em solos – Determinação da biodegradação pelo método respirométrico”. Esse método utiliza o respirômetro de Bartha para a determinação do CO_2 liberado durante o processo de biodegradação.^[67,68]

3.5.1. Respirômetro de Bartha

O ensaio de biodegradação através do respirômetro de Bartha é realizado em sistema fechado, constituído por duas câmaras interligadas. Trata-se de um frasco Erlenmeyer contendo um inoculo (solo), onde se deposita a amostra a ser biodegradada, conectado a um braço lateral (tubo de ensaio) contendo uma solução de KOH, responsável por absorver o CO_2 liberado durante o processo biodegradativo. A Figura 18 apresenta uma ilustração do aparelho respirômetro de Bartha.^[67,68,69]

Figura 18 - Representação do aparelho respirômetro de Bartha.

Fonte: [67].

3.5.2.Preparação das amostras

Para o ensaio de respirometria foram utilizadas amostras injetadas de Ecovio® puro e dos compósitos de Ecovio®/Cloisite sódica e Ecovio®/Cloisite 30B, ambas em concentrações de 5 e 10% em massa de carga, submetidas à exposição UV nos períodos de 10, 20, 30 e 40 dias. Também foram avaliadas amostras do Ecovio® puro e dos compósitos, sem exposição à radiação UV. Esta série de amostras foi denominada “tempo zero”.

3.5.3.Preparação e caracterização do inoculo

Como inoculo, utilizou-se uma mistura homogeneizada contendo três tipos de terra, retiradas diretamente da natureza: terra de origem agrícola, terra de curral e terra da floresta amazônica. Amostras do solo utilizado como inoculo (cód. de identificação AM.236), foram submetidas à análise de respirometria no laboratório de microbiologia do solo – ESALQ, para avaliação da produção diária de CO₂.^[67,68,69] A Tabela 9, juntamente com a Figura 19, apresenta o resultado da produção diária de CO₂ para a amostra analisada. Do mesmo modo, o resultado do somatório da produção diária de CO₂ pode ser observado na Tabela 10, e para melhor visualização, na Figura 20.

Tabela 9 - Produção diária de CO₂ (mg.g⁻¹ de resíduo seco).

1° dia	2° dia	3° dia	4° dia	5° dia	6° dia	7° dia	8° dia	9° dia	10° dia
4,44	2,35	1,87	1,46	1,79	1,79	1,79	2,20	1,91	2,05

Figura 19 - Gráfico ilustrativo da produção diária de CO_2 (mg.g^{-1} de resíduo seco).

Tabela 10 - Somatório da produção diária de CO_2 (mg.g^{-1} de resíduo seco).

1º dia	2º dia	3º dia	4º dia	5º dia	6º dia	7º dia	8º dia	9º dia	10º dia
4,44	6,79	8,66	10,13	11,92	13,71	15,51	17,71	19,62	21,67

Figura 20 - Gráfico ilustrativo do somatório da produção diária de CO_2 (mg.g^{-1} de resíduo seco).

A determinação do teor de umidade presente no solo (inoculo) foi realizada, experimentalmente, calculando-se a diferença de massa da amostra úmida e posteriormente seca. Esta avaliação resultou num teor de umidade presente no solo de aproximadamente 18% em massa.

3.5.4.Preparação dos respirômetros

Foi inserido no frasco Erlenmeyer do respirômetro 60g de solo acrescido de 25,2g de água destilada, totalizando 60% de umidade no solo, de acordo com a norma ABNT NBR-14283. [67,68]

Todas as amostras destinadas ao ensaio de biodegradação foram padronizadas com espessura de 0,75 mm e massa média de 1,001 gramas, de acordo com a proporção máxima de capacidade de campo do solo de 60:1 (60g de solo para cada 1g de amostra). [67,68] Também foram avaliadas unidades contendo apenas o inoculo, como referência, e unidades contendo inoculo e celulose, como controle positivo.

Os substratos poliméricos foram inseridos aos respirômetros já contendo o solo para análise, sendo então enterrados e alojados de maneira uniforme, para que não houvesse condições preferenciais entre as amostras. Em seguida, o frasco foi tampado e vedado com fita Teflon. No braço lateral do respirômetro foram inseridos 15ml de solução de KOH 1,0 M, o qual foi devidamente tampado e vedado. Todos os respirômetros foram incubados na ausência de luz em estufa climatizada a 55°C.

Devido à limitação do número de aparelhos respirômetros de Bartha disponíveis no laboratório, todos os ensaios foram realizados apenas em duplicata.

3.5.5.Procedimento analítico

Semanalmente, retirou-se alíquotas de 15ml da solução de KOH do braço lateral do respirômetro, acrescido de mais 30ml de água destilada fervida (isenta de CO₂), utilizada para lavagem do mesmo. Esta solução foi inserida em Erlenmeyer contendo 2,0 mL de solução de BaCl₂ e duas gotas de fenolftaleína, como indicador do ponto de viragem da titulação, utilizando-se uma solução de HCl 0,3 M.

3.5.6. Avaliação da biodegradação

As equações 3-6 apresentam as reações decorrentes do processo de biodegradação: [28]

Biodegradação:

Reação do gás carbônico gerado com o hidróxido de potássio:

Reação do carbonato de potássio com o cloreto de bário:

Titulação da solução de hidróxido de potássio remanescente com o ácido clorídrico:

A quantidade de CO_2 produzido ao longo do processo pôde ser calculada através da equação 7.

$$\text{Massa de } CO_2 = (A - B) \times 2,2 \times f_{HCl} \quad (\text{Eq.7})$$

Sendo:

A = volume da solução de HCl 0,3M, em mL, gasto para titular a amostra em branco;

B = volume da solução de HCl 0,3M, em mL, gasto para titular a solução de KOH contida no respirômetro;

2,2 = constante que relaciona o volume de HCl gasto em mL com miligramas de CO_2 produzido; f_{HCl} = fator da solução de HCl 0,3M.

3.6. Caracterização

Os compósitos de Ecovio[®]/argila, Ecovio[®]/sílica, ambos nas concentrações de 5 e 10% em massa de carga, assim como o Ecovio[®] puro, foram caracterizados mecanicamente e também por análises físicas, químicas e morfológicas, antes e depois de submetidos à exposição UV e ao ensaio de biodegradação.

3.6.1. Ensaio de Resistência à tração

Foram realizados ensaios de resistência à tração, de acordo com a norma ASTM D-638, em uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 3369, com célula de carga de 500 kgf e velocidade de 10 mm/min, à temperatura ambiente.

Foram obtidos para todas as amostras: resistência à tração, o alongamento na ruptura e módulo de elasticidade. Os valores reportados representam médias de pelos menos cinco corpos de prova, para cada amostra estudada.

3.6.2. Resistência ao impacto Izod sem entalhe

Foram realizados ensaios de resistência ao impacto Izod em corpos de prova sem entalhe, de acordo com a norma ASTM D-256, utilizando um equipamento Tinius Olsen modelo Impact 892, com pêndulo de 4,5 Joules a 25°C.

Os valores obtidos representam médias de pelos menos dez corpos de prova, para cada amostra estudada.

3.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies das amostras fraturadas foram analisadas morfologicamente em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca Phillips, modelo XL-30. Todas as amostras analisadas foram fraturadas em condições criogênicas, e suas superfícies foram recobertas com ouro.

3.6.4. Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

As análises de EDS foram realizadas em conjunto com o microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca Phillips, modelo XL-30.

3.6.5. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

As análises foram obtidas por refletância difusa (DRIFT), realizadas utilizando um equipamento marca Nicolet, modelo 6700, com resolução de 2cm^{-1} . Foram analisadas regiões da superfície e da camada interna (Bulk) das amostras expostas à UV, em todas as composições. As amostras foram analisadas sob a forma de pó, obtido através de atrito entre uma lâmina de aço e o corpo de prova. Para a realização da análise, padronizou-se a massa de 20mg por amostra, de acordo com a capacidade de preenchimento uniforme do porta amostra.

3.6.6. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de cromatografia foram realizadas em um equipamento HT-GPC-module 350A, da marca Viscotek-Malven, com colunas GPC HT-806M da marca Shodex. Foram analisadas regiões da superfície das amostras expostas à radiação UV no intervalo de 0, 20 e 40 dias. As amostras foram solubilizadas em Tetrahidrofurano a 40°C , utilizado também como eluente. O polímero padrão utilizado para calibração do equipamento foi o Poliestireno e suas respectivas massas molares (g/mol) são: 820; 1050; 2460; 4130; 13.200; 29.400; 47,500; 111.000; 168.000; 173.000; 216.000; 380.00; 1.200.000.

3.6.7. Espectroscopia no UV-vis

As análises por espectroscopia no UV-vis foram realizadas utilizando um equipamento marca Shimadzu MultSpec modelo 1501 e como solvente utilizou-se Clorofórmio HPLC. Foram analisadas regiões da superfície das amostras expostas à radiação UV por até 40 dias. A partir dos espectros de transmitância a 400 nm foi determinado o índice de turbidez para a solução e o solvente puro, através de: $\text{Turbidez} = \text{Log} (T_{\text{solvente}} / T_{\text{solução}})$.^[70,71]

3.6.8. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram analisadas em um equipamento modelo Q2000, da marca TA Instruments, localizado na Universidade Federal do ABC. A análise foi realizada em duas etapas: primeiramente as amostras foram aquecidas de 30 °C à 180°C, a 10 °C/min. As amostras foram, então, resfriadas com a mesma taxa, até a temperatura de 50 °C. Por fim, as amostras foram aquecidas de 50 °C a 200 °C, a uma taxa de 5°C/min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente trabalho estudou o comportamento físico-químico da blenda de PBAT/PLA com adição de nanopartículas de sílica coloidal Aerosil 200[®] e dois tipos de argila: Cloisite Sódica[®] e Cloisite 30B[®]. Todos os compósitos foram obtidos em concentrações de carga em 5 e 10 % em massa.

Para melhor compreensão, este capítulo foi dividido em três etapas:

- 1ª Etapa: Caracterização dos compósitos de Ecovio[®]/ argila e Ecovio[®]/ sílica;
- 2ª Etapa: Avaliação do efeito da fotodegradação no Ecovio[®] puro e nos compósitos de Ecovio[®]/ argila e Ecovio[®]/ sílica;
- 3ª Etapa: Avaliação do efeito da fotodegradação nas propriedades de biodegradação do Ecovio[®] puro e dos compósitos de Ecovio[®]/ argila.

4.1. 1ª Etapa: Caracterização dos compósitos de Ecovio[®]/ argila e Ecovio[®]/ sílica

Apresenta-se, primeiramente, a etapa de caracterização dos compósitos formados por Ecovio[®]/ argila e Ecovio[®]/ sílica, para avaliação do efeito da carga na blenda PBAT/PLA e, posteriormente, como comparativo para os compósitos submetidos aos ensaios de fotodegradação e de biodegradação.

4.1.1. Propriedades mecânicas

As Figuras 21 a 24 apresentam respectivamente, os resultados das propriedades mecânicas de resistência à tração no ponto de escoamento, módulo de elasticidade, alongamento máximo na ruptura e resistência ao impacto Izod (sem entalhe), do Ecovio[®] puro e para os compósitos de Ecovio[®]/argila e Ecovio[®]/sílica nas composições de 5 e 10% em massa.

Figura 21 - Resultados das propriedades mecânicas de resistência à tração.

Figura 22 - Resultados das propriedades mecânicas de módulo de elasticidade.

Figura 23 - Resultados da propriedade de alongamento máximo na ruptura.

Figura 24 - Resultados das propriedades mecânicas obtidos em ensaio de resistência ao impacto Izod sem entalhe, para Ecovio® puro e para os compósitos de Ecovio®/ argila e Ecovio®/ sílica.

De acordo com os resultados mecânicos obtidos, todos os compósitos, independente da carga utilizada ou da concentração, apresentaram aumentos significativos nos valores de módulo de elasticidade, quando comparados ao Ecovio® puro, com ênfase para os compósitos com argila Cloisite® 30B, que apresentaram aumentos de até 240 %.

Entretanto, todos os compósitos de Ecovio®/Cloisite Sódica® e Ecovio®/Cloisite 30B®, ou seja, os compósitos utilizando argila como carga, apresentaram queda nos valores de alongamento na ruptura e resistência ao impacto. Em particular, as composições com 10% em massa de Cloisite 30B® apresentaram redução de 90% na propriedade de alongamento na ruptura e cerca de 45% na resistência ao impacto, em relação ao Ecovio® puro. Uma redução desta magnitude nas propriedades mecânicas dos compósitos com argila pode estar relacionada a fatores como: dispersão não homogênea da carga na fase matriz, formando aglomerados de argila; a não intercalação polímero/ argila, em virtude de fatores como as condições de processamento e a afinidade físico-química entre as fases, resultando na obtenção de um microcompósito polimérico.^[13,44,45]

Todos os compósitos com argila Cloisite 30B apresentaram queda de até 90% nos valores de alongamento máximo, associado ao maior aumento nos valores de módulo de elasticidade, em comparação aos compósitos com argila sódica. Este fenômeno, provavelmente, deve estar associado à presença do sal (cloreto de metil-bis-2-hidroxietil), localizado, principalmente, no espaço interlamelar das partículas de argila, já que a grande diferença entre estes dois compósitos está na presença do sal na argila 30B e, conseqüentemente, na menor concentração de argila nos compósitos com sal, em comparação aos compósitos com argila sódica.

Normalmente, espera-se que compósitos com maior concentração de carga inorgânica apresentem maior rigidez, entretanto, este comportamento foi mais evidente para os compósitos obtidos com argila Cloisite 30B. A presença do sal pode ter reduzido a afinidade físico-química entre a argila e a fase matriz, alterando a dispersão da carga na blenda, o que resultou num material rígido e frágil, no qual a fase dispersa composta por carga rígida pode atuar como pontos de concentração de tensão na blenda.^[12,13,44]

Destacam-se, entretanto, as composições com 5% e 10% em massa de sílica coloidal, que apresentaram valores de resistência ao impacto similares aos obtidos para o Ecovio[®] puro, acompanhados por ganhos em até 115% no módulo de elasticidade, sem perdas significativas em resistência à tração e alongamento, quando comparadas à fase matriz. Esse desempenho mecânico pode estar relacionado não somente às dimensões nanométricas e regulares da sílica coloidal, mas também à afinidade físico-química entre a superfície das partículas de sílica e a blenda, favorecendo uma morfologia de dispersão fina e homogênea da carga na matriz. [15,43]

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 25, 26, 27, 29, 30, 32, 33, 35, 36, 38 e 39 apresentam micrografias da superfície de fratura de corpos de prova de resistência ao impacto não ensaiados do Ecovio[®] puro e dos compósitos obtidos com 5 e 10% em massa de carga. Todas as amostras analisadas foram fraturadas nos sentidos transversal e longitudinal ao fluxo de injeção em condições criogênicas.

4.1.3. Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

Em conjunto com as análises de MEV foram realizadas também análises de Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDS), em todas as composições com cargas, para caracterização das partículas observadas nas análises por MEV, com o objetivo de confirmar a presença das respectivas cargas nas imagens obtidas. Os resultados das análises de EDS são apresentados nos gráficos das Figuras 28, 31, 34, 37 e 40.

Figura 25 - Micrografias da superfície de fratura das amostras de Ecovio® puro com aumento de 5.000 e 10.000 vezes.

Figura 26 - Micrografias da superfície de fratura das amostras de Ecovio® com 10% em massa de sílica coloidal com aumento de 5.000 e 10.000 vezes.

Figura 27- Micrografias da superfície de fratura das amostras de Ecovio® com 10% em massa de sílica coloidal com aumento de 80.000 e 120.000 vezes.

Figura 28- Gráfico da análise de EDS para as amostras de Ecovio®/sílica coloidal.

Figura 29 - Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 5% em massa de argila Cloisite Sódica, com aumento de 5.000 e 10.000 vezes.

Figura 30- Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 5% em massa de argila Cloisite Sódica, com aumento de 10.000 vezes.

Figura 31- Gráfico da análise de EDS para as amostras de Ecovio®/Cloisite sódica com 5% em massa.

Figura 32 - Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 10% em massa de argila Cloisite Sódica, com aumento de 5.000 e 10.000 vezes.

Figura 33- Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 10% em massa de argila Cloisite Sódica, com aumento de 10.000 vezes.

Figura 34- Gráfico da análise de EDS para as amostras de Ecovio®/Cloisite sódica com 10% em massa.

Figura 35 - Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 5% em massa de argila Cloisite 30B, com aumento de 5.000 e 10.000 vezes.

Figura 36- Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 5% em massa de argila Cloisite 30B, com aumento de 10.000 vezes.

Figura 37- Gráfico da análise de EDS para as amostras de Ecovio®/Cloisite 30B com 5% em massa.

Figura 38 - Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 10% em massa de argila Cloisite 30B, com aumento de 5.000 e 10.000 vezes.

Figura 39- Micrografias da superfície de fratura dos compósitos de Ecovio® com 10% em massa de argila Cloisite 30B, com aumento de 10.000 vezes.

Figura 40- Gráfico da análise de EDS para as amostras de Ecovio®/Cloisite 30B com 10% em massa.

De acordo com as micrografias apresentadas nas Figuras 24 a 39, podemos concluir que:

- As composições com sílica coloidal apresentaram redução significativa no tamanho dos domínios de fase dispersa, quando comparadas ao Ecovio[®] puro. A blenda pura apresenta domínios aproximadamente esféricos ou com formato irregular, com tamanho médio de cerca de 2 μm de diâmetro, com presença de inclusões no seu interior. Observa-se, também, a presença de domínios esféricos menores, com diâmetro médio de 0,5 μm . Os domínios de maior dimensão não são observados na blenda com adição de sílica. Observa-se a presença de fase dispersa alongada, com inclusões no seu interior, e de fase dispersa esférica com dimensões menores do que 0,5 μm de diâmetro. Destaca-se ainda a presença de aglomerados de partículas de sílica, com dimensão média de cerca de 2 μm , localizados entre os domínios de fase dispersa.
- Os compósitos de Ecovio[®]/Cloisite Sódica[®] apresentaram aglomerados de argila com dimensões de cerca de 10 a 20 μm , em diversas regiões da amostra, indicando que não houve uma dispersão fina da carga no polímero. As blendas com adição de argila sódica apresentaram morfologia semelhante à observada para a blenda pura. Porém, observa-se redução significativa no tamanho dos domínios de fase dispersa e esta redução é maior nas blendas com maior concentração de carga.
- Nas blendas com adição de argila Cloisite 30B[®] a distinção entre fases matriz e dispersa não é nítida. Observa-se, também, a presença de poucos aglomerados de argila com dimensões de cerca de 15 μm , em média, envoltos por muitos aglomerados com dimensões menores, de cerca de 5 μm em média.
- As análises de EDS confirmam a presença das cargas nas regiões observadas. As setas posicionadas sobre as micrografias apresentadas nas Figuras 25 a 38 representam a localização das cargas na matriz polimérica e também, a região utilizada para a realização da análise de EDS.

4.1.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 41 e 42 apresentam os gráficos obtidos por análises de DSC para o Ecovio® puro e para o Ecoflex®, respectivamente. Como o Ecovio® é uma blenda de PLA poli (ácido láctico) com Ecoflex® poli (adipato de butileno-co-tereftalato de butileno) - PBAT, realizou-se também a análise de DSC do Ecoflex® puro.

Figura 41 - Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra de Ecovio® puro.

Figura 42 - Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial da amostra de Ecoflex® puro.

Com base nos dados dos gráficos das Figuras 41 e 42, pôde-se chegar aos valores de transição térmica apresentados da Tabela 11.

Tabela 11 - Temperaturas de transição vítrea, de cristalização a frio e de fusão obtidas por análise de DSC.

Material	Temperatura de Transição Vítrea (°C)	Temperatura de Cristalização a frio (°C)	Temperatura de Fusão (°C)
Ecovio®	-32,6 / 53,3	109,7	147,3 / 154,2
Ecoflex®	-32,6	*	119,7
PLA	53,3	109,7	154,2

Como o Ecovio[®] é uma blenda composta por PLA e PBAT, compararam-se os valores de DSC obtidos para o Ecovio[®] puro e para o Ecoflex[®], com os valores apresentados pelo fabricante para o PLA e para o Ecoflex[®], apresentados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente, deste modo, obtiveram-se os valores de transição térmica para o PLA.

De acordo com o gráfico de DSC apresentado na Figura 41, por se tratar de uma blenda imiscível, o Ecovio[®] apresentou duas temperaturas de transição vítrea e dois picos de fusão, ambos referentes a cada componente da blenda. No entanto, o gráfico apresenta também, somente um pico de cristalização em aproximadamente 109,7°C, referente ao fenômeno de cristalização a frio do PLA.

4.2. 2ª Etapa: Avaliação do efeito da fotodegradação do Ecovio[®] e dos compósitos de Ecovio[®]/ argila e Ecovio[®]/ sílica

Nesta etapa do trabalho, corpos de prova de tração, de impacto Izod e de biodegradação do Ecovio[®] puro e dos compósitos foram submetidos à radiação ultravioleta, durante o ensaio de envelhecimento acelerado, baseado na norma ASTM G-154. O ciclo de trabalho da câmara foi definido em: 8 horas de luz UV a 60°C e 4 horas sem luz, com condensação de água destilada a 50°C. As amostras foram expostas por tempos de até 40 dias, fracionadas em retiradas periódicas, a cada 10 dias de exposição.

A Figura 43 mostra a fotografia de um único lote de amostras de Ecovio[®] puro submetido à radiação UV por 40 dias. Nota-se que ocorreu grande variação de coloração entre as amostras na superfície fotodegradada, mesmo se tratando de amostras do mesmo lote, ou seja, com o mesmo histórico de processamento, período e condições de exposição à radiação UV, evidenciando que a câmara utilizada para o ensaio não apresenta incidência de radiação homogênea. Especificamente neste caso, as amostras localizadas no centro da câmara foram mais expostas à radiação do que as localizadas nas laterais da câmara.

Os corpos de prova com coloração mais escura (cor de caramelo) foram selecionados e submetidos a ensaios mecânicos, pois como o objetivo do trabalho era

expor extensivamente os corpos de prova à radiação UV, simulando o efeito da radiação solar, optou-se por avaliar as amostras submetidas à maior exposição.

Figura 43 - Fotografia de um lote de amostras de Ecovio® puro exposto à radiação UV por 40 dias.

Apresenta-se, a seguir, os resultados obtidos para as propriedades mecânicas do Ecovio® puro e dos compósitos formados por Ecovio®/ argila e Ecovio®/ sílica. Os resultados de propriedades mecânicas obtidos para a blenda pura e dos compósitos que não foram expostos à radiação UV, apresentados na 1ª etapa deste trabalho, foram denominados como “tempo zero”, e serão utilizados como referência para avaliação do efeito da fotodegradação das amostras expostas à radiação UV.

4.2.1. Propriedades mecânicas

As Tabelas 12-18 apresentam as propriedades mecânicas do Ecovio® puro e dos compósitos de Ecovio®/ argila e Ecovio®/ sílica em função tempo de exposição à radiação UV.

Tabela 12- Propriedades mecânicas do Ecovio® puro.

Material	Tempo de Exposição UV (dias)	Resistência à Tração no ponto de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento no ponto de ruptura (%)	Resistência ao Impacto Izod sem entalhe (J/m)
Ecovio® puro	0	18 ±3	590±110	250±47	352± 68
	10	29±5	1675±335	3,1±0,5	343±65
	20	1,8±0,4	853±168	1,1±0,2	184±35
	30	0,7±0,2	1091±210	0,2±0,1	17±3
	40	2,5±0,3	1397±265	0,4±0,1	26±5

Tabela 13- Propriedades mecânicas do compósito de Ecovio®/Sílica com 5% em massa.

Material	Tempo de Exposição UV (dias)	Resistência à Tração no ponto de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento no ponto de ruptura (%)	Resistência ao Impacto Izod sem entalhe (J/m)
Ecovio® /Sílica (5%)	0	19±3	730±128	180±32	336±63
	10	28 ±5	1992±384	2,8±0,5	361±68
	20	1,3±0,3	1393±268	2,3±0,5	162±25
	30	3,2±0,5	1179±220	0,5±0,1	18±3
	40	1,5±0,2	1111±218	0,3±0,1	44±7

Tabela 14- Propriedades mecânicas do Ecovio®/Sílica com 10% em massa.

Material	Tempo de Exposição UV (dias)	Resistência à Tração no ponto de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento no ponto de ruptura (%)	Resistência ao Impacto Izod sem entalhe (J/m)
Ecovio® /Sílica (10%)	0	20±4	1268±250	220±40	334±70
	10	29±4	2866±563	1,3±0,2	394±73
	20	2,6±0,6	1249±250	0,3±0,1	65±10
	30	0,9±0,1	1907±360	0,4±0,1	10±2
	40	1,8±0,3	1258±250	0,3±0,1	27±5

Tabela 15- Propriedades mecânicas do compósito de Ecovio®/Cloisite Sódica com 5% em massa.

Material	Tempo de Exposição UV (dias)	Resistência à Tração no ponto de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento no ponto de ruptura (%)	Resistência ao Impacto Izod sem entalhe (J/m)
Ecovio®/ Cloisite Na ⁺ (5%)	0	20±3	838±165	150±35	291±55
	10	24±4	2478±490	1,5±0,2	337±62
	20	2,0±0,5	1054±210	0,5±0,1	85±15
	30	3,4±0,6	1500±284	0,4±0,1	36±7
	40	2,9±0,4	1264±247	0,5±0,1	63±8

Tabela 16- Propriedades mecânicas do Ecovio®/Cloisite Sódica com 10% em massa.

Material	Tempo de Exposição UV (dias)	Resistência à Tração no ponto de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento no ponto de ruptura (%)	Resistência ao Impacto Izod sem entalhe (J/m)
Ecovio®/ Cloisite Na ⁺ (10%)	0	18±3	1210±238	177±33	266±53
	10	24±4	2388±462	1,2±0,2	358±69
	20	1,2±0,2	931±165	0,4±0,1	121±18
	30	2,5±0,4	1940±385	0,5±0,1	27±5
	40	1,9±0,3	1289±250	0,3±0,1	57±9

Tabela 17- Propriedades mecânicas do compósito de Ecovio®/Cloisite 30B com 5% em massa.

Material	Tempo de Exposição UV (dias)	Resistência à Tração no ponto de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento no ponto de ruptura (%)	Resistência ao Impacto Izod sem entalhe (J/m)
Ecovio®/ Cloisite 30B (5%)	0	22±4	1486±295	86±15	282±52
	10	20±4	4094±810	0,7±0,1	104±20
	20	2,8±0,5	981±190	0,4±0,1	52±10
	30	1,7±0,3	1237±245	0,3±0,1	7,5±1
	40	2,5±0,4	1574±314	2,2±0,1	18±3

Tabela 18- Propriedades mecânicas do Ecovio®/Cloisite 30B com 10% em massa.

Material	Tempo de Exposição UV (dias)	Resistência à Tração no ponto de Escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento no ponto de ruptura (%)	Resistência ao Impacto Izod sem entalhe (J/m)
Ecovio®/ Cloisite 30B (10%)	0	26±5	2020±390	23±4	277±35
	10	23±4	4639±930	0,7±0,1	21±4
	20	4,6±1	1282±256	0,5±0,1	18±3
	30	1,6±0,3	716±142	0,4±0,1	6,2±1
	40	2,4±0,4	1174±238	0,4±0,1	6 ±1

A seguir, comenta-se o comportamento frente à fotodegradação para cada caso especificamente:

1 – Blenda pura: com 10 dias de exposição, há aumento nos valores de módulo e resistência, e queda expressiva nos valores de alongamento. Entretanto, os valores de resistência ao impacto se mantiveram. Após 20 dias de exposição há queda nos valores de todas as propriedades mecânicas. No entanto, em 40 dias de exposição todos os valores de propriedades mecânicas apresentam um ligeiro aumento, que pode estar relacionado à reações de reticulação.

2 – Blendas com adição de sílica e argila sódica: assim como a blenda pura, em 10 dias de exposição, estas composições apresentaram aumento nos valores de módulo, resistência à tração e ao impacto Izod, com queda brusca em alongamento. A partir de 20 dias de exposição, todas as propriedades foram bruscamente reduzidas, com exceção da resistência ao impacto, cujos valores aumentaram após 40 dias de exposição.

3 – O mesmo não foi observado para a blenda com adição de argila 30B, que começaram a apresentar redução nos valores de propriedades mecânicas a partir de 10 dias de exposição, com exceção dos valores de módulo, que com 10 dias de exposição apresentaram aumentos significativos. No entanto, a partir de 20 dias todas as propriedades também foram bruscamente reduzidas. Porém, em 40 dias de exposição, as composições com Cloisite 30B também apresentaram um ligeiro aumento em propriedades mecânicas.

De modo geral, as amostras de Ecovio® puro e dos compósitos de Ecovio®/ argila sódica e Ecovio®/ sílica analisadas após 10 dias de exposição à radiação UV, já apresentaram alterações de coloração, aspecto superficial e odor, evidenciando que houve a fotodegradação do material durante o período de exposição. Este fenômeno indica que as cargas incorporadas ao polímero, independente do tipo ou da concentração, não atuaram como um agente fotoestabilizante para a blenda.^[5]

Como citado acima, a partir de 20 dias de exposição, todas as composições apresentaram redução significativa nas propriedades de resistência ao impacto e resistência à tração, seguidas por quedas expressivas no alongamento, em função do aumento do tempo de exposição. Esse tipo de comportamento mecânico é típico de polímeros que sofreram degradação por cisão de cadeia.^[66,70] No entanto, após 40 dias de exposição, todas as composições apresentaram aumento nos valores de propriedades mecânicas que pode estar relacionado à reações de reticulação em virtude do tempo de exposição à radiação UV.

Um fator relevante que pode estar correlacionado à grande fragilização mecânica decorrente do processo de fotodegradação seria a presença de fissuras ou microtrincas na superfície das amostras, como pode ser observado na Figura 44, que apresenta fotografias da superfície de amostras de Ecovio puro expostas à radiação por 40 dias (este comportamento foi observado, também, nas amostras dos compósitos). Durante os ensaios mecânicos estas fissuras podem atuar como defeitos ou pontos de concentração de tensão.^[51]

Figura 44 - Fotografia das amostras de Ecovio® puro após 40 dias de exposição à radiação UV.

Para elucidar os efeitos da fotodredação nas propriedades do Ecovio[®] e dos compósitos, os corpos de prova expostos à radiação UV foram também caracterizados por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, por cromatografia de permeação em gel e por espectroscopia no UV-Vis.

Para melhor representação dos resultados obtidos, a partir deste ponto do trabalho, todas as composições de Ecovio[®] e dos compósitos de Ecovio[®]/ argila e Ecovio[®]/ sílica serão representadas por abreviações, descritas na Tabela 19.

Tabela 19 - Nomenclatura abreviada utilizada para representar o Ecovio[®] puro e os compósitos.

Composição	Nomenclatura abreviada
Ecovio [®] puro	E0
Ecovio [®] / sílica (5%)	E1
Ecovio [®] / sílica (10%)	E2
Ecovio [®] / Cloisite [®] sódica (5%)	E3
Ecovio [®] / Cloisite [®] sódica (10%)	E4
Ecovio [®] / Cloisite [®] 30B (5%)	E5
Ecovio [®] / Cloisite [®] 30B (10%)	E6

4.2.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

Um dos principais indicadores do mecanismo de fotodegradação para a blenda PBAT/PLA, é a formação de grupos carbonila.^[5,17] A partir dos espectros gerados pela análise de FTIR, determinaram-se os índices de carbonila (IC) de acordo com a razão entre a absorbância da carbonila (em 1720 cm⁻¹) e a absorbância de referência para grupos alcanos (entre 2730 a 3040 cm⁻¹).

A evolução da concentração dos grupos carbonila durante a fotodegradação do Ecovio[®] e dos compósitos de Ecovio[®]/ argila e Ecovio[®]/ sílica nas regiões de superfície e do bulk das amostras (camada interna com profundidade fixada em 0,5mm), são apresentadas nas Figuras 45 e 46, respectivamente. É importante salientar que as linhas que ligam os pontos nas respectivas figuras, representam apenas linhas guias para facilitar a interpretação dos dados.

Figura 45 - Índice de carbonila da superfície das amostras expostas à radiação UV.

Figura 46 - Índice de carbonila do bulk das amostras expostas à radiação UV.

Observa-se nas Figuras 45 e 46, que a presença da sílica coloidal retardou o processo de formação de grupos carbonila ao longo do tempo de exposição, se comparado ao Ecovio puro[®]. Nota-se um efeito similar para as composições com argila sódica. Este fenômeno pode estar diretamente relacionado à presença de partículas de sílica ou argila, dispersas na superfície do polímero. Em ambos os casos, essas partículas estariam atuando como uma barreira física e desse modo, dificultando a penetração da radiação UV.

Por outro lado, as composições com argila Cloisite 30B, em ambas as concentrações, apresentaram os maiores índices de formação de grupos carbonila, como pode ser observado nas Figuras 45 e 46, sendo que a composição contendo 10% de Cloisite 30B apresentou aumento de até 80% no índice de carbonila, em relação à matriz pura. Este fenômeno indica que a presença do sal quaternário de amônio na argila não somente estaria interagindo com a blenda polimérica, alterando sua morfologia, mas também favorecendo a fotodegradação do polímero, devido à presença de grupos hidroxila em sua estrutura.^[53,57] Este fenômeno foi reportado por Araújo,^[57] em compósitos de PLA com 5% de Cloisite 30B submetidos a ensaios de fotodegradação, no qual a presença do sal (cloreto de metil-bis-2-hidroxietil) na estrutura da argila Cloisite 30B contribuiu para redução nos valores de viscosidade intrínseca da matriz de PLA, em virtude de reações de fotohidrólise.

A Figura 47 apresenta os resultados obtidos por análise de FTIR, para determinação da evolução da concentração dos grupos hidroxila durante a fotodegradação do Ecovio[®] e dos compósitos de Ecovio[®]/ argila e Ecovio[®]/ sílica nas regiões de superfície das amostras. Como esperado, as composições com Cloisite 30B apresentaram os maiores índices de formação de grupos hidroxila, provavelmente em função da presença do sal quaternário de amônio.

Figura 47 - Índice de hidroxila da superfície das amostras expostas à radiação UV.

4.2.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Para melhor avaliação do efeito da foto-oxidação e foto-hidrólise na blenda PBAT/PLA e nos compósitos obtidos, uma vez que esses dois processos fotodegradativos provocam cisão de cadeia, podendo resultar em redução da massa molar do polímero, foram realizadas análises de Cromatografia de Permeação em Gel com o objetivo de avaliar quantitativamente o processo de degradação das cadeias poliméricas após exposição à radiação UV.

A Tabela 20 apresenta os valores de massa molar média numérica ($\overline{M}_n$), massa molar média ponderada ($\overline{M}_w$) e a polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) para o Ecovio[®] puro e para os compósitos de Ecovio[®]/sílica e Ecovio[®]/argila expostos à radiação UV por períodos de 0, 20 e 40 dias.

Tabela 20 - Valores de $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e polidispersão ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) das amostras de Ecovio® puro e para os compósitos obtidos com 5% e 10% em massa e expostos à radiação UV por diferentes períodos.

Amostra	Tempo de Exposição (dias)	$\overline{M}_n$ (g/mol)	Redução de $\overline{M}_n$ %	$\overline{M}_w$ (g/mol)	Redução de $\overline{M}_w$ %	Polidispersão
Ecovio	0	36.200	*	82.200	*	2,27
	20	1.900	94,7	11.000	86,6	5,79
	40	1.800	95,1	12.600	84,7	7,00
Ecovio / Sílica 5%	0	54.300	*	90.800	*	1,67
	20	3.900	92,8	28.900	68,2	7,41
	40	4.200	92,3	19.400	78,6	4,62
Ecovio / Sílica 10%	0	38.600	*	73.500	*	1,90
	20	1.800	95,3	20.300	72,4	11,28
	40	1.800	95,3	13.000	82,3	7,22
Ecovio / Cloisite sódica 5%	0	62.300	*	107.000	*	1,72
	20	2.700	95,7	23.100	78,4	8,56
	40	2.700	95,7	18.800	82,4	6,96
Ecovio / Cloisite sódica 10%	0	50.400	*	104.400	*	2,07
	20	1.700	96,6	14.100	86,5	8,29
	40	2.300	95,4	14.500	86,1	6,30
Ecovio / Cloisite 30B 5%	0	50.300	*	87.000	*	1,73
	20	1.600	96,8	9.900	88,6	6,19
	40	2.400	95,2	12.000	86,2	5,00
Ecovio / Cloisite 30B 10%	0	42.000	*	73.500	*	1,75
	20	2.200	94,7	13.000	82,3	5,91
	40	2.200	94,7	10.800	85,3	4,91

Os resultados evidenciam uma queda significativa nos valores de massa molar das amostras de Ecovio® puro e dos compósitos obtidos, em virtude da exposição à radiação UV, o que explica os resultados mecânicos apresentados nas Tabelas 11 - 17. Apesar das composições com sílica coloidal apresentarem os menores índices de carbonila, seguido pelos compósitos de argila sódica, em relação à blenda pura, como mostrado nas Figuras 34 e 35, nota-se uma expressiva queda na massa molar para todas as composições em 20 dias de exposição. Provavelmente, as cisões de cadeia do polímero na presença da sílica coloidal não geram grupos carbonila, o mesmo fenômeno pode estar ocorrendo para composições com Cloisite sódica, porém, com menor intensidade.

4.2.4. Espectroscopia no UV-vis

Através das análises por espectroscopia no UV-vis, foi avaliado o teor de turbidez para as amostras de Ecovio[®] puro e para os compósitos obtidos com as cargas de sílica coloidal, argila Cloisite sódica e argila Cloisite 30B, em teores de 5 e 10% em massa, submetidos à radiação UV por períodos de 20 e 40 dias. A Figura 48 apresenta o gráfico dos teores de turbidez obtidos em análises de UV-vis para as composições solubilizadas em clorofórmio.

Figura 48- Teores de turbidez obtidos em análise de UV-vis.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que todas as composições apresentaram aumento nos valores de índice de turbidez, principalmente a partir de 20 dias de exposição. Destacam-se, entretanto, as composições com argila, principalmente as com Cloisite 30B. Este resultado pode estar relacionado ao maior amarelecimento da superfície das amostras expostas à radiação UV. O material presente na superfície das amostras apresenta microestruturas poliméricas que não se dissolvem em clorofórmio, em virtude de reações de reticulação por foto-oxidação, as quais podem aumentar o teor de turbidez da solução.

Para investigar a presença de microestruturas poliméricas reticuladas em virtude das reações foto-oxidativas, foi realizado, em conjunto com a análise de UV-vis, uma avaliação experimental de solubilidade do Ecovio[®] puro e dos compósitos obtidos, submetidos à radiação UV por períodos de 20 e 40 dias. Primeiramente, as amostras foram solubilizadas em THF a 40°C (condições similares às utilizadas para dissolução das amostras em análise de GPC). Posteriormente, as soluções foram filtradas em papel de filtragem lenta com o objetivo de avaliar quantitativamente o material residual não solubilizado, retido no filtro. A Tabela 21 apresenta os valores, em porcentagem mássica residual, das composições avaliadas. Para melhor interpretação dos resultados obtidos, a Figura 49 apresenta fotografias dos recipientes utilizados na avaliação experimental, contendo as respectivas amostras solubilizadas.

Tabela 21-Valores em porcentagem mássica residual das composições solubilizadas avaliadas.

Amostra	Percentual não solubilizado (%)
E0-0	1,8
E0-20	9,7
E1-20	11,9
E2-20	11,3
E3-20	12,7
E4-20	15,4
E5-20	20,8
E6-20	21,8
E0-40	11,9
E1-40	13,9
E2-40	15,7
E3-40	16,1
E4-40	21,3
E5-40	23,8
E6-40	25,6

Figura 49- Amostras solubilizadas em THF para avaliação experimental de solubilidade.

Primeiramente, nota-se que a amostra de Ecovio[®] puro sem exposição UV não apresentou solubilidade total durante a avaliação. Este fenômeno pode estar associado à presença de impurezas no material ou a necessidade de um sistema de agitação mais eficiente durante o processo de solubilização, já que a blenda PBAT/PLA é totalmente solúvel em THF. Neste caso, foi considerado um desconto percentual de 1,8% para as demais composições, sendo este, o percentual residual avaliado para a blenda pura. Outro fator relevante que deve ser levado em consideração na interpretação dos resultados obtidos é o diferencial de 5% no teor das cargas presentes no compósito.

De acordo com os resultados obtidos na avaliação por solubilidade, os compósitos contendo argila Cloisite 30B apresentaram maior teor residual em relação às demais composições. Este resultado corrobora com a análise de UV-vis, no qual estas mesmas composições apresentaram os maiores índices de turbidez e massa

residual, evidenciando a influência do sal de amônio presente na argila Cloisite 30B no processo fotodegradativo.

Já os compósitos com sílica coloidal, apresentaram para todos os estágios de exposição UV, teores de turbidez e de massa residual similar aos obtidos para a blenda pura. Estes resultados corroboram com as análises de FTIR, nas quais, os compósitos com sílica apresentaram os menores índices de grupos carbonila após ensaio de envelhecimento acelerado, evidenciando que a presença de sílica coloidal atuou como uma barreira física, retardando a ação foto-oxidativa na matriz polimérica, e consequentemente, minimizando seus efeitos físico-químicos.

Entretanto, ao analisarmos os resultados do processo de solubilização da matriz polimérica, observa-se que os processos de foto-oxidação da blenda PBAT/PLA e dos compósitos podem também estarem associados à formação de estruturas reticuladas em função do tempo de exposição à radiação UV.

Todas as composições avaliadas neste trabalho sofreram fotodegradação em menor ou maior grau, em função do tempo de exposição à radiação UV, porém, o efeito desse processo fotodegradativo pode ter sido diretamente influenciado pelas cargas presentes nos compósitos obtidos.

4.3. 3ª Etapa: Avaliação do efeito da fotodegradação nas propriedades de biodegradação do Ecovio® puro e dos compósitos de Ecovio®/ Cloisite sódica e Ecovio®/ Cloisite 30B

Nesta etapa do trabalho foi avaliado o comportamento frente à biodegradação da blenda PBAT/PLA e dos compósitos obtidos com adição das cargas Cloisite sódica e Cloisite 30B, ambas com 10% em massa, após o ensaio de fotodegradação.

O ensaio de biodegradação foi realizado segundo a norma NBR 14283 “Resíduos em solos – Determinação da biodegradação pelo método respirométrico”, e utiliza o respirômetro de Bartha para a determinação do CO₂ liberado durante o processo de biodegradação. [67,68]

Para o ensaio de respirometria foram utilizadas amostras injetadas de Ecovio® puro e dos compósitos de Ecovio®/Cloisite sódica e Ecovio®/Cloisite 30B, ambas em

concentrações de 10% em massa de carga, submetidas à exposição UV nos períodos de 10, 20, 30 e 40 dias. Também foram avaliadas amostras do Ecovio® puro e dos compósitos, sem exposição à radiação UV, esta série de amostras foi denominada “tempo zero”. Como padrão positivo de biodegradação foi utilizado amostras de celulose.

O ensaio de biodegradação foi realizado durante um período total de 120 dias, com avaliação periódica do teor de CO₂ liberado em intervalos de sete dias. A nomenclatura das amostras para o ensaio de biodegradação segue o mesmo padrão apresentado na Tabela 18.

A Tabela 22 apresenta o percentual total de biodegradação dos materiais estudados, ao final de 120 dias de ensaio.

Tabela 22-Percentual total de biodegradação em 120 dias para o Ecovio puro, Ecovio/ Cloisite sódica e Ecovio/ Cloisite 30B .

Amostra	Tempo de exposição UV (dias)	Percentual de biodegradação (%)
E0	Zero	40
E4	Zero	37
E6	Zero	41
E0	10	42
E4	10	39
E6	10	44
E0	20	43
E4	20	42
E6	20	49
E0	30	48
E4	30	42
E6	30	56
E0	40	56
E4	40	43
E6	40	57

De acordo com os resultados obtidos no ensaio de biodegradação por respirometria de Bartha apresentados na Tabela 21, os valores de índice de biodegradação para as composições analisadas com 40 dias de exposição à radiação UV, apresentaram aumentos de 28% para a blenda pura, 14% para compósitos com

Cloisite sódica e 28% para compósitos com Cloisite 30B, em comparação às mesmas composições sem exposição à UV. Este fato indica que, tanto para a blenda pura como para os compósitos com argila, o efeito da fotodegradação favorece o processo de biodegradação da blenda PBAT/PLA, principalmente para amostras expostas à UV em períodos superiores a 20 dias.

No entanto, as composições com argila sódica apresentaram taxas de biodegradação inferiores às obtidas para a blenda pura em todas as condições de exposição à UV avaliadas. E quando comparadas às composições com Cloisite 30B, o percentual de biodegradação para os compósitos com argila sódica apresentaram valores até 50% menores do que os obtidos para compósitos com argila 30B expostos sob as mesmas condições. Todas as composições com argila Cloisite 30B com até 10 dias de exposição à UV, apresentaram taxas de biodegradação similares às obtidas para a blenda pura. Após esse período de exposição, a taxa de biodegradação para o compósito com argila 30B em comparação à blenda pura apresentou aumentos de até 15% para composições com 30 dias de exposição à radiação UV, no entanto, o percentual de biodegradação se equaliza para ambas as composições expostas por 40 dias em câmara de envelhecimento.

As Figuras 50 e 51 apresentam gráficos dos resultados obtidos em porcentagem de biodegradação em função do tempo para os compósitos de Ecovio® com argila Cloisite sódica e Cloisite 30B, respectivamente. As linhas que ligam os pontos nas respectivas figuras representam apenas linhas guias para facilitar a interpretação dos dados.

Figura 50 - Gráfico da evolução do processo de biodegradação em função do tempo para os compósitos de Ecovio com argila Cloisite Sódica.

Figura 51 - Gráfico da evolução do processo de biodegradação em função do tempo para os compósitos de Ecovio com argila Cloisite 30B.

De acordo com os gráficos apresentados nas Figuras 50 e 51, é possível observar a evolução do processo de biodegradação em função do tempo para os compósitos obtidos em comparação com a blenda pura. Primeiramente, observa-se que todas as composições seguem o mesmo perfil de biodegradação do padrão positivo de celulose, evidenciando as propriedades de biodegradabilidade da blenda PBAT/PLA,

independente da presença de cargas no polímero. Nota-se que, no primeiro ponto de análise (sete dias em contato com o solo), todas as composições já apresentaram índice de degradação em torno de 3 a 7%, seguindo uma evolução gradual que se estende até 70 dias em contato com o solo. A partir desse ponto há uma elevação expressiva no gradiente de biodegradação somente para algumas composições, acompanhando o comportamento do padrão de celulose.

Dentre todas as composições estudadas, as que apresentaram o maior índice de biodegradação ao final do ensaio foram: Ecovio puro com 30 e 40 dias de exposição UV (E0-30 e E0-40) e os compósitos de Ecovio/ Cloisite 30B com 10% em massa expostos à radiação UV por 20, 30 e 40 dias (E6-20, E6-30, e E6-40). Fica evidente que o processo de fotodegradação interfere diretamente nas propriedades de biodegradação da blenda PBAT/PLA.

Entretanto, para as composições com argila Cloisite 30B este comportamento pode estar relacionado também a um maior número de reações hidrolíticas durante o processo de fotodegradação, em virtude da presença do sal quaternário de amônio na argila, como observado nos resultados de FTIR para formação de grupos carbonila e hidroxila, apresentados nos gráficos das Figuras 45 a 47, nos quais as composições com argila Cloisite 30B apresentaram os maiores valores de formação de grupos carbonila e hidroxila, quando comparadas à blenda pura e às demais composições estudadas.

É provável que a presença do sal intensifique o efeito da fotodegradação e, conseqüentemente, atue como um agente catalisador no processo de biodegradação da blenda. Este fenômeno pode ser observado no gráfico apresentado na Figura 51, no qual, para 40 dias de ensaio de biodegradação, os compósitos com 10% em massa de argila Cloisite 30B expostos à UV por 30 e 40 dias, apresentaram maiores índices de biodegradação (em média 40%), comparados às mesmas composições sem exposição UV, que por sua vez apresentaram índices de biodegradação em média 20% maiores quando comparadas ao Ecovio puro, também sem exposição à radiação UV. Entretanto, após 90 dias de ensaio, o percentual de biodegradação para a blenda pura exposta por 40 dias de UV se equipara aos valores obtidos para os compósitos com Cloisite 30B expostos à UV por 30 e 40 dias, deste ponto em diante, os valores são

similares até o final do ensaio. Conclui-se que o sal presente na argila pode acelerar o processo de biodegradação da blenda PBAT/PLA somente até determinado estágio, sendo assim, o principal fator catalisador nas propriedades de biodegradação da blenda é o processo fotodegradativo.

Os resultados apresentados na Tabela 22 e na Figura 50, para os compósitos com 10% em massa de argila Cloisite sódica, evidenciam que todas as composições apresentaram um percentual total de biodegradação inferior ao da blenda pura, em todos os estágios de exposição à radiação UV. A carga pode atuar como uma barreira física na superfície das amostras expostas e deste modo, dificultar a penetração da radiação ultravioleta na superfície do polímero. Tal fenômeno pode estar associado aos resultados obtidos para os índices de formação de grupos carbonila e grupos hidroxila após exposição UV, apresentados nas Figuras 45 a 47, nos quais, as composições com Cloisite sódica apresentaram valores inferiores aos obtidos para a blenda pura e para as composições com Cloisite 30B, para ambos os grupos funcionais analisados.

Esse efeito pode ter repercutido diretamente no desempenho biodegradativo da blenda, pois todas as composições com argila sódica, independente do tempo de exposição em câmara de envelhecimento acelerado, apresentaram ao final do ensaio de biodegradação, índices similares aos obtidos para a blenda pura com pouca ou nenhuma exposição à radiação UV, evidenciando que a argila Cloisite sódica não atua como um agente catalisador no processo biodegradativo da blenda PBAT/PLA.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho foi dividido em três partes, primeiro foram estudadas as propriedades mecânicas dos compósitos de Ecovio® com adição de sílica coloidal e dois tipos de argila esmectítica.

Todos os compósitos estudados, independente da carga utilizada ou da concentração, apresentaram melhorias em módulo de elasticidade, porém, com perdas em alongamento. Em relação à resistência ao impacto, somente as composições com sílica coloidal mantiveram valores próximos aos obtidos para o Ecovio® puro, as demais composições com argila sódica e argila 30B apresentaram redução na resistência ao impacto de até 40 e 90%, respectivamente.

Os compósitos com argila Cloisite 30B® apresentaram maiores aumentos em módulo elástico, associados a significativas perdas no alongamento e resistência ao impacto, comparados à matriz pura. Já os compósitos com 5 e 10% em massa de sílica coloidal apresentaram aumentos nos valores de módulo de elasticidade de até 115%, sem perdas significativas nas propriedades de resistência à tração e alongamento.

Outro aspecto que pode ter influenciado nas propriedades mecânicas obtidas para as composições com argila foi a dispersão não homogênea na fase matriz. A análise da morfologia dos compósitos indicou a presença de aglomerados de partículas de argila.

A morfologia da mistura PBAT/PLA foi alterada em função da adição das cargas, neste caso, houve uma significativa redução no tamanho dos domínios da fase dispersa. Para as composições com argila Cloisite Sódica® e sílica coloidal, este fenômeno ocorreu com menor intensidade, o que pode indicar que a alteração na morfologia da blenda não se deve exclusivamente ao tipo de carga inserida (sílica ou argila). Neste caso, a redução significativa no tamanho dos domínios da fase dispersa da blenda pode, também, estar relacionada ao sal quaternário de amônio (cloreto de metil-bis-2-hidroxietil), presente na argila Cloisite 30B®.

Na segunda etapa deste trabalho, avaliou-se o efeito da fotodegradação no Ecovio® puro e nos compósitos de Ecovio®/ argila e Ecovio®/ sílica. As amostras foram

expostas à radiação UV em câmara de envelhecimento acelerado por um período máximo de 40 dias, fracionadas em retiradas periódicas a cada 10 dias de exposição.

A partir de 10 dias de exposição à radiação UV, todas as composições apresentaram alterações de coloração, aspecto superficial e odor, evidenciando que houve a fotodegradação do material durante o período de exposição. Este fenômeno indica que as cargas incorporadas ao polímero, independente do tipo ou da concentração, não atuaram como um agente fotoestabilizante para a blenda. A partir de 20 dias de exposição, todas as composições apresentaram redução significativa nas propriedades de resistência ao impacto e resistência à tração, seguidas por quedas expressivas no alongamento, em relação às amostras não expostas, evidenciando um comportamento mecânico típico de polímeros que sofreram degradação por cisão de cadeia.

Apesar das composições com sílica coloidal apresentarem os menores índices de formação de grupos carbonila, seguido pelos compósitos de argila sódica, em relação à blenda pura, nota-se uma expressiva queda na massa molar para todas as composições em 20 dias de exposição. Em ambos os casos, as cargas estariam atuando como uma barreira física, apenas dificultando a penetração da radiação UV.

Por outro lado, as composições com argila Cloisite 30B, em ambas as concentrações, apresentaram os maiores índices de formação de grupos carbonila e grupos hidroxila. Este fenômeno indica que a presença do sal de amônio na argila não somente estaria interagindo com a blenda polimérica, alterando sua morfologia, mas também favorecendo a fotodegradação do polímero em virtude de reações de foto-hidrólise, devido à presença de grupos hidroxila em sua estrutura.

Na terceira etapa deste trabalho, foi avaliado o comportamento frente à biodegradação da blenda PBAT/PLA e dos compósitos obtidos com adição das cargas Cloisite sódica e Cloisite 30B, ambas com 10% em massa, após o ensaio de fotodegradação.

De acordo com os resultados obtidos no ensaio de biodegradação por respirometria de Bartha, independente do tipo ou teor de carga presente no polímero, todas as composições apresentaram índices de biodegradabilidade, após 120 dias, de 40 a 60%, dependendo do tempo de exposição à radiação UV. Este comportamento

indica que, tanto para a blenda pura como para os compósitos com argila, o efeito da fotodegradação favorece o processo de biodegradação da blenda PBAT/PLA, principalmente para amostras expostas à UV por períodos superiores a 20 dias.

No entanto, as composições com argila sódica apresentaram taxas de biodegradação inferiores às obtidas para a blenda pura em todas as condições de exposição à UV. Neste caso, é possível que a carga tenha atuado como uma barreira física na superfície das amostras expostas e deste modo, dificultado a penetração da radiação ultravioleta na superfície do polímero, ocasionando menor efeito fotodegradativo, que repercutiu no processo de biodegradação do compósito.

Os compósitos com argila Cloisite 30B, expostos à radiação UV por 20, 30 e 40 dias, apresentaram os maiores índices de biodegradação. Este comportamento pode estar relacionado a um maior número de reações hidrolíticas durante o processo de fotodegradação, em virtude da presença do sal quaternário de amônio (cloreto de metil-bis-2-hidroxietil) na argila, já que a grande diferença entre esta argila e a Cloisite sódica é a presença do sal em sua composição.

As composições com argila Cloisite 30B após exposição UV, analisadas por FTIR, apresentaram os maiores valores de formação de grupos carbonila e hidroxila, quando comparadas à blenda pura e às demais composições estudadas. É provável que a presença do sal intensifique o efeito da fotodegradação, atuando como agente catalisador do processo de biodegradação. Entretanto, a presença do sal na argila Cloisite 30B, resultou, indiretamente, na catálise do processo de biodegradação da blenda PBAT/PLA somente até um determinado estágio do experimento, sendo que o fator de maior influência nas propriedades de biodegradação da blenda e dos compósitos com argila foi a prévia submissão à foto-oxidação.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados e conclusões apresentados, um resumo de algumas sugestões para trabalhos futuros, visando à continuação do projeto de pesquisa, é apresentado a seguir:

- Estudar a influência da fotodegradação nas propriedades de biodegradação dos compósitos de Ecovio[®]/ sílica coloidal;
- Avaliar as propriedades de barreira a gases nos compósitos de Ecovio[®]/ sílica coloidal, Ecovio[®]/ Cloisite sódica e Ecovio[®]/ Cloisite 30B;
- Investigar a influência do sal quaternário de amônio (cloreto de metil-bis-2-hidroxietil), presente a argila Cloisite 30B, na morfologia dos componentes da blenda PBAT/PLA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROSA, D.S.;Pantano Filho, R.; - **Biodegradação: um ensaio com polímeros**- Ed. Moara – 2003
2. DE CALLATAY, F; "**The Greco-Roman Economy in the Super Long-Run: Lead, Copper, and Shipwrecks**". Journal of Roman Archaeology 18: 361–372; 2005.
3. CANEVAROLLO, S.V.; **Ciência dos Polímeros**. 2º edição.São Paulo: Editora Artliber, 2006.
4. ALMEIDA, M.M.C, MAGALHÃES, V.H.S.; **Polímeros**.Universidade Fernando Pessoa – Porto 2004.
5. DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização dePolímeros**. São Paulo: Editora Artliber, 2008.
6. CARASCHIE, J.C.; **Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos** - Acta Scientiarum Maringá, v. 24, n. 6, p. 1599-1602, 2002
7. ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais).**Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**. 2013.
8. ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria de Plástico. Disponível em: <http://abiplast.org.br>; acesso Nov/2014.
9. FECHINE, G. J. M. **A Era dos Polímeros Biodegradáveis**.Plástico Moderno. n. 423, 2010.
- 10.HARADA, J.; BASF.S.A; IPEN-USP; "**Linha de Plásticos Biodegradáveis, Compostáveis e de Fontes Renováveis, Normas**"; Disponível em: <[http://moodle.stoa.usp.br/file.php/1066/2011/palestra_Julio_Harada_Biopolimeros.p](http://moodle.stoa.usp.br/file.php/1066/2011/palestra_Julio_Harada_Biopolimeros.pdf)df. Acesso: Nov/2014.
- 11.BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MELO, T.J.A.;**Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**. Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande. 2011.
- 12.MOHAPATRA, A.K; Mohanty, S. ; Nayak, S.K. Study of Thermo-Mechanical and Morphological Behaviour of biodegradable PLA-PBAT layered silicate blend nanocompósito. Springer Science Business Media, New York, 2014.

13. MIGNONI, M. L.; **Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero –argila**. Porto Alegre 2008. Dissertação de mestrado - Departamento de engenharia de materiais , Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
14. MELLO, I.S. et al. **Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção- uma pesquisa inovadora em universidades**. Revista de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta, v.9, n.1, p.141-152, 2011
15. GEORGIOPOULOS, P; Kontou, E; Niaounakis, M; Thermomechanical Properties and Rheological Behavior of Biodegradable Composites - POLYMER COMPOSITES—2014, 1140-1149.
16. ABICOM Associação brasileira de polímeros biodegradáveis e compostáveis. Disponível em: <http://abicom.com.br/documentos/pdf/estatuto>; acesso Nov/2014.
17. FECHINE, G.J.M.; **Polímeros Biodegradáveis- Tipos mecanismos, normas e mercado mundial**. São Paulo. Ed Mackenzie. 2014.
18. BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.
19. RUDNIK, E. **Compostable Polymer Materials**. Oxford: Elsevier, 2008.
20. MECKING, S. **Nature or Petrochemistry? Biologically degradable materials**. Angewandte Chemie International Edition, v.43, n.9, p. 1078-1085, 2004.
21. ZHANG, J. F.; SUN, X. **Poly (lactic acid)-based bioplastics. in Biodegradable Polymers for Industrial Application**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005.
22. RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D.E.; **Poly (lactic acid) modifications. Progress in Polymer Science**. V.35, n.3, 2010.
23. LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. **Processing technologies for poly(lactic acid)**. *Progress in Polymer Science*. V.33, n.8, 2008.
24. NISHIDA, H. et al. **Thermal Degradation of Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.

25. Product Information:**Ecoflex[®] F Blend C 1200 -2013**. Disponível em: http://www.basf.com/group/corporate/en_GB/general-info:/Brand+ecoflex. Acesso em Nov/2014.
26. Product Information:**Ecoflex[®] F Film C 2203 -2013**. Disponível em: http://www.basf.com/group/corporate/en_GB/general-info:/Brand+ecoflex. Acesso em Nov/2014.
27. Product Information:**Ecoflex[®] F Film C 2332 -2013**. Disponível em: http://www.basf.com/group/corporate/en_GB/general-info:/Brand+ecoflex. Acesso em Nov/2014.
28. SADI, R. K. **Estudo da compatibilização e da degradação de blendas polipropileno/poli(3-hidroxibutirato) PP/PHB**. São Paulo 2010. Tese (Doutorado) – Departamento de engenharia de materiais , Universidade de São Paulo.
29. UTRACKI, L.A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. Munich, Hanser, 1989. 356p.
30. SPERLING L.H. **Polymeric Multicomponent Materials: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 1998.
31. BIZI C.M.P. – “Efeito das Condições de Processamento e da Adição de Borracha Trans-Polioctenileno nas Propriedades de Blendas de Borracha Natural/Estireno Butadieno” – Tese de Mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – 2007.
32. SOUZA, A.M.C. – “Avaliação da Tensão Interfacial entre Poliolefinas” – Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.
33. MELO T.J.A, Carvalho L.H., Calumby R.B., Brito K.G.Q. – “Propriedades Mecânicas e Morfologia de uma Blenda Polimérica de PP/HIPS Compatibilizada com SEBS” - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, nº 2, p. 82-89, 2000.
34. ITO, E.N.; Pessan, L.A.; Hage Jr., E.; Covas, J.A. – “Análise do Desenvolvimento Morfológico da Blenda Polimérica PBT/ABS durante as Etapas de Mistura por Extrusão e Moldagem por Injeção” - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 2, p. 83-92, 2004.

- 35.FREITAS C.A. – “Estudo da Morfologia de Misturas Poliméricas Ternárias de PP/OS/PMMA Compatibilizadas” – Tese de mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo- 2005.
- 36.CALLISTER, W.D. Jr. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais**, 5ªedição, Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 37.SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas Vol.1- Fundamentos-** Ed. Da USP São Paulo 1975.
- 38.DELBEM, M.F; VALERA, T.S.; VALENZUELA-DIAS, F.R.; DEMARQUETTE, N.R.; **Modification of a Brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts..** *Química. Nova*, Vol. 33, No. 2, 309-315, 2010.
- 39.LINS, P.G.**Obtenção e Caracterização de nanocompósitos de PS/Argila Esmectítica.** São Paulo 2010 Tese (Doutorado) – Departamento de engenharia de materiais , Universidade de São Paulo.
- 40.BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G.; **Handbook of Clays Science**, Elsevier Science, 2006.
- 41.DEMARQUETTE, N. R.; CARASTAN, D. J.; VALERA, T. S.;**Clay containing styrenic compounds. In Recent Advances in Polymer Nanocomposites**, Thomas, S.; Zaikov, G. Ed., Nova Science Publishers, New York, 2008, 327-378.
- 42.ILER, K, R. **The Chemistry of Silica**, New York, John Wiley and sons, 1979.
- 43.MAGLIANO, M.V.M. **Sílica coloidal como agente ligante e fonte multizadora em concretos refratários**, São Carlos, edUFISCAR, 2009.
- 44.DUBOIS, P. A. M.: “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, *Materials Science and Engineering*, 28:1-63, 2000.
- 45.UTRAKI, L.A.: “Clay-containing polymeric nanocomposites”, Editora Rapra Technology, Shawbury, vol1, 2004.
- 46.AMURIM, L.G.; **Estudo do processamento e da orientação microestrutural em nanocompósitos de copolímeros em bloco.** São Paulo 2010. Dissertação (Mestrado) – Departamento de engenharia de materiais , Universidade de São Paulo.

47. PINNAVAIA, T. Lan, P.D. Kaviratna, Z Wang e H Shi, **Pol. Mat.. Sci. And Eng. Proc.**, 73, 117 1995.
48. REZENDE, M.C.; **O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial.** Polímeros: Ciência e tecnologia, 10: 4-10, 2002.
49. MORAES, D.D.S; Medeiros, K.M; Barbosa, R; Araújo, E.M; Melo, T.J.A; **Desenvolvimento de Membranas de Nanocompósitos Poliméricos Biodegradáveis Aplicadas para Separação de Gases** Trabalho publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.
50. RANBY, B.; RABICK, J. Photodegradation and photostabilization of polymers. ED. John & Sons Ltd, New York, 1975.
51. OLIVEIRA, C. F. P. et al. - **Fotodegradação de compósitos de poliestireno/argila montmorilonita: efeito do tipo de argila e presença de sal.** Polímeros, vol. 22, n. 1, p. 13-21, 2012
52. FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B.; RABELLO, M. S. **Avaliação da fotodegradação depoliiolefinas através de exposição natural e artificial.** Química Nova, 29(4), 674-680. 2006.
53. ALLEN, N.S. **Sunlight induced degradation of polymers.** Engineering Plastics, v.8 n1,p. 247-286, 1995.
54. RABEK, J. F. **Polymer Photodegradation: mechanisms and experimental methods.** Chapman & Hall, London, 1995.
55. BATISTA, M. A. C; Síntese de poliésteres e caracterização de revestimentos de poliéster/melamina após degradação em intemperismo acelerado - Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de engenharia química de Lorena- 2004.
56. VALET, A. Light Stabilizers of Paint, Ed. Vincentz, Hannover, 1997.
57. ARAÚJO, A.I.S; Thermal and UV stability of PLA nanocomposites - Dissertação de mestrado apresentada à Universidade do Minho- 2002.
58. BOCCHINI, S.; FUKUSHIMA, K.; BLASIO, A.D. *et al.*, Polylactic Acid and Polylactic Acid-Based Nanocomposite Photooxidation. Biomacromolecules, **2010**, 2919--1926.
59. BOTELHO, K.T., "**Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Polímero Biodegradáveis (ECOVIO e ECOBRAS) e Argilas Organofílicas**", São Paulo, 2011. Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica de São Paulo.

60. COSTERTON, J. W. **Introduction to biofilm. International journal of antimicrobial agents.** V. 11, n.3-4, p. 217-221, 1999.
61. FLEMMING, H. **Relevance of biofilms for the biodeterioration of surface of polymeric materials.** Polymer degradations and stability, v.59, n.1-3, p.309-315, 1998.
62. DASKALOPOULOS, E.; BADR, O.; PROBERT, S.D.; **Economic and Environmental Evaluations of Waste Treatment and Disposal Technologies for Municipal Solid Waste.** Applied Energy, Vol. 58, No. 4, pp. 209-255, 1997
63. <http://planetaorganico.com.br/site/index.php/compostagem> (acesso em 10/2014).
64. VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P.; **“Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates model predictions and experiment”**, Macromolecules, 30, 8000-8009. 1997.
65. MASSARO, N; Caracterização e aplicabilidade de vidro de tela LCD em matriz de Poliamida-6.- São Paulo, 2013. Dissertação de Mestrado apresentada à Escola Politécnica de São Paulo.
66. RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. **Fotodegradação do Polipropileno. Um Processo Essencialmente Heterogêneo.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, 7(2), 27-37. 1997.
67. Norma ABNT-NBR 14283 **“Resíduos em solos – Determinação da biodegradação pelo método respirométrico”.**
68. Norma ASTM D5988-03 **Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil**
69. ANDERSON, J. P. E. *et al.* **Soil Respiration Methods of Soil Analysis**, part 2, 2^o ed. ASA/SSSA, Madison, Wis; p. 837-871. (Agronomy Monograph N. 7). 1982
70. FERNANDES, L. L.; FREITAS, C.A.; DEMARQUETTE, N.R.; - **Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto.** Polímeros, vol. 22, n. 1, p. 61-68, 2012.
71. TIMÓTEO, G.A.V; FECHINE, G.J.M; RABELLO, M.S.- **Stress Cracking and Photodegradation Behavior of Polycarbonate. The Combination of Two Major Causes of Polymer Failure-** POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE- p.2003 – 2010 – 2008.

APÊNDICE A

Tabela 22- Principais normas para avaliar a biodegradabilidade dos materiais.

Norma	Nomenclatura	Características de avaliação
ASTM G2109	<i>Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi</i>	Crescimento de colônias de fungos e bactérias
ASTM G22-76	<i>Standard Practice for Determining Resistance of Plastics to Bacteria</i>	
ISO 14851-1999	<i>Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium -- Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer</i>	Consumo de O ₂
ISO 14852- 1999	<i>Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium -- Method by analysis of evolved carbon dioxide</i>	Emissão de CO ₂
ISO 14855-1-2012	<i>Determination of the</i>	

	<i>ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions -- Method by analysis of evolved carbon dioxide -- Part 1: General method</i>	
NBR 14283	<i>Resíduos em solos - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico</i>	
ASTM G160-03	<i>Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial</i>	Perda de massa
DIN 54900-1998	<i>Testing of the compostability of polymeric materials</i>	Compostagem
ASTM D6868	<i>Standard Specification for Labeling of End Items that Incorporate Plastics and Polymers as Coatings or Additives with Paper and Other</i>	

	<i>Substrates Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities</i>	
ASTM D6400	<i>Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities</i>	
ASTM D6002-96	<i>Standard Guide for Assessing the Compostability of Environmentally Degradable Plastics</i>	Compostagem com avaliação da germinação e crescimento de plantas no solo
EN 13432-2001	<i>Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation - Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging</i>	
ASTM D5988	<i>Standard Test Method for Determining Aerobic</i>	

	<i>Biodegradation of Plastic Materials in Soil</i>	
OECD 208	<i>Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test</i>	
ISO 11269-2001/02	<i>Soil quality -- Determination of the effects of pollutants on soil flora -- Part 1: Method for the measurement of inhibition of root growth</i>	
ASTM D5511	<i>Standard Test Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials Under High-Solids Anaerobic-Digestion Conditions</i>	Planta de biogás (processo anaeróbio)
ISO 15985	<i>Plastics -- Determination of the ultimate anaerobic biodegradation and disintegration under high-solids anaerobic-digestion conditions -- Method by analysis of released biogas</i>	
ISO 14851-1999	<i>Determination of the ultimate aerobic</i>	Meio líquido (água)

	<i>biodegradability of plastic materials in an aqueous medium -- Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer</i>	
ISO 14852- 1999	<i>Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium -- Method by analysis of evolved carbon dioxide</i>	
ISO 14853- 2005	<i>Plastics -- Determination of the ultimate anaerobic biodegradation of plastic materials in an aqueous system -- Method by measurement of biogas production</i>	Meio líquido (água)
ASTM D6691-01	<i>Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Marine Environment by a Defined Microbial Consortium</i>	Água do mar

<p>ASTM D6692-01</p>	<p><i>Standard Test Method for Determining the Biodegradability of Radiolabeled Polymeric Plastic Materials in Seawater</i></p>	<p>Água doce</p>
<p>ASTM D5271-02</p>	<p><i>Standard Test Method for Determining the Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in an Activated- Sludge-Wastewater- Treatment System</i></p>	<p>Resíduo de tratamento de água(lodo ativado)</p>